

In situ Untersuchungen reaktiver Prozesse an Metalloberflächen in elektrochemischer Umgebung mittels Oberflächenröntgenstreuung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

MARTIN CHRISTIAN RUGE



Kiel 2017

1. Gutachter:

Prof. Dr. Olaf M. Magnussen

2. Gutachter:

Prof. Dr. Martin Müller

Datum der mündlichen Prüfung:

10.04.2017

Zum Druck genehmigt:

Kiel, den 10.04.2017

Die Dekanin

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden reaktive Prozesse auf einkristallinen Elektrodenoberflächen *in situ* und *operando* mit oberflächensensitiven Röntgenstremethoden untersucht. Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der homoepitaktischen Abscheidung auf Au(001)-Elektroden in chlorhaltigem Elektrolyten. Die Methode der *operando* Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl.: Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS) wurde genutzt, um die Bildung und Entwicklung mesoskopischer Inselstrukturen zu ergründen. Diese Methode wurde bei diesen Experimenten erstmals in elektrochemischer Umgebung genutzt. Die Messungen zeigen, dass sich auf der unrekonstruierten Oberfläche eine isotrope Inselverteilung bildet, wohingegen sich auf der rekonstruierten Oberfläche Inseln bilden, die bevorzugt entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen wachsen. Aus diesen Experimenten wurde bestimmt, dass das laterale Wachstumsverhalten einem Potenzgesetz folgt. Der Übergang des Wachstumsexponenten von $1/4$ zu $1/3$ mit steigendem Abscheidpotential ist durch die starke Potentialabhängigkeit von Oberflächentransportprozessen in elektrochemischer Umgebung begründet. Zusätzlich wurde die gestreute Intensität in Anti-Bragg Position eines nicht spekulären Gitterabbruchstabes (engl.: Crystal Truncation Rod, CTR) am $(1,1,0.1)$ Reflex und die diffus um diesen Reflex gestreute Intensität aufgezeichnet. Um Informationen über die vertikale Struktur der Oberfläche zu erlangen, wird zudem ein erster Ansatz vorgestellt, der die Aufnahme von Reflektivitätsmessungen mit einer hohen Zeitauflösung erlaubt.

Weiterhin werden strukturelle Änderungen untersucht, die sich durch Oxidation und Reduktion auf Pt(111)-Elektroden in 0.1 M HClO_4 ausbilden. Für $E = 0.45 \text{ V}$, 1.17 V , 1.37 V und 1.57 V (gegen die reversible Wasserstoffelektrode gemessen) wurden die Intensitäten entlang mehrerer CTR's analysiert, so dass die Oberflächenstruktur für jedes dieser Potentiale präzise bestimmt werden konnte. Dabei zeigte sich, dass Platinatome während des Oxidationsprozesses ihren Platz im Oberflächengitter mit adsorbiertem Sauerstoff tauschen und den Platz direkt über ihrer ursprünglichen Positionen einnehmen. Das Potential, bei dem dieser Platzaustausch initiiert wird, konnte durch zyklische Voltammetrie und die simultane Aufnahme der Intensität des $(1,1,1.5)$ Reflexes auf 1.05 V festgelegt werden. Der Anteil an ausgetauschten Platinatomen nimmt mit steigendem Potential zu. Diese Umstrukturierung der Oberfläche ist bei folgender Reduktion aber reversibel solange weniger als $(11 \pm 4)\%$ der Oberflächenatome am Platzaustausch teilnehmen. Durch wiederholte Oxidationen bei $E \geq 1.17 \text{ V}$ steigt die Rauigkeit der Oberfläche zunehmend.

Die Bildung und Entwicklung von Inseln wurde für fünf Oxidationspotentiale ($1.37 \text{ V} \leq E \leq 1.62 \text{ V}$) in Abhängigkeit der Anzahl der Oxidations/Reduktions Zyklen mit *in situ* GISAXS untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die laterale Ausdehnung der Inseln mit steigender Anzahl von Oxidations/Reduktionszyklen leicht zunimmt, im Wesentlichen aber durch die Höhe des Oxidationspotentials festgelegt ist. Die Breite der lateralen Größenverteilung der Inseln nimmt durch wiederholtes Oxidieren und Reduzieren ab, währenddessen die Inseln in vertikaler Richtung wachsen. *Operando* GISAXS Messungen auf der zuvor aufgerauten Oberfläche, die parallel zur zyklischen Voltammetrie durchgeführt wurden, ergaben, dass die Oxidation an Stufenkanten bereits bei 0.8 V stattfindet. Der Prozess des Platzwechsels für Potentiale $\geq 1.05 \text{ V}$ zeigt sich auch auf der aufgerauten Oberfläche. Der scharfe Peak im Zyklovoltammogramm bei $\approx 1.06 \text{ V}$, der im anodischen Strom auf einer glatten Oberfläche gemessen wird, ist auf der aufgerauten Oberfläche nicht mehr messbar.

Abstract

In this work, reactive processes on single-crystalline electrode surfaces are investigated *in situ* and *operando* with surface-sensitive x-ray scattering methods. Part of this work deals with homoepitaxial deposition on Au(001) electrodes in chlorine-containing electrolytes. The method of the *operando* grazing incidence small angle x-ray scattering (GISAXS) was used to investigate the formation and development of mesoscopic island structures. Here, this method was used for the first time in electrochemical environments. The measurements show that an isotropic island distribution is formed on the unreconstructed surface, whereas islands are formed on the reconstructed surface, which preferably grow along the $\langle 110 \rangle$ directions. From these experiments it was determined that the lateral growth behavior follows a power law. The transition of the growth exponent from $1/4$ to $1/3$ with increasing deposition potential is caused by the strong potential dependence of surface transport processes in the electrochemical environment. In addition, the scattered intensity at the anti-Bragg position of a non-specular crystal truncation rod (CTR) (at the $(1,1,0,1)$ reflex) and the diffusely scattered intensity around this reflex was recorded. In order to obtain information about the vertical structure of the surface, a first approach is presented which allows the recording of reflectivity measurements with a high time resolution.

In addition, structural changes, which are formed by oxidation and reduction on Pt (111) electrodes in 0.1 M HClO_4 , are investigated. The intensities along several CTRs were analyzed for $E = 0.45 \text{ V}$, 1.17 V , 1.37 V and 1.57 V (measured against the reversible hydrogen electrode), so that the surface structure could be accurately determined for each of these potentials. It was found that during the oxidation process, platinum atoms exchange their place in the surface grid with adsorbed oxygen and occupy the site directly above their original positions. By cyclic voltammetry and simultaneous recording of the intensity at the $(1,1,1.5)$ reflex, the potential at which this place exchange is initiated was determined to be 1.05 V . The amount of exchanged platinum atoms increases with potential. This restructuring of the surface is reversible as long as less than $(11 \pm 4)\%$ of the surface atoms participate in the exchange. The surface roughness increases steadily as a result of repeated oxidation at $E \geq 1.17 \text{ V}$.

The formation and evolution of the islands was investigated for five oxidation potentials ($1.37 \text{ V} \leq E \leq 1.62 \text{ V}$) as a function of the number of oxidation/reduction cycles using *in situ* GISAXS. It was shown that the lateral size of the islands increases slightly with increasing number of oxidation/reduction cycles, but is essentially determined by the magnitude of the oxidation potential. The width of the lateral island size distribution decreases by repeated oxidation and reduction, while the islands grow in the vertical direction. *Operando* GISAXS measurements on the previously roughened surface carried out in parallel to cyclic voltammetry revealed that the oxidation already commences at 0.8 V at step edges. For potentials $\geq 1.05 \text{ V}$ the process of place exchange also occurs on the roughened surface. The sharp peak at $\approx 1.06 \text{ V}$ in the cyclic voltammogram measured on a smooth surface in the anodic current, is no longer visible on the roughened surface.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Elektrochemie	5
2.1	Elektrochemische Zellen	5
2.2	Elektrochemische Gleichgewichte	6
2.3	Abscheidung und Auflösung	7
2.4	Zyklische Voltammetrie	9
2.5	Oxidation auf Metalloberflächen	11
3	Theorie der Röntgenstreuung	15
3.1	Oberflächenempfindlichkeit	15
3.2	Oberflächensensitive Röntgenbeugung	18
3.3	Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall	20
4	Experimentelle Anordnung	23
4.1	Elektrochemische Zelle für <i>in situ</i> Röntgenmessungen	23
4.2	Röntgendiffraktometer	24
5	Homoepitaktisches Wachstum auf Au(001)-Elektroden	27
5.1	<i>In Operando</i> GISAXS Studies of Mound Coarsening in Electrochemical Homoepitaxy	31
5.1.1	SI - <i>In Operando</i> GISAXS Studies of Mound Coarsening in Electrochemical Homoepitaxy	39
5.2	Röntgenbeugung und diffuse Streuung unter streifendem Einfall	43
5.3	Zeitaufgelöste Reflektivitätsmessungen	49
6	Elektrochemische Oxidation und Reduktion von Pt(111)	51
6.1	Initial Stages of Pt(111) Electrooxidation: Dynamic and Structural Studies by Surface X-ray Diffraction	55
6.2	Structural Reorganisation of Pt(111) Electrodes by Electrochemical Oxidation and Reduction	69
6.2.1	SI - Structural Reorganisation of Pt(111) Electrodes by Electrochemical Oxidation and Reduction	85
6.3	Unraveling the Correlation between Electrochemical Oxidation of Pt(111) and Nanoscale Island Formation: An <i>in situ</i> Surface X-ray Scattering Study . . .	94
7	Zusammenfassung	109
	Literaturverzeichnis	113

1 Einleitung

Das Verständnis um die reaktiven Prozesse an elektrochemischen Grenzflächen auf atomarer Skala ist nicht nur von fundamentalem Interesse, sondern auch von größter Wichtigkeit für eine Vielzahl von technologischen Anwendungen. Diesbezüglich relevant sind etwa Korrosion oder Korrosionsschutz, heterogene Katalyse, elektrochemisches Ätzen, elektrochemische Abscheidung und die Transformation von chemischer zu elektrischer Energie oder *vice versa*.

All diesen Prozessen ist gemein, dass sie in hohem Maße von der Beschaffenheit der elektrochemischen Grenzfläche, an der sie stattfinden, abhängen. Im Gegenzug ist aber nahezu jede Oberfläche durch die mikroskopischen Mechanismen, die mit diesen Prozessen verbunden sind, starken strukturellen Veränderungen unterworfen. Um Voraussagen über die Entwicklung der Oberflächen zu treffen oder um die Art und das Maß der strukturellen Veränderungen an der Oberfläche zu beeinflussen, ist es zwingend erforderlich, das komplexe Zusammenspiel zwischen Elektrodenoberfläche und elektrochemischer Reaktion an dieser Oberfläche zu verstehen. Dieses Verständnis ermöglicht es, die Reaktionen an der elektrochemischen Grenzfläche zu lenken, um bestehende Technologien weiterzuentwickeln oder neuen Technologien den Weg zu bereiten.

Bis tief in die zweite Hälfte des letzten Jahrhunderts wurden Untersuchungen an der elektrochemischen Grenzfläche vornehmlich mit rein elektrochemischen Messmethoden durchgeführt. Bei dieser Art von Untersuchung wird in vielfältiger Weise der Strom in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials und der Zeit gemessen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Existenz von chemischen Reaktionen, den beteiligten Reaktionspartnern und der Reaktionskinetik ziehen, direkte Informationen bezüglich der Grenzflächenstruktur bleiben mit diesen Methoden aber verborgen. Ein enormer Fortschritt zum Verständnis der reaktiven Prozesse an der elektrochemischen Grenzfläche begann durch die vermehrte Verwendung einkristalliner Elektroden mit wohldefinierter Oberfläche. Man war nun imstande, in verschiedenen Laboratorien Experimente an äquivalenten Oberflächen mit gleicher Historie durchzuführen. Diese Resultate ließen sich miteinander vergleichen und in einheitlichen theoretischen Modellen vereinen. Gleichzeitig begann man, die Elektrodenoberfläche mit komplementären oberflächensensitiven Messmethoden zu untersuchen. Verfahren, die sich zur Untersuchung von Oberflächen im Vakuum bewährt hatten, wurden auch genutzt, um die Oberflächenstruktur der Elektroden zu bestimmen. Standardverfahren, wie die Beugung von Elektronen, sind in elektrochemischer Umgebung aber unmöglich, müssen also *ex situ* durchgeführt werden.

Dennoch können damit elektrochemisch induzierte Strukturänderungen analysiert werden, sofern diese permanent stabil den Transfer ins Vakuum überdauern. Für Strukturen, die nur bei bestimmten Potentialen stabil sind, gilt dies aber ebenso wenig, wie für Veränderungen an der Oberfläche, die durch flüchtige Adsorbate induziert sind. Die Untersuchung dieser Phänomene muss in elektrochemischer Umgebung, also *in situ* durchgeführt werden. So konnten mittels Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy, STM), bereits wenige Jahre nach dessen Entwicklung, Strukturen, die einige Ångström bis Nanometer groß waren, *in situ* untersucht werden. Das Abbild der Oberfläche ist aber stets eine Faltung aus der Form der verwendeten STM-Spitze und der realen Oberflächenstruktur, was eine quantitative Auswertung lateraler Strukturen nur eingeschränkt möglich macht. Oberflächen, die sehr rau oder mit einer elektrisch isolierenden Schicht bedeckt sind, sind nicht oder nur sehr schwer für Messungen mit dem STM zugänglich. Und schließlich kann die STM-Spitze aufgrund ihrer unmittelbaren Nähe zur Probenoberfläche ein dortiges elektrisches Feld abschirmen oder den Massentransport durch den Elektrolyten beeinflussen. Dies kann zur Folge haben, dass gerade an der untersuchten Position gänzlich andere Bedingungen herrschen als auf der übrigen Probenoberfläche. Die Untersuchung der Oberfläche mithilfe von *in situ* Röntgenbeugung kann diese Einschränkungen umgehen. Hier ist das Erlangen struktureller Informationen über die obersten Monolagen einer Oberfläche mit atomarer Auflösung unabhängig von der Leitfähigkeit möglich. Gleichzeitig gewinnt man statistisch relevante Informationen über einen großen Bereich der Oberfläche. Intensive Röntgenstrahlung kann den Elektrolyt auf der Probe leicht durchdringen, so dass die wesentliche Streukraft von der dichteren Metalloberfläche ausgeht. Oberflächensensitive *in situ* Röntgenbeugung (engl.: Surface X-Ray Diffraction, SXRD) eignet sich somit ideal zur detaillierten Untersuchung der Oberflächen einkristalliner Elektroden.

Ziel dieser Arbeit ist es, reaktive Prozesse an Metalleinkristallen in elektrochemischer Umgebung mithilfe von oberflächenempfindlichen Röntgenstreuungsmethoden zu untersuchen. Neben bewährten SXRD Messungen werden in dieser Arbeit Ergebnisse vorgestellt, bei denen die Methode der Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (engl.: Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS) für *in situ* und *operando* Untersuchungen an der elektrochemischen Grenzfläche angewandt wurde. Diese Messmethode, die sich zur Bestimmung regelmäßiger Strukturen mesoskopischer Ausdehnung eignet, hat sich auf Festkörperproben in Gasen oder im Vakuum bewährt. Die Anwendung auf Proben in elektrochemischer Umgebung wurde aber erstmals bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten durchgeführt. Die Kombination von SXRD und GISAXS erreicht dabei eine Vielfalt an strukturellen Informationen, die mit anderen oberflächenempfindlichen Messmethoden nicht zu erreichen ist.

Nach einer kompakten Einführung in die für das Verständnis der Arbeit notwendige Theorie und der Vorstellung des verwendeten experimentellen Aufbau, werden im Folgenden zwei

elektrochemische Systeme analysiert. Als Erstes werden in Kapitel 5 Untersuchungen zur homoepitaktischen Abscheidung auf Au(001) Elektroden in 0.1 M HCl + x mM HAuCl₄ (x = 0.5, 1) präsentiert. Vorherige Messungen dieser Arbeitsgruppe charakterisierten das Goldwachstum vornehmlich im Potentialbereich des Lagenwachstums. In den hier vorgestellten Messungen liegt der Fokus hingegen auf dem Potentialbereich des dreidimensionalen Wachstums. In diesem Bereich bilden sich regelmäßige Strukturen, die Ausdehnungen von einigen 100 Å erreichen. Die Entwicklung dieser Strukturen wird potential- und zeitabhängig untersucht. Diese *operando* Messungen komplettieren somit die umfangreichen Untersuchungen zur homoepitaktischen Abscheidung auf Au(001) Elektroden in chlorhaltigem Elektrolyten. Die Ergebnisse der *operando* GISAXS Studien wurden in Physical Review Letters veröffentlicht und sind in Kapitel 5.1 wiedergegeben. In den Kapiteln 5.2 und 5.3 werden bisher unveröffentlichte Daten dargestellt.

Das zweite System wird in Kapitel 6 behandelt. Hier wird die Änderung der Oberflächenstruktur von Pt(111) Elektroden in 0.1 M HClO₄ analysiert. Durch wiederholtes Oxidieren und Reduzieren in elektrochemischer Umgebung raut die Oberfläche zunehmend auf und es bilden sich Strukturen mit Ausdehnungen von einigen zehn Ångström. Die Oxidation auf Pt(111) beginnt dabei mit einem Prozess, bei dem adsorbierter Sauerstoff seinen Platz mit einem Platinatom aus dem Oberflächengitter wechselt. Um die Entstehung der Inseln zu ergründen, die sich durch wiederholte Oxidation/Reduktion bilden, wurden zuerst Untersuchungen im Potentialbereich, bei dem dieser Platzwechsel beginnt, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in Electrochimica Acta veröffentlicht und finden sich Kapitel 6.1. Die Entstehung und Entwicklung der Inseln wurde für verschiedene Oxidationspotentiale mit *in situ* GISAXS Studien in Abhängigkeit der Anzahl der Potentialzyklen untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in einem Manuskript zusammengefasst, welches zur Veröffentlichung in Journal of the American Chemical Society angenommen wurde. Dieses Manuskript findet sich in Kapitel 6.2. Schließlich wird in Kapitel 6.3 ein Manuskript vorgestellt, in dem der Potentialbereich analysiert wird, bei dem die Oxidation zu irreversiblen Strukturänderungen an der Oberfläche führt.

2 Grundlagen der Elektrochemie

Zum Verständnis der Resultate und Diskussionen dieser Arbeit sind Kenntnisse über grundlegende Begriffe der Elektrochemie erforderlich, die in diesem Kapitel in kurzer Form vorgestellt werden. Eine umfassendere Beschreibung findet sich in einer Vielzahl von exzellenten Sachbüchern (z.B. [1–4]).

2.1 Elektrochemische Zellen

Elektrochemische Zellen bestehen aus wenigstens zwei Elektroden (Elektronenleiter) in einem Elektrolyten (Ionenleiter). Jeweils eine der beiden Elektroden im Elektrolyten bildet eine Halbzelle. Elektrochemische Zellen in denen sich aufgrund spontan ablaufender chemischer Reaktionen eine Spannung ausbildet, so dass man einen Strom zwischen den Elektroden fließen lassen kann, werden galvanische Zellen genannt. Erzwingt man hingegen chemische Reaktionen in der Zelle durch das Anlegen einer externen Spannung zwischen den Elektroden, spricht man von einer elektrolytischen Zelle. Einfache Batterien, die nicht wieder aufgeladen werden können, sogenannte Primärzellen, sind Galvanische Zellen. Sekundärzellen, auch als Akkumulatoren bezeichnet, werden während der Entladung als galvanische Zelle, aber während der Aufladung als elektrolytische Zelle betrieben. Im Gegensatz zu Primär- oder Sekundärzellen kann in Brennstoffzellen, die auch als tertiäre Zellen bezeichnet werden, der Brennstoff (z.B. Wasserstoff) und das Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff) kontinuierlich zugeführt und in elektrische Energie umgewandelt werden, sie kann aber auch wie die Sekundärzelle als elektrolytische Zelle betrieben werden.

Neben der Umwandlung von chemischer zu elektrischer Energie oder *vice versa* werden elektrochemische Zellen weiterhin zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen, zur galvanischen Abscheidung von metallischen Überzügen oder zur Herstellung von Leiterbahnen auf Platinen oder in Mikrochips verwendet.

Verwendet man eine Zelle mit zwei Elektroden, der Arbeits- und der Gegenelektrode, so können hohe Ströme oder ein großer Widerstand innerhalb des Elektrolyten dazu führen, dass die gemessene Zellspannung wesentlich von dem Potential an der Arbeitselektrode abweicht. Um diesem ohmschen Spannungsabfall entgegenzuwirken, wird eine weitere Elektrode, eine Referenzelektrode dem System hinzugefügt. Diese Elektrode befindet sich idealerweise in der Nähe der Arbeitselektrode oder wird über eine Luggin-Kapillare in die Nähe der Arbeits-

elektrode gebracht. Da sie über einen hochohmigen Widerstand angeschlossen ist, fließt durch die Referenzelektrode nahezu kein Strom. Über die Regelung eines Potentiostaten kann der Stromfluss zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode so geregelt werden, dass an der Arbeitselektrode das gewünschte Potential anliegt.

2.2 Elektrochemische Gleichgewichte

Betrachtet man nur eine Halbzelle in der sich die Elektrode in einem Elektrolyten befindet, der gelöste Metallionen des Elektrodenmaterials enthält, so bildet sich gemäß der folgenden Reaktionsgleichung eine Potentialdifferenz zwischen Elektrode und dem Elektrolyten aus:



Insbesondere unedle Metalle, die in der elektrochemischen Spannungsreihe ein negatives Standardpotential aufweisen, haben das Bestreben, in wässriger Lösung zu oxidieren. Durch die Oxidation können sich Metallkationen von der Elektrodenoberfläche lösen und in die Lösung übergehen. Dadurch kommt es zu einem Elektronenüberschuß in der Elektrode und einem Überschuß an positiver Ladung innerhalb des Elektrolyten. Werden dagegen Metallionen an der Elektrodenoberfläche reduziert, wird die Elektrode an Elektronen verarmen und sich positiv aufladen. Der Elektrolyt wird sich entsprechend negativ aufladen.

In beiden Fällen, sowohl der Reduktion als auch der Oxidation, bildet sich an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Doppelschicht, die sowohl der Abscheidung während der Reduktion als auch der Auflösung während der Oxidation entgegenwirkt. Ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Auflösung und Abscheidung ist erreicht, wenn die elektrochemischen Potentiale der Elektrode und des Elektrolyten gleich sind. Für beliebige Reduktions-Oxidations-Reaktionen innerhalb einer Halbzelle lässt sich damit das Elektrodenpotential in Abhängigkeit der Konzentration bestimmen. Dies ist über die Nernst-Gleichung gegeben:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{R T}{z F} \ln \left(\frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \right). \quad (2.2)$$

In Gleichung (2.2) beschreibt φ_{00} das Standardelektrodenpotential, R die universelle Gas-konstante, T die Temperatur in Kelvin, z den Ladungstransfer, also die Anzahl der Elektronen, die bei der chemischen Reaktion übertragen werden, F die Faraday-Konstante und a die Aktivität für die oxidierte, bzw. reduzierte Form des Metalls. Das Nernst-Potential φ_0 definiert somit für Metallelektroden ($a_{\text{Me}} = 1$) in Elektrolyten mit gleichwertigen Metallionen die Grenze zwischen Auflösung und Abscheidung des Metalls. Dieses Gleichgewicht ist aber immer dynamisch, da stets ebenso viele Metallionen an der Elektrode abgeschieden werden, wie sich von ihr ablösen.

2.3 Abscheidung und Auflösung

Möchte man in elektrochemischer Umgebung effektiv auf einer Elektrode abscheiden oder von dieser auflösen, muss man den Gleichgewichtsbereich, der durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden kann, verlassen. Dies erreicht man in einer elektrochemischen Zelle durch das Anlegen einer externen Spannung (potentiostatische Kontrolle) über Arbeits- und Referenzelektrode oder das Regulieren des elektrischen Stroms (galvanische Kontrolle) zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zur Gold-Abscheidung wurden alle unter potentiostatischer Kontrolle durchgeführt.

Die Abscheiderate ist im Wesentlichen durch die Überspannung $\eta = E - \varphi_0$ festgelegt, wobei E das extern angelegte Potential ist. Die Überspannung ist allgemein eine Summe aus verschiedenen Beiträgen, wobei aber die Überspannung, die dem langsamsten Prozess zugeordnet ist, geschwindigkeitsbestimmend ist. Für Reaktionen, deren Geschwindigkeit nur über den Ladungsdurchtritt durch die Elektroden kontrolliert wird, beschreibt die Butler-Volmer Gleichung die Änderung der Stromdichte in Abhängigkeit des Überpotentials [2,5]:

$$j(\eta) = j_+ + j_- = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{\alpha_s z F}{R T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_s) z F}{R T} \eta\right) \right), \quad (2.3)$$

$$\text{mit } j_0 = z F c_{red} k^0 \exp\left(\frac{\alpha_s z F}{R T} \varphi_0\right) = -z F c_{ox} k^0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha_s) z F}{R T} \varphi_0\right). \quad (2.4)$$

In Gleichung (2.3) beschreiben j_+ und j_- die anodische und kathodische Stromdichte. Die Symmetrie zwischen anodischer und kathodischer Stromdichte wird über den Parameter α_s beschrieben. Die Austauschstromdichte j_0 ist ein Maß für den Strom durch die Elektrode bezogen auf ihre Oberfläche. Bei niedrigen Austauschstromdichten spricht man von polarisierbaren Elektroden, bei hohen Austauschstromdichten von nicht polarisierbaren Elektroden. Das dynamische Gleichgewicht ist bei nicht-polarisierbaren Elektroden auf einen sehr engen Potentialbereich eingeschränkt, da bereits geringe Änderung der Überspannung hohe Änderungen im Strom bewirken.

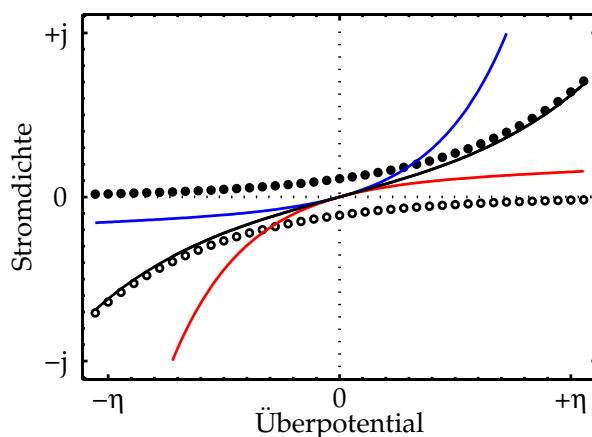


Abb. 2.1: Stromdichte j in Abhängigkeit des Überpotential η nach Gl. (2.3) für verschiedene α_s . Die schwarze Linie entspricht $\alpha_s = 0.5$, die blaue $\alpha_s = 0.9$, die rote $\alpha_s = 0.1$. Für $\alpha_s = 0.5$ ist zudem die anodische Stromdichte j_+ (gefüllte Kreise) und die kathodische Stromdichte j_- (leere Kreise) dargestellt.

In Gleichung (2.4) ist c_{red} bzw. c_{ox} die Konzentration der Edukte und k^0 die Reaktionsrate am chemischen Standardpotential. Für $\eta = 0$ entspricht das Elektrodenpotential dem Nernst-Potential und das elektrochemische System ist im thermodynamischen Gleichgewicht. Abbildung 2.1 zeigt die Stromdichte in Abhängigkeit der Überspannung für verschiedene Symmetriefaktoren α_s .

Hält man ein ruhendes, elektrolytisches System am Nullladungspotential (engl.: Potential of Zero Charge, PZC), fließt kein Strom und die Ionen-Konzentration ist über den ganzen Elektrolyten konstant $c = c_0$. Legt man ein externes negatives Potential an die Arbeitselektrode, werden Kationen aus dem Elektrolyten an der Kathode abgeschieden. In Folge dessen wird der Elektrolyt nahe der Grenzschicht an Ionen verarmen. Ist die Geschwindigkeit der Reaktionen auf der Elektrodenoberfläche durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen innerhalb des Elektrolyten begrenzt, ist der maßgebliche Beitrag zur Überspannung die Diffusionsüberspannung. Innerhalb des Elektrolyten wird sich ein zeitabhängiges Konzentrationsgefälle ausbilden, bis ein stabiler Zustand erreicht wird (s. Abb. 2.2). Die Konzentration an der Kathode ist $c_{(x=0)}$. Legt man hier eine Tangente an das Konzentrationsgefälle, so gibt der Schnittpunkt der Tangente mit der Gleichgewichtskonzentration c_0 die Dicke δ_N der Nernst'schen Diffusionsschicht an:

$$\delta_N = \frac{c_0 - c_{(x=0)}}{\partial c / \partial x|_{(x=0)}}. \quad (2.5)$$

Die elektrische Stromdichte infolge der Diffusion der Metallionen zur Kathode ist durch das erste Fick'sche Gesetz gegeben [2]:

$$j_D = zF \cdot \Psi_D = -zFD \nabla c_{Me^{z+}} = -zFD \frac{(c_{Me^{z+}})_0 - (c_{Me^{z+}})_{(x=0)}}{\delta_N}, \quad (2.6)$$

mit dem Diffusionsfluss Ψ_D und dem Ionen-Diffusionskoeffizienten D . δ_N ist stark abhängig von den hydrodynamischen Bedingungen innerhalb des Elektrolyten, ist aber meist nicht größer als 0.5 mm [2]. In dieser Arbeit werden ausschließlich Lösungen ohne makroskopische

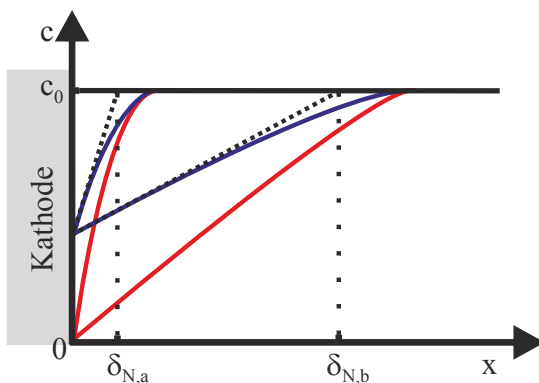


Abb. 2.2: Darstellung des zeitabhängigen Konzentrationsgradienten. c_0 ist die Gleichgewichtskonzentration, ohne Stromfluss. $\delta_{N,a}$ ist die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht kurz nach Beginn des Stromflusses, $\delta_{N,b}$ bei Erreichen des stabilen Zustandes. Für die blauen Linien ist η klein, für die roten groß [6].

Flüssigkeitsströmung betrachtet. Der stabile Zustand durch Diffusion ist hier nach etwa 30 bis 60 Sekunden erreicht ($\delta_N = \sqrt{\pi Dt}$, [3]).

Bei hohen Überpotentialen ist $(c_{Me^{z+}})_{(x=0)} = 0$ (siehe Abb. 2.2). Damit wird Gl. (2.6) zu:

$$j_D^{lim} = \frac{dQ}{dt} = -z F D \frac{(c_{Me^{z+}})_0}{\delta_N}. \quad (2.7)$$

Gleichung (2.7) ist die diffusionslimitierte Stromdichte. Für $j = j_D^{lim}$ laufen elektrochemische Prozesse an der Grenzfläche sehr viel schneller als der Zu- und Abtransport der Reaktionspezies ab und der Ionenfluss zur Kathode ist nur von der Ionenkonzentration im Elektrolyten, dem temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten und den hydrodynamischen Bedingungen abhängig. Über einen weiten Potentialbereich ist die Abscheiderate unabhängig vom angelegten Potential [7, 8], so dass während der diffusionslimitierten Abscheidung bei hohen Überpotentialen die spannungsinduzierten Oberflächenprozessen, von der Abscheiderate entkoppelt, untersucht werden können.

Betrachtet man die Ladung Q die bei Abscheidung an die Elektrode übertragen wird, so gilt mit der Elementarladung e_0 , der Anzahl der Atome auf einer Monolage N_{ML} und dem Bedeckungsgrad θ_{ML} :

$$Q = z e_0 N_{ML} \theta_{ML}. \quad (2.8)$$

Ersetzt man nun dQ in Gl. 2.7 mit $dQ = z \cdot e_0 \cdot N_{ML} \cdot d\theta_{ML}$, erhält man die Abscheiderate $d\theta_{ML}/dt$ auf eine Metallelektrode im diffusionslimitierten Bereich [6]:

$$\frac{d\theta_{ML}}{dt} = \frac{j_D^{lim}}{z \cdot e_0 \cdot N_{ML}}. \quad (2.9)$$

Alle in dieser Arbeit untersuchten Abscheideprozesse auf Gold wurden ausschließlich bei statischen Potentialen im diffusionslimitierten Bereich durchgeführt. Änderungen im Abscheidepotential wurden über Potentialsprünge initiiert, bei denen das Potential gemäß einer Stufenfunktion in einem Schritt vom Anfangspotential auf das Endpotential geändert wurde.

2.4 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird die über Arbeits- und Referenzelektrode angelegte Spannung unter zeitlich konstanter Potentialänderung zwischen zwei Umkehrpotentialen variiert und der dabei durch die Zelle fließende Strom gemessen. Die resultierende Strom-Spannungskurve heißt Zyklovoltammogramm (engl.: Cyclic Voltammogram, CV) und die zeitliche Änderung des Potentials wird als Vorschubrate (engl.: sweep rate) bezeichnet. Findet im untersuchten Potentialbereich eine chemische Reaktion statt, bei der Elektronen übertragen werden, so zeigt sich dies in einer Erhöhung des Stroms. Abbildung 2.3 zeigt ein CV für einen reversiblen Reduktions-Oxidations-Prozess gemäß Gl. 2.1 bei dem nur ein Elektron an der

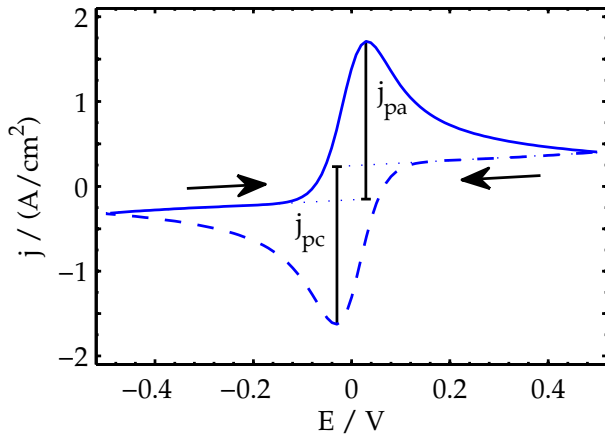


Abb. 2.3: Schematisches Zyklovoltammogramm eines Redox-Prozesses. Die durchgezogene Linie zeigt den anodischen Ast, die gestrichelte Linie den kathodischen Ast. Die Pfeile geben die Richtung des jeweiligen Durchlaufs an und die Strom-Basislinien sind blau gepunktet eingezeichnet.

Oxidation, bzw. Reduktion beteiligt ist ($z = 1$). Im reversiblen Prozess ist die Austauschstromdichte j_0 groß, so dass sich an der Phasengrenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Das hat zur Folge, dass die Konzentrationen ($c_{Me^{z+}}$) und (c_{Me^z}) an der Oberfläche ($x = 0$) nur noch vom Elektrodenpotential abhängen [1, 9]. Der Ladungsfluß durch die Elektrodenoberfläche wird hier also durch den Massentransport bestimmt, ist folglich diffusionslimitiert. Durch die potentialabhängige Änderung der Oberflächenkonzentrationen und die Diffusionsprozesse ergibt sich die charakteristische Peakform der Redox-Reaktion. Durch die Oxidation nimmt die Konzentration des Eduktes in der Grenzschicht mit steigendem Potential ab und die Konzentration des Produkts zu. Dadurch steigt der Ladungsfluß bis die Konzentration des Eduktes nahe der Oberfläche bei Erreichen des Standardpotentials verschwindend gering wird und der Strom sein Maximum j_{pa} durchläuft. Danach nimmt der Strom folglich ab. Auf dem kathodischen Durchlauf sind entsprechend ähnliche Prozesse für den Peak zuständig. Aus dem CV lassen sich Rückschlüsse auf die kinetischen Eigenschaften des elektrochemischen Systems ziehen. Für reine Elektronentransferreaktion, wie in Abb. 2.3, sind die Beträge der maximalen Ströme auf dem anodischen und dem kathodischen Ast bezogen auf die Strom-Basislinien gleich ($|j_{pa}| = |j_{pc}|$). Prinzipiell lassen sich die Ströme dann über die Stoffkonzentration der reduzierten Form, ihrer Diffusionskonstante und der Vorschubrate bestimmen. Der Abstand der Maxima hängt für reversible Redox-Reaktionen von der Anzahl der beteiligten Elektronen ab. Irreversible Reaktionen zeigen asymmetrische Peakpaare oder nur einen Peak.

Neben den sogenannten Faraday'schen Strömen, die durch Ladungstransfer zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten verursacht sind, beobachtet man außerdem kapazitive Ströme, die aus der Aufladung der elektrischen Doppelschicht resultieren. Bei einer ideal polarisierbaren Elektrode kann keine Ladung über die Doppelschicht ausgetauscht werden, so dass sich die Phasengrenze wie ein Kondensator verhält. Polarisierbare Elektroden zeichnen sich also durch einen Doppelschichtbereich aus, der sich über einen weiten Potentialbereich erstreckt. Weiterhin zeigen sich pseudokapazitive Ströme, die durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse hervorgerufen sind.

2.5 Oxidation auf Metalloberflächen

Es gibt verschiedene Mechanismen, die zu einer Oxidbildung auf Metalloberflächen beitragen können. Vielleicht das prominenteste Beispiel ist die Oxidation von Eisen, bei der Eisenatome aus dem Metallverbund herausgelöst werden und deren freigesetzte Valenzelektronen mit Sauerstoff und Wasser zu Hydroxid-Ionen reagieren. Diese Hydroxid-Ionen verbinden sich mit Eisen zu Eisen(II)-hydroxid, welches in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser zu Eisen(III)-hydroxid umgewandelt wird. Dies schlägt sich auf der Oberfläche nieder und wird unter Wasserabgabe zu Eisen(III)-oxid, was gemeinhin als Rost bezeichnet wird.

Metalle wie Aluminium oder Titan oxidieren ebenfalls sehr leicht an Luft, deren Oxidation findet aber weitestgehend ohne Auflösung statt. Diese Metalle bilden eine dünne durchgehende Oxidschicht auf dem Metall, eine sogenannte Passivierungsschicht, die weitere Oxidation hemmt. Edelmetalle, wie Gold und Platin, oxidieren unter Normalbedingungen nicht. Bei hinreichend hohen Potentialen in elektrochemischer Umgebung können hingegen Oxide der Edelmetalle gebildet werden. Adsorbierter Sauerstoff auf der Oberfläche wechselt dabei seinen Platz mit den Metallatomen des Oberflächengitters (engl.: Place Exchange, PE) [10–13]. Dieser Prozess ist auf die ersten ein bis zwei Monolagen der Oberfläche beschränkt, so dass nur sehr dünne Oxidschichten gebildet werden können [14]. Erhöht man das Potential jedoch weiter, können in einem weiteren Oxidationsprozess auch dickere Oxidschichten gebildet werden. In diesem weiteren Oxidationsprozess kann durch die Erhöhung des elektrischen Feldes die Grenzflächen-Energiebarriere zwischen Oxid und Metall überwunden werden, so dass dort Ladungsträger ausgetauscht werden können [15–18].

Die verschiedenen Oxidationsprozesse auf Edelmetalloberflächen unterscheiden sich in ihrer Kinetik und sind darüber bestimmbar. Die Adsorption der Sauerstoffspezies zeigt sich als sehr schneller, reversibler Prozess im CV. Die Geschwindigkeit der Potentialänderung beeinflusst hier den Ladungsübertrag nicht. Trägt man die auf die Probenoberfläche normierte Kapazität gegen die Spannung auf, ist der Verlauf der Kapazitäten für verschieden schnelle Potentialänderungen deckungsgleich [19]. So ist die Änderung der anodischen Stromdichte j_{OH} in Abhängigkeit des angelegten Potentials für diesen Adsorptionsprozess (vgl. Gl. 2.3 und [20]):

$$j_{\text{OH}} = Q_{\text{ML}} \frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} = F c_{\text{red}} k^0 \cdot (1 - \theta_{\text{OH}}) \exp\left(\frac{\alpha_s \Delta V F}{R T}\right). \quad (2.10)$$

Hier ist Q_{ML} die Ladung, die bei Abscheidung einer Monolage Hydroxid pro cm^2 übertragen wird, θ_{OH} die zeit- und potentialabhängige OH-Bedeckung der Oberfläche und ΔV die Spannung zwischen Elektrolyt und Metalloberfläche.

Integration von Gleichung (2.10) liefert für die OH-Adsorption in Abhängigkeit der Zeit:

$$\ln(1 - \theta_{\text{OH}}) = \frac{F c_{\text{red}} k^0}{Q_{\text{ML}}} \exp\left(\frac{\alpha_s \Delta V F}{R T}\right) \cdot t. \quad (2.11)$$

Der Prozess des Platzwechsels zwischen Sauerstoff und Metallion findet hingegen auf deutlich langsamerer Zeitskala statt. Ein Ladungstransfer zur Elektrode findet durch den Platzaustausch nicht statt, allerdings werden durch den Platzaustausch Adsorptionsplätze für Sauerstoffspezies frei, wodurch Ladung an die Elektrode übertragen wird. Der entsprechende Ladungsübertrag in Abhängigkeit des angelegten Potential zeigt hier eine starke Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Potentialänderung [19]. Zur Berechnung der Kinetik dieses Prozesses muss berücksichtigt werden, dass die adsorbierten Sauerstoffspezies mit den darunterliegenden Metallatomen ein Dipolmoment \vec{p}_D besitzen. Bei der Umorientierung des Dipols kehrt sich auch dessen Dipolmoment um, wodurch das über die Grenzschicht abfallende Potential $\Delta\Phi$ beeinflusst wird.

Quantifiziert man den Platzaustausch über die Menge der Ladung Q_{OH} , der auf den neu entstandenen Adsorptionsplätzen adsorbierten Sauerstoffspezies, ändert sich das totale Oberflächenpotential gemäß $(\chi_0 - N_A Q_{OH} p_D / (\varepsilon A F))$, wobei der Ausdruck χ_0 für das ursprüngliche Oberflächenpotential vor der Umorientierung der Dipole steht, N_A die Avogadro-Konstante, A die Größe der Probenoberfläche und ε die Permittivität ist. Damit ergibt sich die Rate des Austauschs zu [20–22]:

$$j_{PE} = \frac{dQ_{OH}}{dt} = F k^0 \exp \left(- \left(\Delta\Phi - \chi_0 + N_A \frac{Q_{OH}}{\varepsilon A F} p_D \right) \cdot \frac{2\alpha_s N_A p_D}{\delta_{ox} R T} \right). \quad (2.12)$$

Nach Integration von Gl. 2.12 zeigt sich, dass die Menge des Austauschs proportional zu $\ln(t)$ ist:

$$Q_{OH} = \frac{\delta_{ox} R T \varepsilon A F}{2\alpha_s N_A^2 p_D^2} \cdot \left(\frac{2\alpha_s N_A p_D (\chi_0 - \Delta\Phi)}{\delta_{ox} R T} - \ln \left(\frac{\delta_{ox} R T \varepsilon A}{2\alpha_s k^0 N_A^2 p_D^2} \right) + \ln(t) \right). \quad (2.13)$$

Erhöht man das Potential weiter, ist es möglich, dickere Oxidschichten wachsen zu lassen. Wenn der Prozess des Platzaustauschs abgeschlossen ist, ist die Diffusion von Me^{z+} in die Oxidschicht der geschwindigkeitsbestimmende Prozess. Nach Cabrera und Mott wächst die Dicke δ_{ox} der Oxidschicht dann gemäß [17]:

$$\frac{d\delta_{ox}}{dt} = N' \Omega \nu \exp \left(\frac{-(H_i + U)}{k_B T} \right) \cdot \exp \left(\frac{z e_0 \hat{a} \Delta\Phi}{\delta_{ox} k_B T} \right). \quad (2.14)$$

In Gl. (2.14) ist N' die Oberflächendichte der Atome, Ω ist das Volumen des Oxids pro Metallion, ν ist die Sprungfrequenz, H_i die Lösungsenthalpie und U die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Metallkationen. Das elektrische Feld über die Oxidschicht ist $\Delta\Phi/\delta_{ox}$, der halbe Abstand von Zwischengitterplätzen, auf denen das Kation sich im Oxid bewegen kann, ist \hat{a} , die Ladung des Kations ist ($z e_0$) und k_B ist die Boltzmann-Konstante.

Für $\delta_{ox} \ll (z e_0 \hat{a} \Delta\Phi / (k_B T))$ liefert die Integration und anschließende Umstellung von Gl. (2.14) [17]:

$$\frac{1}{\delta_{ox}} = \frac{k_B T}{z e_0 \hat{a} \Delta\Phi} \cdot \left(\ln \left(\frac{z e_0 \hat{a} \Delta\Phi}{\delta_{lim}^2 k_B T} \cdot N' \Omega \nu \exp \left(\frac{-(H_i + U)}{k_B T} \right) \right) + \ln(t) \right). \quad (2.15)$$

Für das Wachstum nach Cabrera und Mott, das aufgrund der Beziehung zwischen δ_{ox} und t inverses logarithmisches Wachstum genannt wird, gibt es einen Grenzwert δ_{lim} für die Dicke der Oxidschicht, der nicht überschritten werden kann.

Zur Bildung von makroskopisch dicken Oxidschichten müssen also andere Prozesse ratenbestimmend sein. So ist bei unserem Eingangsbeispiel die Wachstumsrate dicker Eisenoxidschichten über die Diffusion der Edukte (wie Fe, O oder Elektronen) durch die Oxidschicht begrenzt. Diese wächst dann gemäß des parabolischen Wachstums proportional zur Wurzel aus der Zeit.

3 Theorie der Röntgenstreuung

Wie im vorherigen Kapitel die Grundlagen der Elektrochemie vorgestellt wurden, so sollen in diesem Kapitel grundlegende Begriffe und Konzepte der Röntgenstreuung vorgestellt werden. Detailliertere Ausführungen finden sich unter anderem in Sachbüchern [23–27] und Übersichtsartikeln [28–30].

3.1 Oberflächenempfindlichkeit

Bis Ende der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts waren Röntgenuntersuchung auf das Volumen kristalliner oder amorpher Festkörper beschränkt, da die Oberfläche aufgrund der geringen Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie nur einen sehr geringen Streubeitrag zur gesamten Intensität darstellte. Mit den richtungsweisenden Arbeiten von Marra et al. [31, 32] wurde aber auch die Struktur der Oberfläche für Untersuchungen mit Röntgenstrahlung zugänglich.

Gemäß dem Snellius'schen Brechungsgesetz werden elektromagnetische Wellen beim Übergang von einem optisch dichteren Medium zu einem optisch dünneren Medium vom Lot dieser Grenzfläche weggebrochen. Die optische Dichte ist allgemein über den komplexen Brechungsindex n festgelegt. Dieser ergibt sich mit der imaginären Einheit i aus den frequenzabhängigen Materialkonstanten, der Dispersion δ und Absorption β , zu:

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (3.1)$$

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Photonenenergie von $E_{\text{ph}} = 22.5 \text{ keV}$ und den untersuchten Proben aus Gold und Platin ist die Größenordnung $\mathcal{O}(\delta) = 10^{-6}$ und $\mathcal{O}(\beta) = 10^{-7}$. Da folglich Materie für Röntgenstrahlung optisch geringfügig dünner ist als Luft, der Realteil des komplexen Brechungsindex also für Materie kleiner ist, tritt bei Eintrittswinkeln α_i , die kleiner als der kritische Winkel $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$ sind, externe Totalreflexion auf.

An der Grenzfläche entsteht für $\alpha_i \leq \alpha_c$ eine evaneszente Welle, deren Amplitude innerhalb der Probe mit dem Abstand zur Grenzfläche exponentiell abnimmt. Die Eindringtiefe Λ (Gl. 3.2, [24]) beschreibt den Abstand zur Grenzfläche, bei dem die Feldstärke der elektromagnetischen Welle in Abhängigkeit des Betrages des Wellenvektors k auf $1/e$ ihres ursprünglichen Wertes abgefallen ist :

$$\Lambda(\alpha_i) = \frac{1}{\sqrt{2}k} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sqrt{(\alpha_c^2 - \alpha_i^2) + 4\beta^2} + \alpha_c^2 - \alpha_i^2}}. \quad (3.2)$$

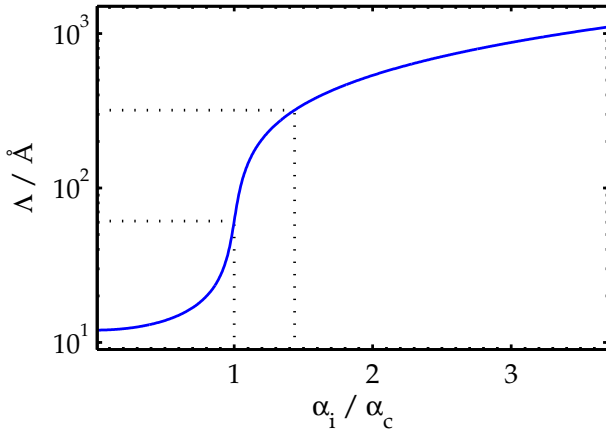


Abb. 3.1: Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in eine Platinprobe in Abhängigkeit des Einfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels. Die schwarz gestrichelten Linien markieren die Einfallswinkel, die während der Messungen unter streifendem Einfall verwendet wurden.

Abbildung 3.1 zeigt die Eindringtiefe in Platin für Röntgenstreuung in Abhängigkeit des Einfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels ($\alpha_{c,Au} = 0.20^\circ$ und $\alpha_{c,Pt} = 0.21^\circ$ für $E_{ph} = 22.5$ keV). Da die Dispersion und Absorption von Gold in diesem Energiebereich nur geringfügig unter den Werten von Platin liegt, unterscheiden sich die winkelabhängigen Eindringtiefen der beiden Metalle kaum. Die Messungen unter streifendem Einfall wurden im Kapitel 5 bei $\alpha_i = 0.20^\circ$ und im Kapitel 6 bei $\alpha_i = 0.30^\circ$ durchgeführt. Dies entspricht einer Eindringtiefe von etwa 60 \AA , bzw. etwa 300 \AA .

Somit lässt sich das zur gemessenen Intensität beitragende Streuvolumen über den Einfallswinkel α_i regulieren, so dass mit kleiner werdendem Einfallswinkel der Anteil der Streuintensität von der Oberfläche im Vergleich zur Streuintensität des Volumenkristalls zunimmt. Da sich die zu untersuchenden Strukturveränderungen der Oberfläche aber zumeist auf sehr wenige Monolagen beschränken, ist die Streukraft unabhängig vom verwendeten Einfallswinkel sehr gering.

Aus den Fresnel-Gleichungen für glatte Oberflächen folgt, dass sich die Amplitude der transmittierten elektromagnetischen Welle am kritischen Winkel bei Vernachlässigung von Absorption verdoppelt, da hier die reflektierte und die transmittierte Welle konstruktiv interferieren. Der Transmissionskoeffizient für eine glatte Oberfläche ist:

$$T_i = k \cdot \frac{2 \sin(\alpha_i)}{\sin(\alpha_i) + \sqrt{n^2 - \cos^2(\alpha_i)}}. \quad (3.3)$$

Für eine raue Oberfläche ist das Dichteprofil an der Grenzfläche nicht durch eine Sprungfunktion, sondern durch eine kontinuierliche Funktion zu beschreiben. Bei einer gaußverteilten Höhenvariation auf der Oberfläche erhält man für das lateral gemittelte Tiefenprofil des Brechungsindex eine Error-Funktion und damit eine Modifikation der Transmissionsfunktion durch die quadratische Rauheit σ_{rms} (engl.: Root-Mean-Squared Roughness) nach [25]:

$$T_{rau} = T_i \cdot \exp\left(\frac{\sigma_{rms}^2}{2} \cdot k^2 \cdot \left(\sin(\alpha_i) - \sqrt{n^2 - \cos^2(\alpha_i)}\right)^2\right). \quad (3.4)$$

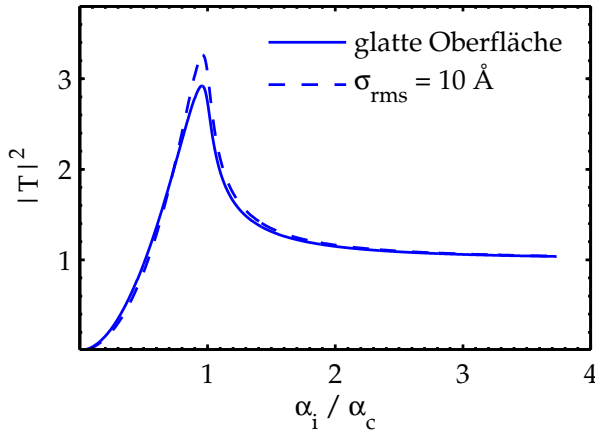


Abb. 3.2: Betragsquadrat der Transmissionsfunktion gegen den Einfallswinkel in Einheiten des kritischen Winkels. Die durchgezogene Linie zeigt $|T_i|^2$ unter Berücksichtigung der Absorption. Die gestrichelte Linie berücksichtigt gemäß Gl. 3.4 zusätzlich eine Rauigkeit von $\sigma_{rms} = 10 \text{ \AA}$.

Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, geht die Transmissionsfunktion für Einfallswinkel $\alpha_i < \alpha_c$ gegen Null und für $\alpha_i > \alpha_c$ asymptotisch gegen eins und zeigt beim kritischen Winkel eine deutliche Überhöhung. Durch Absorption kommt es zur Abschwächung des Maximums der Transmissionsfunktion, wohingegen eine erhöhte Rauigkeit hier zu einem Absenken des reflektierten Anteils und damit zu einem Anstieg der Transmissionsfunktion führt. Dem Reziprozitätstheorem gehorchend, gelten die Gleichungen 3.3 und 3.4 ebenso für die gestreute elektromagnetische Welle. In dem Falle wäre α_i durch den Ausfallswinkel α_f zu ersetzen.

Die Intensitätserhöhung am kritischen Winkel, die auch Yoneda- oder Vineyard-Peak genannt wird [33, 34], kann genutzt werden, um diffuse Streuanteile der Oberfläche, die von streuschwachen Strukturen herrühren, analysieren zu können. Eine mathematisch korrekte Beschreibung von Röntgenstreuexperimenten nahe dem kritischen Winkel muss aber Effekte wie Vielfachstreuung, Brechung und Absorption berücksichtigen. Dies kann im Rahmen der sogenannten *Distorted Wave Born Approximation* (DWBA) geschehen. Hier wird nicht der ganze Streuer perturbativ behandelt, sondern die Oberflächenrauigkeit oder Dichtefluktuation als Störung zu einem homogenen Medium mit planarer Oberfläche gesehen. Die Brechung an der glatten Oberfläche, sowohl des einfallenden als auch des ausfallenden Wellenvektors wird dynamisch berechnet, wohingegen der Streuprozess an den Inhomogenitäten in kinematischer Näherung berechnet wird. Als Folge ist die gestreute Intensität proportional zum Betragsquadrat der Transmissionskoeffizienten und der Interferenzfunktion $S(\vec{q})$ [35]:

$$I(\alpha_i, \alpha_f) \propto |T_i(\alpha_i)|^2 \cdot S(\vec{q}) \cdot |T_f(\alpha_f)|^2. \quad (3.5)$$

Für große Einfallswinkel und Ausfallswinkel $\alpha_{i,f} \gg \alpha_c$ gehen die Transmissionfunktionen gegen eins, so dass die kinematische Näherung als Grenzfall in der DWBA enthalten ist.

3.2 Oberflächensensitive Röntgenbeugung

Zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen kristalliner Festkörper auf atomarer Skala hat sich die Auswertung sogenannter Gitterabbruchstäbe (engl.: Crystal Truncation Rod, CTR [36]) als wertvolles Instrument erwiesen. Hier ist eine vereinfachte Beschreibung der Streuprozesse für kleine Streuquerschnitte und unter Vernachlässigung von Vielfachstreuungseffekten mittels der kinematischen oder 1. Born'schen Näherung ausreichend.

Die Gitterabbruchstäbe haben ihren Ursprung im Bruch der Translationssymmetrie an der Oberfläche eines Kristalls, der eine Aufweichung der Laue-Bedingungen in Richtung der Oberflächennormalen bewirkt. Damit sind die Intensitätsverläufe zwischen den Bragg-Peaks äußerst sensitiv auf Änderungen in der kristallinen Ordnung der Oberfläche. Neben der genannten Arbeit von Robinson [36] sei hier auf die umfassende Publikation von Feidenhans'l [37], aber auch die Arbeit von Vlieg [38] hingewiesen. Letzterer hat sich durch Arbeiten zur Erstellung von Algorithmen zur Anpassung von CTR's verdient gemacht und diese in dem Programm ROD implementiert [39]. Die Anpassungen der Gitterabbruchstäbe in dieser Arbeit wurden mit ROD und der Erweiterung von Odile Robach durchgeführt.

Das Streuvermögen eines Atoms in Abhängigkeit des Impulsübertrages q ist gegeben durch den Atomformfaktor $f(q)$. Dieser berücksichtigt unter anderem die Ausdehnung der Atomorbitale und ist gleich der Amplitude einer Streuwelle, die von diesem Streuzentrum ausgeht. Die Amplitude erhält man aus der Fourier-Transformierten der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen in diesem Atom, es ist aber praktikabler einen analytischen Ausdruck zur Berechnung von $f(q)$ zu verwenden. Für nahezu alle Elemente konnten die berechneten Atomformfaktoren mit folgender Formel angepasst werden [40]:

$$f(q) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2\right) + c. \quad (3.6)$$

Die zur Berechnung benötigten Konstanten (a_i , b_i und c) sind tabelliert in [40].

Finden sich innerhalb einer Einheitszelle j Atome, so berechnet sich der Strukturfaktor $F_u(\vec{q})$ dieser Einheitszelle aus den Atomformfaktoren der Basis f_j , den gebrochenen Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle (x_j, y_j, z_j) und den Debye-Waller Faktoren $B_{j\perp}$ und $B_{j\parallel}$, die ein Maß für die Positionsunschärfe entlang der Oberflächennormalen, bzw. parallel zur Oberfläche durch beispielsweise thermische Bewegung darstellen:

$$F_u(\vec{q}) = \sum_j f_j \cdot \exp\left(-\frac{B_{j\perp} \cdot q_z^2 + B_{j\parallel} \cdot q_{\parallel}^2}{16\pi^2}\right) \cdot \exp(2\pi \cdot i (Hx_j + Ky_j + Lz_j)). \quad (3.7)$$

Hier ist \vec{q} der Streuvektor, q_z seine Komponente entlang der Oberflächennormalen und q_{\parallel} ist parallel zur Oberfläche. Im halbbunendlichen Kristall müssten die Strukturfaktoren der Einheitszelle nun über alle Einheitszellen von $-\infty$ bis 0 aufsummiert werden, da der Röntgenstrahl

aber beim Durchgang durch das Medium abgeschwächt wird, trägt nur ein endliches Volumen zum Streubeitrag bei. Mit einem Abschwächungsfaktor von \hat{A} ergibt sich der Strukturfaktor des Volumenkristalls zu:

$$F_{bulk}(\vec{q}) = \frac{F_u}{1 - \exp(-2\pi \cdot \imath L) \cdot \exp(-\hat{A})}. \quad (3.8)$$

Im Allgemeinen gelten an der Oberfläche andere Bindungskräfte zwischen den Atomen, da den Oberflächenatomen Bindungspartner fehlen, so dass die Gitterkonstanten des Volumenkristalls nicht mit den Abständen in den obersten Lagen des Kristalls übereinstimmen. Verschiedene Szenarien können auch dazu führen, dass sich die Oberfläche des Kristalls nicht nur in ihrer Anordnung vom Volumenkristall unterscheidet, sondern auch eine gänzlich andere chemische Zusammensetzung aufweist. Beispielhaft wäre hier das Hinzufügen von Adsorbaten, aber auch die heteroepitaktische Abscheidung sowie Oxidation des ursprünglichen Materials zu nennen. Möchte man weiterhin eine mögliche Aufrauung der Oberfläche berücksichtigen, so kann dies durch eine unvollständige Besetzung von Oberflächenatomen modelliert werden. Der Wichtungsfaktor θ_{j_s} beschreibt dabei den Anteil der Oberflächeneinheiten, in dem der Gitterplatz des Atoms j_s besetzt ist. Die Oberflächen-Elementarzelle beinhaltet alle Atome der Basis, die notwendig sind, um die Oberfläche durch laterales Aneinanderreihen lückenlos zu überdecken. Bezeichnet man die Positionen der j_s Atome innerhalb der Oberflächeneinheit mit $(x_{j_s}, y_{j_s}, z_{j_s})$, ihre Debye-Waller Faktoren mit $B_{j_s\perp}$ und $B_{j_s\parallel}$ und ihre Atomformfaktoren mit f_{j_s} , ergibt sich der Strukturfaktor der Oberflächen-Elementarzelle zu:

$$F_{surface}(\vec{q}) = \sum_{j_s} f_{j_s} \theta_{j_s} \cdot \exp\left(-\frac{B_{j_s\perp} \cdot q_z^2 + B_{j_s\parallel} \cdot q_{\parallel}^2}{16\pi^2}\right) \cdot \exp(2\pi \cdot \imath (Hx_{j_s} + Ky_{j_s} + Lz_{j_s})). \quad (3.9)$$

Die Intensität eines Beugungsreflexes, der durch die Indizes (HKL) gegeben ist, ist somit proportional zum Betragsquadrat der kohärent aufsummierten Strukturfaktoren des halbinendlichen Volumenkristalls und der Oberfläche:

$$I_{HKL} \propto |F_{bulk} + F_{surface}|^2 = |F_{HKL}|^2. \quad (3.10)$$

Über die Gl. 3.10 kann durch Anpassung der Intensitätsverläufe entlang der Gitterabbruchstäbe Information zur atomaren Struktur der Oberfläche gewonnen werden. Das Betragsquadrat des Strukturfaktors $|F_{00L}|^2$ eines kubisch flächenzentrierten Kristalls für eine ideale (111)-Oberfläche und für verschiedene Modifikationen der obersten Atomlage ist in Abb. 3.3 dargestellt. Der Gitterabbruchstab eines ideal abgeschnittenen Kristalls offenbart einen symmetrischen Verlauf zwischen den Bragg-Reflexen, wohingegen eine Anhebung oder Absenkung, also eine Relaxation der oberen Atomlage eine starke Asymmetrie im Verlauf des Gitterabbruchstabes bewirkt. Die Stärke und Ausrichtung der Asymmetrie ist dabei abhängig vom

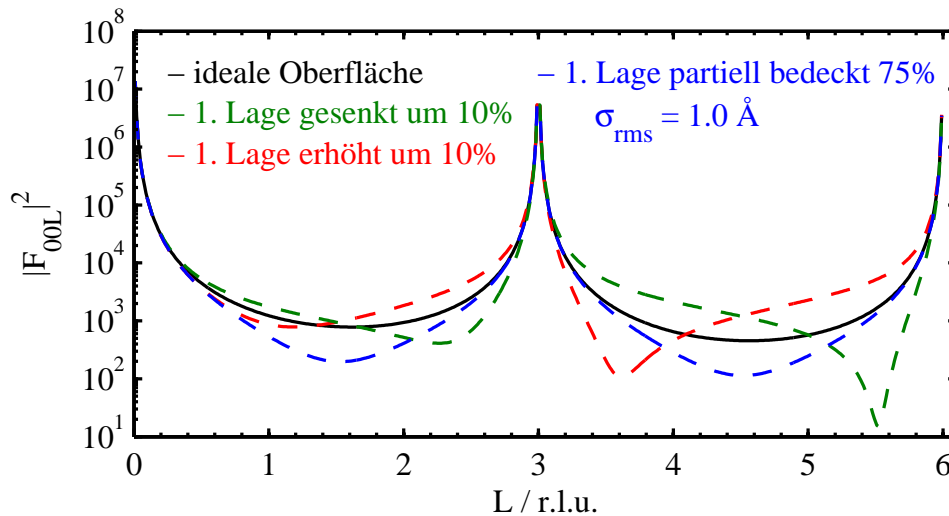


Abb. 3.3: Simulationen des Strukturfaktors entlang der (00L)-Richtung in Einheiten des reziproken Gitters (engl.: reciprocal lattice units, r.l.u.) für eine (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls. Simuliert wurde eine ideale Oberfläche (schwarz), eine Vergrößerung (rot) und eine Verringerung (grün) des Abstandes zwischen den obersten Lagen und eine partielle Bedeckung der obersten Lage (blau). Entfernt man ein Viertel der Atome der obersten Monolage, entspricht dies bei einer Pt(111)-Oberfläche einer RMS-Rauigkeit $\sigma_{\text{rms}} = 1.0 \text{ \AA}$.

Betrag und der Richtung der Auslenkung der Atomlagen. Über eine nicht vollständige Besetzung der oberen Lagen ist eine Rauigkeit der Oberfläche modelliert, was zu einer verringerten Intensität zwischen den Bragg-Reflexen führt. Eine Änderung der Elektronendichte entlang der Oberflächennormalen hat Einfluss auf alle Gitterabbruchstäbe, da immer eine vertikale Komponente des Streuvektors in die Berechnung eingeht, eine Änderung in der lateralen Struktur findet sich aber lediglich in den Intensitätsverläufen der nicht-spekulären Gitterabbruchstäben wieder.

3.3 Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Um Strukturen auf mesoskopischer Skala zu untersuchen, können Intensitäten im Kleinwinkelbereich ausgewertet werden. In einem typischen Experiment für Kleinwinkelstreuung wird ein Röntgenstrahl durch die zu untersuchende Probe geschickt und die gestreute Strahlung unter einem kleinen Winkel zum Primärstrahl ausgewertet (engl.: Small Angle X-ray Scattering, SAXS). Diese Messmethode ist mit harter Röntgenstrahlung mit Wellenlängen im Ångström-Bereich dazu geeignet, Dichteinhomogenitäten von einigen 10 \AA bis einigen 1000 \AA zu detektieren. Die Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie eignet sich insbesondere für die Untersuchungen von Dichteinhomogenitäten innerhalb eines Mediums und setzt daher

voraus, dass dieses Medium bis zu einem gewissen Grad für die verwendete Strahlung durchlässig ist. Oftmals ist diese Durchlässigkeit aber nicht gegeben oder man ist im Speziellen nur an den Strukturen auf einer Oberfläche interessiert.

Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, lässt sich durch Messungen nahe dem kritischen Winkel die Oberflächensensitivität erheblich steigern. Die Technik der Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall kombiniert demnach die Vorzüge der Kleinwinkelstreuung mit der Oberflächenempfindlichkeit, um somit mesoskopische Strukturen auf der Oberfläche untersuchen zu können. Diese Methode wurde erstmals von Levine et al. zur Untersuchung von aus der Gasphase abgeschiedenem Gold auf Glas angewandt [41]. Da die Abscheidung von Metallen auf Isolatoren im Anfangsstadium zumeist gemäß dem Volmer-Weber Wachstum verläuft, bildeten sich zunächst eine geringe Anzahl von separierten Inseln. Diese Inseln waren aufgrund ihres geringen Streuvolumens nicht mit klassischer Kleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie zu detektieren. Durch Messungen unter kleinem Einfallswinkel vergrößerte sich zum einen die beleuchtete Probenoberfläche, so dass mehr Inseln zum Streuvolumen beitrugen, zum anderen machten Levine et al. sich das erhöhte Streuvermögen durch das Maximum der Transmissionsfunktion am kritischen Winkel (Gl. 3.3) zunutze. Eine Berechnung der diffusen Streuung im Rahmen der DWBA fand aber nicht statt. Charakteristische laterale Abstände zwischen den Inseln wurden hier über die Position des ersten Maximums der Interferenzfunktion bestimmt. Eine ähnliche Vorgehensweise wird in dieser Arbeit besprochen. Obwohl die Messungen auf Platin den Einfluss der Transmissionsfunktion deutlich zeigen, wird eine komplette Anpassung im Rahmen der DWBA nicht stattfinden. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die vorgestellten Messungen an dynamischen Strukturen geringer Ordnung in elektrochemischer Umgebung durchgeführt wurden. Eine detaillierte Anpassung der Daten, wie sie für strukturierte Festkörperproben in der Gasphase oder im Vakuum möglich ist, gelingt hier nicht. Dennoch lassen sich durch vereinfachte Betrachtungen relevante Informationen bezüglich der zugrunde liegenden Struktur gewinnen, die auf andere Weisen nicht zugänglich sind.

Betrachtet man eine Anordnung von Inseln auf einer Oberfläche, gilt für die gestreute Intensität in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrag \vec{q} gemäß der Born'schen Näherung [27]:

$$I(\vec{q}) \propto \langle |\mathcal{F}(\vec{q})|^2 \rangle \cdot S(q_{\parallel}). \quad (3.11)$$

Hier entspricht $\langle |\mathcal{F}(\vec{q})|^2 \rangle$ dem gemittelten Betragsquadrat über die Formfaktoren der Inseln, die sich aus den Fourier-Transformierten der Formfunktionen der Inseln ergeben. Der Faktor $S(q_{\parallel})$ entspricht der Interferenzfunktion, die die Anordnung der Inseln auf der Oberfläche widerspiegelt. Eine quantitative Auswertung der Formfaktoren im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht durchgeführt werden, da die Intensitäten im Bereich kleiner Wellenvektorüberträge, dem sogenannten Guinier-Bereich, während unserer Messungen stets durch die Inter-

ferenzfunktion dominiert waren und im Bereich großer Wellenvektorüberträge, dem Porod-Bereich, keine signifikante Intensität festgestellt wurde. Für die Auswertung der Interferenzfunktion wurde das Modell des zweidimensionalen Parakristalls angewandt [42].

In Kapitel 5 werden Messungen auf der Au(001) Oberfläche vorgestellt, so dass die Anordnung der Inseln dort durch einen Parakristall mit quadratischer Symmetrie angenähert wurde. In der Interferenzfunktion liegt das erste Maximum bei q_r und der charakteristische Abstand zwischen den Inseln beträgt $2\pi/q_r$. Die Untersuchungen in Kapitel 6 wurden hingegen auf der Pt(111) Oberfläche durchgeführt. Hier würde man eine hexagonale Anordnung der Inseln erwarten, die durch komplementäre STM Messungen bestätigt wurde. Hier ist der mittlere Inselabstand $(2/\sqrt{3}) \cdot (2\pi/q_r)$. Da in beiden Fällen von einer dicht gepackten Inselanordnung ausgegangen werden kann, ist der mittlere Abstand der Inseln, dem mittleren Durchmesser der Inseln gleichgestellt.

Ausführliche Simulationen, die zum Verständnis der Streubilder geführt haben und eine umfassende Beschreibung der Theorie des Parakristalls finden sich in Kapitel 6.2.1.

4 Experimentelle Anordnung

4.1 Elektrochemische Zelle für *in situ* Röntgenmessungen

Die von dieser Arbeitsgruppe entwickelte elektrochemische Zelle (EC-Zelle) erlaubt es, hochreine elektrochemische Messungen unter potentiostatischer Kontrolle simultan zu Röntgenstreuexperimenten durchzuführen. Die Zelle ist an ein fernsteuerbares Pumpensystem angeschlossen, welches es erlaubt, den Elektrolyten in der Zelle auszutauschen ohne die Experimentierkabine betreten zu müssen. Der Aufbau mit dazugehörigem Pumpensystem ist in Abb. 4.1(a) dargestellt. Hier ist das fernsteuerbare Ventil der Einlassspritze (im Bild links von der EC-Zelle) über eine Teflonschlauch mit einem Glasbehälter (nicht abgebildet) verbunden. Innerhalb des Glasbehälters kann der Elektrolyt fortwährend durch eine Glasfritte mit Reinstgas gespült werden, um beispielsweise durch eine Sättigung mit inerten Gasen, Sauerstoff aus dem Elektrolyten zu verdrängen. Ebenso ist aber auch eine Spülung mit Sauerstoff möglich, um den Sauerstoffgehalt im Elektrolyten zu erhöhen. Weiterhin ist das Ventil der Einlassspritze über einen Teflonschlauch mit dem Eingang der Zelle verbunden, wodurch Elektrolyt ohne Kontamination durch Fremdgase der Zelle zugeführt werden kann. Auf der anderen Seite kann zeitgleich mithilfe der Auslassspritze (rechts von der EC-Zelle) Elektrolyt im gleichen Maße aus der Zelle abgesogen werden. Der Bereich um die Arbeitselektrode ist durch ein Kaptonfenster von der Umgebungsluft abgetrennt und kann mit Reinstgas geflutet werden, um auch hier eine Kontamination des Elektrolyten mit Fremdgasen zu verhindern. Eine schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle ist in Abb. 4.1(b) dargestellt. Der Elektrolyt wird über den Einlass an der Ag/AgCl Referenz-Elektrode vorbei durch einen Teflonschlauch in einen freistehenden Meniskus geleitet, der den direkten Kontakt zur Probenoberfläche herstellt. Dieser Teflonschlauch dient zugleich als Luggin-Kapillare, um den elektrischen Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode zu verringern. Um die Kapillare befindet sich ein Glasröhrchen, welches über den Auslass der Zelle das Absaugen des Elektrolyten erlaubt. Über dem Glasröhrchen unmittelbar vor dem Auslass der Zelle befindet sich die Platin-Gegenelektrode. Während der Messung beinhaltet die Zelle ungefähr 1 ml des Elektrolyten, wovon etwa 50 bis 150 μl den freistehenden Meniskus bilden.

Zur Potentialkontrolle und Messung des elektrochemischen Stromes ist die Zelle mit einem Potentiostaten verbunden (Ivium CompactStat, Ivium Technologies BV, die Niederlande), dessen Kontroll-System ebenfalls fernsteuerbar ist. Messungen an der elektrochemischen Zelle

wurden in dieser Arbeitsgruppe bereits erfolgreich durchgeführt [6,7,43–46]. Eine detaillierte Beschreibung des Pumpensystems und der elektrochemischen Zelle findet sich unter anderem in [6,45].

Obwohl bei allen Messungen eine Ag/AgCl Referenzelektrode genutzt wurde (3 M KCl in Kap. 5 und 3.5 M KCl in Kap. 6), sind alle Potentiale im Kapitel 6 auf die reversible Wasserstoffelektrode (engl.: Reversible Hydrogen Electrode, RHE) bezogen. Dies ist die übliche Referenzelektrode in vorhandener Literatur zur Elektrochemie auf Platinelektroden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Potentiale in Kapitel 6 daher von Ag/AgCl zu RHE umgerechnet. In dem verwendeten Elektrolyten gilt $0 \text{ V vs Ag/AgCl (3.5 M KCl)} = 0.27 \text{ V vs RHE}$.

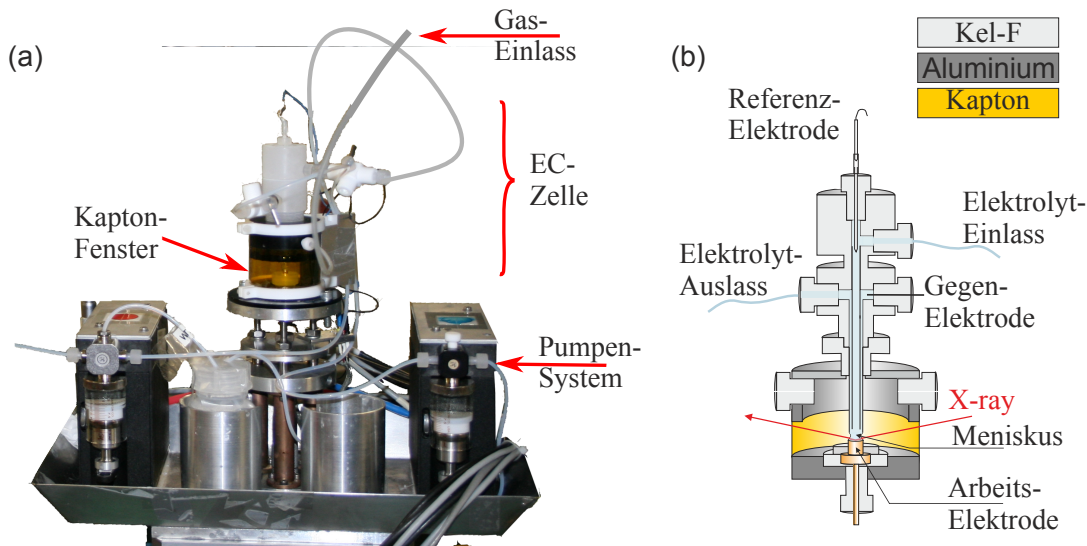


Abb. 4.1: (a) Darstellung des elektrochemisches Setup mit Pumpensystem und (b) schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle nach [46].

4.2 Röntgendiffraktometer

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden alle an 6-Kreis Diffraktometern durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Messgeometrie und benennt bereits vier der sechs Rotationsfreiheitsgrade des Diffraktometers. Nicht eingezeichnet ist der χ - und der ϕ -Kreis, die zusammen mit dem θ -Kreis die Rotationen der Probe um die drei Raumachsen der Probe ermöglichen. Die Drehachse von θ zeigt dabei immer entlang der Oberflächennormalen der Probe und die Drehachsen von χ und ϕ sind jeweils senkrecht zueinander innerhalb der Probenoberfläche. Für $\theta = 0^\circ$ steht die Drehachse von ϕ senkrecht zur Strahlebene, für $\theta = 90^\circ$ die von χ . Ein eindimensionaler Detektor (Mythen, Messungen auf Gold, Kap. 5), bzw. ein zweidimensionaler Detektor

(Maxipix, Messungen auf Platin, Kap. 6) war auf einem Detektorarm befestigt, um Messungen an bestimmten Positionen im reziproken Raum oder entlang der Gitterabbruchstäbe durchzuführen. Dieser Detektorarm hat zwei Rotationsfreiheitsgrade. Die Drehachse von δ_f liegt dabei in der vertikalen Richtung, die von γ_f in horizontaler. Die Messungen in GISAXS Geometrie wurden mit einem Flächendetektor (Pilatus) durchgeführt, der in Vorwärtsrichtung des Primärstrahls aufgestellt war. Dieser Detektor konnte während der Messungen nicht bewegt werden. Die Winkel des gestreuten Strahls auf dem Pilatus ergeben sich hier aus der Position der Pixel bezüglich des Primärstrahles und dem Abstand l zwischen Probe und Detektor. Hier bezeichnet α_f den Winkel, dessen Drehachse in der Horizontalen senkrecht zum einfallenden Strahl liegt und φ_f den Winkel, dessen Drehachse in der Vertikalen senkrecht zum einfallenden Strahl liegt. Der Abstand zwischen Probe und Pilatus Detektor war $l = 1500$ mm bei den Messungen des 5. Kapitels, $l = 760$ mm in Kapitel 6.2 und $l = 630$ mm in Kapitel 6.3. Mit dem Winkel α_i kann das ganze Diffraktometer gekippt werden, um den Einfallswinkel auf die Probenoberfläche zu variieren. Alle der sechs Drehachsen schneiden sich idealerweise in einem Punkt, dem Pivot-Punkt. Weiterhin verfügt das Diffraktometer über Translationsfreiheitsgrade entlang der drei Raumrichtungen mit denen die Probenoberfläche im Pivot-Punkt zentriert werden kann.

Die Umrechnung der Pixelposition des Pilatus Flächendetektors in den reziproken Raum ist in Kapitel 5.1.1 gegeben. Für andere Abstände zwischen Probe und Detektor gelten die dort genannten Umrechnungen entsprechend. Für die Messungen mit den Detektoren auf dem Detektorarm wurde eine genaue Berechnung der Beziehungen zwischen den Winkelpositionen des Diffraktometers und den Koordinaten im reziproken Raum von Lohmeier und Vlieg durchgeführt und ist dort im Detail nachzulesen [47]. Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Kenngrößen, der in dieser Arbeit verwendeten Detektoren findet sich in Tab. 4.1. Für weitere Informationen sei auf die Herstellerseiten verwiesen [48, 49].

	Mythen	Maxipix	Pilatus
Pixel Größe / μm^2	50×8000	55×55	172×172
Format / Pixel	1280	516×516	1475×195
Aktive Fläche / mm^2	64×8	28.4×28.4	253.7×33.5
Zählrate / (cts/pixel)	2×10^5	2×10^5	2×10^6

Tab. 4.1: Technische Spezifikationen der in dieser Arbeit verwendeten Detektoren. Die Daten sind den entsprechenden Herstellerseiten im Internet entnommen (Maxipix [48], bzw. Mythen und Pilatus [49]).

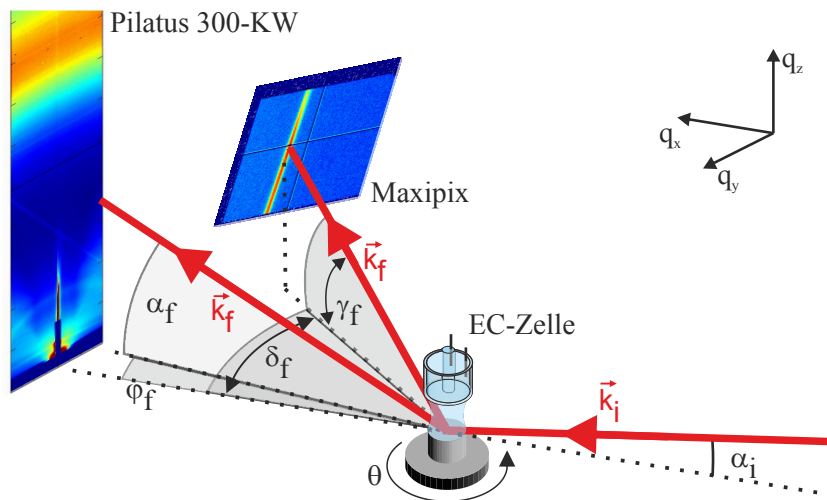


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der experimentellen Geometrie der *in situ* GISAXS und CTR Messungen. Der einfallende Strahl mit dem Wellenvektor \vec{k}_i trifft unter einem Einfallswinkel α_i auf die Probe. Die GISAXS Messungen wurden mit einem ortsfesten, zweidimensionalen Detektor durchgeführt, der in Vorwärtsrichtung des einfallenden Strahls positioniert war. Die Intensitätsverteilung an in-plane Reflexen oder entlang der CTR's wurden mit einem eindimensionalen Detektor (Mythen, nicht abgebildet), bzw. mit einem zweidimensionalen Detektor (Maxipix) gemessen.

5 Homoepitaktisches Wachstum auf Au(001)-Elektroden

Das Wachstumsverhalten bei homoepitaktischer Abscheidung auf Au(001)-Kristallen in elektrochemischer Umgebung wurde bereits durch Krug et al. systematisch untersucht [7]. Im Rahmen jener Arbeit war es möglich, ein Diagramm zu den kinetischen Wachstumsmoden zu erstellen (Abb. 5.1). Im diffusionslimitierten Bereich ist die Abscheiderate unabhängig vom angelegten Potential und ausschließlich über die Goldkonzentration innerhalb des Elektrolyten festgelegt. Dagegen ist die Art des Wachstums, ob Lagen-, Stufen- oder dreidimensionales Wachstum, für eine gegebene Konzentration nur durch das Potential bestimmt. Hier sei darauf hingewiesen, dass alle Potentiale in diesem Kapitel gegen die Ag/AgCl (3 M KCl) Referenzelektrode gemessen und benannt sind.

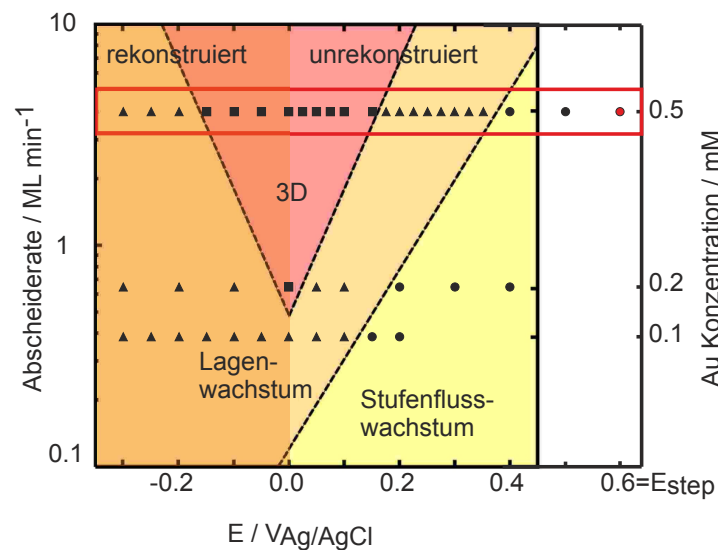


Abb. 5.1: Kinetisches Wachstumsdiagramm nach [7]. Der Übergang zwischen rekonstruierter und unrekonstruierter Oberfläche befindet sich bei etwa 0.0 V. In dieser Arbeit wurden die Abscheideexperimente, sofern nichts anderes genannt ist, bei einer Goldkonzentration von 0.5 M HAuCl_4 durchgeführt (rot markiert).

Bei den Arbeiten von Krug wurde 0.1 M HCl + x mM HAuCl_4 ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$) als Elektrolyt verwendet, was Abscheideraten zwischen 0.4 und 4 Monolagen pro Minute (ML/min) entspricht [7]. Zur Bestimmung der Wachstumsmoden wurde die gestreute Intensität in Anti-Bragg Position auf dem nicht-spekulären CTR bei (1,1,0.1) in Abhängigkeit der

Zeit gemessen. Simultan dazu wurden Potentialsprungexperimente durchgeführt, bei denen aus dem Bereich des Stufenflusswachstums ($E_{\text{step}} = 0.6 \text{ V}$, $t = 0$) zu einem niedrigeren Potential (E_{end}) gesprungen wurde. Der zeitliche Verlauf der gestreuten Intensität gibt hier einen direkten Hinweis auf das Wachstumsverhalten. Im Stufenflusswachstum diffundieren abgeschiedene Goldatome an die Stufenkanten der (001)-Terrassen und die Oberflächenbeweglichkeit ist derart erhöht, dass die Oberfläche nach jedem Potentialsprungexperiment in einen Zustand zurückversetzt werden kann, der dem ursprünglichen Zustand einer frisch präparierten Oberfläche äquivalent ist. Für eine glatte Oberfläche ändert sich die Rauigkeit während der Abscheidung im Stufenflusswachstum nicht, so dass die Intensität in Anti-Bragg Position auf einem konstant hohen Level bleibt. Im Lagenwachstum nukleieren Goldatome auf den Terrassen und bilden monoatomar hohe Inseln. Atome, die auf diesen Inseln abgeschieden werden, überwinden die Ehrlich-Schwoebel Barriere [50, 51] an deren Kanten und füllen die untere Monolage komplett auf, bevor es zur erneuten Inselbildung auf der nun vollen Monolage kommt. Im zeitlichen Verlauf der Intensität spiegelt sich dieses Verhalten dadurch wider, dass es während der Inselbildung zu einem Abfall der Intensität kommt, bis etwa eine halbe Monolage abgeschieden ist. Im Bereich der Abscheidung einer halben bis zu einer ganzen Monolage, nimmt die Oberflächenrauigkeit ab, was zu einem Anstieg der Intensität bei (1,1,0.1) führt. Bei Abscheidung vollständiger Monolagen erreicht die Oberfläche wieder ihren ursprünglichen Zustand und die Intensität wieder ihr ursprüngliches Maß. Bei dreidimensionalem Wachstum fällt die Intensität kontinuierlich ab.

Abb. 5.2 zeigt eine Serie von Potentialstufenexperimenten, die von Krug et al. in 0.1 M HCl + 0.5 mM HAuCl₄ durchgeführt wurden. Für Potentiale $0.225 \text{ V} < E_{\text{end}} < 0.400 \text{ V}$ zeigen sich gemäß des Lagenwachstums Oszillationen, die hier eine Periode von etwa 15 s haben und sich in Phase zueinander befinden. Bei 0.200 V ist die Periode ebenfalls bei etwa 15 s, die Amplitude ist aber deutlich geringer und die Oszillation gegenphasig im Vergleich zu den zuvor genannten Potentialen. Bei 0.175 V ist die Amplitude noch weiter gesunken, die Periodendauer unverändert, die Oszillation schwingt aber wieder in Phase mit den Messungen bei $0.225 \text{ V} < E_{\text{end}} < 0.400 \text{ V}$. Der Bereich des dreidimensionalen Wachstums, in dem die Intensität bei (1,1,0.1) rasch abfällt, erstreckt sich von $E_{\text{end}} = -0.150 \text{ V}$ bis 0.150 V (vgl. Abb. 5.1). Für negativere Potentiale zeigt sich erneut Lagenwachstum. Bei ungefähr 0.0 V gegen die Ag/AgCl Referenzelektrode findet ein Phasenübergang von der (1 × 1) zur "hex" rekonstruierten Oberfläche statt [45]. Diese rekonstruierte Phase hat eine um 25% erhöhte Dichte gegenüber dem Volumenkristall [52]. Ein Potentialsprung von E_{step} zu negativen Potentialen während der Abscheidung hat zur Folge, dass abgeschiedene Atome zuerst in die oberste Lage eingebunden werden, um die Rekonstruktion auszubilden. Erst nachdem die Rekonstruktion abgeschlossen ist, tragen neu abgeschiedene Atome zum Wachstum einer neuen Monolage bei. Im Gegensatz zum Phasenüber-

gang (1×1) zu "hex" in goldfreiem Elektrolyten, der auf der Zeitskala einiger Minuten bis Stunden stattfindet, vollzieht sich der Phasenübergang in goldhaltigem Elektrolyten binnen weniger Sekunden [44]. Die gemessene Intensität bei (1,1,0.1) fällt beim Sprung von der unrekonstruierten zur rekonstruierten Phase folglich zuerst ab, da es durch die Inkorporation der abgeschiedenen Atome zur Aufrauung der Oberfläche kommt, steigt dann aber wieder leicht an bis die Rekonstruktion ausgebildet ist. Erst danach bildet sich abhängig vom Potential dreidimensionales oder Lagenwachstum aus. Als Konsequenz dessen sind die Maxima der Wachstumsoszillationen auf der rekonstruierten Oberfläche gegenüber denen auf der unrekonstruierten Oberfläche um die Dauer der Abscheidung einer Viertel Monolage verschoben.

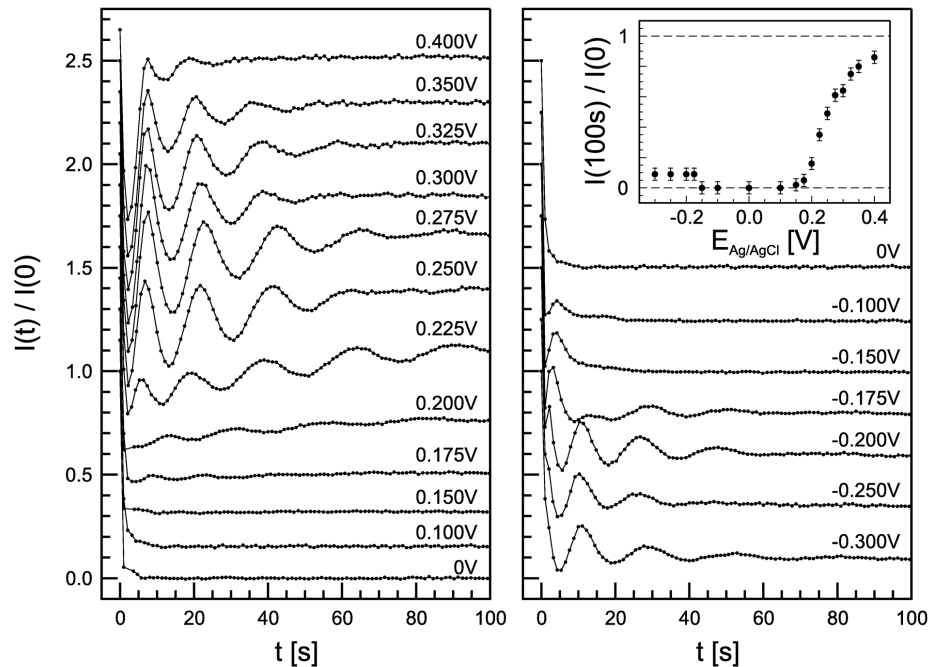


Abb. 5.2: Zeitlicher Verlauf der Intensitäten des (1,1,0.1) Reflexes nach Abzug des Untergrundes und Normierung während der Goldabscheidung auf Au(001) bei verschiedenen Potentialen. Der verwendete Elektrolyt war 0.1 M HCl + 0.5 mM H_{Au}Cl₄. Die Messungen wurden von Krug et al. durchgeführt, die Abbildung ist übernommen aus [7].

In den folgenden drei Kapiteln werden verschiedene Röntgenmessmethoden angewandt, um die Gold Oberfläche während der homoepitaktischen Abscheidung im Potentialbereich des dreidimensionalen Wachstums zu charakterisieren.

Das Kapitel 5.1 basiert auf einem Artikel, der in *Physical Review Letters* veröffentlicht wurde. In dem Artikel werden die ersten GISAXS Messungen an einer elektrochemischen Grenzfläche vorgestellt. Die *operando* Messungen werden genutzt, um die zeitliche Entwicklung der Inseln, die während des dreidimensionalen Wachstums auf der Au(001) Oberfläche entstehen, zu verfolgen. Es hat sich gezeigt, dass die laterale Ausdehnung der Inseln einem Potenzgesetz folgend mit der Zeit anwächst ($\zeta(t) = \zeta_0 \cdot t^n$). Mit steigendem Potential findet hier ein Übergang des Exponenten n von $1/4$ zu $1/3$ statt, was in Übereinstimmung mit Wachstumsexponenten ist, die experimentell auf Metall (001)-Oberflächen bestimmt wurden [53–56] oder sich aus theoretischen Arbeiten ergeben haben [57–59]. Im Bereich des Wachstums auf der rekonstruierten Oberfläche zeigt sich in Übereinstimmung mit STM Untersuchungen eine anisotrope Inselverteilung [60].

Komplementär zu den Untersuchungen des Kapitels 5.1 werden in Kapitel 5.2 unveröffentlichte Messungen der diffusen Streuung um den (1,1,0.1) Reflex dargestellt. Hier zeigt sich wie um den spekulären CTR diffuse Streuung, die auf vergleichbare laterale Größen hindeutet. Im Gegensatz zu den GISAXS Daten zeigt sich aber ein oszillierendes Verhalten, welches bisher noch nicht verstanden ist.

In Kapitel 5.3 ist ein erster Versuch aufgezeigt, der es ermöglichen kann, zeitabhängige Informationen über die vertikale Struktur der Oberfläche zu erhalten. Hier wurden während einer Serie von Potentialsprungexperimenten die Intensität bei verschiedenen L-Werten aufgenommen. Diese Messungen konnten aufgrund der stets äquivalenten Startbedingungen zusammengeführt werden. Grundsätzlich lassen sich mit dieser Methode Reflektivitäten mit einer zeitlichen Auflösung von unter einer Sekunde aufnehmen.

5.1 *In Operando* GISAXS Studies of Mound Coarsening in Electrochemical Homoepitaxy

Dieses Kapitel basiert auf einem Artikel, der in *Physical Review Letters* veröffentlicht wurde [61].

Reprinted with permission from Martin Ruge, Frederik Golks, Jörg Zegenhagen, Olaf M. Magnussen, and Jochim Stettner, *Physical Review Letters*, **112**, 055503 (2014). The article is available via the internet at <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.055503>.

Copyright 2014 by the American Physical Society.

Abstract

Kinetic roughening during electrodeposition was studied by grazing incidence small angle X-ray scattering for the case of Au(001) homoepitaxial growth in Cl^- containing electrolyte. The formation and coarsening of an isotropic mound distribution on unreconstructed Au(001) and of [110]-oriented anisotropic mounds on the “hex” reconstructed surface was observed. The lateral mound coarsening is described by a well defined scaling law. On unreconstructed Au a transition in the coarsening exponent from $\approx 1/4$ to $\approx 1/3$ with increasing potential is found, which can be explained by the pronounced potential-dependence of surface transport processes in electrochemical environment.

Introduction

The evolution of the deposit morphology during electrochemical growth is a subject of great fundamental interest as well as of central importance for many applications, ranging from plating processes in the microelectronics industry to electrode reactions in batteries. Quantitative studies of the structural evolution of electrodeposits are still scarce, in particular on the meso- and nanoscale. Even for the most simple case, homoepitaxial growth, it is still largely unclear, how the electrochemical environment influences key properties, such as roughness and grain size.

In contrast, kinetic roughening during homoepitaxial deposition under vacuum conditions nowadays is much better understood. Numerous experimental and theoretical studies have revealed a variety of different scenarios, depending on film thickness and deposition parameters (see [62] and references therein). In particular, mound formation and coarsening in the multilayer growth regime as a result of unstable crystal growth has attracted considerable interest [63, 64]. This growth behavior originates in an effective uphill current, caused by the presence of an Ehrlich-Schwoebel barrier that hinders adatom diffusion over descen-

ding steps. The resulting temporal evolution of the average lateral mound size obeys a power law $\zeta(t) = \zeta_0 \cdot t^n$. In some cases the slopes of the mounds approach a constant value ("slope selection"), i.e., the mounds have defined facets, while in others the slope increases.

Prototypical examples of perpetual mound coarsening are homoepitaxial growth processes on metal surfaces with square symmetry, such as Cu(001) [53,54] and Ag(001) [55,56]. For these systems coarsening exponents $n \approx 1/4$ or smaller were reported in the experimental studies. Various explanations for these exponents were proposed in simulations and theoretical studies, which typically found values between $1/4$ and $1/3$ for square symmetry substrates, depending on the system parameters [57–59]. Numerical studies either suggested that n crucially depends on the appearance of specific topological defects ("roof tops") [57] or attributed the different n values to the presence of rapid corner diffusion [58]. In contrast, a recent analytical analysis concluded that $n = 1/3$ for slope selection whereas otherwise $n = 1/4$ [59].

Up to now, kinetic roughening in an electrochemical environment was addressed only in *ex situ* microscopy growth studies of thick polycrystalline deposits [65, 66]. Qualitatively, the initial stages of homoepitaxial electrodeposition on Au(001) [7] and Cu(001) [67] in chloride-containing electrolyte were investigated by *in situ* surface X-ray diffraction (SXRD), revealing a pronounced influence of the electrode potential and coadsorbed anions on the growth behavior. Specifically, for the Au(001) system studied here, growth in the regime where the Au surface is unreconstructed changes with decreasing deposition potential from step flow to first layer-by-layer (2D) and then to 3D growth. At even more negative potentials, where the phase transition to the "hex" reconstructed Au(001) surface occurs, a "reentrant" 2D growth is found. This potential-dependent growth behavior can be rationalized by electrostatic contributions to the activation energies of the underlying surface transport processes, caused by interactions of the strong interfacial field with the dipole moments of surface atoms [68].

As shown below, the surface morphology of metal electrodes under homoepitaxial deposition conditions is highly dynamic. Consequently, kinetic roughening in the initial stages of electrodeposition has to be studied *in operando* with a time resolution on the order of seconds. This severely hampers investigations by scanning tunneling (STM) and atomic force (AFM) microscopy. We therefore employ in this study grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS), which is a powerful tool for elucidating the nanoscale surface structure under vacuum conditions [30]. GISAXS studies of kinetic roughening in gas phase homoepitaxial growth have up to now been limited to a few selected systems [56, 69–71]. The presence of isotropically distributed mounds manifests in these experiments as characteristic ring-shaped diffuse scattering. We here present time-dependent *in operando* GISAXS measurements for Au(001) electrodeposition in the potential regime of 3D growth, where the lateral mound coarsening was determined from this diffuse scattering.

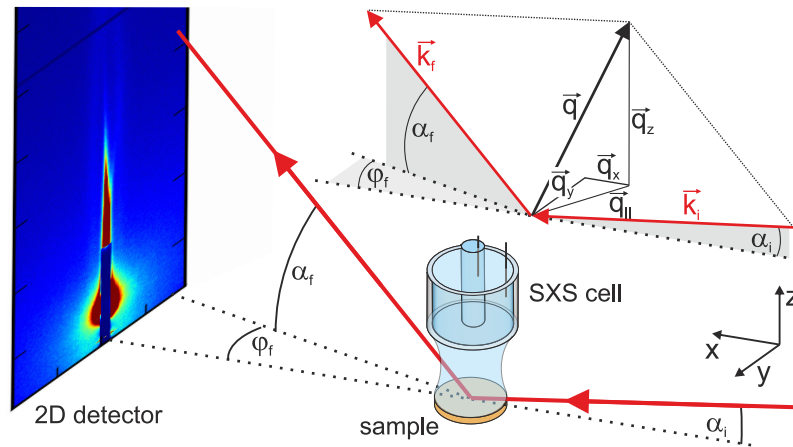


Abb. 5.3: Schematic illustration of the experimental and the scattering geometry of the *in situ* GISAXS measurements.

Experimental

The experiments were performed at the ID32 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) using a photon energy of 22.5 keV and a beam size of $250 \times 25 \mu\text{m}^2$. As in the previous SXRD studies [7, 67] we employed a “hanging meniscus” X-ray transmission cell with an Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode. As working electrode we used hat-shaped, polished Au(001) single crystals (MaTeck, 99.999%, diameter 4 mm, miscut $< 0.1^\circ$, mosaic spread $< 0.2^\circ$). The crystals were flame annealed in a butane gas flame prior to the experiments. As electrolyte 0.1 M HCl + x mM H₂AuCl₄ (x=0.5, 1), prepared from suprapure HCl (Merck), H₂AuCl₄ (Chempur) and Milli-Q water (18.2 M Ω cm) was employed, corresponding to diffusion-limited deposition rates of 4 ML min⁻¹ and 8 ML min⁻¹, respectively [7]. Oxygen was removed from electrolyte and X-ray cell by flushing with Argon (6.0). The GISAXS data was recorded with a two-dimensional detector (Dectris Pilatus 300K-W), placed 1.5 m behind the sample and perpendicular to the primary beam (Fig. 5.3). In front of the detector a tantalum strip ($29 \times 2 \text{ mm}^2$) was mounted as a beam stop for primary and reflected beam. The incident beam angle α_i was kept at 0.2° , which is close to the critical angle.

In the experiments, the following procedure was employed: The potential was stepped at $t = 0$ s from 0.6 V, i.e., the potential regime of step flow growth, to a more negative potential E_{end} in the 3D growth regime (-0.1 V to 0.2 V), while the two-dimensional detector recorded the scattered intensity with an image acquisition rate of 0.5 Hz. At $t = 100$ s the potential was switched back to 0.6 V, resulting in a recovery of the initial smooth surface within seconds. Detector frames taken during step flow growth prior to the potential steps only exhibit scattering at low in-plane scattering vectors ($q_{\parallel} \leq 0.01 \text{ \AA}^{-1}$). Those result from residual contribu-

tions of the specularly reflected and primary beam as well as scattering contributions from the μm scale step arrangement, caused by the sample miscut. In contrast, detector frames taken during 3D growth exhibit additional diffuse scattering at larger inplane vectors q_{\parallel} resulting from the growing, rough surface. For an easier analysis and visualization of the scattering by the mounds, the (time-independent) low- q intensity was removed by subtracting the intensity distribution averaged over frames recorded at $t < 0$ from the data (see supplemental information in sec. 5.1.1).

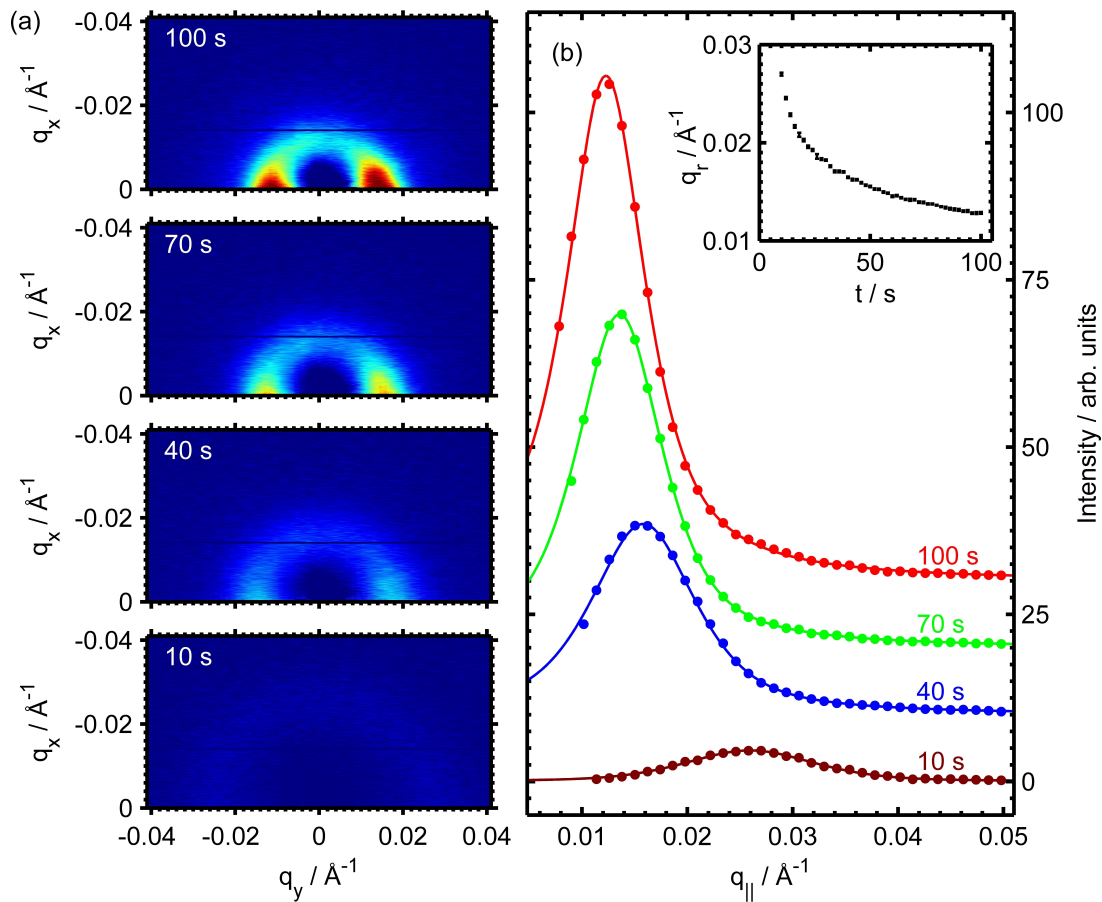


Abb. 5.4: (a) Intensity distribution $I(q_x, q_y)$ at different stages of 3D growth on the unreconstructed Au(001) surface at $E_{\text{end}} = 0.1$ V. (b) Corresponding radial intensity distribution $I(q_{\parallel})$ (symbols) together with fits (lines) based on Lorentzian peak line shapes (error bars are smaller than the symbol size). For clarity the curves are vertically shifted with respect to each other. The inset shows the peak position q_r as a function of deposition time.

Results and Discussion

Examples of the resulting intensity maps at various times t of a growth experiment on the unreconstructed Au(001) surface, plotted as a function of the in-plane components q_x and q_y of the scattering vector, are shown in Fig. 5.4a and reveal pronounced intensity changes during the deposition process. At deposition times $t \geq 4$ s the diffusely scattered intensity is concentrated on a continuous ring (“Henzler ring”) with a time-dependent radius q_r indicating formation and coarsening of isotropic mounds with characteristic lateral sizes $\xi = 2\pi/q_r$. As clearly visible in the corresponding radial intensity distribution $I(q_{\parallel})$ (Fig. 5.4b), the ring diameter decreases and its intensity increases significantly with deposition time, indicating that the mounds grow in lateral size ξ as well as in height. A similar behavior was observed at other potentials ≥ -0.05 V, where the surface is unreconstructed.

Quantitative data on the temporal evolution of the lateral mound size $\xi(t)$ indicate a well-defined coarsening process (Fig. 5.5a). In particular, at all potentials and both deposition rates a defined power law is found for $t \geq 15$ s, demonstrating that the scaling hypothesis is also valid for mound coarsening during electrodeposition at the solid-liquid interface. Deviations are only observed in the initial stages of deposition at deposit coverages up to one monolayer, where nucleation and the formation of the initial mound distribution occur. Although $\xi(t)$ exhibits defined scaling under all experimental conditions, the growth behavior strongly depends on deposition parameters. Both the prefactor ξ_0 as well as the coarsening exponent n significantly increase with potential (Fig. 5.5b,c), indicating larger lateral mound sizes and faster

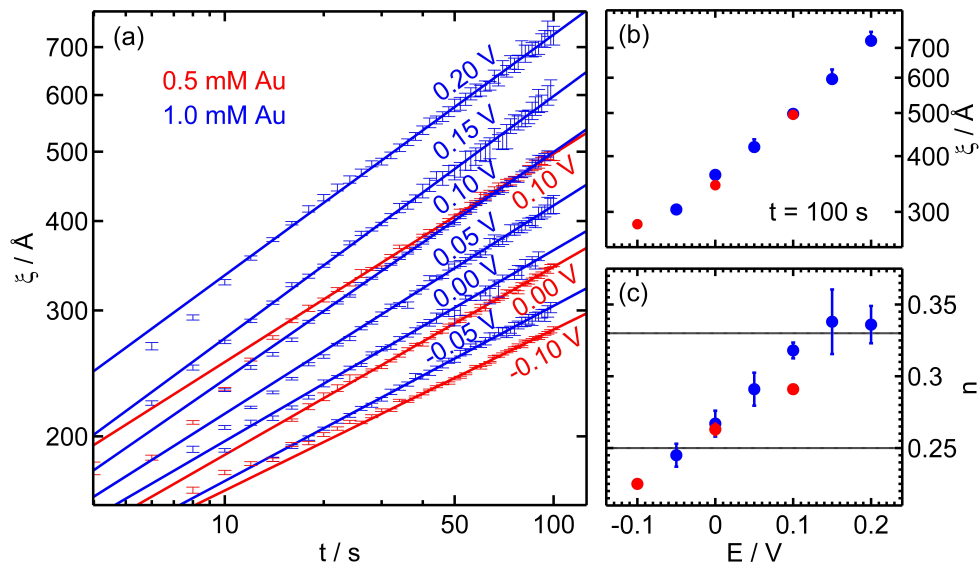


Abb. 5.5: (a) Lateral mound size ξ as a function of deposition time for various potentials in the 3D growth regime (symbols) together with best fits to a power law (lines). (b) Potential dependence of mound size ξ after $t = 100$ s and (c) coarsening exponent n .

coarsening processes for more positive potentials. Because of this, the characteristic mound size after 100 s deposition more than doubles over the 300 mV wide potential window of 3D growth. In contrast, the deposition rate did not significantly influence the morphological evolution. However, the Au ion concentration and thus the (diffusion-limited) deposition rate of the employed electrolytes in the experiments only varied by a factor of two and hence may be negligible in comparison to the potential effects (see below).

The increase in mound size with increasing potential (Fig. 5.5b) can be easily rationalized by the well-known potential-dependence of the Au surface mobility. Already in early *in situ* STM studies of Au(001) in Au-free solutions a significant increase of the decay of monolayer islands towards more positive potentials was reported, especially in Cl^- containing electrolyte [72]. Quantitative STM investigations of this process suggested an exponential increase of the island decay rate with potential and concluded that the sum of adatom formation energy and diffusion barrier decreased by 0.42 eV/V [68]. Due to this effect, the nucleation density in the initial stages of 3D island formation should decrease with potential. Furthermore, faster surface mass transport should qualitatively enhance the island coarsening and thus lead to larger coarsening exponents n , as indeed is observed in our experiments.

A more detailed inspection of the potential-dependent coarsening behavior reveals a crossover from $n \approx 1/4$ for $E_{\text{end}} \leq -0.05$ V to $n \approx 1/3$ at $E_{\text{end}} \geq 0.15$ V (Fig. 5.5c). According to previous numerical and analytic studies, these two exponents seem to describe limiting cases in mound coarsening of square systems [57–59, 62–64]. For comparison of those studies with our results we have to consider that according to the STM observations [68, 72] adatoms can easily detach from the island edges, corresponding to reversible island formation. In addition, previous qualitative SXRD studies of electrochemical Au(001) growth indicate the presence of a significant (potential-dependent) Ehrlich-Schwoebel barrier in the 3D growth regime [7]. Under these conditions Amar reported exponents $n \approx 1/4$ for a small ratio of terrace diffusion constant to flux ($5 \cdot 10^3$) and $n \approx 1/3$ for a large ratio (10^5), which was rationalized by an effective corner diffusion in the second case [58]. This accurately describes the results obtained in the Au(001) electrodeposition system, where the Au surface diffusion strongly increases with potential (the flux is constant in our experiments). Siegert ascribed the coarsening of square pyramidal mounds to the elimination of roof-top-like defects and found an exponent of 1/4 [57]. However, n was 1/3 in the case that the coarsening was not longer enslaved to the dynamics of roof-tops, which depends on microscopic processes such as edge diffusion. These results were somewhat challenged by Biagi *et al.* who found the exponent to depend on the presence of slope selection [59]. Following the latter analysis, the change in n from 1/4 to 1/3 observed in our study would indicate a crossover from mounds without slope selection to mounds with faceted side walls, which should be testable in future studies.

Interestingly, experimental studies of gas phase homoepitaxial growth in very similar systems, e.g., Cu(001) and Ag(001), only found exponents n of (up to) $\approx 1/4$, but no crossover to $n = 1/3$ [53–56, 62]. However, temperature and flux were fixed or varied over a rather limited range in these studies. In contrast, the variation of the growth conditions in the experiments described here is substantial. For Au(001) in Cl-containing electrolyte the relevant activation energies for surface transport should change by $\approx 15\%$ over the potential range employed in our study according to Ref. [68]. On the other hand, the effect of the potential on the surface dynamics fundamentally differs from temperature effects, which equally affect all elementary processes. Since the potential-dependent electrostatic energy contributions to the free energies are determined by the corresponding changes in surface dipole moment, the dynamics of different surface processes can be influenced to a different extent. This may result in a selective enhancement of certain microscopic processes, which in turn can affect the evolution of the deposit morphology.

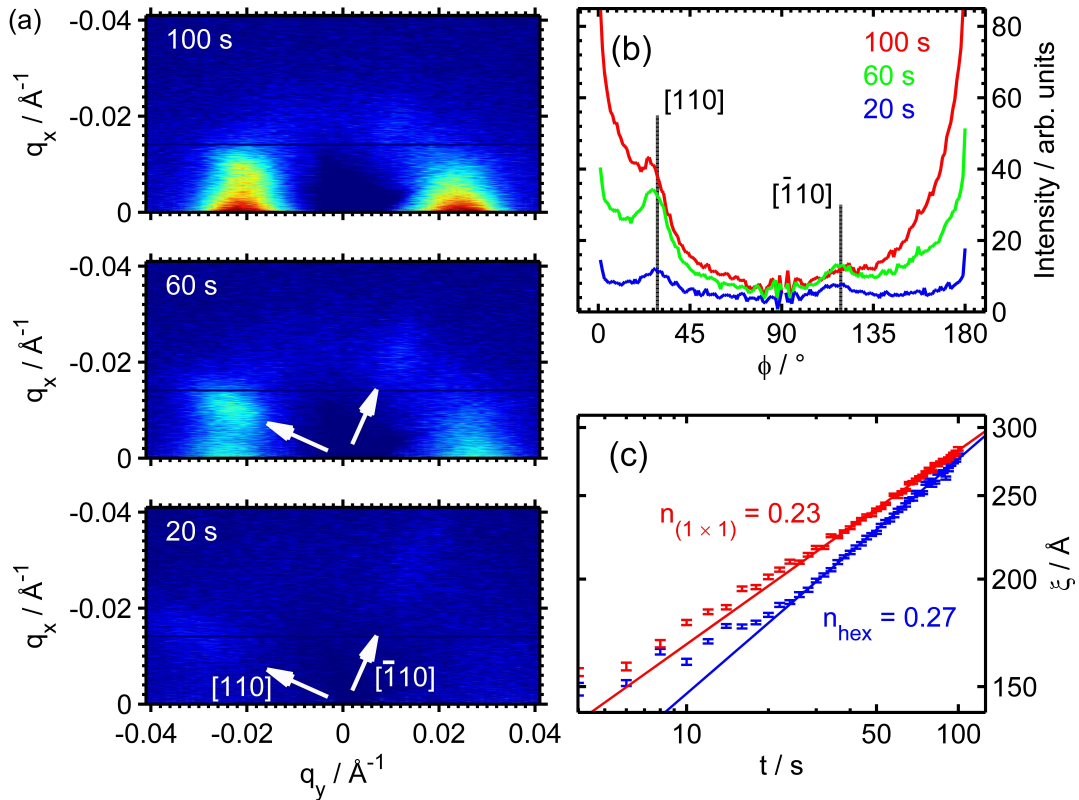


Abb. 5.6: (a) Intensity distribution $I(q_x, q_y)$ at different stages of 3D growth on the partially reconstructed Au(001) surface ($E_{\text{end}} = -0.1$ V). In addition to the isotropic intensity distribution along the ring with radius q_r peaks of enhanced intensity along the [110] and the $[\bar{1}10]$ -direction are visible. (b) Corresponding azimuthal intensity distribution $I(\phi)$ at $0.01 \text{ \AA}^{-1} \leq q_{\parallel} \leq 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ and (c) $\zeta(t)$ for the anisotropic (blue) and isotropic (red) surface structures.

In addition, the electrochemical environment allows to directly investigate the influence of the “hex” Au(001) surface reconstruction on the kinetic roughening. At the onset of the potential-induced formation of the “hex” phase we observe in parallel to the isotropic scattering contributions distinct peaks at defined q_{\parallel} , which are rotated by an angle $\Delta\phi = 90^\circ$ with respect to each other around the origin of the q_x - q_y plane (Fig. 5.6a,b). In-plane rotation of the sample results in a corresponding rotation of these peaks, verifying that they are caused by an anisotropy of the deposit, leading to preferred characteristic length scales along the [110] and $[\bar{1}10]$ directions. These results are in good agreement with *in situ* STM studies of homoepitaxial electrodeposition on Au(001) [60]. Although these were obtained at much lower deposition rates (0.05 ML/min) and in the layer-by-layer growth regime, the STM study also found anisotropic growth with the (reconstructed) monolayer islands oriented parallel to the “hex”-stripes on the reconstructed surface, whereas on the unreconstructed surface isotropic islands were formed [60]. On the basis of the STM observations we attribute the intensity peaks in the GISAXS data to the shorter range correlations between parallel running anisotropic islands in the direction perpendicular to the islands orientation. The length scale along the island direction is much larger, i.e., will be superimposed by the strong background scattering at low q_{\parallel} and hence is not accessible.

The mound coarsening on the “hex” reconstructed surface was determined from the radial position of the intensity peaks and compared to that of the isotropic mounds on unreconstructed surface areas, which was determined from the parallel observed, ring-shaped diffuse scattering (Fig. 5.6c). Interestingly, $\zeta(t)$ on the “hex” surface initially is smaller than that of the unreconstructed mounds formed at the same potential, but coarsens considerably faster in the coverage regime > 1 ML. This increase in the exponent can be attributed to the enhanced Au surface mobility on the “hex” reconstruction, which also manifests in the crossover to “reentrant” layer-by-layer growth at even more negative potentials [7].

Conclusion

In summary, our *in operando* GISAXS study of Au(001) electrodeposition reveals kinetic roughening with a well-defined, potential-dependent scaling of the mound coarsening. This is not only of practical importance for a better understanding of deposit morphology evolution, which is of considerable technological relevance. The possibility to tune the potential energy surface (and thus the rates of elementary transport processes) and even the surface structure (i.e., reconstruction) by the applied electrode potential is also attractive for fundamental studies of kinetic roughening. As discussed above, changes of the activation energies by a few hundred meV are easily achievable, providing access to a large range of the relevant deposition parameters and by this new tests of theories and simulations in this extensive field.

5.1.1 Supplemental Information - *In Operando* GISAXS Studies of Mound Coarsening in Electrochemical Homoepitaxy

Details on data analysis and experiments

The dimensions the detector are 1475 pixel in vertical and 195 pixel in horizontal direction, which results in a sensitive area (height \times width) of $253.7 \times 33.5 \text{ mm}^2$. The scattering angles α_f and φ_f (see Fig. 5.3) are determined by the angle of incidence α_i , the distance $l = 1500 \text{ mm}$ between sample and detector and the pixel position on the detector, which is given by the pixel size $pxs = 172 \mu\text{m}$ and the vertical and lateral pixel coordinates relative to the primary beam (*row* and *col*, respectively):

$$\alpha_f = \arctan\left(\frac{\text{row} \cdot \text{pxs}}{l}\right) - \alpha_i$$

$$\varphi_f = \arctan\left(\frac{\text{col} \cdot \text{pxs}}{l}\right).$$

The detector images were transformed in reciprocal space maps by the following equations:

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\cos(\alpha_f) \cdot \cos(\varphi_f) - \cos(\alpha_i) \right)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\cos(\alpha_f) \cdot \sin(\varphi_f) \right)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \right).$$

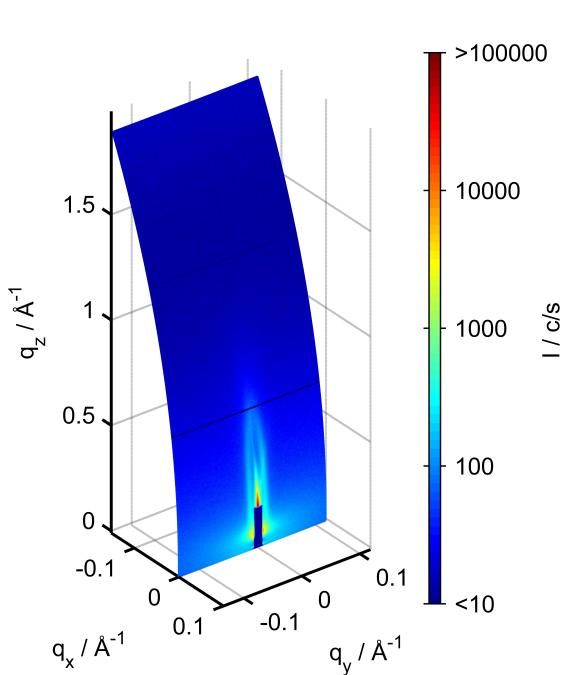


Abb. 5.7: Representation of the detector images in reciprocal space.

The alignment of the primary beam centered at the lower edge of the detector makes scattering angles of $\alpha_f \approx 9.5^\circ$ and $\varphi_f \approx \pm 0.6^\circ$ achievable. With these angles reciprocal space positions of $q_x \approx -0.15 \text{ \AA}^{-1}$, $q_y \approx \pm 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ and $q_z \approx 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ are accessible at the employed photon energy of 22.5 keV (corresponding to a X-ray wavelength of $\lambda = 0.551 \text{ \AA}$).

An example of a full detector frame representation in reciprocal space is shown in Fig. 5.7. In the paper this intensity distribution is plotted as a function of q_x and q_y , but it should be noted that different q_x values correspond to largely different q_z values. Furthermore, the density of data points in the q_x - q_y plane is unequally distributed as a result of this coordinate transformation. Because the diffuse scattering originating from the Au 3D

island distribution is restricted to small q_x and q_y values, we only display the regime $-0.04 \leq q_y \leq 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ and $-0.04 \text{ \AA}^{-1} \leq q_x \leq 0$ (corresponding to $0 \leq q_z \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) in the intensity maps of the paper, which is sufficient to show the entire ring-shaped diffuse scattering under all deposition conditions.

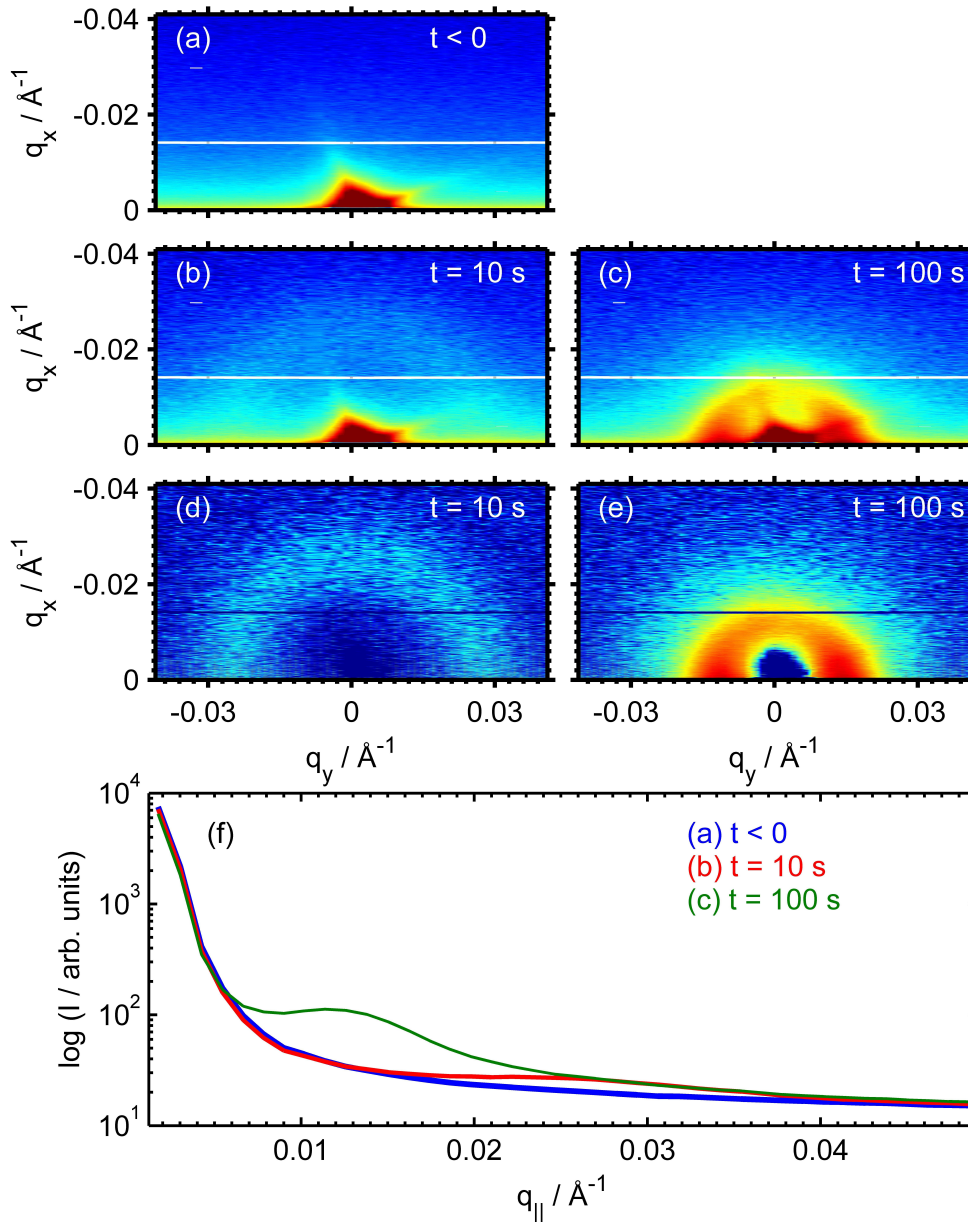


Abb. 5.8: Intensity distribution $I(q_x, q_y)$ at (a) 0.6 V prior to 3D growth ($t < 0$ s) and after (b) 10 s and (c) 100 s of growth in the 3D growth regime at 0.1 V. (d,e) Corresponding intensity maps, obtained by subtracting the detector frame in (a) from those of (b) and (c), respectively. (f) radial intensity distributions $I(q_{\parallel})$ of the intensity maps in (a-c).

The resulting $I(q_x, q_y)$ maps exhibit in the potential regime of step flow growth at 0.6 V (i.e., at $t < 0$ s) residual contributions of the specularly reflected and primary beam near $q_{\parallel} = 0$ (Fig. 5.8a). In addition, radial streaks, oriented at angles of 90° to each other, are visible. These streaks originate from the long-range sample topography of the substrate, specifically the μm scale step arrangement. Although these scattering contributions vary for different single crystals and different positions or rotations of sample relative to the X-ray beam, they are identical for all intensity maps obtained in a deposition experiment, in which the scattering geometry is kept constant. In particular, they can be seen also during 3D growth at more negative potentials E_{end} (Fig. 5.8b,c) and are unchanged after stepping the potential back to 0.6 V. However, the diffuse, ring-shaped scattering originating from the mounds that are formed during deposition is located at much larger q -vectors than the constant scattering contributions resulting from the large-scale sample morphology. The latter can therefore be considered as a background that can be removed by subtracting the initial X-ray intensity, measured on the flat sample in the step flow growth experiments. For this, we averaged in each experiment the 2D detector frames obtained at 0.6 V within the 10 s directly before the potential step to E_{end} and subtracted those from every detector frame recorded in the 3D growth regime. In the resulting difference maps (Fig. 5.8d,e) the diffuse scattering rings are visible much more clearer. It is emphasized that even at 100 s, where the radius of the scattering ring is smallest, the q_{\parallel} position of the maximum in the original data (Fig. 5.8f) and the subtractively normalized intensity distribution (see Fig. 5.4) are identical, demonstrating that this data treatment is legitimate.

In the later stages of the deposition process, the intensity of the diffuse scattering monotonously decays with q_x (Fig. 5.8e). This is caused by the substantial increase of q_z with increasing q_x and the increasing rms-roughness due to the mounds, which leads to lower intensities at higher q_z . A quantitative description of the measured intensity distribution would require detailed modeling, which was not attempted in this work. The position q_r of the maximum in the radial intensity distribution, from which the lateral mound size was obtained, is not affected by the variation in intensity along the ring. Specifically, strongly structured, peaklike intensity variations with q_z , which could modify the ring shape, are not found: a) Data influenced by the Yoneda wings, i.e., for very small q_z for which the transmission function $T(\alpha_f)$ significantly deviates from 1, are neither shown in the figures of the manuscript nor used for the determination of the mound size ζ . b) Due to the smooth and monotonous decrease of the electron density profile perpendicular to the growing surface Bragg-like peaks of the structure factor $S(q_z)$ are not expected. Indeed, the diffuse intensity distributions obtained by the procedure described above are perfectly ring-shaped, with the same radial position of the maximum q_r for all directions within the q_x - q_y plane.

The scattering studies at each electrolyte concentration were performed sequentially in one experimental run on the same sample surface, utilizing the rapid surface smoothing in the step flow regime for recovering an initial highly planar surface. It is noted in this context that for both unreconstructed and reconstructed surface, the mounds completely disappear within a few seconds after stepping the potential back to E_{step} . This cannot be explained solely by the step flow growth of the Au, deposited in this potential regime but requires massive surface restructuring, involving substantial interlayer mass transport and leading to complete leveling of the mounds.

5.2 Röntgenbeugung und diffuse Streuung unter streifendem Einfall

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Messungen in 0.1 M HCl + 0.5 mM HAuCl₄, die Krug mit einem Punkt-Detektor durchführte [7], mit einem eindimensionalen Detektor (Mythen, Dectris) wiederholt. Dieser Detektor wurde zu den Messungen in einer Entfernung von 1.00 m an einem Detektorarm befestigt, um verschiedene Positionen im reziproken Raum anfahren zu können. Die hier vorgestellten Messungen wurden aber alle nahe der Anti-Bragg Position eines nicht-spekulären Gitterabbruchstabes bei (1,1,0.1) durchgeführt. Mithilfe des eindimensionalen Detektors war es möglich, sowohl schwache Wachstumsoszillationen im Bereich des dreidimensionalen Wachstums als auch diffuse Streuung um den CTR zu detektieren.

Abbildung 5.9(a) zeigt einen Ausschnitt der gemessenen Intensität nach Untergrundabzug um den (1,1,0.1) Reflex bei $E_{\text{step}} = 0.600$ V ($t = 0$) und (b) 15 s nach dem Sprung zu $E_{\text{end}} = 0.075$ V. Die Halbwertsbreiten der zentralen Peaks betragen für beide Messungen etwa sieben Pixel oder etwa 0.003 \AA^{-1} . In Abb. 5.9(a) beträgt die integrierte Intensität über den gesamten zentralen Peak, dessen Basis sich über etwa 40 Pixel erstreckt, 1.75×10^5 cts/s, wohingegen die Integration über den zentralen Peak in (b) 15 s nach dem Sprung zu $E_{\text{end}} = 0.075$ V nur noch 2.15×10^3 cts/s ergibt. Die starke Abnahme der Intensität ist durch eine erhebliche Aufrauung der Probe verursacht, zusätzlich erkennt man aber nach dem Sprung zu E_{end} in (b) deutlich zwei weitere Maxima, die sich hier zu beiden Seiten neben dem zentralen Peak bei $\Delta q_{\parallel} \approx \pm 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ finden. Im Folgenden wird die Position der Seitenmaxima mit q_r bezeichnet. Diesen Peaks sind hier Realraumstrukturen zugeordnet, deren laterale Ausdehnung ungefähr $2\pi/q_r = 250 \text{ \AA}$ beträgt.

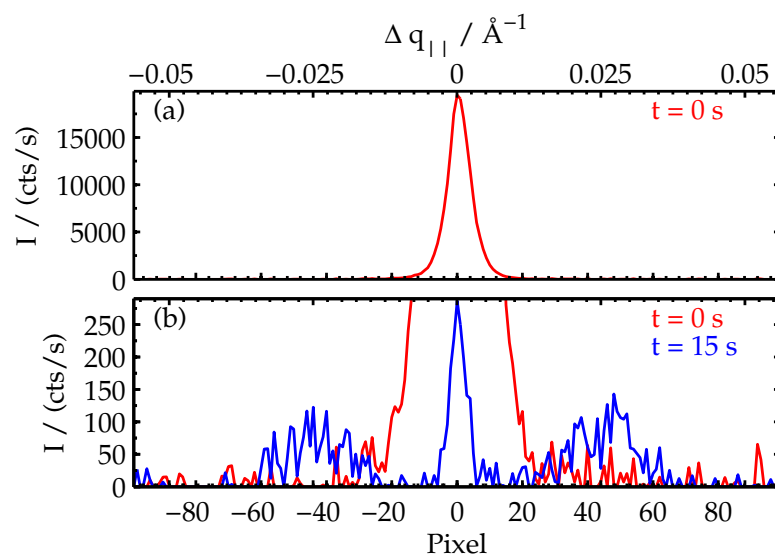


Abb. 5.9: Gemessene Intensität im Bereich um den (1,1,0.1) Reflex bei $E_{\text{step}} = 0.600$ V (rote Kurven) und 15 Sekunden nach dem Sprung zu 0.075 V (blaue Kurve). Die jeweils untere x-Achse ist über die Pixel skaliert, die jeweils obere x-Achse über die Variation des lateralen Wellenvektorübertrages Δq_{\parallel} .

Zum Vergleich ist in Abb. 5.9(b) der untere Bereich des Peaks aus (a) in rot dargestellt. Im Intensitätsverlauf gemessen bei 0.600 V, finden sich offenbar keine Nebenmaxima.

Abbildung 5.10(a) zeigt die integrierte Intensität in Anti-Bragg Position für vierzehn Potentiale im Bereich $E_{\text{end}} = -0.300$ V bis 0.500 V in Abhängigkeit der Zeit. Der Sprung zu E_{end} wurde jeweils bei $t = 0$ durchgeführt, der Sprung zurück zu E_{step} bei $t = 100$ s. Nach Abzug des Untergrundes wurde die Intensität hier über die Halbwertsbreite des zentralen Peaks integriert, um einen Beitrag der Nebenmaxima auszuschließen. Dieser Integrationsbereich würde bei einem Punktdetektor einer horizontalen Detektorspaltbreite von 0.35 mm entsprechen. Alle vom Untergrund bereinigten Intensitäten sind auf den entsprechenden Intensitätswert I_0 bei $t = 0$ normiert und um jeweils 50% dieses Wertes vertikal gegeneinander verschoben.

Im Lagenwachstum auf der rekonstruierten Oberfläche ($E_{\text{end}} < -0.1$ V) fällt die Intensität innerhalb von zwei Sekunden nach dem Potentialsprung zu E_{end} auf etwa 5% von I_0 ab, um anschließend wieder anzusteigen. Bei Abscheideraten bis zu einigen Monolagen pro Minute werden nahezu alle abgeschiedenen Goldatome direkt zur Ausbildung der Rekonstruktion in die oberste Oberflächenlage inkorporiert, bis diese komplett ausgebildet ist [44]. Dies hat für $E_{\text{end}} \leq -0.1$ V zur Folge, dass bei den hier möglichen Abscheideraten, die Zeit-

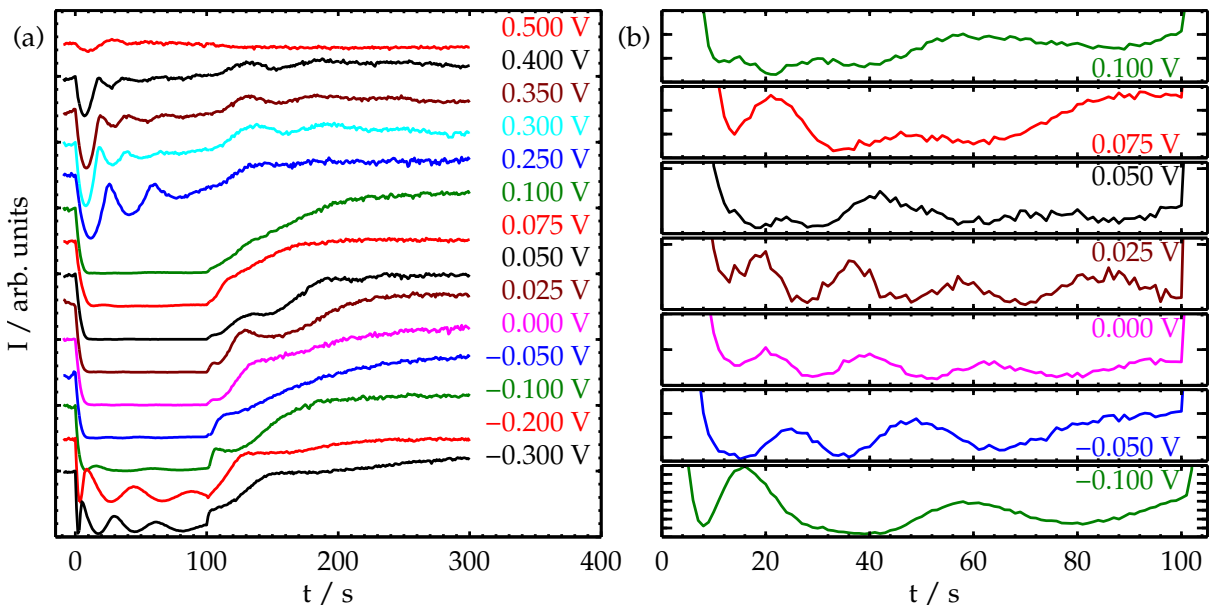


Abb. 5.10: (a) Integrierte Intensität in Anti-Bragg Position bei (1,1,0.1). Bei $t = 0$ wurde ein Potentialsprung von $E_{\text{step}} = 0.600$ V zu den rechts angegebenen Potentialen E_{end} durchgeführt. Nach 100 s wurde zurück zu E_{step} gesprungen. (b) Vergrößerungen des Intensitätsverlaufes während der Abscheidung bei E_{end} im Bereich des dreidimensionalen Wachstums. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achsen der einzelnen Ausschnitte. Die x-Achse schneidet die y-Achse jeweils bei 0 und ein Skalenstrich entspricht einem Hundertstel der Intensität I_0 .

spanne zur Abscheidung einer Viertel ML durch das erste Maximum der Kurven bestimmt ist. Danach zeigen sich für das Lagenwachstum typische Oszillationen in der Intensität, wobei die Abnahme der Amplitude jedoch auf unvollkommenes Lagenwachstum hindeutet. Für $E_{\text{end}} = -0.30 \text{ V}$ ergibt sich eine Oszillationsperiode $\Delta t \approx 22 \text{ s}$, für $E_{\text{end}} = -0.20 \text{ V}$ $\Delta t \approx 36 \text{ s}$. Abweichungen in der in der Oszillationsperiode zwischen den verschiedenen Potentialsprungexperimenten und den Abscheideraten gemäß dem Wachstumsdiagramm (Abb. 5.1) sind zum einen darin begründet, dass der Elektrolyt während der Abscheidung in der Nähe der Kristalloberfläche an Goldkomplexen verarmt und die Zeit zwischen Elektrolytaustausch und Potentialsprung in dieser Serie von Experimenten variierte. Zum anderen bildet sich ein hydrodynamisches Gleichgewicht nach dem Elektrolytaustausch sehr langsam aus (3-5 min) [6].

Im Potentialbereich des Lagenwachstums auf der unrekonstruierten Oberfläche bis $E_{\text{end}} < 0.4 \text{ V}$ fällt die Intensität in 10 Sekunden auf etwa 5% von I_0 ab und steigt in etwa der gleichen Zeit wieder auf 80% von I_0 an, um dann Wachstumsoszillationen zu zeigen. Im Vergleich zu der Intensität, die im Lagenwachstum auf der rekonstruierten Oberfläche gemessen wird, oszilliert die auf der unrekonstruierten Oberfläche gemessene Intensität um einen deutlichen höheren mittleren Intensitätswert. Die Dauer zur Ausbildung der ersten Monolage variiert hier von $\Delta t \approx 18 \text{ s}$ bei $E_{\text{end}} = 0.30, 0.35$ und 0.40 V bis $\Delta t \approx 26 \text{ s}$ bei $E_{\text{end}} = 0.25 \text{ V}$.

Im Potentialbereich des dreidimensionalen Wachstums ($-0.1 \text{ V} \leq E_{\text{end}} \leq 0.1 \text{ V}$) fällt die Intensität bei (1,1,0.1) in wenigen Sekunden sehr stark ab. Betrachtet man den Intensitätsverlauf im Potentialbereich des dreidimensionalen Wachstums auf vergrößerter Skala (s. Abb. 5.10(b)), so zeigen sich auch während des dreidimensionalen Wachstums schwache Wachstumsoszillationen. Bei -0.100 V beträgt die Differenz zwischen Spitze und Tal der Oszillation etwa 8% der Intensität I_0 und die Periode der Oszillationen ist $\Delta t > 40 \text{ s}$. Bei -0.050 V ist das Maximum der Intensität unter 2% der Intensität I_0 . Während des dreidimensionalen Wachstums auf der unrekonstruierten Oberfläche bis 0.050 V ist die Änderung der Intensität geringer als ein 1% von I_0 und nimmt bis 0.100 V nur langsam zu. Die erste Oszillation bei den Potentialen $-0.050 \text{ V} \leq E_{\text{end}} \leq 0.075 \text{ V}$ nimmt Werte zwischen $16 \text{ s} \leq \Delta t \leq 25 \text{ s}$ an, was Wachstumsraten von 2.40 bis 3.75 ML/min entspricht. Bei 0.100 V ist die Oszillation weniger stark ausgeprägt, es lässt sich aber eine Periode von etwa 16 s abschätzen.

Abbildung 5.11 zeigt den zeitlichen Verlauf der eindimensionalen Intensitätsverteilung um den (1,1,0.1) Reflex für die Potentiale E_{end} aus Abb. 5.10. Der dargestellte Bereich zeigt einen Ausschnitt einer Breite von 9 mm, also etwa 180 Pixeln, auf dem Mythen Detektor.

Der qualitative Verlauf der Intensitäten des (1,1,0.1) Reflexes ist hier bis $E_{\text{end}} \leq 0.100 \text{ V}$ in Übereinstimmung mit Abb. 5.10 deutlich zu sehen. Da die Farbskalierung auf die Darstellung niedriger Intensitäten angepasst wurde, sind die Oszillationen auf dem (1,1,0.1) Reflex für höhere Potentiale nicht erkennbar. Es zeigt sich aber zusätzlich der zeitliche Verlauf der diffus gestreuten Intensität um den Gitterabbruchstab. Im Lagenwachstum auf der unrekonstruierten

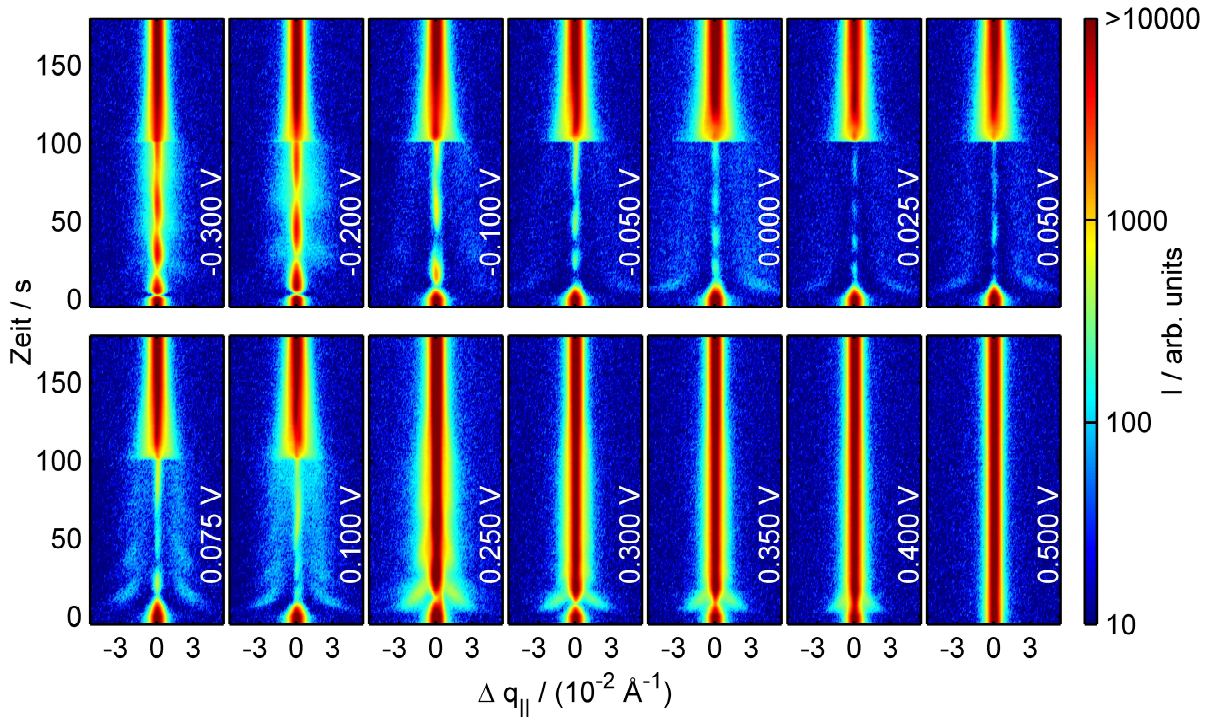


Abb. 5.11: Zeitlicher Verlauf der gebeugten Intensität bei (1,1,0.1) und der in der nahen Umgebung diffus gestreuten Intensität für verschiedene E_{end} .

Oberfläche verhält sich die diffuse Streuung gegenphasig zu den Wachstumsoszillationen und hat ihr Maximum bei $\Delta q_{\parallel} = 0$. Dies ist ein Anzeichen für statistische Rauigkeit auf der Oberfläche. Das bedeutet, dass sich während der Bedeckung unvollständiger Monolagen keine Strukturen mit bevorzugter, lateraler Längenskala ausbilden. Für $-0.100 \text{ V} \leq E_{\text{end}} \leq 0.100 \text{ V}$ findet sich zu beiden Seiten des (1,1,0.1) Reflexes eine symmetrische Erhöhung der diffus gestreute Intensität bei ungefähr $0.01 \text{ \AA}^{-1} < |\Delta q_{\parallel}| < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. Die Maxima der diffusen Intensität sind für hohe Potentiale im Bereich des dreidimensionalen Wachstums deutlich ausgeprägter und zu kleinerem Wellenvektorübertrag verschoben. Besonders ausgeprägt scheint die diffuse Streuung für Potentiale nahe dem Übergang zum Lagenwachstum auf der unrekonstruierten Oberfläche zu sein. Diese Nebenmaxima erscheinen periodisch in Abhängigkeit der Zeit, wobei die Periodendauer und Phase in etwa mit der Abscheidung einer Monolage übereinstimmt. Hier kann deshalb korrelierte Rauigkeit angenommen werden. Innerhalb einer Periode verschiebt sich das Maximum der diffus gestreuten Intensität zu kleinerem lateralen Wellenvektorübertrag, das heißt, die für die Streuung verantwortlichen Strukturen nehmen an Größe zu. Im Bereich des Lagenwachstums auf der unrekonstruierten Oberfläche ($E_{\text{end}} > 0.100 \text{ V}$) findet sich ebenfalls eine Erhöhung der diffusen Intensität, dort jedoch nur direkt nach dem Potentialsprung während der Abscheidung der ersten Monolage.

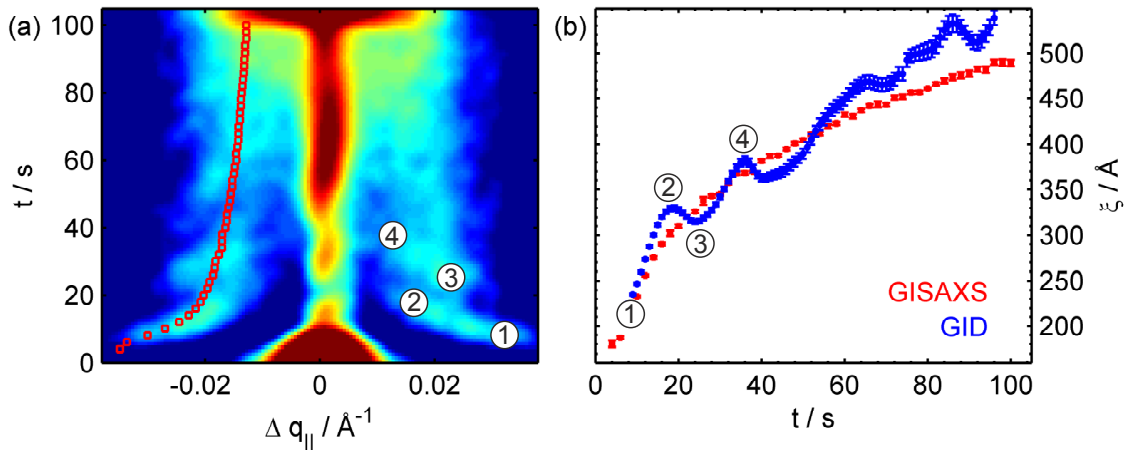


Abb. 5.12: (a) Vergrößerter Ausschnitt des zeitlichen Verlaufs der gebeugten Intensität bei $(1,1,0,1)$ und der in der nahen Umgebung diffus gestreuten Intensität für $E_{\text{end}} = 0.100$ V. Während der Abscheidung im Potentialbereich des dreidimensionalen Wachstums bilden sich periodisch anwachsende Strukturen, deren Periode mit der Abscheidung einer Monolage korrespondieren. Die roten Symbole bei negativem $|\Delta q_{||}|$ markieren die zeitabhängigen Maxima der diffusen Streuung, die mit GISAXS Messungen bei gleichem Elektrolyten und gleichem E_{end} bestimmt wurden (b) Größe $\xi = 2\pi/q_r$ der Realraumstrukturen in Abhängigkeit der Zeit bestimmt durch diffuse Streuung in GID Geometrie (blaue Symbole) und bestimmt durch GISAXS (rot). Erläuterungen zu den nummerierten Positionen finden sich im Text.

Beispielhaft soll hier für eines der Potentialsprungexperimente eine genauere Betrachtung der diffusen Streuung durchgeführt werden. Abbildung 5.12(a) zeigt für $E_{\text{end}} = 0.100$ V eine Vergrößerung der zeitabhängigen Intensitätsverteilung. Im Vergleich zur Abb. 5.11 wurde die Farbskalierung angepasst, um die diffuse Streuung noch deutlicher hervorzuheben. Weiterhin wurde zur Rauschunterdrückung ein gauß'scher Filter mit einer Standardabweichung $\sigma_F = 2$ Pixel auf das Bild angewandt. Für das Wachstum der ersten beiden Monolagen ist die Verschiebung des Maximums der diffusen Streuung zu kleinerem Wellenvektorübertrag deutlich sichtbar. Bei $t = 7$ s tritt eine Erhöhung der diffusen Intensität bei $q_r = 0.029 \text{\AA}^{-1}$ auf (Position ① in Abb. 5.12(a)), welche sich bis $t = 15$ s zu kleinerem Wellenvektorübertrag ($q_r = 0.019 \text{\AA}^{-1}$, ②) verschiebt. Im Bereich $18 \text{ s} < t < 24 \text{ s}$ nimmt die Intensität dieses Peaks ab, während zeitgleich ein neues Intensitätsmaximum bei größerem Wellenvektorübertrag ($q_r = 0.022 \text{\AA}^{-1}$, ③) hervortritt. Dieses neue Maximum verschiebt sich wiederum bis $t = 36$ s zu kleinerem Wellenvektorübertrag ($q_r = 0.016 \text{\AA}^{-1}$, ④). Durch Anpassung aller Detektorbilder konnte die Entwicklung des lateralen Wellenvektorübertrages q_r quantifiziert werden.

In Abb. 5.12(b) ist der zeitliche Verlauf von $\xi = 2\pi/q_r$ dargestellt. Bei $t = 7$ s (①) bilden sich Strukturen, deren Ausdehnung im Realraum etwa 215\AA beträgt. Diese Strukturen wachsen bis

$t = 18$ s (②) auf eine Größe von etwa 330 \AA an. Im Bereich $18 \text{ s} < t < 24 \text{ s}$ verschwindet der Anteil der diffusen Intensität, der den Strukturen mit einer Größe von 330 \AA zugeordnet wird und es bilden sich neue, kleinere Strukturen. Infolgedessen nimmt die mittlere Größe dieser Strukturen ab, ehe sie von $t = 24 \text{ s}$ bis $t = 36 \text{ s}$ von 315 \AA auf etwa 380 \AA erneut wachsen (Position ③, bzw. ④). Im weiteren Verlauf ist die diffuse Streuung weniger stark lokalisiert, was eine genaue Zuordnung zu abgeschiedenen Monolagen während des Wachstums erschwert, im Mittel verschiebt sich das Maximum der diffus gestreuten Intensität aber weiterhin zu kleinerem lateralen Wellenvektorübertrag, die Größe der verantwortlichen Strukturen nimmt also fortwährend zu.

Stellt man die diffuse Streuung, die während des dreidimensionalen Wachstums in GISAXS Geometrie gemessen wurde (rote Symbole in Abb. 5.12(a,b)), den in diesem Kapitel bestimmten Größen gegenüber, zeigt sich, dass das Maximum der diffusen Streuung in GID Geometrie um das Maximum der diffusen Intensität in GISAXS Geometrie oszilliert.

Ein ähnliches Verhalten wurde durch Golks et al. während der homoepitaktischen Abscheidung auf Cu(001) Elektroden festgestellt. Im Bereich des Lagenwachstums zeigte sich dort, dass das Intensitätsmaximum nahe (1,1,0.1) aus der Überlagerung zweier Peaks bestand, deren Intensität sich während der Abscheidung gegenphasig verhielt. Dies wurde mit der Ausbildung einer Deformation entlang der Stufenkanten monoatomar hoher Inseln während der Abscheidung unvollständiger Monolagen begründet [73]. Ob die diffuse Streuung, die sich während des dreidimensionalen Wachstums auf Goldelektroden um den (1,1,0.1) Reflex ausbildet, einen ähnlichen Ursprung hat, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Hier sind Berechnungen zu der diffusen Streuung um den Gitterabbruchstab notwendig, die bisher noch nicht durchgeführt wurden. Die Oszillation der Intensität des (1,1,0.1) Reflexes hat ihren Ursprung vermutlich in Interferenzen von unterschiedlich hohen Bereichen auf der Au(001) Oberfläche. Diese These wird dadurch gestützt, dass Inselwachstum auf Metallen und insbesondere auf Gold oftmals Erhöhungen mit flacher Gipfelebene erzeugen [60,74].

Vergleicht man für die Abscheidung bei $E_{\text{end}} = 0.100 \text{ V}$ die Abscheideraten aus den Messungen des (1,1,0.1) Reflexes (Abb. 5.10(b), $\Delta t = 16 \text{ s}$) mit den periodischen Änderungen der diffusen Streuung um den (1,1,0.1) Reflex (Abb. 5.12(b), $\Delta t = 18 \text{ s}$) und vergleicht diese Werte mit der Abscheiderate, die sich gemäß Gl. 2.9 aus der Abscheidestromdichte $j_D^{\text{lim}} = 30.2 \text{ \mu A/cm}^2$, dem Elektronentransfer je abgeschiedenen Atom $z = 3$ und der Anzahl der Gitterplätze einer Monolage $N_{ML} = 1.2 \times 10^{15} \text{ ML}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ergibt ($\Delta t = 19 \text{ s}$), zeigt sich auch hier eine gute Übereinstimmung. Eine verlässliche Auswertung der periodischen Änderung in der diffusen Streuung konnte nicht für alle Potentiale durchgeführt werden, die Abscheideraten aus den elektrochemischen Daten stimmen aber nahezu mit allen Ergebnissen, die sich aus dem zeitlichen Verlauf des (1,1,0.1) Reflexes ergeben, überein.

5.3 Zeitaufgelöste Reflektivitätsmessungen

Im vorherigen Kapitel wurde mithilfe eines eindimensionalen Detektors die gestreute Intensität bei festem q_z -Übertrag in Abhängigkeit der Variation Δq_{\parallel} des lateralen Wellenvektorübertrages gemessen. Um allerdings Informationen über die vertikale Struktur der Oberflächenmorphologie zu erlangen, muss eine Messung entlang der vertikalen Komponente des Wellenvektorübertrages durchgeführt werden. Insbesondere eignen sich Röntgenreflektivitätsmessungen zur Bestimmung des Elektronendichteprofiles entlang der Oberflächennormalen. Begrenzt durch die Geschwindigkeit der Motorenbewegung des Diffraktometers war es nicht möglich, Reflektivitäten mit ausreichend hoher Zeitauflösung *operando* zu messen. Da die Oberfläche durch Abscheidung im Potentialbereich des Stufenflusswachstums jedoch stets in den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden konnte, wurden für verschiedene E_{end} Potentialsprungexperimente bei jeweils neun L-Werten ($L = 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 0.9$) auf der Reflektivität durchgeführt. Hier wurden Detektorbilder mit einer Frequenz von 2 Hz aufgenommen. Da bei $L = 0.1$ und einer vertikalen Spaltbreite von $41 \mu\text{m}$ die ausgeleuchtete Fläche größer als die Probenoberfläche ist, trägt nur etwa 60% der eingestrahnten Intensität zur Reflektivität bei. Unter Berücksichtigung dessen, nach der Normierung auf den Monitor und nach dem Untergrundabzug können die Daten der neun verschiedenen Scans benutzt werden, um für jeden Zeitpunkt während des Potentialsprungexperimentes eine Reflektivität aus neun Punkten zu erstellen. Die zeitliche Abfolge der Reflektivitäten für sechs Potentiale E_{end} ist in Abb. 5.13 dargestellt.

Für eine quantitative Auswertung ist die Punktdichte der Reflektivität zu gering, eine qualitative Beurteilung lässt sich aber durchführen. Im Lagenwachstum auf der unrekonstruierten ($E_{\text{end}} = -0.20 \text{ V}$) und auf der rekonstruierten ($E_{\text{end}} = 0.20 \text{ V}$) Oberfläche nimmt die Intensität im zeitlichen Verlauf kaum ab, so dass dort ein geringe Aufrauung stattfindet. Während des dreidimensionalen Wachstums nimmt die Intensität hingegen sehr schnell ab, die Rauigkeit der Oberfläche folglich zu. Weiterhin zeigen die Reflektivitäten bei $E_{\text{end}} = 0.05 \text{ V}, 0.10 \text{ V}$ und 0.15 V zu Zeiten $t > 25 \text{ s}$ einen mehr oder minder starken Einbruch bei $L = 0.4, 0.6$ und 0.8 . Die Ursache dieses Intensitätsabfalls sind Interferenzen von Strahlung, die an Grenzflächen unterschiedlichen Dichte reflektiert wurde [75]. Zeigen sich mehrere Maxima, kann prinzipiell aus der Periode des Interferenzmusters die Dicke der verursachenden Schicht bestimmt werden, da hier der Abstand der Minima aber im Wesentlichen durch den doppelten Abstand der Messpunkte gegeben ist ($\Delta q_z = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$), ist eine quantitative Aussage zur Schichtdicke hier nicht möglich.

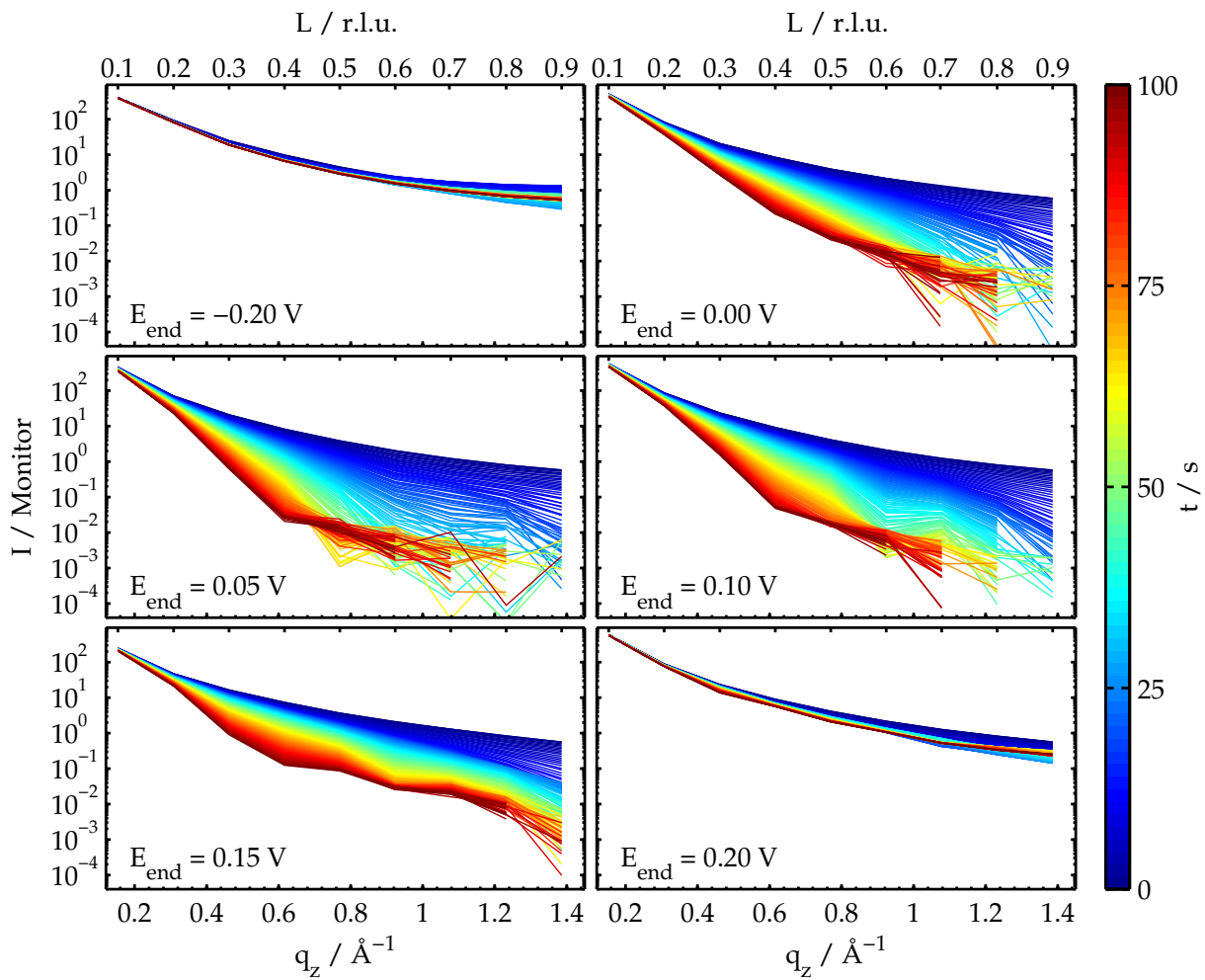


Abb. 5.13: Zeitabhängige Reflektivitäten während der Abscheidung bei verschiedenen Potentialen. Die blauen Kurven wurden direkt nach dem Potentialsprung von E_{step} zu E_{end} aufgenommen, die roten Kurven 100 Sekunden später, direkt vor dem Rücksprung zu E_{step} .

6 Elektrochemische Oxidation und Reduktion von Pt(111)

Die Platinelektrode ist zweifelsohne die wichtigste und am besten untersuchte elektrochemische Grenzfläche. Sie ist nicht nur von fundamentalem Interesse, sondern bietet aufgrund ihrer hervorragenden katalytischen Eigenschaften eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten. Insbesondere hinsichtlich der Wasserstoff-Oxidations-Reaktion und der Sauerstoff-Reduktions-Reaktion, die beide essentiell für die Umwandlung von chemischer zu elektrischer Energie in der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle sind, gibt es kein anderes Element, das vergleichbare katalytische Eigenschaften hätte. Es ist aber seit langem bekannt, dass die Oberfläche des Platins durch wiederholtes Anfahren hinreichend hoher Potentiale einen Alterungsprozess durchläuft, dem zum einen oxidative Auflösung [76, 77] und zum anderen massive Umstrukturierung der verbleibenden Oberfläche zugrunde liegt [78–80]. Die Potentiale, bei denen diese Alterungsprozesse initiiert werden, treten während des Betriebes einer Brennstoffzelle im Kathodenraum unvermeidlich auf, so dass die dort ablaufende Sauerstoff-Reduktion aufgrund einer graduellen Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften der Elektrode im Laufe der Zeit stark abnimmt.

Frühe Untersuchungen an polykristallinen Platinelektroden in elektrochemischer Umgebung gaben Hinweise auf einen Oxidationsprozess, bei dem adsorbierter Sauerstoff den Platz eines Platinatoms aus dem Oberflächengitter einnimmt und das verdrängte Platinatom oberhalb seiner ursprünglichen Position den ehemaligen Platz des Sauerstoffs besetzt [10]. Detaillierte Untersuchungen zu dem Mechanismus des Platzwechsels in den 1970ern und 80ern zeigten, dass die Ladung, die bei Potentialsprungexperimenten an die Elektrode übertragen wird, linear mit dem Logarithmus der Zeit anwächst und es wurden entsprechende Modelle entwickelt, die das elektrische Feld der elektrochemischen Doppelschicht als treibende Kraft des Platzwechsel voraussagten [11, 20, 81].

Die Aufrauung der Oberfläche durch sukzessives Oxidieren und Reduzieren ist mutmaßlich darin begründet, dass nach der Reduktion nicht alle Platinatome, die am Prozess des Platzwechsels beteiligt waren, ihren ursprünglichen Platz im Oberflächengitter wieder besetzen, sondern vielmehr als Adatome mit hoher Mobilität auf der Oberfläche verbleiben und mit anderen Adatomen nukleieren.

Diese frühen Untersuchungen waren jedoch nur eingeschränkt aussagekräftig, da die Evolution der Oberflächenmorphologie in großem Maße durch die Historie der Oberfläche beeinflusst ist und Uneinigkeit in der bestmöglichen Weise der Präparation bestand. Dies änderte sich mit dem wegweisenden Artikel von Clavilier, der die Präparation einkristalliner Platinproben durch Tempern in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme beschrieb [82]. Zum einen bieten wohldefinierte Oberflächen einkristalliner Proben die Möglichkeit, systematische Untersuchungen an statistisch äquivalenten Oberflächen durchzuführen, zum anderen ist die theoretische Beschreibung dieser Oberflächen um ein Vielfaches zugänglicher. Komplementär zu den elektrochemischen Untersuchungen an den Oberflächen einkristalliner Platinproben, wurde die Entwicklung der Oberflächenstruktur mit anderen oberflächensensitiven Messmethoden untersucht. *Ex situ* Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low-Energy Electron Diffraction, LEED) an Oberflächen, die zuvor in elektrochemischer Umgebung mehrfach oxidiert und reduziert wurden, ließ erkennen, dass sich Inseln auf der Oberfläche gebildet hatten, deren Form an Tafelberge erinnert und deren Ausdehnung einige wenige Nanometer beträgt [83, 84]. Diese Messungen wurden später durch *in situ* STM eindeutig bestätigt [85, 86]. Bezüglich der Oberflächenmorphologie waren diese Messungen aber eher qualitativer Natur. Eine Systematik, in der die Entwicklung der Oberflächenstruktur in Abhängigkeit des Oxidationspotentials oder der Anzahl der Oxidations-/Reduktionsvorgänge quantitativ untersucht wird, ist in diesen frühen Arbeiten nicht erkennbar. Die Bestimmung der Ausdehnungen der Oberflächenstrukturen war mit einer derart großen Unsicherheit versehen, dass eine quantitative Auswertung der Entwicklung nicht möglich war. So war der Konsens, der aus diesen Arbeiten gezogen wurde, dass eine Änderung der lateralen Struktur im Wesentlichen während der ersten Oxidations/Reduktions-Zyklen stattfand. Diese Aussage wurde aber zum Teil durch spätere STM Arbeiten widerrufen, in denen ein kontinuierliches Wachstum der Inseln mit der Anzahl der Zyklen festgestellt wurde [87]. Noch heute ist die *in situ* Bestimmung kleiner, lateraler Ausdehnungen im STM nur eingeschränkt möglich, da das Abbild immer eine Faltung aus der Form der Oberflächenstruktur und der Form der STM-Spitze ist.

Die Mechanismen, die für die Ausbildung der Inseln verantwortlich sind, ließen sich mit diesen Methoden indes gar nicht untersuchen, da das Oxid bei Raumtemperatur während der LEED Messungen im UHV nicht stabil ist und sich oxidierte Metalle aufgrund verringerter Leitfähigkeit schlechter im STM abbilden lassen. So wurde der erste direkte Beweis für die Umordnung der oxidierten Pt(111)-Oberfläche durch den Prozess des Platzwechsels durch oberflächensensitive *in situ* Röntgenbeugungsexperimente erbracht [88–90]. Diese Experimente waren bahnbrechend in ihrer Zeit. Die Ergebnisse, insbesondere die daraus bestimmten Positionen der Platinatome innerhalb der Oberflächenoxidschicht, waren aber aufgrund der geringen Anzahl der untersuchten Reflexe mit großen Unsicherheiten behaftet.

Die Kenntnis über die Entstehung und Entwicklung der Inseln auf der Platinoberfläche lässt aber gemäß der kinetischen Wachstumstheorie Schlüsse über die zugrundeliegenden Wachstumsprozesse auf mikroskopischer Skala zu [62]. Dies hat sich im Ultrahochvakuum (UHV) in Untersuchungen des homoepitaktischen Wachstum von Platin oder dem Abtragen von Platin durch Beschuss mit niederenergetischen Ionen (engl: Ion Erosion) bewährt und kinetische Wachstumsmodelle haben sich etabliert [91–98]. Vergleichbare Arbeiten in elektrochemischer Umgebung, die eine Systematik in Abhängigkeit der elektrochemischen Parameter aufweisen, gibt es aber nicht. Dies gilt bis heute, obwohl das Interesse an den reaktiven Prozessen, die an der Platin/Elektrolyt Grenzfläche geschehen, ungebrochen ist oder gar, aufgrund neuer *in situ* Messmethoden und der Möglichkeit immer komplexere Modellrechnungen durchzuführen, neu aufflammt, wie eine Vielzahl von aktuellen Veröffentlichungen belegt [99–115].

Die vorliegende Arbeit stellt eine umfassende Untersuchung bezüglich der Entwicklung der Oberflächenmorphologie der Platinoberfläche mit röntgenoptischen Methoden in einem breiten Potentialbereich vor. Im Vergleich zu den frühen *in situ* Röntgenstudien, profitieren die hier vorgestellten Messungen zum einen von der deutlich höheren Brillanz heutiger Synchrotronstrahlungsquellen [116] und zum anderen von dem deutlich verbesserten Zell-Design. Die in der *in situ* Zelle gemessenen CV's spiegeln in guter Übereinstimmung die Charakteristika der CV's wider, die in Zellen gemessen wurden, welche für ausschließlich elektrochemische Messungen konstruiert wurden [19, 117, 118]. Alle im Kapitel 6 genannten Potentiale beziehen sich auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE).

Das Kapitel 6.1 basiert auf einem Artikel, der in *Electrochimica Acta* veröffentlicht wurde. Hier wird ausgehend von der glatten Pt(111) Oberfläche der Bereich untersucht, in dem der Prozess des Platzaustausches gerade beginnt. Die gestreute Intensität bei (1,1,1.5), also in Anti-Bragg Position des (11L)-CTR's, erwies sich als äußerst sensitives Maß für den Prozess des Platzaustausches und wurde in Abhängigkeit des Potentials untersucht. So konnte das Potential, bei dem der Platzaustausch beginnt, auf 1.05 V festgelegt werden. In Übereinstimmung mit elektrochemischen Untersuchungen sind die Prozesse, die im Potentialbereich $0 \text{ V} < E < 1.05 \text{ V}$ stattfinden, vollständig reversibel [117]. Für Potentiale, die 1.05 V überschreiten ist der Prozess des Platzaustausches reversibel, solange eine kritische Bedeckung des Austauschs von $(11 \pm 4)\%$ nicht überschritten wird. Hierbei ist die Bedeckung in Übereinstimmung mit Wachstumsmodellen, deren treibende Kraft das elektrische Feld der Doppelschicht ist, linear abhängig vom Logarithmus der Zeit. Wiederholtes Oxidieren bei Potentialen $E \geq 1.17 \text{ V}$ und anschließendes Reduzieren führt zu einer graduellen Aufrauung der ursprünglich glatten Oberfläche. Strukturelle Untersuchungen wurden auf der glatten Oberfläche bei 0.45 V im Doppelschichtbereich und auf der oxidierten Oberfläche bei 1.17 V durchgeführt. Die Auswertung von jeweils fünf verschiedenen CTR's zeigte dabei eindeutig, dass die Platin-Atome, die vom Sauerstoff

aus der obersten Lage der Oberfläche verdrängt wurden, einen Platz direkt über den nun inkorporierten Sauerstoff-Atomen einnehmen.

Das Kapitel 6.2 basiert auf einem Manuskript, das bei Journal of the American Chemical Society zur Veröffentlichung angenommen wurde. Hier wird ausgehend von den Kenntnissen, die im vorherigen Kapitel gewonnen wurden, die strukturelle Änderung der Pt(111)-Oberfläche nach mehrfachem Oxidieren bei Potentialen $E \geq 1.37$ V und anschließendem Reduzieren untersucht. Obgleich die Ausdehnungen hier um eine Größenordnung geringer sind als die Strukturen, die während des Goldwachstums auftreten (s. Kap. 5.1), ist die im Rahmen dieser Arbeit neu vorgestellte Methode *in situ* GISAXS auch hier ein wertvolles Instrument zur Untersuchung der Entwicklung der Oberflächenstrukturen. Für fünf Potentiale bis $E = 1.62$ V werden die Größen der Inseln in Abhängigkeit der Anzahl der Potentialzyklen mit Genauigkeiten im Å-Bereich ermittelt. Die Abnahme der Halbwertsbreite und die Zunahme der Intensität der Kleinwinkelstreuung wird einem Selbstordnungsprozess zugeschrieben, demzufolge die Breite der Größenverteilung der Inseln mit wachsender Anzahl der Potentialzyklen abnimmt. Dieses Verhalten wird mit Prozessen verglichen, die während des Wachstums oder der Erosion von Platin im UHV auftreten. Weiterhin werden die Ergebnisse ausführlicher Simulationen dargestellt, die zur Interpretation der Daten beigetragen haben.

Das Kapitel 6.3 beinhaltet ein Manuskript, welches noch einzureichen ist. Hier wird schließlich der Prozess des irreversiblen Platzaustausches durch *in situ* CTR Messungen bei höheren Potentialen untersucht. Die Menge der ausgetauschten Pt Atome, die in Abhängigkeit des Potentials zunimmt, geht innerhalb weniger Minuten in einen Sättigungszustand über. Die Bedeckung der ausgetauschten Pt Atome steigt hier von 21 % bei 1.17 V bis 45 % bei 1.57 V an. Durch den Austausch beinahe jedes zweiten Platin Atoms ist das Oberflächen-gitter derart gestört, dass eine Wiederherstellung der ursprünglich glatten Oberfläche nicht möglich ist. Weiterhin wurde die Oxidation an Oberflächen, die bereits durch mehrfache Oxidations/Reduktions-Zyklen aufgeraut wurde, mithilfe von *operando* GISAXS untersucht. Hier hat sich gezeigt, dass die generelle Oberflächenstruktur, gegeben durch die Abstände und Anordnung der Inseln, auch während der Oxidation bestehen bleibt. Der Verlauf der unter kleinem Winkel gestreuten Intensität weist aber auf geringfügige Änderungen an der Inselstruktur hin. Hier lassen sich insbesondere zwei Bereiche beobachten. Von 0.80 V bis etwa 1.05 V findet ein Abfall der Intensität statt, der auf der glatten Oberfläche nicht beobachtet werden kann. Dieser Prozess wird der Oxidation an Stufenkanten zugeschrieben. Ein zweiter Bereich, in dem sich der Abfall der Intensität mit größerer Steigung zeigt, wird dem Prozess des Platzaustausches zugeschrieben. Dies ist insbesondere interessant, da das CV einer aufgerauten Probe in diesem zweiten Potentialbereich keine auffallenden Stromspitzen zeigt.

6.1 Initial Stages of Pt(111) Electrooxidation: Dynamic and Structural Studies by Surface X-ray Diffraction

Dieses Kapitel basiert auf einem Artikel, der in *Electrochimica Acta* veröffentlicht wurde [119].

Reprinted with permission from Jakub Drnec, Martin Ruge, Finn Reikowski, Björn Rahn, Francesco Carlà, Roberto Felici, Jochim Stettner, Olaf M. Magnussen and David A. Harrington, *Electrochimica Acta*, **224**, 220 (2017). The article is available via the internet at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.028>. Copyright 2017 Elsevier B.V.

Abstract

In situ surface X-ray diffraction is used to characterize the surface oxides on Pt(111) surface in 0.1 M HClO₄. Detailed analysis at two potentials confirms that the surface restructuring at the initial oxidation stages is consistent with a place exchange process between Pt and O atoms, and the exchanged Pt atoms are located above their original positions in the Pt(111) lattice. The (1,1,1.5) reflection is used to dynamically study the surface during cyclic voltammetry. The restructuring associated with the place exchange initiates with the CV peak at 1.05 V, even though multiple cycles to 1.17 V lead to no changes in the CV. The restructuring is reversible below a critical coverage of place exchanged Pt atoms, which we estimate to be between 0.07 and 0.15 ML. Extensive cycling to potentials higher or equal to 1.17 V leads to progressive disordering of the surface.

Introduction

The surface science of the Pt(111)|electrolyte interface has fundamental interest in electrochemistry, and the initial stages of adsorption in perchloric acid and other electrolytes have been well studied and reviewed [19, 117, 120–123]. The oxidation of the surface at higher potentials to form the “Pt oxide” is less well understood, but is important to understand from a practical point of view because the oxygen reduction reaction (ORR) can occur on a partially oxidized surface. Its slow kinetics are thought to be caused partly by the presence of surface Pt oxides, which limit the access to reactive sites [124–126]. The oxide is also involved in degradation of Pt catalysts through dissolution, which is promoted by formation and subsequent removal of the oxide [102, 103, 113, 127–131].

It has proven difficult to determine the nature of the oxide, partly because *in situ* spectroscopies have difficulty distinguishing surface oxygen and hydrogen containing species from similar species in the near-surface and bulk solution, but also because the restructuring of the Pt atoms from their Pt(111) lattice sites does not lead to an ordered structure. This restructuring,

which is of prime concern in this work, was deduced long ago from the observed hysteresis on polycrystalline surfaces, and suggested by Reddy [10] to be due to place exchange, an idea from gas-phase studies [132], in which a surface Pt atom and an adsorbed O atom exchange places. The place exchange was speculative at best, but became the reigning paradigm, with rather detailed studies and modeling of the kinetics in the 1970s and 80s. This polycrystalline work has been reviewed [133,134], and led to the field-driven dipole place-exchange model of Conway and coworkers [20,81], which explained the observed direct logarithmic law, in which the charge is linear with log time for potential step experiments.

With the advent of single-crystal electrochemistry, modern surface analytical methods were applied, though most were *ex situ*. In particular, low-energy electron diffraction (LEED) [83,84] was used to show that cycling led to roughened surfaces, and later *in situ* scanning tunneling microscopy (STM) [85,86] showed conclusively that surfaces after cycling exhibited a high coverage of nanometer sized Pt islands. The kinetics of the growth were found to depend on surface orientation [135]. The first direct structural evidence of reordering on the oxidized surface (rather than the cycled surface) was from the *in situ* surface X-ray diffraction (SXR) studies of You et al. [88,89,136]. Their data fit a place exchange model, with the onset of the site exchange between O(ads) and Pt below 1.025 V vs reversible hydrogen electrode (RHE) in HClO₄. This is surprising in the light of the fact that Pt(111) can be cycled repetitively to 1.15 V without changes in the voltammogram, e.g. [19], which implies that no permanent surface disordering on Pt(111) takes place at potentials below 1.15 V during cycling. Similar SXR studies were also carried out for KOH and H₂SO₄ electrolytes [90]. These early SXR results were constrained by cell design and lower beam intensity than now available, and the small number of measured reflections led to a large uncertainty in atomic positions and model determination.

Improvements in synchrotron technology have led to renewed interest in *in situ* structural studies on platinum oxidation [100,109,111,112,137–140]. Many of these studies are for Pt nanoparticles, whose surface structure and reactivity may be significantly different from Pt(111), on which we focus attention.

Here *in situ* SXR is used to dynamically follow the place exchange process and to accurately determine a detailed atomistic picture of the Pt(111) surface during the initial stages of oxidation. SXR is a sensitive probe of surface structure [37,141], and X-ray synchrotron radiation is an ideal tool to study the oxidation, as it easily penetrates the less dense electrolyte but still scatters sufficiently from the dense Pt substrate. In the course of this work, Liu et al and Kondo et al. published detailed structural studies of the Pt(111) surface in the region below 0.95 V, with structures in which the Pt layer spacings are changed or buckled, but with no place exchange [111,112]. We here concentrate on the dynamic aspects and the structure above

0.95 V. In our experiments we used an electrochemical cell, in which the electrolyte contacts the Pt single crystal surface from above via a defined meniscus of height 3-4 mm [45]. This enables fast electrochemical experiments to be carried out simultaneously with the X-ray data acquisition, without IR drop distortions that would result from a thin-layer cell.

Experimental

The SXRD experiments described here were performed at the ID03 surface diffraction beam-line of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France. The 22.5 keV (0.551 Å in wavelength) radiation from two undulators was selected by a monolithic channel cut silicon crystal monochromator cooled with liquid nitrogen. The beam was focused by a toroidal mirror to a final size of 300 μm × 50 μm (horizontal × vertical relative to the plane of the sample surface at zero incidence angle) at the sample position. A Maxipix detector (2×10^5 cps/pixel maximum count rate) was installed on the diffractometer arm, 930 mm from the sample. Considering the detector active dimensions of 28.4 mm × 28.4 mm, the pixel size of 55 μm, and the sample/detector distance, the angular range accessible in a single image was 1.7° with angular resolution of 3.3×10^{-3} degrees. The experiment was performed in grazing incidence geometry with 0.3° incidence angle.

The Pt(111) single crystal (7 mm dia.) from Surface Preparation Laboratory (SPL) was prepared by annealing in an induction oven at $\approx 900^\circ\text{C}$ under an Ar atmosphere. After cooling in the Ar atmosphere, the sample surface was protected by a drop of deaerated ultrapure Millipore Milli-Q water, and rapidly mounted facing upward in the electrochemical cell. A meniscus was formed between the surface and the end of a glass tube mounted a few mm above the surface. Solutions were dispensed and removed through the glass tube using a remote controlled pump system. The cell design has been described elsewhere [45]. Potentials were measured against a Ag|AgCl|3.5M KCl (eDAQ company) reference electrode, but are reported vs RHE (0.274 V vs RHE).

All equipment contacted the electrolyte during preparation or the experiment had been immersed in Caro's Acid (mixture of H₂O₂ and H₂SO₄ at the ratio of 1:2) for at least two days. Glassware was rinsed and then boiled in ultrapure water several times. Kel-F and Teflon parts, i.e., electrochemical cell and tubing, were rinsed and thoroughly flushed with ultrapure water. The solutions were prepared from ultrapure HClO₄ (Normatom, VWR) and ultrapure water. The electrolyte was purged with argon for at least one hour before use and the compartment surrounding the electrochemical cell was flushed continuously with argon.

The crystal truncation rod (CTR) profiles were collected in a stationary mode where one detector image is taken for each L value along the truncation rod. This approach takes advantage of the large acceptance angle of the detector, where diffuse background and signal from

CTR can be collected in one acquisition and then separated as described by Drnec et al. [142]. The statistical error for each data point were taken as $\sigma_i = (I_{i,S} + \frac{N_{i,S}}{N_{i,B}} I_{i,B})$, where $I_{i,S}$ is the integrated intensity of the region around CTR reflection, $I_{i,B}$ is the integrated intensity in the background region, $N_{i,S}$ and $N_{i,B}$ are the number of pixels of the corresponding regions. The errors were increased for the low L values of the specular rod to account for the possibility of dynamic scattering events and low diffractometer resolution at low angles. The errors of the parameters fitted with the ROD program [39] were determined as $\epsilon_{ROD} \cdot \sqrt{\chi^2}$, following the recommendation in the ROD manual, where ϵ_{ROD} is the fitting error output from the ROD and χ^2 is the reduced chi-square test statistic.

Results and Discussion

Oxidation kinetics

It was first verified that the X-ray radiation does not significantly alter the voltammograms, at the level of radiation used in the experiments reported here (Figure 6.1). Some small changes in current were observed, but more importantly the radiation does not introduce any new features in the voltammograms that would indicate the generation of active species in solution. Additional redox peaks were observed at higher radiation levels, so it is important to keep the radiation level low. To reduce the beam intensity, we used silver attenuators located in the incident beam in front of the sample.

These voltammograms show all the characteristic features of a clean, well-ordered surface. The features below 0.4 V correspond to the underpotentially deposited H (H UPD) and the

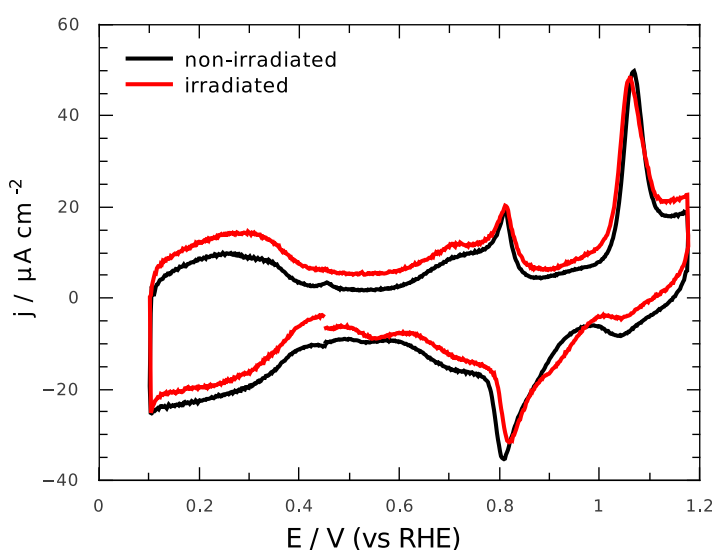


Abb. 6.1: Cyclic voltammograms of Pt(111) in 0.1 M HClO_4 , in the presence and absence of radiation. Sweep rate 20 mV s^{-1} .

sharp “butterfly” peaks at 0.8 V are due to specific OH adsorption/desorption processes. In the positive-going scan, there is also an anodic peak around 1.06 V, traditionally associated with OH(ads) to O(ads) conversion and further OH adsorption [117]. The corresponding reduction charge is spread out in potential and does not show as a sharp peak. The CV also shows a very small peak around 0.55 V and a slightly increased anodic current in the 0.8 – 1.0 V region, which is typical for small amounts of (100) and (110)-like defects [143]. It is typically harder to remove disorder by annealing larger crystals than for smaller bead crystals, and the disorder is exemplified at the lower sweep rate used for these experiments than for the 50 mV s^{-1} reference voltammograms usually presented (compare Figure 6.5 top), but this degree of order is comparable to that in other synchrotron studies, e.g., Ref [112]. Nonetheless, there is a concern that the defects may make the place-exchange process more facile. Given that the probed part of the surface has a very low defect density ($< 0.01 \text{ ML}$), as inferred from the highly structure-sensitive SXRD measurements (Table 1), the CV current from defects is assumed to predominantly originate from the edge and sides of the crystal, which are slightly wetted by the electrolyte during the meniscus formation.

Our model (see Section: Results and Discussion: Structure) reveals that the intensity of the (1,1,1.5) reflection is a sensitive measure of the degree of place exchange but is insensitive to the structure of the double layer. Therefore, we measured this reflection dynamically during potential cycling and for potential step experiments.

During a CV (Figure 6.2), the intensity shows a reversible increase in the H UPD region, due to the change of Pt surface interlayer spacing upon H adsorption [90,111,112]. Upon OH adsorption in the “butterfly” region we also detect a slight intensity increase, followed by a sharp drop in intensity at 1.05 V, marking the onset of the place exchange process. In the negative-going

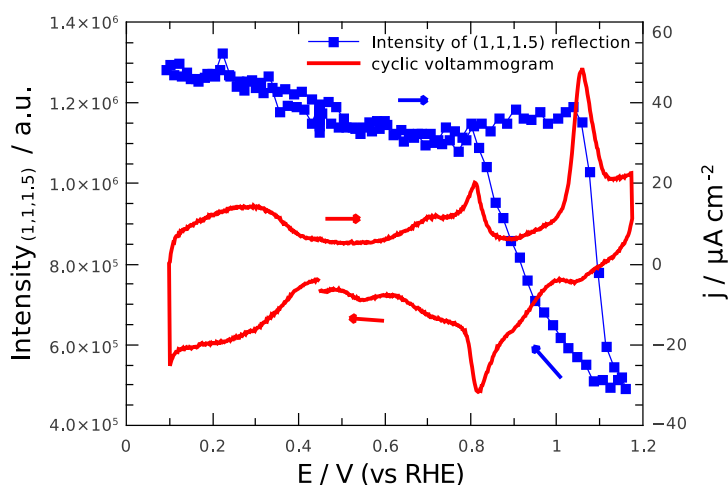


Abb. 6.2: Cyclic voltammogram (red) and intensity of (1,1,1.5) reflection (blue) during cycling of Pt(111) in 0.1 M HClO_4 at 20 mV s^{-1} measured at the same time.

sweep, the intensity slowly reverts back to the original values between 1.10 V and 0.78 V. The sudden structural change in (1,1,1.5) intensity in the positive going sweep is clearly associated with the sharp anodic peak in the CV, while the slower change on the reverse sweep is consistent with the spread out reduction charge. Although both the CV and the X-ray intensity curves exhibit significant hysteresis, the change is reversible over a cycle in the sense that the surface returns to its initial state, as evidenced by the return of the intensity to its initial value. The hysteresis is only detected when the potential is cycled above 1.05 V. Below this potential the cathodic sweep retraces the anodic sweep as expected for the surface which does not undergo the place exchange process.

As proposed previously based on constant potential experiments [89], the structural change in HClO_4 is fully reversible only below a certain critical coverage of exchanged sites. In our case the coverage of exchanged sites during the reversible cycling reaches 0.07 ML at the limit potential of 1.17 V, which is therefore the low boundary of the critical coverage. We set the high limit of reversible site exchange to 0.15 ML because when this coverage is reached, the surface does not revert to its original state (see below). The coverage is found from the structure factor of the (1,1,1.5) reflection and the model used to fit experimental curves described in Section: Results and Discussion: Structure. For each coverage, we calculated the rod profile and determined the relation between the θ_{ex} and the (1,1,1.5) structure factor.

Given the strong localization of the exchanged atoms above their original sites at the initial stages of oxidation (Section: Results and Discussion: Structure), it is reasonable to assume that below the critical coverage atoms can easily return to their original sites during the reduction process. Above this coverage, more extensive surface restructuring occurs. This could be due to the formation of larger oxide clusters and the associated structural collapse of the Pt lattice or via Pt atoms further moving from their original sites and being unable to return to a defect-free surface on reduction. Both of these processes should lead to irreversible roughening [89, 144, 145].

Electrochemical measurements suggest two charge-transfer processes in the oxidation region around 1.06 V: $\text{OH(ads)}/\text{O(ads)}$ conversion and a non-specified quasi-reversible process, where the slower process shows some evidence of nucleation and growth behavior [117, 123, 143, 146, 147]. The voltammetry is usually explained using adsorption processes only, and has been modeled with only small discrepancies by a detailed set of adsorption differential equations [101]. However, we assign the hysteresis and quasi-reversible process to the place exchange with slow kinetics as did some earlier researchers [148]. Whether or not the electron transfer is concerted with the place exchange or is in a subsequent fast step is not determined by our measurements. Liu et al also assigned the anodic peak in this region to place exchange, but argued that the reversal of the place exchange was not directly coupled to the reduction

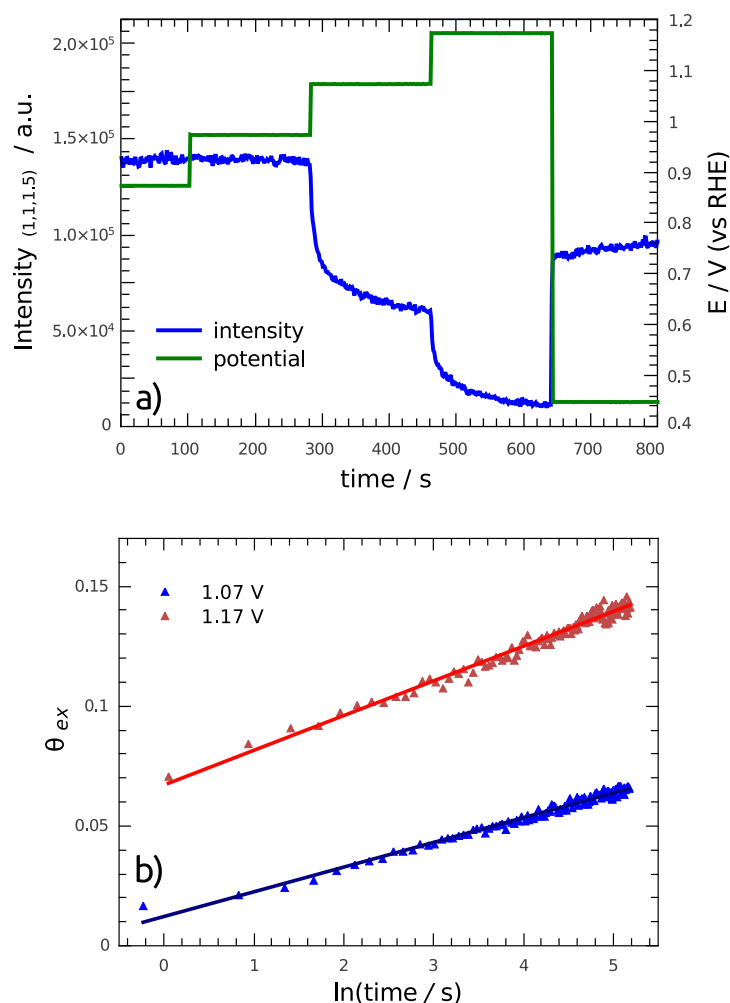


Abb. 6.3: Potential step experiments in Ar-saturated 0.1 M HClO_4 (a) (1,1,1.5) intensities vs time, (b) corresponding coverage of exchanged sites, obtained from the model, vs $\ln(t)$.

current [112]. Kondo et al observed irreversible restructuring earlier at 0.95 V [111]. The possibility of oxygen moving subsurface or place exchanging at oxygen coverages as low as 0.5 ML has theoretical support by DFT and other methods [106, 110, 149–154], and is consistent with the proposal of place exchange at potentials below 1.15 V.

We stepped the potential to successively higher values and followed the intensity of the (1,1,1.5) reflection (Figure 6.3a). Potential steps below 1.00 V show no significant intensity changes. As the potential is further increased to 1.07 V, the (1,1,1.5) intensity decreases reflecting the progressing place exchange and then levels off. Further place exchange is induced by steps to higher potentials, in this case 1.17 V. After stepping the potential back to 0.45 V, the intensity rapidly increases as the restructured surface reverses back to the more ordered state. However, its final value is less than the original value, indicating that the change is partly irreversible. This is consistent with the coverage of exchanged sites having exceeded the critical coverage.

For quantitative comparison, the intensities were converted to coverages of exchanged sites (θ_{ex}) and plotted as a function of the logarithm of time (Figure 6.3b). The linearity of θ_{ex} with $\ln(t)$ is consistent with the linear charge vs $\ln(t)$ plots previously attributed to place exchange kinetics [135]. Given the observed linear relationship vs $\ln(t)$ for both I [135] and θ_{ex} (this work), we suggest that the current corresponding to the oxidation peak at 1.06 V is mainly controlled by the slow place exchange process.

Extended cycling to 1.17 V causes a slow autocatalytic deterioration of the surface as shown in Figure 6.4 a. The first 15 cycles lead to no loss of the surface order and the intensity of the (1,1,1.5) reflection remains at the original value. Further cycling results in a slow intensity decrease which is more pronounced after each subsequent cycle. After 70 cycles, the surface is partially disordered with about 0.07 ML of the surface atoms irreversibly moved from their original sites (this estimate from the place exchange model is only approximate because the effect of surface roughening has been neglected). The surface was only illuminated at the resting potential of 0.45 V after each even cycle, but during the cycling the X-ray beam was blocked. For $t > 4200$ s the potential was kept constant at 0.45 V and the surface was continuously irradiated with X-rays. There is no further degradation for $t > 4200$ s, confirming negligible beam influence.

Even though the irreversible surface structure change is pronounced in the SXRD measurement, the cyclic voltammetry is less sensitive and characteristic variations [123, 146] are first observed only after many cycles (Fig 6.4b). This result demonstrates that the initial number of surface defects plays an important role in the surface degradation. The atoms undergoing place exchange close to the defect sites don't return to their original sites during the reduction process, which autocatalytically increases the number of defects. The process is autocatalytic in the sense that each defect promotes creation of more defects. This is consistent with enhanced reactivity expected with the reduced coordination number associated with defects.

Structure

A large dataset of crystal truncation rods (CTRs) was gathered to enable improved modeling of the surface structure with significantly more detail than in previous studies [88–90]. CTRs were collected in Ar-saturated 0.1 M HClO₄ in the double layer regime at 0.45 V and on the partially oxidized surface at 1.17 V and five independent CTRs were measured and used in the analysis (Figure 6.5).

The blue triangles and red squares show the (0,0), (1,0), (0,1), (1,1) and (2,0) crystal truncation rod experimental profiles for the clean Pt(111) surface at an applied potential of 0.45 V, where there is no specific adsorption of oxygen-containing species, and for the partially-oxidized surface at 1.17 V respectively. After stepping to 1.17 V, the data were collected after 5

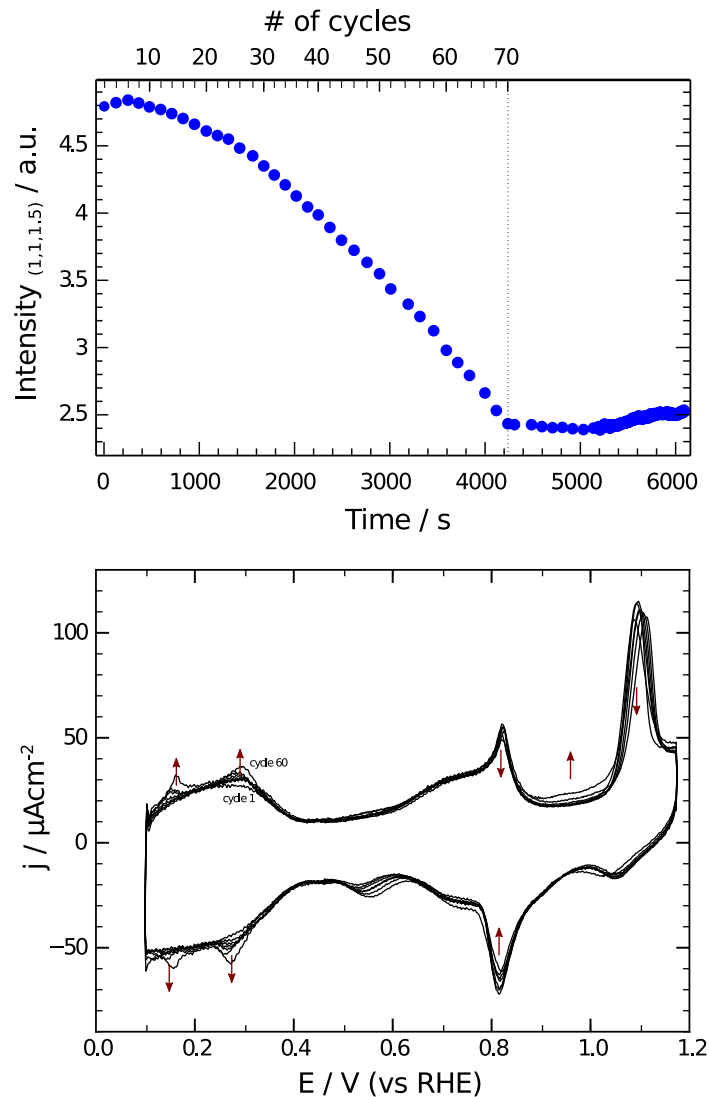


Abb. 6.4: The evolution of (1,1,1.5) reflection upon potential cycling at 50 mV/s (a). The surface was briefly illuminated at the resting potential 0.45 V only after each even cycle, and during the cycling the X-ray beam was blocked. For $t > 4200$ s the potential was kept constant at 0.45 V and the surface was irradiated with X-rays. Each subsequent 6th CV is shown in (b).

min of wait time to account for the slow kinetics of the place exchange process. The (0,0) rod was measured first and then remeasured after the whole dataset was collected (30 min). The two measurements were the same within the experimental error, assuring that no significant structural change took place during the data acquisition. All 5 rods were fitted together with a ROD code [39], using the simple model shown at the bottom of Figure 6.5. The occupancies, interlayer distances and Debye-Waller (DW) factors are free variables. The stacking fault Bragg peaks (small sharp peaks at some of the integer anti-Bragg positions) were added to the model but were not fitted. The (0,0) CTR fit diverge at low L mainly because of exclusion of the

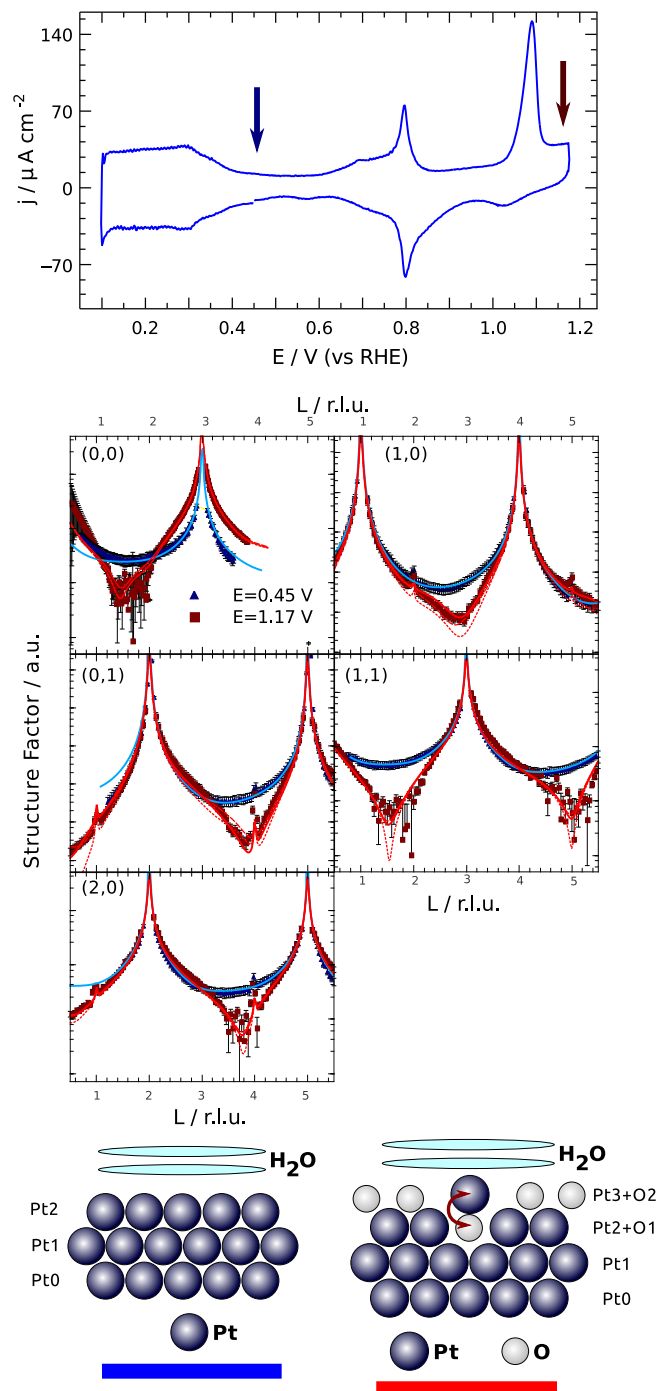


Abb. 6.5: (top) Cyclic voltammogram of Pt(111) measured in the SXRD cell in 0.1 M HClO_4 at 50 mV s^{-1} with marked potentials used for surface structure characterization. (middle) The SXRD measurement of five different crystal truncation rods, measured at (H,K) positions of (0,0), (1,0), (0,1), (1,1), (2,0), at 0.45 V (blue triangles) and 1.17 V (red squares) in Ar-saturated 0.1 M HClO_4 . The fits, using the model depicted at the bottom, are shown as dashed and solid lines respectively.

classical Fresnel terms in the ROD code. The (0,0) CTR fits might also be improved by adding further structural complexity in the electrolyte, but this would not change the essential features of the place exchange, which is the focus of this study.

As expected, the data at 0.45 V is described well by an unreconstructed surface model. The fit of the non-oxidized surface (blue series) shows negligible roughness and an expansion of $0.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (relative to the bulk value) between the surface Pt layer (Pt2) and the layer below (Pt1). This is slightly lower than values previously obtained in UHV [155] and in electrochemical conditions [111, 112, 156, 157] using the SXRD technique.

Our place exchange model for the partially-oxidized surface is an improved version of the model used by Nagy et al. [136]. We take into consideration not only out-of-plane structure of the surface, including details like sub-surface oxygen, but also the in-plane position of place exchanged atoms. This is possible because we fit the atomic model to the 5 symmetry non-equivalent CTR's. We use an extra layer of adsorbed oxygen (O2 in Figure 6.5), two water layers in the double layer, and locate oxygen atoms in the hole left after the place exchange (O1). The top oxygen (O2) layer, which is not included in the fit of the clean surface, represents specifically-adsorbed O or OH. The atoms from the surface Pt monolayer are allowed to exchange places with the atoms of the top oxygen layer, and the extent of the place exchange is described by the fractional occupancy x_{Pt3} , which is shown in Table 6.1, together with the other fitted parameters for Pt atoms. We also tried different roughness β -models to describe the surface (approximate Beta model and surface occupancies calculated with Poisson and Gaussian distributions) [39], however the place exchange model was the best based on the lowest χ^2 value. While the inclusion of the water layer on top of the surface improves χ^2 in this case ($\chi_{H_2O}^2 = 1.40$, $\chi_{no\ H_2O}^2 = 1.75$), it has only minimal effect on fit of the unreconstructed surface model. The water layering was also observed on other solid-liquid interfaces ([158] and references therein). When the place exchanged Pt atom is removed from the model (Pt3) the fit is much worse ($\chi_{noPt3}^2 = 3.94$). Removal of O2 and O1 from the model yields $\chi_{noO2}^2 = 2.41$ and $\chi_{noO1}^2 = 1.56$ respectively. According to the F-test, inclusion of those atoms improves the model significantly at the 1% level.

It was found that the place exchange model fit is sensitive to the position of the Pt3 atoms (Figure 6.5). The model where the place-exchanged Pt3 atom is positioned directly above Pt0, which would continue the fcc stacking, and the model where the Pt3 atom is positioned directly above Pt1, both give poorer fits ($\chi_{abovePt0}^2 = 2.21$, $\chi_{abovePt1}^2 = 1.60$) than the model where the Pt3 atoms lie directly above the hole in the Pt2 layer now filled with O1 ($\chi_{abovePt2}^2 = 1.40$). This finding further supports the conclusion that the apparent surface roughness is exclusively caused by the site exchange. The surface has $22 \pm 4\%$ of the surface sites already exchanged after the potential is held at 1.17 V for 5 min, which is consistent with earlier SXRD studies.

Pt atoms directly above their original locations are also found in 1D oxide chains observed in gas-phase oxidation for oxygen coverages > 0.25 ML [159]. The fit here shows an increase in the in-plane Pt Debye-Waller (DW) factors of Pt3, and the Pt1-Pt2 distance is contracted by 0.10 ± 0.01 Å relative to the bulk value. The DW factor is related to the average displacement of atoms from their mean in-plane position, which is in the case of Pt3 likely caused by an increase of in-plane disorder of exchanged Pt sites ($\Delta u_{Pt3,inplane} = 0.6$ Å).

Even though the fits are not very sensitive to the oxygen species for the off-specular CTRs, they significantly affect the specular (0,0) CTR. The positions, occupancies and DW factors of the oxygen are subject to large errors, pointing to a partial disorder of those species on the surface.

E / V	0.45	1.17
x_{Pt1}	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.01
x_{Pt2}	1.00 ± 0.02	0.78 ± 0.04
x_{Pt3}		0.22 ± 0.04
$d_{Pt1-Pt2} / \text{Å}$	2.28 ± 0.01	2.17 ± 0.01
$d_{Pt2-Pt3} / \text{Å}$		2.41 ± 0.02
$iDW_{Pt1} / \text{Å}^2$	2.0 ± 0.4	0.5 ± 1
$iDW_{Pt2} / \text{Å}^2$	1.4 ± 0.4	4 ± 1
$iDW_{Pt3} / \text{Å}^2$		25 ± 4
$oDW_{Pt1} / \text{Å}^2$	1.0 ± 0.5	0.8 ± 0.3
$oDW_{Pt2} / \text{Å}^2$	0.8 ± 0.5	0.5 ± 0.7
$oDW_{Pt3} / \text{Å}^2$		0.5 ± 2
x_{O1}		0.22 ± 0.04
x_{O1}		1.0 ± 0.6
$d_{Pt1-O1} / \text{Å}$		2.8 ± 0.9
$d_{Pt1-O2} / \text{Å}$		3.8 ± 0.4
$iDW_{O1} / \text{Å}^2$		51 ± 15
$iDW_{O2} / \text{Å}^2$		1 ± 11
$oDW_{O1} / \text{Å}^2$		5 ± 60
$oDW_{O2} / \text{Å}^2$		1 ± 18
χ^2	1.082	1.397

Tab. 6.1: Pt parameters of the best fit model shown in Figure 6.5. x_{Pt1} , x_{Pt2} , x_{Pt3} , x_{O1} , x_{O1} are the occupancies of Pt1, Pt2, Pt3, O1 and O2 layers and x_{Pt3} is also the fraction of exchanged sites. $d_{Pt1-Pt2}$, $d_{Pt2-Pt3}$, d_{Pt1-O1} and d_{Pt1-O2} are distances between Pt and O layers. iDW and oDW are in-plane and out-of-plane Debye-Waller parameters.

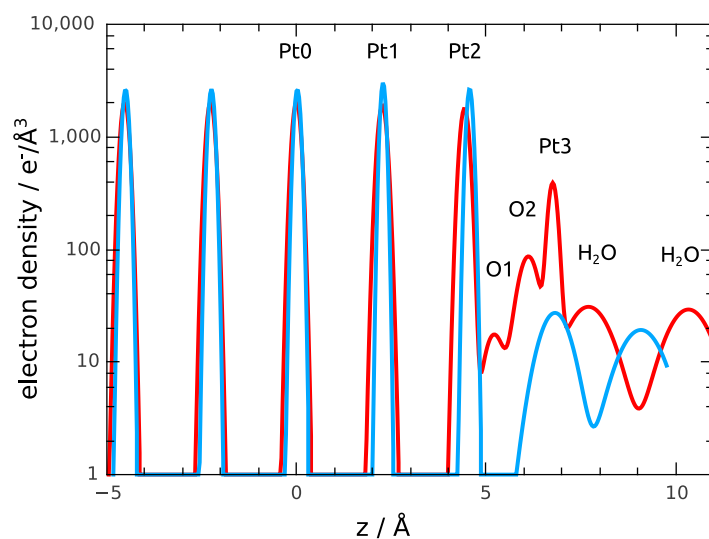


Abb. 6.6: Electron density profiles. Determined from the fitted model, depicted along the direction perpendicular to the surface z at two potentials: 0.45 V (blue), 1.17 V (red).

The overall in-plane integrated charge density along the direction perpendicular to the surface is depicted in Figure 6.6.

We also assessed the possibility of an oxide structure with a different in-plane lattice parameter, similar to that observed in experiments performed in gas phase at near ambient pressures [160], but we could not find any sign of such a layer for potentials between 1.17 – 1.58 V. A partially disordered oxide structure in registry with the Pt(111) surface could possibly lead to strong diffuse background around the CTR's, but we also did not observe any such features (Fig. 6.7). Furthermore, a completely disordered oxide layer would cause different termination of the Pt(111) surface, which would be directly observable in the CTR profiles. We checked this possibility by introducing different roughness models (see above) but the match with the experimental data was significantly worse than in the case of the place exchange model.

Given the lack of above features, the place exchanged atoms seem not to form an ordered structure with different lattice parameter, or an amorphous phase, as would be expected for a more oxidized surface. However, we cannot rule out more complex structures, such as oxide chains. The electron density profiles show that the holes below the place exchanged atoms are occupied by oxygen (O1), which can be regarded as the subsurface oxygen predicted from the DFT calculations [106,110,149–151]. The place exchanged surface is, however, still covered by a large number of adsorbed oxygen or hydroxide groups (O2) allowing further place exchange upon potential increase.

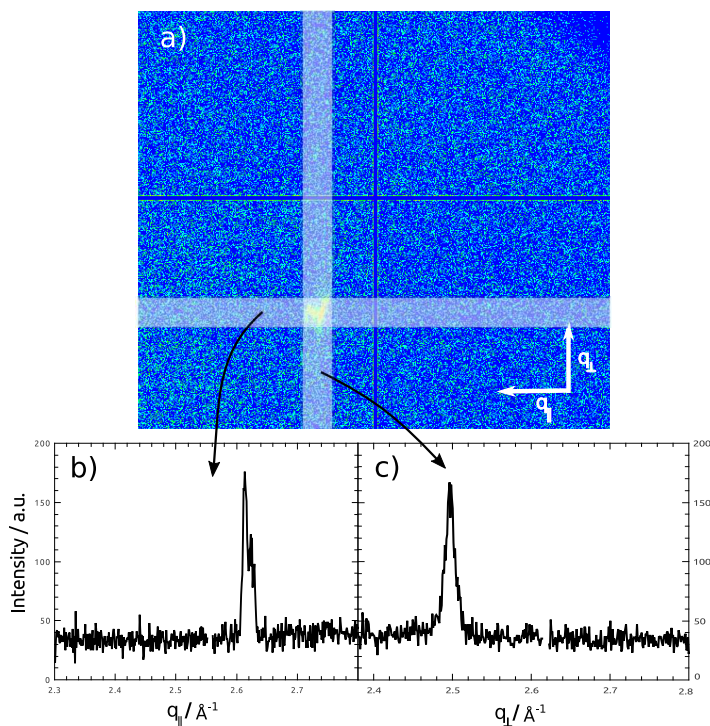


Abb. 6.7: a) A detector image taken at surface sensitive (1,0,2.75) reflection. The line profiles along q_{\parallel} (b) and q_{\perp} (c) do not show any diffuse background possibly originating from a partially disordered oxide structure.

Conclusions

In conclusion, our *in situ* SXR D studies provide detailed atomic scale data on the initial stages of Pt(111) oxidation and are a significant step towards understanding the structural behavior of Pt during surface oxidation. The place exchange process commences as low as 1.05 V. It is structurally reversible below a critical coverage of exchanged atoms which we estimate to be between 0.07 and 0.15 ML. The oxidation current peak at 1.06 V and its apparent irreversibility is evidently controlled by the slow kinetics of the site exchange process. Repeated cycling to 1.17 V eventually leads to an autocatalytic deterioration of the surface governed by the amount of surface defects. The place exchanged atoms are located above their original positions in the surface lattice, which explains the reversibility of the place exchange process.

Further *in situ* exploration of the oxidation of different Pt single crystal faces and stepped surfaces in different electrochemical conditions is essential in order to better understand the role of surface structure on the oxidation behavior. In particular, such studies will be crucial for fully understanding the stability of Pt nanoparticles under ORR conditions and thus providing a link between the oxidation and dissolution that limits catalyst lifetime in fuel cell operation.

6.2 Structural Reorganisation of Pt(111) Electrodes by Electrochemical Oxidation and Reduction

Dieses Kapitel basiert auf einem Manuskript, das bei Journal of the American Chemical Society zur Veröffentlichung angenommen wurde [161].

Reprinted with permission from Martin Ruge, Jakub Drnec, Björn Rahn, Finn Reikowski, David A. Harrington, Francesco Carlà, Roberto Felici, Jochim Stettner and Olaf M. Magnussen, Journal of the American Chemical Society, (accepted).

Copyright 2017 American Chemical Society.

Abstract

The surface restructuring of Pt(111) electrodes upon electrochemical oxidation/reduction in 0.1 M HClO₄ was studied by *in situ* grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) and complementary scanning tunneling microscopy measurements. These methods allow quantitative determination of the formation and structural evolution of nanoscale Pt islands during potential cycles into the oxidation region. A characteristic ripening behavior is observed, where these islands become more prominent and homogeneous in size with increasing number of cycles. Their characteristic lateral dimensions primarily depend on the upper potential limit of the cycle and only slightly increase with cycle number. The structural evolution of the Pt surface morphology strongly resembles that found in studies of Pt(111) homoepitaxial growth and ion erosion in ultrahigh vacuum. It can be fully explained by a microscopic model based on the known surface dynamic behavior under vacuum conditions, indicating that the same dynamics also describe the structural evolution of Pt in the electrochemical environment.

Introduction

The platinum electrode arguably is the most important and best studied electrochemical interface, in particular with regard to hydrogen oxidation/ evolution and oxygen reduction/ evolution. Because Pt is the most active elemental metal for these reactions, it has played a central role in fundamental studies and is still of major importance in practical fuel cell applications. The structural stability of Pt under reaction conditions is currently of special interest. It has been known for a long time that sufficiently positive potential excursions and subsequent reduction of an ultrathin Pt oxide film induces large structural changes at the electrode surface. [78–80]. These processes can cause facetting, roughening, and dissolution of Pt electrodes and are thought to be partly responsible for the slow degradation of electrocatalytic reactivity during fuel cell operation [102,103,113,114]. This topic has received renewed interest

in the last years, partly due to the advent of new *in situ* surface-sensitive methods and improvements in *ab initio* modeling of such processes [101, 104–106, 108, 110–112, 115].

In this work we show that the restructuring upon oxidation/reduction cycles can be considered as a structural self-organization process that induces a well-defined nanoscale surface morphology. This provides means for the preparation of tailored nanostructured Pt electrodes as well as insight into the microscopic mechanism of the oxidation/reduction process.

Early electrochemical measurements on polycrystalline Pt electrodes (reviewed in [134]) indicated an oxidation mechanism, where oxygen substitutes Pt atoms in the surface layer, expelling them into a lower density layer on top of the original substrate. This place exchange mechanism was proposed to be driven by the double layer electric field, which can explain the observed growth kinetics. Upon electrochemical reduction of this surface oxide, the changes in the Pt surface morphology are not fully reversed, leading to surface roughening. Consequently, the electrode is structurally changed by an oxidation/reduction cycle. For single-crystal electrodes this manifests as irreversible changes in the corresponding cyclic voltammograms (CVs) [83, 122]. Even a single cycle can completely disrupt the characteristic shape of the CV (see Fig. 6.8a). For Pt(111) the onset of irreversible behavior in the CVs, which typically is equated with the onset of place exchange, occurs at potentials positive of 1.2 V vs. the reversible hydrogen electrode (RHE) [99].

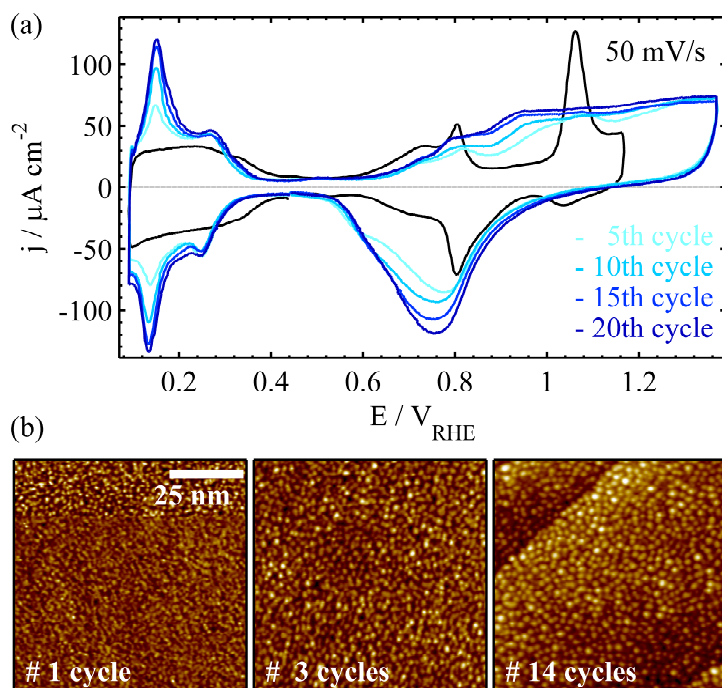


Abb. 6.8: (a) CVs (recorded in SXRD cell) and (b) *in situ* STM images, obtained at 0.40 V after cycles to 1.60 V at 50 mV/s, of Pt(111) in 0.1 M HClO_4 , illustrating the surface restructuring due to Pt oxidation/reduction.

Studies of underlying microscopic processes during Pt oxidation by surface-sensitive techniques were first performed by *ex situ* low-energy electron diffraction (LEED), which indicated an accumulating roughness during potential cycling that correlates with the total amount of transferred charge [84]. On the basis of the LEED data, the formation of random 'mesa-like' structures a few nanometers in size was proposed. These results were later on unambiguously corroborated by *in situ* scanning tunneling microscopy (STM) observations by Itaya and coworkers showing mono- and bilayer islands after electrochemical oxidation/reduction in aqueous sulphuric acid solution [85, 86, 162, 163]. The estimated diameter of the islands was found to change only slightly with increasing number of potential cycles into the oxidation-regime. In contrast, Furuya and Shibata reported in a later *in situ* STM study a continuous increase in island size with increasing number of potential cycles [87]. According to kinetic growth theory, the precise evolution of the characteristic lateral and vertical island size during growth ("island coarsening") provides a sensitive measure of the underlying microscopic mechanisms [62]. Under ultrahigh vacuum (UHV) conditions Pt(111) coarsening during homoepitaxial growth or ion erosion has been studied extensively and is considered as a central model system [91–98]. However, systematic quantitative studies on the structural evolution of Pt electrode surfaces as a function of the electrochemical parameters do not exist up to now - largely because of experimental challenges related to the small feature size. While qualitative observations of nanoscale island formation are relatively easy (see e.g. Fig. 6.8b), precise quantitative determination of the characteristic island dimensions is difficult by STM.

A novel alternative approach for probing structural correlations on the nanoscale is opened up by modern synchrotron-based X-ray scattering methods, specifically grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) [41]. Here, the diffuse scattering at small angles relative to the incident beam is recorded. Nanoscale surface structures result in characteristic peaks in this small angle scattering intensity distribution, from which the size and shape of these structures can be obtained quantitatively with high precision. We recently demonstrated the feasibility of *in situ* GISAXS measurements in the electrochemical environment for the case of Au(001) electrodeposition [61]. These studies allowed the determination of the temporal evolution of the lateral dimensions of 3D islands as a function of deposition potential, revealing a potential-induced crossover in the microscopic growth behavior.

Here, we apply this *in situ* X-ray scattering technique to studies of Pt(111) surface restructuring by oxidation/reduction cycles in perchloric acid solution. We show that GISAXS measurements are also possible in this case, where the dimensions of the formed islands are an order of magnitude smaller than in our studies of Au deposition. By quantitative studies, the nanoscale surface structural changes, i.e., the coarsening behavior of the nanoscale Pt islands, are determined as a function of potential limit and number of cycles. On the basis of these data, which

are orthogonal to the more indirect structural information obtained by electrochemical techniques [19,78–80,99,117,122,123,134,143,164,165], we propose a new mechanism for the nanoscale Pt surface restructuring in electrochemical environment. This model is based on known surface science principles and data, specifically an explicit comparison with the nucleation and growth behavior of Pt(111) during homoepitaxial deposition or etching under UHV conditions. Surprising similarities to the latter case are found, indicating that Pt surface restructuring in perchloric acid solution is governed by the same principles.

Results

Cyclic voltammetry and *in situ* STM

Cyclic voltammograms recorded in the *in situ* GISAXS cell (Fig. 6.8) are in good agreement with previous electrochemical data on Pt(111) electrodes in 0.1 M HClO₄ solution [19,117,118]. For freshly prepared samples obtained directly after immersion and with the upper potential limit restricted to ≤ 1.2 V (black line), stable CVs with the characteristic features of smooth Pt(111) electrodes were obtained. The pseudo-capacitive currents below 0.4 V correspond to underpotential deposition/desorption of a hydrogen adlayer. Above 0.6 V, the so-called butterfly region exhibits a pair of two reversible peaks, associated with OH adsorption/desorption processes [165,166], followed by a low current plateau, which is highly sensitive to the presence of defect sites. The sharp peak at ≈ 1.06 V in the positive-going scan is attributed to a conversion from OH_{ads} to O_{ads} [19,117]. According to previous *in situ* SXRD studies, place exchange commences at this potential [89,119]. The corresponding reduction in the reverse potential scan occurs over a wide potential range between 1.1 and 0.6 V and involves at least three different regions. The slope in the H-UPD region and the current in the plateau-region between butterfly and oxidation peak indicate the presence of defect sites. These features are most likely caused by a wetting of the crystal edges in the X-ray transmission cell that could not be completely avoided. Although this affects the CV measurements, it has no influence on the X-ray measurements, which exclusively probe the structure of the upward-facing (111)-facet (defect density < 0.01 ML [119]).

In accordance with the literature, pronounced irreversible changes in the CVs are observed upon repeated cycling to higher potentials (blue lines). Peaks in the H-UPD region emerge, which indicate the formation of (110) and (100) defect sites [123,143,164]. The double layer region is extended and the OH adsorption peaks decrease. The changes in the oxidation regime are more complex and similar to voltammetric features of Pt(111) vicinal surfaces with (110) steps [143]. Although these features already emerge after the first cycle, they continuously increase with cycle number, indicating progressing surface restructuring.

Characteristic *in situ* STM images of the Pt(111) surface after such oxidation/reduction cycles in

0.1 M HClO₄ (Fig. 6.8b) strongly resemble those obtained in previous STM studies in sulphuric acid [85, 86, 162, 163] and HF [167] solution. The electrode surface is uniformly covered by a dense arrangement of nanoscale islands. Because of the large surface roughness, the topography in the STM images is strongly affected by convolution with the shape of the STM tip, resulting in a broadening of the apparent lateral island size. Furthermore, the imaged topography depends on the precise tip shape, which frequently changes during the course of *in situ* STM experiments (see e.g. Fig. 6.8b, 1th cycle, upper half of the image). The precise height, lateral size, and shape of these islands thus is difficult to access. Qualitatively, the islands appear to become more pronounced with increasing cycle number.

Methodology of *in situ* GISAXS measurements

For more quantitative studies of the oxidation-induced Pt restructuring, *in situ* GISAXS was employed. In these measurements 2D detector images were obtained in the double layer regime (at $E_0 = 0.45$ V) before and after oxidation/reduction cycles. For systematic investigations of the evolution of the surface morphology we performed in each experiment twenty successive cycles between 0.10 V and a fixed upper potential limit E_{\max} at 50 mV/s, recording after each cycle a GISAXS image. During these potential cycles the Pt surface was not exposed to the X-ray beam. Selected GISAXS data from an experiment, where the sample was cycled to $E_{\max} = 1.62$ V, are shown in Fig. 6.9a. In these X-ray intensity distributions $I(q_y, q_z)$, on both sides of the beam-stop (dark blue rectangle at $|q_y| \leq 0.015 \text{ \AA}^{-1}$ and $q_z \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) characteristic side wings are visible, which become more prominent with increasing cycle number. These wings are overlaid by a broader intensity distribution. This background intensity is centered around the position around the reflected beam at $q_y = 0$ and originates from bulk scattering by the electrolyte, air, the Kapton windows, and from diffuse scattering by the long-range morphology of the crystal surface (e.g. the terrace structure of the initial sample). The latter contributions are already present on the freshly prepared sample prior to potential cycling and are largely unaffected by oxidation/reduction. Following the procedure in our previous *in situ* GISAXS study [61] we remove these static scattering contributions by subtracting the intensity distribution of the initial smooth surface, recorded before the first cycle. The resulting difference images (Fig. 6.9b) exclusively show the side wings resulting from oxidation/reduction of the electrode surface. These scattering patterns are invariant against sample rotation around the surface normal, indicating an isotropic distribution of the corresponding surface structures. The maximum of each wing is located at the q_z -value of the Yoneda peak (0.1 \AA^{-1}), i.e., the maximum of the X-ray transmission function. The peaks are very faint after the first few cycles, but gradually increase in intensity with increasing cycle number. The intensity distribution along the surface normal (i.e., in the q_z direction) decreases more steeply with increasing number of cycles, suggesting an increasing roughening of the sample.

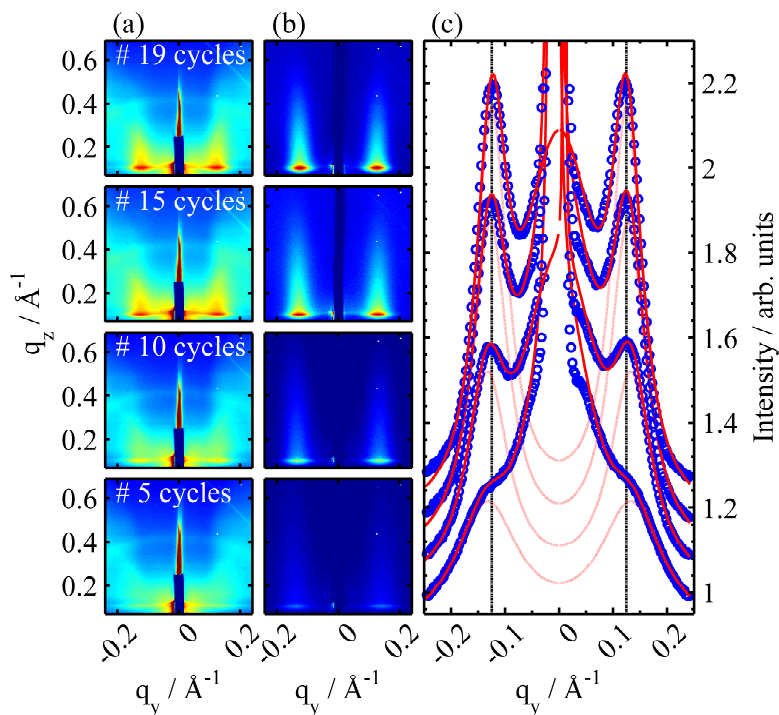


Abb. 6.9: *In situ* GISAXS results on the oxidation-induced restructuring of Pt(111) in 0.1 M HClO_4 . (a) Two-dimensional distributions of the diffusely scattered intensity $I(q_y, q_z)$ (50 s counting time), measured at $E_0 = 0.45$ V after 5, 10, 15 and 19 oxidation/reduction cycles between 0.10 V and $E_{\text{max}} = 1.62$ V at a sweep rate of 50 mV/s (from bottom to top) and showing the evolution of vertically elongated wings at $q_y = \pm 0.12 \text{\AA}^{-1}$. (b) same intensity distributions as in (a) after subtraction of the diffuse intensity distribution of the initial smooth Pt surface. (c) Horizontal cross sections (symbols) through the data in (a) at $q_z = 0.1 \text{\AA}^{-1}$ and corresponding fits (red lines). The faint red lines visualize the contributions of the side wings to the fit. For clarity, the curves for the different images are vertically shifted with respect to each other.

The observed wings can be assigned to diffuse scattering by the nanoscale islands, which are observed on Pt(111) by STM after oxidation and subsequent reduction. For a direct comparison, *ex situ* STM images of a Pt surface after a GISAXS experiment were recorded (Fig. 6.10). Because the surface mobility of Pt step edge atoms in the double layer regime (as well as under ambient conditions at room temperature) is very low, no major changes in the surface topography between GISAXS and STM experiments are expected. The obtained STM images show the characteristic island morphology. For this experiment, in which 16 cycles between 0.07 and 1.37 V were performed, the average distances between neighboring islands, determined from the first maximum of the autocorrelation function (Fig. 6.10a), are $d_{NN} = 72 \text{\AA}$. The corre-

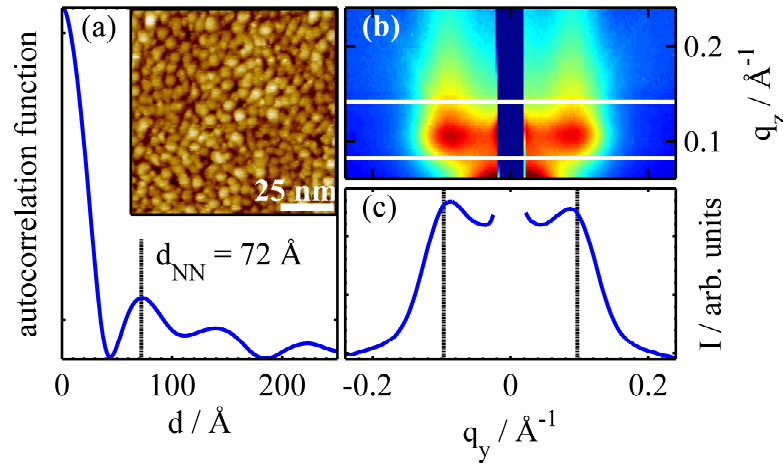


Abb. 6.10: (a) Autocorrelation function of an *ex situ* STM image (inset) and (b) corresponding *in situ* GISAXS data of the same Pt(111) surface, measured after 16 cycles between 0.07 to 1.37 V at 50 mV/s. (c) Horizontal cross section obtained by vertical integration of the GISAXS intensity over the range $0.08 \text{ \AA}^{-1} < q_z < 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ (marked by white lines in (b)). Black lines in (c) mark the positions $2\pi/\xi$ of the side wings, obtained from quantitative fits.

sponding GISAXS image (Fig. 6.10b), taken directly before the platinum crystal was removed from the electrochemical cell, displays side wings at $q_r = 0.097 \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$, corresponding to a characteristic lateral length scale $\xi = 2\pi/q_r = 65 \text{ \AA}$. Quantitative analysis (see supporting information for details on the GISAXS data analysis) indicates that this difference of 10 % is in good agreement with an isotropic island distribution (for a perfect hexagonal arrangement of the islands one would expect $d_{NN} = 2/\sqrt{3} \cdot 2\pi/q_r$, i.e., a 15 % lower value; for a square arrangement $d_{NN} = 2\pi/q_r$ would hold strictly). The close correlation of real and reciprocal space data demonstrates that GISAXS is highly suitable for quantitative study of the structural evolution of the nanoscale morphology of these samples.

Quantitative studies of Pt restructuring

Employing the same methodology as in the experiments described above, the oxidation-induced changes in Pt(111) surface morphology were systematically studied as a function of potential cycles for different upper potential limits E_{max} . GISAXS is much better suited than STM for such systematic studies, because it provides structural properties that represent average values over macroscopic surface areas, allows measuring the characteristic length with sub- \AA precision, and is not affected by experimental artifacts such as the shape of the STM tip. The GISAXS data, specifically the intensity, position and width of the diffuse wings, were analyzed quantitatively (Fig. 6.9c) and the obtained results are summarized in Fig. 6.11.

In all experiments the integrated intensity of the diffuse side wings continuously increases with the number of oxidation/reduction cycles. This can be explained by an increase in the amount of material incorporated in the nanoscale Pt islands as well as increased in-plane ordering of the island distribution (see below). For cycles to high oxidation potentials (1.52 V to 1.62 V), noticeable side wings are already found after three or four cycles. For lower E_{\max} , quantitative separation of these scattering contributions from the static background became only possible after a larger number of cycles.

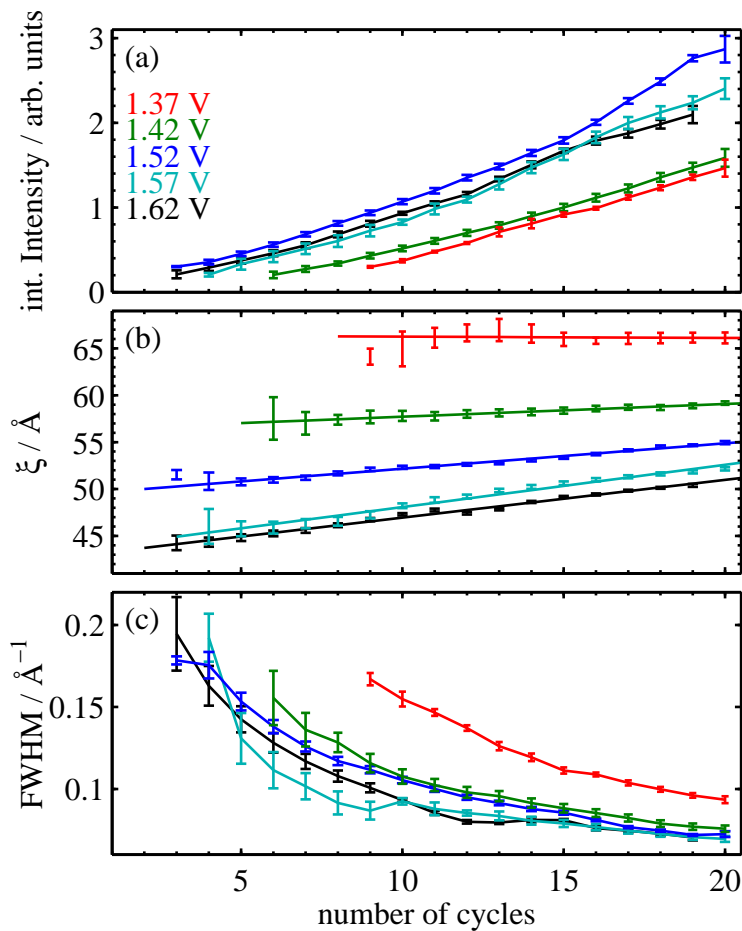


Abb. 6.11: Results of systematic *in situ* GISAXS studies of the nanoscale island morphology on Pt(111). The data were obtained as a function of the number of oxidation/reduction cycles for different upper potential limits E_{\max} and show the structural evolution of the surface morphology. (a) Integrated intensity of the diffuse scattering peaks, (b) characteristic distance ξ between neighboring islands, determined from the peak position $q_r = 2\pi/\xi$, and (c) full width at half maximum of the peaks, which is a measure for the in-plane short-range order of the island distribution. The data were obtained from fits of the horizontal cross sections, taken at $q_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$.

The characteristic distance ζ , obtained from the peak position, is only weakly dependent on the number of cycles, but exhibits a clear dependence on E_{\max} . While the former was already found in previous *in situ* STM studies in sulfuric acid solution [86,163], the latter effect has not been reported. Specifically, ζ continuously decreases with increasing E_{\max} from an initial value of $\approx 65 \text{ \AA}$ at $E_{\max} = 1.37 \text{ V}$ to one of $\approx 44 \text{ \AA}$ at 1.62 V . The similar values of the experiments at 1.57 V and 1.62 V suggest a saturation of this potential dependence at high potentials. The slow increase in ζ with cycle number indicates minor coarsening of the island distribution during successive oxidation/reduction cycles. This coarsening is slightly potential dependent: While the shift in ζ is less than 0.1 \AA per cycle for potential limits $E_{\max} \leq 1.42 \text{ V}$, it reaches approximately 0.4 \AA per cycle at $E_{\max} \geq 1.57 \text{ V}$.

Parallel to these changes in the average spacing, the distances between neighboring islands become better defined, as indicated by the pronounced decrease of the full width at half maximum (FWHM) of the diffuse scattering peaks (Fig. 6.11c). For potentials $E_{\max} \geq 1.52 \text{ V}$, where quantitative analysis of the side wings is possible already after a few cycles, the FWHM has decreased from an initial value of $\approx 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ to $\approx 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ (i.e., by a factor three) after 20 cycles, where the peak width seems to approach a saturation value. These data provide clear evidence for an in-plane order of the nanoscale morphology. Quantitative modeling suggests that the width of the diffuse peak changes proportionally to the FWHM of the first peak in the pair correlation function, which in turn scales with the width of the Gaussian distribution of the nearest neighbor distances (see SI). Thus, the change in peak width indicates a pronounced increase in the short range order of the island distribution, i.e., better defined distances between neighboring islands - a phenomenon that has not been reported in previous studies.

According to these data the characteristic lateral length scale of the Pt island distribution is already largely determined by the first oxidation/reduction cycle. This initial island distribution is rather disordered and the diffuse scattering is weak. Subsequent cycles lead to a coarsening of the islands, in which the lateral dimensions become slightly larger and the short-range order substantially increases. The parallel increase in diffusely scattered intensity is partly caused by this improvement of the in-plane order. However, this effect cannot explain the continuous rise in intensity even after 15 cycles, where only minor changes in the FWHM are found. It is therefore likely that also the number of Pt atoms in the islands increases during cycling, which (at near constant lateral size) can only be caused by a vertical growth of the islands. Support for this comes from the CTR measurements by You and Nagy, where the Pt(111) surface roughness was found to increase upon repeated oxidation/reduction [88].

Discussion

Pt restructuring mechanism

For a deeper understanding of the structural evolution of the electrode surface morphology, we consider the vast literature on Pt(111) surface dynamic behavior under ultrahigh vacuum conditions. Pt surface transport on Pt(111) has been quantitatively studied on the atomic scale by field-ion microscopy [168] as well as indirectly by systematic investigations of Pt homoepitaxial growth and ion erosion [91,92,96,97]. Furthermore, detailed complementary studies by *ab initio* theory and molecular dynamics simulations have been performed [98,169]. According to these studies, the diffusion barrier of Pt adatoms on the smooth Pt(111) surface is 0.26 eV, resulting in a very high adatom surface mobility at room temperature [93,95]. Likewise, also vacancies in the Pt(111) surface are mobile above temperatures of 180 K [91,97]. However, interlayer transport of adatoms and vacancies across step edges only commences significantly above room temperature. The latter was concluded on the basis of UHV-STM observations of pyramidal shaped 3D islands or pits formed by Pt(111) homoepitaxial growth at 440 K or Pt(111) ion erosion, respectively [91,92,96,97]. Quantitative studies of the roughness evolution in these systems showed good agreement with processes in which interlayer transport was completely inhibited. For the descent of adatoms from small monolayer islands of a few nanometer in diameter, lower activation barriers ("step-edge barriers") were reported [96,168], which was attributed to softening of the Pt-Pt bonds within the island [98]. Furthermore, the activation energies for adatom-vacancy recombination on Pt(111) were found to be comparable to those for the stepping down of adatoms at Pt steps in molecular dynamics simulations, i.e., this process should be largely inhibited at room temperature [98].

We now apply these results to electrochemical surface restructuring by oxidation/reduction (schematically illustrated in Fig. 6.12). For sufficiently positive oxidation potentials, this process leads to irreversible place exchange [119] resulting eventually in the formation of an ultrathin Pt oxide film. In the studied potential range this film consists of two layers, containing both Pt and oxygen atoms, of which the bottom one is the former Pt surface layer and the top one is formed by the place-exchanged Pt atoms (see Fig. 6.12b) [119]. At the onset of place exchange the Pt coverage in the top layer is much smaller, but at ≥ 1.57 V the composition of both layers becomes similar. Reduction of the oxide results in oxygen desorption (Fig. 6.12c), leaving behind Pt adatoms on the surface as well as an approximately equal number of vacancies in the Pt surface layer (a small fraction of the Pt adatoms is dissolved in the electrolyte during reduction [107,170]). Subsequently, restructuring of the Pt surface commences, involving parallel nucleation and growth of islands from the residual Pt adatoms and formation of pits from the vacancies (Fig. 6.12d). The first process is comparable to that encountered in homoepitaxial Pt(111) growth, the second to Pt(111) etching.

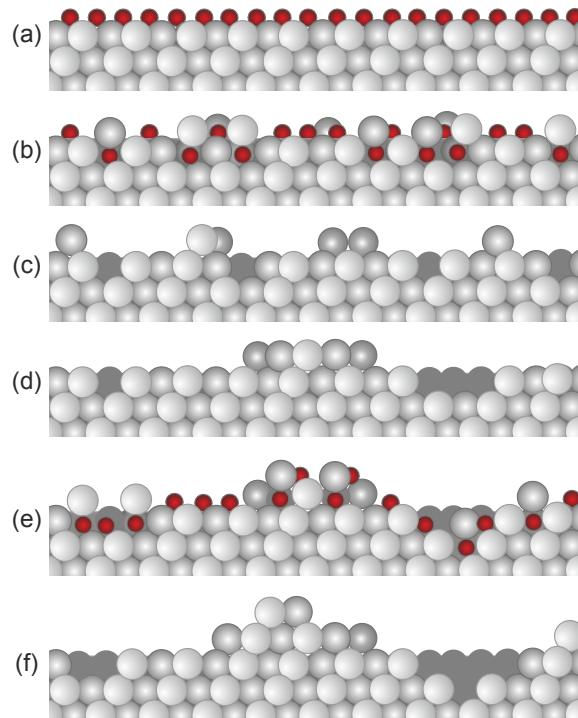


Abb. 6.12: Schematic model of the surface restructuring mechanism. Starting from (a) a smooth Pt(111) electrode covered with adsorbed oxygen species, (b) place exchange commences during surface oxidation. (c) After reduction Pt adatoms and vacancies are created on the surface, which (d) coalesce to monolayer islands and pits. (e) Renewed place exchange lead (f) to lateral and vertical growth of these islands and pits.

Oxidation in subsequent cycles largely maintains the Pt islands and pits according to *in situ* GISAXS measurements (not shown) and covers the surface again by a homogeneous oxide bilayer (Fig. 6.12e). Consequently, each oxidation/reduction cycle generates new Pt adatoms and vacancies, which feed the subsequent surface restructuring in the double layer region by attaching to existing islands/pits or forming new nuclei (Fig. 6.12f). The adatoms and vacancies may not be distributed completely randomly on the surface, e.g., due to preferred oxidation at step edges [152,171]. Nevertheless, a rather homogeneous distribution - like that in Pt deposition - is expected, because of the high island density and large adatom mobility.

Evolution of the Pt surface structure

According to the above mechanism, the total amount of generated species increases monotonically with the number of cycles. The number of cycles thus corresponds to the deposition or sputtering time employed in the UHV-STM studies of Pt(111) growth or ion erosion by Kalff et al. [96,97]. In those studies 3D island growth was found near room temperature for both

Pt(111) homoepitaxy and Pt(111) erosion, where the surface roughness continuously increased with the amount of deposited or eroded material. A similar behavior is observed in our study, as indicated by the increase in the intensity of the diffuse scattering (see Fig. 6.11a). Likewise, the evolution of the lateral length scale in the electrochemical environment and UHV agrees well, i.e., the characteristic separation of the 3D islands or pits, respectively. Specifically, for homoepitaxial growth at 440 K this distance was found to increase only slightly during deposition of the first monolayers and then saturated at a fixed value [96]. Studies of ion erosion at 600 K showed significant coarsening of the 3D pits, but this behavior was attributed to the onset of kink motion along Pt steps in this temperature range [97].

The almost constant lateral size can be explained by microscopic models, describing growth in the case of high kinetic barriers for interlayer mass transport [94,96]. In this case, adatoms that arrive at a descending step edge cannot step down to the lower layer. The positions of the 3D islands are then fixed by the positions of the nuclei formed in the initial stages of the growth process. If detachment of Pt atoms from step edges is forbidden - a condition fulfilled for Pt(111) near room temperature - no further coarsening occurs during the subsequent island growth. In the case of electrochemical Pt oxidation/reduction the initial nuclei will form after the first cycle. Because the surface mobility of Pt adatoms is much higher than that of vacancies, nucleation of islands will occur first, followed by nucleation of pits in the surface area between the islands. According to kinetic growth theory, the number density of Pt islands will therefore depend on the rate by which Pt adatoms are generated on the surface during reduction. This in turn depends on the coverage of the place exchanged Pt atoms θ_{ad} and on the precise oxidation/reduction method (e.g. potential steps or sweeps, sweep rates, duration time in oxidation regime, etc.). For the experiments performed in this study, θ_{ad} and the adatom generation rate increases towards more positive upper potential limits E_{max} [119]. This should result in a corresponding increase in the nucleation density, i.e., a decrease in the island separation, as indeed observed experimentally (see Fig. 6.11b). Because the Pt oxide layer is limited to 2 layers in the studied potential range [14], the maximum value for the coverage of exchanged surface atoms is $\theta_{ad} = 0.5$. Interestingly, the island densities are of the same order of magnitude (10^{12} cm^{-2}) as found for room temperature deposition of Pt on Pt(111) under UHV conditions [172]. This suggests that also the activation energies for surface diffusion and the binding energies of the critical nuclei in the electrochemical environment are similar to those in vacuum ¹.

The subsequent coarsening of the islands with increasing number of cycles strongly resembles the behavior found in the initial stages of Pt homoepitaxy. Since in each cycle less than 0.5 ML

¹The differences in the adatom generation rate in both experiments affect the nucleation densities much less than the diffusion barrier and the energy of the critical nucleus (scaling exponent -1/3 for dimers as critical nuclei) and thus may be neglected in first order.

of Pt adatoms are generated, the studied range corresponds to a total deposited amount of a few monolayers only, which is the coverage regime where slight coarsening was observed in the UHV-STM study by Kalff and coworkers. This coarsening was rationalized by a lowered step-edge barrier for Pt(111) islands of small diameter allowing adatoms to descend more easily from such islands [96,98,168]. The same effect can explain the increased coarsening with more positive potential E_{\max} (Fig. 6.11b). Specifically, this behavior may be a mere size effect: With increasing E_{\max} the (initial) characteristic size ζ becomes smaller, resulting in increased inter-layer transport and more pronounced coarsening. On the other hand, the coarsening also may be caused by a residual probability for the detachment of Pt atoms from steps. This may be enhanced in the electrochemical process, where not only adatoms, but also vacancies are generated on the surface. In particular, the detachment of atoms from steps may be promoted by step edge oxidation of the islands in subsequent cycles.

Apart from the changes in lateral dimensions, also the island size distribution becomes more homogeneous with increasing number of cycles (Fig. 6.11c). We attribute this to the same coarsening process. The generation of adatoms and vacancies in each cycle leads to effective mass exchange between neighboring islands, allowing them to equilibrate. In this process, high energy configurations such as steps with high curvature (i.e., high kink density) will be removed, leading to preferred removal of smaller islands. However, effective equilibration of 3D islands is only possible in the case of non-negligible interlayer transport. It is thus not surprising that larger changes in the relative width of the distribution are found at higher E_{\max} , where the lateral coarsening is more pronounced.

Finally, the close similarity of the electrochemical surface restructuring to epitaxial growth under UHV conditions may also explain the island step structure. For the latter case, a growth of islands with (100) step sites was observed near room temperature, followed by a transition to the energetically preferred (110) steps above 400 K [96,173]. This is in good agreement with the observed preference for (100) steps in the initial electrochemical oxidation/reduction cycles [123,143,174,175]. The conversion to (110) steps after longer cycling at first seems to be at variance with the behavior found in homoepitaxial growth. However, the growth of (110) steps originates in kinetic limitations related to attachment/detachment of Pt atoms at steps and transport along step edges [96,169,173], which in the electrochemical process can be easily overcome (see above), allowing the islands to attain their equilibrium structure.

Conclusions

Our study reveals clear trends in the structural evolution of Pt(111) during oxidation/reduction cycles. The high sensitivity of *in situ* GISAXS allows detection of subtle changes in the surface morphology, which are not easily accessible by other structure-sensitive methods. This makes it possible to investigate quantitatively the coarsening of the formed nanoscale 3D structures,

revealing a well-defined behavior: With increasing number of cycles these structures are continuously more pronounced, slightly increase in lateral size, and become much more homogeneous. The latter opens up possibilities to generate well-defined monodisperse nanoscale Pt surface morphologies of variable lateral and vertical dimensions by a simple electrochemical treatment. This may be of practical use for the preparation of novel model systems for electrocatalytic studies. Modification of the oxidation/reduction procedure, e.g., different potential sweep rates or the use of potential steps, and of the electrolyte, specifically the anion species, may provide further control on the structure evolution, which will be the topic of future *in situ* GISAXS studies.

All aspects of this coarsening can be explained by a microscopic model that is based on the well-characterized 3D growth behavior of Pt(111) during homoepitaxial deposition and ion erosion under UHV conditions. Specifically, we assume that after each cycle Pt adatoms and vacancies are formed on the surface after oxide reduction, leading to the nucleation and growth of islands and pits. A prerequisite for this process is that direct recombination of these adatoms and vacancies is inhibited, which is in agreement with the known barrier for interlayer transport on the clean Pt surface. The observed decrease in lateral island size with increasing extent of oxidation can be rationalized by the increasing coverage of exchanged Pt atoms. This leads to a corresponding higher surface density of generated adatoms and thus a higher nucleation density of islands. The morphological evolution in the electrochemical system strongly resembles that found in homoepitaxial growth under UHV conditions. In both cases the characteristic island distances are predominantly determined by the nucleation process, which in the electrochemical system occurs during the first oxidation/reduction cycle. The subsequent slight coarsening in the following cycles parallels that found in Pt(111) homoepitaxy and can be explained by a lowered barrier for interlayer transport at the steps of small islands.

The remarkable similarity between the microscopic processes during electrochemical Pt(111) oxidation/reduction and those occurring in growth processes at the metal-vacuum interface is not self-evident at all. In many electrochemical systems surface dynamic processes such as inter- and intralayer mass transport, attachment/detachment at steps, and nucleation have been found to strongly depend on potential and coadsorbed species [68, 176–178]. Our data suggest that these effects do not play a significant role for Pt(111) in non-specifically adsorbing electrolyte such as perchlorate. Consequently, the extensive studies of Pt surface processes by *ab initio* theory and molecular dynamics simulations may also describe the electrochemical interface. This is of considerable importance, since explicit consideration of the electrolyte and the electrochemical double layer is difficult and currently not feasible for complex processes such as surface transport. The demonstration of similar behavior in vacuum and electrochemical environment in this important system also increases confidence that more technological

important cases such as oxidation/reduction of Pt nanoparticles, which are even less accessible to detailed structural studies, can be adequately described without explicit consideration of the electrolyte environment. The latter is of considerable relevance for understanding catalyst degradation processes.

Experimental Section

GISAXS experiments

The experiments were performed at the ID03 beam line of the European Synchrotron Radiation Facility, using a photon energy of 22.5 keV (corresponding to an X-ray wavelength of $\lambda = 0.551 \text{ \AA}$). The beam was focused by a toroidal mirror to $50 \text{ }\mu\text{m}$ in vertical and $300 \text{ }\mu\text{m}$ in horizontal direction at the sample position, with a photon flux of the primary beam of 10^{11} cts/s. As in previous GISAXS [61] studies a “hanging meniscus” cell was employed, whose design is described elsewhere [45]. In this cell the connection between the upward facing single crystal sample and the electrolyte is established by a free-standing meniscus, which contains approximately 0.2 ml of electrolyte. The electrolyte reservoirs as well as the meniscus-surrounding compartment were continuously purged with Ar to prevent oxygen contamination. All potentials were measured against Ag/AgCl (3.5 M KCl), but are stated against the reversible hydrogen electrode.

As working electrode we used a hat-shaped polished Pt(111) single crystal (Surface Preparation Laboratory) with a circular surface area of 0.38 cm^2 . Before each experimental run the single crystal was inductively annealed in an argon (5.0) atmosphere at $\approx 900^\circ\text{C}$ for at least 10 minutes. After subsequent cooling in Ar, the crystal was protected by a droplet of degassed electrolyte and then transferred to the electrochemical cell on the diffractometer. The electrolyte (0.1 M HClO₄) was prepared from ultrapure HClO₄ (Normatom, VWR) and Milli-Q water (18.2 M Ω cm). By cyclic voltammograms in the potential region between 0.10 to 1.17 V the quality of the crystal surface and cleanliness of the electrolyte was monitored before and after sample alignment. The alignment of the crystal was done at 0.45 V in the double layer regime, where surface reactivity is negligible and with an attenuated X-ray beam to minimize any influence on the Pt surface or on the electrolyte.

For all GISAXS experiments the incidence angle was kept at $\alpha_i = 0.30^\circ$, i.e., close to the critical angle of total external reflection for platinum at the employed photon energy ($\alpha_c = 0.21^\circ$). The data were recorded with a stationary Dectris Pilatus 300 K-W detector (195×1475 pixel in horizontal and vertical direction and a pixel size of $172 \times 172 \text{ }\mu\text{m}^2$) at forward position of the primary beam and a sample-detector distance of 760 mm, corresponding to out-of-plane and in-plane scattering angles of $0^\circ < \alpha_f < 18^\circ$ and $-1.26^\circ < \varphi_f < 1.26^\circ$, respectively. In the data analysis the scattering angles α_f , and φ_f were deduced for each pixel position and from this the corresponding position in reciprocal space (q_x, q_y, q_z) was determined. Here, q_z and q_y are

oriented parallel to the vertical and horizontal detector directions, respectively. The intensity of the diffuse scattering is seven orders of magnitude smaller than that of the reflected beam at $\alpha_i = 0.30^\circ$, requiring measurements with unattenuated beam. To prevent detector damage, the reflected beam was blocked by a tantalum strip ($2 \times 29 \text{ mm}^2$) mounted vertically in front of the detector.

STM experiments

The complementary STM images were recorded by a PicoPlus SPM (Keysight Technologies) using W tips coated with polypropylene and a 10 mm diameter Pt(111) single crystal. Tunneling currents of 40 pA and tunneling bias of 0.20 V were used. The images were recorded at 0.40 V_{RHE}. During the oxidation/reduction cycles the tip was withdrawn from the surface, to minimize its influence on the electrochemical process as well as to avoid changes in the tip shape. For this reason, the imaged areas correspond to different locations on the Pt(111) surface.

6.2.1 Supplemental Information - Structural Reorganisation of Pt(111) Electrodes by Electrochemical Oxidation and Reduction

GISAXS data analysis

The intensity along horizontal cross-sections at the q_z position of the Yoneda peak was plotted as a function of the in-plane scattering vector q_y and fitted by a model function (Fig. 6.13). For these intensity curves the exit angle is almost equal to the incidence angle and in-plane momentum transfer q_{\parallel} is approximately q_y . In the fit function the background scattering around $q_{\parallel} = 0$ is modeled by a sum of a sharp Lorentzian, describing the specular reflected beam, and a broad Gaussian as an approximation for the underlying static diffuse scattering. The wings caused by oxidation/reduction are described by two Lorentzians, symmetrically placed at $q_y = \pm q_r$. As seen in Fig. 6.13(b) the GISAXS data is very well described by this model function.

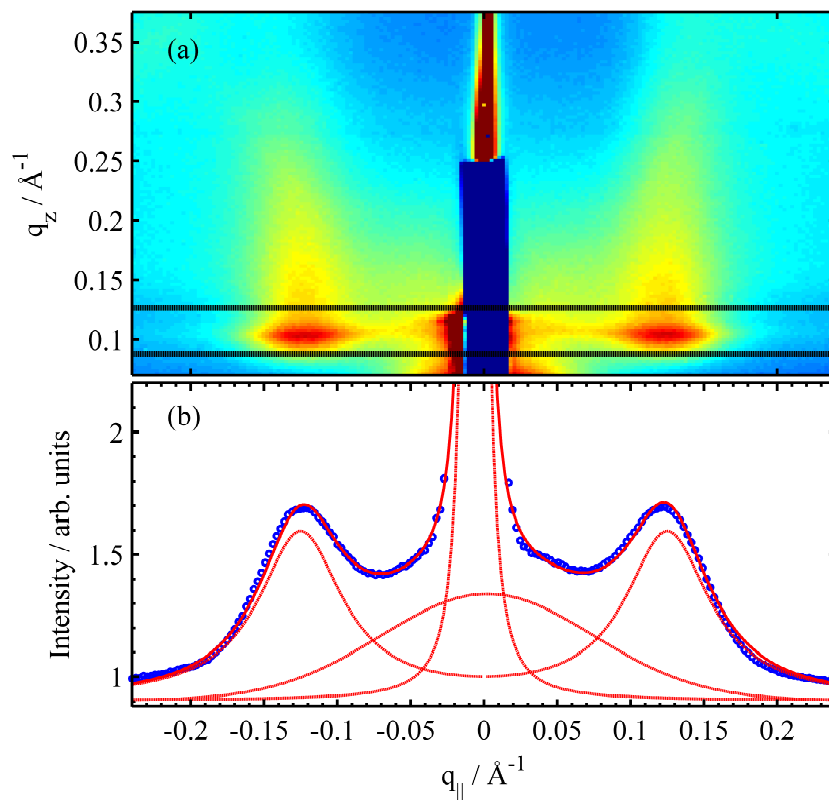


Abb. 6.13: (a) Detector image in reciprocal space coordinates (q_{\parallel}, q_z) measured at 0.45 V after 19 potential cycles between 0.10 and 1.62 V at a sweep rate of 50 mV/s (cf. Fig. 6.9). (b) Horizontal cross section obtained by vertical integration of the GISAXS intensity over the range marked by the horizontal black lines in (a). The integrated intensity was fitted by a sharp Lorentzian at $q_{\parallel} = -0.006 \text{ \AA}^{-1}$, a broad Gaussian at $q_{\parallel} = 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ and two symmetric Lorentzians at $q_{\parallel} = \pm 0.125 \text{ \AA}^{-1}$.

Simulations with IsGISAXS

For the understanding of the scattered intensity patterns extensive modeling with the GISAXS analyzing and simulation software IsGISAXS [29] was performed. However, some conclusions about the surface structure are intuitively easy to understand without any modeling. As the measured GISAXS images are invariant against sample rotation, it is evident that no laterally preferred direction for the supported islands exists on the sample, which implies an isotropic angular distribution of island-island correlations and island shapes that are either symmetric against rotation around the surface normal or (in case of anisotropic islands) randomly oriented within the surface plane. On the basis of the STM images the latter seems unlikely. Furthermore, anisotropic islands with well defined shapes, such as triangular, square or hexagonal pyramids or prisms, should be not randomly oriented. We will thus focus on isotropic islands.

The islands' shape and orientation is described by the form factor, which exhibits two distinct regimes. In the Porod regime ($qR_G \gg 1$, with the particle radius of gyration R_G) the form factor exhibits characteristic minima in the case of a monodisperse distribution of particles, but for polydisperse distributions these minima are blurred. Furthermore, the slope along the maxima of the form factor provides information about the dimensionality of the particles. For a distinct statement about the particle sizes or shapes the diffusely scattered intensity needs to be measured along the horizontal and the vertical direction over several orders of magnitudes and a sufficient range in reciprocal space. In the measurements presented in this work the diffusely scattered intensity is seven orders of magnitude below the intensity of the reflected beam and less than one order of magnitude above the background, which hinders an exact quantitative determination of the form factor. Specifically, the data do not allow determination of the type of steps along the island edges. The Guinier analysis for small q_{\parallel} ($q_{\parallel}R_G \ll 1$) is applicable to determine the radius of gyration, but generally fails for dense systems due to island-island correlations. However, the form factor exhibits for all island shapes a broad peak in the Guinier region centered at $q_{\parallel} = 0$. In the following we approximate this peak and the underlying static diffuse scattering by a Gaussian function without any further attempt at the exact determination of the form factor.

Figure 6.14 shows the dependence of the form factors on the reduced in-plane scattering vector $q_{\parallel} / (2\pi/D)$ for hemispheres, cones and cylinders with different degrees of dispersity. Obviously, these curves exhibit a large dependence on the width of the island size distribution. Because the nearest neighbor island distances cannot be smaller than the average island diameters, the form factor is only relevant for $q_{\parallel} \leq (\sqrt{3}/2) \cdot (2\pi/D)$ (dotted vertical line in Fig. 6.14).

In the following we will investigate only the effect of island-island correlations and ignore the influence of particular island shapes or island orientations.

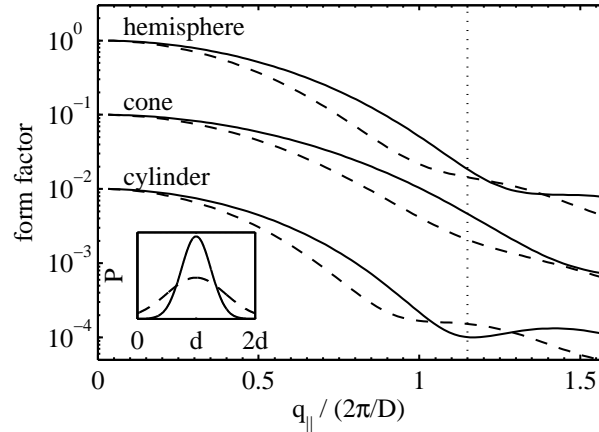


Abb. 6.14: Form factors of cylinders, truncated cones (base angle 60°) and hemispheres for different degrees of polydispersity. The mean base diameter d is equal to the nearest neighbor island distance D . The functions are plotted against the reduced in-plane scattering vector $q_{\parallel} / (2\pi/D)$ and are shifted relative to each other by an order of magnitude for clarity. The normalized standard deviation of the Gaussian island size distribution is $\sigma/d = 0.25$ (solid lines) and 0.50 (dashed lines) as is also visualized in the inset of the figure.

The spatial arrangement of islands has to comply with two conditions: First, the distribution must be angular isotropic and secondly, the arrangement must reveal a short to medium range order to induce a peak in the Guinier region. For the latter a paracrystalline arrangement is commonly used [42], which is the crossover between a perfect crystalline order and disorder. Contrary to a crystalline lattice, the paracrystal exhibits no long range order, but allows one to model short range order. The disorder is introduced through a probability density function $p(x)$ for the distance x between two neighboring islands and the range of order is directly correlated with the width of $p(x)$.

The concept of the scattering from paracrystals is explained in the following for the one-dimensional case, but can be easily expanded to two dimensions. The correlation function $g(x)$ for the one-dimensional paracrystal with Gaussian probability density function for the distance between neighboring islands is shown in Fig. 6.15 and is computed as follows: Starting with an island I_0 at the origin the distance x to the nearest neighboring island obeys $p_1(x) = p(x)$ with:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx = D,$$

whereas the average nearest neighbor distance is denoted by D . The probability $p_2(x)$ to find the next island at a distance x to the origin is given by the integral over the product of the probability $p_1(y) = p(y)$ for the distance y from the origin to the second island and the probability $p(x - y)$ for the distance $(x - y)$ from the second to the third island:

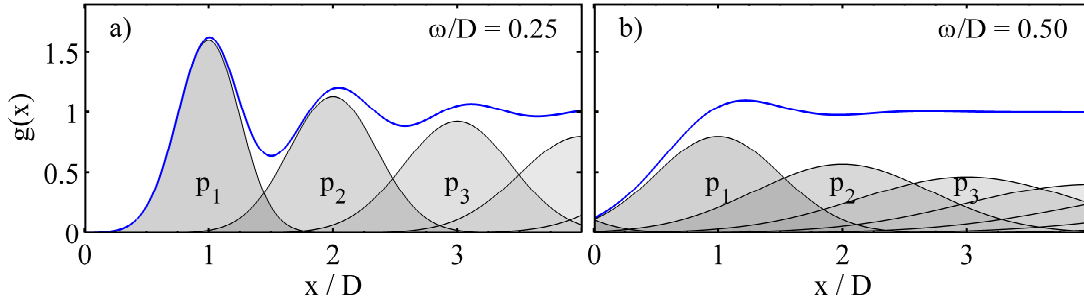


Abb. 6.15: The autocorrelation function of the paracrystal with a disorder parameter $\omega/D = 0.25$ in (a) and $\omega/D = 0.50$ in (b). The gray Gaussian peaks visualize the probabilities $p_i(x)$ for the distance to the i th island. The sum of the probability functions is the autocorrelation function (blue line).

$$p_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} p(y)p(x-y)dy$$

This is by definition the self convolution product $p(x) * p(x)$. In case of a Gaussian probability function for the distances between neighboring islands, with the standard deviation ω , the correlation function for the one-dimensional paracrystal is given by:

$$g(x) = \delta(x) + p(x) + p(x) * p(x) + p(x) * p(x) * p(x) + \dots \quad (6.1)$$

Figure 6.16(a,b) show the Fourier transform of the Gaussian probability density function, which is given by:

$$\mathcal{P}(q) = \exp\left(-\frac{1}{2}q^2\omega^2\right) \cdot \exp(-iqD) \quad (6.2)$$

The Gaussian distribution in \mathcal{P} has a standard deviation of ω^{-1} and modulates the amplitude of a cosine, which has a period of $2\pi/D$. The real parts of the $\mathcal{P}(q)$ functions for the probability distributions in Fig. 6.15 are displayed in Fig. 6.16. It is clear that no simple relation between ω and the peak width of the first maximum of the interference function exists. In case of a perfectly ordered arrangement of islands the probability functions $p_i(x)$ are delta functions and the real part of the probability function $\mathcal{P}(q)$ in reciprocal space will be given only by the cosine.

The self convolution product in $g(x)$ becomes a product upon Fourier transformation. Taking then also the probabilities to find islands on the negative axis ($x < 0$) into account, leads to the interference function for the one-dimensional paracrystal (see Fig. 6.16(c,d)):

$$S(q) = \text{Re}\left(\frac{1 + \mathcal{P}(q)}{1 - \mathcal{P}(q)}\right) \quad (6.3)$$

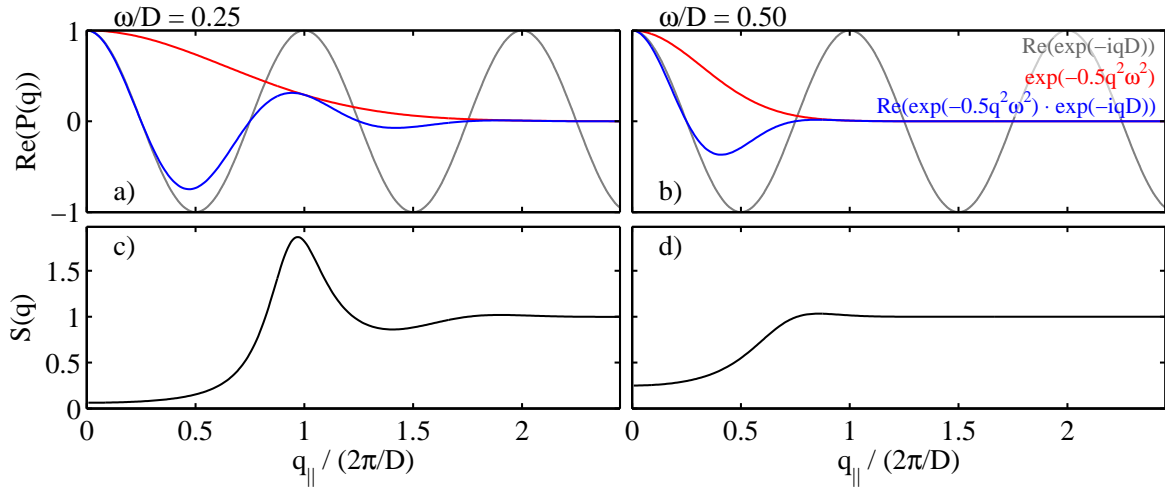


Abb. 6.16: The blue line in (a) and (b) shows the real part of the Fourier transforms $Re(\mathcal{P}(q))$ of the probabilities $p(x)$ shown in Fig. 6.15. In case of normal distributed distances between islands in real space, $\mathcal{P}(q)$ is the product of a Gaussian centered at $q = 0$ with a standard deviation of ω^{-1} (red line) and $\exp(iqD)$. The latter is Euler's formula, whose real part is a cosine with a period of $2\pi/D$ (gray line). The interference function given by equation 6.3 is plotted in (c) and (d), whereas (c) shows the interference function for $\omega/D = 0.25$ and (d) for $\omega/D = 0.50$.

The extension to a two-dimensional paracrystal is straightforward for an ideal paracrystal, i.e., a paracrystal with parallelogram cells. The probability to find an island in a paracrystal-line surface mesh at a position (x,y) is given by a two-dimensional probability function. In our model where no preferential direction exists, we assume an isotropic probability density around (x,y) . Furthermore, based on our STM measurements we choose a paracrystal with hexagonal symmetry. Figure 6.17 shows the two-dimensional autocorrelation function of the STM image shown in Fig. 6.10(a), exhibiting clearly a short range hexagonal ordering.

This is also visualized in the simulation shown in Fig. 6.18(a). The probability to find an island is scaled with gray scale, whereas dark means high probability and bright means low probability. Starting from the island in the center of the image (red point), the area where to find the nearest neighbors is severely constricted as could be seen by the relatively sharp black areas. The spatial distribution of the next nearest neighbor at $r = \sqrt{3}D$ is already spread out and islands with a distance $r > 2D$ are hardly localized.

The Fourier transformation of the two-dimensional probability density is shown in Fig. 6.18(b). For a square arrangement one would expect the first peak of the interference function at $2\pi/D$, but for a hexagonal structure, whose reciprocal unit cells are smaller by a factor of $\sqrt{3}/2$, the peaks are shifted by $2/\sqrt{3} \approx 1.15$. Contrary to the STM images, which reveal only a small fraction of the sample surface ($100 \times 100 \text{ nm}^2$), the GISAXS probes the sample over a wide area

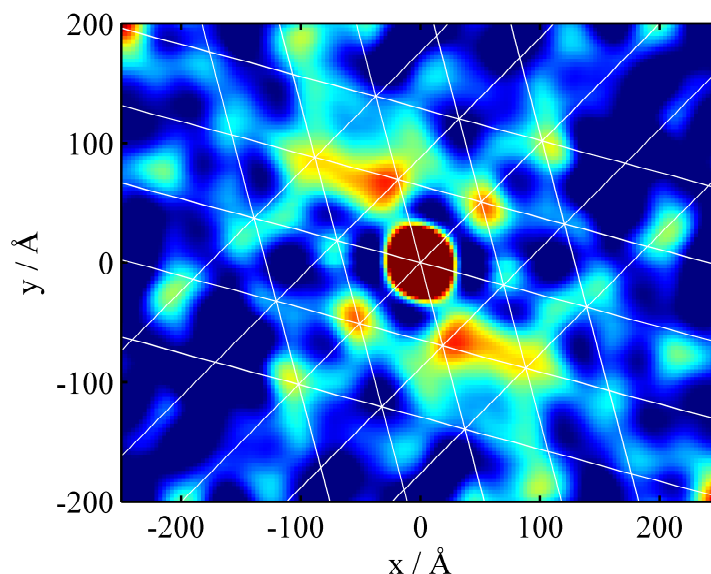


Abb. 6.17: Two-dimensional autocorrelation function of the STM image shown in Fig. 6.10(a). The edge length of the equilateral triangles is 72 Å.

($0.3 \times 7 \text{ mm}^2$). For our measurements, where no dependence on the angular rotation around the surface normal had been detected, it means that the GISAXS images show an averaging over domains of different crystallites, which individually might exhibit an anisotropy. This isotropy is realized in IsGISAXS by an azimuthal averaging of the correlation and interference function, see Fig. 6.18(c) and (d), respectively. The expected positions of the peaks at $1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, 2\sqrt{3}$ and $\sqrt{13}$ in (c) and at $2/\sqrt{3}, 2, 4/\sqrt{3}, 2\sqrt{7}/\sqrt{3}$ and $2\sqrt{3}$ in (d) are indicated by black points.

As the relation between the peak widths of the correlation function $g(r)$ in real space and the interference function $S(q)$ in reciprocal space is nontrivial, we performed simulations for varying disorder parameters from $\omega/D = 0.20$ to $\omega/D = 0.50$ (see Fig. 6.19(a) and (b)). The amplitudes of the oscillating functions increase with increasing order and the width of the first maximum decreases. The maximum of the correlation function plotted against the normalized distance r/D tends to larger distances for higher degrees of disorder, so that inter-island distances appear to be larger for more disordered arrangements. This is also true for the peak position of the first maximum in the interference function, which converges from lower q -values to $q_{\parallel}D/(2\pi) = 1.15$ for increasing order.

Figure 6.20 shows the peak widths of the functions shown in Fig. 6.19(a) and (b). The FWHM of the first maximum of the correlation function is for particles, whose inter-distances obey a normal distribution, given by $2\sqrt{2\ln 2} \cdot \omega/D$. The peak width of the interference function was obtained by fitting of Gaussian functions to the left flank of each interference function. In the range of disorder considered here, the FWHM of the diffuse scattering in reciprocal space given by the interference function changes proportionally to the FWHM of the first peak in the correlation function, which in turn scales with the width of the Gaussian distribution of the nearest neighbor distances.

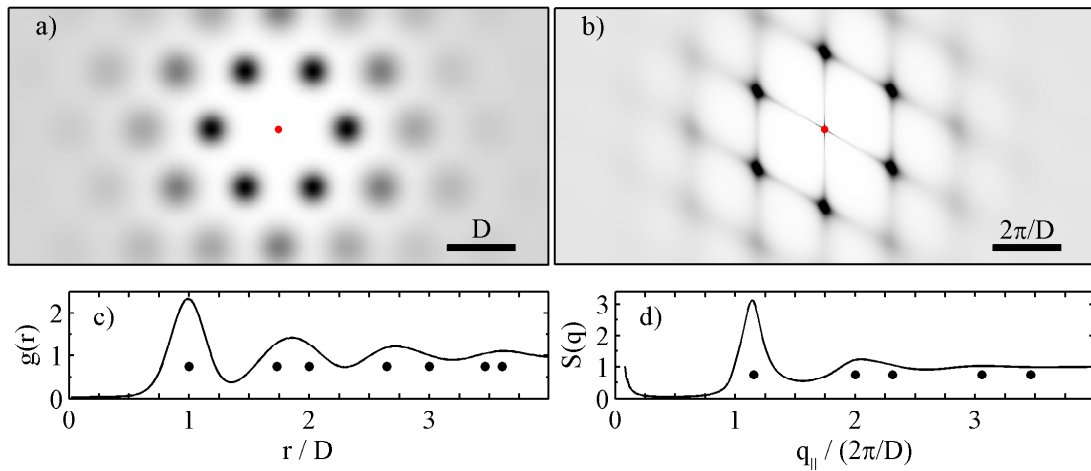


Abb. 6.18: The concept of the hexagonal paracrystal explained in terms of probability density. (a) The position of the central reference island is marked by a red circle and the probability to find neighboring islands is drawn in gray scale, where dark areas mean high probability and light color means low probability. The standard deviation of the Gaussian distribution function to find the nearest neighbor at distance D is $\omega/D = 0.15$. (b) The interference function of the hexagonal paracrystal shown in (a). The azimuthal averaging of the probability density (a) is shown in (c) and the azimuthal average of (b) is shown in (d). The expected position of the peaks in (c) and (d) are marked by black points.

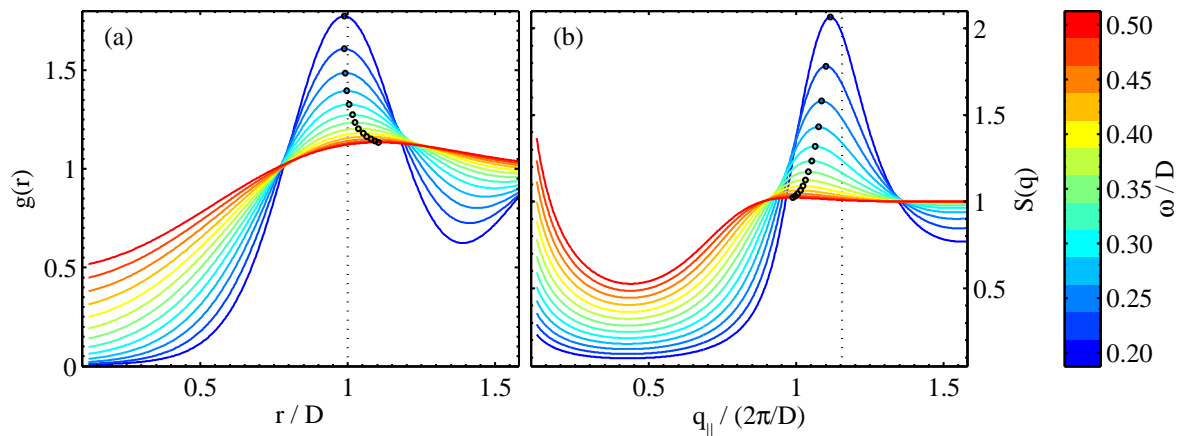


Abb. 6.19: Correlation function (a) and interference function (b) of the hexagonal paracrystal with the disorder parameter ω/D varying from 0.2 to 0.5. The vertical dotted lines at 1 in (a) and at 1.15 in (b) mark the expected peak positions for an ideal hexagonal arrangement of islands. The black circles illustrate the position of the first maximum for each function.

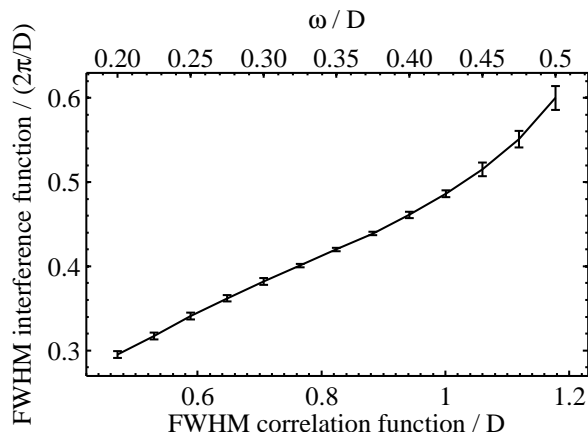


Abb. 6.20: Peak widths of the simulated interference versus those of the correlation function shown in Fig. 6.19. The standard deviation of the first maximum of the correlation function is given by ω/D and the corresponding width at half maximum is $2\sqrt{2\ln 2} \cdot \omega/D$. The width at half maximum of the first peak of the interference function was obtained by fitting of a Gaussian function to its left flank.

Figure 6.21 shows the simulated horizontal cuts at $\alpha_i = 0.3^\circ$ and $\alpha_f = \alpha_c$ for paracrystalline hexagonal arrangements of truncated cones. Due to the disorder in the arrangement of the islands, the first peak of the interference function is shifted to smaller q -values (see Fig. 6.19(b)). The form factor of the cones with various mean base diameters and dispersity in size (described by Gaussian size distribution with a width σ) influences the total intensity of the GISAXS signal, but has only minor effect on the width and position of the side peaks in the GISAXS image. For direct comparison we applied the procedure used for analyzing the experimental GISAXS cross sections to these simulated data, i.e., fitted the peak at $q_{\parallel} = 0$ with a Lorentzian and Gaussian and the side peak by a Lorentzian located at q_r . In this analysis the highest deviation of the GISAXS peak position from $q_{\parallel} = 1.15 \cdot 2\pi/D$ is found for $d = 50 \text{ \AA}$, where the characteristic distance obtained from the side peak is $\zeta = 2\pi/q_r = 48 \text{ \AA}$. Taking the hexagonal order into account, one finds $\tilde{D} = 55 \text{ \AA}$, which is only 10% difference to the mean island to island distance $D = 50 \text{ \AA}$.

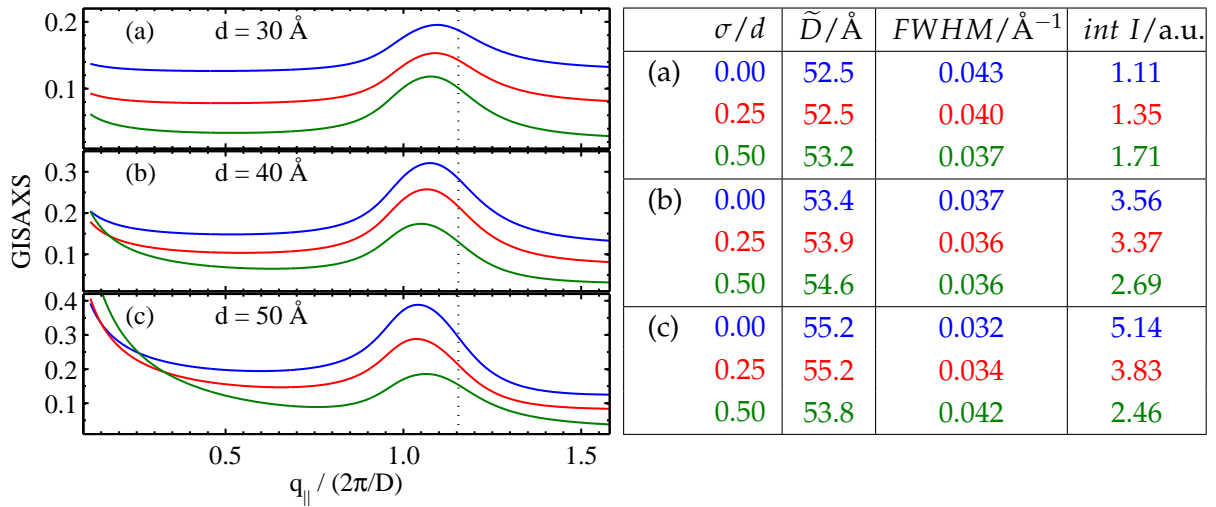


Abb. 6.21: Simulated intensity on the horizontal cuts at $\alpha_f = \alpha_c$ for a hexagonal paracrystalline arrangement of truncated cones. The mean island to island distance is in all cases $D = 50 \text{ \AA}$ with a Gaussian probability density function and the standard deviation $\omega/D = 0.2$. The height of the cones is $d/2$, their base angle is 60° and their mean base diameters are $d = 30 \text{ \AA}$ in (a), $d = 40 \text{ \AA}$ in (b) and $d = 50 \text{ \AA}$ in (c). The dispersity in size is given by a Gaussian distribution with standard deviation σ , whereas the blue curves corresponds to equally sized islands, the red curves to islands with a size distribution with $\sigma/d = 0.25$ and the green curves to an islands size distribution with $\sigma/d = 0.5$. The table on the right hand side shows the parameters obtained by fitting of the simulated data with the same model used for the experimental GISAXS cross sections. \tilde{D} is the apparent mean island-island distance, $FWHM$ is the width of the peak in the GISAXS cross section and $int I$ the integrated intensity of the diffuse scattering peaks. The errors from least square fits are negligible on these quantities .

6.3 Unraveling the Correlation between Electrochemical Oxidation of Pt(111) and Nanoscale Island Formation: An *in situ* Surface X-ray Scattering Study

Dieses Kapitel basiert auf einem Manuskript, welches noch einzureichen ist.

Abstract

The potential dependent surface structure of Pt(111) electrodes in electrochemical environment was studied by *in situ* crystal truncation rod (CTR) and *operando* grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS). Studies of the interface structure in the oxidation region reveal a continuous increase of the coverage of place exchange atoms towards more positive potentials. Structural changes of 3D Pt islands, grown by repetitive oxidation/reduction cycles, already commence at 0.8 V, which is assigned to oxidation at Pt steps.

Introduction

The platinum electrode is one of the most studied electrochemical systems. It is of special interest, because of its outstanding reactivity as electrocatalyst with regard to hydrogen oxidation reaction (HOR) and oxygen reduction reaction (ORR). Catalytic life-time and efficiency is limited by aging effects like corrosion and morphological changes, which are predominantly initiated at potentials in the oxidation region. Even though the electrochemical formation of surface oxides on Pt surfaces has been extensively studied in the past, there are still many questions unanswered, mainly about the detailed structure of the oxide and its growth mechanisms [19, 22, 89, 101, 117, 135, 144, 145, 179]. Early studies on polycrystalline platinum suggested that incipient oxidation proceeds by a turnover mechanism, in which an adsorbed oxygen atom exchanges its place with a surface platinum atom [10, 11, 80]. The exchange was proposed to be driven by the double layer electric field, which can explain the observed growth kinetics. This turnover process during electrochemical oxidation was also confirmed qualitatively for monocrystalline surfaces by *ex situ* studies in ultra-high vacuum using low-energy electron diffraction (LEED) [84, 180]. First structural *in situ* investigations on the incipient oxidation of the Pt(111) surface in 0.1 M HClO₄ utilizing X-ray measurements by You et al. provide further evidence of the site exchanging process for potentials in the oxidation regime [89]. Their measurements of the (00L) and the (10L) crystal truncation rods (CTR's) were performed at four potentials between 1.025 and 1.175 V, i.e., the potential range where they predicted that electrochemical induced changes in surface structures are still reversible. Though, a considerable amount of platinum atoms exchange place with overlying oxygen atoms, they found that the initial surface state will be recovered upon reduction as long as the critical charge transfer of 1.7

e^-/Pt had not been exceeded, which happens at $E \approx 1.2 \text{ V}$ [89]. Similar results were obtained in a recent *in situ* X-ray study, where the structure of the oxidized surface was determined on the basis of a much more extensive set of CTR's [119]. The latter enables more detailed modeling, allowing to determine the precise position of the expelled Pt atom and the subsurface oxygen. In continuation of our previous work [119, 161] we probed the oxidation of the initially flat surface by *in situ* CTR measurements for high oxidation potentials, where the structural changes on the surface are irreversible. Furthermore, we used *operando* GISAXS to follow the kinetics of the oxidation on the roughened surface.

Experimental

The experiments were performed at the ID03 beam line of the European Synchrotron Radiation Facility, using a photon energy of 22.5 keV, which corresponds to a X-ray wavelength of $\lambda = 0.551 \text{ \AA}$. The beam was focused by a toroidal mirror to $50 \mu\text{m}$ in vertical and $300 \mu\text{m}$ in horizontal direction at the sample position. The flux of the primary beam was 10^{11} photons per second. The geometry of the scattering studies is shown schematically in Fig. 6.22.

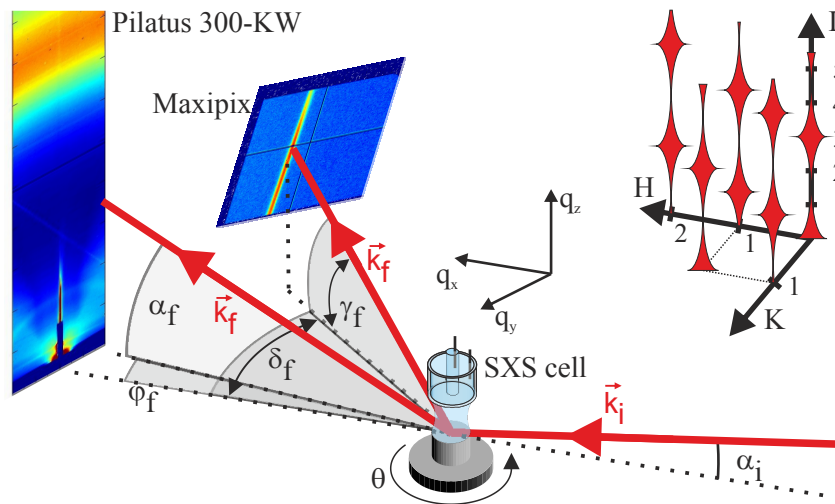


Abb. 6.22: Schematic illustration of the experimental geometry of the *in situ* GISAXS and CTR measurements. The incident beam with the wave vector k_i impinges on the sample surface under an incident angle α_i . In the GISAXS experiments the diffuse scattering in near forward direction was recorded with the stationary Pilatus 2D detector. The intensity distributions along the CTR's were obtained with a Maxipix detector that could be rotated around the sample surface normal and in vertical direction. The locations of the measured CTR's in reciprocal space are illustrated in the inset in the upper right part of the figure.

For all experiments, except the measurements of the specular truncation rods, a grazing incidence angle of $\alpha_i = 0.30^\circ$ was used, which is slightly above the critical angle of total external reflection for platinum at the employed photon energy ($\alpha_c = 0.21^\circ$). To record the GISAXS data, a stationary Dectris Pilatus 300-KW detector with 195×1475 pixel in horizontal and vertical direction and a pixel size of $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ was used. This detector was positioned at a sample-detector distance of 630 mm. The primary beam impinges horizontally centered at the bottom of the active detector area. Out-of-plane and in-plane scattering angles (α_f and φ_f , respectively) were deduced for each pixel position and from this the corresponding positions in reciprocal space (q_x, q_y, q_z) were determined. At the given position out-of-plane and in-plane scattering angles of ($0^\circ < \alpha_f < 21.5^\circ$) and ($-1.5^\circ < \varphi_f < 1.5^\circ$) are accessible, which is associated with ($-0.80 \text{ \AA}^{-1} < q_x < 0$), ($-0.30 \text{ \AA}^{-1} < q_y < 0.30 \text{ \AA}^{-1}$) and ($0 < q_z < 4.25 \text{ \AA}^{-1}$). Because the intensity of the reflected beam at $\alpha_i = \alpha_f = 0.3^\circ$ is several orders of magnitude higher than the intensity of the diffuse small angle scattering, the reflected beam was blocked by a tantalum strip ($2 \times 29 \text{ mm}^2$) mounted vertically in front of the Pilatus detector. This is needed to perform measurements with the unattenuated beam and prevent detector damage.

The CTR's were recorded with a Maxipix area detector (516×516 pixel, pixel size $55 \times 55 \mu\text{m}^2$) mounted at a distance of 930 mm on a detector arm, which could be rotated within and perpendicular to the plane of the sample surface by angles δ_f and γ_f , respectively. As common in studies of the (111) surfaces of fcc metals, a hexagonal unit cell was employed, where the surface normal is along the (0,0,L) direction and the (H,0,0) and (0,K,0) vectors lie in the surface plane, as indicated in the sketch of the top right corner of Fig. 6.22. The reciprocal space coordinates H, K, and L are given in units $a^* = b^* = 8\pi / \sqrt{6}a$ and $c^* = 2\pi / \sqrt{3}a$, with the platinum lattice constant $a = 3.92 \text{ \AA}$. Because the unit cell contains three monolayers along the surface normal direction, the Bragg-reflections are separated by $3 \cdot c^*$ along L.

The measured intensity distributions along L were converted to the corresponding structure factors F employing the procedure described in Ref. [181]. The intensity at small L-values on the specular CTR follows not only from kinematic but also partially from dynamic scattering theory, which makes it more difficult to determine the structure factor. This effect is taken into account by bigger error bars at small L-values on the specular rod. In the quantitative modeling, the experimental data set consisting of five different CTR's were fitted simultaneously by a structural model using the ROD program and the corresponding Robach extension [39].

As in previous SXR [67] and GISAXS [61] studies a "hanging meniscus" cell was employed, whose design is described elsewhere [45]. In this cell the connection between the upward facing single crystal sample and the electrolyte is established by a free-standing meniscus, which contains approximately 0.2 ml of electrolyte. The electrolyte reservoirs as well as the meniscus-surrounding compartment were continuously purged with Ar to prevent oxygen contamina-

tion. All potentials were measured against Ag/AgCl (3.5 M KCl), but are stated against the reversible hydrogen electrode (RHE).

As working electrode we used a hat-shaped polished Pt(111) single crystal (Surface Preparation Laboratory) with a circular surface area of 0.38 cm^2 (diameter 7 mm). Before each experimental run the single crystal was inductively annealed in an argon (5.0) atmosphere at approximately 900°C for at least 10 minutes. After subsequent cooling in Ar the crystal was protected by a droplet of degassed electrolyte and then transferred to the electrochemical cell on the diffractometer. The electrolyte (0.1 M HClO_4) was prepared from ultrapure HClO_4 (Normatom, VWR) and Milli-Q water ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Prior to all experiments and after the alignment of the sample, the quality of the crystal surface and the cleanliness of the electrolyte was monitored by cyclic voltammograms (CV'S) in the potential region between 0.10 and 1.17 V. The alignment of the crystal was done at 0.45 V in the double layer region, where surface reactivity is negligible. Furthermore, the X-ray beam was attenuated during alignment in order to minimize any influence on the sample surface or on the electrolyte.

Results

Cyclic voltammograms (Fig. 6.23) recorded in the *in situ* electrochemical cell conform to previous electrochemical data on Pt(111) electrodes in 0.1 M HClO_4 solution [19,117,118]. Stable CVs with the characteristic features of smooth and clean Pt(111) electrodes were obtained as long as the upper potential limit is restricted to $\leq 1.2 \text{ V}$ (black line). In this CVs the pseudocapacitive currents at $E < 0.35 \text{ V}$ correspond to the underpotential deposition and desorption of a hydrogen monolayer (H-UPD). At $0.6 \text{ V} \leq E \leq 0.8 \text{ V}$ the reversible "butterfly" peaks occur, which has been attributed to reversible hydroxide adsorption/desorption. This process is followed by a plateau on which no faradaic charge is transferred for well ordered, high quality crystals. The irreversible anodic peak at 1.06 V is traditionally assigned to the conversion from OH_{ads} to O_{ads} . The corresponding reduction on the cathodic sweep involves at least three different regions and spreads on the cathodic sweep.

The presence of small amounts of defects are indicated by the slight slope in the the H-UPD region and the current at the plateau in between the "butterfly" region and oxygen adsorption peak. These defects are presumably caused by parasitic currents from the edges of the crystal, because a wetting of the crystal side could not be completely avoided within the cell. Although the electrochemical current is severely affected by this, the X-ray probes exclusively the upper surface of the crystal, which exhibits very low defect density ($< 0.01 \text{ ML}$ [119]).

Excursions to potentials above 1.2 V induce irreversible changes in the CVs (green and red lines). The emerging peaks in the H-UPD region are attributed to the evolution of (110) and (100) defect sites [123,143,164]. The potential range of the double layer region increases and the

current of the butterfly peaks decrease. The changes at higher potentials are more complex, but suggests the formation of (110) steps [143].

Complementary structural data on the formation of the initial Pt island distribution in the first potential cycle were obtained by *in situ* CTR measurements. In these studies data sets consisting of the specular and four non-specular CTR's (00L, 10L, 20L, 11L and 01L rod) were successively recorded at four potentials (0.45, 1.17, 1.37, and 1.57 V). Following the electrochemical studies by Björling and Feliu, who found that the growth of the oxide on Pt(111) in 0.5 M H₂SO₄ saturates after less than 180 seconds at potentials higher than 1.20 V [175], the CTR measurements were started only after a waiting time of 5 min after the potential step to the new value. Moreover, the specular truncation rod was recorded twice at each potential, once before (top left in Fig. 6.24) and once after (bottom right in Fig. 6.24) the measurements of the non-specular CTR's (\approx 30 min. later). At none of the potentials were any significant differences between the two specular rods observed, indicating that the surface structure was stable over this time.

Figure 6.24 shows the structure factors F of the specular and the non-specular CTR's measured at the different potentials. The CTR's obtained on the freshly prepared crystal in the double layer region (0.45 V) are very close to those expected for a perfect Pt(111) surface without defects and surface relaxations (faint gray lines). This indicates a high surface quality of the initial sample prior to oxidation. The very weak, sharp peaks at $L = 2$ and $L = 5$ on the non-specular truncation rods are caused by the Bragg reflections of stacking faults in the single

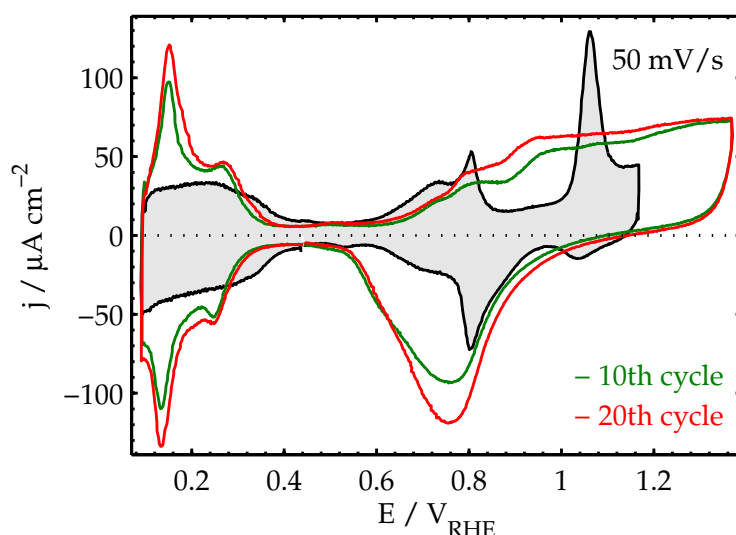


Abb. 6.23: Cyclic voltammograms of Pt(111) in HClO₄ recorded in SXR cell at 50 mV/s. The black line shows the stable voltammogram of a smooth and clean Pt(111) surface before the applied potential exceeded 1.2 V. The green line shows the CV of the 10th and the red line the CV of the 20th cycle up to 1.37 V.

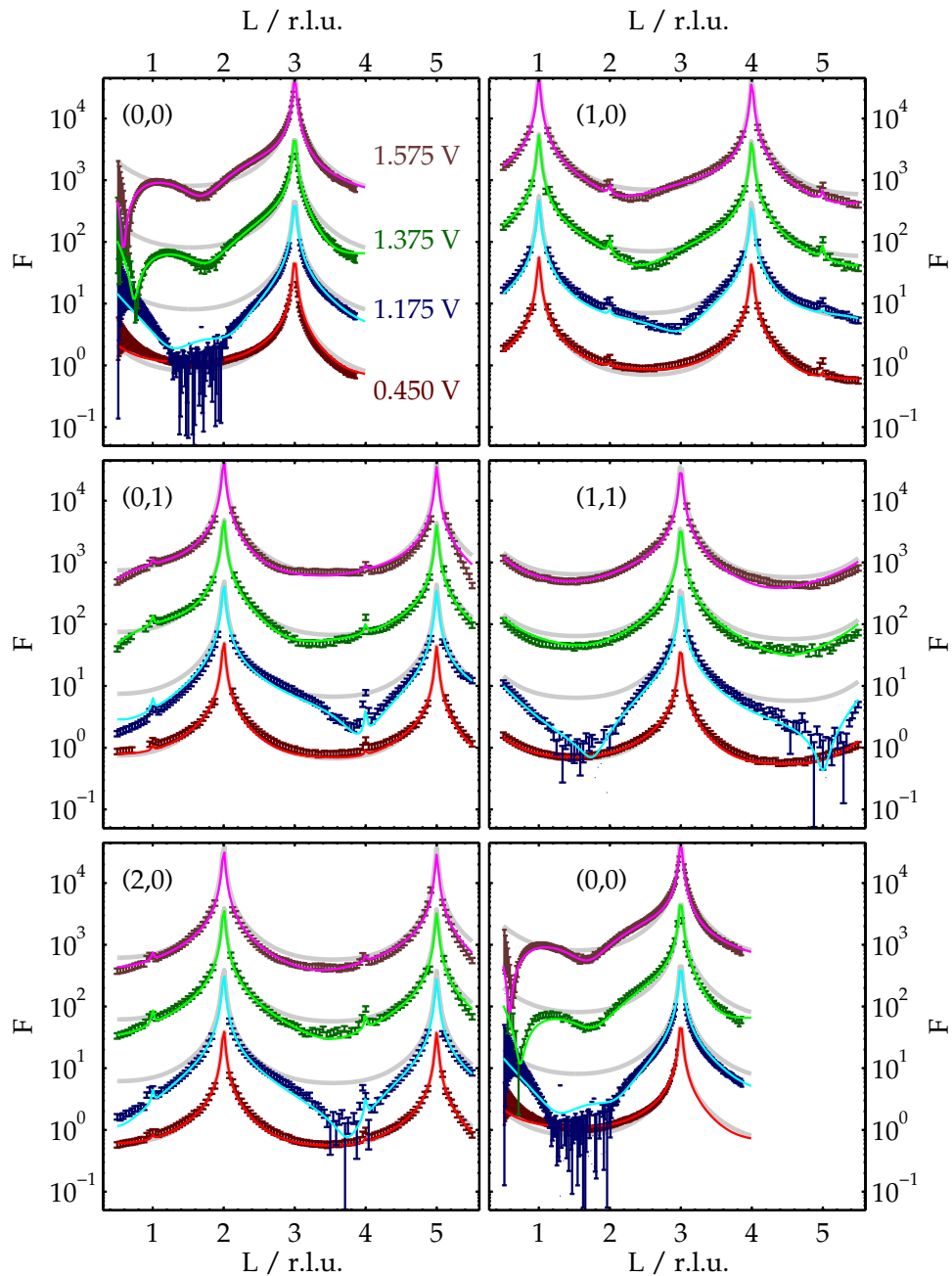


Abb. 6.24: Structure factors of the specular and non-specular CTR's, measured at 0.45, 1.17, 1.37, and 1.57 V (symbols), and corresponding best fits by the structural model (lines). The (H,K) values are given in each figure. For clarity the curves are vertically shifted with respect to each other by a factor of 10. While at 0.45 V the CTR's are close to those of a perfect Pt(111) surface (shown for each curve as faint gray lines), considerable deviations are found for potentials in the oxidation region.

crystal. Such stacking faults are often observed in SXR D studies on metal single crystals. For the employed sample their occupancy is approximately 0.02 %. At potentials in the Pt oxidation region the CTR's significantly deviate from those of a perfectly smooth crystal, indicating major changes in the atomic surface structure. At 1.17 V the intensity in the specular rod strongly decreases and reaches in the range $1.25 < L < 2.05$ values close to the background scattering. At more positive potentials the intensity recovers, revealing two distinct minima (located for 1.37 V at $L = 0.75$ and $L = 1.75$ and for 1.57 V at $L = 0.60$ and 1.65) indicative of a distinct surface layer of different density. In the corresponding non-specular CTR's likewise a decrease of the intensity in between the Bragg peaks is observed. At 1.17 V the minimum is shifted to higher L values with respect to the center in between the Bragg peaks as expected for a compression of the top-most layers. For 1.37 V and 1.57 V this minimum is displaced to lower L values with respect to the center, which means a progressive expansion of the topmost layers.

In order to quantify these structural changes we performed detailed fits of the data sets to the atomic structure models, which were also used in our previous study of the initial stage of Pt oxidation (schematically depicted in Fig. 6.25a, b) [119]. The model for the initial smooth surface consists of two Pt layers on top of a perfect Pt(111) bulk crystal. For the two topmost layers the occupancies θ_i ($i=1, 2$), the in- and out-of-plane root-mean-square displacements Δx_i and Δz_i from the mean Pt lattice positions, and the interlayer spacing d_{12} are free fit parameters. Also included in the model is the innermost water layer of the double layer. The best fit by this model is in excellent agreement with the experimental data at 0.45 V. The corresponding fit parameters show only minor deviations from a perfectly truncated bulk crystal. In particular, the two Pt layers of the surface unit cell are completely occupied and exhibit no vacancies or surface roughness. In agreement with previous results [90], the topmost Pt layer is 0.8 % expanded relative to the bulk Pt(111) lattice spacing (2.27 Å) and the mean squared displacements of the Pt atoms in the surface layers are negligible within the errors.

While this simple model is well suited for smooth Pt(111), it is inapplicable for the oxidized surface. In our previous study different structural models were tested to describe the surface at potentials ≥ 1.17 V. The place exchange model depicted in Fig. 6.25b provided the best fit [119]. Here, Pt atoms in the original surface layer (Pt2) are allowed to exchange their position with adsorbed oxygen atoms. This results in an additional Pt layer on top (Pt3) and a corresponding layer of subsurface oxygen (O1). The best fit result was obtained by placing the exchanged Pt atoms directly above their initial position [119]. The precise locations of the oxygen atoms cannot be unambiguously determined from these fits, because of their much lower X-ray scattering cross sections. In the final model they were placed in Pt lattice positions. Because of these effects as well as systematic errors due to cross correlation of parameters, the actual uncertain-

ties in the structural parameters may be larger than the errors given in Table 6.2, which only give the errors of the non-linear least-squares fit for the chosen model. However, all trends and conclusions discussed below are robust and also found in the alternative models that were considered.

The best fits of the experimental data show a clear trend towards increased place exchange with more positive potential. In particular, the fraction of place exchanged Pt atoms θ_{ex} exhibits a continuous increase from 21 % at 1.17 V to 45 % at 1.57 V. In parallel, the structural order within the two topmost Pt layers deteriorates. At 1.17 V the distance between the Pt layers and the out-of-plane displacements Δz_i are almost identical to those of the initial (oxide-free) Pt surface. Only within the Pt planes is the order slightly decreased, as indicated by the larger in-plane displacements Δx_i . At more positive potentials, both in- and out-of-plane displacements are significantly enhanced for the first two layers, reaching up to 0.68 Å. Furthermore, the layer spacings increase, leading to a vertical expansion of the top Pt bilayer by 0.3 Å and 0.8 Å at 1.37 V and 1.57 V, respectively. These pronounced deviations from the Pt bulk lattice suggest a highly disordered arrangement with a similar density of Pt and O atoms in the layers. We assign this to a largely orderless Pt oxide phase that exhibits residual Pt(111) order. All these observations indicate a gradual transition from a surface covered by an

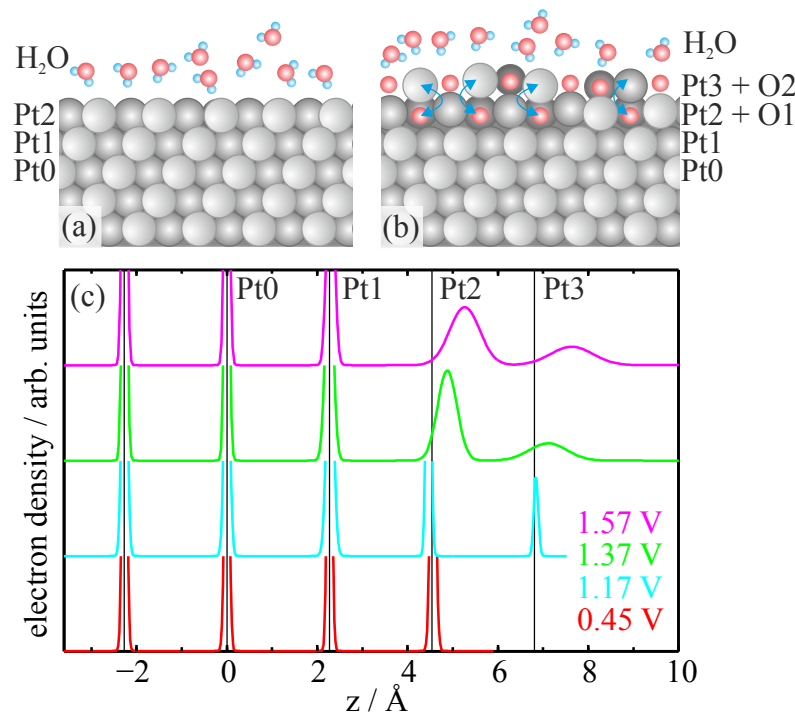


Abb. 6.25: Structural models used to fit the CTR's of the smooth Pt(111) surface at 0.45 V (a) and the surface at potentials ≥ 1.17 V (b), where Pt place exchange occurs. (c) shows the electron density along the surface normal for the potentials of Fig. 6.24.

ensemble of (largely) isolated place-exchanged atoms to a Pt(111) electrode with an ultrathin continuous Pt oxide layer on top. The fractional occupancies of the first Pt layers lead to an enhanced root mean square roughness of the surface, which is responsible for the pronounced decrease in the intensities of the CTR's in between the Bragg peaks. At more positive potentials the oxide bilayer becomes more homogeneous, leading to the observed layering oscillations. In accordance with electrochemical measurements on polycrystalline platinum, the thickness is limited to $\approx 5 \text{ \AA}$ even at a potential of 1.57 V [14]. The data at 1.17 V is in good qualitative agreement with the earlier study by You et al., although there a higher fraction of exchanged atoms was reported [89]. However, the Pt crystal in that study exhibited $\approx 15 \%$ of atoms in stacking faults, which were found to be lifted first.

Subsequent reduction of this oxide by reversing the potential into the double layer region leads to a Pt(111) surface with considerably larger roughness. Specifically, nanoscale Pt islands are formed on the surface, which grow in height with increasing number of oxidation/reduction cycles [161]. In our previous study we quantitatively studied this restructuring process by recording *in situ* GISAXS images in the double layer region. To obtain insight into Pt oxidation/reduction on surfaces roughened by previous potential cycles, we here performed *operando* GISAXS measurements during cycles into the oxidation region. In order to visualize the changes in the GISAXS images, which correspond to the formation of 3D surfaces structures, we adopt the procedure used in our previous *in situ* GISAXS studies [61, 161].

E / V	1.17	1.37	1.57
θ_{ex}	0.21 ± 0.02	0.37 ± 0.01	0.45 ± 0.01
$d_{12} / \text{\AA}$	2.18 ± 0.01	2.61 ± 0.01	2.97 ± 0.01
$d_{23} / \text{\AA}$	2.38 ± 0.01	2.23 ± 0.01	2.37 ± 0.01
$\Delta x_1 / \text{\AA}$	0.08 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.11 ± 0.01
$\Delta x_2 / \text{\AA}$	0.23 ± 0.01	0.66 ± 0.03	0.68 ± 0.05
$\Delta x_3 / \text{\AA}$	0.41 ± 0.02	0.49 ± 0.04	0.64 ± 0.06
$\Delta z_1 / \text{\AA}$	0.09 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.01
$\Delta z_2 / \text{\AA}$	0.08 ± 0.01	0.30 ± 0.02	0.47 ± 0.04
$\Delta z_3 / \text{\AA}$	0.08 ± 0.01	0.59 ± 0.06	0.66 ± 0.09

Tab. 6.2: Parameters for the best fits of the CTR's shown partly in Fig. 6.24 using the models shown in Fig. 6.25. Given are the exchange rates θ_{ex} , the in-plane (Δx_i) and the out-of-plane (Δz_i) root-mean-squared displacements of the three topmost Pt layers and the distances between these layers d_{12} and d_{23} . The given errors correspond to the errors of the non-linear least-squares fit for the chosen model.

More precisely, all detector images show a contribution to the intensity, which originates from bulk scattering by the electrolyte, air, Kapton windows and scattering from the μm scale step arrangement caused by the sample miscut. Because the sample was not moved within each GISAXS experiment, these contributions are almost static. To remove this static background scattering, the intensity distribution recorded on the smooth surface prior to each experimental run was subtracted from the detector images recorded during the subsequent oxidation/reduction cycles.

In Fig. 6.26 the background subtracted intensities from a Pt(111) surface after 9 cycles to 1.37 V in the double layer region (Fig. 6.26a) and at the most positive potential during the subsequent 10th cycle (Fig. 6.26b) are shown. Obviously, the pronounced peaks at $q_y \approx \pm 0.10 \text{ \AA}^{-1}$, which originate from the small-angle scattering of the nanoscale islands [161], do not completely vanish or change in position during oxidation and oxide reduction. Quantitative fits of these potential-dependent cross sections reveal that the peak position is almost perfectly constant over the whole potential cycle. Thus, the nanoscale island structure exists even on the oxide-covered Pt surface. However, the peaks obviously become weaker in the oxidation region. For detailed characterization of the potential-dependent changes in the island structure, such GISAXS images were obtained at an image acquisition rate of 0.5 Hz during potential cycling.

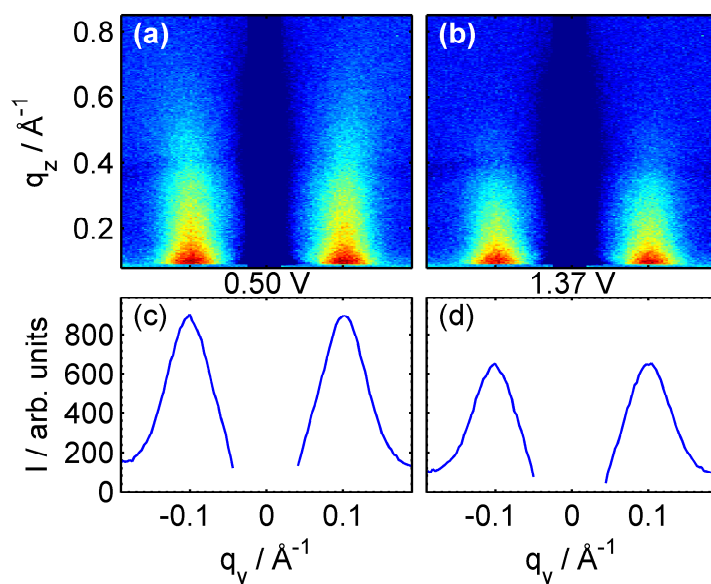


Abb. 6.26: The diffusely scattered intensity recorded on the reduced surface after the ninth oxidation/reduction cycle (a) and on the oxidized surface at 1.37 V during the tenth cycle (b). (c,d) shows the intensity integrated from $q_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ to 0.6 \AA^{-1} of the detector images shown above.

Two characteristic examples of such experiments, where the potential was cycled in the potential range 0.50 to 1.37 V at 10 mV/s, are displayed in Fig. 6.27. Here, the horizontal cross sections ($0.1 \text{ \AA}^{-1} \leq q_z \leq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) are shown as a function of the applied potential for the 10th and 20th oxidation/reduction cycle, respectively (Fig. 6.27a, b). In accordance with the measurements described in [161], the intensity maxima of the side peaks are located at $q_y = \pm 0.100 \text{ \AA}^{-1}$ during the 10th and at $q_y = \pm 0.095 \text{ \AA}^{-1}$ during the 20th cycle, which corresponds to average island spacings of 73 and 76 \AA , respectively.

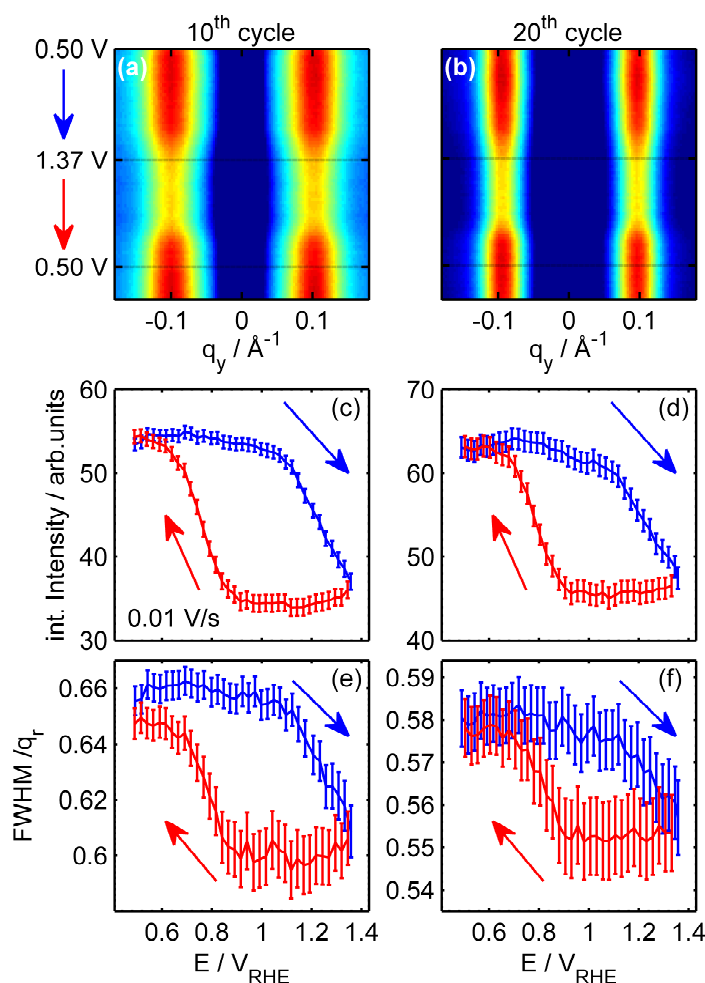


Abb. 6.27: Evolution of the diffuse scattering peaks during potential cycling between 0.50 and 1.37 V at 10 mV/s during (a,c,e) the 10th and (b,d,f) the 20th oxidation/reduction cycle. (a,b) GISAXS intensity profiles at $0.1 \text{ \AA}^{-1} \leq q_z \leq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ as a function of time (cf. Fig. 6.26). The corresponding potentials during the potential sweep in positive (blue) and negative (red) direction are indicated on the left. Variation of (c,d) the integrated intensity and (e,f) the FWHM of the diffuse scattering peak during the potential cycles illustrates the decrease and subsequent increase of the diffuse scattering and the concomitant changes in peak width during oxidation and reduction, respectively.

While the general Pt surface morphology persists over the entire potential region, the detailed nanoscale structure is affected by oxidation and oxide reduction. This becomes apparent in the clear variations of the integrated peak intensity with potential. Quantitative data on the potential-dependent diffuse scattering intensity during the two cycles are presented in Fig. 6.27c and d. In both cases, a similar behavior is observed. For the oxide-free surface in the double layer range ($E < 0.7$ V) the intensity stays at a constant level. This may be expected since no surface reactions occur in this region. Upon sweeping the potential to more positive values the intensity decreases. Two distinct regions can be observed, which are clearly correlated with features in the corresponding voltammogram of the freshly prepared Pt(111) surface (see Fig. 6.23): First, a slow, approximately linear decrease commences at ≥ 0.8 V, i.e., at the potential of the sharp butterfly peak. Then, at ≈ 1.1 V, the intensity starts to decrease more steeply. The change in slope is well correlated with the potential of the prominent oxidation peak in the CV. As discussed above this current peak denotes the onset of place exchange on smooth Pt(111) surfaces, which can explain the more pronounced surface restructuring. Interestingly, the change in the potential dependence of the GISAXS signal is even observed in the 20th cycle, although the corresponding CV does not exhibit any distinct features in this potential range (see Fig. 6.23). This suggests that also on this heavily roughened Pt surface place exchange commences at the same potential. However, the initial decrease between 0.8 and 1.05 V is considerably larger than that found during the 10th cycle, suggesting that the surface restructuring process in this region is assisted by surface roughness, i.e., higher islands on the surface. Based on these observations we tentatively assign the first potential region to place exchange at steps and other defects and the second one to place exchange on (111) terraces. During the subsequent sweep in the negative direction the intensity remains largely constant until ≈ 0.9 V, where it rapidly recovers. Again the potential range of this change in intensity is in excellent agreement with that of the oxide reduction peak in the CV. The resulting intensity is slightly higher than that measured prior to the potential cycle, which is in accordance with previous results (see Sec. 6.2). The potential-dependent changes in intensity during cycling are accompanied by changes in the width of the diffuse scattering peak (Fig. 6.27e, f), which shine additional light on the restructuring mechanism. Specifically, the FWHM slightly decreases during Pt oxidation and increases again in the region of the cathodic reduction peak. However, the peak width prior to the cycle is only partly recovered during oxide reduction. This is in accordance with the continuous decrease in FWHM during cycling [161] and reveals that the short range ordering of the island distribution is directly linked to the oxide formation process. The described potential behavior is characteristic for the *operando* GISAXS measurements and was also found in the other potential cycles of this experiments as well as in experiment to more positive potential limits E_{\max} .

Discussion

Based on the results of these comprehensive studies we can develop a detailed picture of the microscopic processes leading to structural reorganization of the Pt surface morphology during oxidation/reduction cycles. This will be discussed in the following, starting with the oxidation and subsequent reduction of the initial smooth Pt(111) surface. In this case the initial stage of Pt restructuring is the place exchange of an atom in the metal surface layer with oxygen. As already shown in previous studies [89, 119], the exchanged Pt atoms are located directly above the sub-surface oxygen - an arrangement that may be stabilized by oxygen adsorbates on the surrounding Pt surface. At sufficiently low coverages θ_{ex} of these ensembles, where only isolated (or small clusters) of exchanged atoms exist on the surface, the place exchange was found to be fully reversible and the initially smooth surface was fully restored after subsequent reduction [89, 119]. This suggests a high probability of the exchanged Pt atoms to recombine with a vacancy site after desorption of the sub-surface oxygen atoms. This may either occur via direct return of exchanged Pt atoms into their original lattice sites or via intermediate creation of an adatom and a vacancy, which subsequently recombine with each other or with neighboring vacancies and adatoms, respectively. The latter requires a low activation energy for adatom-vacancy recombination.

The situation changes at higher θ_{ex} , where exchange of direct neighbors in the Pt surface layer becomes increasingly likely. Previous electrochemical and *in situ* SXRD studies have shown that θ_{ex} increases linearly with logarithm of time at a given potential [20, 119] leading to an effective saturation coverage after 180 s [175]. Furthermore, this saturation coverage of exchanged Pt continuously increases towards more positive potentials, according to our CTR measurements and electrochemical measurements by Björling et al. [175]. Already at 1.17 V a saturation coverage of $\theta_{\text{ex}} = 0.21$ is reached, at which irreversible surface restructuring occurs. We assign this to the formation of larger Pt-oxide clusters, in which the Pt atoms of the top two layers strongly deviate from the original lattice positions. At even more positive potentials the fraction of exchanged Pt atoms and the disorder in the topmost layers further increase, leading to an exchange of almost every second Pt surface atom at 1.57 V. Here, the Pt(111) surface is covered by a rather continuous Pt oxide layer of $\approx 5 \text{ \AA}$ thickness. Because of the loss of the structural integrity of the Pt lattice, it is highly unlikely that subsequent reduction results in restoration of the original smooth surface under these conditions. Instead, formation of a Pt surface with a high density of adatoms and vacancies as well as small adatom and vacancy clusters is expected. Since each exchange generates one adatom and one vacancy and only a small amount of Pt is dissolved into the electrolyte [107, 170], the adatom and vacancy coverages after reduction will be approximately equal and most probably be smaller than θ_{ex} due to adatom-vacancy recombination. Similar to the case of low θ_{ex} , some of this recombina-

tion will occur immediately after reduction, i.e., in parallel to sub-surface oxygen desorption. However, complete recombination of the remaining Pt adatoms and vacancies is unlikely (see below), leading to nucleation and growth of adatom and vacancy islands on the Pt surface. As discussed in Ref. [161], this process exhibits strong similarities to the homoepitaxial growth or ion erosion of Pt(111) under vacuum conditions.

Finally, we address briefly the oxidation of the surface after several cycles, i.e., in the presence of 3D islands and pits. This surface exhibits a high density of steps, which may influence the microscopic scenario discussed above. In the gas phase, oxidation of stepped Pt(111) surfaces has been shown to commence with the formation of 1D oxides along the island steps [171,182]. This was supported by DFT calculations, which found that step-edge oxidation requires a lower chemical potential than oxide formation on the terraces [171]. Our *operando* GISAXS studies during oxidation indicate that oxidation of the nanoscale islands commences already at potentials that are ≈ 250 mV negative of the region where place exchange occurs on smooth Pt(111) terraces. Specifically, these changes commence at the potential of the “butterfly” peak (0.8 V) on the smooth Pt(111) surface, which is associated with the adsorption of an oxygen species on top of the metal substrate. We attribute the small changes in the 3D island morphology found in this initial range to step-edge oxidation processes. The latter would result in a preferred oxidation of the edges of the nanoscale Pt islands. This would lead to an effective broadening of the island shape (or more precisely, the total electron distribution describing the islands), resulting in a change in the island form factors. This could account for the small changes in GISAXS intensity. The average island distances, which determines the position of the diffuse scattering peaks, would not be affected, in accordance with our observations. Thus our data provide evidence that the behavior found for gas phase oxidation also is relevant in the electrochemical environment. At potentials ≥ 1.05 V also place exchange oxidation of Pt atoms in the center of the terraces occurs. This leads to the formation of an ≈ 5 Å thick Pt oxide layer, which apparently covers the roughened Pt surface rather homogeneous and leads to even more pronounced changes in the island shape. The existing oxide-covered island structure is stable until the potential drops below 0.8 V, where the oxide is completely reduced, resulting in a rapid growth in the GISAXS peak intensity. The latter indicates that the growth of the nanoscale occurs predominantly after oxide reduction, in accordance with the conclusions of Ref. [161]. Interestingly, the gradual coarsening towards a more homogeneous island distribution, which is indicated by a gradual decrease in the width of the GISAXS peak, occurs predominantly during Pt oxidation, whereas during reduction the peak broadens again. The origin of this behavior is not fully understood yet. Potentially, specific surface structures, e.g., very small Pt islands are preferably attacked by oxidation, resulting in a more homogeneous topography. Overall, our *operando* GISAXS observations demonstrate that the Pt surface restructuring

during potential cycling is a complex process, involving diverse structural changes in various potential regions.

Conclusions

Based on our results we were able to develop a detailed picture of the microscopic processes leading to structural reorganization of the Pt surface upon oxidation/reduction cycles. At sufficiently low coverages of place exchange ensembles, the initial smooth surface was fully restored after subsequent reduction. Given the strong localization of the exchanged atoms above their original sites at the initial stages of oxidation, it is reasonable to assume that below the critical coverage atoms can easily return to their original sites during the reduction process. For higher coverages of exchanged Pt atoms (i.e., higher potentials) more extensive surface restructuring occurs. This could be due to the formation of larger oxide clusters from neighboring exchanged Pt and the associated structural collapse of the Pt lattice or via Pt atoms moving further from their original sites and being unable to return to a defect-free surface on reduction. Both of these processes should lead to irreversible roughening. The *operando* GISAXS measurements show that oxidation at step edges is promoted and commences already at 0.8 V. However, the process of place exchange on the roughened surface occur on the same potential as on the flat Pt(111) surface. This is surprisingly as the corresponding CV of the rough surface does not exhibit any distinct features in that region.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden reaktive Prozesse auf Metallelektroden mithilfe von *in situ* und *operando* Röntgenstreuungsmethoden untersucht. Der Fokus der Untersuchungen richtete sich auf fundamentale elektrochemische Vorgänge und deren Einfluss auf die Oberflächenmorphologie. So ist einer der beiden Schwerpunkte dieser Arbeit die elektrochemische Abscheidung und der andere die elektrochemische Oxidation und Reduktion. In beiden Fällen konnte die Bildung und das Wachstum von lateralen Inselstrukturen erstmals in elektrochemischer Umgebung mit der neuen Methode *in situ* GISAXS untersucht werden.

Der erste Ergebnisteil beschreibt die potentialabhängige Entwicklung der Oberflächenmorphologie für die homoepitaktische Abscheidung auf Au(001) Elektroden in chlorhaltigem Elektrolyten. Im diffusionslimitierten Bereich kann das Wachstumsverhalten für jeweils konstanten Ionenfluss zur Kathode in Abhängigkeit des Potentials untersucht werden. In Potentialsprungexperimenten, bei denen aus dem Potentialbereich des Stufenflusswachstums zu Potentialen im Bereich des dreidimensionalen Wachstums gesprungen wird, bilden sich nach wenigen Sekunden Inseln mit einer lateralen Ausdehnung von wenigen 100 Å. Dabei bilden sich bei hohen Potentialen deutlich größere Inseln als bei niedrigen Potentialen. Nachdem die Menge der ersten Monolage abgeschieden ist, gehorcht das laterale Wachstum einem Potenzgesetz mit einem Wachstumsexponenten, der mit steigendem Potential einen Übergang von $1/4$ zu $1/3$ zeigt. Für höhere Potentiale bilden sich somit größere Inseln, die zudem schneller wachsen. Dies hat zur Folge, dass sich die charakteristische Inselgröße nach 100 s in einem Potentialfenster von 300 mV mehr als verdoppelt. Dagegen hat eine Verdopplung der Abscheiderate keinen entscheidenden Einfluss auf die laterale Entwicklung der Inseln. Dies zeugt von einer starken Erhöhung der Oberflächenmobilität mit dem Potential. Bei hohen Potentialen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Goldatome die Ehrlich-Schwoebel Barriere an Stufenkanten überwinden, was zur Ausbildung von Inseln mit größerer Ausdehnung führt. Auf der partiell rekonstruierten Oberfläche bilden sich einerseits anisotrope Inseln entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtungen, andererseits findet auf den unrekonstruierten Teilgebieten der Oberfläche aber weiterhin isotropes Wachstum statt.

Ähnlich zu der diffusen Streuung um den spekulären Reflex, wurde um den nicht-spekulären (1,1,0.1) Reflex diffuse Streuung detektiert. Diese zeigt im zeitlichen Verlauf ein periodisches Verhalten. Vergleicht man die Ausdehnungen der Inseln, die aus den GISAXS Streubildern ermittelt wurden, mit jenen Strukturgrößen, die sich aus der diffusen Streuung um den (1,1,0.1)

Reflex ergeben, zeigt sich, dass die Ausdehnungen, die mit letztgenannter Methode bestimmt wurden, um die charakteristischen Inselgrößen oszillieren. Dies kann mit einer Deformation des Oberflächengitters entlang der Stufenkanten der Inseln zusammenhängen, der Ursprung dieser diffusen Streuung konnte aber nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Höhe der Inseln konnte aus den vorangegangenen Messungen nicht bestimmt werden. Unter Ausnutzung der Tatsache, dass durch Stufenflusswachstum stets eine Oberfläche hergestellt werden konnte, die zur ursprünglichen Oberfläche äquivalent war, wurde in dieser Arbeit ein neuer Ansatz vorgestellt, um zeitabhängig Reflektivitäten aufzunehmen. Dazu wurden Potentialsprungexperimente bei verschiedenen L Werten auf der Reflektivität durchgeführt. Innerhalb einer solchen Serie konnten die Intensitätsverläufe entlang L in Abhängigkeit der Zeit zusammengefasst werden. Diese Methode eignet sich grundsätzlich, um das Elektronendichteprofil entlang der Oberflächennormalen mit hoher Zeitauflösung zu bestimmen. Für eine quantitative Auswertung der aufgenommenen Daten war die Punktdichte auf der Reflektivität zu gering, prinzipiell lässt sich diese aber durch eine größere Anzahl der Messungen beliebig steigern.

Der zweite Ergebnisteil der Arbeit befasst sich mit den strukturellen Veränderungen der Pt(111) Oberfläche, die durch elektrochemische Oxidation und Reduktion initiiert sind. Diese Experimente wurden in 0.1 M HClO₄ durchgeführt. Um die mikroskopischen Mechanismen zu ergründen, die durch wiederholtes Oxidieren und Reduzieren zu einer graduellen Aufrauung der Platin Oberfläche führen, wurden umfangreiche *in situ* SXRD Messungen bei drei Potentialen im Oxidationsbereich durchgeführt. Die Analyse von jeweils fünf verschiedenen Gitterabbruchstäben ermöglicht eine detaillierte Bestimmung der Oberflächenstruktur. Insbesondere die lateralen Positionen der Platinatome können dabei mit einer Genauigkeit bestimmt werden, die in früheren Messungen nicht gegeben war. Es wurde so gezeigt, dass adsorbierter Sauerstoff während der Oxidation in das Oberflächengitter des Platins eindringt und dortige Platinatome verdrängt. Diese nehmen infolgedessen den Platz direkt über ihrer ursprünglichen Position ein. Der Anteil der Oberfläche, der durch den Platzwechsel beeinflusst ist, wächst aber mit dem Potential und erreicht bei hohen Potentialen in unseren Untersuchungen knapp 50%. Dies kann das Oberflächengitter soweit stören, dass eine Wiederherstellung der ursprünglichen Oberfläche durch Reduktion nicht mehr möglich ist. Unsere Messungen haben ergeben, dass die Umstrukturierung der Oberfläche reversibel ist, sofern weniger als $(11 \pm 4)\%$ der Oberfläche am Prozess des Platzaustausches beteiligt war. Die Menge der Platinatome, die an diesem Prozess teilnehmen, nimmt einerseits mit steigendem Potential zu und zeigt andererseits für ein gegebenes Potential eine lineare Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit.

Des Weiteren wurde die Entwicklung von Inseln, die sich bei wiederholter Oxidation und Reduktion durch zyklische Voltammetrie auf der Pt(111) Oberfläche bilden, mit *in situ* GISAXS Messungen in Abhängigkeit der Anzahl der Potentialzyklen und der oberen Potentialgrenze E_{\max} erforscht. Obwohl diese Inseln um eine Größenordnung kleiner sind, als die Inseln, die wir während der homoepitaktischen Abscheidung auf Gold beobachtet haben, eignet sich *in situ* GISAXS auch hier ideal zur Untersuchung der lateralen Inselverteilung. Die symmetrisch um den spekulären Reflex positionierten Intensitätspeaks, die durch Streuung an Inseln auf der Oberfläche verursacht sind, wurden quantitativ hinsichtlich der Position des Maximums, der Halbwertsbreite und der integrierten Intensität analysiert. Hier zeigte sich, dass durch zyklische Oxidation bei hohen Potentialen deutliche Inselstrukturen bereits nach etwa drei Potentialzyklen auf der Oberfläche erkennbar sind. Für geringere Oxidationspotentiale sind die Intensitätspeaks erst nach einer größeren Anzahl von Potentialzyklen erkennbar. Für alle Potentiale nimmt die integrierte Intensität mit Anzahl der Potentialzyklen zu und die Halbwertsbreite des Peaks ab, was einerseits durch eine Zunahme des in den Inseln gebundenen Materials und andererseits durch eine Erhöhung der lateralen Ordnung begründet ist. Die Größe der Inseln zeigt eine starke Abhängigkeit von E_{\max} , ändert sich mit steigender Anzahl der Potentialzyklen aber kaum. Es hat sich gezeigt, dass sich bei höheren Potentialen geringere Inselabstände ergeben. Durch einen Oxidations/Reduktions Zyklus können sich Adatome und Leerstellen auf der Oberfläche bilden, deren Menge wesentlich durch E_{\max} bestimmt ist. Die Menge der frei beweglichen Adatome bestimmt aber die Nukleationsdichte, so dass hier tatsächlich geringere Inselabstände für höhere Potentiale erwartet werden. Die Oxidation und Reduktion der aufgerauten Oberfläche wurde mithilfe von zyklischer Voltammetrie und *operando* GISAXS untersucht. Hier konnte über die quantitative Analyse der diffus gestreuten Intensität in Abhängigkeit des Potentials festgestellt werden, dass der Prozess des Platzwechsels bei gleichem Potential wie auf der glatten Oberfläche stattfindet. Eine Oxidation an Stufenkanten setzt aber bereits etwa 250 mV vorher ein.

In ihrer Gänze zeigen die vorgestellten Messungen, dass *in situ* und *operando* Röntgenstreuungsmethoden ein ideales Werkzeug zur Untersuchung reaktiver Prozesse auf Metallelektroden darstellen. Dabei können zeitlich veränderliche Strukturen in elektrochemischer Umgebung auf atomarer bis mesoskopischer Skala analysiert werden. Diese umfassende Informationsfülle kann zum derzeitigen Zeitpunkt mit anderen *in situ* Messmethoden nicht erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] W. SCHMICKLER: *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press, 1996.
- [2] C.H. HAMANN, A. HAMNETT und W. VIELSTICH: *Electrochemistry*. Wiley-VCH, 2007.
- [3] A.J. BARD und L.R. FAULKNER: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2001.
- [4] M. PAUNOVIC und M. SCHLESINGER: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons, 2006.
- [5] T. ERDEY-GRÚZ und M. VOLMER: *Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung*. Z. physikal. Chem. Abt. A, 150:203, 1930.
- [6] K. KRUG: *In-situ Surface X-ray Diffraction Studies of Homoepitaxial Growth and Dissolution at Gold Single Crystal Electrodes*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität, 2009.
- [7] K. KRUG, J. STETTNER und O.M. MAGNUSSEN: *In Situ Surface X-Ray Diffraction Studies of Homoepitaxial Electrochemical Growth on Au(100)*. Phys. Rev. Lett., 96:246101, 2006.
- [8] E. SIBERT, F. OZANAM, F. MAROUN, R.J. BEHM und O.M. MAGNUSSEN: *Diffusion-limited electrodeposition of ultrathin Au films on Pt(111)*. Surf. Sci., 572:115, 2004.
- [9] J. HEINZE: *Cyclovoltammetrie - die "Spektroskopie" des Elektrochemikers*. Angew. Chem., 96:826, 1984.
- [10] A.K.N. REDDY, M.A. GENSHAW und J.O'M. BOCKRIS: *Ellipsometric Study of Oxygen-Containing Films on Platinum Anodes*. J. Chem. Phys., 48(2):671, 1968.
- [11] H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY und W.B.A. SHARP: *The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces *: Part I. Resolution of component processes*. J. Electroanal. Chem., 43:9, 1973.
- [12] H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY, A. HAMELIN und L. STOICOVICIU: *Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces*. Electrochim. Acta, 31:1051, 1986.

- [13] H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY, A. HAMELIN und L. STOICOVICIU: *Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane*. J. Electroanal. Chem., 228:429, 1987.
- [14] G. TREMILOSI-FILHO, G. JERKIEWICZ und B.E. CONWAY: *Characterization and significance of the sequence of stages of oxide film formation at platinum generated by strong anodic polarization*. Langmuir, 8:658, 1992.
- [15] A. GÜNTHERSCHULZE und H. BETZ: *Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung*. Z. Phys., 68:145, 1931.
- [16] A. GÜNTHERSCHULZE und H. BETZ: *Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken*. Z. Phys., 92:367, 1934.
- [17] N. CABRERA und N.F. MOTT: *Theory of the oxidation of metals*. Rep. Prog. Phys., 12:163, 1949.
- [18] G. JERKIEWICZ und J.J. BORODZINSKI: *Studies of formation of very thin oxide films on polycrystalline rhodium electrodes: application of the Mott-Cabrera theory*. Langmuir, 9:2202, 1993.
- [19] A.M. GÓMEZ-MARÍN und J.M. FELIU: *Oxide growth dynamics at Pt(111) in absence of specific adsorption: A mechanistic study*. Electrochim. Acta, 104:367, 2013.
- [20] B.E. CONWAY, B. BARNETT, H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA und B.V. TILAK: *A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals*. J. Chem. Phys., 93(11):8361, 1990.
- [21] B.E. CONWAY: *Electrochemical surface science: The study of monolayers of ad-atoms and solvent molecules at charged metal interfaces*. Prog. Surf. Sci., 16:1, 1984.
- [22] M. ALSABET, M. GRDEN und G. JERKIEWICZ: *Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions*. J. Electroanal. Chem., 589:120, 2006.
- [23] O. GLATTER und O. KRATKY (Herausgeber): *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.
- [24] H. DOSCH: *Critical phenomena at surfaces and interfaces: evanescent X-ray and neutron scattering*, Band 126 der Reihe Springer tracts in modern physics. Springer-Verlag, 1992.
- [25] M. TOLAN: *X-Ray scattering from soft-matter thin films: Materials Science and Basic Research*, Band 148 der Reihe Springer tracts in modern physics. Springer Verlag, 1999.

- [26] J. DAILLANT und A. GIBAUD (Herausgeber): *X-ray and Neutron Reflectivity*. Springer Verlag, 2009.
- [27] J. ALS-NIELSEN und D. MCMORROW: *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2. Auflage, 2011.
- [28] S. DIETRICH und A. HAASE: *Scattering of X-rays and neutrons at interfaces*. Physics Reports, 260:1–138, 1995.
- [29] R. LAZZARI: *IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands*. J. Appl. Crystallogr., 35:406, 2002.
- [30] G. RENAUD, R. LAZZARI und F. LEROY: *Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*. Surf. Sci. Rep., 64:255, 2009.
- [31] W.C. MARRA, P. EISENBERGER und A.Y. CHO: *X-ray total-external-reflection - Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface*. J. Appl. Phys., 50:6927, 1979.
- [32] P. EISENBERGER und W.C. MARRA: *X-Ray Diffraction Study of the Ge(001) Reconstructed Surface*. Phys. Rev. Lett., 46:1081, 1981.
- [33] Y. YONEDA: *Anomalous Surface Reflection of X Rays*. Phys. Rev., 131:2010, 1963.
- [34] G.H. VINEYARD: *Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 26:4146, 1982.
- [35] S.K. SINHA, E.B. SIROTA und S. GAROFF: *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 38:2297, 1988.
- [36] I.K. ROBINSON: *Crystal truncation rods and surface roughness*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 33:3830, 1986.
- [37] R. FEIDENHANS'L: *Surface Structure Determination by X-ray Diffraction*. Surf. Sci. Rep., 10:105–188, 1989.
- [38] E. Vlieg, J.F. VAN DER VEEN, S.J. GURMAN, C. NORRIS und J.E. MACDONALD: *X-ray diffraction from rough, relaxed and reconstructed surfaces*. Surf. Sci., 210:301, 1989.
- [39] E. Vlieg: *ROD: a program for surface X-ray crystallography*. J. Appl. Crystallogr., 33:401, 2000.
- [40] J.A. IBERS und W.C. HAMILTON (Herausgeber): *International Tables for X-ray Crystallography*, Band 4. Kynoch Press, 1974.

- [41] J.R. LEVINE, J.B. COHEN, Y.W. CHUNG und P. GEORGOPOULOS: *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: new tool for studying thin film growth*. J. Appl. Crystallogr., 22:528, 1989.
- [42] R. HOSEMANN und S.N. BAGCHI: *Direct analysis of diffraction by matter*. North-Holland Publishing Company, 1962.
- [43] A.H. AYYAD, J. STETTNER und O.M. MAGNUSSEN: *Electrocompression of the Au(111) Surface Layer during Au Electrodeposition*. Phys. Rev. Lett., 94:066106, 2005.
- [44] D. KAMINSKI, K. KRUG, F. GOLKS, J. STETTNER und O.M. MAGNUSSEN: *Time-Dependent Diffraction Studies of Au(100) Electrode Surface During Deposition*. J. Phys. Chem. C, 111:17067, 2007.
- [45] O.M. MAGNUSSEN, K. KRUG, A.H. AYYAD und J. STETTNER: *In situ diffraction studies of electrode surface structure during gold electrodeposition*. Electrochim. Acta, 53:3449, 2008.
- [46] F. GOLKS: *In situ Surface X-Ray Diffraction Studies of the Copper-Electrolyte Interface: Atomic Structure and Homoepitaxial Growth*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität, 2011.
- [47] M. LOHMEIER und E. VLIEG: *Angle calculations for a six-circle surface X-ray diffractometer*. J. Appl. Crystallogr., 26:706, 1993.
- [48] *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)*. <http://www.esrf.eu/Instrumentation/DetectorsAndElectronics/maxipix>. Stand: 16.02.2017.
- [49] *DECTRIS Ltd*. <https://www.dectris.com>. Stand: 16.02.2017.
- [50] R.L. SCHWOEBEL und E.J. SHIPSEY: *Step Motion on Crystal Surfaces*. J. Appl. Phys., 37:3682, 1966.
- [51] R.L. SCHWOEBEL: *Step Motion on Crystal Surfaces. II*. J. Appl. Phys., 40:614, 1969.
- [52] B.M. OCKO, J. WANG, A. DAVENPORT und H. ISAACS: *In situ x-ray reflectivity and diffraction studies of the Au(001) reconstruction in an electrochemical cell*. Phys. Rev. Lett., 65:1466, 1990.
- [53] J.-K. ZUO und J.F. WENDELKEN: *Evolution of Mound Morphology in Reversible Homoepitaxy on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett., 78:2791, 1997.
- [54] F. RABBERING, H. WORMEESTER, F. EVERTS und B. POELSEMA: *Quantitative understanding of the growth of Cu/Cu(001) including the determination of the Ehrlich-Schwoebel barrier at straight steps and kinks*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 79:075402, 2009.

- [55] W.C. ELLIOTT, P.F. MICELI, T. TSE und P.W. STEPHENS: *Temperature and orientation dependence of kinetic roughening during homoepitaxy: A quantitative x-ray-scattering study of Ag*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 54:17938, 1996.
- [56] J. ALVAREZ, E. LUNDGREN, X. TORRELLES und S. FERRER: *Determination of scaling exponents in Ag(100) homoepitaxy with x-ray diffraction profiles*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 57:6325, 1998.
- [57] M. SIEGERT: *Coarsening Dynamics of Crystalline Thin Films*. Phys. Rev. Lett., 81:5481, 1998.
- [58] J.G. AMAR: *Mechanisms of mound coarsening in unstable epitaxial growth*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 60:R11317, 1999.
- [59] S. BIAGI, C. MISBAH und P. POLITI: *Coarsening Scenarios in Unstable Crystal Growth*. Phys. Rev. Lett., 109:096101, 2012.
- [60] C. VAZ-DOMÍNGUEZ und A. CUESTA: *In situ STM study of homoepitaxial electrodeposition on Au(1 0 0)*. Electrochim. Acta, 56:6847, 2011.
- [61] M. RUGE, F. GOLKS, J. ZEGENHAGEN, O.M. MAGNUSSEN und J. STETTNER: *In Operando GISAXS Studies of Mound Coarsening in Electrochemical Homoepitaxy*. Phys. Rev. Lett., 112:055503, 2014.
- [62] J.W. EVANS, P.A. THIEL und M.C. BARTELT: *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds*. Surf. Sci. Rep., 61:1, 2006.
- [63] P. POLITI, G. GRENET, A. MARTY, A. PONCHET und J. VILLAIN: *Instabilities in crystal growth by atomic or molecular beams*. Physics Reports, 324:271–406, 2000.
- [64] C. MISBAH, O. PIERRE-LOUIS und Y. SAITO: *Crystal surfaces in and out of equilibrium: A modern view*. Rev. Mod. Phys., 82:981, 2010.
- [65] S. HUO und W. SCHWARZACHER: *Anomalous Scaling of the Surface Width during Cu Electrodeposition*. Phys. Rev. Lett., 86:256, 2001.
- [66] A. OSAFO-ACQUAAH, Y. SHAPIR und J. JORNE: *Transition in Surface Growth from Self-Affine to Mounds during Copper Electrodeposition*. J. Electrochem. Soc., 153:C535, 2006.
- [67] F. GOLKS, J. STETTNER, Y. GRÜNDER, K. KRUG, J. ZEGENHAGEN und O.M. MAGNUSSEN: *Anomalous Potential Dependence in Homoepitaxial Cu(001) Electrodeposition: An In Situ Surface X-Ray Diffraction Study*. Phys. Rev. Lett., 108:256101, 2012.
- [68] E. PICHARDO-PEDRERO, G.L. BELTRAMO und M. GIESEN: *Electrochemical annealing and its relevance in metal electroplating: an atomistic view*. Appl. Phys. A, 87:461, 2007.

- [69] D.W. KISKER, G.B. STEPHENSON, P.H. FUOSS und S. BRENNAN: *Characterization of vapor phase growth using X-ray techniques*. J. Cryst. Growth, 146:104, 1995.
- [70] A. FLEET, D. DALE, A.R. WOLL, Y. SUZUKI und J.D. BROCK: *Multiple Time Scales in Diffraction Measurements of Diffusive Surface Relaxation*. Phys. Rev. Lett., 96:055508, 2006.
- [71] J.D. FERGUSON, G. ARIKAN, D. S. DALE, A.R. WOLL und J.D. BROCK: *Measurements of Surface Diffusivity and Coarsening during Pulsed Laser Deposition*. Phys. Rev. Lett., 103:256103, 2009.
- [72] R.J. NICHOLS, O.M. MAGNUSSEN, J. HOTLOS, T. TWOMEY, R.J. BEHM und D.M. KOLB: *An in-situ STM study of potential-induced changes in the surface topography of Au(100) electrodes*. J. Electroanal. Chem., 290:21, 1990.
- [73] F. GOLKS, Y. GRÄCENDER, J. STETTNER, K. KRUG, J. ZEGENHAGEN und O.M. MAGNUSSEN: *In situ surface x-ray diffraction studies of homoepitaxial growth on Cu(001) from aqueous acidic electrolyte*. Surface Science, 631:112, 2015.
- [74] M. AL-SHAKRAN, L.A. KIBLER und T. JACOB: *Homoepitaxial electrodeposition on reconstructed and unreconstructed Au(100): An in-situ STM study*. Surf. Sci., 631:130, 2014.
- [75] H. KIESSIG: *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*. Ann. Phys., 402:769, 1931.
- [76] M.J.N. POURBAIX, J.V. MUYLDER und N. DE ZOUBOV: *Electrochemical properties of the platinum metals*. Platinum Met. Rev., 3:47, 1959.
- [77] D.A.J. RAND und R. WOODS: *A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry*. J. Electroanal. Chem., 35:209, 1972.
- [78] F.G. WILL: *Hydrogen Adsorption on Platinum Single Crystal Electrodes I. Isotherms and Heats of Adsorption*. J. Electrochem. Soc., 112:451, 1965.
- [79] S. GILMAN: *Modification of the surface area of platinum electrodes by the application of single pulses*. J. Electroanal. Chem., 9:276, 1965.
- [80] K.J. VETTER und J.W. SCHULTZE: *The kinetics of the electrochemical formation and reduction of monomolecular oxide layers on platinum in 0.5 M H₂SO₄: Part II. Galvanostatic pulse measurements and the model of oxide growth*. J. Electroanal. Chem., 34:141, 1972.
- [81] H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY, K. TELLEFSEN und B. BARNETT: *Stochastically-gated surface processes involving anions in oxidation of Au: time-resolution of processes down to 0.25% coverages and 50 μs time-scales*. Electrochim. Acta, 34(8):1045, 1989.

- [82] J. CLAVILIER, R. FAURE, G. GUINET und R. DURAND: *Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the 111 and 110 planes.* J. Electroanal. Chem., 107:205, 1980.
- [83] D. ABERDAM, R. DURAND, R. FAURE und F. EL-OMAR: *Structural changes of a Pt(111) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions: A coupled voltammetry, LEED and AES study.* Surf. Sci., 171:303, 1986.
- [84] F.T. WAGNER und P.T. ROSS: *LEED spot profile analysis of the structure of electrochemically treated Pt(100) and Pt(111) surfaces.* Surf. Sci., 160:305, 1985.
- [85] K. ITAYA, S. SUGAWARA, K. SASHIKATA und N. FURUYA: *In situ scanning tunneling microscopy of platinum (111) surface with the observation of monatomic steps.* J. Vac. Sci. Technol., A, 8:515, 1990.
- [86] K. SASHIKATA, N. FURUYA und K. ITAYA: *In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of single-crystal surfaces of Pt(111), Rh(111), and Pd(111) in aqueous sulfuric acid solution.* J. Vac. Sci. Technol., B, 9:457, 1991.
- [87] N. FURUYA und M. SHIBATA: *Structural changes at various Pt single crystal surfaces with potential cycles in acidic and alkaline solutions.* J. Electroanal. Chem., 467:85, 1999.
- [88] H. YOU und Z. NAGY: *Oxidation-reduction-induced roughening of platinum (111) surface.* Physica B, 198:187, 1994.
- [89] H. YOU, D.J. ZURAWSKI, Z. NAGY und R.M. YONCO: *In-situ x-ray reflectivity study of incipient oxidation of Pt(111) surface in electrolyte solutions.* J. Chem. Phys., 100:4699, 1994.
- [90] I.M. TIDSWELL, N.M. MARKOVIC und P.N. ROSS: *Potential dependent surface structure of the Pt(1 1 1) electrolyte interface.* J. Electroanal. Chem., 376:119, 1994.
- [91] B. POELSEMA, R. KUNKEL, L.K. VERHEIJ und G. COMSA: *Mechanisms for annealing of ion-bombardment-induced defects on Pt(111).* Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 41:11609, 1990.
- [92] T. MICHELY und G. COMSA: *Generation and nucleation of adatoms during ion bombardment of Pt(111).* Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 44:8411, 1991.
- [93] M. BOTT, M. HOHAGE, M. MORGENSTERN, T. MICHELY und G. COMSA: *New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms.* Phys. Rev. Lett., 76:1304, 1996.
- [94] J. KRUG: *On the Shape of Wedding Cakes.* J. Stat. Phys., 87:505, 1997.

- [95] K. KYUNO, A. GÖLZHÄUSER und G. EHRLICH: *Growth and the diffusion of platinum atoms and dimers on Pt(111)*. Surf. Sci., 397:191, 1998.
- [96] M. KALFF, P. SMILAUER, G. COMSA und T. MICHELY: *No coarsening in Pt(111) homo-epitaxy*. Surf. Sci., 426:L447, 1999.
- [97] M. KALFF, G. COMSA und T. MICHELY: *Temperature dependent morphological Evolution of Pt(111) by ion erosion: destabilization, phase coexistence and coarsening*. Surf. Sci., 486:103, 2001.
- [98] E.P. MÜNGER, V. CHIRITA, L. HULTMAN und J.E. GREENE: *Adatom/vacancy interactions and interlayer mass transport in small two-dimensional Pt clusters on Pt(111)*. Surf. Sci., 539:L567, 2003.
- [99] A.M. GÓMEZ-MARÍN, R. RIZO und J.M. FELIU: *Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview*. Catal. Sci. Technol., 4:1685, 2014.
- [100] K. NAGASAWA, S. TAKAO, K. HIGASHI, S.-I. NAGAMATSU, G. SAMJESKÉ, Y. IMAIZUMI, O. SEKIZAWA, T. YAMAMOTO, T. URUGA und Y. IWASAWA: *Performance and durability of Pt/C cathode catalysts with different kinds of carbons for polymer electrolyte fuel cells characterized by electrochemical and in situ XAFS techniques*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16:10075, 2014.
- [101] S.G. RINALDO, W. LEE, J. STUMPER und M. EIKERLING: *Mechanistic Principles of Platinum Oxide Formation and Reduction*. Electrocatalysis, 5(3):262, 2014.
- [102] L. XING, M.A. HOSSAIN, M. TIAN, D. BEAUCHEMIN, K.T. ADJEMIAN und G. JERKIEWICZ: *Platinum Electro-dissolution in Acidic Media upon Potential Cycling*. Electrocatalysis, 5:96, 2014.
- [103] S. CHEREVKO, A.R. ZERADJANIN, G.P. KEELEY und K.J.J. MAYRHOFER: *A Comparative Study on Gold and Platinum Dissolution in Acidic and Alkaline Media*. J. Electrochem. Soc., 161:H822, 2014.
- [104] Y. TAKAGI, H. WANG, Y. UEMURA, E. IKENAGA, O. SEKIZAWA, T. URUGA, H. OHASHI, Y. SENBA, H. YUMOTO, H. YAMAZAKI, S. GOTO, M. TADA, Y. IWASAWA und T. YOKOYAMA: *In situ study of an oxidation reaction on a Pt/C electrode by ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 105:131602, 2014.
- [105] E.L. REDMOND, B.P. SETZLER, F.M. ALAMGIR und T.F. FULLER: *Elucidating the oxide growth mechanism on platinum at the cathode in PEM fuel cells*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16:5301, 2014.

- [106] D. FANTAUZZI, J.E. MUELLER, L. SABO, A.C.T. VAN DUIN und T. JACOB: *Surface Buckling and Subsurface Oxygen: Atomistic Insights into the Surface Oxidation of Pt(111)*. ChemPhysChem, 16:2797, 2015.
- [107] S. CHEREVKO, G.P. KEELEY, S. GEIGER, A.R. ZERADJANIN, N. HODNIK, N. KULYK und K.J.J. MAYRHOFER: *Dissolution of Platinum in the Operational Range of Fuel Cells*. ChemElectroChem, 2:1471, 2015.
- [108] M.J. ESLAMIBIDGOLI und M.H. EIKERLING: *Electrochemical Formation of Reactive Oxygen Species at Pt(111) - A Density Functional Theory Study*. ACS Catal., 5:6090, 2015.
- [109] K. SASAKI, N. MARINKOVIC, H.S. ISAACS und R.R. ADZIC: *Synchrotron-Based in Situ Characterization of Carbon-Supported Platinum and Platinum Monolayer Electrocatalysts*. ACS Catal., 6(1):69, 2016.
- [110] M.J. ESLAMIBIDGOLI und M.H. EIKERLING: *Atomistic Mechanism of Pt Extraction at Oxidized Surfaces: Insights from DFT*. Electrocatalysis, 7:345, 2016.
- [111] T. KONDO, T. MASUDA, N. AOKI und K. UOSAKI: *Potential-Dependent Structures and Potential-Induced Structure Changes at Pt(111) Single-Crystal Electrode/Sulfuric and Perchloric Acid Interfaces in the Potential Region between Hydrogen Underpotential Deposition and Surface Oxide Formation by In Situ Surface X-ray Scattering*. J. Phys. Chem. C, 120:16118, 2016.
- [112] Y. LIU, A. BARBOUR, V. KOMANICKY und H. YOU: *X-ray Crystal Truncation Rod Studies of Surface Oxidation and Reduction on Pt(111)*. J. Phys. Chem. C, 120:16174, 2016.
- [113] Z. WANG, E. TADA und A. NISHIKATA: *Cathodic Platinum Dissolution Studied Using a Channel Flow Double Electrode*. J. Electrochem. Soc., 163:F421, 2016.
- [114] S. CHEREVKO, N. KULYK und K.J.J. MAYRHOFER: *Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum*. Nano Energy, 29:275, 2016.
- [115] Y-F. HUANG, P.J. KOOYMAN und M.T.M. KOPER: *Intermediate stages of electrochemical oxidation of single-crystalline platinum revealed by in situ Raman spectroscopy*. Nat. Commun., 7:12440, 2016.
- [116] C. KUNZ: *Synchrotron radiation: third generation sources*. J. Phys.: Condens. Matter, 13:7499, 2001.
- [117] A.M. GÓMEZ-MARÍN, J. CLAVILIER und J.M. FELIU: *Sequential Pt(111) oxide formation in perchloric acid: An electrochemical study of surface species inter-conversion*. J. Electroanal. Chem., 688:360, 2013.

- [118] J. CLAVILIER: *The role of anion on the electrochemical behaviour of a 111 platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region.* J. Electroanal. Chem., 107:211–216, 1980.
- [119] J. DRNEC, M. RUGE, F. REIKOWSKI, B. RAHN, F. CARLÀ, R. FELICI, J. STETTNER, O.M. MAGNUSSEN und D.A. HARRINGTON: *Initial stages of Pt(111) electrooxidation: dynamic and structural studies by surface X-ray diffraction.* Electrochim. Acta, 224:220, 2017.
- [120] D.M. KOLB: *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces.* Prog. Surf. Sci., 51(2):109, 1996.
- [121] N.M. MARKOVIĆ und P.N. ROSS: *Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts.* Surf. Sci. Rep., 45(4-6):117, 2002.
- [122] V. CLIMENT und J.M. FELIU: *Thirty years of platinum single crystal electrochemistry.* J. Solid State Electrochem., 15:1297–1315, 2011.
- [123] A.M. GÓMEZ-MARÍN und J.M. FELIU: *Pt(111) surface disorder kinetics in perchloric acid solutions and the influence of specific anion adsorption.* Electrochim. Acta, 82:558, 2012.
- [124] N.P. SUBRAMANIAN, T.A. GRESZLER, J. ZHANG, W. GU und R. MAKHARIA: *Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics.* J. Electrochem. Soc., 159(5):B531, 2012.
- [125] Y. SUGAWARA, T. OKAYASU, A.P. YADAV, A. NISHIKATA und T. TSURU: *Dissolution Mechanism of Platinum in Sulfuric Acid Solution.* J. Electrochem. Soc., 159(11):F779, 2012.
- [126] Y. LIU, M. MATHIAS und J. ZHANG: *Measurement of Platinum Oxide Coverage in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell.* Electrochem. Solid-State Lett., 13:B1, 2010.
- [127] J. ZHANG, K. SASAKI, E. SUTTER und R.R. ADZIC: *Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters.* Science, 315(January):10, 2007.
- [128] A.P. YADAV, A. NISHIKATA und T. TSURU: *Channel-Flow Double-Electrode Study on the Dissolution and Deposition Potentials of Platinum under Potential Cycles.* J. Electrochem. Soc., 156(8):C253, 2009.
- [129] B.R. SHRESTHA, A.P. YADAV, A. NISHIKATA und T. TSURU: *Application of channel flow double electrode to the study on platinum dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution.* Electrochim. Acta, 56(27):9714, 2011.
- [130] M. MATSUMOTO, T. MIYAZAKI und H. IMAI: *Oxygen-enhanced dissolution of platinum in acidic electrochemical environments.* J. Phys. Chem. C, 115:11163, 2011.

- [131] A.A. TOPALOV, I. KATSOUNAROS, M. AUINGER, S. CHEREVKO, J.C. MEIER, S.O. KLEMM und K.J.J. MAYRHOFER: *Dissolution of platinum: Limits for the deployment of electrochemical energy conversion?* Angew. Chemie Int. Ed., 51(50):12613, 2012.
- [132] M.A.H. LANYON und B.M.W. TRAPNELL: *The Interaction of Oxygen with Clean Metal Surfaces*. Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci., 227(1170):387, 1955.
- [133] S. GILMAN: *The anodic film on Platinum Electrodes*. In: Bard, A.J. (Herausgeber): *Electroanal. Chem. vol. 2*, Seite 112. Marcel-Dekker, NY, 1967.
- [134] B.E. CONWAY: *Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process*. Prog. Surf. Sci., 49(4):331, 1995.
- [135] B.E. CONWAY und G. JERKIEWICZ: *Surface orientation dependence of oxide film growth at platinum single crystals*. J. Electroanal. Chem., 339(1-2):123, 1992.
- [136] Z. NAGY und H. YOU: *Applications of surface X-ray scattering to electrochemistry problems*. Electrochim. Acta, 47:3037, 2002.
- [137] P.G. ALLEN, S.D. CONRADSON, M.S. WILSON, S. GOTTESFELD, I.D. RAISTRICK, J. VALERIO und M. LOVATO: *Direct observation of surface oxide formation and reduction on platinum clusters by time-resolved X-ray absorption spectroscopy*. J. Electroanal. Chem., 384(1-2):99, 1995.
- [138] H. IMAI, K. IZUMI, M. MATSUMOTO, Y. KUBO, K. KATO und Y. IMAI: *In Situ and Real-Time Monitoring of Oxide Growth in a Few Monolayers at Surfaces of Platinum Nanoparticles in Aqueous Media In Situ and Real-Time Monitoring of Oxide Growth in a Few Monolayers at Surfaces of Platinum Nanoparticles in Aqueous*. J. Am. Chem. Soc., 131(7):6293, 2009.
- [139] D. FRIEBEL, D.J. MILLER, C.P. O'GRADY, T. ANNIYEV, J. BARGAR, U. BERGMANN, H. OGASAWARA, K.T. WIKFELDT, L.G.M. PETERSSON und A. NILSSON: *In situ X-ray probing reveals fingerprints of surface platinum oxide*. Phys. Chem. Chem. Phys., 13(1):262, 2011.
- [140] A. KONGKANAND und J.M. ZIEGELBAUER: *Surface Platinum Electrooxidation in the Presence of Oxygen*. J. Phys. Chem. C, 116:3684, 2012.
- [141] E. VLIEG: *Surface and Interface Science, Volume 1: Concepts and Methods*, Band 1, Kapitel X-Ray Diffraction from Surfaces and Interfaces. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

- [142] J. DRNEC, T. ZHOU, S. PINTEA, W. ONDERWAATER, E. VLIEG, G. RENAUD und R. FELICI: *Integration techniques for surface X-ray diffraction data obtained with a two-dimensional detector*. J. Appl. Crystallogr., 47:365, 2014.
- [143] A. BJÖRLING, E. HERRERO und J.M. FELIU: *Electrochemical Oxidation of Pt(111) Vicinal Surfaces: Effects of Surface Structure and Specific Anion Adsorption*. J. Phys. Chem. C, 115:15509, 2011.
- [144] M.E. VAN DER GEEST, N.J. DANGERFIELD und D.A. HARRINGTON: *An ac voltammetry study of Pt oxide growth*. J. Electroanal. Chem., 420(1-2):89, 1997.
- [145] D.A. HARRINGTON: *Simulation of anodic Pt oxide growth*. J. Electroanal. Chem., 420(i):101, 1997.
- [146] J. CLAVILIER, A. RODES, K. EL ACHI und M.A. ZAMAKHCHARI: *Electrochemistry at platinum single crystal surfaces in acidic media : hydrogen and oxygen adsorption*. J. Chim. Phys., 88(7-8):1291, 1991.
- [147] A.S. BONDARENKO, I.E.L. STEPHENS, H.A. HANSEN, F.J. PEREZ-ALONSO, V. TRIPKOVIC, T.P. JOHANSSON, J. ROSSMEISL, J.K. NØRSKOV und I. CHORKENDORFF: *The Pt(111)/electrolyte interface under oxygen reduction reaction conditions: An electrochemical impedance spectroscopy study*. Langmuir, 27(5):2058, 2011.
- [148] N.M. MARKOVIĆ, T.J. SCHMIDT, B.N. GRGUR, H.A. GASTEIGER, R.J. BEHM und P.N. ROSS: *Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt (111) - Liquid Interface: Hydrogen Adsorption , Oxide Formation , and CO Oxidation*. J. Phys. Chem. B, 103(111):8568, 1999.
- [149] Z. GU und P.B. BALBUENA: *Absorption of Atomic Oxygen into Subsurfaces of Pt(100) and Pt(111): Density Functional Theory Study*. J. Phys. Chem. C, 111(100):9877, 2007.
- [150] R. CALLEJAS-TOVAR, W. LIAO, J.M. MARTINEZ DE LA HOZ und P.B. BALBUENA: *Molecular Dynamics Simulations of Surface Oxidation on Pt(111) and Pt/PtCo/Pt 3 Co(111)*. J. Phys. Chem. C, 115(10):4104, 2011.
- [151] E.F. HOLBY, J. GREELEY und D. MORGAN: *Thermodynamics and hysteresis of oxide formation and removal on platinum (111) surfaces*. J. Phys. Chem. C, 116(18):9942, 2012.
- [152] J.M. HAWKINS, J.F. WEAVER und A. ASTHAGIRI: *Density functional theory study of the initial oxidation of the Pt(111) surface*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 79:125434, 2009.

- [153] N. SERIANI, Z. JIN, W. POMPE und L. COLOMBI CIACCHI: *Density functional theory study of platinum oxides: From infinite crystals to nanoscopic particles*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 76(15):155421, 2007.
- [154] H. TANG, A. VAN DER VEN und B.L. TROUT: *Phase diagram of oxygen adsorbed on platinum (111) by first-principles investigation*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 70(4):045420, 2004.
- [155] R. FELICI, M. PEDIO, F. BORGATTI, S. IANNOTTA, M. CAPOZI, G. CIULLO und A. STIERLE: *X-ray-diffraction characterization of Pt(111) surface nanopatterning induced by C60 adsorption*. Nat. Mater., 4:688, 2005.
- [156] J. DRNEC, D. BIZZOTTO, F. CARLÀ, R. FIALA, A. SODE, O. BALMES, B. DETLEFS, T. DUFRANE und R. FELICI: *An in-situ X-ray diffraction study on the electrochemical formation of PtZn alloys on Pt(111) single crystal electrode*. Appl. Surf. Sci., 354:443, 2015.
- [157] C.A. LUCAS, N.M. MARKOVIĆ und P.N. ROSS: *The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation*. Surf. Sci., 425:L381–L386, 1999.
- [158] O. BJÖRNEHOLM, M.H. HANSEN, A. HODGSON, L.-M. LIU, D.T. LIMMER, A. MICHAELIDES, P. PEDEVILLA, J. ROSSMEISL, H. SHEN, G. TOCCI, E. TYRODE, M.-M. WALZ, J. WERNER und H. BLUHM: *Water at Interfaces*. Chem. Rev., 116:7698, 2016.
- [159] S.P. DEVARAJAN, J.A. HINOJOSA JR. und J.F. WEAVER: *STM study of high-coverage structures of atomic oxygen on Pt(1 1 1): $p(2 \times 1)$ and Pt oxide chain structures*. Surf. Sci., 602:3116, 2008.
- [160] C. ELLINGER, A. STIERLE, I.K. ROBINSON, A. NEFEDOV und H. DOSCH: *Atmospheric pressure oxidation of Pt(111)*. J. Phys. Condens. Matter, 20(18):184013, 2008.
- [161] M. RUGE, J. DRNEC, B. RAHN, F. REIKOWSKI, D.A. HARRINGTON, F. CARLÀ, R. FELICI, J. STETTNER und O.M. MAGNUSSEN: *Structural Reorganisation of Pt(111) Electrodes by Electrochemical Oxidation and Reduction*. J. Am. Chem. Soc., 139:4532, 2017.
- [162] S. SUGAWARA und K. ITAYA: *In situ scanning tunnelling microscopy of a platinum 111 surface in aqueous sulphuric acid solution*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85:1351, 1989.
- [163] N. KIMIZUKA, T. ABE und K. ITAYA: *Slow Surface Diffusion of Pt Atoms on Pt(111)*. Denki Kagaku, 61:796, 1993.
- [164] A. RODES, K. EL ACHI, M.A. ZAMAKHCHARI und J. CLAVILIER: *Hydrogen probing of step and terrace sites on Pt(S)-[$n(111) \times (100)$]*. J. Electroanal. Chem., 284:245, 1990.

- [165] A. BERNÁ, V. CLIMENT und J.M. FELIU: *New understanding of the nature of OH adsorption on Pt(1 1 1) electrodes*. *Electrochem. Commun.*, 9:2789, 2007.
- [166] M.T.M. KOPER und J.J. LUKKIEN: *Modeling the butterfly: the voltammetry of ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° and p(2 × 2) overlayers on (111) electrodes*. *J. Electroanal. Chem.*, 485:161, 2000.
- [167] M. WAKISAKA, S. ASIZAWA, H. UCHIDA und M. WATANABE: *In situ STM observation of morphological changes of the Pt(111) electrode surface during potential cycling in 10 mM HF solution*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:4184, 2010.
- [168] K. KYUNO und G. EHRLICH: *Step-Edge Barriers on Pt(111): An Atomistic View*. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5592, 1998.
- [169] J. JACOBSEN, K.W. JACOBSEN und J.K. NØRSKOV: *Island shapes in homoepitaxial growth of Pt(111)*. *Surf. Sci.*, 359:37, 1996.
- [170] V. KOMANICKY, K.C. CHANG, A. MENZEL, N.M. MARKOVIC, H. YOU, X. WANG und D. MYERS: *Stability and Dissolution of Platinum Surfaces in Perchloric Acid*. *J. Electrochem. Soc.*, 153:B446, 2006.
- [171] J. BANDLOW, P. KAGHAZCHI, T. JACOB, C. PAPP, B. TRÄNKENSCHUH, R. STREBER, M.P.A. LORENZ, T. FUHRMANN, R. DENECKE und H.-P. STEINRÜCK: *Oxidation of stepped Pt(111) studied by x-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory*. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 83:174107, 2011.
- [172] S. ESCH, M. BREEMAN, M. MORGENSTERN, T. MICHELY und G. COMSA: *Nucleation and morphology of homoepitaxial Pt(111)-films grown with ion beam assisted deposition*. *Surf. Sci.*, 365:187, 1996.
- [173] T. MICHELY, M. HOHAGE, M. BOTT und G. COMSA: *Inversion of Growth Speed Anisotropy in Two Dimensions*. *Phys. Rev. Lett.*, 70:3943, 1993.
- [174] TH. LÖFFLER und H. BALTRUSCHAT: *Temperature dependent formation of multiple adsorption states from ethene at polycrystalline Pt and Pt(111) electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry*. *J. Electroanal. Chem.*, 554-555:333, 2003.
- [175] A. BJÖRLING und J.M. FELIU: *Electrochemical surface reordering of Pt(111): A quantification of the place-exchange process*. *J. Electroanal. Chem.*, 662:17, 2011.
- [176] M. GIESEN: *Step and island dynamics at solid/vacuum and solid/liquid interfaces*. *Prog. Surf. Sci.*, 68:1–154, 2001.

- [177] M. GIESEN, G. BELTRAMO, S. DIELUWEIT, J. MÜLLER, H. IBACH und W. SCHMICKLER: *The thermodynamics of electrochemical annealing*. Surf. Sci., 595:127, 2005.
- [178] Y.C. YANG und O.M. MAGNUSSEN: *Quantitative studies of adsorbate dynamics at noble metal electrodes by in-situ Video-STM*. Phys. Chem. Chem. Phys., 15:12480, 2013.
- [179] D.V. HEYD und D.A. HARRINGTON: *Platinum oxide growth kinetics for cyclic voltammetry*. J. Electroanal. Chem., 335:19, 1992.
- [180] F.T. WAGNER und P.T. ROSS: *Long-range structural effects in the anomalous voltammetry on ultra-high vacuum prepared Pt (111)*. J. Electroanal. Chem., 250:301, 1988.
- [181] E. VLIEG: *Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer*. J. Appl. Crystallogr., 30:532, 1997.
- [182] J.G. WANG, W.X. LI, M. BORG, J. GUSTAFSON, A. MIKKELSEN, T.M. PEDERSEN, E. LUNDGREN, J. WEISSENRIEDER, J. KLIKOVITS, M. SCHMID, B. HAMMER und J. N. ANDERSEN: *One-Dimensional PtO₂ at Pt Steps: Formation and Reaction with CO*. Phys. Rev. Lett., 95:256102, 2005.

Wissenschaftliche Beiträge

Veröffentlichungen

Unraveling the Correlation between Electrochemical Oxidation of Pt(111) and Nanoscale Island Formation: An in situ Surface X-ray Scattering Study

Martin Ruge, Jakub Drnec, Björn Rahn, Finn Reikowski, David A. Harrington, Francesco Carlà, Roberto Felici, Jochim Stettner, Olaf M. Magnussen
einzureichen

Structural Reorganisation of Pt(111) Electrodes by Electrochemical Oxidation and Reduction

Martin Ruge, Jakub Drnec, Björn Rahn, Finn Reikowski, David A. Harrington, Francesco Carlà, Roberto Felici, Jochim Stettner, Olaf M. Magnussen
zur Veröffentlichung angenommen in Journal of the American Chemical Society

Initial Stages of Pt(111) Electrooxidation: Dynamic and Structural Studies by Surface X-ray Diffraction

Jakub Drnec, Martin Ruge, Finn Reikowski, Björn Rahn, Francesco Carlà, Roberto Felici, Jochim Stettner, Olaf M. Magnussen, David A. Harrington
Electrochimica Acta 224, 220 (2017)

In Situ Surface X-ray Diffraction Study of Ultrathin Epitaxial Co Films on Au(111) in Alkaline Solution

Finn Reikowski, Fouad Maroun, Nan Di, Philippe Allongue, Martin Ruge, Jochim Stettner, Olaf M. Magnussen
Electrochimica Acta 197, 273 (2016)

In Operando GISAXS Studies of Mound Coarsening in Electrochemical Homoepitaxy

Martin Ruge, Frederik Golks, Jörg Zegenhagen, Olaf M. Magnussen, Jochim Stettner
Physical Review Letters 112, 055503 (2014)

Präsentationen

***In Situ X-ray Scattering studies of Pt(111) Electrochemical Oxidation* (Poster)**

13th International Fischer Symposium -
a Meeting on Nanoscale Electrochemistry
Lübeck (DE), Juni 2015

***In Operando GISAXS Studies of Reactive Processes at Electrochemical Interfaces* (Poster)**

Gordon Research Conference on Electrodeposition -
Electrochemical Materials Synthesis and Applications
Biddeford (ME, USA), Juli 2014

***Time-resolved in-situ GISAXS Studies of the Mesoscopic Roughness During Homoepitaxial Electrodeposition on Au(001)* (Poster)**

GISAXS 2013
Hamburg (DE), Oktober 2013

***In Situ GISAXS Studies of Kinetic Roughness Evolution During Homoepitaxial Electrochemical Growth on Au(001)* (Poster)**

Gordon Research Conference on Electrodeposition -
Electrochemical Materials Synthesis and Applications
Biddeford (ME, USA), Juli 2012

***In Situ GISAXS Studies of Kinetic Roughness Evolution During Homoepitaxial Electrochemical Growth on Au(001)* (Poster)**

12th International Fischer Symposium -
Frontiers in Nanoelectrochemistry
Lübeck (DE), Juni 2012

***In Situ GISAXS Studies of Kinetic Roughness Evolution During Homoepitaxial Electrochemical Growth on Au(001)* (Poster)**

Hasylab User Meeting
Hamburg (DE), Januar 2012

Martin Christian Ruge

Persönliche Daten

Geburtstag: 14.02.1979
Geburtsort: Kiel
Nationalität: Deutsch
Familienstand: Verheiratet
Kinder: Elisa Marie *21.09.2007
Dilara Sophie *16.05.2000

Ausbildung

01/2012 - laufend: **Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

In situ Untersuchungen reaktiver Prozesse an
Metalloberflächen in elektrochemischer
Umgebung mittels Oberflächenröntgenstreuung

03/1999 - 01/2012: **Diplom-Studium**
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Homoepitaktisches Wachstum auf Au(001)-Elektroden:
In-situ Charakterisierungen mittels
oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung

Abschluss: Diplom Physiker
Abschlussnote: sehr gut - mit Auszeichnung

Schulbildung

01/1990 - 07/1998: Herderschule Rendsburg
08/1989 - 01/1990: Jungmannschule Eckernförde
08/1985 - 07/1989: Grundschule Emkendorf

Danksagung

Prof. Dr. Olaf Magnussen muss ich dafür danken, dass er es mir ermöglicht hat, an diesem spannenden Thema zu arbeiten. Ich möchte ihm aber auch dafür danken, dass mir seine Tür immer offen stand, dass er stets hilfsbereit und hilfreich war. Seine Ruhe und Geduld beim Füllen kleinerer Wissenslücken und seine Fähigkeit komplexe Fragestellung mit wenigen Worten oder noch weniger Strichen zu beantworten, hat mir während der letzten Jahre einen unschätzbaren Dienst erwiesen.

Desweiteren möchte ich mich bei allen bedanken, mit denen ich in den letzten Jahren zusammengearbeitet habe, die mich mehr oder minder unterstützt haben oder einfach nur da waren. Im Einzelnen bedanke ich mich bei:

- Dr. Jochim Stettner für die intensive, nahezu aufopfernde Betreuung während meines ganzen Studiums in der AG Magnussen. Sein Einsatz und seine Liebe zum Detail sind unerreichbar.
- Dr. Jakub Drnec und Prof. Dr. David A. Harrington für die fruchtbare Zusammenarbeit der vergangenen Jahre.
- dem wissenschaftlichen und technischen Personal der ID03 Beamline an der ESRF. Insbesondere danke ich Dr. Francesco Carlà, Helena Isern und Thomas Dufrane.
- Björn Rahn für die Durchführung der STM Messungen, für die Aufbereitung der STM Daten und für seine Unterstützung während der Messzeit.
- Dr. Bridget Murphy, die über einen unerschöpflichen Erfahrungsschatz im Bereich der Röntgenstreuung verfügt, der mir ein ums andere Mal nützlich war.
- Dr. Christoph Lemke, dem Korrekturlaser. Die Ausführungen, die sich auf den vorgängigen Seiten finden, hätten ohne sein Zutun eine wahrlich andere Konsistenz.
- der ehemaligen Bürobesetzung Dr. Annika Elsen sowie Dr. Sonja Lemke, der jetzigen Besetzung Nicolai Krekieleh, Finn Reikowski sowie Talina Rusch und der zeitweiligen Belagerung Sven Festersen. Manchmal war es zu heiß, manchmal zu kalt, aber es herrschte immer ein tolles Arbeitsklima und eine Menge Spaß hatten wir auch.
- Monika Seeger für ihre Hilfe in administrativen Fragen. Ihre organisatorischen Fähigkeiten, aber auch ihre Freundlichkeit und ihr Frohsinn erleichtert uns allen die Arbeit.
- allen bisher nicht genannten und allen ehemaligen Mitgliedern der AG Magnussen danke ich für die tolle Zeit und die Unterstützung im Kleinen.
- meiner Frau Tina sowie meinen Mädchen Dilara und Elisa. Ihr seid mir die Liebsten!

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Dissertation, abgesehen von der Beratung durch meine Betreuer Prof. Dr. O. M. Magnussen und Dr. J. Stettner, selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis entstanden. Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder als Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht worden. Meine den Veröffentlichungen und Manuskripten zugrunde liegenden Beiträge sind im Folgenden genauer aufgeschlüsselt:

Physical Review Letters 112, 055503 (2014), Kapitel 5.1: Hauptteile der Vorbereitung und Planung der Messzeit sowie maßgebliche Beteiligung an der experimentellen Durchführung. Durchführung der Auswertung. Anfertigung der Grafiken. Maßgebliche Beteiligung bei der Verfassung des Manuskriptes. Maßgebliche Beteiligung an Interpretation der Auswertungen und Diskussion der Publikation.

Electrochimica Acta 224, 220 (2017), Kapitel 6.1: Hauptteile der Vorbereitung und Planung der Messzeit sowie maßgebliche Beteiligung an der experimentellen Durchführung. Modellierung der Gitterabbruchstäbe. Anfertigung eines Teils der Abbildungen. Maßgebliche Beteiligung bei der Verfassung des Manuskriptes. Maßgebliche Beteiligung an Interpretation der Auswertungen und Diskussion der Publikation.

Manuskript zur Publikation bei Journal of the American Chemical Society angenommen, Kapitel 6.2: Hauptteile der Vorbereitung und Planung der Messzeit sowie maßgebliche Beteiligung an der experimentellen Durchführung der Röntgenmessungen. Durchführung der Auswertung. Anfertigung der Grafiken. Maßgebliche Beteiligung bei der Verfassung des Manuskriptes. Maßgebliche Beteiligung an Interpretation der Auswertungen und Diskussion des Manuskriptes.

Manuskript (einzureichen), Kapitel 6.3: Hauptteile der Vorbereitung und Planung der Messzeit sowie maßgebliche Beteiligung an der experimentellen Durchführung. Durchführung der Auswertung. Anfertigung der Grafiken. Maßgebliche Beteiligung bei der Verfassung des Manuskriptes. Maßgebliche Beteiligung an Interpretation der Auswertungen und Diskussion des Manuskriptes.

Die in Kapitel 5.1 gezeigten Daten, waren bereits Bestandteil meiner Diplomarbeit "Homoepitaktisches Wachstum auf Au(001)-Elektroden: In-situ Charakterisierungen mittels oberflächenempfindlicher Röntgenstreuung", der Großteil der Auswertung und Interpretation sowie das Verfassen der Publikation fand aber erst im Rahmen meiner Dissertation statt.

Ich versichere, dass ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe. Mir ist bewusst, dass Zuwiderhandlungen gegen diese Erklärung den Ausschluss von der Prüfung zur Folge haben können.

Kiel, den _____

Martin Ruge