

Kapitel 4

Musterbildung auf mikrostrukturierten Pt(110)-Oberflächen

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Musterbildung unter räumlich begrenzter und zeitlich unveränderlicher Beeinflussung beschrieben. Die Pt(110)-Einkristalle wurden zu diesem Zweck mit Hilfe der Mikrolithographie teilweise mit einem weiteren Metall (Ti oder Rh) bedeckt. Durch das Aufdampfen dieser Metalle über einen Maskenprozeß ließen sich gezielt geometrische Strukturen erzeugen, deren Maße vergleichbar mit der Größenordnung der auftretenden Reaktionsmuster waren. Das Hauptaugenmerk der durchgeführten Messungen lag dabei auf einer möglichen Beeinflussung der Musterbildung durch die aufgedampften Metalle unter Einbeziehung ihrer speziellen geometrischen Form.

Nach dem Aufbringen der Metallschichten (mit Schichtdicken zwischen 500 und 1000 Å) wurden die Kristalle in die UHV-Anlage eingebaut. Um eine Legierungsbildung oder ein Abätzen der aufgedampften Schichten zu vermeiden, mußten die Proben besonders vorsichtig präpariert werden. Bei einer zu hohen Ionenätzrate kommt es zu einer zu schnellen Abtragung der Schichten, bei zu hohen Heiztemperaturen zur Ausbildung von Legierungen. Ersteres wurde durch die Wahl von möglichst geringen Ionenätzraten vermieden, letzteres durch eine Maximaltemperatur von 720 K.

Der Strukturzustand der aufgedampften Metallschichten ließ sich auch nach mehrmaliger Präparation mit den zur Verfügung stehenden Techniken nicht identifizieren. So traten beispielsweise in LEED-Messungen keinerlei Reflexe auf. Es ist wahrscheinlich, daß sich die Metallschichten in einem amorphen oder polykristallinen Zustand befanden. Dementsprechend sollten sie sich in Bezug auf die CO-Oxidation auf mesoskopischen Skalen isotrop verhalten.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen vor allem Mikrostrukturen, die durch aufgedampftes Rhodium gebildet wurden. Es ging dabei um einen möglichen Einfluß des Rhodiums auf die Musterbildung in Abhängigkeit der Geometrie der Mikrostrukturen. Um Einflüsse des Rhodiums und der Strukturgeometrie trennen zu können, wurden auch Messungen an Bereichen mit aufgedampften Ti vorgenommen. Diese Gebiete nehmen keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf auf den freien Pt-Flächen. In Sauerstoffatmosphäre bilden die Ti-Flächen TiO_2 [93], welches unter den Temperaturen, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, weder CO noch O_2 adsorbiert [94–96]. Durch diese katalytische Inaktivität läßt sich in TiO_2/Pt -Strukturen allein der Einfluß der geometrischen Flächenformen untersuchen. Die Grenzen zwischen Pt- und Ti-Flächen lassen sich so als *no-flux boundaries* beschreiben, d. h. Grenzen, über die es zu keinem Teilchenaustausch kommt. Die Musterbildung in eingeschränkten Geometrien unter Einfluß katalytisch *inaktiver* Metalle ist schon in einigen Arbeiten untersucht worden [97–100]. In dieser Arbeit dienen die Messungen an TiO_2/Pt -Strukturen hauptsächlich als Referenz für die Untersuchungen an Rh/Pt-Strukturen.

Im Gegensatz zu TiO_2 ist Rhodium ein für die CO-Oxidation katalytisch aktives Element. So ist bekannt, daß es im Falle der NO-Reduktion auf Rh(110) ebenfalls zur Ausbildung von Reaktionsmustern [101–103] und bei der H-Oxidation auf Rh(110) bzw. Rh(111) zu Reaktionsfronten kommt [104, 105]. Bei Rh-bedeckten Proben soll der Einfluß eines aktiven Elementes - und damit auch *active boundaries* - auf die Musterbildung der CO-Oxidation untersucht werden. Bezüglich des Einflusses eines aktiven Elementes auf die CO-Oxidation auf Pt(110) wurden in dieser Arbeitsgruppe schon erste Messungen in Pd/Pt-Strukturen vorgenommen [106].

Im Verlaufe der Untersuchungen der CO-Oxidation auf mikrostrukturierten Pt-Oberflächen wurde über ähnliche Untersuchungen auch an der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion berichtet. Dabei wurden Strukturen mit Hilfe von Lichteinstrahlung in der photosensitiven BZ-Reaktion [107] oder durch lokal vorgegebene Katalysatorbereiche erzeugt. Es wurde die Ausbreitung von Reaktionswellen durch eindimensionale Kanäle mit Mikrosenken der Katalysatorintensität, wie auch das Verhalten der Reaktionswellen an Strukturecken und -kanten untersucht [108, 109]. Durch den Einsatz von Mikrostrukturen konnten auch chemische Analogien zu elektronischen Schaltelementen wie Dioden [110] und logischen Schaltungen [111] realisiert werden. Durch die Möglichkeit, die Katalysatorkonzentration bei einer Präparation der Katalysatorverteilung vorherzubestimmen - analog der Lichtintensität bei der photosensitiven Reaktion - läßt sich der Einfluß der Strukturen variieren. So können die Ausbreitungen von Reaktionswellen in Bereichen unterschiedlicher Anregbarkeit untersucht werden [112–114].

Zu Beginn dieses Kapitels (Abschnitt 4.1) werden die PEEM-Helligkeiten von ausgedehnten Pt-, Rh- und TiO_2 -Flächen untersucht. Durch die Analyse der Helligkeiten fernab von Struk-

turgrenzen kann eine Beeinflussung der verschiedenen Elemente untereinander vernachlässigt werden. Die Bestimmung der PEEM-Helligkeiten für reine Adsorbatzustände dient als Referenz, die Rückschlüsse auf den Adsorbatzustand des aufgedampften Metalls bzw. Metalloxids unter Bedingungen zuläßt, bei denen es auf den Pt-Flächen zur Ausbildung von Reaktionsmustern kommt. In diesem Abschnitt werden nicht nur die stabilen Adsorbatzustände untersucht, sondern auch das transiente Verhalten der verschiedenen Oberflächenbereiche bei Übergängen zwischen den Adsorbatzuständen.

Während der erste Abschnitt des Kapitels auf das Verhalten der verschiedenen Oberflächenbereiche ohne Wechselwirkungen eingeht, beschäftigen sich die darauffolgenden Abschnitte mit der Beeinflussung der Musterbildung auf den Pt-Flächen durch die aufgedampften Strukturen. In Abschnitt 4.2 wird der grundlegende Einfluß des Rhodiums erörtert. Zuerst qualitativ anhand der O- und CO-Nukleation, verbunden mit Vergleichen der entsprechenden Untersuchungen an TiO_2/Pt -Strukturen (4.2.1). Anschließend wird der Rh-Einfluß quantifiziert, in dem die kritischen Parametergrenzwerte für den Einsatz der Musterbildung auf den Pt-Flächen bestimmt werden (4.2.2). Dabei wird auch die spezielle geometrische Struktur des Rhodiums diskutiert. Während sich die beiden angesprochenen Unterabschnitte mit dem globalen Einfluß des Rhodiums auf die Parameterbereiche der Musterbildung beschäftigen, wird in Abschnitt 4.2.3 der Einfluß aufgedampfter Strukturen auf die Ausbreitung einzelner oder regelmäßiger Abfolgen von O-Pulsen untersucht.

Die in Abschnitt 4.3 aufgeführten Untersuchungen unterliegen auch dem Einfluß des Rhodiums, allerdings liegt hier das Hauptaugenmerk auf der Wirkung der Substratanisotropie auf die Musterbildung. Um die auftretenden Effekte diesem Einfluß eindeutig zuordnen zu können, werden nur Messungen an Ringstrukturen diskutiert. Durch die radiale Geometrie ist in diesen Strukturen der Rh-Einfluß zwar vorhanden, jedoch richtungsunabhängig. Treten dagegen richtungsabhängige Verhaltensweisen auf, sollten diese direkt auf die Substratanisotropie zurückgeführt werden können.

Abschnitt 4.4 beschreibt Messungen, bei denen es zu einem kombinierten richtungsabhängigen Einfluß des Rhodiums und der Substratanisotropie kommt, der durch nicht kreisförmige Rh-Strukturgeometrien hervorgerufen wird. Dadurch wird der Rh-Einfluß ortsabhängig, und es kommt zu einer Faltung der Einflüsse des Rhodiums und der Substratanisotropie. Neben der Untersuchung des Nukleationsverhaltens in Quadratstrukturen wird der kombinierte Einfluß ausführlich anhand der CO-Nukleation in Rhombenstrukturen mit verschiedenen Winkelgrößen diskutiert.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen drei Abschnitten beschäftigt sich Abschnitt 4.5 nicht mit der Beeinflussung der Musterbildung, sondern untersucht den Einfluß des Rhodiums

(und auch der speziellen geometrischen Struktur) auf globale, homogene Helligkeitsoszillationen. Auch hier läßt sich eindeutig die Beeinflussung durch das Rh nachweisen.

Im letzten Abschnitt des Kapitels (4.6) werden Untersuchungen beschrieben, die nicht direkt auf den Einfluß aufgedampfter Strukturen zurückgeführt werden können. Es handelt sich dabei um O-Bereiche, deren Zustand sich zeitlich oszillierend ändert. Für sehr enge Parameterbereiche treten O-Gebiete auf, die zwischen einem Adsorptionszustand über der Oberfläche und einer Einlagerung unterhalb der Pt-Oberfläche (*subsurface Sauerstoff*) hin- und herwechseln.

4.1 PEEM-Helligkeiten für verschiedene Adsorbatbedeckungen

4.1.1 Helligkeiten bei konstanter Gaszufuhr

Um Rückschlüsse auf die Bedeckungszustände der aufgebrauchten Metalle unter Reaktionsbedingungen ziehen zu können, ist es sinnvoll zuerst die reinen Adsorbatzustände zu betrachten. Abb. 4.1 und Abb. 4.2 zeigen PEEM-Bilder für die Fälle einer sauberen Oberfläche (a), sowie der CO- bzw. O-bedeckten Oberfläche (b bzw. c). Zusätzlich ist der Fall dargestellt, bei dem auf den Pt-Flächen Reaktionsmuster existieren (d). Im Falle des TiO₂ (Abb. 4.1) ist die Austrittsarbeit, unabhängig von der jeweiligen Gasatmosphäre, so hoch, daß es keine Emission von Photoelektronen gibt. Dementsprechend erscheinen TiO₂-Flächen in allen Fällen dunkel. Mögliche Austrittsarbetsänderungen lassen sich mit dem verwendeten Licht nicht detektieren. Diese sind jedoch nicht zu erwarten, da bei den verwendeten Temperaturen weder CO noch O₂ adsorbiert. Die schwach variierenden Helligkeitswerte des TiO₂ in Tab. 4.1 sind nicht unbedingt auf Änderungen der Austrittsarbeit zurückzuführen. Stattdessen stellen sie wahrscheinlich Artefakte dar, die durch die Videokamera erzeugt werden. Diese regelt geringfügig die Gesamthelligkeit des Bildes nach, so daß es bei starken Helligkeitsschwankungen - hervorgerufen durch eine Änderung der Austrittsarbeiten - zusätzlich zu minimalen Änderungen durch die Kamera kommt. Die Rh-Schichten (Abb. 4.2) besitzen bei einer sauberen, unbedeckten Oberfläche eine geringere Austrittsarbeit als Pt. Durch eine CO-Adsorption erhöht sich bei beiden Elementen die Austrittsarbeit - im Falle des Rh jedoch deutlicher, wodurch die CO-bedeckten Rh-Flächen in den PEEM-Bildern dunkler sind, als die Pt-Flächen. Für eine O-bedeckte Oberfläche sind Helligkeitsunterschiede zwischen Pt und Rh mit bloßem Auge nur schwer auszumachen. Tab. 4.1, in der die Graustufen der jeweiligen Zustände eingetragen sind, läßt jedoch erkennen, daß die O-bedeckte Pt-Fläche

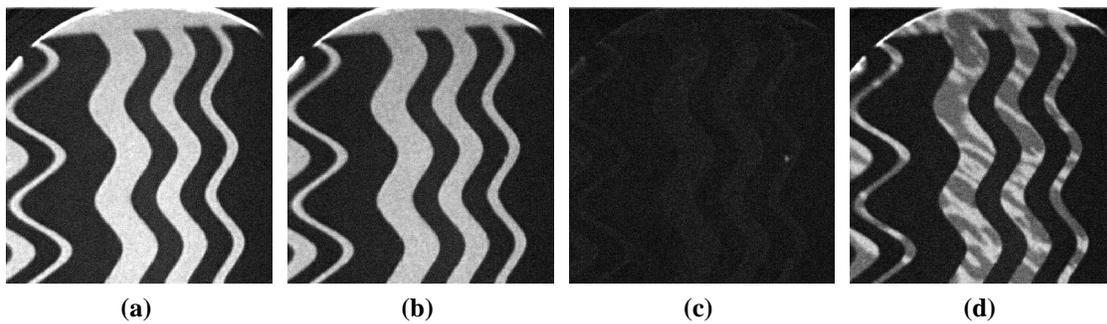


Abb. 4.1: PEEM-Bilder eines Oberflächenausschnittes einer teilweise mit TiO_2 bedeckten Pt(110)-Probe. Die in (a) dunklen Gebiete stellen TiO_2 -Bereiche dar, helle Bereiche zeigen die Pt(110)-Oberfläche. (a) zeigt den Fall einer sauberen, unbedeckten Oberfläche; (b) die CO-bedeckte, (c) die O-bedeckte Oberfläche und (d) den Probenzustand für Parameter, bei denen sich auf dem Platin Reaktionsmuster ausbilden ($p_{\text{CO}} = 1,34 \times 10^{-4}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 533$ K).

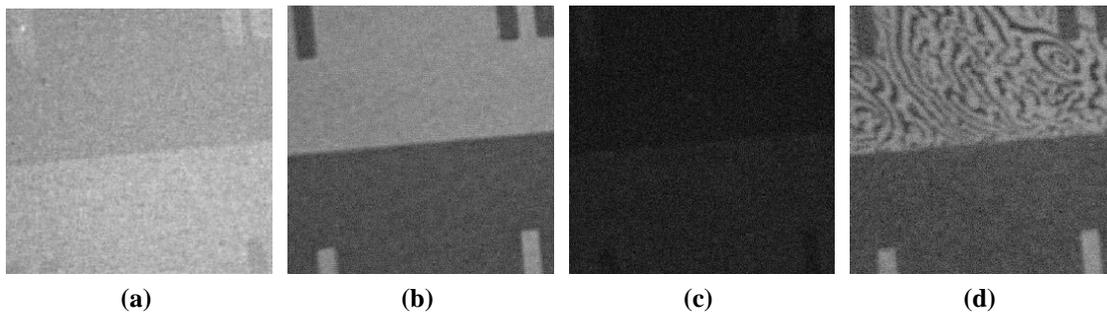


Abb. 4.2: PEEM-Bilder einer teilweise mit Rh bedeckten Pt(110)-Probe. Die obere Hälfte des Bildes zeigt hauptsächlich Pt, während die untere Bildhälfte hauptsächlich mit Rh bedeckt ist. (a) zeigt wiederum die saubere, unbedeckte Oberfläche, (b) und (c) die CO- bzw. die O-bedeckte Oberfläche und (d) den Zustand der Musterbildung auf der Pt(110)-Fläche ($p_{\text{CO}} = 0,75 \times 10^{-4}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 466$ K).

geringfügig dunkler ist.

Die Helligkeitswerte des Platins in der TiO_2/Pt - bzw. der Rh/Pt -Struktur resultieren aus verschiedenen Messungen, bei denen die PEEM- und Videoeinstellungen unterschiedlich gewählt waren. Für die jeweiligen Einstellungen ergab sich in Rh/Pt -Messungen eine niedrigere Pt-Helligkeit. Die einzelnen Relationen bzw. die Änderungen der Austrittsarbeiten sind für beide Fälle jedoch identisch.

Ob sich die Helligkeiten der homogenen Bedeckungszustände für verschiedene Temperaturen unterschiedlich ausfallen, ist vom jeweiligen Fall abhängig. Die Helligkeit der O-bedeckten Flächen ist im Temperaturbereich der hier durchgeführten Messungen temperaturunabhängig. Zurückzuführen ist dies auf die vernachlässigbare Desorption. Die Helligkeit

	Pt	Ti		Pt	Rh
unbedeckte OF	134	32	unbedeckte OF	94	114
CO-bedeckte OF	114	27	CO-bedeckte OF	74	44
O-bedeckte OF	23	21	O-bedeckte OF	12	16
Pt-Musterbildung	O: 62 CO: 117	22	Pt-Musterbildung	O: 28 CO: 72	44

Tab. 4.1: PEEM-Graustufenwerte für Pt, TiO₂ und Rh für verschiedene Bedeckungszustände (entnommen aus Abb. 4.1 und 4.2). Die Angaben in der untersten Reihe gehören zu Parametereinstellungen, bei denen es auf den Pt-Bereichen zur Reaktionsmustersausbildung kommt.

der CO-bedeckten Oberfläche steigt dagegen mit zunehmender Temperatur an. Hier führt die zunehmende Desorption der Moleküle zu einer Abnahme der Bedeckung und damit zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit. Auch die Helligkeit der unbedeckten Oberfläche nimmt mit steigender Temperatur etwas zu. In diesem Fall steigt wahrscheinlich die Desorption von Restgasteilchen, so daß die Oberfläche weniger kontaminiert ist. Dadurch nähert sich die Helligkeit bei höheren Temperaturen dem Wert einer perfekt unbedeckten Oberfläche an.

Von besonderem Interesse ist der Bedeckungszustand des Rhodiums bei Parametern, bei denen es auf dem Pt zur Reaktionsmustersausbildung kommt. Die identischen Rh-Helligkeitswerte für eine CO-bedeckte Oberfläche und unter Parametern, bei denen es auf dem Pt zur Musterbildung kommt, legen den Schluß nahe, daß sich das Rh unter Musterbildungsbedingungen in einem CO-bedeckten Zustand befindet.

4.1.2 Helligkeiten während transienter Änderungen in den Adsorptionszuständen

Abb. 4.3 und 4.4 zeigen nicht nur die integrierten Helligkeitswerte für homogene Adsorbat-zustände, sondern auch die Helligkeitsänderungen bei Zustandsübergängen. Um die Helligkeitsänderungen besser auflösen zu können, wurde eine relativ niedrige Temperatur von $T = 441 \text{ K}$ und Partialdrücke von maximal $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ gewählt. Letzteres resultierte in bistabilem Verhalten der Pt-Flächen, in dessen Verlauf es zu keiner Musterbildung, sondern nur einfachen Übergängen zwischen vollständig CO- bzw. O-bedeckten Flächen kam. Das Verhalten der PEEM-Helligkeiten wurde dadurch jedoch nicht beeinflusst.

4.1.2.1 TiO₂/Pt-Flächen

In Abb. 4.3 ist der integrierte Helligkeitsverlauf von Pt-Flächen gezeigt, die von TiO₂ umgeben sind. Da TiO₂-Flächen unabhängig von der jeweiligen Gasatmosphäre eine fast konstante Helligkeit zeigen, ist der Verlauf der Helligkeitskurven unabhängig davon, ob nur über

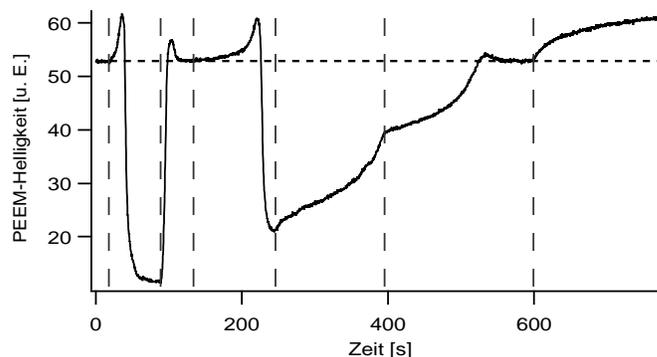


Abb. 4.3: Verlauf der PEEM-Helligkeit von Pt, das von TiO_2 umgeben ist. Die vertikalen, gestrichelten Linien markieren die Zeitpunkte, bei denen Ventile geöffnet, oder geschlossen, oder der CO-Partialdruck variiert wurde (s. Text). Die horizontale, gestrichelte Linie zeigt den Helligkeitswert einer komplett CO-vergifteten Oberfläche an.

Pt-Flächen oder auch zusätzlich über TiO_2 -Flächen integriert wird. Die Messung wurde bei eingelassenem CO-Partialdruck von 5×10^{-7} mbar gestartet. Dementsprechend zeigt die Kurve zu Beginn die Helligkeit einer CO-bedeckten Oberfläche. Nach 20 s wurde das CO-Ventil geschlossen und das O-Ventil ($p_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-7}$ mbar) geöffnet. Bevor die Austrittsarbeit den Wert der O-bedeckten Oberfläche einnimmt, steigt die PEEM-Helligkeit zuerst an. Dieser kurzzeitige Anstieg ist darauf zurückzuführen, daß es durch die Adsorption von O_2 zur CO_2 -Bildung kommt, wodurch sich kurzzeitig freie Pt-Flächen ausbilden. Diese heben die PEEM-Helligkeit über den Wert einer CO-bedeckten Fläche an. Da nur O_2 in die Kammer eingelassen wird, werden die freien Flächen jedoch nach kurzer Zeit von adsorbierendem Sauerstoff bedeckt, so daß das System in den O-bedeckten Zustand übergeht.

Nach 90 s wurde das O-Ventil geschlossen und gleichzeitig das CO-Ventil wieder geöffnet. Beim Übergang von einer O- zu einer CO-bedeckten Oberfläche kommt es erneut zu einem Helligkeitsanstieg über den Wert der CO-bedeckten Oberfläche hinaus. Auch dies ist auf kurzzeitig freie Flächen zurückzuführen. Das geringere Überschwingen in der Helligkeit beim $\text{O} \rightarrow \text{CO}$ Übergang, resultiert aus dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten. Durch die höhere Adsorptionswahrscheinlichkeit von CO, im Vergleich zu O_2 , werden unter einer CO-Atmosphäre die frei werdenden Pt-Flächen schneller wieder besetzt.

Nachdem das System einen konstant hellen CO-bedeckten Zustand eingenommen hatte, wurde zusätzlich zum CO-Ventil auch das O_2 -Ventil geöffnet. Bei Partialdrücken von jeweils 5×10^{-7} mbar bleibt die Oberfläche im CO-vergifteten Zustand, so daß sich keine Änderung in der PEEM-Helligkeit ergeben. Ein Absenken des CO-Partialdruckes (durchgeführt per Hand mit etwa $3,3 \times 10^{-9}$ mbar/s) resultiert zuerst in einem Anstieg der Helligkeit. Die Höhe

dieses Anstieges entspricht in etwa dem Wert des CO→O Überganges. Da beide Gase in die Kammer eingelassen werden, kann O erst geringfügig später, als im Falle eines geschlossenen CO-Ventils, O-bedeckte Bereiche bilden. Dadurch verbreitert sich der Übergangspeak in der Helligkeit. Bei Erreichen eines CO-Partialdruckes von $p_{\text{CO}} = 1,8 \times 10^{-7}$ mbar setzt O-Frontbildung ein, so daß das bistabile System in den O-bedeckten Zustand übergeht. Die PEEM-Helligkeit, die deutlich über dem Wert einer vollständig O-bedeckten Fläche liegt, weist darauf hin, daß die Oberfläche nicht mit O gesättigt ist¹. Die anschließende Erhöhung von p_{CO} läuft mit etwa $2,4 \times 10^{-9}$ mbar/s ab. Dabei nimmt die Helligkeit sukzessive zu, ohne daß es zu einer Ausbildung von CO-bedeckten Flächen kommt. Erst bei einem CO-Partialdruck von 5×10^{-7} mbar bilden sich an Defekten CO-Gebiete, die den Übergang zu einer vollständig CO-bedeckten Oberfläche einleiten. Bevor die PEEM-Helligkeit den Wert einer CO-vergifteten Oberfläche einnimmt, kommt es wieder zu einem Überschwingen. Durch das langsame Wachsen der CO-Gebiete fällt das Überschwingen jedoch besonders gering aus.

Nach etwa 600 s wurden sowohl das O₂-, als auch das CO-Ventil geschlossen. Der darauf folgende Anstieg der PEEM-Helligkeit beschreibt den Übergang einer CO-bedeckten zu einer unbedeckten Oberfläche. Die Messung wurde jedoch abgebrochen, bevor die Helligkeit einen konstanten Wert eingenommen hatte. Es ist aber deutlich zu sehen, daß eine unbedeckte Oberfläche eine größere Helligkeit (kleinere Austrittsarbeit) als die CO-bedeckte Pt-Fläche besitzt.

4.1.2.2 Rh/Pt(110)-Flächen

Abb. 4.4 zeigt das Helligkeitsverhalten von Rh und Pt einer kombinierten Ringstruktur. Im oberen Diagramm ist die integrierte Bildhelligkeit der gesamten Struktur wiedergegeben. Diese Struktur besteht aus einem inneren Pt-Kreis mit einem Radius von 50 μm , um den sich abwechselnd 50 μm breite Rh- und Pt-Kreise anordnen. Im unteren Diagramm sind die Helligkeiten der Pt- und der Rh-Gebiete getrennt dargestellt. Der Beginn der Messung ist identisch mit der Messung aus Abb. 4.3: Zuerst wird nur CO eingelassen, anschließend nur O₂ (jeweils 5×10^{-7} mbar), um dann erneut nur CO einzulassen. Das Verhalten der integrierten Bildhelligkeit im oberen Diagramm ähnelt dabei sehr stark dem Pt-TiO₂ Fall. Auch hier kommt es bei

¹Im weiteren Verlauf wird immer dann von einer O-bedeckten Oberfläche gesprochen, wenn die Oberfläche in den PEEM-Messungen gleichmäßig dunkel ist und keine CO-bedeckten Bereiche sichtbar sind. Strenggenommen müßte zwischen einer O-bedeckten Oberfläche (im gesättigten Fall) und einer reaktiven Fläche (im ungesättigten Fall) unterschieden werden, da die CO-Oxidation im letzteren Fall abläuft, ohne daß es zur Ausbildung von Reaktionsfronten kommt. Um die unter Reaktionsmustersausbildung auftretenden Bereiche unterscheiden zu können, reicht es aus, helle Bereiche einer CO-Bedeckung und dunkle Bereiche einer O-Bedeckung zuzuordnen.

den Übergängen jeweils zu einer kurzzeitigen Anhebung der Helligkeit über den CO-Wert hinaus. Ebenso ist der dabei maximal erreichte Wert beim Übergang O-bedeckt \rightarrow CO-bedeckt geringer. Bei genauer Betrachtung läßt sich jedoch beim Übergang CO \rightarrow O eine Schulterausbildung erkennen.

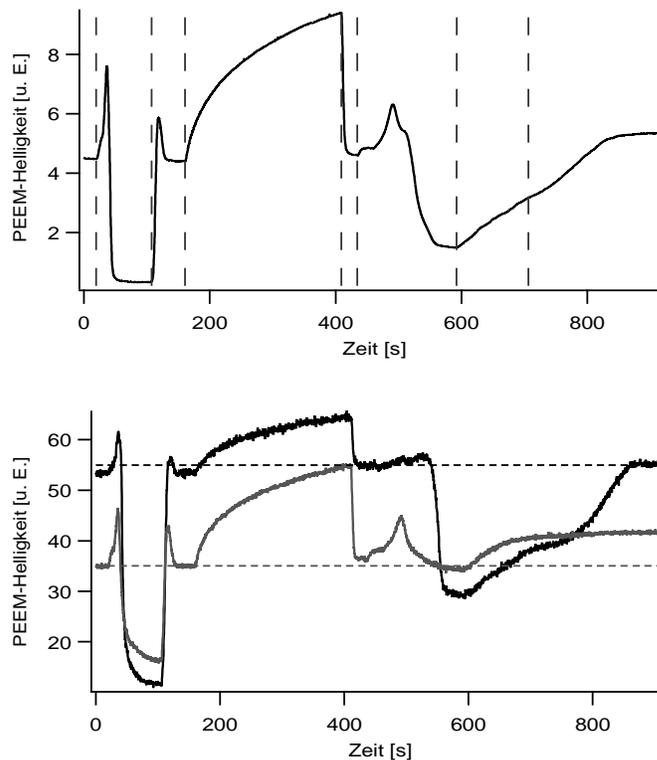


Abb. 4.4: (oben) Verlauf der integrierten PEEM-Helligkeit einer Rh/Pt-Ringstruktur. Die vertikalen, gestrichelten Linien markieren die Zeitpunkte, bei denen Ventile geöffnet, oder geschlossen, oder der CO-Partialdruck variiert wurde (s. Text). (unten) Separate PEEM-Helligkeiten der Pt-Flächen (schwarze Kurve) und der Rh-Flächen (graue Kurve). Die horizontalen Linien zeigen für beide Fälle die Helligkeitswerte einer komplett CO-vergifteten Oberfläche an.

Nach etwa 160 s wurde das CO-Ventil geschlossen, so daß es zum Übergang CO-bedeckt \rightarrow unbedeckte Oberfläche kam. Auch hier wurde der Endzustand nicht abgewartet. Stattdessen wurde nach 410 s zuerst das CO-Ventil geöffnet und nach Einstellen der vollständigen CO-Vergiftung auch das O-Ventil. Anschließend wurde der CO-Partialdruck gesenkt, bis das System im O-bedeckten Zustand vorlag, um dann erneut den CO-Partialdruck bis zur CO-Vergiftung der Oberfläche zu erhöhen. Das Absenken des Partialdruckes wurde mit etwa 6×10^{-9} mbar/s durchgeführt. Während des Absenkens des CO-Druckes kam es im integrierten Rh-Pt Spektrum zuerst zu einer Zunahme der PEEM-Helligkeit, bevor die

Helligkeit deutlich abnahm. Dabei zeigt der Helligkeitspeak sowohl links, als auch rechts eine Schulter. Nach Durchlaufen der rechten Schulter zeigt der Verlauf der Helligkeit das "normale" Verhalten - hervorgerufen durch O-Fronten, die den Übergang zur O-bedeckten Fläche markieren (bei $p_{\text{CO}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mbar).

Die Erhöhung des CO-Partialdruckes ($\approx 1,6 \times 10^{-9}$ mbar/s) wurde auch in diesem Fall nur soweit durchgeführt, bis sich erste CO-Bereiche ausbildeten ($p_{\text{CO}} = 4,25 \times 10^{-7}$ mbar). Danach wurde der CO-Partialdruck konstant gehalten. Die weiterhin steigende PEEM-Helligkeit zeigt den bistabilen Übergang O-bedeckt \rightarrow CO-bedeckt. Ab etwa 1000 s war die Oberfläche komplett CO-bedeckt.

Das Verhalten der Pt- und der Rh-Gebiete ist über weite Strecken gleich oder zumindest sehr ähnlich. Im unteren Diagramm läßt sich sehr gut die Kontrastumkehr bei den Übergängen von einer CO- zu einer O-Bedeckung (oder umgekehrt) erkennen. Desweiteren sind die kurzzeitigen Helligkeitserhöhungen während der Übergänge auf Rh-Flächen deutlich ausgeprägter. Dies resultiert aus dem größeren Helligkeitsunterschied zwischen einer CO-bedeckten und einer unbedeckten Oberfläche für Rh-Gebiete.

Der auffälligste Unterschied im Verhalten der Helligkeitsänderungen zwischen Rh- und Pt-Flächen tritt auf, wenn beide Gase eingelassen werden und der CO-Partialdruck, aus einer vollständig CO-bedeckten Oberfläche startend, abgesenkt wird. Die Helligkeit der Pt-Flächen bleibt zuerst nahezu konstant, bevor sie dann mit der Nukleation von O-Bereichen deutlich absinkt. Die Helligkeit der Rh-Flächen nimmt dagegen bei einer CO-Absenkung zuerst deutlich zu, um dann bei weiterer Absenkung gleichmäßig bis zur vollständigen O-Bedeckung abzunehmen.

Zu dem Zeitpunkt, bei dem sich die Pt-Flächen schon im O-bedeckten, aber noch nicht gesättigten Zustand befinden ($p_{\text{CO}} = 2,5 \times 10^{-7}$ mbar), entspricht die Helligkeit der Rh-Flächen etwa dem Fall einer kompletten CO-Bedeckung. Rh ist unter diesen Bedingungen also noch mit CO bedeckt.

Bei der Erhöhung des CO-Partialdruckes aus einem O-bedeckten Zustand des Platins, hellt sich das Pt zu Beginn gleichmäßig auf, bevor es dann zur Nukleation von CO-vergifteten Gebieten kommt. An diesem Punkt wurde der CO-Partialdruck auf einen konstanten Wert eingestellt. Die weitere Aufhellung der Pt-Gebiete geht auf das Wachsen der CO-Bereiche zurück, bis die Pt-Flächen im vollständig CO-vergifteten Zustand vorliegen. Die Helligkeit der Rh-Gebiete verändert sich nur so lange, so lange der Partialdruck variiert wird. Während der Erhöhung des CO-Partialdruckes kommt es zu einer Anhebung der Rh-Helligkeit über den Wert einer CO-bedeckten Oberfläche hinaus. Bei konstantem CO-Partialdruck ist auch die Helligkeit der Rh-Flächen konstant, unabhängig von den Veränderungen auf den benachbarten Pt-Flächen. Die Helligkeit des Rh-Endzustandes in Abb. 4.4 (b) zeigt, daß der

Helligkeitspeak im Rh-Spektrum nicht ein transientes Verhalten, sondern eine stabile Änderung der Austrittsarbeit des Rhodiums darstellt.

4.1.3 Temperaturabhängiges Verhalten beim $\text{CO} \rightarrow \text{O}$ Adsorptionsübergang

Abb. 4.5 zeigt für verschiedene Temperaturen das Verhalten von Rh und Pt beim Übergang von einer CO-vergifteten zu einer vorwiegend O-bedeckten Oberfläche. Diese Messungen wurden unter üblichen Partialdrücken zur Untersuchung der Musterbildung durchgeführt ($p_{\text{CO}} \leq 2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$). Dementsprechend kam es beim Übergang zwischen den Adsorptionszuständen nicht nur zur Ausbreitung von Triggerwellen, sondern für anregbare und oszillatorische Systeme typisch, zur Reaktionsmusterbildung. Um Fehler bei der Helligkeitsmessung durch transientes Verhalten zu minimieren, wurde der CO-Partialdruck bei diesen Messungen schrittweise um $0,5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ abgesenkt und im Normalfall 30 s gewartet, bevor die Helligkeit bestimmt wurde. Bei CO-Partialdrücken, bei denen es zur Musterbildung kam, wurde diese Zeit noch ausgedehnt, um zu gewährleisten, daß sich das System bei der Helligkeitsmessung in einem stabilen Zustand befand. Die Helligkeit der Pt-Flächen im CO-vergifteten Zustand zeigt sich unabhängig von dem jeweiligen CO-Partialdruck. Während des Absenkens von p_{CO} bleibt die Pt-Helligkeit, bis zum Auftreten von Reaktionsmustern, konstant. Die Rh-Flächen zeigen dagegen temperaturabhängiges Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen (466 und 496 K) kam es zu dem schon beschriebenen Helligkeitspeak. Die Helligkeit nahm mit einer Abnahme von p_{CO} zu Beginn zu, um dann bei Einsetzen der Pt-Musterbildung abzunehmen. Bei einer Temperatur von 495 K tritt diese anfängliche Helligkeitszunahme nur noch schwach auf, bei 526 K fängt die Helligkeit gleich zu Beginn der Druckabnahme an, geringer zu werden. Für die beiden Messungen bei 495 und 526 K ist der Beginn der Rh-Helligkeitsabnahme unabhängig vom Einsatz der Musterbildung bei Pt. Für diese Temperaturen beginnt die Rh-Helligkeit abzunehmen, bevor die Pt-Flächen auf die Absenkung des CO-Partialdruckes reagieren. Inwieweit der Rh-Helligkeitspeak mit einer Zunahme der Temperatur breiter wird, läßt sich anhand Abb. 4.5 nicht feststellen. Die ersten beiden Kurven würden dieses Verhalten unterstützen. Auch das Verhalten für 495 K könnte darauf hinweisen. Allerdings hätte diese Messung schon bei höheren CO-Partialdrücken gestartet werden müssen. Dies gilt für die Messung bei 528 K in noch größerem Maße. Es wäre denkbar, daß diese Kurve nur die Abnahme der Rh-Helligkeit nach Durchlaufen des Helligkeitspeaks zeigt.

In Abb. 4.5 läßt sich darüberhinaus das grundlegende temperaturabhängige Verhalten der Rh- bzw. Pt-Flächen erkennen. Mit Zunahme der Temperatur bildet sich der Übergang

vom CO-vergifteten in den O-bedeckten Zustand bei immer höheren CO-Partialdrücken aus. Dies ist eine Konsequenz aus der erhöhten CO-Desorption bei höheren Temperaturen. Dadurch kann schon bei höheren CO-Drücken Sauerstoff adsorbieren und ein Auftreten von O-bedeckten Bereichen initiieren. Diese Begründung ist auch für die größeren Helligkeiten der CO-vergifteten Zustände anzuwenden. Die höhere Temperatur resultiert in einer geringeren CO-Bedeckung. Dadurch erhöht sich die Austrittsarbeit bzw. die PEEM-Helligkeit. Die Bedeckung liegt aber dennoch so hoch, daß es nicht zu einer Adsorption von O kommt, die eine Abnahme der Helligkeit zur Folge hätte.

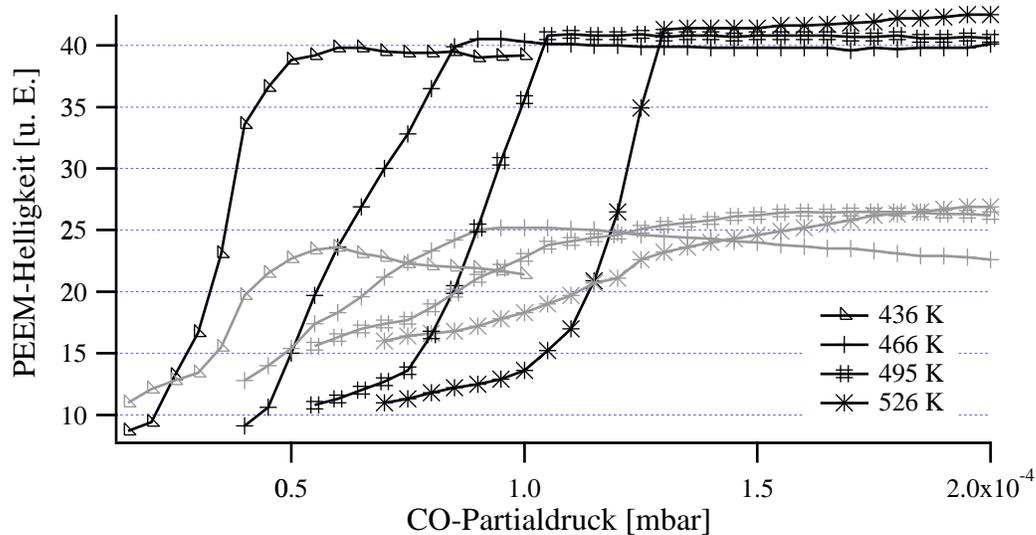


Abb. 4.5: PEEM-Helligkeiten für Pt- (schwarze Symbole) und Rh-Flächen (graue Symbole) beim Übergang von einer CO-vergifteten zu einer hauptsächlich O-bedeckten Oberfläche für verschiedene Temperaturen. Der CO-Partialdruck wurde von hohen Werten schrittweise ($\Delta p_{\text{CO}} = 0,5 \times 10^{-4}$ mbar) mit einer Wartezeit von mindestens 30 s abgesenkt.

4.2 Einfluß des Rhodiums auf die Musterbildung

4.2.1 Nukleation von O- und CO-Fronten

Durch die teilweise unterschiedlichen Adsorptionszustände des Platins und der aufgedampften Metalle unter identischen Parametern sollten sich beieinander liegende Flächen gegenseitig beeinflussen. Hierzu zählt eine Verschiebung der Parametergrenzwerte, die nötig sind, um ungestörte Flächen zu einer Zustandsänderung zu bewegen. Das heißt, ein möglicher Einfluß der aufgedampften Metalle auf die Musterbildung auf Pt-Flächen sollte sich schon

bei der Untersuchung der Nukleation, insbesondere der Nukleationsorte, von CO- und O-Fronten bemerkbar machen. Durch die Untersuchung an TiO₂/Pt-Strukturen läßt sich alleine der Einfluß der räumlichen Einschränkung der Pt-Flächen untersuchen. Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus den TiO₂-Messungen lassen sich dann aus Rh-Messungen der Einfluß der katalytischen Aktivität extrahieren. Kommt es in den Rh-Messungen zu eindeutigen Nukleationsstellen (an den Rh/Pt-Grenzen oder auf freien Pt-Flächen), lassen sich Rückschlüsse ziehen, ob benachbartes Rh die Nukleation einer Frontspezies unterstützt oder verhindert.

4.2.1.1 O-Nukleation

In Abb. 4.6 ist die Nukleation von O-Fronten auf Pt-Ringstrukturen dargestellt. Die obere Reihe zeigt dabei eine TiO₂/Pt-Ringstruktur, in der die 44 µm breiten Pt-Kanäle durch 6 µm breite TiO₂-Kanäle getrennt sind. In der unteren Reihe ist die gleiche Struktur dargestellt, wobei hier jedoch die Pt-Kanäle durch Rh voneinander getrennt sind. Die PEEM-Bilder beider Reihen beschreiben ein transientes Entstehen von O-Fronten, hervorgerufen durch eine Absenkung des CO-Partialdruckes.

In der oberen Reihe ist deutlich zu erkennen, daß O-Fronten an den TiO₂/Pt-Grenzen nukleieren. Dieses Verhalten hängt mit dem bekannten Einfluß von Oberflächendefekten zusammen [87, 98, 115]. An diesen kommt es bevorzugt zu einer Nukleation von Fronten, da sie eine Störung der Oberfläche bilden, die eine leichte Änderung der Systemeigenschaften mit sich zieht. Die inaktiven TiO₂/Pt-Grenzen lassen sich als solche Defekte beschreiben, da in ihrer Nähe die Pt-Flächen und ihre Bedeckungen lokal gestört sind. Dadurch ist es Sauerstoff an den Grenzen eher möglich zu adsorbieren und eine Front auszulösen. In Rh/Pt-Strukturen entstehen O-Fronten jedoch auf freien Pt-Flächen. In diesem Fall scheinen die Strukturgrößen eine Nukleation gerade zu verhindern.

4.2.1.2 CO-Nukleation

Abb. 4.7 zeigt das CO-Nukleationsverhalten in TiO₂/Pt- bzw. Rh/Pt-Strukturen. Hier ist für eine TiO₂/Pt-Struktur (obere Reihe) kein bevorzugter Nukleationsort zu erkennen. CO-Fronten entstehen sowohl auf freiem Pt, als auch an den TiO₂/Pt-Grenzen. Dies mag im ersten Moment verwirren, da auch in diesem Fall die defektbehaftete Bedeckungsstruktur am Rand der Pt-Gebiete eine Rolle spielen sollte. Das dennoch kein signifikanter Effekt auftritt, liegt an der größeren Adsorptionswahrscheinlichkeit der CO-Moleküle. CO ist bei der Adsorption nicht im gleichen Maße wie Sauerstoff von Defekten abhängig. Deshalb kommt es sowohl an den Rändern als auch auf freiem Pt zur Frontbildung. In Rh/Pt-Strukturen zeigt auch die Nukleation von CO-Fronten ein anderes Verhalten. Es kommt hier (untere Reihe) zu einer

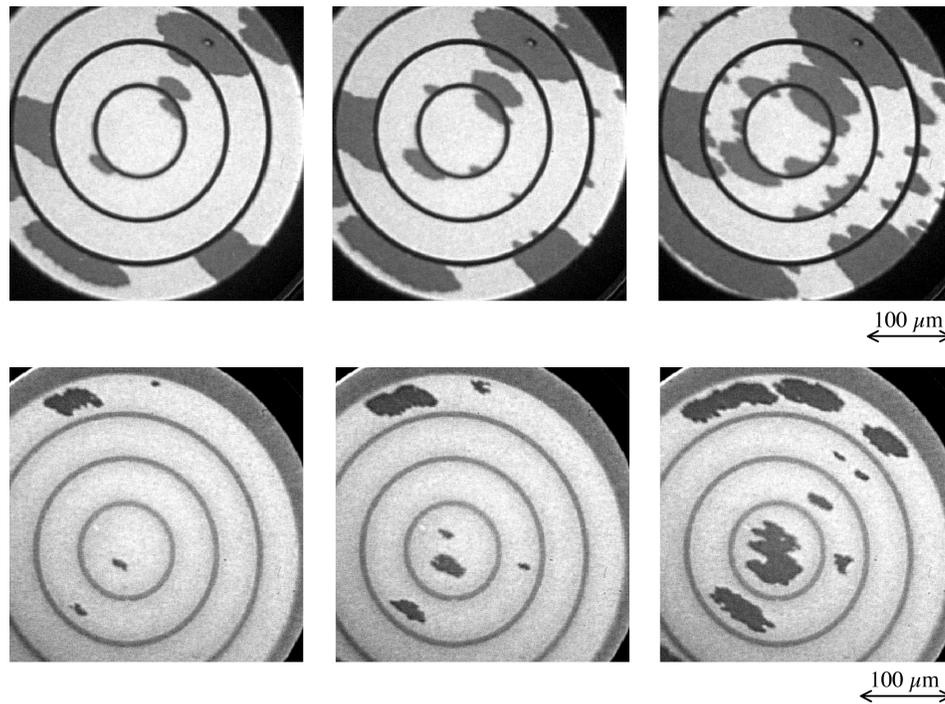


Abb. 4.6: PEEM-Bilder der Nukleation von O-Fronten in einer TiO_2/Pt - (obere Reihe) und einer Rh/Pt -Ringstruktur (untere Reihe). In beiden Fällen besteht die Struktur aus $44 \mu\text{m}$ breiten Pt-Ringen, die durch $6 \mu\text{m}$ breite TiO_2 - bzw. Rh -Ringe voneinander getrennt sind. Beide Reihen zeigen das transiente Entstehen von O-Bereichen nach einer Absenkung des CO -Partialdruckes (TiO_2/Pt -Struktur: $p_{\text{CO}} = 1,35 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $T = 550 \text{ K}$; Rh/Pt -Struktur: $p_{\text{CO}} = 1,30 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $T = 550 \text{ K}$). In der TiO_2 -Ringstruktur entstehen O-Fronten an den TiO_2/Pt -Grenzen, wohingegen sie bei der Rh/Pt -Ringstruktur auf freiem Platin nukleieren.

frühzeitigen Nukleation der CO -Fronten an den Rh/Pt -Grenzen.

Genauso wie im Falle der TiO_2/Pt -Strukturen sollten die Pt -Grenzen in Rh/Pt -Strukturen Defekte darstellen. Da das Verhalten bezüglich der Nukleation jedoch ein völlig anderes ist, muß für das Verhalten an Rh/Pt -Grenzen ein weiterer Einfluß verantwortlich sein. Zusammen mit den Messungen der PEEM-Helligkeiten der verschiedenen Bedeckungszustände (s. Kap. 4.1) legt die Frontnukleation den Schluß nahe, daß Rh als CO -Quelle dient. Da sich das Rh im Falle der Musterbildung auf dem Pt im CO -bedeckten Zustand befindet, könnte CO von den Rh -Flächen auf das Pt diffundieren und dort an der Musterbildung teilnehmen. Dies würde das Nukleationsverhalten an den Rh/Pt -Grenzen erklären: Durch eine Diffusion von CO -Molekülen von Rh -Bereichen auf das Pt , ist das CO -Angebot an den Rh/Pt -Grenzen lokal erhöht. Dadurch kommt es zum einen zur bevorzugten Nukleation von CO -Fronten an den Rh/Pt -Grenzen, zum anderen verhindert CO_{Rh} (CO , welches vom Rh zum Pt diffundiert),

daß sich O-Fronten in der Nähe der Rh/Pt-Grenzen bilden können.

Ein solches Verhalten ist bei einem Vergleich der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften von CO auf Pt(110) mit denen auf Rh-Flächen durchaus denkbar. Sowohl die Adsorptions- und Desorptionsenergien [56, 68, 72, 116–121], als auch die Bindungsenergien [53, 116, 122] von CO liegen bei vergleichbaren Werten. Ein direkter, exakter Vergleich der einzelnen Werte ist aus zwei Gründen nicht sinnvoll:

1.) Die Varianz der Literaturwerte für Pt(110) und Rh-Flächen ist so groß, daß es zu deutlichen Überschneidungen kommt. Damit ist keine eindeutige Aussage über höhere oder niedrigere Werte möglich.

2.) Die exakte Struktur der Rh-Flächen läßt sich für die hier durchgeführten Messungen nicht angeben. Dementsprechend stellen die Werte für Rh-Flächen nur einen Richtwert für die hiesigen Messungen dar. Hinzu kommt, daß sowohl Pt [123–125] als auch Rh [105, 126, 127] eine bedeckungsabhängige Abnahme der Adsorptions- bzw. Desorptionsenergie für steigende

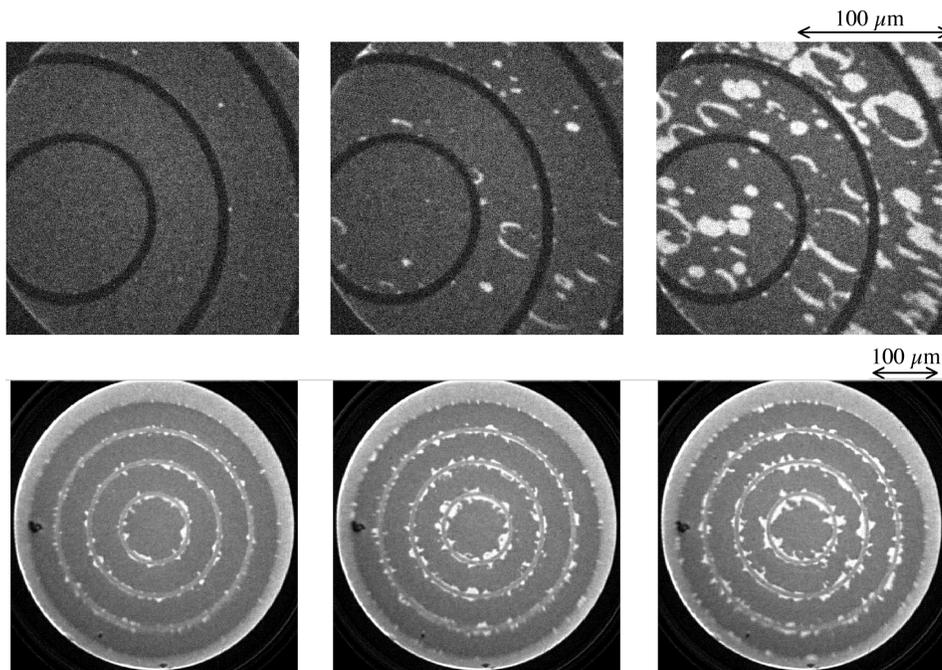


Abb. 4.7: Nukleation von CO-Fronten in einer TiO_2/Pt - (obere Reihe) und einer Rh/Pt-Ringstruktur (untere Reihe). In beiden Fällen besteht die Struktur aus $44 \mu\text{m}$ breiten Pt-Ringen, die durch $6 \mu\text{m}$ breite TiO_2 - bzw. Rh-Ringe voneinander getrennt sind. Beide Reihen zeigen das transiente Entstehen von CO-Bereichen nach einer Erhöhung des CO-Partialdruckes (TiO_2/Pt -Struktur: $p_{\text{CO}} = 0.72 \times 10^{-4} \text{mbar}$, $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$, $T = 518 \text{ K}$; Rh/Pt-Struktur: $p_{\text{CO}} = 1.20 \times 10^{-4} \text{mbar}$, $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$, $T = 550 \text{ K}$). In der TiO_2/Pt -Ringstruktur entstehen CO-Fronten sowohl an TiO_2 -Grenzen, als auch auf freiem Pt. Im Falle der Rh/Pt-Ringstruktur entstehen sie dagegen ausschließlich an den Rh/Pt-Grenzen.

CO-Bedeckung zeigen. Zurückgeführt wird dieses Verhalten auf repulsive Dipolwechselwirkungen zwischen CO-Molekülen in hohen Bedeckungszuständen. Dieses Verhalten könnte in den Messungen der Musterbildung einen stärkeren Einfluß auf die Rh-Flächen haben, da diese auch dann noch vollständig CO-bedeckt erscheinen (und damit eine besonders niedrige Adsorptionsenergie besitzen), wenn das Pt durch das Auftreten von Reaktionsfronten nicht mehr die maximale CO-Bedeckung aufweist. Das eine Einbeziehung der bedeckungsabhängigen Eigenschaften zur Erklärung der auftretenden Effekte nötig sein kann, wurde auch bei der Untersuchung der CO-Adsorption auf einer Pd/Rh(111)-Fläche gezeigt [128].

4.2.1.3 Nukleationsverhalten bei plötzlicher Absenkung des $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}}$ -Verhältnisses

Ein Verhalten, das sich nicht mit der Rolle des Rhodiums als CO-Quelle erklären läßt, tritt auf, wenn eine plötzliche Absenkung des CO-Partialdruckes oder ein Einschalten des O-Ventils vorgenommen wird. Durch das kurzzeitige Überspringen der Druckventile bei starken Parameteränderungen geht das System einmalig in einen O-bedeckten Zustand über. Dabei reagieren zuerst die Pt-Flächen der Rh/Pt-Strukturen mit einer Abnahme der PEEM-Helligkeit, die auf ein Ansteigen der O-Bedeckung hinweist. Von dort aus breitet sich die O-Bedeckung auch über die freien Pt-Flächen aus. Pt-Flächen innerhalb von TiO_2 /Pt-Strukturen reagieren selbstständig auf die Druckänderungen durch Ausbilden von O-Bereichen. Dies geschieht jedoch zeitlich etwa gleichzeitig mit den Gebieten freien Platins.

Bei einer plötzlichen Reduzierung des CO-Partialdruckes auf einen Wert, bei dem das System im stabilen Zustand einzelne O-Pulsausbreitungen zeigt, geht die komplette Oberfläche einmalig in einen O-bedeckten Zustand über (s. Abb. 4.8). Dabei kommt es jedoch zu den angesprochenen unterschiedlichen Zeitpunkten, zu denen die verschiedenen Gebiete in den O-Zustand übergehen. Pt-Flächen innerhalb von Rh/Pt-Strukturen reagieren zuerst, gefolgt von Pt-Flächen der TiO_2 /Pt-Strukturen und anschließend den Flächen freien Platins. Während der zeitliche Verlauf des Ausbruchs in den O-bedeckten Zustand innerhalb der TiO_2 /Pt-Strukturen und des freien Platins gleich ist, steigt die PEEM-Helligkeit des Platins in Rh/Pt-Strukturen schon nach deutlich kürzerer Zeit wieder an. Diese Gebiete erhellen sich schon wieder, wenn die freien Pt-Flächen erst beginnen, in einen O-bedeckten Zustand überzugehen.

Das unterschiedliche Verhalten zwischen Rh/Pt-Strukturen und der übrigen Oberfläche wird bei einem plötzlichen Öffnen des O-Ventils bei eingelassenem CO noch deutlicher (s. Abb. 4.9). Dabei verändert sich das Reaktionsverhalten des freien Platins und der TiO_2 /Pt-Strukturen nur geringfügig, sofern der in der Kammer vorherrschende CO-Partialdruck anders gewählt wird. Die Flächen gehen einmalig in den O-bedeckten Zustand über, wobei sich nur die Dauer ändert, in der das System O-bedeckt ist. Mit geringerem CO-Partialdruck nimmt diese Dauer des O-bedeckten Zustandes zu. Für hohe CO-Partialdrücke bildet sich nur eine kurzzeiti-

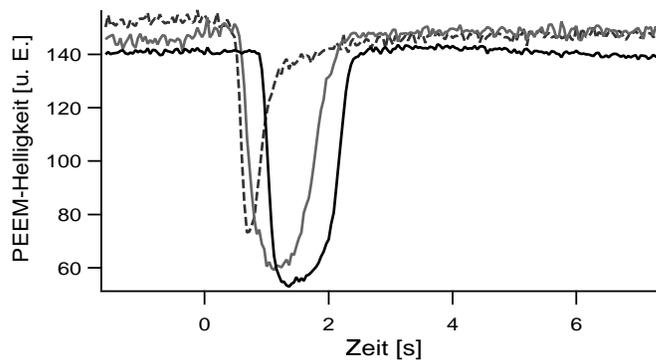


Abb. 4.8: PEEM-Helligkeitsverlauf freier Pt-Flächen (schwarze Linie), Pt-Flächen in einer TiO_2/Pt -Streifenstruktur (hellgraue Linie) und in der gleichen Rh/Pt -Streifenstruktur (gestrichelte, dunkelgraue Linie) nach einer plötzlichen Reduzierung des CO -Partialdruckes (bei $t = 0$ s wurde p_{CO} von 1×10^{-4} mbar auf $0,78 \times 10^{-4}$ mbar abgesenkt). Die Streifenstrukturen bestehen aus abwechselnd $10 \mu\text{m}$ breiten Pt-Kanälen und $10 \mu\text{m}$ breiten TiO_2 - bzw. Rh -Kanälen. ($p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 451$ K.)

ge Abnahme in der PEEM-Helligkeit aus (Abb. 4.9 oben). Zu dem Zeitpunkt, an dem die übrigen Pt-Flächen reagieren, hat sich die Helligkeitsveränderung der Pt-Flächen innerhalb der Rh/Pt -Struktur beinahe komplett zurückgebildet. Der Helligkeitswert, den die Pt-Flächen innerhalb der Rh/Pt -Struktur zu diesem Zeitpunkt einnehmen, bleibt solange konstant, bis auch die übrigen Pt-Flächen aus dem O-bedeckten Zustand in den Endzustand der jeweiligen Parameterwerte übergehen.

Bei niedrigerem CO -Partialdruck (in Abb. 4.9 mittig: $p_{\text{CO}} = 7,5 \times 10^{-5}$ mbar) bleibt der Pt-Helligkeitswert für Flächen in Rh/Pt -Strukturen nicht konstant, während sich die übrigen Bereiche im O-bedeckten Zustand befinden. Stattdessen bildet sich in der Helligkeit ein zweiter Dip aus. Diese zweite Helligkeitsabnahme prägt sich mit einer Reduktion des CO -Partialdruckes immer weiter aus (unteres Diagramm). Gleichzeitig verringert sich die Ausprägung der ersten Helligkeitsabnahme. Dies geht mit einer Verringerung der Zeit zwischen der Pt-Reaktion in Rh/Pt -Strukturen und den freien Pt-Flächen bei Abnahme des CO -Partialdruckes einher (für die Beispiele aus Abb. 4.9 gilt: oben: 0,72 s; mittig: 0,56 s; unten: 0,44 s).

In Abb. 4.9 sind für große t die Helligkeitsvariationen zu sehen, die durch das Einstellen eines stabilen Musterbildungszustandes entstehen. Da für die gewählten Parameter innerhalb der Rh/Pt -Strukturen keine O-Fronten auftraten, ist die zugehörige PEEM-Helligkeit dagegen konstant. Zur besseren Darstellung dieses Sachverhaltes ist in Abb. 4.10 eine PEEM-Bildsequenz der Messung aus Abb. 4.9 (mittig) dargestellt. Bild (i), daß den stabilen Endzustand des Systems darstellt, zeigt auf freiem Pt O-Zielscheibenmuster und in der TiO_2 -Streifen-

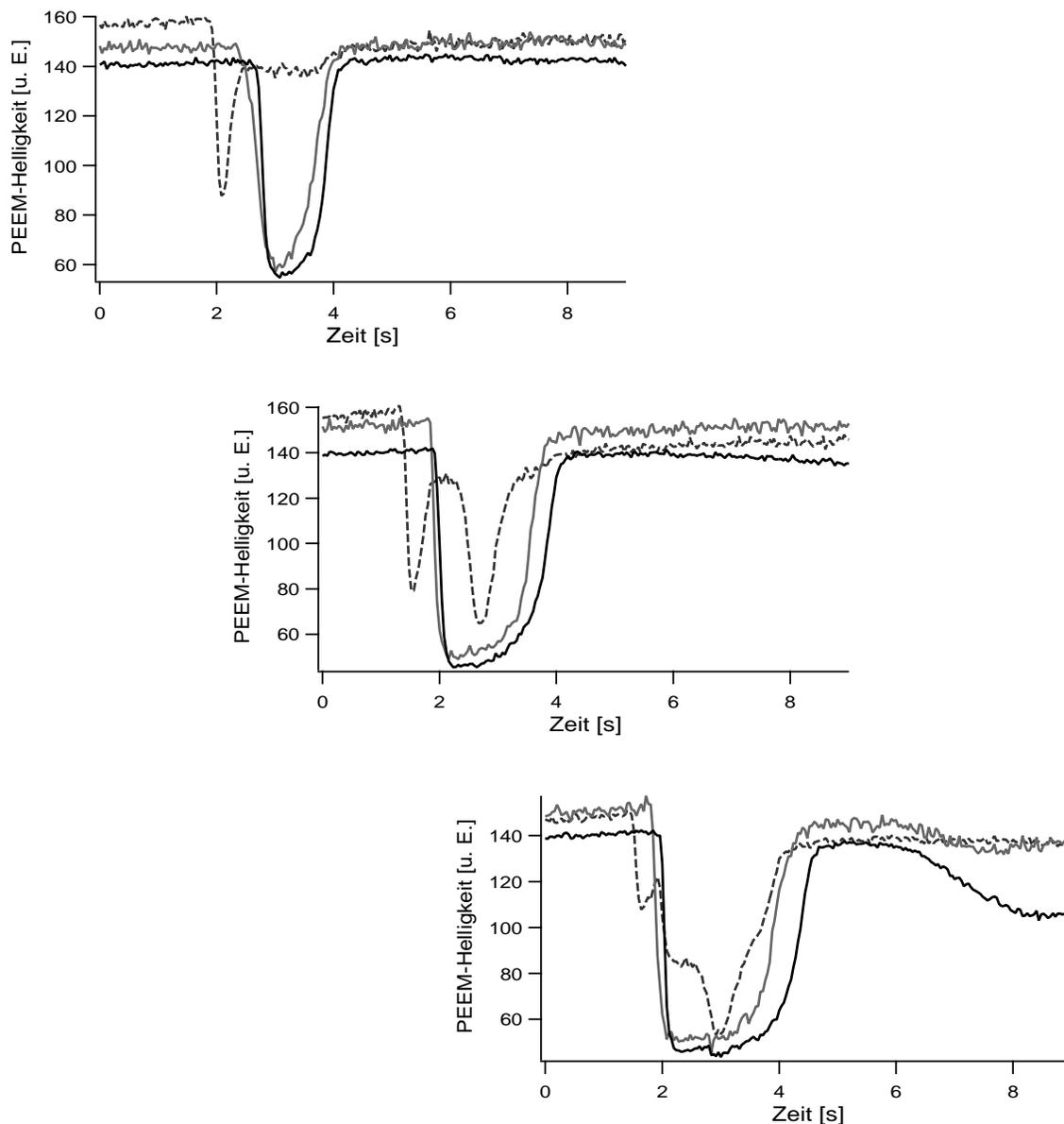


Abb. 4.9: PEEM-Helligkeitsverlauf freier Pt-Flächen (schwarze Linie), Pt-Flächen in einer TiO₂/Pt-Streifenstruktur (hellgraue Linie) und in der gleichen Rh/Pt-Struktur (gestrichelte, dunkelgraue Linie) nach Öffnung des O-Ventils (oben: $p_{\text{CO}} = 8,2 \times 10^{-5}$ mbar; mittig: $p_{\text{CO}} = 7,5 \times 10^{-5}$ mbar; unten: $p_{\text{CO}} = 7,2 \times 10^{-5}$ mbar). Die Streifenstrukturen bestehen aus abwechselnd $10 \mu\text{m}$ breiten Pt-Kanälen und $10 \mu\text{m}$ breiten TiO₂- bzw. Rh-Kanälen. ($p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 451$ K.)

struktur O-Pulse, jedoch keine stabilen O-Bereiche in der Rh/Pt-Struktur. Zusätzlich läßt sich in (h) erkennen, daß nach Rückkehr des Systems in einen hauptsächlich CO-bedeckten Zustand gerade von den Pt-Bereichen der Rh/Pt-Streifenstruktur einmalig O-Fronten ausgesandt werden.

4.2.2 Existenzbereiche der Musterbildung unter Rh-Einfluß

4.2.2.1 Rh-induzierte CO-Verschiebung der Grenzwerte für die Musterbildung

In vorangegangenen Abschnitt wurde der qualitative Einfluß aufgedampften Rhodiums auf die Nukleation von O- und CO-Fronten untersucht. Dabei ging es vor allem um die geometrische Lage der Nukleationszentren. In diesem Abschnitt geht es nun um eine Quantifizierung des Rh-Einflusses, und um die Untersuchung, inwiefern die spezielle geometrische Struktur der Rh-Bereiche Einfluß nimmt. Zum einen wurden Meßreihen an Rh/Pt-Streifenstrukturen durchgeführt, die neben dem Vergleich mit freiem Pt auch einen direkten Vergleich mit TiO₂/Pt-Strukturen zuließen. Außerdem wurde das Verhalten von Pt-Flächen in Rh/Pt-Quadrat- und Schachbrettstrukturen mit ausgedehnten Pt-Bereichen verglichen. Es wurde jeweils das Verhalten - ausgehend aus einem CO- (bzw. O-) bedeckten Zustand - auf eine Verringerung (bzw. Erhöhung) des CO-Partialdruckes untersucht. Dabei stand die Frage im Vordergrund, inwieweit quantitative Unterschiede im Übergang einer homogen bedeckten Oberfläche in einen musterbildenden Zustand existieren.

Abb. 4.11 zeigt einige PEEM-Bilder, die das typische Verhalten des Systems repräsentieren. Es ist deutlich zu sehen, daß für Parameterwerte, bei denen es zur Ausbildung einzelner O-Fronten auf freien Pt-Flächen kommt, diese innerhalb von Rh/Pt-Strukturen nicht stabil sind (a). Dies gilt sowohl für die Entstehung der O-Fronten innerhalb dieser Gebiete, als auch deren Ausbreitung. In den Rh/Pt-Strukturen beginnen sich O-Fronten erst bei deutlich geringeren CO-Partialdrücken auszubreiten (c).

Bei einer Erhöhung des CO-Partialdruckes, aus einem O-bedeckten Zustand heraus, kommt es zuerst an den Rh/Pt-Grenzen zu einer Aufhellung (d). Dort bilden sich CO-Bereiche, die jedoch nicht sehr weit auf die Pt-Flächen hinauslaufen. Stattdessen bilden sie nur einen wenige μm starken Kranz um die Rh-Kanäle herum, weiten sich bei Erhöhung des CO-Partialdruckes jedoch aus. Wenn die Bereiche eine Ausdehnung, senkrecht zu den Rh/Pt-Grenzflächen, von etwa 5 μm erreichen, kommt es zur Ausbildung von CO-Bereichen, die die gesamte Breite der Pt-Kanäle einnimmt. Zu diesem Zeitpunkt existieren auf Flächen ausgedehnten Platins noch keine stabilen CO-Bereiche oder -Fronten. Diese entstehen erst bei weiterer Erhöhung des CO-Partialdruckes (e). Innerhalb der TiO₂/Pt-Streifenstrukturen kommt es - verglichen mit ausgedehntem Pt - bei geringfügig kleineren CO-Partialdrücken zum Ausbilden der er-

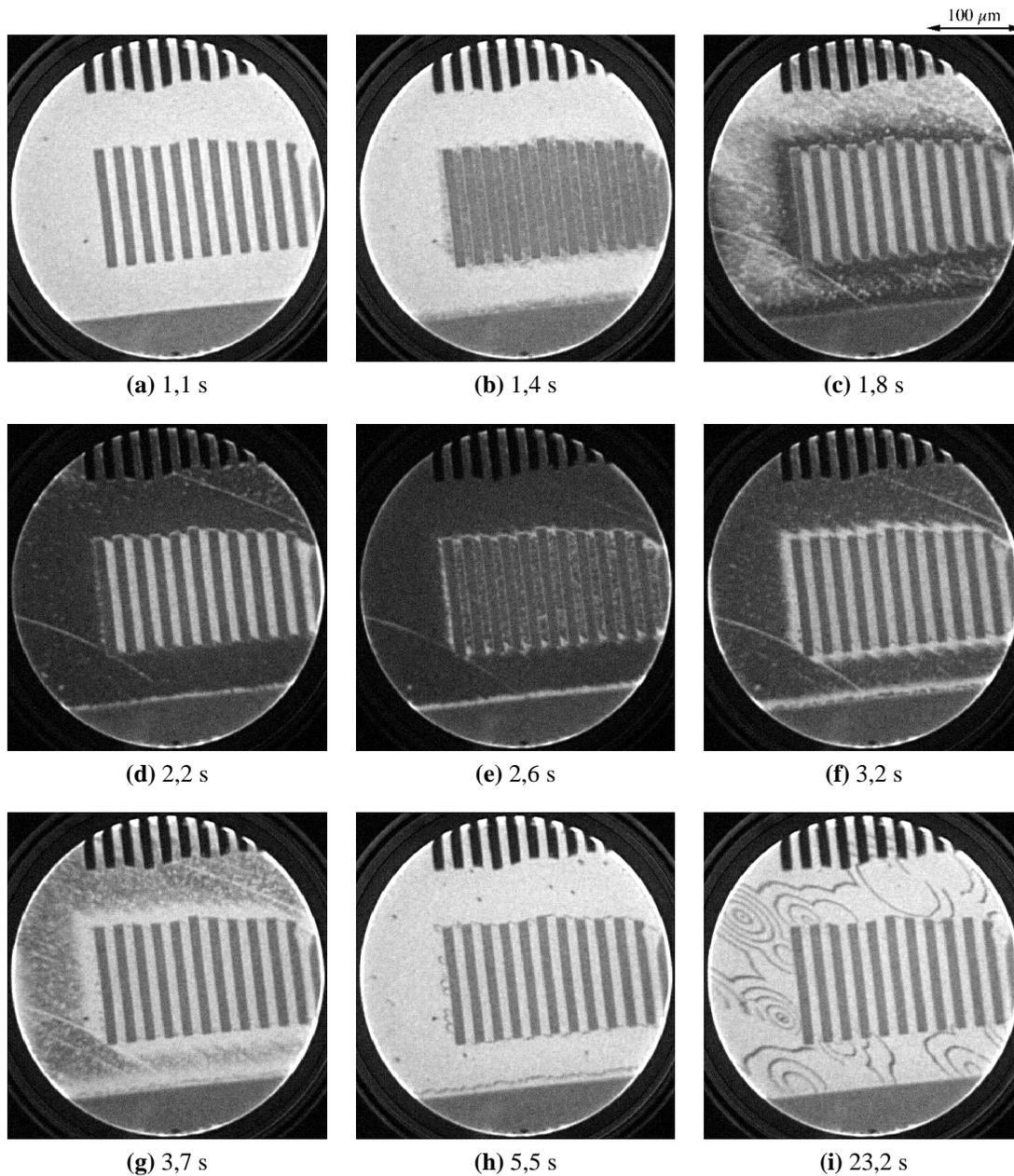


Abb. 4.10: PEEM-Bildsequenz der Messung aus Abb. 4.9 (mittig). Die obere Streifenstruktur stellt die TiO_2/Pt -Struktur, die untere die Rh/Pt -Struktur dar. Die Kanäle innerhalb der Streifenstruktur sind jeweils $10 \mu\text{m}$ breit. Diese Sequenz zeigt die Reaktion der Oberfläche auf ein Zuschalten des Sauerstoffgases. ($p_{\text{CO}} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $T = 451 \text{ K}$.)

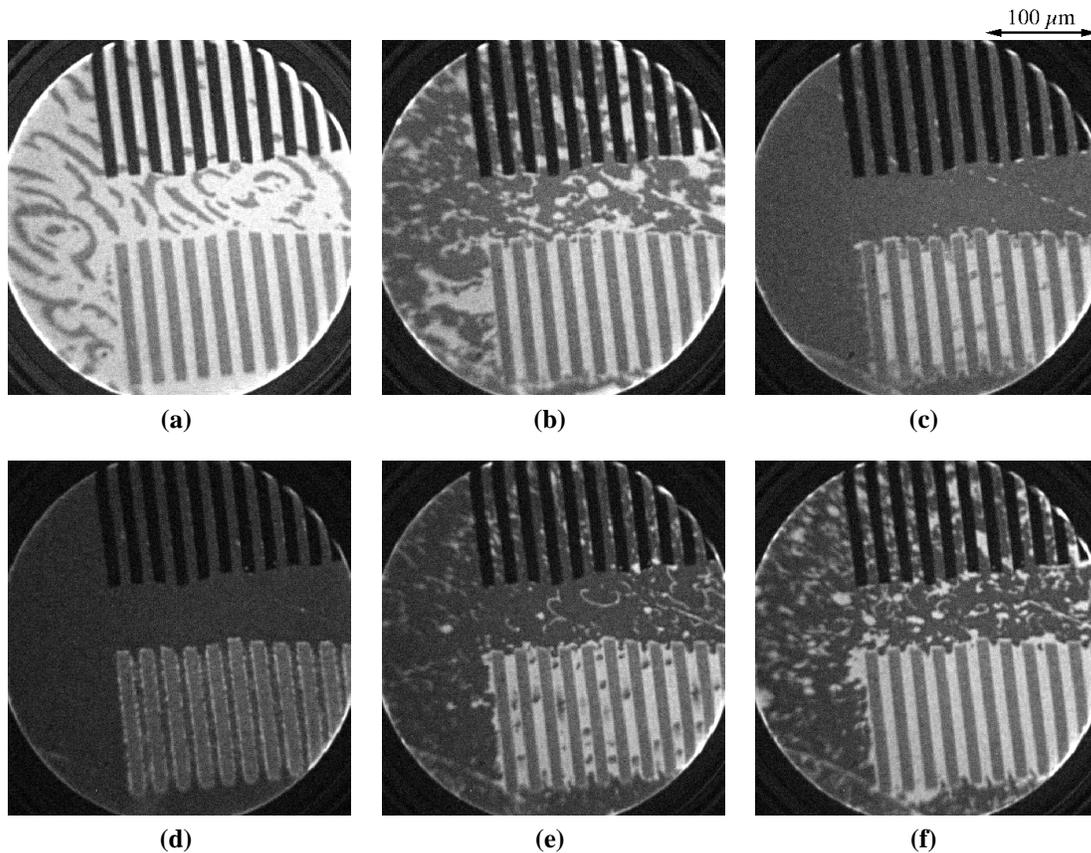


Abb. 4.11: PEEM-Beispiele für die Untersuchung der Einsatzpunkte der Ausbildung von O- und CO-Fronten in Abhängigkeit von der Umgebung des Platins. Die obere Reihe zeigt das Verhalten bei einer Verringerung des CO-Partialdruckes, die untere Reihe bei einer Erhöhung. Die Streifenstrukturen bestehen aus 10 μm Pt-Kanälen, die sich mit 10 μm breiten TiO_2 - (obere Bildhälften) bzw. Rh-Kanälen (untere Bildhälften) abwechseln. (obere Reihe: (a) $p_{\text{CO}} = 1,54 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; (b) $p_{\text{CO}} = 1,46 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; (c) $p_{\text{CO}} = 1,42 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; (a)-(c) $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $T = 528 \text{ K}$; untere Reihe: (d) $p_{\text{CO}} = 0,76 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; (e) $p_{\text{CO}} = 0,88 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; (f) $p_{\text{CO}} = 0,92 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; (d)-(f) $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, $T = 493 \text{ K}$.)

sten CO-Bereiche. Diese entstehen am Rand der Pt-Kanäle, und treten häufig an spezifischen Stellen auf, was den Schluß nahe legt, daß es sich hier um eine Nukleation an ausgeprägten Defekten handelt.

Das Verhalten der verschiedenen Gebiete bezüglich der Einsatzpunkte der Frontentstehung unterstützt die Vorstellung von CO-Molekülen, die von Rh-Flächen auf das Pt diffundieren. Bei einer Reduzierung des CO-Partialdruckes aus einem CO-bedeckten Zustand verhindern die zusätzlichen CO_{Rh} -Moleküle, daß sich O-Fronten in der Nähe von Rh-Strukturen bilden oder aber ausbreiten können. Um diese Unterdrückung zu überwinden, muß der CO-Partialdruck deutlich gesenkt werden. Bei einer Erhöhung von p_{CO} aus einem O-bedeck-

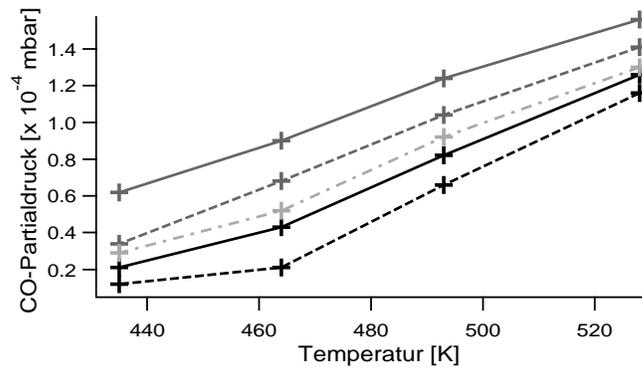


Abb. 4.12: Werte des CO-Partialdruckes beim Einsatz von O- und CO-Fronten für freie Pt-Flächen (durchgezogene Linien) und Pt-Kanäle in Rh/Pt-Streifenstruktur (gestrichelte Linien) (s. Abb. 4.11) für verschiedene Temperaturen. Die dunkelgrauen Linien markieren das Auftreten von O-Fronten auf einer hauptsächlich CO-bedeckten Oberfläche, die schwarzen Linien das Auftreten von CO-Fronten auf einer O-bedeckten Fläche. Die hellgraue, strichpunktierte Linie beschreibt den CO-Druck, ab dem bei einer Erhöhung desselben die Rh/Pt-Streifenstruktur komplett CO-vergiftet ist. ($p_{O_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar.)

ten Zustand tritt das gegenteilige Verhalten auf. Hier unterdrücken die Rh-Gebiete nicht die Entstehung von Fronten, sondern unterstützen sie. Durch das CO_{Rh} können sich am Rand der Rh/Pt-Strukturen schon eher CO-Bereiche ausbilden. Zu Beginn sind diese aber nicht stark genug, um sich auf die Pt-Flächen auszubreiten. Sie bedecken zwar die gesamten Grenzen zwischen Rh- und Pt-Gebieten, erstrecken sich aber senkrecht dazu nur wenige μm . Mit Zunahme des CO-Partialdruckes nimmt die Ausdehnung der CO-Bereiche senkrecht zu den Rh/Pt-Grenzen zu, bis auch auf freien Pt-Flächen CO-Bereiche entstehen, und nicht mehr zwischen CO-Bereichen unterschieden werden kann, die sich an Rh/Pt-Grenzen oder auf freiem Pt gebildet haben.

Durch Meßreihen bei verschiedenen Temperaturen ließ sich eine quantitative Auswertung bezüglich der Front-Einsatzpunkte durchführen. Dazu wurden jeweils die Einsatzpunkte der CO- und O-Frontbildung in Rh/Pt-Strukturen und in den übrigen Oberflächenbereichen bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 435 K und 528 K bestimmt. Die Werte sind in Abb. 4.12 dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Angaben für die TiO_2/Pt -Streifenstrukturen nicht mit angegeben. Im Falle der Entstehung von CO-Fronten lag der betreffende CO-Partialdruck für diese Strukturen um $0,02 - 0,04 \times 10^{-4}$ mbar niedriger als der Wert des ausgedehnten Platins, beim Auftreten von O-Fronten um $0,1 \times 10^{-4}$ mbar niedriger. In Abb. 4.12 sind zusätzlich zu den Einsatzpunkten für das Auftreten von O- und CO-Fronten auch die CO-Partialdrücke angegeben, bei denen die Pt-Flächen innerhalb der Rh/Pt-Struktur durch Erhöhen von p_{CO} vollständig in den CO-vergifteten Zustand überführt wurden.

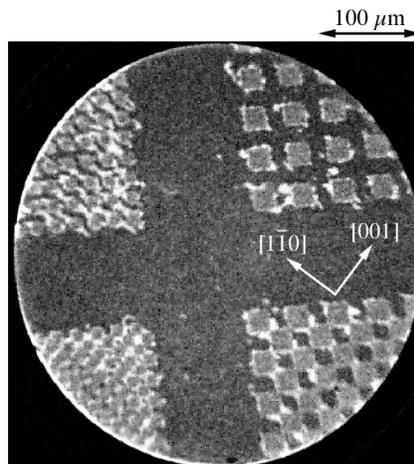


Abb. 4.13: PEEM-Bild der Ausbildung von CO-Bereichen in Abhängigkeit von der Rh/Pt-Struktur. Die Quadrate der groben Quadrat- und Schachbrettstrukturen besitzen eine Kantenlänge von $20\ \mu\text{m}$, bei den feineren Strukturen beträgt die Kantenlänge $10\ \mu\text{m}$. Auf den Flächen freien Platins sind bei diesen Parameterwerten nur sporadisch kleine CO-Bereiche zu sehen. ($p_{\text{CO}} = 1,3 \times 10^{-4}\ \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}\ \text{mbar}$; $T = 524\ \text{K}$.)

In der Abbildung ist deutlich zu sehen, daß der Existenzbereich von Fronten auf dem Pt - und damit der Existenzbereich der Musterbildung - durch das aufgebrauchte Rh zu kleineren CO-Partialdrücken verschoben wird. Eine Temperaturabhängigkeit ist dabei nicht zu beobachten. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die Druckunterschiede bei den Front-Einsatzpunkten für alle Temperaturen vergleichbar.

4.2.2.2 Einfluß der speziellen geometrischen Struktur

Um den Einfluß der speziellen Struktur bzw. der Größe der Strukturen auf das Auftreten von Fronten zu untersuchen, wurde die gleiche Messung bei $524\ \text{K}$ an Rh/Pt-Quadratstrukturen und -Schachbrettmustern unterschiedlicher Größe durchgeführt. Die relative CO-Bedeckung ist dabei von der Randlänge der Rh/Pt-Grenzen, nicht aber von der Geometrie der Strukturen abhängig. Da sich CO-Bereiche entlang von Strukturrändern ausbilden, führt eine Zunahme der Randlänge zu einer erhöhten CO-Bedeckung. Sehr deutlich ist dies zu sehen, wenn Quadratstrukturen unterschiedlicher Quadratgrößen, aber gleichen Rh/Pt-Flächenverhältnisses miteinander verglichen werden (s. Abb. 4.13). Bei gleichem Rh/Pt-Flächenverhältnis liegen kleine Quadrate, im Vergleich zu großen, enger beieinander. Dadurch kommt es schon bei kleineren CO-Partialdrücken zu einer Koaleszenz zwischen CO-Bereichen verschiedener Quadrate, und es können sich breitere, stabile CO-Bereiche ausbilden, die die einzelnen Quadrate miteinander verbinden.

Durch die speziellen Strukturen der Quadrate und die Anisotropie des Pt-Substrats sind die entstehenden CO-Bereiche stark anisotrop ausgerichtet. Durch die Substratanisotropie breiten sich CO-Gebiete in $[1\bar{1}0]$ -Richtung schneller und weiter aus als in $[001]$ -Richtung. Die Entstehung der CO-Gebiete an den Rh/Pt-Rändern ist dagegen nicht von der Ausrichtung der Ränder abhängig. (Für genauere Diskussionen des Anisotropieeinflusses s. Kap. 4.3 und 4.4.) Durch die verstärkte CO-Ausbreitung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung kommt es früher zur Koaleszenz zwischen CO-Bereichen verschiedener Quadrate, und es bilden sich "CO-Fäden", die durch die Rh-Quadrate zusammengehalten werden. So ließe sich möglicherweise durch die Wahl sehr kleiner Rh-Inhomogenitäten entlang von definierten Linien ein Bedeckungsmuster erzeugen, in dem sich Streifen O-bedeckter und CO-bedeckter Pt-Flächen mit fest vorgeschriebener Periodizität abwechseln. Auch in Schachbrettmustern tritt dieser Effekt auf, da sich hier die Rh-Quadrate per Definition sehr nahe kommen. Dadurch können sich an den Berührungspunkten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung sofort CO-Bereiche zweier benachbarter Rh-Quadrate miteinander verbinden.

Für den Fall der Entstehung bzw. Ausbreitung von O-Fronten ist weniger der Einfluß der Rh/Pt-Randlängen, als vielmehr die Fläche der Pt-Bereiche innerhalb der Rh/Pt-Strukturen ausschlaggebend. Durch die Wahl der Reaktionsparameter läßt sich erreichen, daß nur auf freiem Platin O-Fronten existieren. Pt-Flächen innerhalb der Quadrat- und Schachbrettstrukturen sind dagegen vollständig CO-bedeckt (s. Abb. 4.14 a). Bei Verringerung bilden sich zuerst O-Bereiche in den großen Quadratstrukturen aus (b). Da die Pt-Flächen in diesen Strukturen die größten Ausdehnungen besitzen, ist der Einfluß der CO_{Rh} -Moleküle relativ klein. In der groben Schachbrettstruktur treten bei diesen Parametern O-Bereiche nur in den Pt-Quadraten auf, die mit dem freien Pt verbunden sind. Innerhalb der Struktur sind die Pt-Flächen noch CO-bedeckt. Dies liegt an zwei Gründen: Zum einen ist die gesamte Pt-Fläche in der Schachbrettstruktur kleiner als in der Quadratstruktur, und zum anderen sind die Pt-Flächen mehr oder weniger voneinander räumlich getrennt. Da sich die O-Bereiche bei diesen Parameterwerten hauptsächlich von den freien Pt-Flächen in die Rh/Pt-Strukturen ausbreiten, anstatt sich innerhalb der Rh/Pt-Strukturen zu bilden, spielt dieser zweite Grund eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Um auch innerhalb der groben Schachbrettstruktur O-Fronten zu erhalten, muß der CO-Partialdruck gesenkt werden (c).

Das gleiche Verhalten läßt sich in den kleineren Strukturen erkennen. Die ersten O-Bereiche innerhalb dieser Strukturen entstehen jedoch erst, wenn der CO-Partialdruck noch weiter gesenkt wird. Auch hier entstehen O-Fronten zuerst in der Quadratstruktur, bevor sie sich in der Schachbrettstruktur bei weiterer Absenkung von p_{CO} ausbilden.

Bei dem Vergleich zwischen der groben Schachbrettstruktur (rechte untere Struktur) und der feinen Quadratstruktur (linke obere Struktur) läßt sich erkennen, daß die Größe der Pt-Fläche

nicht allein ausschlaggebend für das Auftreten von O-Bereichen ist. Obwohl die Pt-Flächen innerhalb der Quadratstruktur größer als bei dem Schachbrettmuster sind, kommt es bei letzterem zuerst zur Ausbildung von O-Fronten. Auf die Länge der Rh/Pt-Grenzen kann dieses Verhalten ebenfalls nicht zurückgeführt werden, da beide Strukturen die gleichen Längenwerte aufweisen. Der ausschlaggebende Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt möglicherweise in der Größe der zur Verfügung stehenden freien, ungestörten Pt-Fläche. Dabei ist der

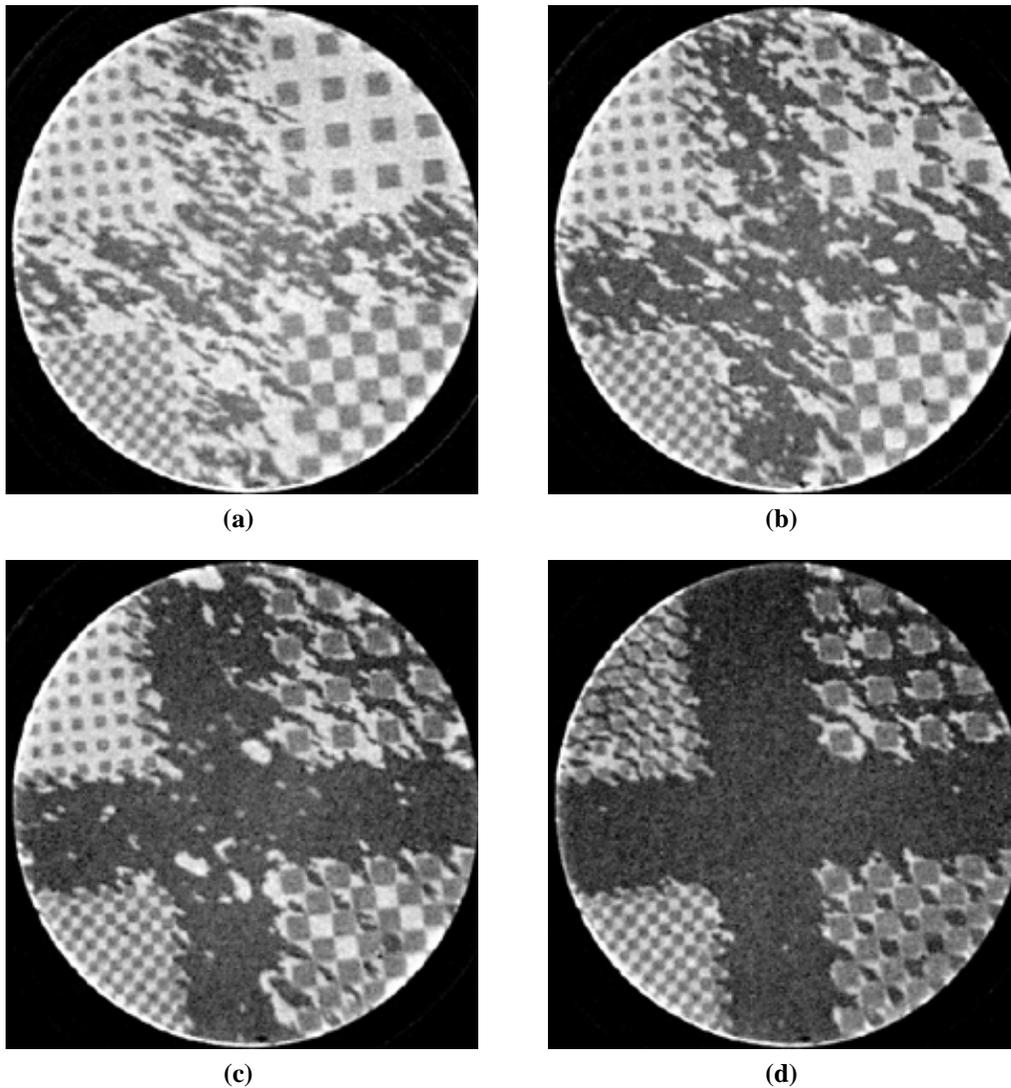


Abb. 4.14: Die PEEM-Bilder zeigen die Existenz von O-Fronten innerhalb verschiedener Rh/Pt-Strukturen in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes: (a) $p_{\text{CO}} = 1,32 \times 10^{-4}$ mbar; (b) $p_{\text{CO}} = 1,28 \times 10^{-4}$ mbar; (c) $p_{\text{CO}} = 1,26 \times 10^{-4}$ mbar; (d) $p_{\text{CO}} = 1,24 \times 10^{-4}$ mbar. Die Abmessungen der Strukturen, der Maßstab der Bilder und die Ausrichtung bzgl. der kristallographischen Achsen ist identisch mit Abb. 4.13. ($p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 524$ K.)

minimale Abstand zwischen einem freien Pt-Element und dem nächsten Rh/Pt-Randelement der größten auffindbaren Pt-Fläche innerhalb der Strukturen ein Maß für die Größe der angesprochenen Fläche. Für die vier diskutierten Rh/Pt-Strukturen gilt in diesem Fall:

	Quadrat		Schachbrett	
	Abstand	rel. Pt-Fläche	Abstand	rel. Pt-Fläche
$20 \times 20 \mu\text{m}^2$	$14 \mu\text{m}$	12/16	$10 \mu\text{m}$	8/16
$10 \times 10 \mu\text{m}^2$	$7 \mu\text{m}$	3/4	$5 \mu\text{m}$	2/4

Zusätzlich zu den Werten der Abstände ist auch das Verhältnis zwischen der Pt-Fläche und der Rh/Pt-Gesamtfläche der untersuchten Strukturen angegeben. (Um die Größenunterschiede zwischen den Strukturen aufrecht zu erhalten, sind die Verhältnisse maßstabsgetreu dargestellt.) Die grobe Quadratstruktur besitzt den größten minimalen Abstand zwischen einem Pt-Flächenelement und der Rh/Pt-Grenze. Die nächstfolgende Struktur stellt das grobe Schachbrettmuster dar, gefolgt von der feinen Quadratstruktur und dem feinen Schachbrettmuster. Ausgehend von den minimalen Abständen zwischen einem Element der Pt-Fläche und den Rh/Pt-Rändern, ergibt sich die richtige Reihenfolge für die Ausbreitung von O-Fronten in den verschiedenen Strukturen. Zuerst können O-Bereiche in der groben Quadratstruktur existieren, gefolgt von dem groben Schachbrettmuster, der feinen Quadratstruktur und dem feinen Schachbrettmuster.

Inwieweit der Existenzbereich von O-Fronten innerhalb der Rh/Pt-Strukturen nur von dem oben definierten Abstand abhängt, ließ sich experimentell nicht auflösen. Die Größen der aufgedampften Strukturen ließen keinen Vergleich zwischen zwei Strukturen mit gleichem minimalen Abstand, aber verschieden großen Pt-Gesamtflächen zu. Möglich wäre dies bei dem Vergleich zwischen einer Quadratstruktur mit $10 \mu\text{m}$ Kantenlänge und einem Schachbrettmuster mit $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ Quadratelementen.

Eine quantitative Analyse der CO-Partialdrücke bei Einsetzen von O-Fronten in Abhängigkeit von den Rh/Pt-Strukturparametern war aufgrund der geringen experimentellen Unterschiede in p_{CO} nicht möglich. Die in Abb. 4.15 dargestellten Werte lassen keine Rückschlüsse zu, ob nur der minimale Pt-Rh Abstand ausschlaggebend ist, oder inwiefern auch die so nicht berücksichtigten horizontalen und vertikalen Flächen zwischen den Quadraten einer Quadratstruktur das Verhalten beeinflussen. Um diese Frage beantworten zu können, bieten sich erneut theoretische Simulationen an.

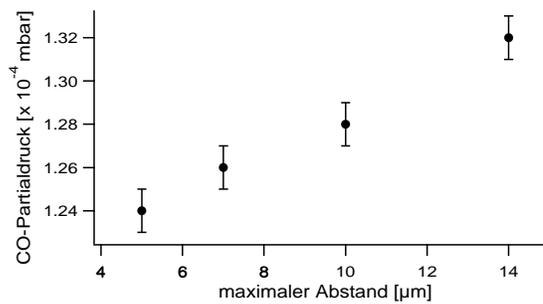


Abb. 4.15: Darstellung der CO-Partialdruckwerte für die Quadrat- bzw. Schachbrettstrukturen aus obiger Tabelle, bevor es zur Ausbildung von O-Fronten innerhalb der Strukturen kam. Der Einsatzpunkt für die Existenz von O-Fronten sinkt - bei einer Verringerung von p_{CO} - proportional mit dem Wert für den minimalen Abstand zwischen freiem Pt-Element und Rh/Pt-Grenze.

4.2.3 Einfluß des Rhodiums auf die O-Pulsform

4.2.3.1 Pulsformen

Experimentelle Ergebnisse

Bisher wurde bei der Untersuchung des Einflusses aufgedampften Rhodiums vor allem auf die Frontnukleation und die auftretenden Reaktionsmuster geachtet. In diesem Kapitel soll nun der Rh-Einfluß auf einzelne Fronten diskutiert werden. Dabei geht es um die Frage, inwieweit Rh die Form von O-Pulsen auf Pt-Flächen beeinflusst. Um einen Einfluß der speziellen Strukturform ausschließen zu können, wurden diese Untersuchungen an Rh/Pt- bzw. TiO_2 /Pt-Streifenstrukturen verschiedener Breite vorgenommen. In Abb. 4.16 ist der Fall eines O-Pulses in einem Pt-Kanal gezeigt, der von TiO_2 umgeben ist. In Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß TiO_2 katalytisch inaktiv ist, zeigen die Messungen "no flux"-Verhalten: Der Puls besitzt eine rechteckige Form, Front- und Rückseiten der Pulse sind senkrecht zu den TiO_2 /Pt-Grenzen ausgerichtet. Dieses Verhalten konnte auch theoretisch unter der Annahme simuliert werden, daß es zu keinem Teilchenaustausch zwischen TiO_2 - und Pt-Flächen kommt (*no-flux boundaries*) [129].

Sind die Pt-Kanäle dagegen von Rh umgeben, verändern die O-Pulse ihre Form [130]. Die Front der Pulse bleibt annähernd gerade, wobei an den Außenseiten eine geringe Einkrümmung zu erkennen ist. Die Rückseite wird dagegen, ausgehend von den Rh/Pt-Grenzen, immer weiter eingeschnürt. Dadurch erhalten die O-Pulse eine dreieckige Form (s. Abb. 4.17 links). Diese Ergebnisse lassen sich auch mit ähnlichen Untersuchungen an Pt-Kanälen vergleichen, die mit Pd, einem weiteren katalytisch aktiven Metall, umgeben sind [106]. In diesem Fall trat die Einschnürung der O-Pulse noch stärker auf, was zu einer ovalen bis hin

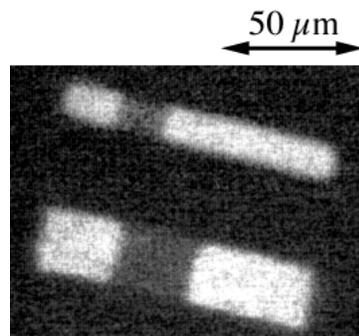


Abb. 4.16: O-Pulse in 100 μm langen Pt-Kanälen, die von TiO_2 umgeben sind. Beide zeigen eine rechteckige Pulsform. Der obere Pt-Kanal ist 10 μm , der untere 20 μm breit. ($p_{\text{CO}} = 4,1 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 390 \text{ K.}$)

zu kreisförmigen Pulsformen führte (s. Abb. 4.17 rechts). Genauso wie im Falle aufgedampften Rodiums wurden bei den Pd/Pt-Proben die PEEM-Helligkeiten der beiden Metalle unter verschiedenen Bedingungen analysiert. Dabei zeigt sich, daß auch die aufgedampften Pd-Flächen unter Parameterbedingungen, bei denen Pt Reaktionsmuster zeigt, die gleichen Helligkeiten aufweisen, wie in einem CO-vergifteten Zustand (s. Tab. 4.2). Genauso wie Rh scheint Pd unter "Reaktionsmusterbedingungen" CO-bedeckt zu sein. Dementsprechend wäre auch hier eine CO-Diffusion vom Pd auf das Pt denkbar.

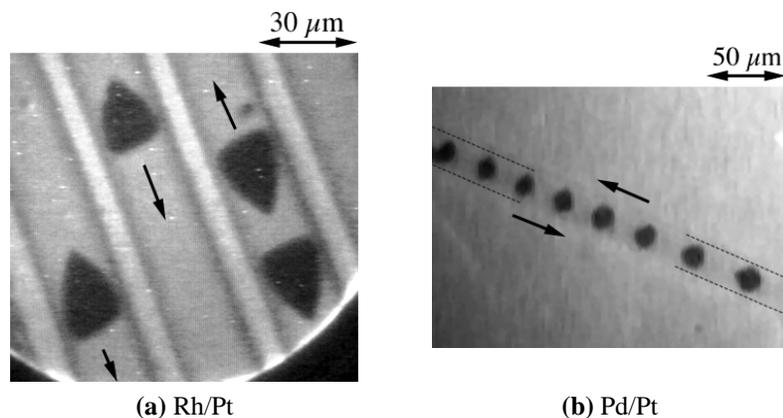


Abb. 4.17: (a) O-Pulse in einer Rh/Pt-Streifenstruktur. Letztere besteht aus 20 μm breiten Pt-Kanälen, die durch 10 μm breite Rh-Kanäle voneinander getrennt sind. Die O-Pulse besitzen gerade Fronten, die Rückseiten laufen jedoch spitz zu (die Pfeile markieren die Bewegungsrichtung der einzelnen Pulse). ($p_{\text{CO}} = 3,2 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 440 \text{ K.}$)

(b) O-Pulse in einem 20 μm breiten Pt-Kanal, der von Pd umgeben ist. Die Pulse gehören zu zwei Pulsfamilien, die aufeinander zulaufen (die Bewegungsrichtungen der Pulse sind durch zwei Pfeile angedeutet). Die gestrichelten Linien skizzieren den Verlauf des Pt-Kanals. ($p_{\text{CO}} = 3,8 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 425 \text{ K.}$)

Das Auftreten dreieckiger Pulse ließe sich unter Annahme der Diffusion von CO_{Rh} wie folgt erklären: Auf einer CO-bedeckten Fläche wird zusätzliches CO_{Rh} keine gravierenden Veränderungen hervorrufen. Je nach den chemischen Potentialen der Rh- und Pt-Flächen wird in diesem Fall entweder gar kein CO auf das Pt diffundieren, oder es wird die Bedeckung mit CO etwas weiter erhöhen. Ein O-Puls innerhalb des Pt-Kanals bedeutet aber eine drastische Änderung der Bedeckung. Dadurch tritt an der Rh/Pt-Grenze ein großer Gradient in den Oberflächenbedeckungen auf. CO_{Rh} wird auf die Pt-Fläche diffundieren und den dort befindlichen Sauerstoff über die CO_2 -Reaktion entfernen. Durch nachfolgende CO_{Rh} -Moleküle wird - ausgehend von den Rh/Pt-Rändern - immer mehr O abreagiert. Die Eigenbewegung der O-Pulse sorgt dabei für die Ausbildung der dreieckigen Form. An den Stellen, an denen die Front der O-Pulse vorbeiläuft, konnte noch nicht so viel CO_{Rh} auf das Pt diffundieren. Dementsprechend berühren hier die O-Pulse noch die Rh/Pt-Ränder. Je mehr Zeit vergangen ist, seit eine Pulsfront eine Stelle passiert hat, umso mehr CO_{Rh} konnte auf das Pt diffundieren und Teile des O-Pulses auflösen. Die Rückseite des O-Pulses wird so immer weiter eingeschnürt, bis sich der Pt-Kanal über seine gesamte Breite wieder im CO-bedeckten Zustand befindet. Die geringe Krümmung der Pulsfront resultiert möglicherweise aus dem schmalen Bereich vor einer Reaktionsfront, in dem die Oberfläche fast unbedeckt ist [131]. Da in diesem Bereich die CO-Bedeckung ebenfalls verringert ist, kann CO_{Rh} auf das Pt diffundieren und einen Teil des heranlaufenden O-Pulses abreagieren. Der Bereich geringerer Bedeckungen vor einer Front ist jedoch nur sehr schmal, deshalb können zum einen keine großen Mengen an CO_{Rh} auf das Pt gelangen, zum anderen können diese Moleküle sich nicht besonders weit auf den Pt-Kanal ausbreiten, bevor die O-Front sie erreicht. So kommt es nur zu einer geringen Krümmung der Front in der Nähe der Rh/Pt-Grenzen.

	Pt	Pd
saubere Oberfläche	140	213
CO-bedeckte OF	89	53
O-bedeckte OF	36	88
Pt-Musterbildung	O: 34 CO: 53	52

Tab. 4.2: Vergleich der PEEM-Helligkeiten von Pt- und Pd-Flächen für verschiedene Bedeckungszustände. Im Fall der Musterbildung auf Pt-Flächen zeigen Pd-Flächen die gleichen Helligkeitswerte, wie bei einer vollständig CO-vergifteten Oberfläche.

Innerhalb dieser Vorstellung läßt sich auch die O-Pulsform in Pd/Pt-Kanälen erklären. Erhöht sich die CO-Diffusion von dem aufgedampften Metall auf das Pt, so verstärkt sich das Auflösen der O-Gebiete. Die schnellere Einschnürung der Pulsrückseiten würde in immer stumpferen Formen der Rückseiten resultieren. Ist die Diffusion von dem aufgebracht Metall so groß, daß sofort bei dem Kontakt mit einem O-Bereich auf der Pt-Fläche der

Auflösungsprozeß beginnt (und durch die höheren Potentialgradienten schneller vorangeht), so wären halbrunde Pulsrückseiten denkbar. Durch die stärkere Diffusion sollte auch der Einfluß auf die Pulsfronten größer sein. Zu Beginn würde sich nur die Krümmung der Fronten verstärken, bei noch stärkerem Einfluß sollte sich der O-Puls gänzlich vom Rand lösen. Die Anzahl der CO-Moleküle, die in dem voranlaufenden Bereich geringer Bedeckung auf das Pt diffundieren können, wäre dann so hoch, daß es ausreicht, alle O-Atome an den Kanalrändern per CO₂-Reaktion zu entfernen.

Simulationen

Um diesen Erklärungsansatz zu überprüfen, wurden im Laufe dieser Arbeit theoretische Simulationen mit Hilfe des "virtuellen Labors" durchgeführt. Dieses Simulationsprogramm wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Mikhailov entwickelt und beruht auf dem 3-Variablen-Modell der CO-Oxidation (s. Kap. 2.4.2) [82, 83, 85]. Um die auftretenden O-Pulsformen simulieren zu können, muß der Einfluß der aufgedampften Mikrostrukturen mit einbezogen werden. Im Prinzip stellt dies ein Problem zweier gekoppelter Reaktionsbereiche dar. Es läßt sich jedoch auf ein Problem eines einzelnen Reaktionsbereiches mit speziellen Randbedingungen reduzieren, da die Flächen der aufgedampften Metalle räumlich konstante PEEM-Helligkeiten aufweisen. Dementsprechend sollten die aufgedampften Metalle gleichmäßig mit CO bedeckt sein. Um die Vorstellung der zusätzlich von den Seiten in den Pt-Kanal diffundierenden CO-Moleküle zu überprüfen, und die Simulationen möglichst einfach zu halten, wurde in den Simulationen einfach die CO-Adsorptionsrate am Kanalrand erhöht. Abb. 4.18 zeigt drei Simulationen der CO-Bedeckung, in denen die CO-Adsorptionsrate unterschiedlich gewählt wurde. Genauso wie in den PEEM-Messungen erscheinen auch hier Stellen mit hoher CO-Bedeckung hell, Orte mit niedriger Bedeckung dunkel. Für alle drei Fälle wurden in x-Richtung periodische, in y-Richtung "no-flux" Randbedingungen eingestellt. Durch die periodischen Randbedingungen konnten ausgedehnte Pt-Kanäle simuliert werden, in denen sich einzelne O-Pulse ungestört ausbreiten. Die einfache Einstellung von no-flux Bedingungen senkrecht zur Ausrichtung der Kanäle simulieren eine Umrandung der Pt-Kanäle durch TiO₂. Für die Simulierung der aktiven Metalle Rh und Pd wurden die Simulationen in y-Richtung erweitert. Bei einer Pt-Kanalbreite von 20 Schritten wurden jeweils an der Ober- und Unterseite der Kanäle 4 Schritt breite Streifen mit erhöhter CO-Adsorptionsrate eingefügt (s. Abb. 4.18 unten); im Falle der Rh-Simulierung um 10%, für die Pd-Strukturen um 25%. Bei "no-flux"-Randbedingungen ohne Veränderung der CO-Adsorption zeigt der simulierte O-Puls eine rechteckige Form. Wird nun die CO-Adsorptionsrate um 10% am Rand erhöht, verjüngt sich die Rückseite des Pulses. Bei weiterer Erhöhung auf 25% zeigt der Puls durch die weitere Verjüngung eine ovale Pulsform. Durch die deutliche Ähnlichkeit zu

den experimentellen Messungen unterstützen diese einfachen Simulationen die Vorstellung, daß CO-Moleküle von den aufgedampften Metallen auf das Pt diffundieren und dort an der Reaktion teilnehmen.



Abb. 4.18: Simulationen von O-Pulsen in einem Pt-Kanal. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des 3-Variablen-Modells durchgeführt. Für alle drei Simulationen wurden in x-Richtung periodische Randbedingungen eingesetzt, um einen ausgedehnten Pt-Kanal zu simulieren. Um TiO_2/Pt -Strukturen zu simulieren, wurde für die obere Simulation in y-Richtung eine "no-flux"-Randbedingung ohne weitere Veränderung der Simulationskoeffizienten gewählt. In den beiden anderen Fällen wurde die CO-Adsorptionsrate gegenüber dem übrigen Kanal erhöht (links: 10%; rechts: 25%). So sollte der Fall simuliert werden, daß der Rand als CO-Quelle dient. Deutlich ist eine Einschnürung der Pulsrückseite zu sehen, die mit höherer CO-Adsorptionsrate zunimmt. (Größe des Simulationsbereiches: (oben) 300×20 , (unten) 300×28 .)

Während des weiteren Verlaufes dieser Arbeit wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kevrekidis mit Hilfe des 2-Variablen-Modells ausführlichere Simulationen durchgeführt. Es sollte erneut die Frage gelöst werden, ob zusätzliche CO-Moleküle von den Kanalrändern die O-Pulsform in Übereinstimmung mit den Messungen beeinflussen können. Durch die einfache Erhöhung der CO-Adsorptionsrate lassen sich die auftretenden Effekte an den Grenzen zwischen Pt und Rh (bzw. Pd) nicht korrekt beschreiben. Bei dem zugrundeliegenden Modell, in dem zur Beschreibung beider Oberflächenbereiche die selben Gleichungen verwendet werden, werden sich die Adsorbatbedeckungen auch senkrecht zu den Strukturgrenzen nur stetig verändern. Dies ist jedoch eine Einschränkung, die in der Realität nicht auftreten muß. Es ist durchaus denkbar, daß sich die Bedeckungen auch im Gleichgewichtszustand am Übergang vom Pt zum aufgedampften Metall sprunghaft ändern. Um die Simulationen diesem Umstand anzupassen, wurde nicht die Stetigkeit der Adsorbatbedeckungen, sondern der chemischen Potentiale der Adsorbate als Nebenbedingungen implementiert.

Für eine exakte Simulation sollten die auftretenden Gleichungen sowohl für das Pt als auch die aufgedampften Metalle unter Einbeziehung des CO-Flusses über die Strukturgrenze hinweg und den vollen nichtlinearen Beschreibungen der chemischen Potentiale gelöst werden. Da es jedoch hauptsächlich um eine qualitative Simulation der experimentellen Ergebnisse

ging, wurde der Ausdruck für das chemische Potential linearisiert:

$$\hat{n} \cdot \frac{\partial u}{\partial \hat{y}} = -k(u - d). \quad (4.1)$$

Dabei stellt y die Richtung senkrecht zum Kanal dar. Die Größe u ist mit dem chemischen Potential des Platins, die Größe d mit dem chemischen Potential des aufgedampften Metalls gekoppelt [132–134]. Aufgrund der PEEM-Messungen wurde auf dem Rh und Pd eine vollständige Bedeckung mit CO angesetzt. Dadurch war es möglich, den Einfluß des aufgedampften Metalls nur durch Randbedingungen an der Ober- und Unterseite des Pt-Kanals zu simulieren. Dabei stellen die Randbedingungen eine Kombination aus der Konzentration der diffundierenden Spezies und ihrem Fluß senkrecht zur Randausrichtung dar. Durch die Linearisierung der chemischen Potentiale läßt sich der Massentransportkoeffizient k als Konstante angeben. Er beschreibt den Teilchenfluß über die Strukturgrenze hinweg und dient als Simulationsparameter. Um ausgedehnte Pt-Kanäle in Ausbreitungsrichtung der O-Pulse simulieren zu können, wurden auch hier in x -Richtung periodische Randbedingungen angesetzt.

Abb 4.19 zeigt die Ergebnisse der Simulationen für unterschiedlich intensive CO-Flüsse über die Strukturgrenze hinweg. Auch hier lassen sich die drei Pulsformen der experimentellen Messungen reproduzieren. Ist $k = 0$, findet also kein Teilchenfluß über den Rand der Pt-Fläche statt, bildet sich wie im Falle des TiO₂/Pt-Kanals ein rechteckiger O-Puls aus. Für einen Transportkoeffizienten > 0 kommt es zu Pulsformänderungen, wie sie auch in den Messungen auftreten. Dabei läßt sich die Veränderung von einem dreieckigen zu einem ovalen O-Puls bei gleichem Transportkoeffizienten durch eine Veränderung des chemischen Potentials für das aufgedampfte Metall hervorrufen.

Reaktion auf Parameter- und Strukturveränderungen

Bei einer Veränderung der Reaktionsparameter verhalten sich die dreieckigen O-Pulse in Rh/Pt-Streifenstrukturen genauso, wie O-Bereiche auf ausgedehnten Pt-Flächen [135]. Es kommt auch hier bei Erhöhung der Temperatur zu einer Zunahme der Geschwindigkeit. Mit steigendem CO-Partialdruck nehmen die Geschwindigkeit und die Länge der Pulse dagegen ab (s. Abb. 4.20).

In den Meßreihen, die dem unteren Diagramm zu Grunde liegen, wurde zusätzlich versucht, den Einfluß der Pt-Kanalbreite auf die Ausdehnung der Pulse entlang der Kanalachsen zu untersuchen. Dazu wurden O-Pulse innerhalb 10 μm breiten Pt-Kanälen, mit denen in 20 μm breiten Kanälen verglichen. Die Ergebnisse zeigen jedoch keine gravierenden Unterschiede. Für die drei Meßreihen mit den niedrigsten Temperaturen ist noch eine geringfügig erhöhte Länge der O-Pulse in den breiten Kanälen auszumachen. Im Falle der anderen beiden Meß-

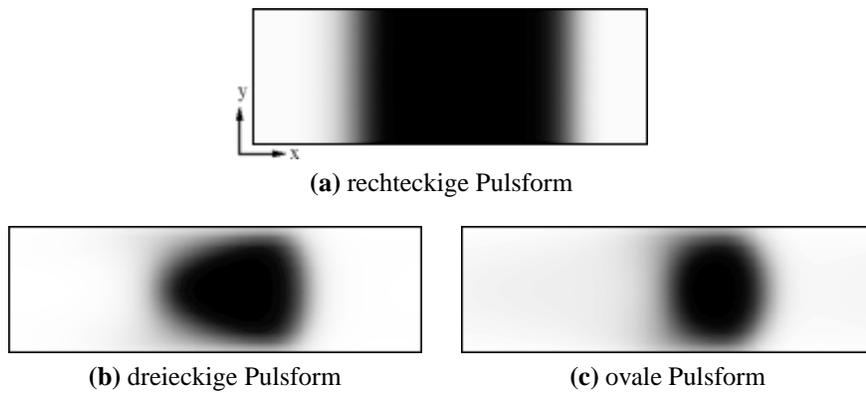


Abb. 4.19: Simulationen von O-Pulsen in einem Pt-Kanal innerhalb des 2-Variablen-Modells. Es ist jeweils der Verlauf der Variable u dargestellt. Helle Bereiche besitzen dabei eine hohe CO-, dunkle Bereiche eine hohe O-Konzentration. (Simulationsparameter: (a) $k = 0$; (b) $k = 1.8148$, $d = 0$; (c) $k = 1.8148$, $d = -0.1693$; (a)-(c) $a = 0.84$, $b = -0.0509$, $\varepsilon = 0.0784$.)

reihen zeigen die Pulslängen dagegen keine Unterschiede. Bei der Analyse der O-Pulslängen wurden nur Pulse ausgewertet, die sich frei ausbreiten konnten. Pulse, die nach kurzer Zeit mit einem entgegenkommenden Puls kollidierten, oder Pulse, die in kurzem Abstand einem weiteren Puls folgten, wurden nicht mit einbezogen (s. nächsten Abschnitt).

4.2.3.2 Pulswechselwirkungen

Im obigen Abschnitt wurde nur die Form einzelner, singulärer Pulse diskutiert. Bei der Untersuchung von O-Pulsen in Pt-Kanälen ist das Auftreten singulärer Pulse jedoch selten. Viel häufiger kommt es zur Ausbildung von "Pulsfamilien" oder Wellenzüge. Diese entstehen vor allem dadurch, daß sich an Oberflächendefekten in regelmäßigen Abständen Pulse bilden. Auf ausgedehnten Pt-Flächen würden sich in diesen Fällen Zielscheiben- oder Spiralmuster ausbilden [136]. Durch die Einschränkung der Pt-Flächen auf einen dünnen, fast eindimensionalen Kanal können sich dagegen bei einem Nukleationsprozeß an einem Defekt nur zwei Pulse ausbilden, die sich anschließend in entgegengesetzter Richtung entlang des Kanals ausbreiten. Nach einer Refraktärphase, die durch die Umorientierung der Oberflächenrekonstruktion auftritt (s. Kap. 2.4.3), kann an diesem Defekt erneut ein Pulspaar auftreten. Wiederholt sich dieser Vorgang, bildet sich eine Kette von einzelnen Pulsen innerhalb des Kanals. Ein Beispiel der Entstehung solcher Pulsfamilien ist in Abb. 4.21 anhand einer PEEM-Bildsequenz einer Rh/Pt-Streifenstruktur gezeigt. Nach Einstellen der Reaktionsparameter entstehen an den Kanalenden der Struktur O-Pulse, die sich entlang des Kanals ausbreiten. Durch weitere Pulsnukleationen bilden sich gleichmäßige Aneinanderreihungen von O-Pulsen. Dabei zeigen alle

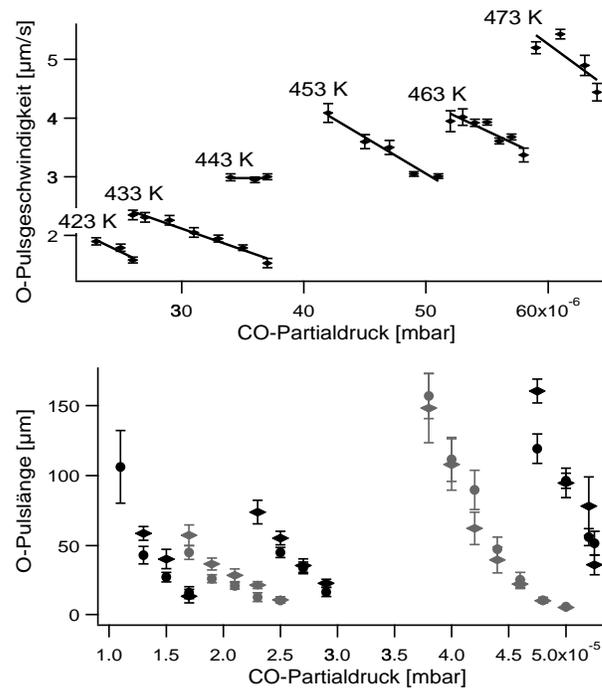


Abb. 4.20: Im oberen Diagramm ist die Geschwindigkeit der O-Pulse in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes und der Temperatur für $10 \mu\text{m}$ breite Pt-Kanäle angegeben. Das untere Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Pulslänge von diesen Parametern. Daten, die in diesem Diagramm als Punkte dargestellt sind, wurden in $10 \mu\text{m}$ breiten, quergelegte Rhomben in $20 \mu\text{m}$ breiten Pt-Kanälen gemessen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in dem unteren Diagramm keine Temperaturangaben angegeben. Die Temperatur der Meßreihen wurde jeweils um 15 K schrittweise erhöht (zwischen 413 und 473 K). Die einzelnen Meßreihen sind durch alternierende Farbwahl gekennzeichnet. Der O-Druck betrug für alle Messungen $4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$, die Rh-Kanalbreite $10 \mu\text{m}$.

O-Pulse die schon diskutierte dreieckige Form.

Bei einer genaueren Betrachtung der Pulsfamilien fällt auf, daß sie sich nicht aus identischen O-Pulsen zusammensetzen. Stattdessen nimmt die Länge innerhalb dieser Familien immer weiter ab, ebenso wird der Abstand zwischen den einzelnen Pulsen immer kleiner (s. Abb. 4.22). Die Entstehung der Pulsfamilien läßt sich darauf zurückführen, daß die Defekte, an denen die Familienpulse entstehen, schneller wieder aktiv werden, als die O-Pulse benötigen, um sich ungestört auszubreiten. Nur der erste Puls bewegt sich frei entlang des Kanals, alle folgenden spüren den voranlaufenden Puls. Um den bevorzugten Gleichgewichtsabstand einnehmen zu können, breiten sich die folgenden Pulse langsamer aus. Da jedoch immer neue Pulse entstehen, kommt es zu einer Verdichtung innerhalb der Pulsfamilien. Diese Verdichtung verhindert auch, daß die O-Pulse ihre volle Länge ausbilden. Durch die Wechselwirkung mit den anderen Pulsen nehmen sie eine kompaktere Form ein.

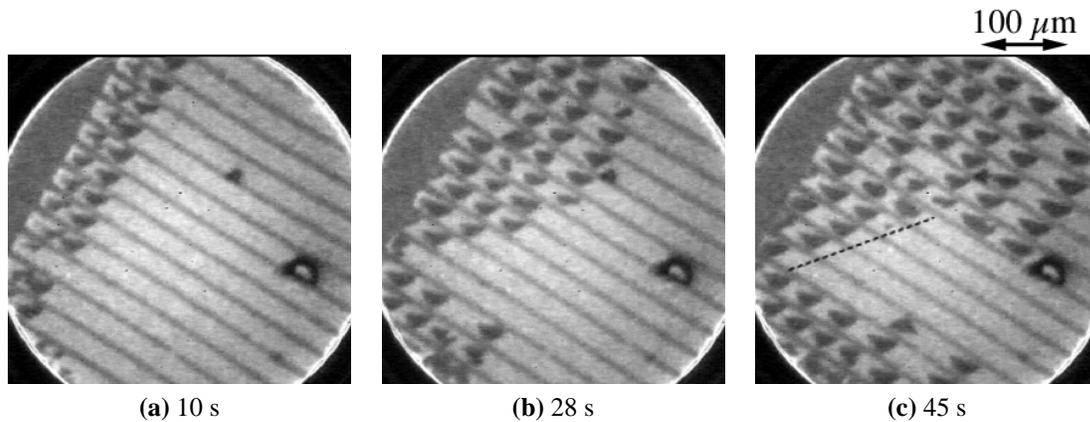


Abb. 4.21: Ausbreitung von dreieckigen O-Pulsen in einer Rh/Pt-Streifenstruktur (10 μm breite Pt-Kanäle/3 μm breite Rh-Kanäle). Die Zeitangaben beziehen sich auf das Öffnen des O_2 -Ventils. Die gestrichelte Linie skizziert die Lage eines Kratzers auf der Oberfläche. Er verhindert, daß sich O-Pulse in den betreffenden Kanälen weiter ausbreiten können. ($p_{\text{CO}} = 3,4 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 443 \text{ K}$.)

Simulationen im 3-Variablen-Modell (s. Abb. 4.23) können dieses Verhalten qualitativ reproduzieren. Um einen pulserzeugenden Defekt oder Kanalrand zu simulieren, wurde am linken Rand eine erhöhte Sauerstoffadsorptionsrate und in x-Richtung no-flux Randbedingungen angesetzt. Zusätzlich wurden Simulationen durchgeführt, in denen neue Pulse per Hand nach einer vorher festgesetzten Zeit generiert wurden, oder nachdem der zuletzt entstandene Puls eine bestimmte Wegstrecke zurückgelegt hatte. In allen Fällen ist das qualitative Verhalten innerhalb der Pulsfamilien gleich - die ersten Pulse sind länger als die folgenden, der Abstand zwischen den Pulsen nimmt immer weiter ab. Für eine Pulsgenerierung nach einer festgelegten Zeit lassen sich höhere Pulsdichten und kürzere Pulslängen als in den beiden anderen Fällen erzeugen. In diesem Fall wird das System zu einer Reaktion gezwungen, die es ohne äußere Einwirkungen womöglich nicht entwickelt hätte. Simulationen mit einem O-aktiven Rand oder einer Pulsgenerierung nach Zurücklegen einer bestimmten Wegstrecke des

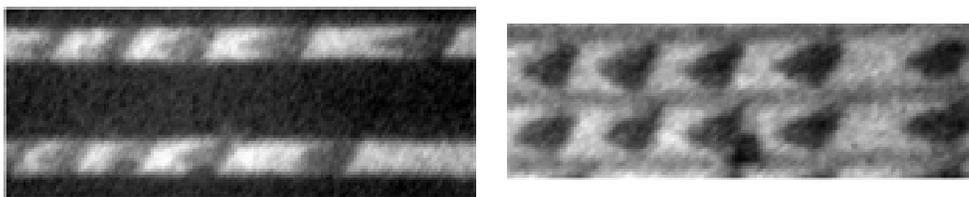


Abb. 4.22: O-Pulsfamilien in Pt-Kanälen umgeben von Rh. Im linken Fall beträgt die Breite des Pt-Kanals 10 μm , im rechten Fall 20 μm . (links: $p_{\text{CO}} = 2,0 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 421 \text{ K}$; rechts: $p_{\text{CO}} = 3,4 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 443 \text{ K}$.)

vorangegangenen Pulses sind vollständig identisch. Das ist darauf zurückzuführen, daß in beiden Fällen der natürliche Mechanismus für die Pulsnukleation verantwortlich ist. Ohne äußere Einflüsse kann an Defekten immer dann ein Puls entstehen, wenn die Inhibitor-Konzentration, in diesem Fall die (1×2) -Oberflächenstruktur, einen kritischen Wert unterschritten hat. Die Rückbildungsrate und damit der kritische Wert des Inhibitors, sowie die nötige O-Adsorptionswahrscheinlichkeit, ist nicht von der Dauer nach einer Nukleation, sondern dem Abstand des zuvor entstandenen O-Pulses abhängig. Deshalb ist die Entfernung eines Pulses vom Nukleationszentrum die kritische Systemgröße.

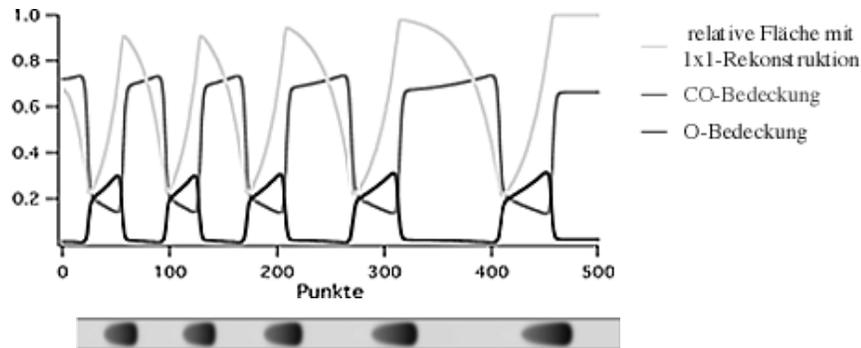


Abb. 4.23: Simulation einer Pulsfamilie. Der linke Rand verhält sich durch eine erhöhte O-Adsorptionsrate aktiv bezüglich einer O-Pulsnukleation. Das obere Diagramm zeigt den Verlauf der drei Variablen des Modells: die Oberflächenstruktur w (hier angegeben als relative 1×1 -Fläche), die CO-Bedeckung u und die O-Bedeckung v . Unten ist die zweidimensionale Darstellung der CO-Bedeckung gezeigt.

Das Verhalten der Pulsfamilien und auch ihre Simulierung legt nahe, daß ein Mindestabstand zwischen O-Pulsen existiert. Dieser ermöglicht es ihnen, die dreieckige Form anzunehmen und sich entlang des Kanals auszubreiten. Es lassen sich jedoch auch Parameter-einstellungen finden, in denen die O-Pulse so nah hintereinander folgen, daß durch die gegenseitige Wechselwirkung die Pulsform beeinflusst wird. Die Front des folgenden Pulses wird durch die Rückseite des voranlaufenden Pulses eingedellt. Dadurch erhalten die O-Pulse eine Bumerang-ähnliche Form (s. Abb. 4.24 oben). Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die Refraktärzeit, die das System benötigt, um wieder aktiv zu werden. In diesem Fall ist der Abstand zwischen zwei Pulsen in ihrer dreieckigen Form kleiner als die Refraktärzeit vorschreibt. Um den minimalen Pulsabstand wiederherzustellen, knickt die Front des folgenden Pulses in ihrer Mitte ein. Dadurch erhöht sich der Abstand zwischen dem Pulsende des vorangegangenen Pulses und der Front des folgenden. Die Seiten der Pulsfronten bleiben unverändert, da sich durch die langgezogenen Pulsrückseiten größere Abstände zwischen aufeinanderfolgenden O-Bereichen ergeben. Auch das Auftreten dieser Bumerangpulse wurde

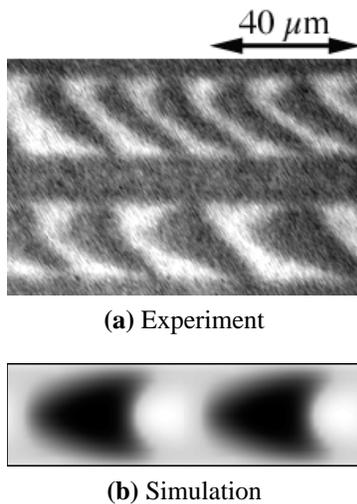


Abb. 4.24: PEEM-Bild bumerangförmiger O-Pulse (oben) und eine Simulation derselben (unten). Die Bewegungsrichtung sowohl der experimentellen O-Pulse, als auch der Simulationpulse ist von links nach rechts. (Experimentelle Parameter: $p_{\text{CO}} = 3,4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 440 \text{ K}$; Simulationsparameter: $k = 1.8148$, $d = 0$, $a = 0.885$, $b = -0.0509$, $\varepsilon = 0.0784$.)

in Princeton durch Simulationen reproduziert (s. Abb. 4.24 unten).

Ein Pulsverhalten, das sich mit der Refraktärzeit nicht erklären läßt, ist in Abb. 4.25 gezeigt. Die auftretenden O-Pulse sind deutlich miteinander verbunden. Die Formen der einzelnen Pulse sind noch zu erkennen, Rückseiten und Fronten aufeinanderfolgender Pulse sind jedoch verschmolzen. Wodurch dieses Verhalten zustande kommt, konnte bisher nicht gelöst werden.

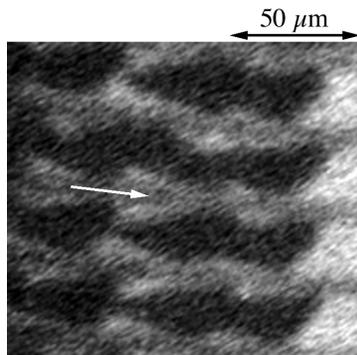


Abb. 4.25: PEEM-Messung, bei der hintereinander laufende O-Pulse miteinander verbunden sind. Trotzdem läßt sich die dreieckige Form der Einzelpulse erkennen. Die Bewegungsrichtung der Pulse ist durch einen weißen Pfeil gekennzeichnet. ($p_{\text{CO}} = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 436 \text{ K}$.)

Eine weitere besondere Pulsanordnung sind die sogenannten "Mutter&Kind"-Pulse, wie sie in Abb. 4.26 gezeigt sind. Diese Pulspaare bestehen aus einem voranlaufenden Puls normaler Ausdehnung und einem folgenden Puls deutlich geringerer Größe. Letzterer Puls besitzt nur die halbe Breite und erstreckt sich von einem Kanalrand bis zum Ende des voranlaufenden Pulses. Durch die bestehende Verbindung zwischen den beiden Pulsen entsteht der Eindruck, daß der kleinere Puls hinterhergezogen wird. Dieses Pulspaar ist stabil und breitet sich ohne Veränderung seiner Form entlang des Pt-Kanals aus. Die Entstehung der beiden Pulse verläuft zeitlich getrennt. Der kleine Puls entwickelt sich im Laufe der Ausbreitung des großen Pulses. Eine genaue Betrachtung der Messungen, in denen die Entstehung beobachtet werden kann, legt den Schluß nahe, daß Defekte an der Oberfläche für die Bildung dieser Pulspaare verantwortlich sind. Bei Passieren eines Oberflächendefektes wird die Form der Pulse kurzzeitig gestört, dabei kann es zur Ausbildung eines kleinen O-bedeckten Bereiches kommen, der sich dann zu dem folgenden Kindpuls entwickelt.

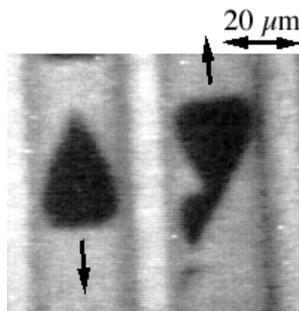


Abb. 4.26: PEEM-Abbildung eines Mutter&Kind-Pulses (rechts) und eines normalen O-Pulses (links), in entgegengesetzte Richtung laufend. ($p_{\text{CO}} = 3,2 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 440$ K.)

4.2.3.3 Pulsgeschwindigkeiten

Eine systemeigene Größe, abhängig von den speziellen Reaktionsparametern, ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Reaktionsfronten. Für einen ausgedehnten Pt-Kristall ist die Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von den Parametern ausführlich untersucht worden [135]. Wie in Abschnitt 4.2.3.1 beschrieben, zeigen O-Pulse in Rh/Pt-Streifenstrukturen bezüglich der Frontgeschwindigkeiten qualitativ das gleiche Verhalten. Es tritt jedoch die Frage auf, ob es zwischen den Pulsgeschwindigkeiten auf ausgedehnten Pt-Flächen und in Rh/Pt-Mikrostrukturen zu quantitativen Unterschieden kommt. Ein Vergleich der Geschwindigkeiten zweier O-Pulse ist in Abb. 4.27 dargestellt. In der oberen Reihe sind zwei x-t-Diagramme jeweils eines O-Pulses abgebildet. Das linke Diagramm zeigt die Pulsausbreitung auf ausgedehnter Pt-Fläche, das rechte Diagramm dagegen entlang eines 20 µm breiten Pt-Kanals.

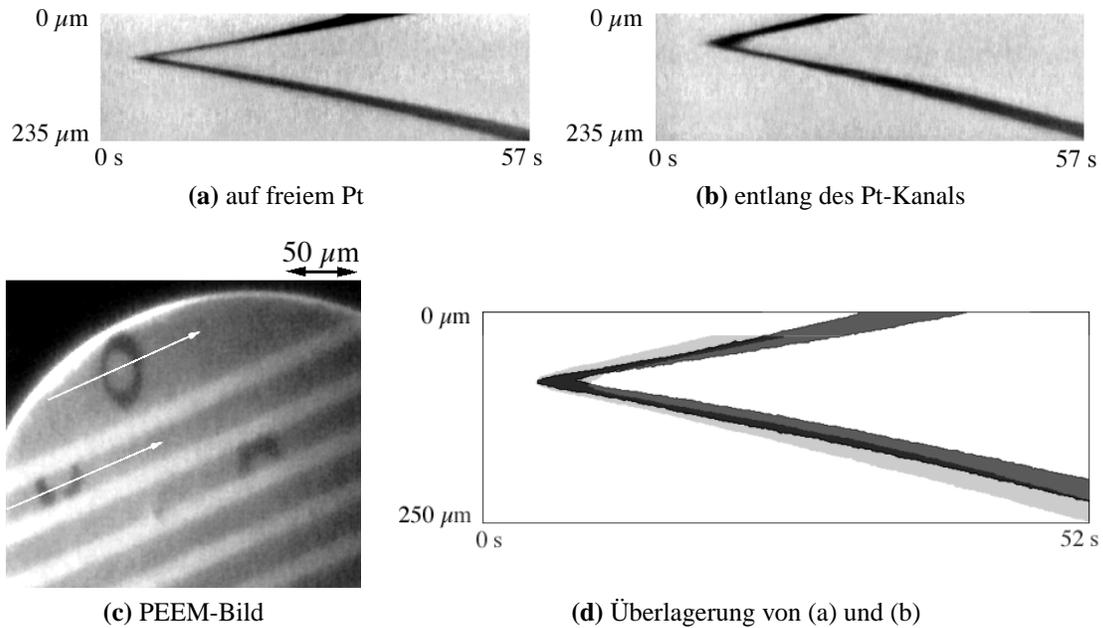


Abb. 4.27: (a) x-t-Diagramm eines O-Pulses, der sich auf einer ausgedehnten Pt-Fläche ausbreitet. (b) x-t-Diagramm eines O-Pulses, der sich entlang eines $20\ \mu\text{m}$ breiten Pt-Kanals, umgeben von Rh, bewegt. (c) PEEM-Momentaufnahme mit O-Pulsen in Pt-Kanälen und auf freiem Pt. Die Richtung der x-t-Diagramme sind durch weiße Pfeile gekennzeichnet. (d) Überlagerung der Frontverläufe aus beiden x-t-Diagrammen. Der hellgraue Bereich zeigt den Geschwindigkeitsunterschied beider Pulse an, da der Verlauf des Pulses entlang des Pt-Kanals hellgrau, die Pulsausbreitung auf freiem Pt dunkelgrau dargestellt sind. Der Bereich, in dem sich beide überlagern erscheint dunkel.

Da die Pulsgeschwindigkeit durch die Substratanisotropie richtungsabhängig ist, wurden beide x-t-Diagramme entlang paralleler Strecken ermittelt (c). Um die auftretenden Geschwindigkeitsunterschiede der beiden O-Pulse besser sichtbar zu machen, sind die Frontverläufe beider x-t-Diagramme in Bild (d) übereinandergelegt. Dabei ist die Pulsbewegung auf der ausgedehnten Pt-Fläche dunkelgrau, entlang des Pt-Kanals hellgrau dargestellt. Die größere Steigung der Flanken des Frontverlaufes entlang des Pt-Kanals (hellgrau) deutet auf eine höhere Geschwindigkeit der O-Pulse in Rh/Pt-Strukturen hin.

Um dieses Verhalten zu quantifizieren, wurden die O-Frontgeschwindigkeiten in den beiden unterschiedlichen Umgebungen in Abhängigkeit des CO -Partialdruckes untersucht. Die daraus resultierenden Ergebnisse (Abb. 4.28) zeigen für alle p_{CO} eine höhere Frontgeschwindigkeit innerhalb der Rh/Pt-Streifenstruktur. Ein Kriterium, das die Geschwindigkeit von Fronten beeinflusst, ist die Krümmung der O-Fronten. Die Geschwindigkeit nimmt ab, wenn die Fronten einen konvexen Verlauf aufweisen, bei konkavem Verlauf steigt die lokale Geschwindigkeit [137]. Die Abhängigkeit der Frontgeschwindigkeit von der lokalen Krümmung

kann beschrieben werden durch:

$$c = c_0 - D\kappa; \quad \kappa = \frac{1}{r} \quad (4.2)$$

wobei c : Frontgeschwindigkeit

c_0 : Geschwindigkeit einer unendlich ausgedehnten, ungekrümmten Front

D : Diffusionskonstante der autokatalytischen Spezies

κ : reziproker Krümmungsradius.

Da O-Pulse, die sich entlang eines Pt-Kanals ausbreiten, eine nahezu ungekrümmte Front besitzen, sollte der Geschwindigkeitswert keine signifikante Beeinflussung durch die Krümmung erfahren. Im Gegensatz dazu zeigen die O-Fronten auf ausgedehnten Pt-Flächen - insbesondere im Anfangsstadium der Ausbreitung - eine deutliche Krümmung. Nach obiger Beziehung resultiert dies in einer verminderten Frontgeschwindigkeit.

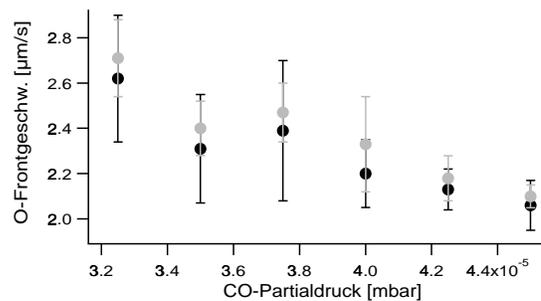


Abb. 4.28: Vergleich der O-Frontgeschwindigkeiten entlang von 20 μm breiten Pt-Kanälen, umgeben von Rh (schwarz) und auf freien Pt-Flächen (grau). Die Daten stellen eine Mittelung über mehrere Pulse da. Die ausgeprägten Varianzen kommen durch die Streuung in den auftretenden Geschwindigkeiten verschiedener Pulse in verschiedenen Messungen zustande. (Experimentelle Parameter: $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 448 \text{ K}$.)

Um den Einfluß der Frontkrümmung auf die Geschwindigkeit zu minimieren, wurden Meßreihen durchgeführt, bei denen jeweils die Geschwindigkeit des O-Inselwachstums auf ausgedehnten Pt-Flächen und innerhalb von Rh/Pt-Quadratstrukturen miteinander verglichen wurde. Die Quadratstrukturen bestanden dabei aus Pt-Flächen, auf denen in einem Abstand von 30 μm jeweils $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große Rh-Quadrate aufgedampft waren. Durch die offene Struktur bildeten sich, wie im Falle ausgedehnter Pt-Flächen, O-Bereiche mit zeitlich wachsenden, elliptischen Umrissen (Abb. 4.29 a und b). Dadurch sind die Frontkrümmungen in beiden Gebieten miteinander vergleichbar.

In zwei voneinander getrennten Meßreihen wurde für jeweils zwei Temperaturen die O-Frontgeschwindigkeit innerhalb der Rh/Pt-Quadratstruktur mit denen auf ausgedehnten Pt-Flächen

in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes miteinander verglichen (d und e). Dabei wurde die Frontgeschwindigkeit für beide kristallographischen Substratachsen bestimmt. Das qualitative Verhalten zeigt eindeutig eine schnellere Inseleausbreitung innerhalb der Rh/Pt-Struktur - unabhängig von der Substratrichtung.

Bild (c) zeigt erneut den Vergleich zweier O-Frontausbreitungen, die den Messungen aus (d) entnommen wurden. Auch hier ist deutlich die höhere Geschwindigkeit der Ausbreitung innerhalb von Rh/Pt-Strukturen (hellgrauer Verlauf) im Vergleich zu ausgedehnten Pt-Flächen (dunkelgrauer Verlauf) zu sehen. Eine Erklärung für die erhöhten Geschwindigkeiten ist nicht direkt ersichtlich. Der Einfluß der Rh-Quadrate auf die O-Frontausbreitung ist auch im Frontverlauf in Bild (c) nicht auszumachen. Durch das Rh-Quadrat, das bei etwa $180 \mu\text{m}$ liegt, scheint die O-Front zuerst komplett abgeblockt zu werden. Nachdem die Front das Quadrat umrundet hat, wird die entstandene Verzögerung jedoch sehr schnell wieder ausgeglichen. Nach nur etwa einer halben Sekunde breitet sich die O-Front wieder so aus, als ob die Umrundung des Rh-Quadrates nicht stattgefunden hätte.

Eine mikroskopische Erklärung der schnelleren Frontausbreitung wäre denkbar, wenn die Richtung der CO-Diffusion über die Rh/Pt-Grenzen von den Bedeckungszuständen des Platins abhängig wäre. Generell würde eine Erhöhung der O-Ausbreitungsgeschwindigkeit auftreten, wenn der relative O-Gehalt erhöht oder der CO-Gehalt erniedrigt wäre. Das bisher diskutierte Verhalten der CO-Diffusion vom Rh auf das Pt würde jedoch den umgekehrten Effekt mit sich ziehen. Theoretisch denkbar wäre jedoch der Fall, daß die Unterschiede in den chemischen Potentialen von CO auf Rh und Pt nur dann zu einer Diffusion vom Rh auf das Pt führen, wenn das Pt eine geringe CO-Konzentration aufweist, bzw. es O-bedeckt ist. Bei hoher CO-Bedeckung könnte es zu einer Vorzeichenumkehr der Potentialdifferenzen kommen, da das Rh im untersuchten Parameterbereich im Gegensatz zum Pt keine scharfen Bedeckungsübergänge aufweist. Solch eine Vorzeichenumkehr würde in einer umgekehrten Diffusionsrichtung resultieren - CO-Moleküle würden nun vom Pt auf das Rh diffundieren. Dadurch würde sich lokal die CO-Bedeckung auf dem Pt verringern. Eine O-Front, die sich in solch ein Gebiet ausbreiten würde, besäße eine höhere Geschwindigkeit im Vergleich zu der Ausbreitung auf ausgedehnter, ungestörter Pt-Fläche. Da es bei der Wechselwirkung zweier katalytisch aktiver Metalle bezüglich der Adsorption und Diffusion von Molekülen zu solch komplexem, bedeckungsabhängigen Verhalten kommen kann, wurde für die CO-Adsorption auf einem Pd/Rh(111)-Kristall gezeigt [128].

Dieser Vorstellung widerspricht jedoch die Form der O-Pulsfronten in Pt-Kanälen, die von Rh umgeben sind (s. Abschnitt 4.2.3.1). Sie sind an den Seiten etwas nach hinten abgerundet, so daß sich ein konvexer Frontverlauf ergibt. Käme es im Falle einer CO-bedeckten Pt-Fläche zu der oben beschriebenen CO-Diffusion vom Pt auf das Rh, sollten die Fronten einen kon-

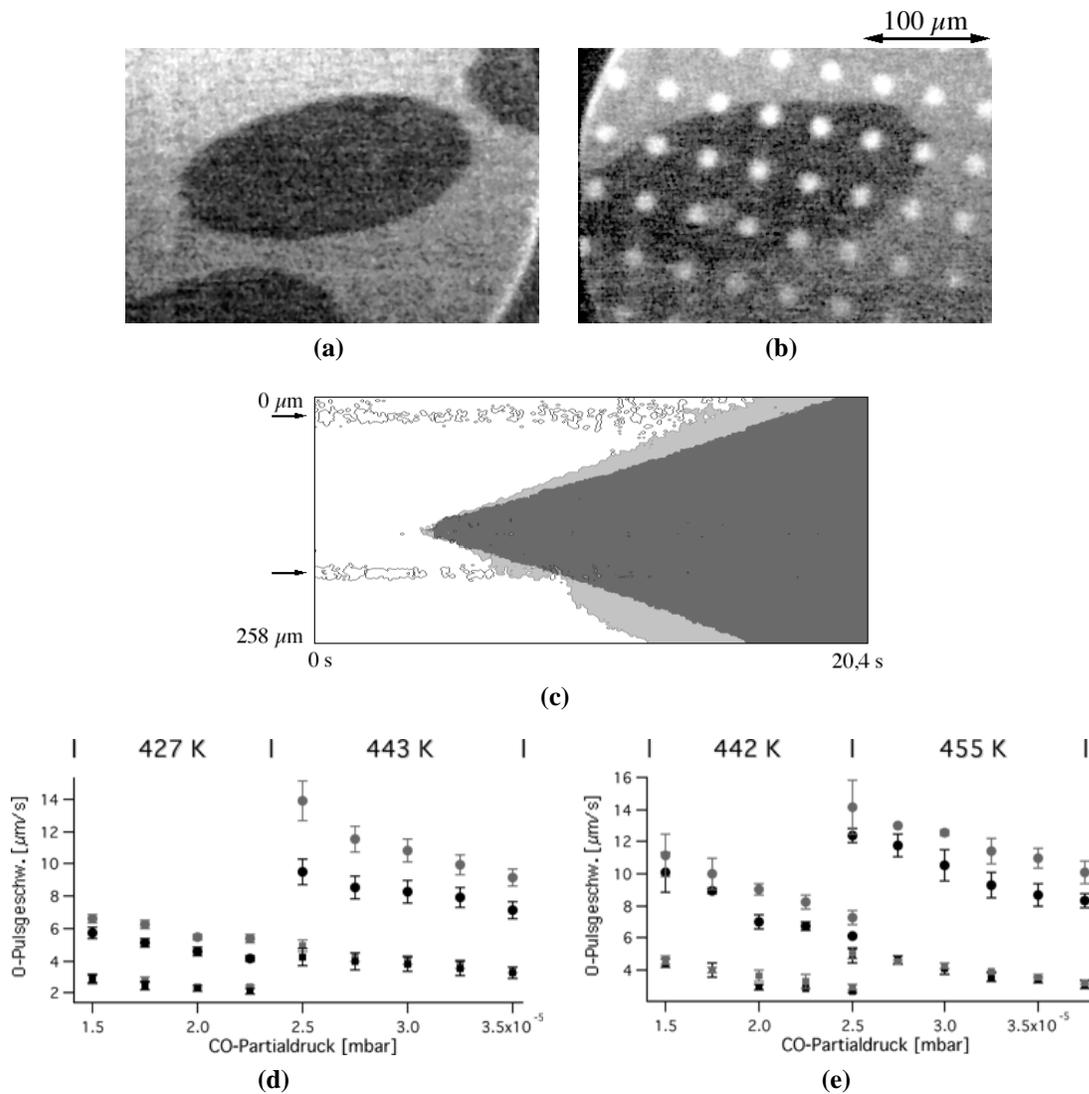


Abb. 4.29: Ausbreitung einer O-Insel auf ausgedehnter Pt-Fläche (a) und innerhalb einer Rh/Pt-Quadratstruktur (b). Die Quadratstruktur besteht aus $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Rh-Quadraten, die in einem Abstand von $30 \mu\text{m}$ angeordnet sind. Bild (c) zeigt erneut die Überlagerung zweier Frontverläufe. Der dunkelgraue Bereich beschreibt die zeitliche Entwicklung des O-bedeckten Bereiches auf ausgedehnter Pt-Fläche, der hellgraue Bereich dagegen den O-Frontverlauf innerhalb der Rh/Pt-Quadratstruktur. Deutlich ist die größere Steigung, und damit höhere Geschwindigkeit, der O-Front innerhalb der Rh/Pt-Struktur zu erkennen. Die zugehörigen x-t-Diagramme wurden jeweils entlang der Horizontale der PEEM-Bilder vorgenommen. Die Pfeile an der linken Seite des x-t-Diagrammes zeigen die Positionen von zeitlich konstanten Rh-Quadraten an. In der unteren Reihe (d und e) sind die Ergebnisse zweier getrennter Meßreihen dargestellt, in denen die O-Frontgeschwindigkeiten auf ausgedehntem Pt und in der oben gezeigten Rh/Pt-Quadratstruktur in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes und für jeweils zwei Temperaturen untersucht wurden. Die schwarzen Symbole zeigen die Geschwindigkeiten auf ausgedehnten Pt-Flächen an, die grauen Symbole innerhalb der Rh/Pt-Struktur. Zusätzlich wird zwischen der Richtung schneller (Punkte) und langsamer Diffusion (Quadrate) unterschieden.

kaven Verlauf aufweisen. Die erniedrigte CO-Bedeckung des Platins an den Rh/Pt-Grenzen sollte die O-Fronten an den Rändern der Pt-Kanäle schneller voranschreiten lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Bei der alleinigen Untersuchung der Frontgeschwindigkeit in Rh/Pt-Strukturen kann nicht geklärt werden, ob die erhöhte Frontausbreitung durch den aktiven Einfluß des Rhodiums oder durch die geometrische Einengung der Pt-Flächen hervorgerufen wird. Deshalb wurden ähnliche Meßreihen durchgeführt, bei denen die Frontgeschwindigkeit auf ausgedehnten Flächen mit denen in TiO₂/Pt-Strukturen verglichen wurden. Dabei zeigen im überwiegenden Fall der Messungen die O-Fronten auch in TiO₂/Pt-Quadratstrukturen eine erhöhte Ausbreitungsgeschwindigkeit gegenüber ausgedehnten Pt-Flächen. Auch die Größenordnung der Geschwindigkeitserhöhung ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus Rh/Pt-Strukturen. Um sich ein genaueres Bild über die quantitativen Unterschiede innerhalb der verschiedenen Meßreihen machen zu können, sind diese in Tab. 4.3 aufgelistet. Dabei lassen sich die Ergebnisse von Rh- bzw. TiO₂-Meßreihen nicht direkt miteinander vergleichen. Da die mikrostrukturierten Proben, an denen die Meßreihen durchgeführt wurden, entweder nur mit Rh oder nur mit Ti bedampft waren, konnten keine gleichzeitigen Messungen der Frontgeschwindigkeiten in Strukturen der beiden Metalle vorgenommen werden. Eine Erhöhung der Frontgeschwindigkeit innerhalb von mikrostrukturierten Pt-Flächen ist jedoch für beide Fälle eindeutig auszumachen. Eine exakte, gemittelte quantitative Aussage erscheint aufgrund der hohen Varianz nicht sinnvoll. Insbesondere sind in der Tabelle Ergebnisse aus unterschiedlichsten Meßreihen aufgelistet. Sofern Mikrostrukturen einen Einfluß auf die Frontgeschwindigkeit ausüben, sollte die spezielle Strukturform ein mögliches Element der Beeinflussung darstellen. Ebenso könnten die auftretenden Effekte von den speziellen Systemparametern abhängen. Diese möglichen Einflüsse können durch die durchgeführten Meßreihen nicht eindeutig geklärt werden. Die Messungen - insbesondere jene in TiO₂/Pt-Strukturen - erlauben jedoch den Schluß, daß die erhöhten Ausbreitungsgeschwindigkeiten eine Konsequenz aus der geometrischen Umgebung innerhalb von Metall/Pt-Strukturen ist.

Um diesen Sachverhalt zu überprüfen und den Grund für dieses Verhalten zu ermitteln, sind Simulationen der hier diskutierten Meßreihen nötig. Durch die Möglichkeit, die auftretenden Reaktionen bzw. den Ablauf der Frontausbreitung in Modellsimulationen, die speziell auf einzelne Prozeßschritte ausgerichtet sind, ablaufen zu lassen, sollte es möglich sein, einen tieferen Einblick in das Systemverhalten zu erhalten.

aufgedampftes Metall	Struktur	Temperatur [K]	relative Änderung der Frontgeschwindigkeit
Rh	10×10 μm ² Rh-Quadrate 30 μm Abstand	427;443;454	schnell: +27,6 % langsam: +7,8 %
Rh	dito	442;455	schnell: +18,9 % langsam: +7,5 %
Rh	Rh/Pt-Streifenstruktur 10 μm/20 μm	448	φ: +3,5 %
Rh	dito	448	φ: +15,7 %
Ti	5×5 μm ² TiO ₂ -Quadrate 15 μm Abstand	393	schnell: +6,0 % langsam: +9,5 %
Ti	dito	374	schnell: +43,0 % langsam: +16,8 %
Ti	TiO ₂ /Pt-Streifenstruktur 10 μm/10 μm	443	φ: -10,3 %
Ti	dito	458	φ: +12,8 %

Tab. 4.3: Auflistung der Meßreihen, in denen die O-Frontgeschwindigkeiten auf ausgedehnten Pt-Flächen mit denen in Mikrostrukturen verglichen wurden. Die aufgelisteten Geschwindigkeiten sind Mittelungen über Werte bei verschiedenen p_{CO} (diese waren wiederum Mittelungen über mehrere Einzelfronten). Die Geschwindigkeitswerte der ersten beiden Meßreihen stellen zudem Mittelungen über mehrere Temperaturen dar. Die Werte beschreiben die relativen Unterschiede der Geschwindigkeiten innerhalb der Mikrostrukturfelder, bezogen auf den Wert auf ausgedehnten Pt-Flächen. Für Meßreihen innerhalb von Quadratstrukturen konnten die Geschwindigkeiten bezüglich der Substratachsen ermittelt werden. Im Falle der Streifenstrukturen ist die Geschwindigkeit in Richtung der Kanäle angegeben.

4.3 Einfluß der Substratanisotropie

Auf ausgedehnten Pt(110)-Oberflächen werden die auftretenden Reaktionsmuster maßgeblich von der Substratanisotropie beeinflusst. Durch die rechteckige Elementarzelle der Pt(110)-Oberfläche und der missing-row Struktur ist die CO-Diffusionsgeschwindigkeit richtungsabhängig (s. Kap. 2.3). Dabei wird zwischen der Richtung schneller Diffusion ($[1\bar{1}0]$) und langsamer Diffusion ($[001]$) unterschieden. Als Konsequenz aus der Substratanisotropie bilden sich beispielsweise elliptische statt kreisförmige Spiralmuster [136].

Dieser Anisotropieeinfluß tritt auch auf den mikrostrukturierten Proben auf. Da das Rh jedoch nicht einkristallin vorliegt, wird sich die CO-Diffusion auf diesen Bereichen isotrop verhalten. Nur CO-Moleküle, die sich auf der Pt-Oberfläche befinden, breiten sich gemäß den anisotropen Verhältnissen aus.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen in Rh/Pt-Ringstrukturen beschrieben, bei denen der Einfluß der Substratanisotropie deutlich wird. Der Vorteil der Ringstrukturen liegt darin, daß der Einfluß des Rhodiums winkelunabhängig ist; der CO-Fluß über eine Rh/Pt-Grenze ist unabhängig von dem betrachteten Ort eines Randelementes. Dementsprechend können Anisotropien in den auftretenden Mustern auf den Einfluß des Substrats zurückgeführt werden.

4.3.1 Anisotrope O-Nukleation

Der Effekt der Anisotropie läßt sich schon bei der Nukleation von O-Bereichen in Ringstrukturen nachweisen (s. Abb. 4.30). O-Bereiche entstehen bevorzugt entlang der Richtung langsamer Diffusion ($[001]$ -Richtung), um sich dann schneller in $[1\bar{1}0]$ -Richtung auszubreiten. Dadurch entsteht das Bild einer Nukleationsachse, von der aus die entstehenden O-Bereiche die Ringstruktur durchlaufen. Der Grund für die O-Nukleation in Richtung der langsamen Diffusion liegt erneut in dem Verhalten der vom Rh auf das Pt diffundierenden CO-Moleküle. Die CO-Moleküle bewegen sich in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung schneller, wodurch eine erhöhte Chance besteht, daß sich an Stellen lokaler O-Adsorption kein überkritischer Keim ausbilden kann. Im Gegensatz dazu benötigen CO-Moleküle in der Richtung langsamer Diffusion mehr Zeit, um Stellen zu erreichen, die durch Sauerstoff besetzt oder durch eine CO_2 -Desorption kurzfristig unbesetzt sind. So kann es an den Stellen der Ringstruktur, bei denen die Ringkanäle gerade senkrecht zur langsamen Diffusion verlaufen, früher zu einer Ausbildung von O-Bereichen kommen. An diesen Stellen eröffnet sich dann viel Raum bzw. Pt-Fläche in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, in der sich die O-Gebiete schnell ausbreiten und dann dem Kanalverlauf folgen.

4.3.2 Anisotrope Verteilungen der Reaktionsmuster in stabilen, musterbildenden Endzuständen

Um den Einfluß der Substratanisotropie zu quantifizieren, wurde das Musterbildungsverhalten in Rh/Pt-Ringstrukturen untersucht. Durch die kanalförmige 360° -Anordnung der Pt-Ringe sind alle denkbaren Ausrichtungen enthalten. Abb. 4.31 zeigt den qualitativen Verlauf der Musterstrukturen innerhalb der Ringe bei einer Erhöhung des CO-Partialdruckes. Ausgehend von einem O-bedeckten Zustand wurde p_{CO} solange schrittweise erhöht, bis die Oberfläche den CO-vergifteten Zustand eingenommen hatte.

Die ersten CO-Bereiche bilden sich in den Pt-Ringkanälen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung (a). In $[001]$ -Richtung sind noch deutlich kompakt zusammenhängende O-Bereiche zu erkennen. In dieser Richtung bestehen CO-Gebiete nur direkt an der Rh/Pt-Grenze. Bei weiterer Erhöhung des

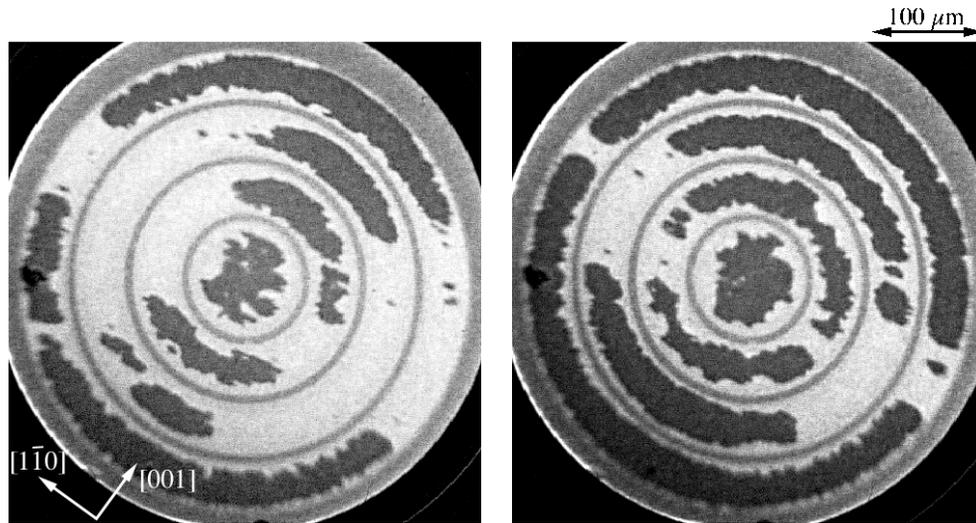


Abb. 4.30: PEEM-Bilder der O-Nukleation und -Ausbreitung in einer Rh/Pt-Ringstruktur (44 μm breite Pt-Kanäle sind durch 6 μm breite Rh-Kanäle voneinander getrennt). Die Nukleation startet entlang der Richtung langsamer Diffusion ([001]-Richtung). Von dort breiten sich die O-Bereiche entlang der Kanalverläufe aus. ($p_{\text{CO}} = 1.30 \times 10^{-4}$ mbar, $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 550$ K.)

CO-Partialdruckes nehmen die zusammenhängenden O-Bereiche in [001]-Richtung immer weiter ab (b), bis sie ganz verschwunden sind (c). Während durch die Existenz der kompakten O-Bereiche eine deutliche Anisotropie in den auftretenden Mustern zu erkennen ist, scheinen die Bedeckungsmuster nach der Auflösung der O-Bereiche isotrop zu sein. Wird p_{CO} weiter erhöht, entsteht jedoch erneut eine Musteranisotropie. In [001]-Richtung bilden sich scharfe Reaktionsfronten aus, während in $[1\bar{1}0]$ -Richtung nur schwer zwischen O- und CO-bedeckten Bereichen unterschieden werden kann (d). Die Helligkeit dieser Bereiche liegt zwischen den Werten für CO- bzw. O-bedeckte Bereiche in [001]-Richtung ($\text{CO}_{[001]}$: 112; $\text{O}_{[001]}$: 194; Helligkeit in $[1\bar{1}0]$ -Richtung: 137). Bei Erhöhung von p_{CO} steigen die Kontraste in den scharf strukturierten Bereichen an, die Häufigkeit der O-Fronten und das Ausdehnungsgebiet nehmen dagegen immer weiter ab (e und f). In den Bereichen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung kommt es bis zur Einnahme des CO-vergifteten Zustandes zu einer gleichmäßigen Erhöhung der Helligkeiten.

Neben der oben beschriebenen Meßreihe einer Erhöhung des CO-Partialdruckes, wurde eine zweite Meßreihe durchgeführt, bei der p_{CO} stattdessen aus einem CO-vergifteten Zustand gedrosselt wurde. Das qualitative Verhalten der Musterbildung ist identisch mit dem Fall der umgekehrten p_{CO} -Änderung. Das heißt, auch hier treten zwei anisotropische Musterzustände auf, die durch einen Druckbereich voneinander getrennt sind, in dem keine Anisotropie sichtbar ist. Der Grad der anisotropen Musterbildung läßt sich für beide Meßreihen durch

die Angabe der Öffnungswinkel der anisotropen Reaktionsmuster beschreiben. In Abb. 4.32 sind diese Winkel in [001]-Richtung in Abhängigkeit vom eingestellten CO-Partialdruck dargestellt. In der Meßreihe, die dem linken Diagramm zugrunde liegt, wurde p_{CO} gesenkt. Bis zu einem CO-Druck von $3,0 \times 10^{-5}$ mbar zeigte sich die Oberfläche der Pt-Ringe im CO-vergifteten Zustand; bei $0,8 \times 10^{-5}$ mbar war sie O-bedeckt. Bei einer Erniedrigung des CO-Partialdruckes aus einem CO-vergifteten Zustand entstehen zuerst in [001]-Richtung einzelne scharfe O-Fronten, die sich jedoch bei der Ausbreitung entlang der Ringkanäle schnell auflösen. Dementsprechend ist der Öffnungswinkel in [001]-Richtung, in dessen Bereich die O-Fronten bzw. die Musterbildung stabil sind, zuerst sehr klein. Mit einer Reduzierung von p_{CO} können sich die O-Fronten über immer längere Strecken ausbreiten, so daß der Öffnungswinkel größere Werte annimmt. Für $p_{\text{CO}} = 1,4 \times 10^{-5}$ mbar ist keine Anisotropie

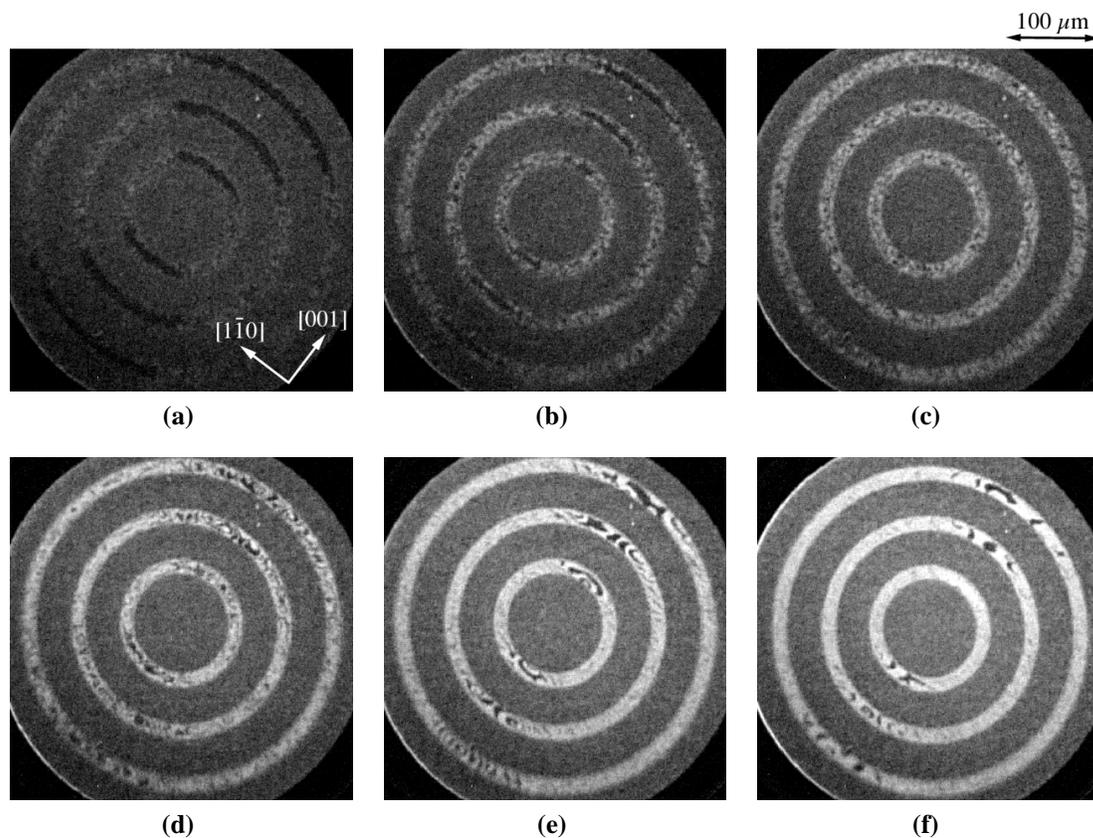


Abb. 4.31: PEEM-Sequenz des Überganges von einer O-bedeckten zu einer CO-vergifteten Oberfläche. Die Struktur wird gebildet aus $15 \mu\text{m}$ breiten Pt-Ringen, die durch $35 \mu\text{m}$ breite Rh-Kanäle getrennt sind. Die homogen bedeckten Anfangs- und Endzustände sind nicht abgebildet. ($p_{\text{CO}} =$ (a) $0,85 \times 10^{-5}$ mbar; (b) $0,95 \times 10^{-5}$ mbar; (c) $1,05 \times 10^{-5}$ mbar; (d) $1,20 \times 10^{-5}$ mbar; (e) $1,40 \times 10^{-5}$ mbar; (f) $1,50 \times 10^{-5}$ mbar; (a)-(f): $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 424$ K.)

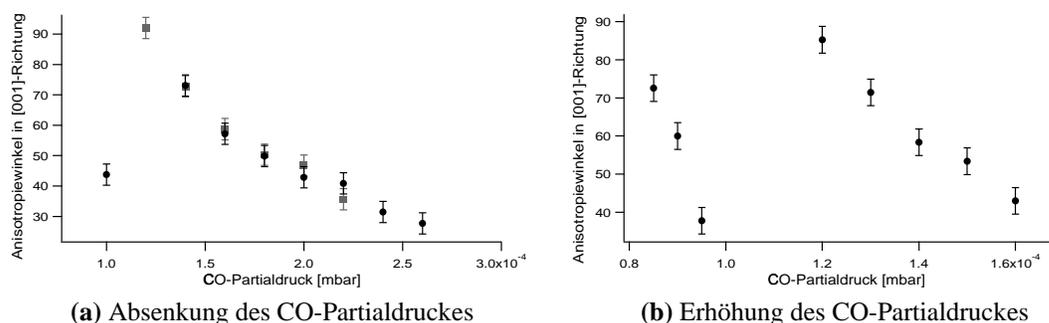


Abb. 4.32: Darstellung der Öffnungswinkel der Anisotropie in [001]-Richtung in Abhängigkeit des CO-Partialdruckes. Die Daten des linken Diagrammes entstammen einer Meßserie, in der p_{CO} von einem CO-vergifteten Bedeckungszustand aus abgesenkt wurde. Die schwarzen Kreise beschreiben PEEM-Aufnahmen, die den gleichen Bildausschnitt wie in Abb. 4.31 aufwiesen. In einem kleineren Druckbereich wurde die experimentelle Auflösung durch eine Verkleinerung des Bildausschnittes erhöht. Die daraus extrahierten Daten werden durch graue Quadrate dargestellt. Das rechte Diagramm beschreibt die Ergebnisse einer Meßserie, bei der p_{CO} - ausgehend von einem O-bedeckten Zustand - erhöht wurde (Beispielbilder sind in Abb. 4.31 dargestellt). ($p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 424$ K.)

mehr in den auftretenden Mustern zu sehen. Bei einem CO-Partialdruck von $1,0 \times 10^{-5}$ mbar taucht erneut eine anisotrope Verteilung der Reaktionsmuster auf. Bei diesen Einstellungen wird die Anisotropie jedoch durch zusammenhängende O-Bereiche gebildet, die in [001]-Richtung entstehen, wohingegen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung CO- und O-bedeckte Bereiche die Pt-Kanäle gleichmäßig durchsetzen.

Durch eine Verkleinerung des PEEM-Bildausschnittes konnte die Auflösung um einen Faktor 3 erhöht werden. Dadurch war es möglich die Steigerung des Öffnungswinkel der Anisotropie auch noch in einem Bereich zu bestimmen, bei dem im Falle des großen Bildausschnitts keine Anisotropie mehr auszumachen war (graue Quadrate in Abb. 4.32). Diese zusätzlichen Datenpunkte legen den Schluß nahe, daß der Bereich fehlender Anisotropie sehr klein ist. Da die Unterschiede in den verschiedenen anisotropen Bereichen mit steigenden Öffnungswinkeln immer schwächer werden, und nur bei hohen Auflösungen zu detektieren sind, ist es nicht möglich, Aussagen über einen möglichen Koexistenzbereiche beider anisotropen Musterstrukturen zu machen.

Bei der Erhöhung des CO-Partialdruckes (rechtes Diagramm) wurde verstärkt auf die Anisotropie bei niedrigen Partialdrücken geachtet. Hier zeigte sich, daß sich die kompakten O-Bereiche schneller zusammenschließen, als die anisotropen Musterbereiche bei hohen p_{CO} . Dieses Verhalten ist auch für die umgekehrte Variationsrichtung des CO-Partialdruckes naheliegend, da, trotz gleichbleibender Schrittweite bei der Reduktion von p_{CO} , nur für einen Wert des Par-

tialdruckes das anisotropische Muster mit kompakten O-Bereichen in [001]-Richtung auftrat.

Der relativ große Bereich, in dem keine anisotrope Musterbildung zu sehen war (zwischen $0,95 \times 10^{-5}$ mbar und $1,2 \times 10^{-5}$ mbar), ist wieder auf die räumliche Auflösung der PEEM-Messungen zurückzuführen. Diese entsprach den Einstellungen für die gepunkteten Daten im linken Diagramm. Die Musterbildung in ringförmigen Pt-Kanälen läuft also wie folgt ab: Ausgehend von einem O-bedeckten Zustand entstehen CO-Bereiche zuerst in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die verbleibenden O-Bereiche werden durch Erhöhen von p_{CO} immer weiter zusammengeschnürt. Sind diese O-Bereiche aufgelöst, bildet sich bei weiterer Anhebung von p_{CO} wiederum eine Anisotropie in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus. In [001]-Richtung entstehen scharfe Reaktionsfronten mit starken Helligkeitsunterschieden, während der Kontrast in $[1\bar{1}0]$ -Richtung sehr viel schwächer ist. Gleichzeitig werden die Bereiche, in denen sich O-Reaktionsfronten bilden, immer kleiner; bis sie ganz aufgelöst sind, und sich die Pt-Flächen im CO-vergifteten Zustand befinden.

Die Nukleationspunkte für CO-Bereiche liegen in den Ringstrukturen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Dieses Verhalten läßt sich auf die unterschiedlichen Diffusionsrichtungen zurückführen. Durch die Isotropie der CO_{Rh} -Diffusion werden pro Zeiteinheit in schneller wie auch in langsamer Diffusionsrichtung identisch viele CO-Moleküle auf das Pt diffundieren. An den Rh/Pt-Grenzen kommt es solange zu einer CO-Diffusion, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den chemischen Potentialen der Rh- und Pt-Flächen ausgebildet hat. Da sich die CO-Moleküle in $[1\bar{1}0]$ -Richtung schneller von den Rh/Pt-Grenzen wegbewegen, wird die Potentialdifferenz direkt an den Grenzen auf einem höheren Wert verbleiben als in [001]-Richtung. Dadurch kommt es in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu einer vergleichsweise schnelleren Diffusion von CO_{Rh} auf das Pt. Es kann sich schneller eine überkritische CO-Bedeckung einstellen, die zur Bildung eines CO-bedeckten Bereiches führt. Dementsprechend bilden sich CO-Bereiche in Ringstrukturen zuerst in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus.

4.3.3 Transientes Verhalten nach Zuschalten des CO-Gases

Anisotrope Musterbereiche treten auch bei transienten Übergängen nach plötzlicher Öffnung eines Gasventils auf. Abb. 4.33 stellt eine PEEM-Bildsequenz der Systemreaktion auf ein Öffnen des CO-Ventils dar, bei gleichzeitigem Einlassen von O-Gas. Der CO-Partialdruck wurde dabei so gewählt, daß der Endzustand des Systems Reaktionsmuster zeigte (vergleichbar mit Bild (e) aus Abb. 4.31). Die Pt-Ringabschnitte, die in [001]-Richtung verlaufen, hellen sich zuerst auf und gehen in den CO-bedeckten Zustand über (a). Von dort breiten sich die CO-Gebiete entlang der Pt-Kanäle aus und schnüren die verbleibenden O-Gebiete immer weiter ein. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der CO-Bereiche verlangsamt sich im Verlaufe

des Überganges deutlich. Die Ringabschnitte, die in [001]-Richtung ausgerichtet sind, scheinen ohne Ausbildung scharfer CO-Fronten nahezu gleichzeitig in den CO-bedeckten Zustand überzugehen. Erst wenn etwa die Hälfte der Pt-Kanalflächen im CO-bedeckten Zustand vorliegen, sind beide Bedeckungsbereiche durch scharfe Fronten voneinander getrennt (b). Bevor die O-Bereiche vollständig aufgelöst sind, nimmt die Helligkeit in den CO-bedeckten Ringabschnitten schon wieder ab. Abschnitte, die hauptsächlich in [001]-Richtung verlaufen, zeigen dabei keine deutlichen Strukturen, wohingegen sich in Ringabschnitten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung scharfe Fronten ausbilden. Die CO-Frontbereiche, die durch weitere Ausbreitung entlang der Pt-Kanäle die anfänglichen O-Bereiche auflösen, verändern jedoch nicht ihre Helligkeit.

Wird der CO-Druck vor Öffnen des Ventils so angewählt, daß das System im Endzustand CO-vergiftet ist, vollzieht sich nur ein einfacher Übergang vom O-bedeckten zum CO-vergifteten Zustand. Der Verlauf dieses Überganges unterscheidet sich nicht vom anfänglichen transienten Verlauf in Abb. 4.33. Der Unterschied besteht darin, daß sich in den Bereichen, die einmalig in den CO-bedeckten Zustand übergegangen sind, keine neuen O-Gebiete bzw. -Fronten bilden. Nachdem die O-Bedeckungen auch in den Ringabschnitten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufgelöst wurden, verbleiben die Pt-Ringe im CO-bedeckten Zustand, wobei sich die Helligkeit je nach gewähltem CO-Partialdruck noch gleichmäßig etwas erhöhen kann.

4.3.4 Transientes Verhalten nach Zuschalten des O₂-Gases

Ähnlich anisotrope, transiente Zustände bilden sich, wenn das O₂-Ventil geöffnet wird. Dabei vollzieht sich der Übergang von einem CO-vergifteten in einen vollständig O-bedeckten Zustand so schnell, daß die zeitliche Auflösung des PEEM's nicht ausreicht, die Details darzustellen. Deshalb werden hier nur Messungen diskutiert, in denen der CO-Partialdruck vorher so eingestellt wurde, daß das System im Endzustand entweder wieder CO-vergiftet war, oder sich wenige O-Fronten in [001]-Richtung bildeten. (Durch das kurzzeitige Überschwingen des O-Ventils kommt es auch bei einem CO-vergifteten Endzustand zu einem kurzfristigen Übergang in einen teilweise O-bedeckten Zustand.)

Abb. 4.34 zeigt zuerst das transiente Verhalten des Systems nach Öffnung des O₂-Ventils bei hohem CO-Partialdruck. Durch das Überschwingen des Ventils geht das System kurzzeitig in einen teilweise O-bedeckten Zustand, bevor es den CO-vergifteten Endzustand einnimmt. Die Helligkeit der Pt-Ringe sinkt zuerst in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ab, wobei sich diese dunklen Bereiche sehr schnell entlang den Ringausdehnungen in [001]-Richtung ausbreiten (a). Die Abnahme der Helligkeit und die gleichzeitige Ausbreitung in [001]-Richtung geht so schnell vonstatten, daß sich - wie auch im Falle des Zuschaltens des CO-Gases - keine scharfen O-Fronten ausbilden. Diese entstehen erst, wenn die Ringkanäle hauptsächlich in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen

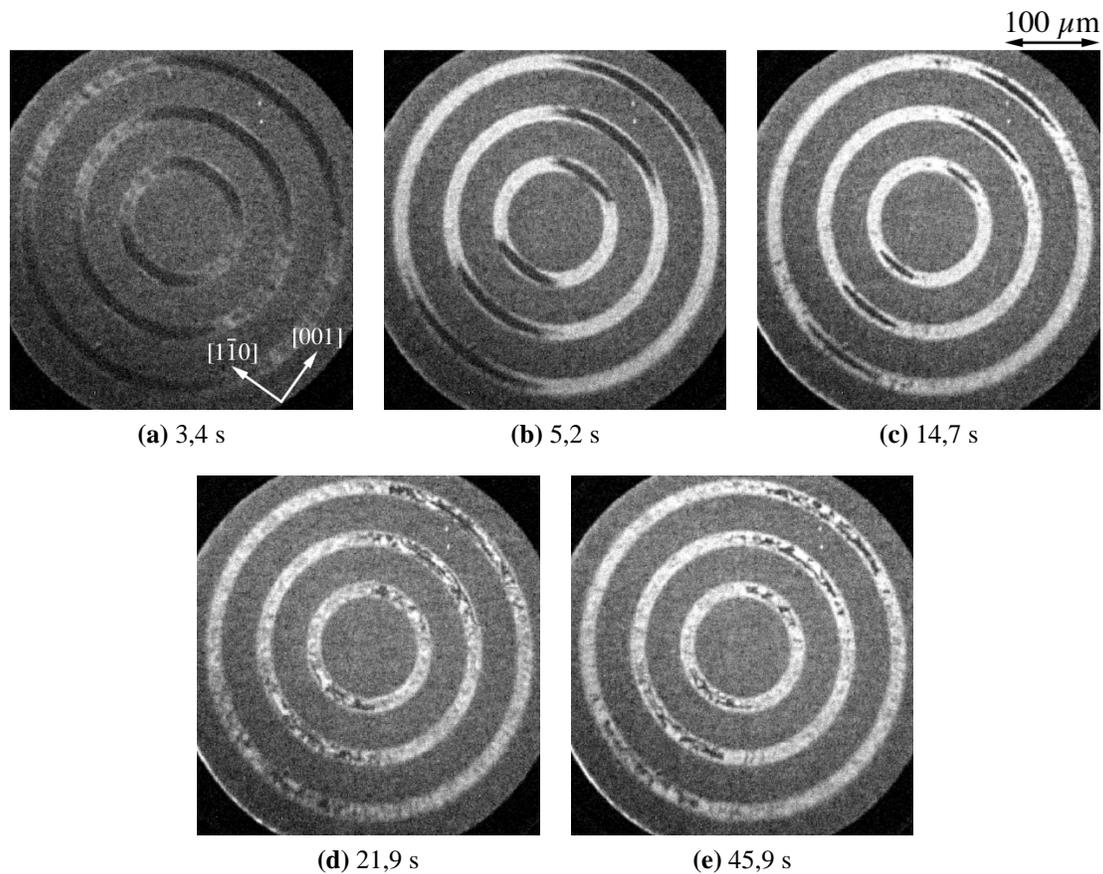


Abb. 4.33: Bildsequenz des transienten Systemverhaltens beim Übergang von einer O-bedeckten Oberfläche in den musterbildenden Zustand nach Zuschaltung des CO-Gases. Der homogen bedeckte Anfangszustand ist nicht mit angezeigt. ($p_{\text{CO}} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 424 \text{ K}$.)

(b und c). In dieser Richtung nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit deutlich ab, so daß die scharf begrenzten CO-Restbereiche nur langsam von O bedeckt werden. Bevor die Bereiche jedoch von O bedeckt sind, kommt es in [001]-Richtung schon wieder zum Übergang in den CO-vergifteten Endzustand (d). Das heißt, es bildet sich ein Zwischenzustand, bei dem in [001]-Richtung eine Aufhellung der Pt-Ringe in Richtung des CO-vergifteten Endzustandes stattfindet und in $[1\bar{1}0]$ -Richtung CO-bedeckte Gebiete existieren, die noch nicht den kurzzeitigen Übergang in einen O-bedeckten Zustand durchgeführt haben. Getrennt werden diese Bereiche durch O-Gebiete, die sich entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung in den Pt-Kanälen bewegen. Dieser Zwischenzustand wird durch die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der kristallographischen Richtungen hervorgerufen. Ringabschnitte, die in [001]-Richtung verlaufen, reagieren deutlich schneller als senkrecht dazu. So entsteht kurzzeitig eine anisotrope Überlagerung des Überganges von einer CO-vergifteten zu einer O-bedeckten Oberfläche

und umgekehrt. Nach diesem Zwischenzustand zeigt das System das gleiche Verhalten wie im späten Verlauf des O→CO-Überganges; in [001]-Richtung existieren noch O-bedeckte Bereiche (f), die im Laufe der Zeit von CO-Fronten aufgelöst werden.

Mit Hilfe eines x-t-Diagrammes (s. Abb. 4.34 unten) läßt sich sehr gut das anisotropische Verhalten sichtbar machen. Der Helligkeitsverlauf entlang des mittleren Pt-Ringes zeigt zwei Bereiche, die sich unterschiedlich verhalten: Zum einen den mit Pfeilen markierten Bereich, in dem der Pt-Ring hauptsächlich senkrecht zur [001]-Richtung verläuft, zum anderen die dazwischen liegenden Bereiche, die vor allem senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet sind. Beide Bereiche sind ähnlich groß, so daß die Ringe gleichmäßig bezüglich des Einflusses der Substratanisotropie aufgeteilt sind. Ringabschnitte senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung reagieren sowohl beim CO→O- als auch beim O→CO-Übergang zuerst. Deutlich ist die fast instantane Reaktion dieser Ringabschnitte zu erkennen. In den Ringabschnitten senkrecht zur [001]-Richtung laufen die Bedeckungsübergänge deutlich langsamer ab. Anhand des x-t-Diagrammes läßt sich auch erkennen, daß nach dem Übergang in den CO-vergifteten Endzustand die Ringe keine gleichmäßige PEEM-Helligkeit aufweisen. Innerhalb der Abschnitte senkrecht zur [001]-Richtung liegt die Helligkeit etwas höher, was auf eine leicht höhere CO-Bedeckung schließen läßt.

Wird vor der Öffnung des O₂-Ventils der CO-Partialdruck so niedrig gewählt, daß der Systemendzustand Reaktionsmuster zeigt, so kommt es im transienten Verhalten des Systems zu oszillatorischen Helligkeits- bzw. Bedeckungsveränderungen. Die Ringabschnitte, die senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet sind, zeigen dabei nur strukturlose Veränderungen der Helligkeit. In entgegengesetzter Richtung bilden sich dagegen scharfe Fronten aus. Aus Platzgründen ist in Abb. 4.35 nicht das gesamte transiente Verhalten als Bildsequenz gezeigt, sondern nur eine Periode des auftretenden oszillatorischen Musters. Der Verlauf der PEEM-Helligkeiten während der gesamten Sequenz ist jedoch erneut anhand eines x-t-Diagrammes dargestellt. In der Bildsequenz ist die anfängliche Nukleation von O-Bereichen auf der CO-bedeckten Oberfläche, der Übergang in den O-bedeckten Bereich und das anschließende Ansteigen der PEEM-Helligkeit (hervorgerufen durch das einmalige Überschwingen des O₂-Ventils) nicht abgebildet. Das qualitative Verhalten dieser Übergänge unterscheidet sich jedoch nicht von den schon oben diskutierten Fällen. Zu Beginn verläuft die Reaktion wie im Falle hohen CO-Partialdrucks; O-Gebiete entstehen zuerst in Ringabschnitten, die in [001]-Richtung ausgerichtet sind. Da hier der CO-Partialdruck niedriger vorgewählt wurde - und dadurch das CO/O-Verhältnis geringer ist - vollzieht sich die Entstehung und Ausbreitung der O-Gebiete schneller. Ebenso bildet sich ein deutlich dunklerer O-bedeckter Zustand aus. Der Zwischenzustand, bei dem in [001]-Richtung die Ringabschnitte noch nicht in den O-bedeckten Zustand übergegangen sind, wohingegen die Pt-Flächen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung sich

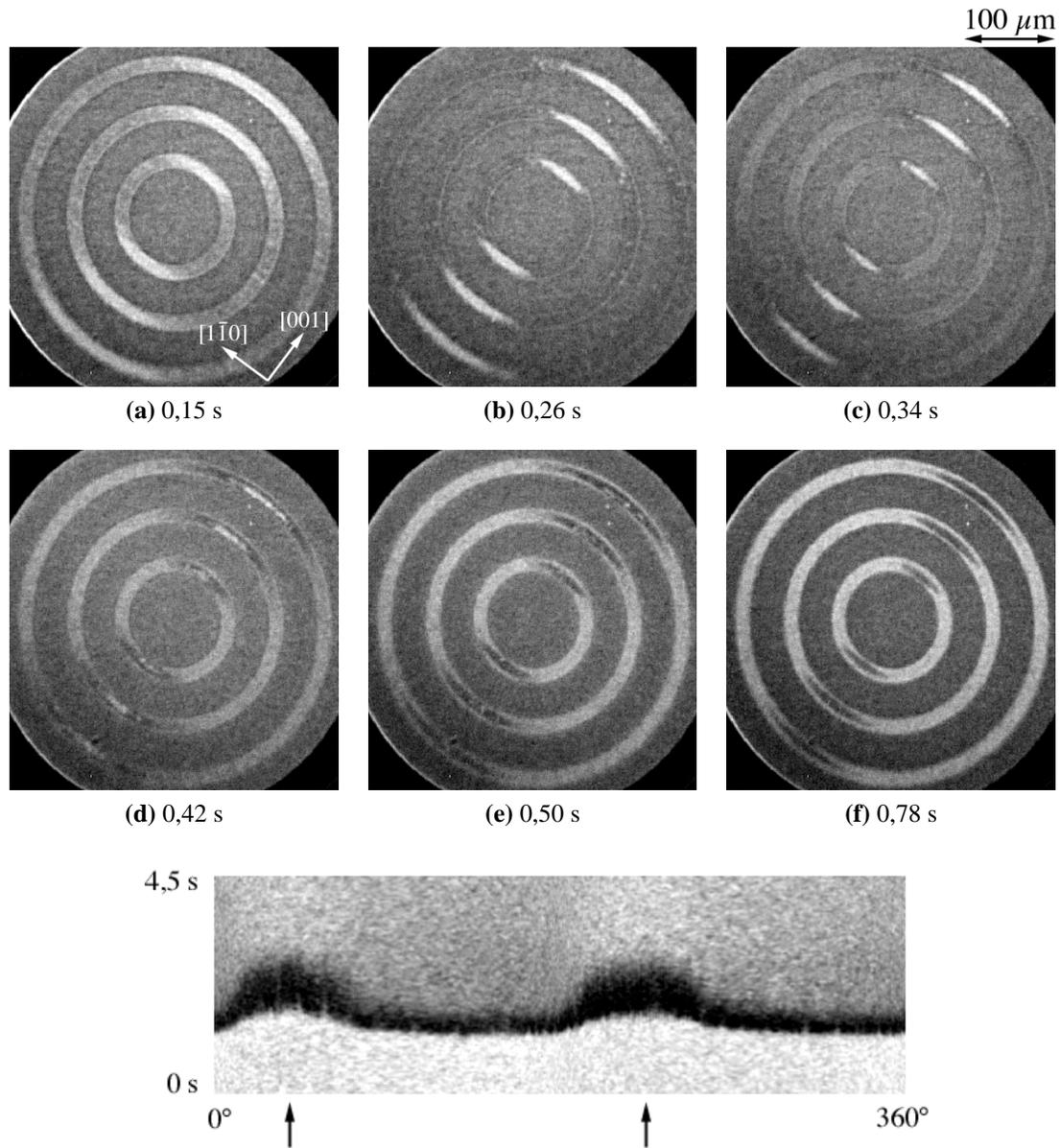


Abb. 4.34: Bildsequenz des transienten Verhaltens nach Zuschalten des O-Gases. Die CO-vergifteten Anfangs- und Endzustände sind nicht abgebildet. Unten ist anhand eines x-t-Diagramms der Sequenz der Helligkeitsverlauf innerhalb des mittleren Pt-Ringes gezeigt. Aus Platzgründen wurde das Diagramm gedreht, so daß der Zeitverlauf auf der y-Achse dargestellt ist! Zur Orientierung sind die Ringabschnitte, die senkrecht zur [001]-Richtung verlaufen, durch Pfeile markiert. ($p_{\text{CO}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$; $T = 424 \text{ K}$.)

schon wieder aufhellen, ist hier weit weniger stark ausgeprägt. Stattdessen bildet sich kurzzeitig ein Zustand, bei dem die Pt-Ringe nahezu gleichmäßig O-bedeckt sind. Der folgende Transient, bei dem sich die Helligkeit, und damit die CO-Bedeckung, in den Pt-Ringen erhöht, verläuft ähnlich dem schon beschriebenen transienten Verhalten nach Öffnen des CO-Ventils. Nach der Aufhellung zeigen Ringabschnitte, die in [001]-Richtung weisen, nur noch minimale Veränderungen in der Helligkeit. In senkrecht dazu ausgerichteten Abschnitten treten dagegen oszillatorische Frontausbreitungen auf. Während sich die letzten O-Bereiche in [001]-Richtung auflösen (a), hellen sich die ihnen folgenden CO-Gebiete auf (b), um anschließend ebenfalls aufeinander zuzulaufen (c). Währenddessen entstehen an den Ringrändern, die senkrecht zur [001]-Richtung verlaufen, O-Fronten, die nun ihrerseits auf die Kanalmitte zulaufen (d und e). Dadurch entsteht der Eindruck, daß die noch verbleibenden CO-Bereiche durch die entstandenen O-Fronten in der Mitte des Kanals zusammengedrückt und aufgelöst werden. Bevor sich nun die O-Bereiche gegenseitig ausgelöscht haben, kommt es erneut zu einer Aufhellung der CO-Bereiche hinter den O-Fronten (f), und der Zyklus startet erneut. Dieses oszillatorische Verhalten wiederholt sich drei bis viermal, bevor keine neuen O-Fronten an den Kanalrändern, sondern O-Fronten innerhalb der Ringe entstehen, die sich dann - wie im normalen Fall - ohne bevorzugte Richtung in den Pt-Kanälen ausbreiten. Der Endzustand des Systems unter den hier gewählten Parametern ist vergleichbar mit Bild (f) aus 4.31.

Die auftretenden Oszillationen in der PEEM-Helligkeit innerhalb der Pt-Ringe, durch die die mehrfache Nukleation von O-Fronten an den Ringrändern hervorgerufen wird, sind systemeigene Reaktionen. Sie können aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen nicht auf das anfängliche Überschwingen des CO-Druckes nach Öffnung des Ventils zurückgeführt werden. Während sich der CO-Druck in der Kammer nach etwa 2 Sekunden vollständig stabilisiert hat, treten die Frontoszillationen auch noch nach einem Vielfachen dieser Zeit auf (s. Abb. 4.35). Inwieweit es durch das Einschwingen des Ventils zu einer Anregung oszillatorischen Verhaltens kommt, das sich über die Gasphase noch einige Zeit bestehen bleibt, läßt sich hier nicht klären. Denkbar wäre ein solches Verhalten, zumal die Oszillationen nach kurzer Zeit zusammenbrechen und die "normale" Frontausbreitung einsetzt.

Die Ausprägung der Anisotropie ist abhängig von der Strukturbreite. Je weiter die Rh/Pt-Grenzen auseinander liegen, desto geringer wird der Einfluß von CO_{Rh} . Dieser Umstand läßt sich gut bei einem Vergleich verschieden breiter Rh/Pt-Ringstrukturen erkennen (s. Abb. 4.36). Bei größeren Ringbreiten treten im gesamten Ringbereich scharfe O-Fronten auf. Dadurch ist die Anisotropie nicht mehr so stark ausgeprägt. Der Öffnungswinkel des anisotropischen Musterbereiches in [001]-Richtung ist jedoch nicht von der Ringbreite beeinflusst. Er besitzt für beide Fälle im Rahmen der Meßgenauigkeit den gleichen Wert.

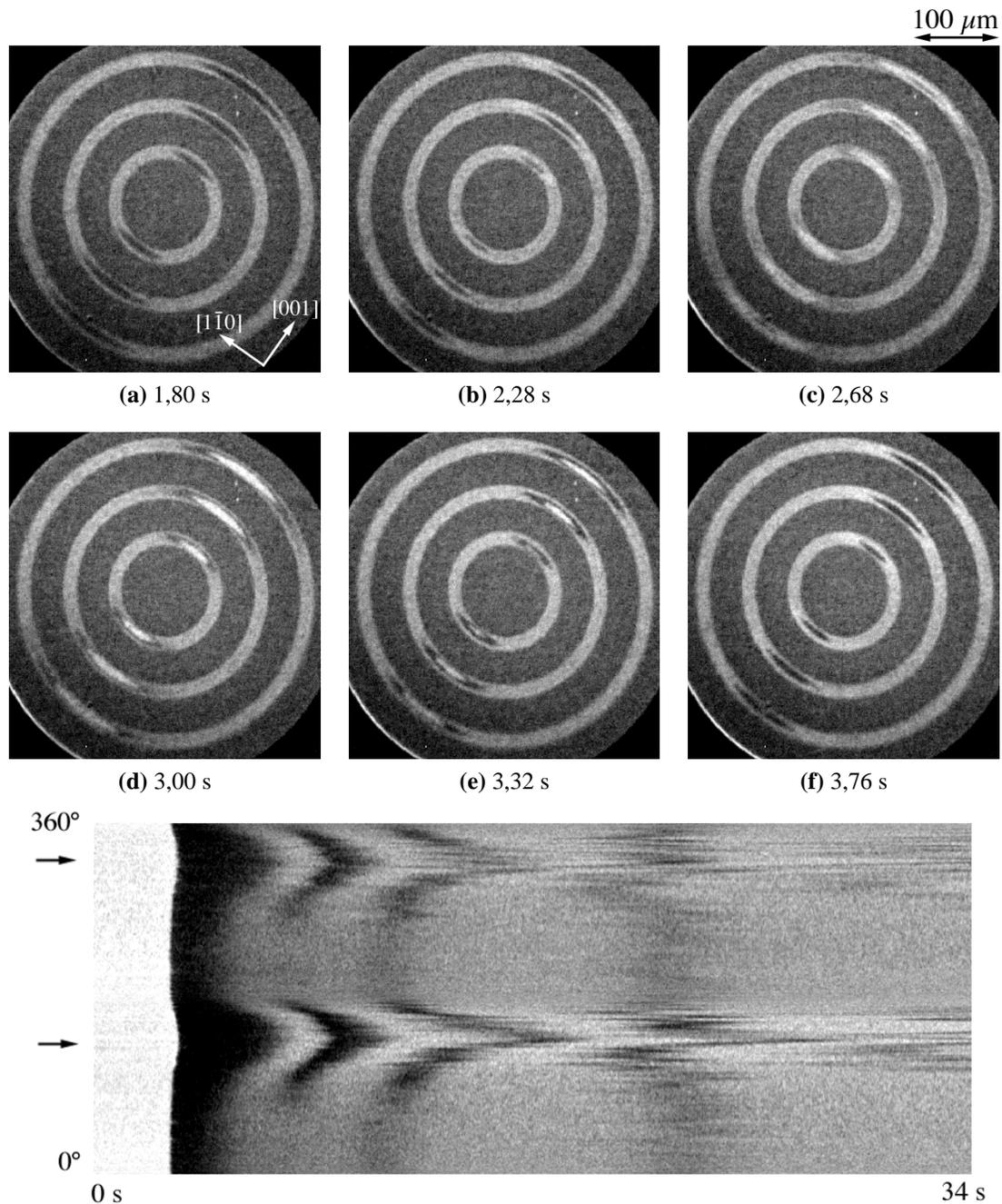


Abb. 4.35: Bildsequenz der Oszillationsperiode während des transienten Verhaltens nach Zuschalten des O-Gases. Während in $[1\bar{1}0]$ -Richtung strukturlose Helligkeitsveränderungen auftreten, bilden sich in $[001]$ -Richtung scharfe CO- und O-Fronten. Sie bilden sich vornehmlich an den Rändern der Kanäle und laufen von dort aus nach innen. Bei ihrem Aufeinandertreffen löschen sie sich gegenseitig aus. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Öffnung des O-Ventils. Das untere Bild zeigt ein x-t-Diagramm der gesamten Sequenz entlang des mittleren Ringes. Zur Orientierung zeigen die beiden Pfeile auf der linken Seite jeweils die Positionen, an denen die Ringkanäle in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen. ($p_{\text{CO}} = 2,0 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 424$ K.)

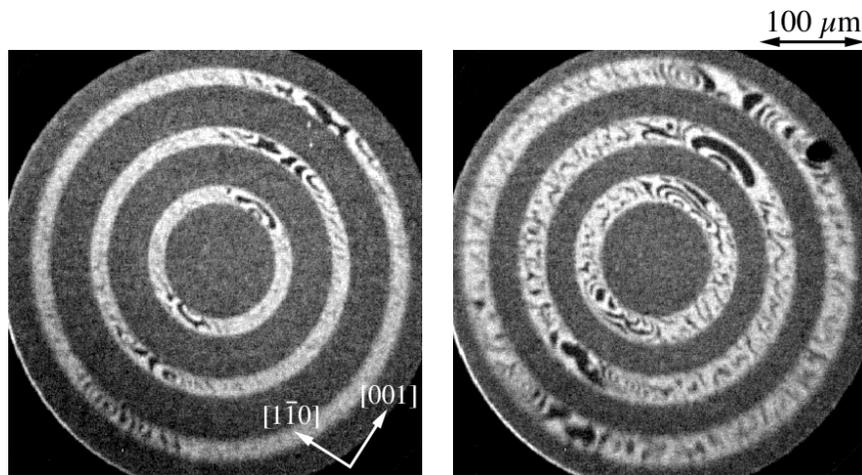


Abb. 4.36: Vergleich der musterbildenden Endzustände in Ringstrukturen verschiedener Größe (15 und 24 μm breite Pt-Kanäle). In den dünnen Pt-Ringen ist die Anisotropie deutlich stärker ausgeprägt. In den Abschnitten in [001]-Richtung sind für diesen Fall keine scharfen Fronten auszumachen. ($p_{\text{CO}} = 1,4 \times 10^{-5}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 424$ K.)

4.4 Kombiniertes Einfluß von Rh-Geometrie und Substratanisotropie

In Rh-Geometrien, die nicht kreisförmig sind, ist der Einfluß des Rhodiums von der lokalen Strukturgeometrie abhängig (s. Kap. 4.2.2.2). In diesem Fall wird die Musterbildung sowohl von den Rh-Strukturen als auch der Substratanisotropie orts- bzw. richtungsabhängig beeinflusst. Nachdem in den beiden vorangegangenen Abschnitten beide Einflüsse möglichst isoliert voneinander betrachtet wurden, werden nun Messungen diskutiert, in denen die Musterbildung durch beide Einflüsse bestimmt wird.

4.4.1 Nukleation in Quadratstrukturen

Abb. 4.37 zeigt die CO- bzw. O-Nukleation in $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Pt-Quadraten, die von Rh umgeben sind. Die Bildfolge stellt die transiente Reaktion des Systems auf eine plötzliche Erhöhung des CO-Partialdruckes dar (von $p_{\text{CO}} = 1,04 \times 10^{-4}$ mbar auf $p_{\text{CO}} = 1,32 \times 10^{-4}$ mbar). Im Anfangszustand waren die Pt-Flächen O-bedeckt. Der Endzustand zeigte eine ungeordnete Ausbreitung von O- und CO-Fronten innerhalb der Pt-Quadrate. Durch das plötzliche Erhöhen des CO-Partialdruckes kommt es in der elektromagnetischen Regelung des Druckventiles zu einem kurzzeitigen Überschwingen. Deshalb geht das System zuerst vom O-bedeckten

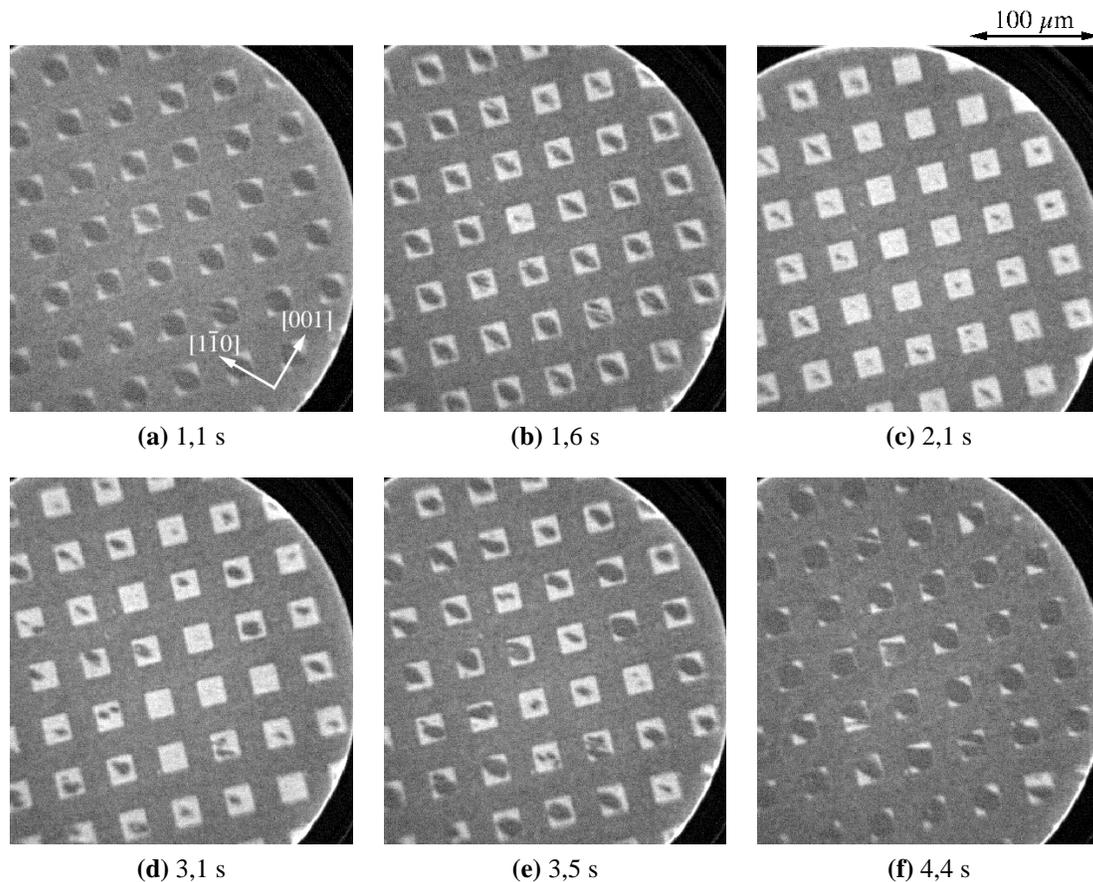


Abb. 4.37: PEEM-Aufnahmen der Ausbreitung von CO- (obere Reihe) bzw. O-Fronten (untere Reihe) in einer Rh/Pt-Struktur nach plötzlichem Erhöhen des CO-Partialdruckes (p_{CO} erhöht von $1,04 \times 10^{-4}$ mbar auf $1,32 \times 10^{-4}$ mbar, $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 547$ K). Die Rh/Pt-Struktur besteht aus $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Pt-Quadraten, umgeben von Rh.

in den CO-bedeckten Zustand über (a-c), bevor es nach einem schwächeren Überschwingen in Richtung einer O-bedeckten Oberfläche (d-f) den Endzustand einnimmt. Anhand der Zustände, die das System im Verlaufe der Druckveränderungen einnimmt, läßt sich sehr gut der Einfluß der Anisotropie aufzeigen:

CO-vergiftete Bereiche bilden sich in den Pt-Quadraten zuerst in den Ecken, die in Richtung der langsamen Diffusion ausgerichtet sind (a). Erst später bilden sich auch CO-Bereiche in der Richtung schneller Diffusion (b). Von den Rh/Pt-Rändern breiten sich die CO-bedeckten Bereiche nach innen aus, bis die O-Bereiche auf den Pt-Quadraten vollständig durch CO ersetzt worden sind (c). Beim Rückschwingen des CO-Partialdruckes um den Endwert von $p_{\text{CO}} = 1,32 \times 10^{-4}$ mbar bilden sich nun O-Bereiche in den Pt-Quadraten aus. Dabei liegen die Nukleationszentren wie im Falle der O-Nukleation in den Rh/Pt-Ringstrukturen abseits

der Rh/Pt-Ränder d). Die wachsenden O-Inseln breiten sich aus, wobei die Ausdehnung in Richtung schneller Diffusion größer ist (e). Beim Zurückschwingen des CO-Partialdruckes wird keine vollständige O-Bedeckung erreicht. Im Zustand der maximalen O-Bedeckung bleiben die Quadratecken in Richtung der langsamen Diffusion frei (f). Danach steigt der Druck auf seinen Endwert an, die CO-Bedeckung erhöht sich, und es kommt zum Ausbilden von O- und CO-Fronten innerhalb der Pt-Quadrate.

Die Nukleation der CO-Bereiche in den Ecken der [001]-Richtung scheint im Widerspruch zu den Experimenten in Rh/Pt-Ringstrukturen zu stehen (s. 4.3). Dort kam es bevorzugt in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu einer CO-Nukleation, die mit Hinweis auf die radialsymmetrische Struktur der Ringe auf den Einfluß der Substratanisotropie zurückgeführt wurde. Durch die Einbeziehung eines strukturabhängigen Einflusses des Rhodiums läßt sich aber auch das Verhalten in Quadratstrukturen erklären. Die anfängliche Nukleation von CO-bedeckten Bereichen in Ecken der Pt-Quadrate resultiert aus dem Verhältnis zwischen Pt-Flächen und Rh/Pt-Grenzen in ihrer Nähe. Die Quadratecken sind auf zwei Seiten von Rh/Pt-Grenzen eingeschlossen. Dadurch kann an diesen Stellen in gleicher Zeit mehr CO vom Rh auf das Pt diffundieren als an geraden Quadratseiten. Dementsprechend wird eine überkritische CO-Bedeckung, die zu einer Nukleation eines CO-Bereiches führt, in Quadratecken zuerst erreicht.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Eckpositionen resultieren aus der Substratanisotropie. Dabei erscheint ein Beginn der CO-Nukleation in Richtung der langsamen Diffusion unerwartet, da die schnelle Diffusionsrichtung eigentlich die Ausbreitung der CO-Moleküle erleichtern sollte. Dies wird auch der Fall sein, führt aber in den Quadratecken zu einer Hervorhebung der Richtung langsamer Diffusion. In der Quadratstruktur ist die Ausdehnung der Pt-Fläche entlang der Diagonalen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung besonders groß. Das heißt, die Wechselwirkung der gegenüberliegenden Rh/Pt-Grenzen ist sehr gering. In den Ecken der [001]-Richtung ist dies gerade umgekehrt. Durch die geringe Pt-Fläche zwischen zwei Rh/Pt-Grenzen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung stellt sich ein Gleichgewicht bezüglich der CO-Bedeckungen auf den beiden Metalloberflächen besonders schnell ein. Deshalb wird zuerst an diesen Stellen eine überkritische CO-Bedeckung erreicht, die zu einer Nukleation eines CO-bedeckten Bereiches führt. Zusätzlich bewirkt die senkrecht dazu orientierte langsame Diffusionsrichtung, daß die CO-Moleküle in diesem Pt-Bereich nicht so schnell in [001]-Richtung auf das Pt diffundieren und somit die Anreicherung der CO-Moleküle wieder ausdünnen.

Vom Rh kommende CO-Moleküle unterstützen auch die Nukleation in Quadratecken der schnellen Diffusionsrichtung, der Effekt ist jedoch durch den Einfluß der Substratanisotropie schwächer im Vergleich zur langsamen Diffusionsrichtung. Durch die vorzeitige CO-Nukleation entlang der langsamen Diffusionsrichtung erscheint das Fortbewegen der CO-Fronten dem normalen Verhalten zu widersprechen. Da sich die Fronten in schneller Diffusionsrich-

tung schneller fortbewegen, sollten O-Bereiche, die von CO verdrängt werden, eine größere Ausdehnung in Richtung der langsamen Diffusion besitzen. Bei dem Beispiel der Abb. 4.37 kommt es dagegen durch den zeitlichen Vorsprung der CO-Bereiche in langsamer Diffusionsrichtung zu einer größeren Ausdehnung der O-Bereiche in der Richtung schneller Diffusion.

Im Hinblick auf das obige Verhalten ist folgendes Szenario denkbar: CO-Bereiche entstehen zuerst in langsamer Diffusionsrichtung und beginnen dementsprechend zuerst in dieser Richtung in O-Bereiche vorzudringen. Dadurch wird die Ausdehnung der O-Bereiche zu Beginn in Richtung der schnellen Diffusion größer sein. Mit Anwachsen der CO-Gebiete, werden sich die CO-Fronten, die in schneller Diffusionsrichtung starten, jedoch zügiger ausbreiten. Die ungleiche Ausdehnung der O-Bereiche wird sich zuerst ausgleichen und dann in das Gegenteil umschlagen. Sofern sich die CO-Fronten lange genug ausbreiten können, wird der Effekt der schnellen Diffusion den Vorteil der frühen CO-Nukleation ausgleichen. Zum Schluß ergäbe sich wieder das normale Bild, daß nach innen laufende Fronten in Richtung schneller Diffusion weiter fortgeschritten wären.

Die experimentelle Überprüfung dieses Szenarios war leider mit den aufgebrauchten Strukturen nicht möglich, da die räumliche Ausdehnung der Pt-Quadrate nicht groß genug war. Die Pt-Flächen waren schon vollständig CO-bedeckt, bevor es zur Umkehr des Ausdehnungsverhältnisses kam. In Bild (c) sind jedoch am rechten Bildrand einige Quadrate zu erkennen, bei denen die noch verbliebenen O-Bereiche eine runde, punktförmige Struktur zu besitzen scheinen. Hier könnte es gerade zum Ausgleich zwischen dem Effekt der frühen Nukleation und der schnelleren Ausbreitung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung gekommen sein.

4.4.2 Eindimensionale Fortpflanzung von Reaktionsfronten in Rh/Pt-Schachbrettstrukturen

Neben der Entstehung von Reaktionsfronten wird auch deren Ausbreitung durch naheliegende Rh-Gebiete beeinflusst. Im Beispiel der Quadrat- und Schachbrettstrukturen ist ein eindeutiger, größenabhängiger Einfluß auf die O-Frontausbreitung zu sehen (s. 4.2.2.2). In Schachbrettmustern kommt es zudem durch den kombinierten Einfluß von CO_{Rh} zu einer rein eindimensionalen Ausbreitung von O-Fronten (s. Abb. 4.38).

Die Frontausbreitung über benachbarte Quadrate hinweg (wie sie auch schon in 4.2.2.2 auftrat), legt die Vermutung nahe, daß die untersuchten Strukturen im strengen Sinne keine Schachbrettmuster darstellen, sondern eine Verbindung zwischen einzelnen Quadraten besteht. Um diese Vermutung zu untersuchen, wurden die Schachbrettstrukturen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abb. 4.39 zeigt jeweils ein Bild des $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ und des $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Schachbrettmusters. Es ist deutlich zu sehen, daß die hellen Flächen, die die

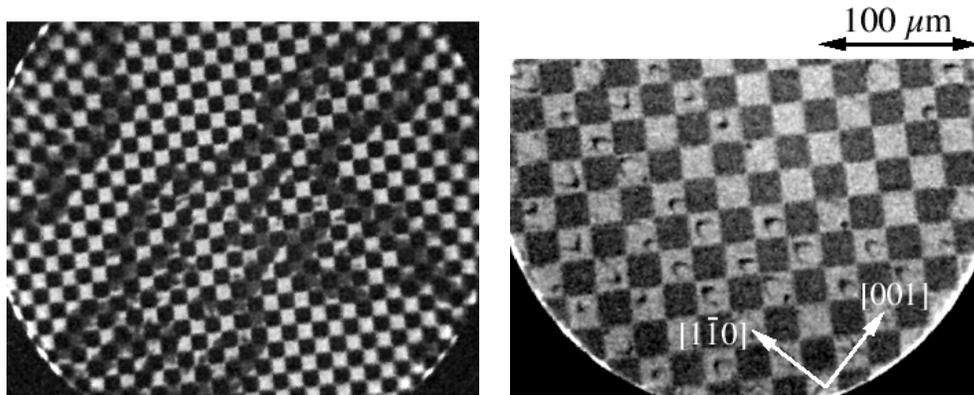


Abb. 4.38: O-Frontausbreitung in Schachbrettstrukturen. Im linken PEEM-Bild ist die Ausbreitung in einem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ TiO_2/Pt Schachbrettmuster abgebildet ($p_{\text{CO}} = 5,6 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 464 \text{ K}$). Das rechte Bild zeigt die Front- bzw. Pulsausbreitung in einer $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt -Struktur ($p_{\text{CO}} = 8,1 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 464 \text{ K}$). Während sich die O-Fronten in der TiO_2/Pt -Struktur in beide strukturell vorgegebenen Richtungen ausbreiten, tritt in der Rh/Pt -Struktur nur eine Ausbreitung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf.

Pt-Oberfläche zeigen, an den Quadratecken miteinander verbunden sind. Dementsprechend öffnet sich hier die Möglichkeit für Reaktionsfronten entlang benachbarter Pt-Quadrate zu wandern. Der minimale Abstand der aufgedampften Quadrate beträgt für alle Schachbrettgrößen (5, 10 und $20 \mu\text{m}$ Kantenlänge) $1,8 \mu\text{m}$. Durch diese konstante Größe, die anscheinend durch den Mikrolithographieprozeß gegeben ist, weichen die Strukturen vom angestrebten Schachbrettmuster umso stärker ab, je feiner das Muster ist. Während die größte Struktur auch in hoher Auflösung noch deutlich einem Schachbrett ähnelt, ist dies im Falle der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Struktur nur noch schwer zu erkennen; insbesondere ist die quadratische Form der aufgedampften Metalle nicht mehr gegeben.

Bei der Untersuchung der Ausbreitung von O-Fronten in diesen Schachbrettstrukturen und einem Vergleich der Ergebnisse aus Rh/Pt - und TiO_2/Pt -Strukturen, läßt sich sehr gut der kombinierte Einfluß des Rhodiums und der Substratanisotropie erkennen. Abb. 4.40 zeigt sowohl für die $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt - als auch TiO_2/Pt -Struktur Orts-Zeit-Diagramme (x - t -Diagramme) in $[1\bar{1}0]$ - und $[001]$ -Richtung. Sie zeigen jeweils die zeitliche Entwicklung der Helligkeiten entlang der Quadratdiagonalen, also entlang zusammenhängender Pt-Bereiche. Deutlich ist das qualitativ unterschiedliche Verhalten in beiden Strukturen zu sehen. Während die Ausbreitung der O-Fronten in TiO_2/Pt -Strukturen nahezu identisch - also richtungsunabhängig - verläuft, zeigen die sich ausbreitenden O-Fronten in Rh/Pt -Strukturen richtungsabhängiges Verhalten. Innerhalb der TiO_2/Pt -Schachbrettstrukturen breiten sich O-Fronten sowohl in $[1\bar{1}0]$ - als auch in $[001]$ -Richtung aus. Im Gegensatz dazu kommt es in den Rh/Pt -Strukturen

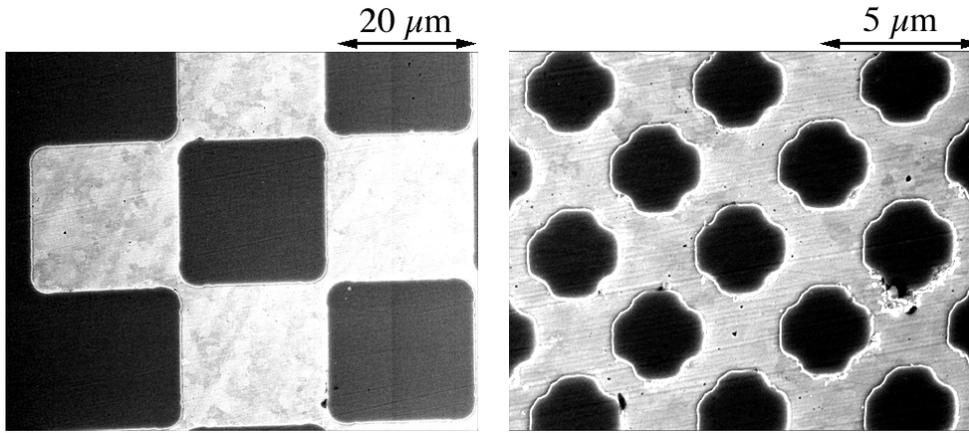


Abb. 4.39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Schachbrettmuster mit $20\ \mu\text{m}$ (links) und $5\ \mu\text{m}$ Kantenlänge (rechts). Durch den Mikrolithographieprozeß kommt es zu einer Verbindung zwischen benachbarten Quadrate einer Sorte. Die Breite dieser Verbindung beträgt $1,8\ \mu\text{m}$.

nur zu einer Ausbreitung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, also der Richtung schneller Diffusion. Das zugehörige x - t -Diagramm (b) zeigt O-Pulsfronten, die sich gleichmäßig durch aneinandergrenzende Pt-Quadrate ausbreiten. Die Geschwindigkeit der Pulse wird dabei durch die Einschnürungen bei den Übergängen zwischen zwei Quadraten nicht merklich beeinflusst. Die Steigungen der Frontverläufe sind über die gesamte Zeit konstant. Die Pulshelligkeit und -breite verändern sich jedoch periodisch bei Durchlaufen der Einschnürungen. Die Helligkeit nimmt zu, die Breite dagegen ab. So entsteht der Eindruck, daß sich der O-Puls bei der Bewegung auf die Einschnürung auflöst. Bevor er jedoch ganz verschwunden ist, ist der Engpaß durchschritten, und der Puls bildet sich wieder stärker aus.

Im x - t -Diagramm, das entlang der $[001]$ -Richtung ausgeführt wurde (d), sind auch O-Pulse zu sehen, jedoch kommt es zu keiner Ausbreitung über benachbarte Quadrate hinweg. Stattdessen resultieren die auftretenden Pulsverläufe aus den Pulsen, die sich entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausbreiten. Da deren Ausbreitungsrichtung genau in der Richtung der schnellen Diffusion liegt, breiten sich die Front nach Durchlaufen einer Einschnürung elliptisch aus, wobei die große elliptische Achse genau in Ausbreitungsrichtung verläuft. Betrachtet man einen Puls unter der senkrecht dazu stehenden Richtung taucht der O-Puls zuerst in der Mitte des Quadrates auf, bevor sich die Front zu beiden Seiten hin erweitert. Deshalb treten die symmetrischen Pulsverläufe im x - t -Diagramm auf. Die Ausbreitung in $[001]$ -Richtung ist immer auf ein einzelnes Pt-Quadrat beschränkt. An den Quadratengpässen in $[001]$ -Richtung lösen sich die O-Pulse auf. Wäre dies nicht der Fall, müssten die Frontverläufe in einer Linie fortlaufen (wie im Falle des x - t -Diagrammes in $[1\bar{1}0]$ -Richtung).

Das Verhalten in den Rh/Pt-Schachbrettstrukturen ist keine Konsequenz der auftretenden

Frontkrümmungen, wie sie für das Verhalten von O-Pulsen bei einem Übergang von eindimensionaler zu zweidimensionaler Ausbreitung auftritt [138–140]. In den dortigen Fällen konnte gezeigt werden, daß die Frontkrümmungen kritische Werte nicht überschreiten dürfen, um sich von schmalen Kanälen in ausgedehnte Bereiche ausbreiten zu können. Bildete sich eine größere Krümmung aus, kam es zu einem Abblocken oder einer Reflexion der Pulse. Diese Gesetzmäßigkeit kann für die hier gezeigten Messungen nicht zugrunde liegen, da die Frontausbreitung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufgrund der schnelleren Ausbreitung eine stärkere Krümmung hervorruft, als es in $[001]$ -Richtung der Fall wäre. Zudem tritt das richtungsabhängige Verhalten nicht in den TiO_2/Pt -Schachbrettstrukturen auf. Also muß die richtungsabhängige Frontausbreitung erneut durch den Einfluß des aktiven Rhodiums hervorgerufen werden. In der Richtung der langsamen Diffusion reicht dieser Einfluß aus, um die O-Pulse an einem Durchlaufen der Einschnürungen zu hindern. Senkrecht dazu kommt es dagegen nur zu einer kurzzeitigen Schwächung der Pulse.

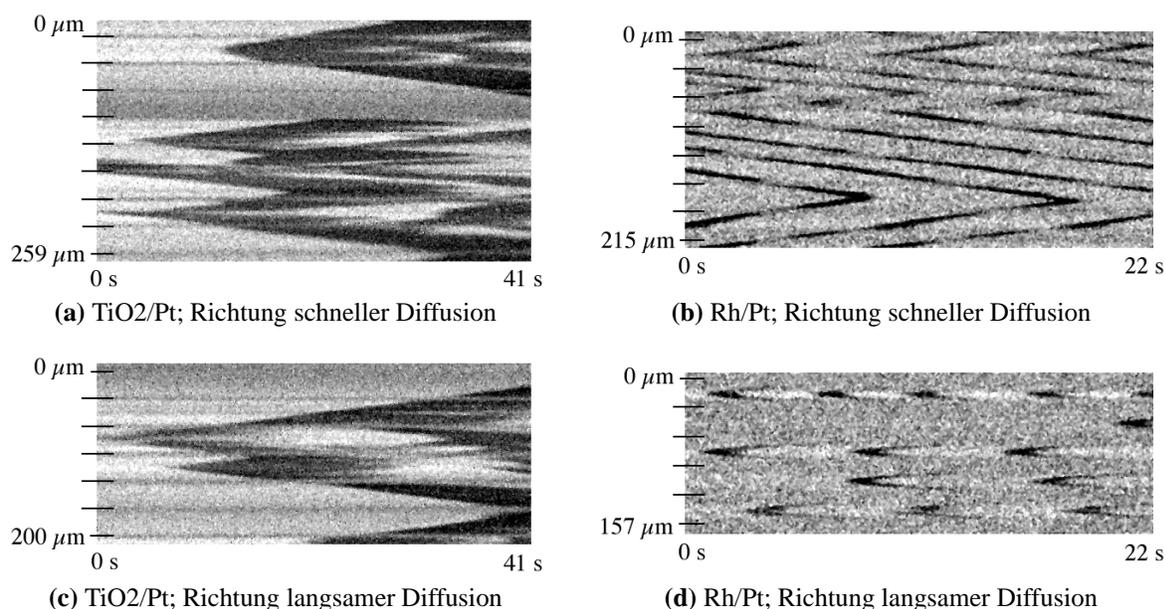


Abb. 4.40: x-t-Diagramme der O-Frontausbreitung in Schachbrettstrukturen. Auf der linken Seite sind x-t-Diagramme in $[1\bar{1}0]$ - (oben) und $[001]$ -Richtung (unten) für eine $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ TiO_2/Pt -Struktur ($p_{\text{CO}} = 5,8 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 464 \text{K}$), auf der rechten Seite im Falle einer Rh/Pt -Struktur gleicher Größe ($p_{\text{CO}} = 8,1 \times 10^{-5} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 464 \text{K}$), gezeigt. Die Bereiche, in denen zwei Pt-Quadrate miteinander verbunden sind, sind durch schwarze Striche auf der linken Seite gekennzeichnet.

Dieses Verhalten läßt sich unabhängig von der Größe der einzelnen Quadrate beobachten. Das quasi-eindimensionale Ausbreiten in den Rh/Pt -Strukturen tritt für alle drei Quadratgrößen auf (5 , 10 und $20 \mu\text{m}$ Kantenlänge). Die ausschlaggebende Größe ist dabei die Breite

des Pt-Steps zwischen zwei Quadraten, die in allen Fällen $1,8 \mu\text{m}$ betrug. Für Strukturen mit ausgedehnten Kanälen vergleichbarer Breite wäre so eine selektive Ausbreitung von O-Pulsen in nur einer Substratrichtung denkbar. Pulse in dazu senkrechter Richtung würden dagegen ausgelöscht werden.

4.4.3 Einfluß der Größe von Strukturwinkeln auf die CO-Nukleation

Schon die Messung aus Abb. 4.37 zeigt deutlich, daß die Nukleation von CO-Fronten nicht nur vom umgebenden Rh abhängt, sondern auch eine Funktion der lokalen Rh/Pt-Struktur ist. Für Pt-Quadrate zeigen die Ecken im Vergleich zu den Quadratseiten eine erhöhte Tendenz zur CO-Nukleation. Dies gilt für beide kristallographischen Richtungen, wobei die langsame Diffusionsrichtung gegenüber der schnellen bevorzugt wird. Um dieses Verhalten sowohl im Hinblick auf den Einfluß der Strukturform als auch auf den Einfluß der Substratanisotropie näher zu untersuchen, wurden Messungen der CO-Nukleation in Rh/Pt-Rhombenstrukturen durchgeführt. Dabei unterschieden sich die Rhomben sowohl in ihrer Größe, als auch in ihren Öffnungswinkeln (s. Abb. 4.41). Die Seitenlängen der Rhomben betragen 25 , 50 und $75 \mu\text{m}$, die jeweils spitzen Öffnungswinkel 30° , 60° bzw. 90° . Um den Einfluß der Substratanisotropie untersuchen zu können, existierten dieselben Rhombenstrukturen um 90° gedreht auf der Oberfläche. So war gewährleistet, daß spitze und stumpfe Öffnungswinkel jeweils hauptsächlich in die Richtung schneller als auch langsamer Diffusion ausgerichtet waren. Zusätzlich dazu existierten die Strukturen auch in ihrer invertierten Form - also Rh-Rhomben, die von Pt umgeben waren. Dadurch lagen bezüglich des Platins auch Winkel größer 180° vor. Mit Hilfe der aufgedampften Strukturen konnte so die CO-Nukleation an Strukturwinkeln zwischen 30 und 330° in beiden kristallographischen Richtungen untersucht werden.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 4.41 rechts zeigt die Rhombenwinkel unter hoher Auflösung. Diese sind durch den Mikrolithographieprozeß abgerundet, für 30° -Winkel tritt sogar eine $1,7 \mu\text{m}$ breite Kopfseite auf. Diese Ungenauigkeiten sollten auf die Messungen jedoch keinen großen Einfluß haben, da die Reaktionsfronten, die unter dem PEEM betrachtet werden, größere Abmessungen besitzen.

Um eine quantitative Analyse der CO-Nukleation zu ermöglichen, wurden zwei Meßreihen in einem O-bedeckten Zustand gestartet, um dann den CO-Partialdruck in kleinen Schritten zu erhöhen. Dabei wurde jeweils ein konstanter Endzustand abgewartet, in dem sich keine qualitativen Änderungen in den auftretenden Bedeckungen mehr ergaben. Bezüglich der Größe der Rhomben zeigt sich keine Abhängigkeit bei der Nukleation von CO-Bereichen. Deshalb wird diese Eigenschaft nicht weiter diskutiert, und die Rhomben werden nur bezüglich ihrer Winkel unterschieden.

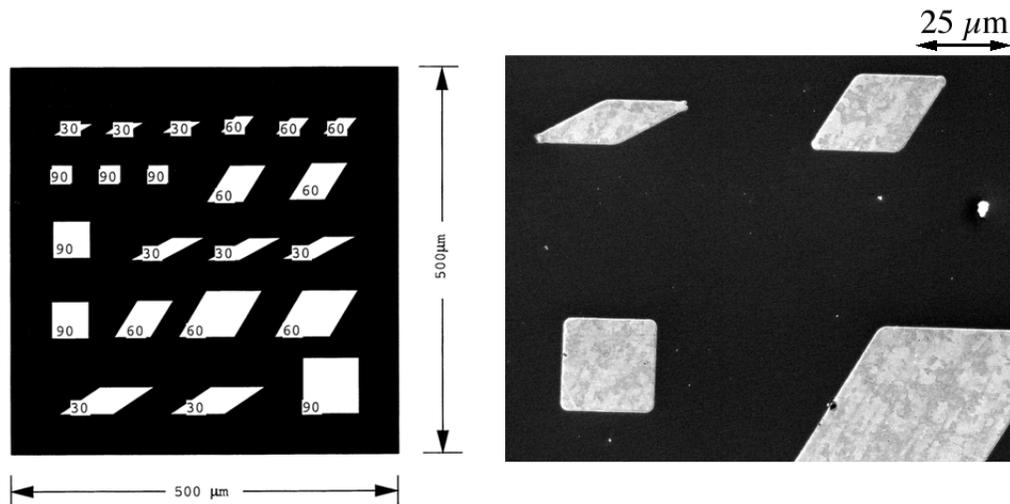


Abb. 4.41: (links) Schema der aufgedampften Rhombenstrukturen. Dabei lagen diese Strukturen sowohl als Pt- als auch als Rh-Rhomben (invertierte Struktur) vor. Um den Einfluß der Substratanisotropie berücksichtigen zu können, existierten die gleichen Strukturen um 90° gedreht.
 (rechts) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dreier Rhomben mit der geringsten Kantenlänge ($25 \mu\text{m}$).

Bei der Analyse der beiden Meßreihen bildeten sich zwei verschiedene Einflüsse auf die CO-Nukleation heraus: Zum einen die Winkelgröße in den Rhombenstrukturen, bei denen sich CO-Bereiche umso eher ausbilden, je spitzer der Winkel ist. Zum anderen die Abhängigkeit von der Pt-Anisotropie, die die CO-Nukleation in Rhombenecken bevorzugt, welche in Richtung der langsamen Diffusion ($[001]$ -Richtung) ausgerichtet sind. Wirken beide Einflüsse zusammen, kommt es zu einer besonders frühen Nukleation von CO-Bereichen. Dies ist der Fall bei spitzen Ecken von Pt-Rhomben, sofern diese in $[001]$ -Richtung zeigen. Für Pt-Flächen in stumpfen Ecken, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet sind, sind die Einflüsse durch die geometrische Struktur und die Substratanisotropie sehr gering. Deshalb muß das Partialdruckverhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2}$ besonders hoch sein, damit sich CO-Bereiche an diesen Stellen ausbilden. Bei allen anderen Möglichkeiten der Anordnung verschieden großer Rhombenwinkel in unterschiedliche Richtungen bezogen auf die Substratachsen, tragen die beiden Einflüsse jeweils verschieden stark zum Nukleationsverhalten bei. Das Auftreten von CO-Bereichen ist somit von einer Faltung beider Einflüsse abhängig.

In Abb. 4.42 sind einige exemplarische PEEM-Bilder dargestellt, an denen wichtige Regelmäßigkeiten sichtbar werden. Abb. 4.43 stellt die aus den PEEM-Messungen gewonnenen Daten graphisch dar. Es sind für beide Meßreihen die Werte des CO-Partialdruckes angegeben, bei denen die CO-Nukleation für bestimmte Winkelgrößen einsetzt. Das linke Diagramm zeigt das Verhalten für Rhombenwinkel in die langsame, das rechte Diagramm für Winkel in die schnelle Diffusionsrichtung. Die Anordnung der aufgedampften Strukturen bewirkt unterschiedliche relative Ausrichtungen der Rhomben. Nur im Falle der Quadrate (90° -Rhomben) liegt die Ausrichtung der Diagonalen exakt in Richtung der kristallographischen Substratachsen. Die Diagonalen der anderen Rhomben weichen dagegen durch die gleiche geometrische Ausrichtung der Rhombenunterseiten (s. Abb. 4.41) unterschiedlich stark von den kristallographischen Richtungen des Platins ab². Zur Orientierung ist für jedes Bild in Abb. 4.42 die Ausrichtung der Rhombenstrukturen bezüglich der kristallographischen Achsen des Substrates angegeben. In den Diagrammen treten keine Werte für Winkel von 150° und 330° auf. Für diese Winkelgrößen ließ sich nicht der CO-Partialdruck bestimmen, bei dem die CO-Nukleation einsetzt. Die Entstehung von CO-Bereichen an den Rhombenseiten überdeckte die Nukleation in den angesprochenen Winkeln.

In Richtung der langsamen Diffusion (s. Abb. 4.43 links) ist die CO-Nukleation monoton von der Winkelgröße abhängig. Je größer der Winkel bezogen auf die Pt-Fläche ist, umso höher muß p_{CO} gewählt sein, damit CO-Bereiche entstehen. Die erste Meßreihe (Quadrate) zeigt zwar ein monoton ansteigendes Verhalten, eine exakte mathematische Beschreibung läßt sie jedoch nicht zu. Denkbar wäre zum einen ein lineares Verhalten, zum anderen wäre eine erhöhte Änderung von p_{CO} für mittlere Winkelgrößen ($\approx 120^\circ$ bis 240°) möglich. Um diese Unsicherheit zu klären, wurde eine zweite Meßreihe durchgeführt (Punkte), bei der die Schrittweite der Partialdruckerhöhung reduziert wurde. Dadurch ist eine höhere experimentelle Auflösung gewährleistet. Die Daten dieser zweiten Meßreihe zeigen ein eindeutig lineares, proportionales Verhalten. Die Unterschiede in p_{CO} bei Einsetzen einer CO-Nukleation skalieren eindeutig mit den Winkeln der Rhomben.

In Richtung der schnellen Diffusion ist das Reaktionsverhalten des Systems an den Rhombenecken geändert. Hier zeigen beide Meßreihen ein nicht monotones Verhalten. Für kleine Winkel steigt der CO-Partialdruck für die Nukleation von CO-Bereichen mit Zunahme des Öffnungswinkels an. Bei mittleren Winkelgrößen bildet sich jedoch ein Druckplateau aus, das geringfügig negative Steigung besitzt. Bei weiterer Zunahme der Öffnungswinkel setzt dann wieder ein Ansteigen des Aktivierungs-Partialdruckes ein. Das Verhalten der Plateaubildung widerspricht der einfachen Erklärung, daß die frühzeitige Nukleation von CO-Fronten

²Die Bezeichnung "Strukturen in Richtungen der schnellen bzw. langsamen Diffusion" bezeichnen jeweils Rhombenecken, die hauptsächlich in die schnelle bzw. langsame Diffusionsrichtung zeigen.

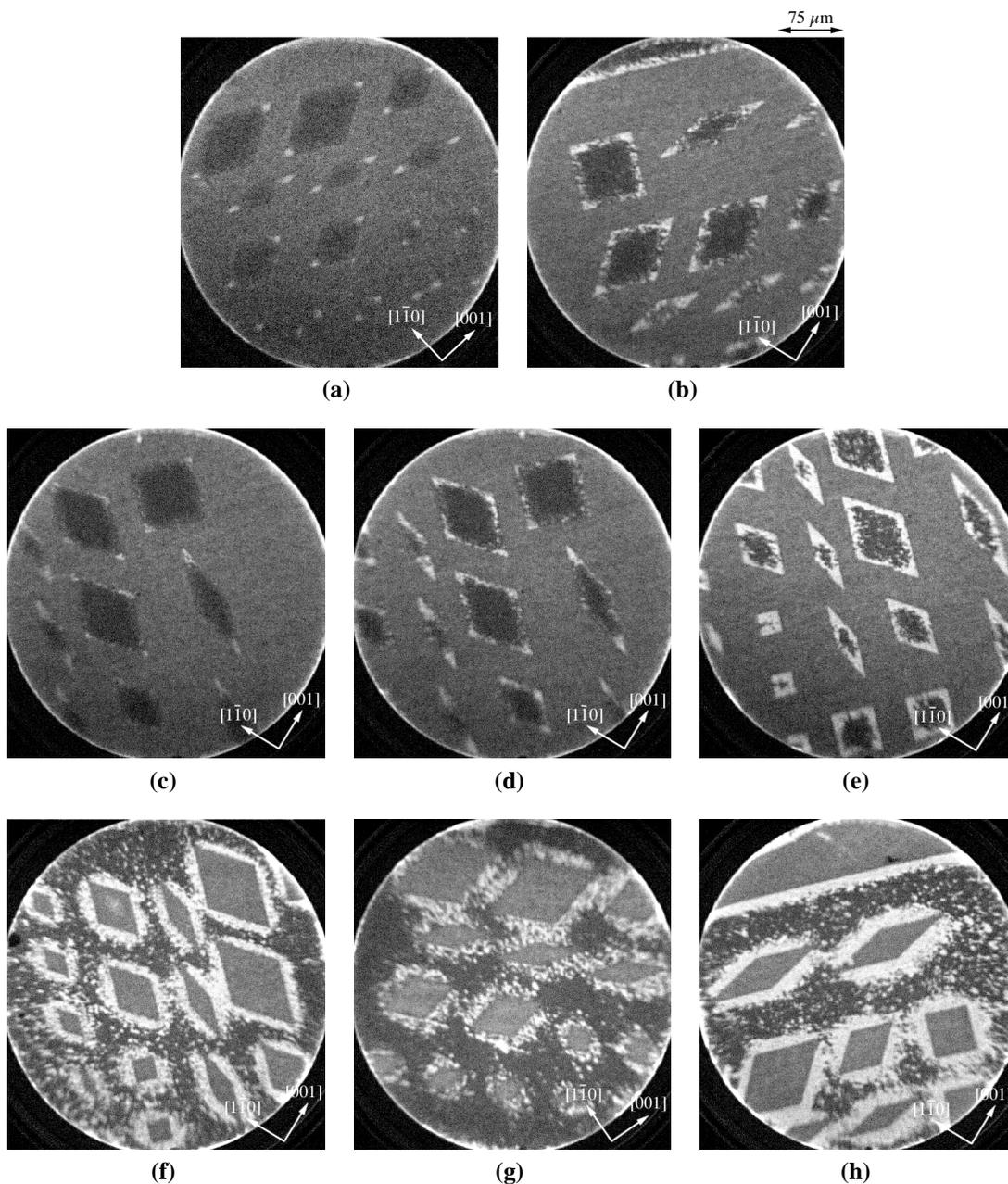


Abb. 4.42: PEEM-Bilder der CO-Nukleation in Pt-Rhomben (obere und mittlere Reihe) und an Rh-Rhomben (untere Reihe). Die obere Reihe zeigt Beispiele für Pt-Rhomben, deren spitze Winkel vor allem in $[001]$ -Richtung ausgerichtet sind. In der mittleren Reihe sind die Rhomben um 90° gedreht, so daß die spitzen Winkel in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zeigen. Die untere Reihe zeigt die CO-Nukleation um Rh-Rhomben herum. Es sind beide Ausrichtungen der Rhomben gezeigt. ($p_{\text{CO}} =$ (a) $1,8 \times 10^{-5}$ mbar; (b) $2,5 \times 10^{-5}$ mbar; (c) $1,9 \times 10^{-5}$ mbar; (d) $2,3 \times 10^{-5}$ mbar; (e) $2,7 \times 10^{-5}$ mbar; (f) $2,5 \times 10^{-5}$ mbar; (g) $2,2 \times 10^{-5}$ mbar; (h) $2,7 \times 10^{-5}$ mbar; (a)-(h): $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 458$ K.)

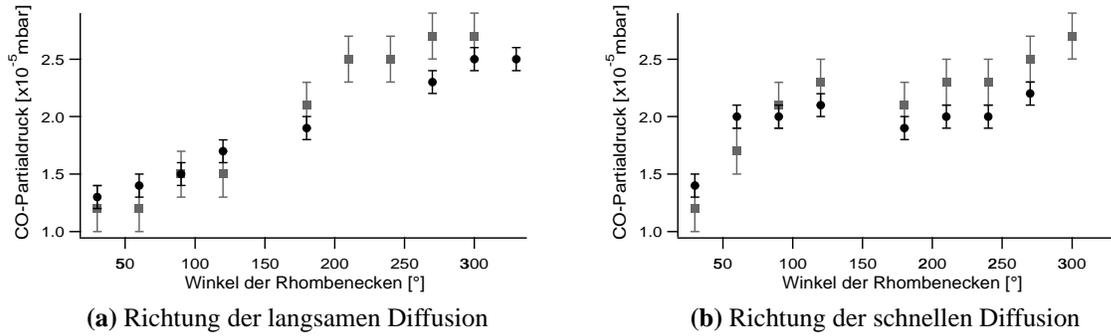


Abb. 4.43: Einsatz der CO-Nukleation (minimal nötiger CO-Partialdruck) an Rhombenecken in Abhängigkeit des Winkels. Für beide kristallographische Richtungen sind jeweils zwei Meßreihen dargestellt.

von der Zahl der CO-Moleküle abhängt, die von dem umliegenden Rhodium auf das Platin diffundieren. Für spitze Pt-Winkel sollte dieser Wert besonders groß sein, da das Verhältnis zwischen Rh/Pt-Randlänge und Pt-Fläche in unmittelbarer Nähe einer Rhombenecke besonders hoch ist. Dieses Verhältnis nimmt mit Ansteigen der Öffnungswinkel immer weiter ab und kann so nur eine lineare Zunahme des Aktivierungsdruckes erklären.

Ein möglicher Grund für die Ausbildung des Aktivierungsplateaus ist die Abweichung der Rhombendiagonalen von den kristallographischen Pt-Achsen. Durch die unterschiedlichen Verkippungen der Rhomben trägt der Einfluß der Kristallanisotropie unterschiedlich stark bei. Die Abweichungen variieren zwischen 0° (Quadratrhomben) und 45° (Seiten der Quadratrhomben). Im Falle der CO-Nukleation in Richtung der schnellen Diffusion führt eine Verkippung der Rhomben zu einer erhöhten Aktivität, da der Beitrag der bevorzugten Richtung langsamer Diffusion stärker ausgeprägt ist. In Abb. 4.44 ist eine Modellierung des Einflusses der Rhombenkipfung dargestellt, gemäß:

$$f(x) = g(\varphi) - \frac{\alpha}{x} \quad (4.3)$$

wobei

φ : Öffnungswinkel der Rhomben

α : Verkippungswinkel zwischen der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und der dazu annähernd parallelen Rhombendiagonale

x : frei gewählter Gewichtungsparmeter

$g(\varphi) = 1 + \frac{\varphi}{100}$: arbiträre, lineare Funktion, die den alleinigen Einfluß der Rhombenwinkel auf die Nukleation darstellt.

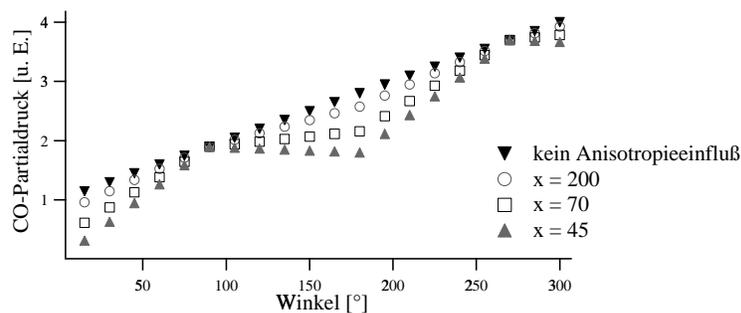


Abb. 4.44: Modellierung des Einflusses einer Rhombenverkipfung gegenüber der Richtung schneller Diffusion ($[1\bar{1}0]$) auf die CO-Nukleation. Je stärker der Einfluß der Substratanisotropie auf die Entstehung von CO-Bereichen ist, umso mehr weicht das Nukleationsverhalten von einem linearen Verlauf ab. Ist der Einfluß stark genug, kann es für Winkel zwischen 90° und 180° zu einer negativen Steigung kommen (gefüllte, aufrechte Dreiecke).

Die bevorzugte Nukleation von CO-Bereichen in kleinen Winkeln ist dabei als arbiträre, lineare Beziehung angesetzt. Ohne den Einfluß der Substratanisotropie steigt der kritische CO-Partialdruck direkt proportional zu der Winkelgröße der Rhombenecken an (schwarze, nach unten zeigende Dreiecke). Um auch die Anisotropie des Pt-Substrates mit einzubeziehen, wird ein Faktor subtrahiert, der proportional zu der Verkipfung zwischen der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und der dazu annähernd parallelen Rhombenachse ist. Mit dem Parameter x läßt sich die Gewichtung des Anisotropieeinflusses frei ansetzen.

Die verschiedenen Kurven stellen eine unterschiedlich starke Gewichtung der Kristallanisotropie dar. Mit wachsendem Einfluß der Anisotropie nimmt die Kurvenabweichung bezogen auf den linearen, isotropen Fall immer weiter zu. Für Winkel zwischen 90° und 180° kommt es zu einer Abnahme der Steigung. Ist der Einfluß der Anisotropie stark genug (graue, nach oben zeigende Dreiecke), tritt sogar eine negative Steigung in diesem Winkelbereich auf. Dies beschreibt genau das experimentelle Verhalten der CO-Nukleation für Rhombenecken in Richtung schneller Diffusion (Abb. 4.43 b). Auch hier kommt es in dem angesprochenen Winkelbereich zu einer leichten Abnahme im CO-Partialdruck, der für eine Nukleation von CO-Bereichen nötig ist. Diese Übereinstimmung legt den Schluß nahe, daß zur Erklärung des nicht linearen Kurvenverlaufs für den Fall der schnellen Diffusionsrichtung die Rhombenverkipfung mit einbezogen werden muß.

Das erneute Abflachen der Kurven in Abb. 4.44 für Winkel größer 270° läßt sich in den experimentellen Kurven nicht nachvollziehen. Hier ist jedoch darauf hinzuweisen, daß nur im Fall einer der beiden Meßreihen ein Meßpunkt oberhalb 270° bestimmt werden konnte. Es ist deshalb nicht zu klären, inwieweit das System nicht auch hier das vorausgesagte Verhalten zeigen würde.

Sofern zur Beschreibung des Verhaltens in $[1\bar{1}0]$ -Richtung die Abweichung der Rhombendiagonalen von den kristallographischen Substratachsen mit einbezogen werden muß, sollte diese Korrektur auch im Falle der $[001]$ -Richtung vonnöten sein. In dieser Richtung wirkt die Rhombenverkipfung jedoch gegensätzlich. Dadurch, daß CO-Nukleationen in $[001]$ -Richtung bevorzugt werden, käme es bei einer Verkipfung der Rhomben aus dieser Richtung zu einer späteren Ausbildung von CO-Bereichen. Dementsprechend sollte sich die Kurvensteigung im Winkelbereich zwischen 90° und 180° verstärken. Solch ein Verhalten ließe sich qualitativ auch für die erste Meßreihe (Quadrate) wiederfinden. Das lineare Verhalten der zweiten Meßreihe ist mit den Korrekturen der Rhombenverkipfungen jedoch nicht mehr eindeutig erklärbar.

Eine Klärung der Schwierigkeiten bei der Beschreibung des Nukleationsverhaltens ließe sich möglicherweise durch theoretische Simulationen heranzuführen. An solchen Rechnungen wird momentan in der Arbeitsgruppe von Prof. Kevrekidis in Princeton, USA, gearbeitet. Bis zu diesem Zeitpunkt liegen jedoch noch keine Ergebnisse vor.

4.5 Einfluß von TiO_2 und Rh auf homogene Oszillationen

Bisher wurde der Einfluß der aufgedampften Metalle TiO_2 und Rh auf die Ausbildung von Reaktionsmustern dargestellt. Im oszillatorischen Zustand kann die Pt(110)-Oberfläche jedoch auch räumlich homogene Raten- bzw. Helligkeitsoszillationen ausführen [141–143]. In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen von TiO_2 und Rh auf diese Oszillationen untersucht und diskutiert werden. Dazu wurde erneut das Reaktionsverhalten auf Pt-Flächen in Quadrat- und Streifenstrukturen mit dem freier Pt-Flächen verglichen. Im Normalfall zeigte das System nur gedämpfte homogene Oszillationen. Das heißt, nach einigen räumlich gleichmäßigen Schwingungsperioden bildeten sich Reaktionsmuster, die die Oszillationen zusammenbrechen ließen. Aber bereits Oszillationen mit drei oder mehr Perioden reichen völlig aus, um den Einfluß der aufgebrauchten Strukturen sichtbar werden zu lassen.

Durch seine katalytische Inaktivität zeigt TiO_2 keinen Einfluß auf Helligkeitsoszillationen³ auf den Pt-Flächen; sowohl die Schwingungsform, als auch die Schwingungsdauer sind identisch (s. Abb. 4.45). Die Amplitude der Pt-Flächen innerhalb von TiO_2/Pt -Strukturen ist dagegen etwas geringer als auf freien Pt-Flächen. Dieser Unterschied ist jedoch nicht auf die Oszillationseigenschaften, sondern auf die Videoauswertung zurückzuführen. Um die Helligkeitskurven in Abb. 4.45 zu erhalten, wurden jeweils die Helligkeiten über eine Fläche von einigen

³Da die Ratenoszillationen durch Oszillationen in der Adsorbatbedeckung verursacht werden, werden diese Oszillationen im PEEM als Helligkeitsoszillationen sichtbar. Im weiteren werden hier nur noch die Ausdrücke "Helligkeitsoszillationen" oder "Oszillationen" gebraucht.

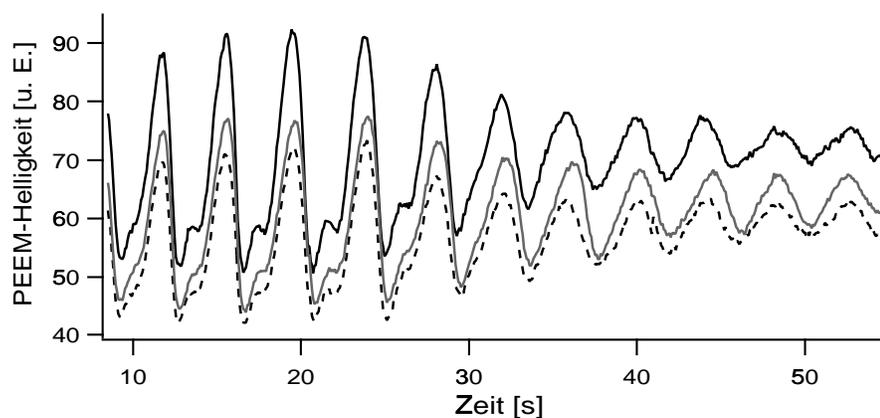


Abb. 4.45: PEEM-Helligkeitsspektren von ausgedehntem Pt (schwarze, durchgezogene Linie), der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ TiO_2/Pt -Quadratstruktur (graue, durchgezogene Linie) und der $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ TiO_2/Pt -Quadratstruktur (schwarze, gestrichelte Linie). Die Quadratstrukturen bestehen aus TiO_2 -Quadraten, umgeben von Pt. (Experimentelle Parameter: $p_{\text{CO}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 522 \text{K}$.)

hundert μm^2 gemittelt. Im Falle der Helligkeiten in TiO_2/Pt -Strukturen wurden so auch die konstant dunklen TiO_2 -Flächen mit einbezogen. Dies resultiert zum einen in der niedrigen Gesamthelligkeit der Oszillationen, zum anderen nimmt aber auch die Amplitude der Oszillationen in diesen Gebieten ab, da die TiO_2 -Flächen keinen Beitrag leisten. Die Ergebnisse legen nahe, daß homogene Oszillationen und ihr Verlauf nicht durch TiO_2 beeinflusst werden. Ebenso läßt sich kein Unterschied bezüglich der Größe der Strukturen erkennen. In Abb. 4.45 sind zwischen Quadratstrukturen mit $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und mit $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ TiO_2 -Quadraten kein signifikanter Unterschied in den Amplituden auszumachen.

Im Gegensatz zum TiO_2 beeinflusst Rh die Helligkeitsozillationen auf den Pt-Flächen. Verallgemeinert läßt sich sagen, daß die Oszillationsamplitude abnimmt (bis hin zu einer totalen Unterdrückung), die Oszillation in Richtung einer stärkeren CO-Bedeckung verschoben wird, und sich der zeitliche Verlauf der Oszillationen unter Umständen etwas vom Fall freier Pt-Flächen unterscheidet. Wie sich die Veränderungen äußern, und wie stark die Änderungen sind, hängt von den eingestellten Parametern ab. Diese bestimmen den durchschnittlichen Helligkeitswert und auch die Stärke der Oszillationen auf ausgedehnten Pt-Flächen. In Abb. 4.46 sind die Helligkeitskurven von Oszillationen auf freiem Pt und innerhalb von TiO_2/Pt - und Rh/Pt-Streifenstrukturen abgebildet. Die Helligkeitskurve der TiO_2/Pt -Streifenstruktur ist wieder aufgrund der konstant dunklen TiO_2 -Flächen gegenüber der Kurve der freien Pt-Fläche zu geringeren Helligkeiten verschoben. Die erhöhte Helligkeit der Rh/Pt-Streifenstruktur stellt dagegen keine Konsequenz aus der Mittelung über Rh-Flächen dar. Diese sind (s. Abb. 4.2) im CO-bedeckten Fall dunkler als die Pt-Flächen. Die dennoch erhöhte

Helligkeit stellt vielmehr eine reale Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch das Rh dar. Wie auch im Falle der Reaktionsmusterbildung bewirkt das Rh eine erhöhte CO-Bedeckung der Pt-Flächen durch CO-Moleküle, die von den Rh-Flächen auf das Pt diffundieren. Dadurch kommt es auf den Pt-Flächen der Rh/Pt-Strukturen zu einer höheren Helligkeit während der Oszillationen. Der Grund für die zu höheren CO-Bedeckungen verschobenen Helligkeitsmaxima der Rh/Pt-Flächen liegt darin, daß sich während der Oszillationen auf freiem Pt keine vollständig CO-bedeckte Oberfläche bildet. So wird die maximale Helligkeit in Rh/Pt-Strukturen durch das CO_{Rh} noch weiter angehoben.

Die Beeinflussung der Oszillationen durch CO_{Rh} äußert sich auch in der Form der Schwingungen, ist jedoch von den speziellen Parametern abhängig. In Abb. 4.46 vollführen freie Pt-Flächen beispielsweise Oszillationen, die sehr "O-lastig" sind. Das heißt, die mittlere Helligkeit einer Oszillationsperiode ist gering und die Oszillationen weisen breite Minima auf. Oszillationsmaxima sind dagegen sehr spitz. Durch aufgebrachttes Rh verändert sich die Schwingungsform dahingehend, daß die Verweildauer im O-bedeckten Oszillationsminimum sehr viel kleiner wird. Die Form der Maxima verändert sich dagegen nicht signifikant. Liegt die mittlere Helligkeit während der Oszillationen dagegen höher (weist das System also eine höhere CO-Bedeckung auf), kehren sich die Veränderungen in der Schwingungsform um (s. Abb. 4.47). Die Oszillationen auf freien Pt-Flächen weisen relativ scharfe Minima und Maxima auf. Durch die erhöhte CO-Bedeckung in Rh/Pt-Strukturen kommt es jedoch zur Ausbildung einer CO-vergifteten Oberfläche. Dementsprechend bilden sich in diesem

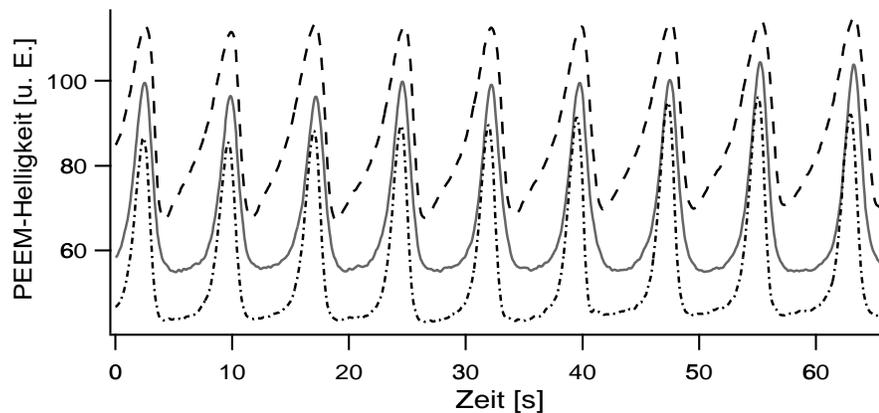


Abb. 4.46: PEEM-Helligkeitsspektren von freiem Pt (graue, durchgezogene Linie), einer TiO_2/Pt -Streifenstruktur (schwarze, strichpunktierte Linie) und einer Rh/Pt-Streifenstruktur (schwarze, gestrichelte Linie). Die Streifenstrukturen werden aus $30\ \mu\text{m}$ breiten Pt-Kanälen gebildet, die durch $10\ \mu\text{m}$ breite Kanäle des aufgebrachtten Metalls voneinander getrennt sind. (Experimentelle Parameter: $p_{\text{CO}} = 1,0 \times 10^{-4}\text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}\text{mbar}$; $T = 522\ \text{K}$.)

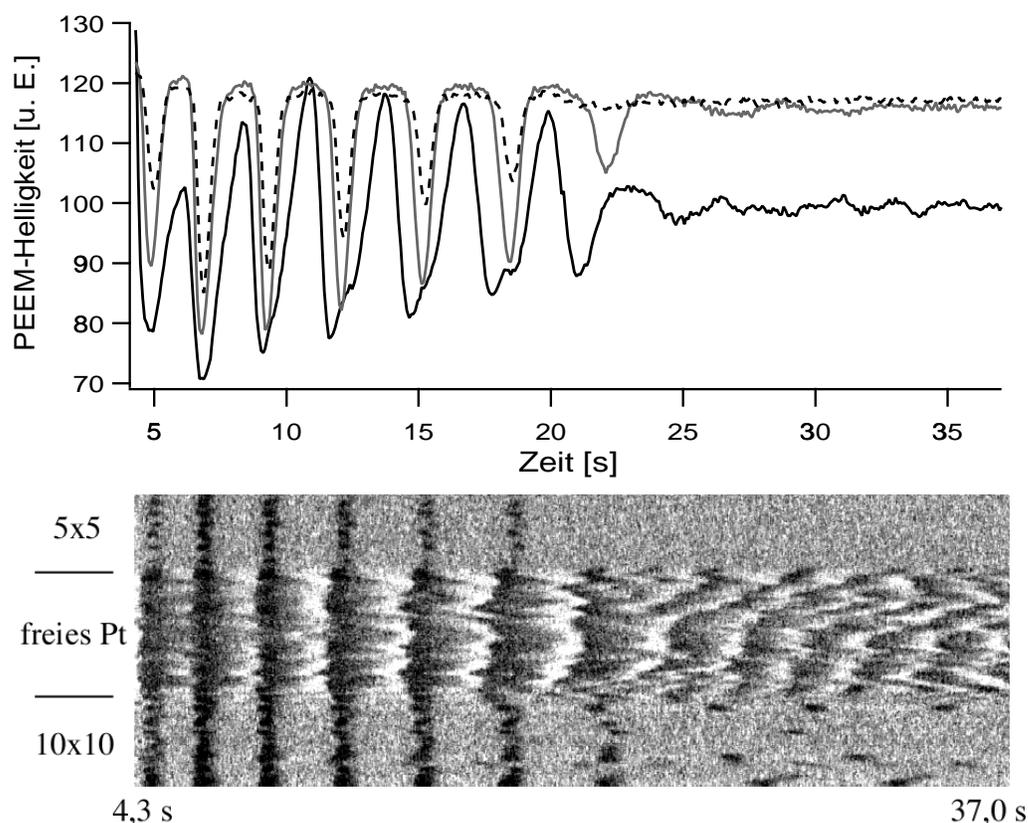


Abb. 4.47: (oben) PEEM-Helligkeitsspektren von freiem Pt (schwarze, durchgezogene Linie), der $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt-Quadratstruktur (gestrichelte Linie) und der $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt-Quadratstruktur (graue, durchgezogene Linie). Die Quadratstrukturen bestehen aus Rh-Quadraten, umgeben von Pt. (unten) x-t-Diagramm der, dem Diagramm zugrundeliegenden, Videosequenz. Es werden die Helligkeitsänderungen in den drei verschiedenen Gebieten angezeigt. Die räumliche Ausdehnung beträgt $241 \mu\text{m}$. (Experimentelle Parameter: $p_{\text{CO}} = 1,12 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 522 \text{K}$.)

Fall breite Maxima. Die unterschiedliche Form der Minima fällt in Abb. 4.47 nicht so stark ins Gewicht, da die Minima des freien Platins nicht sehr breit ausfallen. Zusammenfassend läßt sich das Verhalten dahingehend beschreiben, daß Rhodium Helligkeitssoszillationen auf Pt zu erhöhten CO-Bedeckungen verschiebt. Dadurch verschmälern sich die Minima in den Spektren der Rh/Pt-Strukturen; die Maxima verbreitern sich. Wie stark diese Effekte sichtbar werden, ist abhängig von den gewählten Reaktionsparametern.

Die Amplitude der Reaktionsoszillationen wird ebenfalls durch das Rh beeinflusst. Dabei ist sie, ebenso wie die Form der Oszillationen, von den gewählten Reaktionsparametern abhängig. Bei "O-lastigen" Oszillationen auf freiem Pt weisen Oszillationen in Rh/Pt-Strukturen eine höhere Amplitude auf. Die Oszillationen auf freiem Pt sind im Falle des O-bedeckten

Minimums durch eine vollständig O-bedeckte Fläche begrenzt. Diese Begrenzung fällt in Rh/Pt-Strukturen geringer aus, so daß sich spitzere Minima und größere Amplituden bilden. Im umgekehrten Fall, also "CO-lastigen" Oszillationen, ist die Amplitude auf freiem Pt größer als in Rh/Pt-Strukturen. Hier sind vor allem die Oszillationen in Rh/Pt-Bereichen durch eine vollständig CO-vergiftete Oberfläche begrenzt. Gegenüber freien Pt-Flächen wird die CO-Vergiftung früher erreicht, wodurch Maxima breiter und die Amplitude kleiner ausfallen.

Ist die Amplitude der Oszillationen auf den ausgedehnten Pt-Flächen gering genug, kommt es innerhalb der Rh/Pt-Strukturen zu einer vollständigen Auslöschung der Schwingung (Abb. 4.47 und 4.48). Genauso wie im Falle von Ti-Strukturen sollte die Oszillationsamplitude auch in Rh/Pt-Strukturen schon durch die geringen Helligkeitsunterschiede des Rhodiums während der Oszillationen geringer ausfallen als auf freien Pt-Flächen. Die auftretenden Unterschiede in der Amplitude sind in Rh/Pt-Strukturen jedoch deutlich größer und variieren auch abhängig von der Wahl der Parameter und den Eigenschaften der Oszillation auf freien Pt-Flächen. Dies zeigt, daß die geringen Helligkeitsunterschiede des Rhodiums nicht allein für die Abschwächung der Oszillationsamplituden verantwortlich sein können.

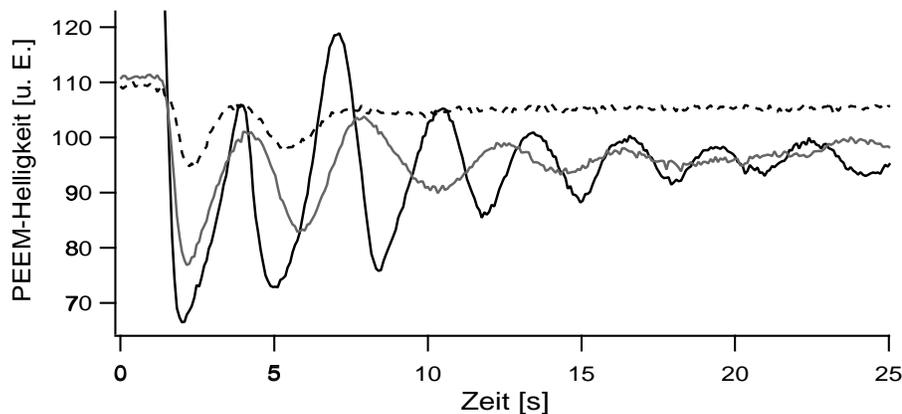


Abb. 4.48: PEEM-Helligkeitsspektren von freiem Pt (schwarze, durchgezogene Linie), der $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt-Quadratstruktur (gestrichelte Linie) und der $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt-Quadratstruktur (graue, durchgezogene Linie). (Experimentelle Parameter: $p_{\text{CO}} = 1,08 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 522 \text{ K}$.)

Die Stärke des Rh-Einflusses auf Reaktionsoszillationen wird durch die Rh/Pt-Randausdehnungen der betreffenden Strukturen bestimmt. Bei Untersuchungen von Rh/Pt-Strukturen mit $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Rh-Quadraten ist deutlich ein Ansteigen des Einflusses mit Abnahme der Quadratgrößen zu sehen (Abb. 4.47, 4.48 und 4.49). Die Oszillationsamplitude nimmt mit Abnahme der Quadratabmessungen ab, die Breite der Helligkeitsmaxima nimmt zu, und die vollständige Oszillationsunterdrückung setzt früher ein. In den Quadratstrukturen ist das Rh-Pt Flächenverhältnis immer gleich, die Rh/Pt-Randlängen

nehmen jedoch mit Abnahme der Abmessungen zu. Durch größere Rh/Pt-Randausdehnungen kann mehr CO_{Rh} auf das Pt diffundieren und die Reaktion beeinflussen. Dementsprechend zeigen Oszillationen in der kleinsten Quadratstruktur den größten Rh-Einfluß. Die Helligkeitskurven in Abb. 4.47 und 4.48 zeigen ein schnelleres Zusammenbrechen der Oszillationen in den feineren Quadratstrukturen. Das x-t-Diagramm in Abb. 4.49 macht die auftretenden Unterschiede in Abhängigkeit der Rh-Strukturgröße besonders deutlich. Während die Bedeckungen und damit die Helligkeiten in der $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Quadratstruktur vergleichbar mit dem Fall freien Platins sind, scheint die Oszillation in der $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Quadratstruktur invers zu verlaufen. Dieser Eindruck wird durch die drastisch geänderten Bedeckungen hervorgerufen. Während sich das freie Pt und Pt-Flächen innerhalb der $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Struktur hauptsächlich im O-bedeckten Zustand befinden, zeigt die Oszillation in Pt-Flächen der $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Struktur umgekehrtes Verhalten: hier befindet sich das System länger im CO-bedeckten (hellen) Zustand.

Die zeitlichen Strukturen der Oszillationen zeigen nur selten Unterschiede innerhalb der verschiedenen Flächen. Da das Entstehen von homogenen Oszillationen eine Kopplung über die Gasphase voraussetzt, ist dieses Verhalten nicht überraschend. Benachbarte Gebiete (z. B. freies Pt und Rh/Pt-Bereiche) beeinflussen sich wechselseitig, wodurch unterschiedliche zeitliche Oszillationsverhaltenweisen über die Gasphase stark gedämpft werden. Bei genauer Betrachtung der Helligkeitsspektren lassen sich jedoch einige Fälle erkennen, die auf unterschiedliche Eigenschaften von freiem Pt und Rh/Pt-Strukturen hinweisen. So reagieren die Rh/Pt-Gebiete in Abb. 4.47 zuerst minimal früher als freie Pt-Flächen. Im Laufe der Oszillationen verschiebt sich dieser Umstand, so daß zum Schluß Minima und Maxima zuerst von ausgedehnten Pt-Flächen durchlaufen werden. Abb. 4.48 zeigt einen Fall, in dem die Oszillationen innerhalb einer $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Quadratstruktur unabhängig von den freien Pt-Flächen zu verlaufen scheint. Die Oszillationsfrequenz ist deutlich größer: 4,1 s innerhalb der Rh/Pt-Struktur gegenüber 3,2 s auf den freien Pt-Flächen. Solch deutliche Unterschiede der Oszillationsfrequenzen sind nur sehr selten zu sehen. Es ist denkbar, daß große Unterschiede in den Frequenzen auch zum Zusammenbrechen der Oszillationen führen können, da die Synchronisation der Oberflächenelemente über die Gasphase zusammenbricht. Experimentell ließ sich dies nicht untersuchen. Im Falle stabiler Oszillationen könnte durch Variation der Reaktionsparameter untersucht werden, ob sich die Oszillationsfrequenzen der verschiedenen Bereiche systematisch verschieben. Erreichen die Unterschiede in den Frequenzen überkritische Werte, könnte es zum Zusammenbrechen der Oszillationen kommen. Da bei den hier durchgeführten Messungen die Oszillationen nicht über lange Zeit stabil waren, läßt sich über eine mögliche Desynchronisation der Oszillationen keine Aussage machen. Auch inwieweit möglicherweise die gedämpften Oszillationen eine Konsequenz aus dem Einfluß des Rhodiums sind, läßt

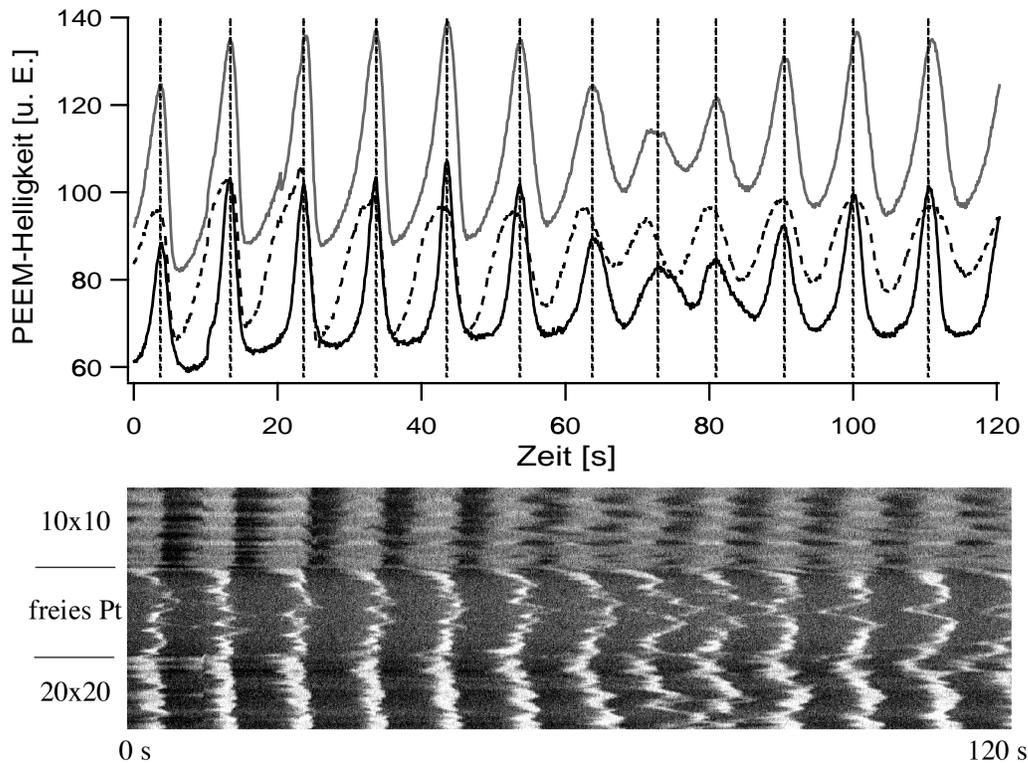


Abb. 4.49: (oben) PEEM-Helligkeitsspektren von freiem Pt (schwarze, durchgezogene Linie), der $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt-Quadratstruktur (gestrichelte Linie) und der $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Rh/Pt-Quadratstruktur (graue, durchgezogene Linie). Zur Orientierung wurden die Maxima in dem Spektrum freier Pt-Flächen durch vertikale Linien markiert. (unten) x-t-Diagramm der drei untersuchten Bereiche. Die Ausdehnung beträgt $336 \mu\text{m}$. (Experimentelle Parameter: $p_{\text{CO}} = 0,85 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 522 \text{K}$.)

sich nicht klären. Abb. 4.49 zeigt ein drittes Beispiel, daß einen Hinweis auf unterschiedliche Oszillationsfrequenzen in verschiedenen strukturierten Oberflächenbereichen gibt. Der Gesamtverlauf der Oszillationen ähnelt einer Schwebung, in der die Frequenz der Oszillation konstant ist, die Amplitude aber periodisch absinkt und wieder ansteigt. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, daß gerade im Bereich geringer Amplituden die $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Quadratstruktur früher reagiert als die anderen Oberflächenbereiche. Nachdem es zur erneuten Synchronisation der verschiedenen Bereiche gekommen ist, wächst auch die Oszillationsamplitude wieder an. Möglicherweise ist das Absinken eine Konsequenz aus den gegeneinander verschobenen Oszillationen der verschiedenen Bereiche. Die auftretenden Gradienten in der Gasphase werden zeitlich gemittelt, wodurch auch die Oszillationsreaktion des gesamten System geringer werden sollte.

Anhand der x-t-Diagramme in Abb. 4.47 und 4.49 läßt sich erkennen, daß die gleichmäßige geometrische Anordnung der aufgebracht Rh-Strukturen auch einen synchronisierenden Einfluß auf die Oszillationen ausüben. Während die Flächen freien Platins häufig räumlich unregelmäßig oszillieren, sind die Oszillationen in Rh/Pt-Strukturen sehr gleichmäßig. Durch den Einfluß des Rhodiums auf die CO-Nukleation und die einmalige O-Frontbildung bei plötzlicher Druckveränderung (s. Kap. 4.2.1) wirken die gleichmäßig verteilten Rh-Quadrate als Synchronisationselemente. Auf dem freien Pt breiten sich die Oszillationen dagegen durch Reaktionsfronten von Defekten auf der Oberfläche aus. Auch bei schneller Frontausbreitung nimmt diese Bedeckungsänderung Zeit in Anspruch, die sich in räumlich ungleichmäßigem Verhalten äußert. Damit der Synchronisationseffekt möglichst stark ist, sollten (bei gleichem Rh-Pt Flächenverhältnis) die Rh-Strukturen möglichst klein sein und nahe beieinander liegen. Im x-t-Diagramm der Abb. 4.49 ist genau dieser Einfluß zu sehen: die räumliche Synchronisation nimmt im Verlauf der Oszillation in der $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Quadratstruktur deutlich stärker ab, als in der $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Struktur.

4.6 Räumlich oszillierender O-Zustand

Neben den üblichen Helligkeitszuständen (unbedeckt, O- und CO-bedeckt) wird in der Literatur noch ein vierter, besonders heller, Zustand beschrieben. Zurückgeführt wird dieser Zustand auf *subsurface Sauerstoff*, eine O-Spezies, die sich unterhalb der ersten Pt-Schicht einlagert. Durch Anordnen der O-Atome unter die erste Atomschicht, bewirkt das entstehende Dipolmoment eine Absenkung der Austrittsarbeit gegenüber dem Wert freien Platins. Dementsprechend werden subsurface O-Flächen in PEEM-Messungen heller abgebildet als freie Pt-Flächen.

Messungen, in denen solche subsurface O-Bereiche beobachtet wurden, traten sowohl auf ausgedehnten Pt-Einkristallflächen [144–146], als auch auf einem mikrostrukturierten Pd/Pt(110)-Kristall [106] auf. Im Verlaufe der hier durchgeführten Messungen wurden anomal helle Bereiche nur sehr selten beobachtet. Bereiche, die denen in der Literatur beschriebenen bezüglich des Verhaltens und der räumlichen Ausmaße ähnelten, traten nur temporär auf, nachdem die Probe in die UHV-Kammer eingebaut wurde. Mit zunehmender Zahl an Präparationsschritten entwickelten sich diese hellen Bereiche immer seltener, so daß das Entstehen bei diesen Messungen auf eine nicht vollständig saubere Probe zurückgeführt wurde. Es ist denkbar, daß entweder die starken Helligkeiten durch Verunreinigungen hervorgerufen wurden oder daß noch vorhandene Verunreinigungen die Ausbildung von subsurface O-Bereichen unterstützten. Da diese Bereiche nach wiederholter Präparation nicht mehr auftraten, soll dieser Punkt hier nicht weiter diskutiert werden.

In wenigen Fällen konnten jedoch auch nach häufiger Präparation Effekte beobachtet werden, die auf eine subsurface O-Spezies hinweisen. Dabei bildeten sich kleine Bereiche ($\approx 10 \mu\text{m}$ Ausdehnung), die abwechselnd sehr dunkel und sehr hell waren [147]. Da die maximale Helligkeit deutlich über der Helligkeit der ansonsten CO-bedeckten Pt-Flächen lag, liegt der Schluß nahe, daß O-Bereiche zwischen dem on-top und subsurface Zustand hin- und herpendelten.

Die hellen, auf subsurface Sauerstoff zurückgeführten Bereiche entstehen, ausgehend aus einem musterbildenden Zustand, bei einer sehr langsamen Erhöhung des CO-Partialdruckes. Kurz bevor die bestehenden O-bedeckten Bereiche vollständig aufgelöst sind, bilden sich aus den verbleibenden Bereichen helle subsurface O-Flecken. Dieser Entstehungsmechanismus ist in Abb. 4.50 anhand einer PEEM-Bildsequenz und eines x-t-Diagramms dargestellt. Letzteres zeigt den zeitlichen Verlauf der Helligkeiten entlang einer gewählten Strecke in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. In der zugrundeliegenden Videosequenz wird eine O-Insel durch fortschreitende CO-Fronten aufgelöst, wobei in $[001]$ -Richtung subsurface O-Bereiche zurückbleiben. Durch Diffusion bilden sich einzelne subsurface O-Gebiete, die von einigen μm bis etwa $10 \mu\text{m}$ breit sind. Sie bewegen sich fast ausschließlich in $[1\bar{1}0]$ -Richtung und lösen sich auf, wenn sie an die Rh/Pt-Grenzen stoßen. Seltener tritt auch ein Verschwinden der subsurface O-Bereiche ohne jeglichen Kontakt mit den Abgrenzungen der Pt-Fläche auf. Dabei werden die Bereiche immer kleiner, bis sie im PEEM nicht mehr sichtbar sind. Dies ist darauf zurückzuführen, daß unter den Parametern in Abb. 4.50 das System eigentlich in den CO-vergifteten Zustand übergeht. Sauerstoff kann nur als subsurface Spezies bestehen. Wechseln O-Atome, die sich unter der ersten Substratschicht befinden, wieder an die Oberfläche, werden sie dort sofort durch die CO-Moleküle abreagiert. Bei fortlaufender Transformation von subsurface Sauerstoff zu on-top Sauerstoff wird so der subsurface O-Bereich komplett aufgelöst.

Im x-t-Diagramm (Abb. 4.50 unten) läßt sich die Entstehung der subsurface O-Bereiche und deren Bewegung entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung erkennen. Zu Beginn der Sequenz existieren noch Teile der on-top Sauerstoffinsel. Das Auflösen durch CO-Fronten ist an dem dunklen Bereich im x-t-Diagramm zu sehen. Bei einer Inselbreite von etwa $4 \mu\text{m}$ steigt die Helligkeit sprunghaft auf einen sehr hohen Wert an. Dieser Sprung kennzeichnet den Übergang von on-top zu subsurface Sauerstoff. Entlang der analysierten Strecke (in Abb. 4.50 (c) eingezeichnet) bricht der subsurface O-Bereich in zwei Gebiete auf, die sich entgegengesetzt zueinander bewegen. Über 13 bzw. $32 \mu\text{m}$ bewegen sich diese beiden Bereiche exakt in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, bevor sie etwas von dieser Bewegungsrichtung abweichen und dadurch im x-t-Diagramm nicht mehr erfasst werden. Abb. 4.51 zeigt ein weiteres x-t-Diagramm einer anderen Messungen, bei der die Bewegung entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung noch deutlicher erkennbar ist. Erzeugt wurde die subsurface O-Insel in diesem Fall erneut durch ein Anheben von p_{CO} , bis alle on-top

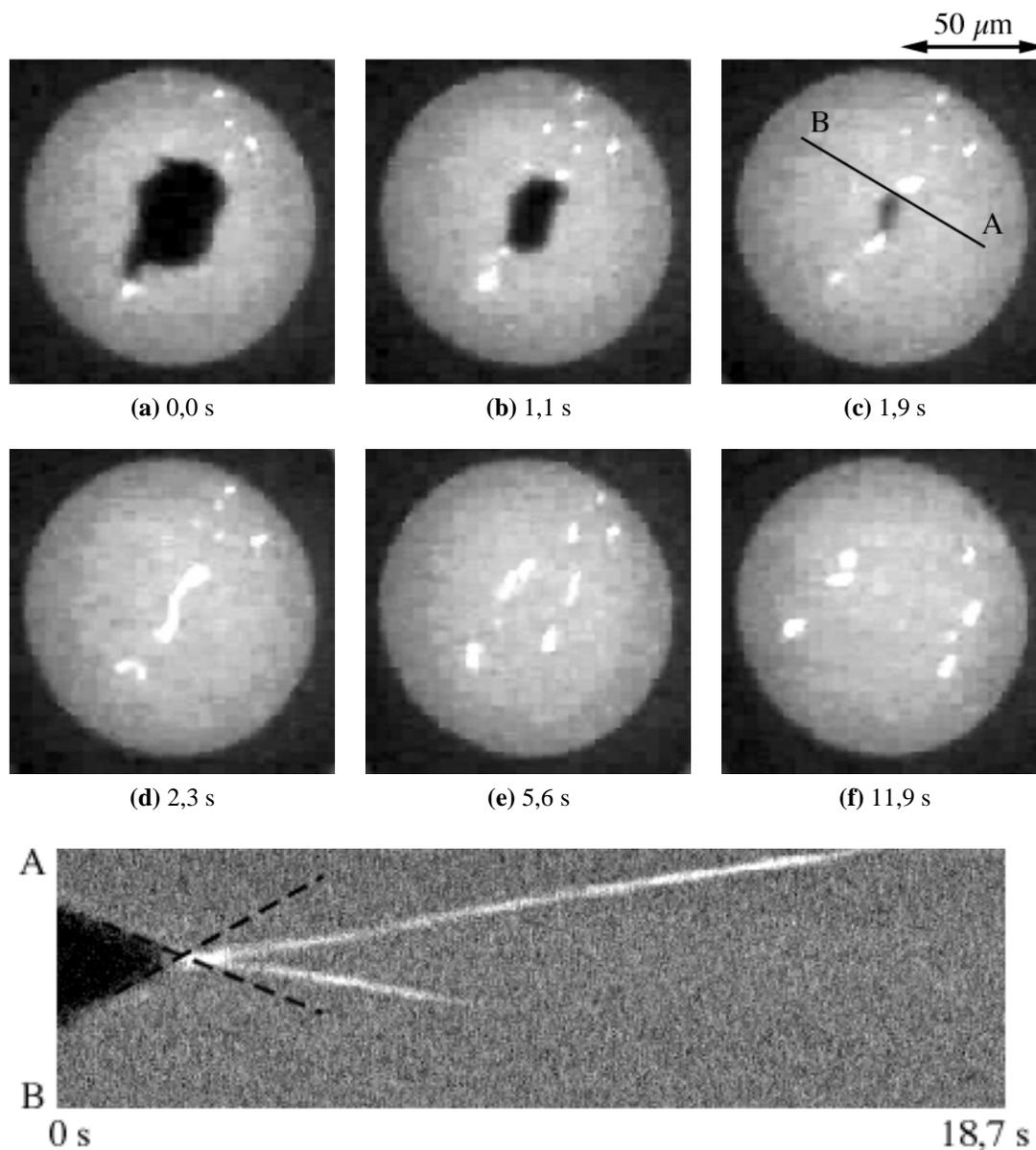


Abb. 4.50: Die oberen beiden Reihen zeigen eine PEEM-Sequenz, bei der aus einer sich auflösenden O-Insel subsurface O-Bereiche entstehen, die in kleinere Gebiete aufbrechen und sich zu den Seiten der Pt-Struktur bewegen. Der Pt-Kreis besitzt einen Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ und ist von Rh umgeben. ($p_{\text{CO}} = 1,78 \times 10^{-4}\ \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}\ \text{mbar}$; $T = 550\ \text{K}$.) Die untere Reihe zeigt ein x-t-Diagramm, daß entlang der in Bild (c) eingezeichneten Linie aus der Videosequenz extrahiert wurde. Die gestrichelten Linien skizzieren die CO-Frontgeschwindigkeit, mit der die O-Insel aufgelöst wird (s. Text).

O-Bereiche entweder verschwanden oder sich in subsurface O-Bereiche umwandelten. Bei dieser Messung kommt es sogar zweimal zu einer Richtungsumkehr des subsurface-Bereiches (erkennbar durch das Abknicken der hellen Linie). Dieses Verhalten kann für on-top O-Inseln nicht beobachtet werden. Durch die Refraktärzeit, in der die Aktivität der Oberfläche hinter einer Front keine neue Anregung zuläßt, kann eine Reaktionsfront auf einer Pt-Fläche nicht ihre Richtung umkehren. Diese Refraktärzeit, die durch die Umrekonstruktion der Pt-Oberfläche hervorgerufen wird, existiert im Fall von subsurface O-Bereichen nicht. Dadurch kann es zu einer plötzlichen Umkehr der Bewegungsrichtung kommen.

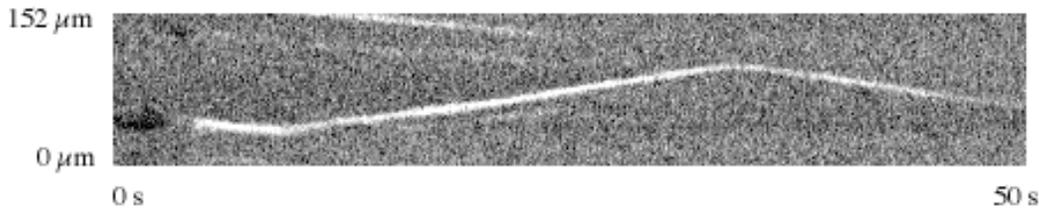


Abb. 4.51: x-t-Diagramm der Bewegung eines subsurface O-Gebietes in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Während der Diffusion kommt es zweimal zu einer Richtungsumkehr des subsurface O-Bereiches. (Experimentelle Parameter: $p_{\text{CO}} = 1,78 \times 10^{-4}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 550$ K.)

Anhand des x-t-Diagrammes in Abb. 4.50 lassen sich die Geschwindigkeiten der subsurface O-Gebiete mit denen der CO-Fronten vergleichen. Dabei wird ersichtlich, daß sich subsurface O-Bereiche deutlich langsamer bewegen als CO-Fronten. Im hier dargestellten Fall beträgt die Geschwindigkeit der CO-Fronten $3,4 \mu\text{m/s}$, die der subsurface O-Bereiche dagegen nur $1,25 \mu\text{m/s}$. Um diese Unterschiede zu verdeutlichen, ist der Verlauf der CO-Fronten im x-t-Diagramm durch gestrichelte Linien weiter fortgeführt. Deutlich ist eine höhere Steigung dieser Linien gegenüber der Bewegung der subsurface O-Bereiche zu erkennen. - Ein Vergleich der Geschwindigkeiten von on-top und subsurface Sauerstoff ist leider nicht möglich, da beide Spezies nicht gleichzeitig über lange Zeiträume stabil sind.

Wird der CO-Partialdruck nur bis zu einem Wert erhöht, der noch die Existenz kleiner O-bedeckter Flächen erlaubt, können gleichzeitig on-top Sauerstoffbereiche und subsurface O-Gebiete beobachtet werden (s. Abb. 4.52). Dabei wechseln die O-Bereiche zwischen den beiden möglichen Zuständen hin und her. Ausgehend von einem dunkel erscheinenden on-top Zustand, löst sich in den PEEM-Messungen dieser dunkle Bereich auf, ist im allgemeinen für einen Bruchteil einer Sekunde nicht mehr zu sehen, um sich anschließend als heller subsurface Fleck erneut zu formieren. So läßt sich in einigen Fällen direkt beobachten, daß es sich um eine Zustandsänderung ein und desselben Sauerstoffbereiches handelt. Sind die O-Bereiche groß genug, kann es dazu kommen, daß sich eine Seite des Bereiches in den jeweils anderen

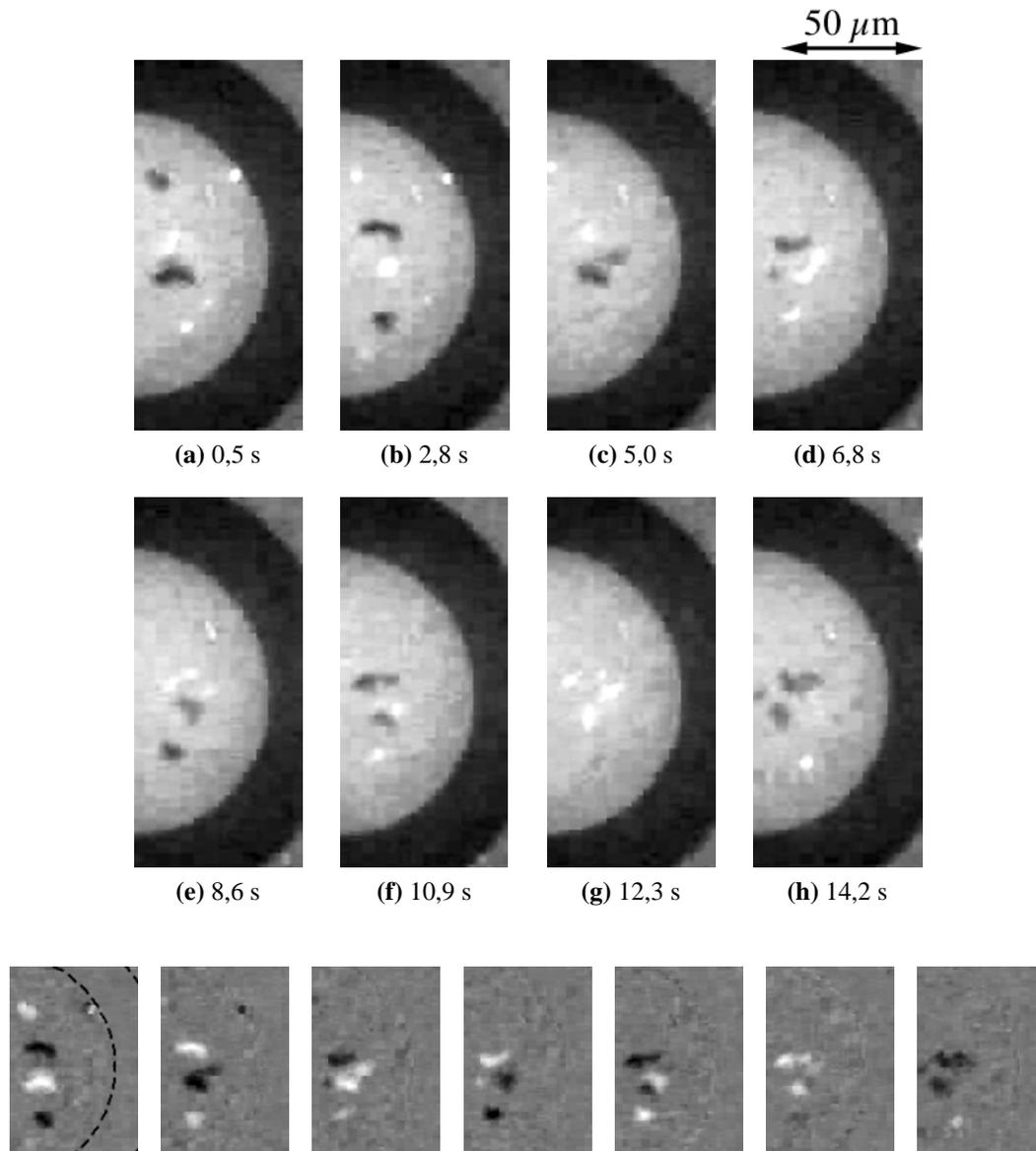


Abb. 4.52: Sauerstoffbereiche, die zwischen einem on-top (dunkel) und einem sub-surface Zustand (hell) oszillieren. Die untere Reihe zeigt zur besseren Visualisierung Differenzbilder aus den PEEM-Bildern der oberen beiden Reihen. Der Ausschnitt der Differenzbilder wurde in der Höhe etwas verkleinert. ($p_{\text{CO}} = 1,76 \times 10^{-4}$ mbar; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar; $T = 550$ K.)

O-Zustand umwandelt, die andere Seite jedoch noch kurzzeitig im alten Zustand verharrt. Um die Änderungen der O-Bereiche deutlicher hervortreten zu lassen, sind in Abb. 4.52 (unten) Differenzbilder dieser Sequenz abgebildet. Da nun nur noch Veränderungen der Helligkeiten sichtbar werden, lassen sich die Pt- und Rh-Flächen nur schwer voneinander trennen. Zur Orientierung sind die Rh/Pt-Grenzen im ersten Differenzbild durch gestrichelte Linien markiert.

Im ersten Differenzbild sind insgesamt fünf Sauerstoffbereiche zu erkennen, drei subsurface und zwei on-top Bereiche. Die beiden oberen O-Inseln sind bei 6,8 s nicht mehr zu sehen. Die linke Insel bewegte sich aus dem Bildausschnitt heraus, die rechte löste sich am Rh/Pt-Rand auf. Die übrigen drei Bereiche oszillieren unabhängig voneinander zwischen dem on-top und dem subsurface Zustand. Die Oszillationsperiode variiert je nach Bereich, liegt jedoch bei etwa 2 s. In den Differenzbildern 3-5 befindet sich der mittlere O-Bereich jeweils im Übergangszustand, bei dem der Bereich teilweise im on-top, teilweise im subsurface Zustand vorliegt.

Das Auftreten der oszillierenden O-Bereiche stellt keine Konsequenz des aufgedampften Rhodiums dar. Das gleiche Verhalten konnte auch auf Pt-Flächen beobachtet werden, die von TiO_2 umgeben waren (Abb. 4.53). Die auftretenden Oszillationsperioden sind vergleichbar mit denen, die auf Pt-Flächen umgeben von Rh auftreten. Im hier dargestellten Fall beträgt die mittlere Periode 1,7 s. Da das TiO_2 keinen Einfluß auf die Reaktion nimmt, sollte das Auftreten der oszillierenden O-Bereiche nicht von den aufgedampften Strukturen abhängen. Unterstützt wird diese Einschätzung durch das Verhalten an Pt-Flächen in Rh/Pt-Strukturen. Hier entstanden die oszillierenden Gebiete auch im Zentrum von Pt-Kreisen mit einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$. Bisher wurde bei Untersuchungen an ausgedehnten Pt-Einkristallen

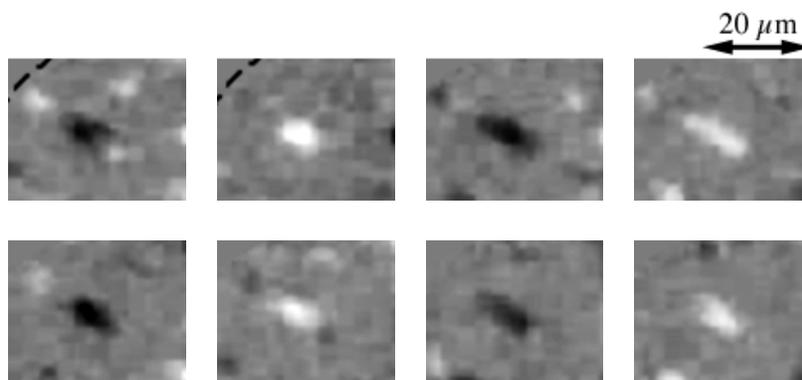


Abb. 4.53: Differenzbilder einer, zwischen on-top und subsurface Zustand oszillierenden, Sauerstoffinsel auf einer Pt-Fläche, die von TiO_2 umgeben ist. Der TiO_2 /Pt-Rand ist in den ersten beiden Bildern durch eine gestrichelte Linie in der oberen linken Ecken dargestellt. ($p_{\text{CO}} = 1,28 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{mbar}$; $T = 545 \text{K}$.)

dieses Verhalten jedoch nicht beobachtet. Im Verlauf der hier durchgeführten Untersuchungen waren derartige Messungen nicht möglich, da die Pt-Oberfläche gleichmäßig mit Rh/Pt- bzw. TiO₂/Pt-Strukturen bedeckt war.