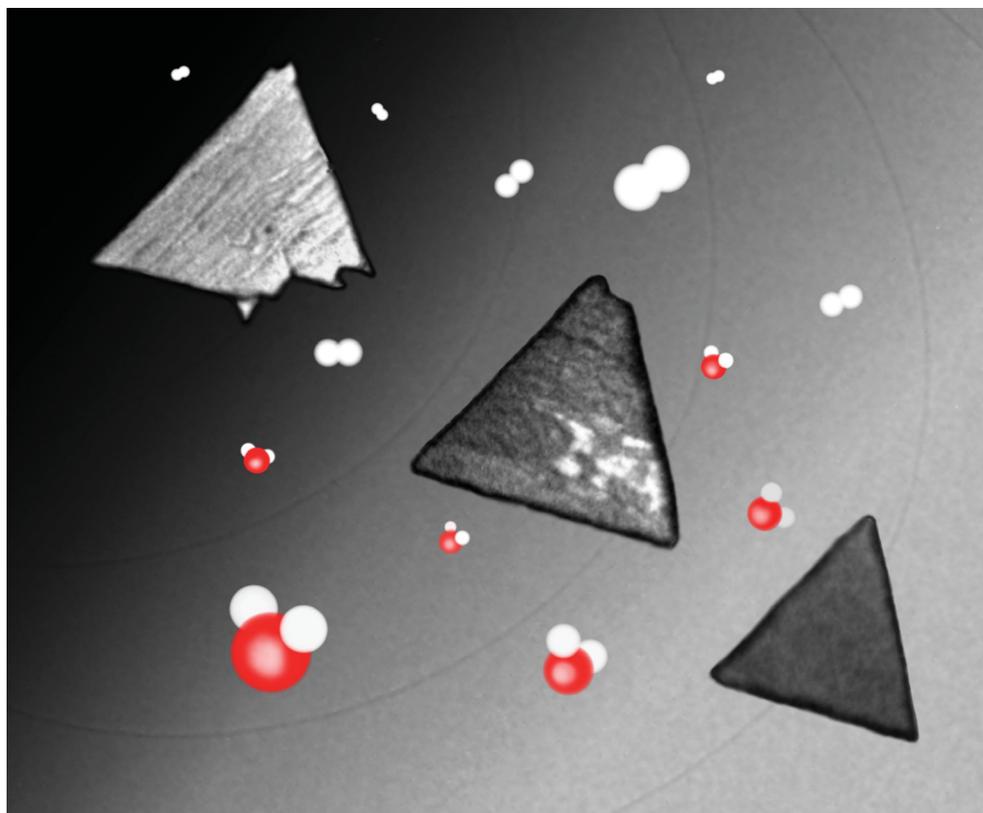

In situ-Studien zu Wachstum und Struktur seltenerdoxidbasierter inverser Modellkatalysatoren

Jan Höcker



Dissertation

In situ-Studien zu Wachstum und Struktur seltenerdoxidbasierter inverser Modellkatalysatoren

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
– Dr. rer. nat. –
dem Promotionsausschuss
des Fachbereichs Physik/Elektrotechnik
der Universität Bremen
vorgelegt von

Jan Höcker

Erstgutachter: Prof. Dr. Jens Falta
Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Eingereicht am: 29.01.2016
Tag des Kolloquiums: 16.03.2016

Abstract

Rare earth oxides in combination with transition metals are under intense investigation due to their versatile catalytic properties. Even though especially ceria is already successfully used in today's catalytic converters, many fundamental aspects of their active role in catalytic processes are still unclear. Using well-defined metal-on-oxide and so-called inverse oxide-on-metal model catalysts is a widely accepted approach to gain insights into the active nature of rare earth oxides.

Whereas the preparation of (111) oriented rare earth oxide inverse model catalysts are quite standard today, the synthesis of inverse model catalysts with different orientations, which are suspected to be different in activity and selectivity in chemical reactions [1, 2], on well established transition metal surfaces is still challenging. Enabled by time-resolved low-energy electron microscopy the reactive growth of the rare earth oxides of cerium and terbium on Cu(111) as well as the growth of ceria on Ru(0001) are investigated. Both oxides grow on the Cu(111) surface in a Volmer-Weber growth mode but in two different orientations: ceria islands exhibit (100) and (111) oriented surfaces, terbium islands grow in (112) and (111) orientation. It is demonstrated that growth of CeO₂(100) on Cu(111) depends on the Ce/O ratio on the substrate surface, permitting the exclusive growth of CeO₂(100) in the low Ce/O regime and exclusive growth of CeO₂(111) in the high regime. In case of terbium a favorable lattice matching enabled by a coincidence of the TbO_x(112) unit cell with the Cu(111) unit cell was supposed to facilitate formation of the high-index surface. In addition, the emergence of CeO₂(100) on Ru(0001) is presented, which is also attributed to the local oxygen chemical potential. These findings illustrate that it is possible to manipulate the orientation of rare earth oxide surfaces, which can be applied to synthesize new kinds of model catalysts.

The reactivity and selectivity of ceria not only depends on the orientation of the ceria surface but also on the presence of oxygen vacancies [3]. Thus stable phases and phase transitions from CeO₂ to Ce₂O₃ are of special interest to understand ceria's catalytic properties. Observing structural changes during hydrogen reduction of ceria grown on ruthenium in real-time using low-energy electron microscopy and micro electron diffraction as well as micro x-ray absorption spectroscopy reveal the formation of ordered oxygen vacancies. Moreover three stable phases, which coexist for intermediate oxidation states, demonstrate a spatially varying stoichiometry of the ceria surface during reduction. These results shed new light on the changes of structure in chemical reactions, which have to be considered in view of structure-function relationship.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Messmethoden	5
2.1	Kristalle	5
2.1.1	Das Kristallgitter	5
2.1.2	Das reziproke Gitter	5
2.1.3	Kristalloberflächen	6
2.2	Kinematische Beugungstheorie	7
2.3	Dynamische Beugungstheorie langsamer Elektronen	9
2.4	Niederenergetische Elektronenmikroskopie	12
2.4.1	Kontrastmechanismen im LEEM	15
2.4.2	I(V)-Kurven	16
2.5	Spektroskopische Methoden	18
2.5.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	18
2.5.2	Röntgen-Absorptionsspektroskopie	22
2.5.3	Resonante Photoelektronenspektroskopie	24
3	Experimentelle Details	27
3.1	LEEM III an der Universität Bremen	27
3.2	Nanospektroskopie-Strahlführung (Elettra)	29
3.3	Probenpräparation	30
4	Seltenerdoxide	31
4.1	Kristallstrukturen der Seltenerdoxide	31
4.2	Ceroxid	33
4.2.1	Wachstum von Ceroxid	34
4.2.2	Reduktion von Ceroxid	35
4.3	Terbiumoxid	37
5	Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf Cu(111)	39
5.1	Oxidation von Cu(111)	39
5.1.1	Stand der Wissenschaft	39
5.1.2	Oxidation von Cu(111) bei Raumtemperatur und Tempern im Sauerstoffhintergrund	42
5.1.3	Oxidation bei 400 °C und Ausheilen im UHV	43
5.1.4	Diskussion	45

Inhaltsverzeichnis

5.2	Ceroxid auf Cu(111)	45
5.2.1	Stand der Forschung	45
5.2.2	Wachstum von Ceroxid auf Cu(111)	47
5.2.3	Details zum Wachstum und zur Reduktion von CeO ₂ auf Cu(111)	55
5.2.4	Details zur Reduktion durch Cerdeposition	57
5.2.5	Oxidation von Ce ₂ O ₃	60
5.2.6	Ceroxidwachstum bei 600 °C	60
5.2.7	Diskussion des Ceroxidwachstums auf Cu(111)	62
5.3	Wachstum und Struktur von Terbiumoxid auf Cu(111)	64
5.3.1	Stand der Forschung	64
5.3.2	Wachstum von Terbiumoxid bei Raumtemperatur und bei 475 °C	64
5.3.3	Wachstum von Terbiumoxid bei 400 °C	76
5.3.4	I(V)-Kurven von Terbiumoxid auf Cu(111)	77
5.3.5	Diskussion zum Terbiumoxidwachstum	78
6	Ceroxid auf Ru(0001)	81
6.1	Charakterisierung der Sauerstoffadlagen auf Ru(0001)	81
6.1.1	Stand der Forschung	81
6.1.2	Präparation der Sauerstoffadlagen	82
6.1.3	I(V)-LEEM Charakterisierung von O/Ru(0001)	83
6.1.4	Reduktion von O/Ru(0001) durch H ₂	85
6.2	Wachstum von Ceroxid auf Ru(0001)	88
6.2.1	Stand der Forschung	88
6.2.2	Experimentelle Ergebnisse zum Wachstum von CeO ₂ auf Ru(0001)	89
6.3	Reduktion von CeO ₂ (111) durch H ₂	92
7	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Literaturverzeichnis	113
	Publikationsliste	123

1 Einleitung

Der global stetig steigende Energiebedarf ist vor dem Hintergrund der begrenzten Reserven fossiler Energieträger, wie Öl, Gas und Kohle, und dem Klimawandel eine der größten technischen Herausforderungen dieses Jahrhunderts. Rein prinzipiell ist es durch die fortschreitende technische Entwicklung zur Nutzung erneuerbarer Energien wie Wind- und Sonnenenergie bereits heute möglich, fossile Energieträger bei der Stromversorgung vollständig durch erneuerbare zu ersetzen. Allerdings ist die so erzeugte elektrische Energie natürlichen Schwankungen durch die Tageszeit und das Wetter unterworfen. Die deswegen notwendige Speicherung der durch Windkraft- und Photovoltaikanlagen zur Verfügung gestellten elektrischen Energie stellt für die Energieversorgung der Zukunft eine erhebliche Hürde dar. Insbesondere als Ersatz von Rohölprodukten für den mobilen Einsatz werden zwei Ansätze diskutiert: zum einen die Speicherung von Elektrizität in elektrochemischen Zellen, d.h. in Batterien, zum anderen die Speicherung in Form von Wasserstoff, welcher nach der Spaltung von Wasser entweder molekular vorliegt oder aber in Alkoholen oder Kohlenwasserstoffmolekülen gebunden werden kann. Kohlenwasserstoffbasierte Energieträger, wie sie heutzutage verwendet werden, haben gegenüber Batterien einige Vorteile: Die Energiedichte von flüssigen Kohlenwasserstoffen ist um etwa eine Größenordnung höher als die verfügbarer Batterien. Darüber hinaus ist die vorhandene Technik und Infrastruktur auf kohlenwasserstoffbasierte Treibstoffe ausgerichtet. Werden diese weiterhin verwendet, so kann auch die Infrastruktur erhalten bleiben. Nachteilig ist, dass ein vollständiger Kohlenstoffkreislauf entwickelt werden muss, um die Emission von zusätzlichem CO_2 in die Atmosphäre zu verhindern und so den Klimawandel zu verlangsamen. Außerdem muss zur Speicherung in Form von Wasserstoff zuerst eine Umwandlung von elektrischer in chemische Energie stattfinden, z.B. durch die elektrolytische Spaltung von Wasser. Die durch die Erzeugung von molekularem Wasserstoff gespeicherte chemische Energie könnte dann durch die Reaktion von Wasserstoff mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen (wie CO oder CO_2) in flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen gespeichert werden, die besser als Wasserstoff zu handhaben sind [4].

Abgesehen von der initialen Spaltung von Wasser wird der Wirkungsgrad der Speicherung durch den Energieaufwand bestimmt, der für die Reaktion des Wasserstoffs mit den kohlenstoffhaltigen Verbindungen notwendig ist. Die Energieeffizienz der Reaktion kann ganz erheblich durch den Einsatz von Katalysatoren gesenkt werden. Diese verringern die Energiebarriere, die zum Ablauf einer Reaktion überwunden werden muss, und können so den Energieeinsatz um bis zu 50 % reduzieren [4]. Das gilt aber nicht nur für die zukünftige Produktion alternativer Treibstoffe, sondern auch allgemein für die Herstellung chemischer Produkte. Die Katalyse ist folglich eine Schlüsseltechnologie für die gesamte chemische Industrie.

1 Einleitung

Standardmäßig werden in der heterogenen Katalyse Seltenerdoxide zusammen mit Übergangsmetallen eingesetzt. Dabei dient das Oxid in der Regel als Träger für ein Metall oder Metallpartikel, welches entweder selber katalytisch aktiv ist oder durch die Metall-Oxidträger-Wechselwirkung aktiv wird. Diese Wechselwirkung ist daher von besonderer Bedeutung für die Katalyse. Das prominenteste Beispiel für den Einsatz von Seltenerdoxiden in der Katalyse ist die Verwendung von Ceroxid zusammen mit Platin, Rhodium und Palladium auf Aluminiumoxid als Drei-Wege-Katalysator in Automobilen. Erst die Kombination von Übergangsmetallen zusammen mit den Trägeroxiden ermöglicht es, giftige Verbrennungsrückstände wie Kohlenstoffmonoxid und Stickoxide effizient zu ungiftigem Kohlenstoffdioxid und Stickstoff umzusetzen [5]. Insbesondere Ceroxid begünstigt die auftretenden Oxidationsreaktionen dadurch, dass es sehr einfach vom oxidierten Ce^{4+} - in den reduzierten Ce^{3+} -Oxidationszustand überführt werden kann [6] und so den für die Oxidation des Edukts notwendigen Sauerstoff aus dem Ceroxidgitter bereitstellt. Die bei der Reduktion des Ceroxids entstehenden Sauerstoffvakanzan werden ebenso einfach wieder aus der Gasphase aufgefüllt. Ähnliches gilt für weitere Seltenerd- oder Übergangsmetalloxide, die in unterschiedlichen Oxidationszuständen auftreten können.

Um die Energiebarriere einer Reaktion mittels Katalysator gezielt zu verändern, ist es allerdings notwendig, alle Teilschritte der ablaufenden Reaktion zu kennen. Darüber hinaus muss die genaue Funktion eines Katalysators bekannt sein. Dies ist für viele Katalysatoren heute noch Gegenstand von Grundlagenforschung, insbesondere bei den in der heterogenen Katalyse häufig eingesetzten Metall(partikel)-Oxid-Katalysatoren. Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen, werden in der Praxis Trägeroxide mit einer sehr großen Oberfläche verwendet, auf die kristalline Metallnanopartikel aufgebracht werden. Sowohl die Nanopartikel als auch der Oxidträger weisen eine Vielzahl unterschiedlich orientierter Oberflächen auf. Die Menge der daraus resultierenden, unterschiedlichen Adsorptionsplätze, an denen die Edukte aus der Gasphase reagieren können, macht es sehr schwierig, die wirklich aktiven Plätze, d.h. diejenigen, an denen die Reaktion energetisch bevorteilt abläuft, zu identifizieren. Für eine Optimierung eines Katalysators ist es natürlich wichtig, gerade diese aktiven Plätze zu kennen.

Um die Funktionsweise eines Metall-Oxid-Katalysators auf atomarer Skala zu ergründen, werden zur Verringerung der Komplexität möglichst einfache Modellsysteme verwendet. Diese bestehen aus wohldefinierten Oberflächen und wenigen Elementen. Da sowohl das Metall als auch das Oxid katalytisch aktiv sein können, muss neben dem Metall-auf-Oxid-Modellsystem auch das inverse Modellsystem, d.h. das Oxid auf dem Metall betrachtet werden [7]. Modellreaktionen auf diesen wohldefinierten Oberflächen können dann unter anderem mit oberflächenphysikalischen Methoden wie thermischer Desorptionsspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Rastertunnelmikroskopie, niederenergetischer Elektronenmikroskopie und -beugung u.ä. untersucht werden.

Eine der Herausforderungen bei der Untersuchung von Katalysatoren durch Modellsysteme besteht in der Herstellung geeigneter Systeme. So sollen die Modellsysteme möglichst kristallin, wohlgeordnet und homogen sein. Eben diese Anforderungen erfüllen Metall-einkristalloberflächen wie Ru(0001)- oder Cu(111), weshalb sie im Rahmen dieser Arbeit als Substrate eingesetzt wurden. Die genaue Kenntnis des Modellsystems erfordert eine

ausreichende Charakterisierung. Dabei sind viele Aspekte, wie beispielsweise das Wachstum von Oxiden auf Übergangsmetallen und die Grenzfläche zwischen Oxid und Metall, auch heute noch Gegenstand wissenschaftlicher Debatten. Auch ist die Untersuchung der Modellkatalysatoren während Modellreaktionen schwierig. Experimentelle Entwicklungen wie Hochdruck-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HPXPS) oder auch niederenergetische Elektronenmikroskopie (LEEM) ermöglichen über etablierte Methoden wie Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) oder Pulverdiffraktometrie (XRD) hinaus, chemische und strukturelle Änderungen der Modellsysteme gezielt zu untersuchen. So ist ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, durch *in situ*-LEEM-Studien, d.h. zeit- und orts aufgelöste Beobachtungen während des Experiments, neue Wege für die Herstellung geeigneter inverser Modellkatalysatoren aufzuzeigen und diese umfassender zu charakterisieren.

Die Aktivität der Modellsysteme kann in geeigneten Reaktoren bestimmt werden. Vergleiche der Experimente mit theoretischen Rechnungen erlauben, ein vertieftes Verständnis der Mechanismen zu erlangen. So soll es langfristig möglich sein, geeignete Katalysatoren für spezifische Reaktionen durch gezielte Zusammensetzung der Materialien sowie Mikro- und Nanostrukturierung zu entwickeln.

In der vorliegenden Arbeit werden inverse Modellkatalysatorsysteme auf Kupfer- und Rutheniumsubstraten untersucht. Ruthenium ist aufgrund der nicht vollständig gefüllten d-Schale katalytisch aktiv. Es weist viele für die Übergangsmetalle typische Eigenschaften auf [8], ist bereits sehr detailliert untersucht [9] und deswegen besonders gut für Modellsysteme geeignet. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Ruthenium, der geringen Löslichkeit von Cer sowie einer annähernd genauen Übereinstimmung der Oberflächengitterkonstanten von $\text{CeO}_2(111)$ und $\text{Ru}(0001)$ in einem Verhältnis von 5/7 eignet sich Ruthenium hervorragend zur Herstellung möglichst defektfreier einkristalliner Ceroxidfilme und -partikel [10, 11]. Aus diesen Gründen wurde für die *in situ*-Studien zur Reduktion von Ceroxid mittels molekularen Wasserstoffs Ruthenium als Substrat gewählt.

Im Gegensatz zu Ruthenium ist Kupfer durch die vollständig besetzte d-Schale katalytisch fast nicht aktiv; dies ändert sich aber in Verbindung mit einem Oxidträger. So kann zum Beispiel Kupfer zusammen mit $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ industriell für die Hoch- oder auch Niedrigtemperatur-Wasser-Gas-Shift-Reaktion eingesetzt werden [12]. Hohe Aktivität zeigen ebenfalls Ceroxidnanopartikel auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche bei der Methanolsynthese aus CeO_2 [13], wohingegen Kupferpartikel auf Ceroxid wenig aktiv sind [14]. Die beobachteten Unterschiede konnten bisher noch nicht erklärt werden. Aufgrund der wesentlich höheren Verbreitung und der einfacheren Verarbeitung ist Kupfer für industrielle Anwendungen deutlich interessanter als Ruthenium. Daher bieten sich die in dieser Arbeit durchgeführten Studien zum Wachstum entsprechender Modellsysteme zum Vergleich mit Ruthenium an.

Auch der Einfluss unterschiedlich orientierter Seltenerdoxidoberflächen auf die Aktivität wird in der Forschung diskutiert. Das kontrollierte Wachstum von Seltenerdoxiden in anderen Orientierungen als (111) stellt sich dabei als schwierig heraus, sodass nur wenige Modellsysteme existieren. Wie diese Arbeit zeigt, ist es aber durchaus möglich, auch bisher als energetisch ungünstig erachtete und experimentell nicht beobachtete Oberflächenorientierungen herzustellen. Das dazu durchgeführte reaktive Wachstum der Sel-

1 Einleitung

tenerdoxide mittels Molekularstrahlepitaxie eignet sich durch die hohe Kontrolle und Reinheit sehr gut für die Herstellung wohldefinierter Modellsysteme. Die eingesetzte niederenergetische Elektronenmikroskopie erhöht die Kontrolle zusätzlich, da die Methode erlaubt, die Oberfläche während des Wachstums auf der Mesoskala, die von wenigen hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern reicht, abzubilden und an der Auflösungsgrenze von etwa 10 nm lokale Unterschiede sichtbar zu machen. Daneben ermöglicht diese Methode die strukturelle Charakterisierung durch niederenergetische Elektronenbeugung (LEED). Die ebenfalls verwendete Kombination mit Synchrotronstrahlung und Energiefilterung erweitert das Instrument um spektroskopische Methoden (SPELEEM: spektroskopisches Photoemissions- und niederenergetisches Elektronenmikroskop) und somit die Möglichkeit, Proben ebenfalls lokal aufgelöst *in situ* chemisch charakterisieren zu können.

Die vorliegende Arbeit widmet sich dem Ziel, neue inverse Modellkatalysatorsysteme herzustellen, zu charakterisieren und Modellreaktionen darauf anzuwenden. Die für das Verständnis der Messmethoden notwendigen Grundlagen werden im folgenden Kapitel 2 vorgestellt. Es schließt sich das Kapitel 3 an, das die experimentellen Details von LEEM und SPELEEM sowie die Probenpräparation darlegt. Strukturelle Eigenschaften der verwendeten Seltenerdoxide von Cer und Terbium werden unter Bezugnahme auf die einschlägige Literatur in Kapitel 4 erläutert. Im anschließenden Kapitel 5 werden die Ergebnisse zur Oxidation von Cu(111) sowie das Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf der Cu(111)-Oberfläche anhand der eigenen Publikationen [V1] und [V2] thematisiert. Im Zentrum des nachfolgenden Kapitels 6 steht die Veröffentlichung [V3], in deren Zusammenhang das Wachstum und die Reduktion von Ceroxid auf Ru(0001) behandelt wird. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und einem Ausblick auf die Anwendungsmöglichkeiten der hier vorgestellten neuen Modellkatalysatorsysteme.

2 Grundlagen und Messmethoden

Das folgende Kapitel führt in die Grundlagen kristalliner Festkörper und die verwendeten Messmethoden ein. Dabei beinhaltet das erste der insgesamt fünf Unterkapitel die Beschreibung von Festkörpern und Festkörperoberflächen. Die beiden sich anschließenden behandeln die kinematische und dynamische Theorie der Beugung langsamer Elektronen an Festkörperoberflächen. Im vierten Unterkapitel wird der Aufbau und die Funktionsweise des niederenergetischen Elektronenmikroskops dargelegt und das fünfte stellt verschiedene spektroskopische Methoden zur chemischen Charakterisierung von Festkörpern vor.

2.1 Kristalle

Bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Festkörpern handelt es sich um Kristalle, d.h. um Materie, bei der die Atome periodisch angeordnet sind.

2.1.1 Das Kristallgitter

Der ideale Kristall ist ein unendlich ausgedehnter, streng periodisch aufgebauter Körper, der durch ein Punktgitter beschrieben werden kann. Auf diesem Gitter ist die Basis angeordnet, die aus j Atomen oder Molekülen gebildet und durch den Basisvektor $\vec{\tau}_j$ beschrieben wird. Das Punktgitter wird durch die Translationsvektoren \vec{a}_i definiert, deren Beträge $|\vec{a}_i|$ als Gitterkonstanten bezeichnet werden. Die Gitterplätze können dann durch den Gittervektor

$$\vec{R}_{mnp} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3 \quad m, n, p \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

erreicht werden. Die durch die Translationsvektoren aufgespannte Zelle nennt man die Einheitszelle des Kristalls.

Netzebenenscharen des Kristallgitters werden mit Millerschen Indizes (hkl) bezeichnet. Diese geben den ganzzahligen, teilerfremden Kehrwert der Schnittpunkte einer Netzebenenschar mit den Translationsvektoren in Vielfachen der Gitterkonstante an.

2.1.2 Das reziproke Gitter

Zu jedem realen Gitter existiert ein reziprokes Gitter, das durch die reziproken Translationsvektoren \vec{a}_j^* mit

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.2)$$

2 Grundlagen und Messmethoden

definiert ist. Die Translationsvektoren \vec{a}_i^* des reziproken Gitters können aus den Gittervektoren des realen Gitters berechnet werden

$$\vec{a}_i^* = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{V_{EZ}} \quad i, j, k \text{ zyklisch,} \quad (2.3)$$

wobei V_{EZ} das Volumen der Einheitszelle des realen Gitters bezeichnet. Die Gitterpunkte des reziproken Gitters werden durch den reziproken Gittervektor

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.4)$$

definiert, wobei es sich bei (hkl) um die zur Beschreibung von Netzebenenscharen eingeführten Millerschen Indizes handelt. Folglich kann jeder Netzebenenschar des realen Gitters ein Gitterpunkt des reziproken Gitters zugeordnet werden.

2.1.3 Kristalloberflächen

Kristalloberflächen werden im einfachsten Fall von einer Netzebene der volumenterminierten Struktur gebildet. Das zweidimensionale Gitter der Ebene wird dann durch die Translationsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschrieben, die analog zur Definition des Volumengittervektors (2.1) den Oberflächengittervektor $\vec{R}_{mn} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ ergeben. Die Oberflächentranslationsvektoren werden anhand der Konventionen

$$|\vec{a}_1| < |\vec{a}_2|, \quad \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) \geq 90^\circ, \quad \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) - 90^\circ = \min \quad (2.5)$$

gewählt.

Aufgrund nicht gesättigter Bindungen an der Oberfläche (sog. *dangling bonds*) bilden sich häufig Rekonstruktionen oder Überstrukturen, d.h. Gitterperiodizitäten, die größer sind als das Gitter der volumenterminierten Einheitsmasche und durch neue Gittervektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 beschrieben werden. Gilt $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \angle(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$, so können die Überstrukturen durch die Wood-Notation angegeben werden

$$\left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) \text{R } \alpha, \quad (2.6)$$

wobei α der Rotationswinkel zwischen dem volumenterminierten und dem Gitter der Überstruktur ist.

Zur Beschreibung beliebiger periodischer Überstrukturen kann die von Park und Madden [15] entwickelte Matrixschreibweise verwendet werden

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad \text{mit } m_{ij} \in \mathbb{Z}. \quad (2.7)$$

2.2 Kinematische Beugungstheorie

Zur Untersuchung der Struktur von Festkörpern werden besonders häufig Streuexperimente durchgeführt. Dabei wird das Streumuster einer auf den Festkörper einfallenden Sonde (in den meisten Fällen handelt es sich um Elektronen oder Photonen, seltener um Protonen oder Atome) in Abhängigkeit von der Energie und dem Einfallswinkel der Sonde untersucht. Weist die Sonde eine (de-Broglie-)Wellenlänge im Bereich der Gitterkonstante auf, dann können die grundlegenden Beugungsphänomene durch die im Folgenden dargestellte kinematische Beugungstheorie beschrieben werden. Da in der vorliegenden Arbeit nur Beugungsexperimente mit Elektronen als Sonde durchgeführt wurden, wird in der nach Lüth [16] ausgeführten Herleitung direkt auf Elektronen Bezug genommen. Inelastische Streuung wird vernachlässigt.

Die Streuung von Elektronen an einer Festkörperoberfläche wird in der kinematischen Theorie durch Einzelstreuprozesse beschrieben. Das Potential der Wechselwirkung zwischen dem Festkörper und einer einfallenden Elektronenwelle kann durch die Summe der atomaren Streupotentiale $v(\vec{r})$ auf einem primitiven Gitter, dessen Gitterpunkte entsprechend Gleichung (2.1) durch den Gittervektor \vec{R} bestimmt sind, dargestellt werden:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}). \quad (2.8)$$

Betrachtet man nun einen einfallenden Elektronenstrahl mit dem Wellenvektor \vec{k} und der Energie $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, dann ergibt sich die Streuwahrscheinlichkeit $W_{\vec{k}\vec{k}'}$ für die Streuung von \vec{k} nach \vec{k}' in der Einheitszeit τ nach Fermis Goldener Regel aus der Streuamplitude

$$c_{\vec{k}\vec{k}'}(\tau) = \frac{-i}{\hbar} \int d^3\vec{r} \int_0^\tau dt \Psi_s^*(\vec{r}, t) V(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

zu

$$W_{\vec{k}\vec{k}'} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} |c_{\vec{k}\vec{k}'}(\tau)|^2. \quad (2.10)$$

Werden die einfallende und gestreute Elektronenwelle Ψ_i und Ψ_s als ebene Wellen angenommen

$$\Psi_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - Et/\hbar)} \quad (2.11)$$

$$\Psi_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - E't/\hbar)}, \quad (2.12)$$

dann folgt für die Streuamplitude $c_{\vec{k}\vec{k}'}(\tau)$ nach Substitution von $\vec{\xi} := \vec{r} - \vec{R}$ und $d^3\vec{r} = d^3\vec{\xi}$

$$c_{\vec{k}\vec{k}'}(\tau) = \frac{-i}{\hbar} \sum_{\vec{R}} \int_0^\tau dt e^{i(E' - E)t/\hbar} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} \underbrace{\int d^3\vec{\xi} v(\vec{\xi}) e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\xi}}}_{f(\vec{K})} \quad (2.13)$$

$$\text{mit } \vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}. \quad (2.14)$$

2 Grundlagen und Messmethoden

Gleichung (2.13) ermöglicht die Einführung der zeitunabhängigen atomaren Formamplitude $f(\vec{K})$, die den Einzelstreuprozess beschreibt.

Durch die starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen der Oberfläche ist die Eindringtiefe der Elektronen auf wenige Monolagen beschränkt. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, den Ortsvektor der an der Streuung beteiligten Atome durch die Linearkombination der Vektoren parallel und senkrecht zur Oberfläche anzugeben

$$\vec{R} = \vec{R}_{\parallel} + z_p \vec{e}_{\perp}.$$

Das Einsetzen in die Streuamplitude (2.13) liefert

$$c_{\vec{k}\vec{k}'}(\tau) = \frac{-i}{\hbar} f(\vec{K}) \sum_{\vec{R}_{\parallel}, p} \int_0^{\tau} dt e^{i(E'-E)t/\hbar} e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{R}_{\parallel} + z_p \vec{e}_{\perp})}. \quad (2.15)$$

Das Ausführen der Summe über \vec{R}_{\parallel} in Gleichung (2.15) führt, wenn $\vec{R}_{\parallel} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ gewählt sei, auf die Bedingungen

$$\sum_{\vec{R}_{\parallel}=-\infty}^{\infty} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \propto \delta(\vec{K} \cdot \vec{a}_1 - 2\pi h) \delta(\vec{K} \cdot \vec{a}_2 - 2\pi k) \text{ mit } h, k \in \mathbb{Z}. \quad (2.16)$$

Diese sind genau dann erfüllt, wenn für $\vec{K} = \vec{K}_{\parallel} + K_{\perp} \vec{e}_{\perp}$ gilt

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel} = \vec{G}_{\parallel}. \quad (2.17)$$

Bei Gleichung (2.17) handelt es sich um die bekannten Laue-Bedingungen. Aufgrund der starken Wechselwirkung der hier betrachteten Elektronen mit den Atomen der Oberfläche und des dadurch bedingten Abbruchs der Summe über p ergeben sich die Laue-Bedingungen (2.17) nur in zwei Dimensionen.

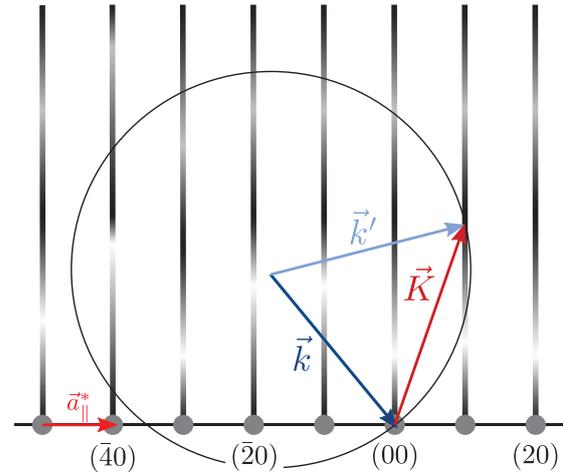
Für den elastischen Streufaktor ergibt sich dann

$$W_{\vec{k}\vec{k}'} = |c_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 \propto \left| f(\vec{K}) \sum_p e^{iK_{\perp} z_p} \right|^2 \delta(E' - E) \delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}). \quad (2.18)$$

Die Intensität der zu beobachtenden Beugungsreflexe wird folglich bestimmt durch die atomare Formamplitude $f(\vec{K})$ und durch die Eindringtiefe der Elektronen.

Veranschaulicht werden kann die Beugung an Oberflächen anhand der Ewaldkonstruktion in Abbildung 2.1. Durch die Beschränkung der Auswahlbedingungen auf \vec{G}_{\parallel} ergeben sich im reziproken Raum keine Gitterpunkte sondern Gitterstangen. Die Intensität auf den Stangen ist auch in kinematischer Näherung und bei Berücksichtigung nur elastischer Streuung wie beschrieben nicht konstant sondern moduliert. Es stellt sich allerdings heraus, dass die nach Gleichung (2.18) zu berechnende Intensität nicht mit experimentellen Messungen übereinstimmt.

Abbildung 2.1: Ewaldkonstruktion für die elastische Streuung einer einfallenden ebenen Welle \vec{k} am zweidimensionalen Gitter (nach [16]). Ist die Energie der Elektronen – d.h. der Radius der Ewaldkugel – groß genug, so sind immer Reflexe zu beobachten.



2.3 Dynamische Beugungstheorie langsamer Elektronen

Die oben erläuterte kinematische Beugungstheorie kann zwar die Existenz und geometrische Interpretation der Beugungsmuster bei Streuung von Elektronen an kristallinen Oberflächen und die Modulation der Reflexintensität qualitativ erklären, allerdings stimmen die berechneten Intensitäten nicht mit den experimentell bestimmten Reflexintensitäten überein. Diese werden aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche durch Mehrfachstreuungsprozesse beeinflusst, die in der kinematischen Theorie nicht berücksichtigt sind.

Wie bereits in Gleichung (2.18) ersichtlich ist, bestimmt der atomare Formfaktor, d.h. die elektronische Struktur der Einheitszelle, den Betrag der reflektierten Intensität. Es ist aufgrund des Verlustes der Phaseninformation bei der Messung der Intensität nicht möglich, direkt auf den Aufbau der Einheitszelle zurückzuschließen. Prinzipiell kann aber unter Annahme der atomaren Struktur der Intensitätsverlauf entlang der Stange berechnet werden, um aus einem Vergleich von Experiment und Messung die angenommene Struktur zu verifizieren. Dazu ist es notwendig, die Intensität eines Reflexes in Abhängigkeit von der Energie zu messen (sog. $I(V)$ -Kurven) und mit Rechnungen zu vergleichen. Seit den 1960er Jahren werden aus diesem Grund Theorien entwickelt, die Mehrfachstreuungsprozesse berücksichtigen. Für die Berechnung von $I(V)$ -Kurven hat sich die von Pendry [17] entwickelte Mehrfachstreuungstheorie durchgesetzt; diese kann allerdings im Energiebereich von etwa 0 eV bis 50 eV nur eingeschränkt angewendet werden.

Die im Folgenden vorgestellte Methode des Anpassungsformalismus (engl.: *matching formalism*) zur Berechnung der Intensität des reflektierten Elektronenstrahls geht auf eine frühe Arbeit von Hans Bethe (1928) zurück [18]. In dieser schlägt Bethe vor, die Schrödingergleichung für die Ausbreitung einer Elektronenwelle zunächst sowohl im Vakuum als auch im Festkörper zu lösen und dann durch Einführung geeigneter Randbedingungen die zur Streuung beitragenden Wellenfunktionen zu bestimmen. Diese Idee wurde von Boudreaux und Heine [19] aufgegriffen und verfeinert sowie von Capart [20] und Pendry [21] erstmals auf Modellsysteme angewendet.

2 Grundlagen und Messmethoden

Der einfallende Elektronenstrahl ψ_o wie auch der reflektierte Elektronenstrahl können vakuumseitig durch ebene Wellen beschrieben werden, wobei der Wellenvektor \vec{k} eine Linearkombination der Wellenvektoren parallel \vec{k}_{\parallel} und senkrecht \vec{k}_{\perp} zur Oberfläche sei. Der gestreute Anteil kann zudem in eine Fourierreihe bezüglich der Oberflächentranslationsvektoren entwickelt werden, sodass sich für das Wellenfeld außerhalb des Kristalls die Gesamtwellenfunktion

$$\Psi_o = \psi_o + \sum_{hk} \psi_{hk} e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{hk}) \cdot \vec{r}_{\parallel} - ik_{\perp, hk} z} \quad (2.19)$$

ergibt.

Innerhalb des Kristalls propagieren unter Annahme eines effektiven Einteilchenhamiltonoperators Blochwellen, die aufgrund der Periodizität des Blochfaktors $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ auf dem Kristallgitter ebenfalls in Form einer Fourierreihe

$$\Psi_i = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.20)$$

dargestellt werden können. Die Fourierkoeffizienten $c_{\vec{G}}$ müssen zunächst für das Kristallpotential V bestimmt werden und den Randbedingungen der Oberfläche genügen. Auch die Wellenvektoren Ψ_k sind als komplex anzunehmen, d.h. für den Kristall muss zunächst die komplexe Bandstruktur berechnet werden. Nach Slater [22] können inelastische Streuprozesse in diesem Ansatz durch einen imaginären Anteil des Kristallpotentials $-iV_{0i}$ berücksichtigt werden.

Um letztlich die Schrödingergleichung für den gesamten Raum zu lösen, müssen die Blochwellen im Kristall und die ebenen Wellen im Vakuum an der Oberfläche (die hier der Einfachheit halber bei $z = 0$ gewählt sei) folgenden Stetigkeitsbedingungen gehorchen:

$$\Psi_o \Big|_{z=0} = \Psi_i \Big|_{z=0} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial}{\partial n} \Psi_o \Big|_{z=0} = \frac{\partial}{\partial n} \Psi_i \Big|_{z=0} . \quad (2.22)$$

Diese Stetigkeitsbedingungen können nur erfüllt werden, wenn innerhalb der Volumenbandstruktur elektronische Zustände vorhanden sind, in die die einfallende Elektronenwelle streuen kann. Ist dies der Fall, so ergibt sich ein Elektronenstrom in die Probe (hohe Transmission) und die Reflektivität ist gering. Liegt in der reellen Bandstruktur dagegen eine Bandlücke vor, so müssen die Blochwellen im Kristall einen komplexen Wellenvektor aufweisen und die evaneszente Welle verschwindet im Kristallvolumen. Folglich gibt es keinen Elektronenstrom und der einfallende Elektronenstrahl wird reflektiert.

Mithilfe dieser, hier nur in den einfachsten Grundzügen skizzierten Methode ist es möglich, die Reflektivität eines einfallenden Elektronenstrahls auch für komplexe Materialsysteme wie Oxide bei sehr niedriger kinetischer Elektronenenergie von 0 eV bis 50 eV zu simulieren [23]. Insbesondere für Materialien mit einer großen Einheitszelle und einer komplizierten elektronischen Struktur, wie Ceroxid, werden die Rechnungen und der numerische Aufwand allerdings beträchtlich.

2.3 Dynamische Beugungstheorie langsamer Elektronen

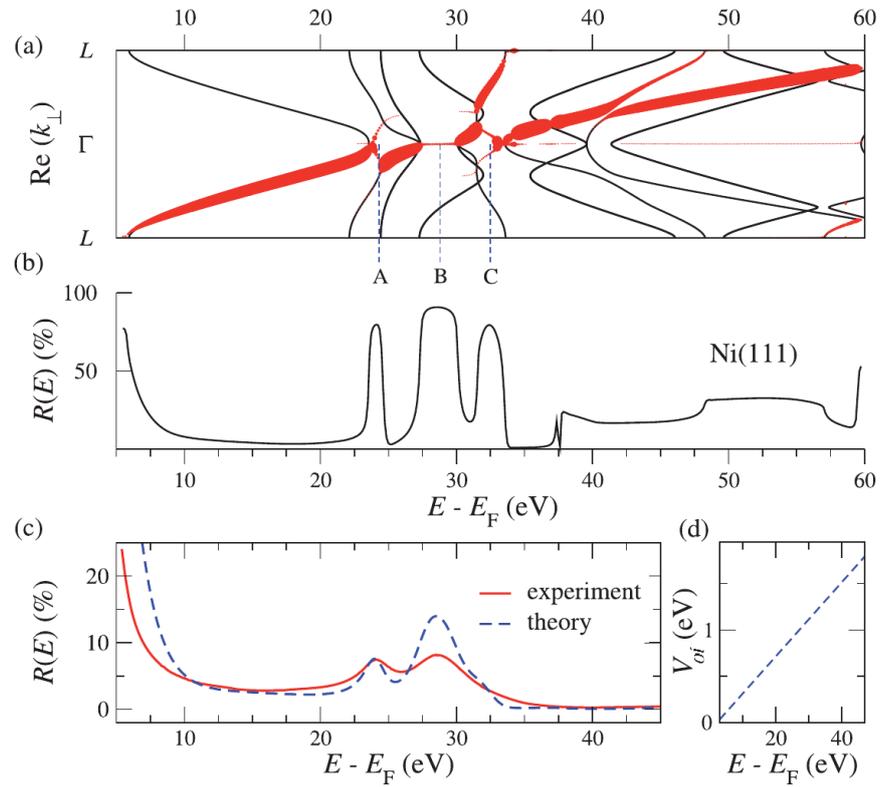


Abbildung 2.2: Berechnung der $I(V)$ -Kurve der Ni(111)-Oberfläche. (a) Komplexe Bandstruktur entlang der $L\Gamma L$ -Richtung. Der Stromtransport, mit dem die einzelnen Bänder zur Transmission der einfallenden Elektronenwelle beitragen, ist durch die Stärke der roten Linien angedeutet. (b) Aus der komplexen Bandstruktur in (a) berechnetes Reflektivitätsspektrum unter normalem Einfall der Elektronenwelle. (c) Gemessene (durchgezogene Linie) und unter Berücksichtigung eines energieabhängigen optischen Potentials V_{0i} (d) berechnete $I(V)$ -Kurve (gestrichelte Linie). Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [23].

Am Beispiel von Ni(111) sei die Berechnung von $I(V)$ -Kurven illustriert. Zuerst wird die komplexe, unbesetzte Bandstruktur von Ni(111) mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet. Diese ist in Abbildung 2.2a gezeigt. Mittels eines weiterentwickelten Anpassungsformalismus ergibt sich dann die in Abbildung 2.2b dargestellte $I(V)$ -Kurve. Bei der Berechnung wurde allerdings noch keine Absorption berücksichtigt, weshalb die Maxima in der $I(V)$ -Kurve noch sehr scharf sind und die Reflektivität zwischen 0 % und 100 % schwankt. Nach Berücksichtigung des optischen Potentials, das als linear abhängig von der Energie angenommen wird und in Abbildung 2.2d dargestellt ist, ergibt sich die gestrichelte $I(V)$ -Kurve in Abbildung 2.2c.

Die gute Übereinstimmung der berechneten mit der gemessenen Kurve erlaubt zum einen, das angenommene Strukturmodell zu verifizieren und zum anderen Maxima in der $I(V)$ -Kurve bestimmten Merkmalen in der elektronischen Struktur des Ni(111) zuzuordnen. So ist das Maximum bei 28 eV durch eine breite Bandlücke des Ni(111) bedingt. Des Weiteren gibt es in der komplexen Bandstruktur 2.2a die ausgezeichneten Punkte A und C, an denen die Elektronenleitung (angedeutet durch die Stärke der roten Linien in Abbildung 2.2) von einem Band auf ein anderes übergeht. Auch an diesen Punkten ist die Transmission der einfallenden Elektronen gering. Folglich ergibt sich ein Maximum in der $I(V)$ -Kurve.

2.4 Niederenergetische Elektronenmikroskopie

Bei der niederenergetischen Elektronenmikroskopie (LEEM: *low-energy electron microscopy*) wird die Probenoberfläche mittels langsamer, von der Oberfläche elastisch gestreuter Elektronen abgebildet. Typischerweise verwendet man Elektronenenergien von 0 eV bis 50 eV. Bei der Methode handelt es sich um Vollfeld-Mikroskopie, die auf der Beugung des Elektronenstrahls beruht. Die Oberfläche wird nicht wie bei Rasterelektronenmikroskopie abgerastert, sondern der an der Oberfläche gebeugte Elektronenstrahl wird auf den Sensor (in der Regel eine Vielkanalplatte) abgebildet. Dies bietet den Vorteil, dass Bilder der Oberfläche *in situ* mit einer zeitlichen Auflösung im Bereich von wenigen 10 ms aufgenommen werden können. Prinzipiell begrenzt wird die räumliche Auflösung des Mikroskops durch die Wellenlänge der einfallenden Elektronen, praktisch allerdings durch Linsenfehler, insbesondere der chromatischen und sphärischen Aberration der Objektivlinse. Die Auflösungsgrenze des konventionellen LEEM liegt bei etwa 10 nm, während ein aberrationskorrigiertes LEEM eine Auflösung von bis zu 2 nm ermöglicht [24, 25]. Strukturen in atomarer Größenordnung oder Einheitsmaschen können folglich nicht mit LEEM aufgelöst werden. Allerdings bietet LEEM durch die Abbildung der Brennebene die Möglichkeit, das Beugungsmuster der an der Oberfläche gebeugten Elektronen aufzunehmen (LEED: *low-energy electron diffraction*). Anhand des LEED-Bildes ist es möglich, die Oberflächeneinheitsmasche (vgl. Abschnitt 2.2) zu bestimmen. Darüber hinaus kann durch Messung von $I(V)$ -Kurven und den Vergleich dieser mit theoretischen Rechnungen die atomare Struktur der Einheitszelle ermittelt werden.

Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau eines niederenergetischen Elektronenmikroskops. Es kann aufgeteilt werden in den Beleuchtungsweig, der sich in Strahlrichtung vor der Ob-

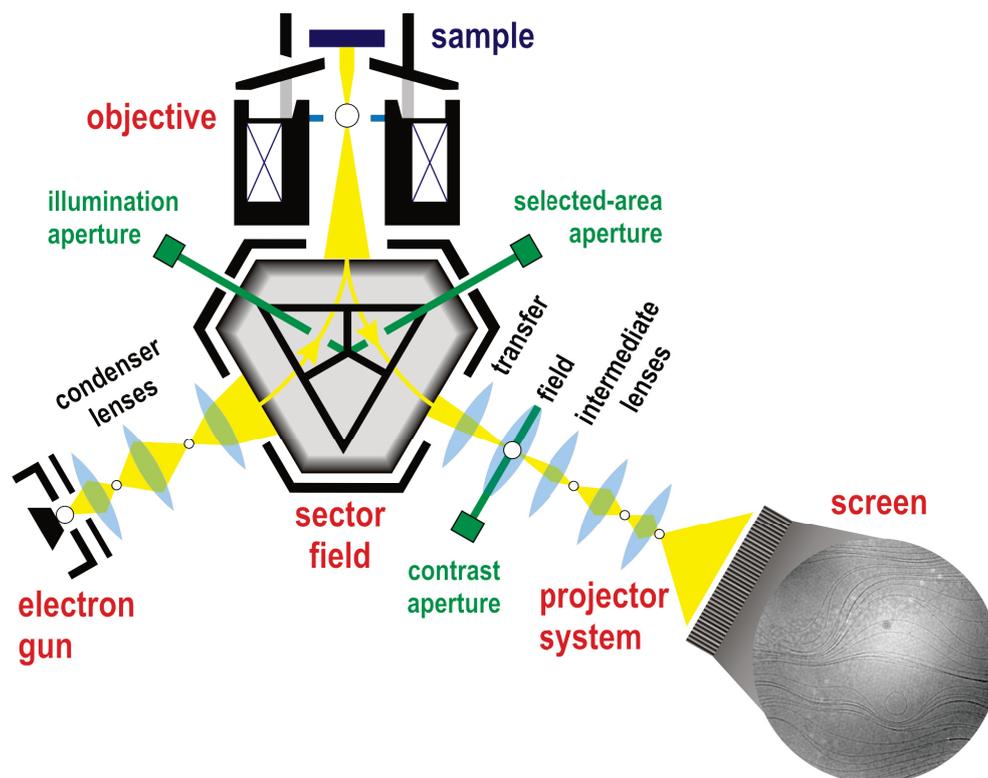


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines LEEM III (nach F.-J. Meyer-zu Heringdorf). Der aus der Elektronenkanone emittierte Elektronenstrahl wird im Beleuchtungszweig kollimiert, durch das Sektorfeld auf die Probe gelenkt, reflektiert und im Abbildungszweig durch verschiedene Linsen auf den Schirm abgebildet.

2 Grundlagen und Messmethoden

ektivlinse befindet, und den Abbildungsweig hinter der Objektivlinse, sowie die Probe, die etwa zwei Millimeter vor der Objektivlinse angebracht ist. Um den Einfluss äußerer Störfelder zu minimieren und das Mikroskop am optimalen Arbeitspunkt der Elektronenoptik zu betreiben, werden die Elektronen im Beleuchtungs- und Abbildungsweig auf bis zu 20 keV beschleunigt. Erst zwischen Objektivlinse und Probe werden die Elektronen auf die zur Wechselwirkung mit der Oberfläche notwendigen, geringen kinetischen Energien abgebremst. Im Beleuchtungsweig werden die Elektronen von einem LaB₆-Filament in der Elektronenkanone emittiert und auf Hochspannung beschleunigt. Dieser Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von 80 µm wird anschließend durch ein Linsensystem geformt und durch das Sektorfeld auf die Probe gelenkt. Die langsamen Elektronen wechselwirken mit der Oberfläche, werden reflektiert, mittels Hochspannung wieder beschleunigt und durch ein weiteres Linsensystem auf eine Vielkanalplatte abgebildet.

Das Linsensystem im Abbildungsweig kann, wie bereits erwähnt, im Mikroskopie- oder Beugungsmodus betrieben werden: Im Mikroskopiemodus wird die Oberfläche, im Beugungsmodus dagegen das in der Fourierebene befindliche Beugungsmuster auf die Vielkanalplatte abgebildet. Im LEEM stehen des Weiteren unterschiedliche Aperturen mit Durchmessern von wenigen Mikrometern bis zu 250 nm zur Verfügung, um die Abbildung zu manipulieren. Im Beleuchtungsweig ermöglicht eine Apertur, die beleuchtete Probenoberfläche zu verkleinern und dadurch die zum Beugungsmuster beitragenden Strukturen zu begrenzen (sog. µLEED). Dies ist insbesondere bei Proben, die nur auf wenigen hundert Nanometern homogen sind, nützlich.

Durch die Apertur im Abbildungsweig, die sogenannte Kontrastblende, können einzelne Beugungsreflexe ausgewählt werden. Diese Apertur wirkt wie ein Fourierfilter. Sie ermöglicht es, höhere Beugungsordnungen für die Abbildung auszuwählen (Dunkelfeldabbildung) oder auch inelastisch gestreute Elektronen herauszufiltern. Wird der (00)-Reflex mit der Kontrastapertur ausgewählt, so spricht man von einer Hellfeldabbildung. Der wesentliche Vorteil in diesem Abbildungsmodus ist die Reduzierung des durch inelastisch gestreute Elektronen erzeugten Untergrunds. Werden in der Brennebene Reflexe höherer Ordnung ausgewählt, erscheinen im Realraumbild entsprechend nur diejenigen Bereiche der Oberfläche hell, die in den ausgewählten Reflex streuen und folglich die ausgewählte Periodizität aufweisen.

Spektroskopisches Photoemissions- und niederenergetisches Elektronenmikroskop

Mittels LEEM können auch Photoelektronen räumlich aufgelöst detektiert werden. Zur Anregung der Photoelektronen wird im Labor, wenn kein Energiefilter am Instrument zur Verfügung steht, eine Hg-Gasentladungslampe verwendet. Das zu beobachtende Signal ist dann bestimmt durch die lokale Austrittsarbeit.

Steht im Strahlengang ein Energiefilter zur Verfügung, der direkt hinter der ersten Projektorlinse eingesetzt wird, dann ist mit He-Gasentladungslampen die Untersuchung der Bandstruktur von Festkörpern möglich. Um durch Photoemission aus atomaren Rumpfniveaus die Oberfläche räumlich aufgelöst abbilden zu können, sind höhere Anregungsenergien und ein sehr hoher Photonenfluss notwendig. Diese stehen nur an Synchrotronstrah-

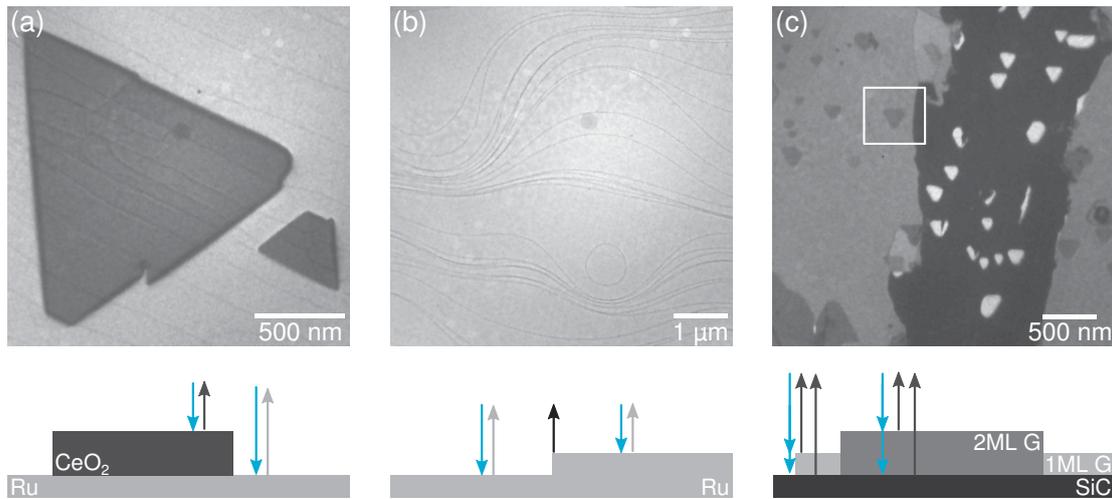


Abbildung 2.4: Beispiele und schematische Darstellung für unterschiedliche Kontrastmechanismen im LEEM: (a) Amplitudenkontrast von CeO₂ und Ru(0001) bei einer Elektronenenergie von 21,2 eV, (b) Phasenkontrast durch Interferenz an Ru(0001)-Stufen bei 5,3 eV und (c) Phasenkontrast von Graphen durch Interferenz, abhängig von der Schichtdicke bei 6,3 eV. Der mit dem weißen Quadrat hervorgehobene Bereich entspricht dem darunter schematisch dargestellten Aufbau. Die blauen Pfeile symbolisieren die einfallende Elektronenwelle.

lungsquellen zur Verfügung. Dann ist es neben der elementaufgelösten Abbildung auch möglich, die Oxidationszustände von Seltenerdoxiden lokal aufgelöst zu bestimmen [26].

2.4.1 Kontrastmechanismen im LEEM

Der Bildgebung im LEEM liegen verschiedene Kontrastmechanismen zugrunde, die in Amplitudenkontrast und Phasenkontrast unterschieden werden können. Amplitudenkontrast tritt immer dann auf, wenn auf der Festkörperoberfläche unterschiedliche Zusammensetzungen, Oberflächenorientierungen o.Ä. vorliegen. Abbildung 2.4a zeigt den deutlichen Hell-Dunkel-Kontrast einer dreieckigen Ceroxidinsel im Vergleich zum helleren Ruthenium-Substrat. Der vorliegende Amplitudenkontrast ergibt sich aus der Abhängigkeit der Streuamplitude von der Zusammensetzung der Kristalloberfläche und der Kristallstruktur (vgl. Abschnitt 2.2), d.h. es werden vom Ceroxid bei der vorliegenden Energie weniger Elektronen zurückgestreut als vom Ruthenium. Bedingt durch die räumliche Kohärenz des Elektronenstrahls im LEEM können aber auch Phasenunterschiede der Elektronenwelle sichtbar gemacht werden. Phasenkontrast entsteht durch die Interferenz zweier nach der Streuung phasenverschiedener Elektronenwellen. Man beobachtet diesen z.B. an Stufenkanten oder an sehr dünnen Adsorbatfilmen. Abbildung 2.4b zeigt dunkle Stufenkanten auf der Ru(0001)-Oberfläche, die durch Phasenkontrast sichtbar werden. Die für die destruktive Interferenz verantwortliche Phasendifferenz ϕ entsteht durch den Gangunterschied der Elektronenwellen auf den beiden Seiten der Stufe (siehe Abbildung 2.4b unten) und ergibt

2 Grundlagen und Messmethoden

sich bei einer Stufenhöhe a_0 und der de-Broglie-Wellenlänge λ zu [24]

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} 2a_0. \quad (2.23)$$

Detaillierte Rechnungen in der Fresnel-Näherung bestätigen, dass in allen Fällen, außer wenn die Phasendifferenz genau 2π beträgt, destruktive Interferenz auftritt und folglich die Stufe im LEEM-Bild dunkel erscheint [27].

Phasenkontrast bei dünnen Adsorbatfilmen beruht auf der Interferenz des an der Vakuum-Adsorbat-Grenzfläche sowie des an der Adsorbat-Substrat-Grenzfläche teilweise reflektierten Elektronenstrahls. Es handelt sich hierbei um einen Größenquantisierungseffekt. Die Phasendifferenz $\phi(E)$ zwischen den an der Vakuum-Grenzfläche und an der Substratgrenzfläche gestreuten Elektronen ergibt sich im Phasenakkumulationsmodell aus dem senkrecht zur Oberfläche stehenden Wellenvektor im Film $k(E)$, der Anzahl der Adsorbatlagen m und deren Schichtdicke t sowie dem Phasensprung an der Grenzfläche $\Phi(E)$ zu [28]

$$\phi(E) = 2k(E)mt + \Phi(E). \quad (2.24)$$

Konstruktive Interferenz, d.h. die maximale Intensität, ergibt sich im Fall $\phi = 2n\pi$, $n \in \mathbb{N}$. Ein prominentes Beispiel für diesen Größenquantisierungskontrast ist das in Abbildung 2.4c gezeigte Graphen. Abhängig von der Anzahl der Graphenmonolagen ergeben sich unterschiedliche Kontraste, mithilfe derer die Schichtdicken präzise bestimmt werden können. So sind alle in Abbildungen 2.4c sichtbaren Kontraste (dunkelgrau, hellgrau und weiß) auf ein, zwei und drei Monolagen Graphen zurückzuführen.

Grundsätzlich treten alle drei hier vorgestellten Kontrastmechanismen bei der Bildgebung in unterschiedlicher Ausprägung auf und hängen von den Abbildungsbedingungen wie dem Fokus und der Elektronenenergie ab. Dementsprechend schwierig ist es, im Experiment die Kontraste zweifelsfrei dem jeweiligen Mechanismus zuzuordnen. So kann es sich bei den in Abbildung 2.4a auf der Ceroxidinsel verlaufenden Stufen um Ceroxidstufen auf der Topfacette der Insel handeln; es können aber auch die Stufen des darunterliegenden Substrats sein, die durch die Wahl des Fokus sichtbar sind. Die gewählten Abbildungsbedingungen sind bei der Interpretation von LEEM-Bildern also immer zu berücksichtigen.

2.4.2 I(V)-Kurven

Die Energieabhängigkeit des Kontrastes stellt, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, bei der Auswertung von LEEM-Bildern eine besondere Herausforderung dar, ist aber gleichzeitig eine wertvolle Informationsquelle. Wie in den Ausführungen zur kinematischen und dynamischen Beugungstheorie deutlich gemacht wurde (vgl. Abschnitt 2.2), ist die Reflektivität von Oberflächen bestimmt durch die Zusammensetzung und Struktur des Festkörpers [23]. Nimmt man im LEEM eine energieabhängige Bildserie auf (typischerweise im Hellfeld, wie in Abbildung 2.5 dargestellt), so können für jeden Bildpunkt I(V)-Kurven extrahiert werden. So wird es möglich, nicht nur Strukturen anhand des Amplitudenkontrastes im Bild bei einer spezifischen Energie zu unterscheiden, sondern auch durch einen

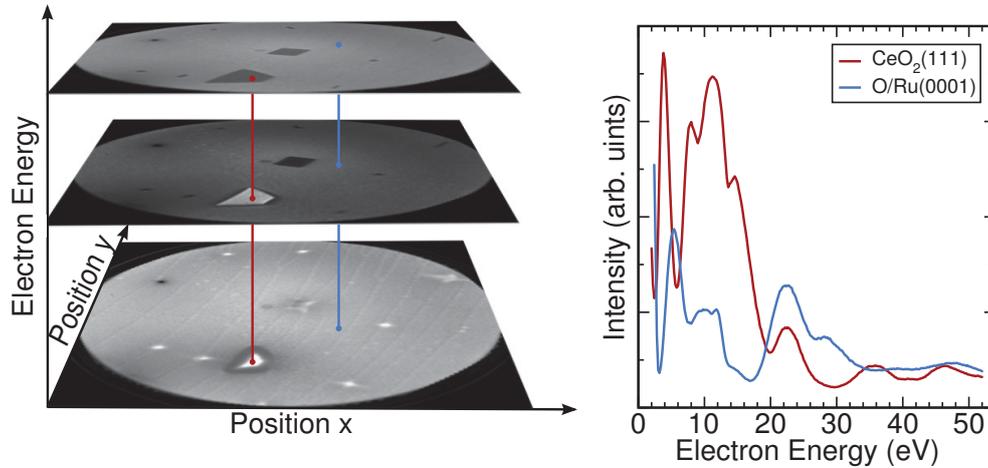


Abbildung 2.5: Messung von lokal aufgelösten $I(V)$ -Kurven am Beispiel von CeO_2 auf $\text{Ru}(0001)$: Aus einer Serie von LEEM-Bildern mit variiertener Elektronenenergie kann die lokale Reflektivität extrahiert werden (links), die, gegen die Energie aufgetragen, charakteristische $I(V)$ -Kurven (rechts) ergibt.

Vergleich mit bekannten Kurven oder theoretischen Rechnungen die der $I(V)$ -Kurve zugrundeliegende Kristallstruktur eindeutig zu identifizieren.

Im Gegensatz zu $I(V)$ -LEED-Kurven, die seit den 1970er Jahren zur Strukturbestimmung genutzt und im Energiebereich von 50 eV-500 eV aufgenommen werden [29], sind $I(V)$ -LEEM-Kurven auf den Energiebereich von 0 eV bis 50 eV beschränkt, da ansonsten die Reflektivität der Oberfläche um eine Größenordnung abnimmt und dadurch räumlich aufgelöste Messungen wesentlich erschweren. Dieser Energiebereich ist allerdings theoretischen Rechnungen schwieriger zugänglich, da die Atompotentiale nicht mehr durch sphärische Potentiale (sog. *muffin-tin Sphären*) genähert werden können, sondern die konkrete Dispersion der unbesetzten Bandstruktur nahe der Fermikante die Streuung der Elektronen stark beeinflusst. Folglich kann für $I(V)$ -Rechnungen nicht auf die bewährte Mehrfachstreuung zurückgegriffen werden. Stattdessen muss, wie in Abschnitt 2.2 skizziert, die vollständige Schrödingergleichung für Blochwellen im Festkörper bzw. ebene Wellen im Vakuum unter Berücksichtigung der Stetigkeit an der Grenzfläche gelöst werden.

Der Vorteil, anhand von $I(V)$ -LEEM-Kurven Strukturen zu identifizieren, resultiert aus der großen räumlichen Bandbreite des Instruments. So können prinzipiell Strukturgrößen von 50 μm bis zu wenigen zehn Nanometern, dem typischen Auflösungsvermögen eines nicht-aberrationskorrigierten *Elmitec* LEEM-III, abgebildet und bei bekannter $I(V)$ -Kurve identifiziert werden [23].

Voraussetzung für eine hohe räumliche Auflösung der lokal extrahierten $I(V)$ -Kurven ist, dass die Probe während der Aufnahme der $I(V)$ -Kurve nicht abdriftet. Da dieses insbesondere bei hohen Vergrößerungen und höheren Temperaturen fast nicht zu verhindern ist, muss der Versatz der Bilder zueinander anhand bestimmter Merkmale auf der Oberfläche nachträglich korrigiert werden.

2.5 Spektroskopische Methoden

Neben der strukturellen Untersuchung mittels LEEM und LEED ist insbesondere die chemische Analyse des Festkörpers ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Spektroskopische Methoden sind für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung besonders geeignet, da diese auf die spezifischen Energien der Elektronenorbitale der Elemente sensitiv sind und so direkte Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Festkörpers oder den Oxidationszustand bestimmter Elemente zulassen.

Es gibt eine große Anzahl spektroskopischer Methoden, die abhängig von der Anregung des Festkörpers und des detektierten Signals unterschieden werden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei röntgenstrahlungsbasierte Methoden eingesetzt: zum einen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS: *x-ray photoelectron diffraction*) und zum anderen Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS: *x-ray absorption spectroscopy*). Die physikalischen Grundlagen dieser Methoden werden im Folgenden unter besonderer Berücksichtigung der Sensitivität auf den Oxidationszustand von Ceroxid näher erläutert.

2.5.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

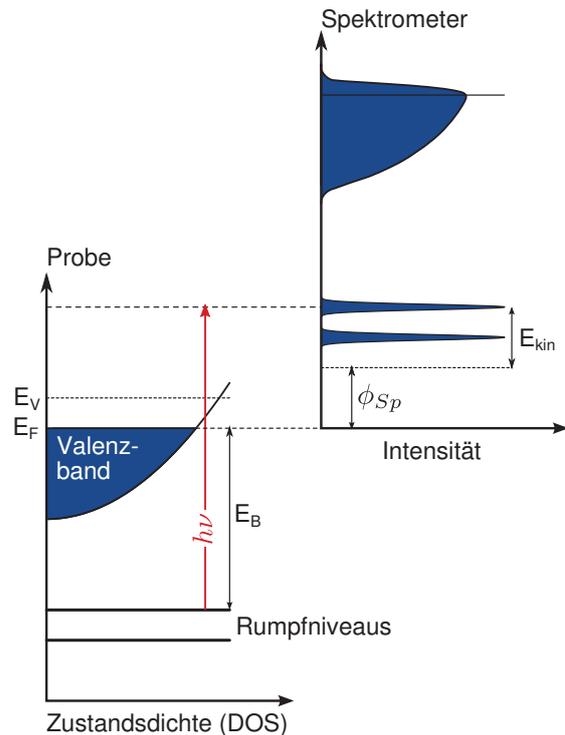
Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Elementen, Verbindungen und Festkörpern. XPS basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, d.h. der Anregung von gebundenen Elektronen in ungebundene Zustände mittels Röntgenlicht. Diese Methode ermöglicht durch die Messung der elektronischen Struktur nicht nur die Elementbestimmung sondern auch – bei hinreichender Messgenauigkeit – die Bestimmung der chemischen Umgebung bzw. des Oxidationszustands des angeregten Atoms.

XPS ist aufgrund der starken Wechselwirkung der angeregten Elektronen mit dem Festkörper und der damit einhergehenden geringen mittleren freien Weglänge von wenigen Angström besonders geeignet, die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche zu untersuchen [29]. Der Prozess der Photoemission eines Elektrons aus einem Rumpfniveau und die anschließende Detektion sind in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Bei Anregung des mit E_B im Festkörper gebundenen Elektrons durch ein Photon mit der Energie $h\nu$ in einen ungebundenen Zustand außerhalb des Festkörpers ergibt sich für die im Spektrometer (mit der Austrittsarbeit ϕ_{Sp}) gemessene kinetische Energie des Photoelektrons

$$E_{kin}(e^-) = h\nu - \phi_{Sp} - E_B. \quad (2.25)$$

Aus dieser Beziehung kann folglich bei bekannter Photonenenergie und Spektrometeraustrittsarbeit die Bindungsenergie des angeregten Elektrons bestimmt werden, die für jedes Element spezifisch ist. Aus der Messung mehrerer Linien ergibt sich ein charakteristisches Spektrum, das eine eindeutige Elementbestimmung erlaubt. Die einfache Berechnung der Bindungsenergie aus Gleichung (2.25) ist allerdings nur in erster Näherung richtig, unter der Annahme gleicher Anfangs- und Endzustände der nicht angeregten Elektronen vor und nach der Photoelektronenemission (sog. Koopmanns Theorem). Nicht berücksichtigt

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Photoemission aus einem Festkörper. Die Elektronen werden mit Photonen der Energie $h\nu$ in nicht gebundene Zustände angeregt. Die Messung der kinetischen Energie erlaubt bei bekannter Austrittsarbeit des Spektrometers die Bestimmung der Bindungsenergie des Photoelektrons (nach [30, 31]).



werden z.B. Vielteilcheneffekte wie die Relaxation des Elektronensystems nach der Anregung des Lochzustands. Da Anfangs- und Endzustandseffekte gerade im Hinblick auf die Interpretation der XP-Spektren von Seltenerdoxidien von Bedeutung sind, wird auf diese in Abschnitt 2.5.1 gesondert eingegangen.

Werden Rumpfelektronen mit einem Bahndrehimpuls $l > 0$ angeregt, beobachtet man im XP-Spektrum bei hinreichender Spektrometerraufösung eine Aufspaltung der Spektrallinie. Diese Feinstruktur ist auf die Kopplung des Bahndrehimpulses l mit dem Spin des Elektrons $s = \pm 1/2$ zum Gesamtdrehimpuls $j = |l + s|$ zurückzuführen [32]. Es handelt sich folglich um einen Anfangszustandseffekt. Die Elektronen mit größerer Gesamtdrehimpulsquantenzahl weisen dabei eine niedrigere Bindungsenergie auf. Die energetische Aufspaltung ist proportional zu Z^4 , d.h. für massereiche Elemente wesentlich stärker [32].

Ein weiterer Anfangszustandseffekt, der bei der Interpretation von Photoelektronenspektren zu berücksichtigen ist und Aufschluss über die chemische Umgebung des angeregten Atoms gibt, ist die chemische Verschiebung. Es ist allgemein bekannt, dass durch benachbarte Elemente unterschiedlicher Elektronegativitäten Elektronendichteverchiebungen auftreten. Diese Verschiebungen werden formal in der Chemie mit einer Oxidationszahl und der entsprechenden Ladung am Element in der Verbindung kenntlich gemacht. Die Ladungsverchiebung führt zu einer Modifikation der Kernabschirmung der beteiligten Elemente und somit auch zu einer Verschiebung der Bindungsenergie, die bis zu 10 eV von der Bindungsenergie des Elektrons im neutralen Element abweichen kann.

Aufgrund der endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände und der damit verbundenen energetischen Unschärfe sind die gemessenen Spektrallinien immer verbreitert, wie

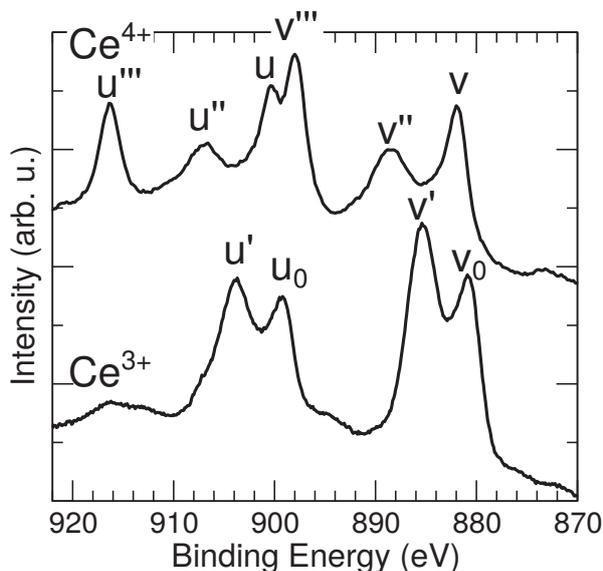


Abbildung 2.7: Ce3d-Spektren von Cer im Ce⁴⁺- (oben) und Ce³⁺-Oxidationszustand (unten).

dies auch in Abbildung 2.6 angedeutet ist. Hinzu kommen experimentelle Einschränkungen wie die Auflösungsbegrenzung durch die Messtechnik und die strukturelle Verbreiterung der Linien.

Anfangs- und Endzustandseffekte am Beispiel des Ce3d-Spektrums

Anfangs- und Endzustandseffekte haben bei Seltenerdoxiden aufgrund der besonderen Elektronenkonfiguration einen entscheidenden Einfluss auf die Spektren der Rumpfniveaulinien. Diese Vielteilcheneffekte sind z.B. verantwortlich für eine weitere Aufspaltung der Spin-Bahn-aufgespaltenen 3d-Linien in Seltenerdoxidspektren. Da die weitere Aufspaltung empfindlich vom Oxidationszustand des angeregten Seltenerdelementes abhängt, ermöglicht dies im Umkehrschluss die Bestimmung des Oxidationszustandes.

Eine theoretische Erklärung der Anfangs- und Endzustandseffekte ist bis jetzt nur für wenige Seltenerdelemente und wenige spezielle elektronische Übergänge erfolgt. Sehr detailliert untersucht ist das Ce3d-Spektrum, das erstmals von Kotani und Toyozawa [33] erklärt werden konnte. Aus diesem Grund wird der Einfluss von Anfangs- und Endzustandseffekten auf Photoemissionspektren von Seltenerdoxiden hier beispielhaft am Ce3d-Spektrum erläutert.

Abbildung 2.7 zeigt typische Ce3d-Spektren für Cer im Ce⁴⁺- und Ce³⁺-Oxidationszustand, wie diese im stöchiometrischen CeO₂ und Ce₂O₃ zu beobachten sind. Im Gegensatz zu der für ein d-Orbital zu erwartenden Aufspaltung in je ein Linienpaar sind für den Ce⁴⁺-Oxidationszustand drei Linienpaare ((u''', v'''), (u'', v''), (u, v)) und im Ce³⁺-Oxidationszustand zwei Linienpaare ((u', v') und (u₀, v₀)) mit einer Aufspaltung von 18,5 eV zu beobachten [34, 35]. Bei den u- bzw. v-Linien handelt es sich um Anregung von Elektronen aus dem 3d_{3/2}- bzw. 3d_{5/2}-Niveau, wobei die Linien durch Wechselwirkung des erzeugten Lochzustands mit dem Elektronensystem des Ceroxids nochmals aufspalten. Die unterschiedlichen Aufspaltungen sind in der theoretisch exakten Beschreibung sehr

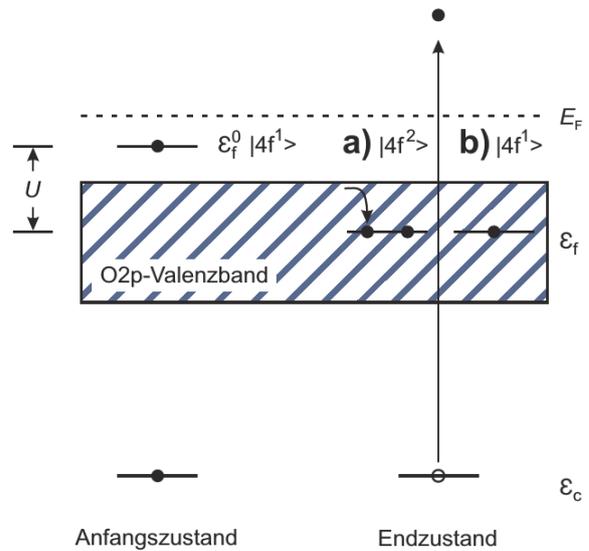


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Anfangs- und Endzustände für die Ce3d-Photoemission. Das durch das attraktive Lochpotential energetisch abgesenkte 4f-Niveau kann durch ein Elektron aus dem O2p-Valenzband besetzt werden (aus [38], nach [33]).

kompliziert, weshalb hier auf eine Herleitung verzichtet und der Effekt anschaulich nach Kotani et al. [33] erläutert wird. Für detaillierte Rechnungen sei auf die entsprechenden Veröffentlichungen [36, 37] verwiesen.

Die Entstehung der vier Linien im Ce³⁺-Spektrum kann vereinfacht anhand von Abbildung 2.8 erklärt werden: Im Anfangszustand hat das Cer im Sesquioxid Ce₂O₃ aufgrund des Ce³⁺-Oxidationszustands die Elektronenkonfiguration [Xe](5d6s)⁰4f¹. Die stark lokalisierten 4f-Niveaus, die im Grundzustand energetisch oberhalb des O2p-Valenzbandes liegen, hybridisieren mit diesem. Nach der Anregung des Lochzustandes ist das 4f-Niveau durch das attraktive Potential des Loches in das O2p-Valenzband abgesenkt. Aus diesem kann nun ein Elektron das einfach besetzte 4f-Niveau füllen. Die dadurch freiwerdende Energie kann als zusätzliche kinetische Energie auf das Photoelektron übertragen werden. Es muss bei der Ce3d-Photoemission aber nicht zu dieser weiteren Besetzung des 4f-Niveaus und dem damit verbundenen Energieübertrag auf das Photoelektron kommen. Folglich sind im Ce³⁺-Spektrum für die Anregung des 3d_{3/2}- bzw. 3d_{5/2}-Zustandes je zwei Linien zu beobachten.

Das Cerdioxid CeO₂ hat formal die Elektronenkonfiguration [Xe](5d6s)⁰4f⁰. Der Anfangszustand ist allerdings durch eine gemischte Valenz aus 4f⁰ und 4f¹ \underline{L}^1 gekennzeichnet, wobei \underline{L} einen Lochzustand im Valenzband beschreibt. Es liegen bereits zwei Anfangszustände vor, die zu den drei möglichen Endzuständen 4f⁰, 4f¹ \underline{L}^1 und 4f² \underline{L}^2 kombiniert werden können. Dies führt zu den sechs Linien, die im Ce⁴⁺-Spektrum in Abbildung 2.7 beobachtet werden.

Bei Analyse eines unbekanntes CeO_x-Spektrums sind demnach zehn Linien zu berücksichtigen. Dieses erschwert die Auswertung mittels Anpassung und macht die Analyse unzuverlässig. Steht für eine Probe ein reines Ce³⁺- und ein Ce⁴⁺-Spektrum zur Verfügung, so vereinfacht sich die Analyse deutlich. Unter der Voraussetzung, dass die Messparameter gleich sind, lässt sich das Spektrum eines nicht stöchiometrischen CeO_x durch eine Linearkombination der Ce³⁺- und Ce⁴⁺-Spektren anpassen [39].

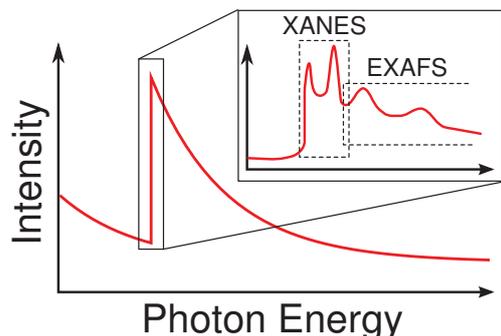


Abbildung 2.9: Schematisches Röntgenabsorptionsspektrum im Bereich einer Absorptionskante. Das kleinere Spektrum zeigt die Feinstruktur im XANES- und EXAFS-Bereich (nach [41, 40]).

2.5.2 Röntgen-Absorptionsspektroskopie

Neben der Photoemissionsspektroskopie kann auch die Röntgenphotoabsorption (XAS: *x-ray absorption spectroscopy*) zur Charakterisierung von Materie genutzt werden. Bei dieser wird die Intensität einer zur Photonenabsorption proportionalen Messgröße abhängig von der Energie der auf die Probe einfallenden Photonen gemessen.

Bei XAS-Messungen an Festkörpern ist das Signal der transmittierten Photonen aufgrund der häufig dicken Proben zu gering, weshalb man stattdessen in Reflexion misst. Als Messsignal verwendet man entweder die bei der Besetzung des angeregten Lochzustands emittierten Photonen (Fluoreszenz) oder die während des Zerfalls emittierten Sekundärelektronen [40]. Sekundärelektronen haben gegenüber der Fluoreszenz den Vorteil, dass zur Detektion der gleiche Versuchsaufbau wie für XPS benutzt werden kann. Gegenüber XPS zeichnet sich XAS bei Detektion des Fluoreszenz- oder Sekundärelektronensignals durch relativ hohe Ausdringtiefen aus, die aus der niedrigen kinetischen Energie der Sekundärelektronen bzw. der schwächeren Wechselwirkung der Fluoreszenzphotonen resultieren. Werden die Rumpfelektronen eines Elements mit einer Photonenenergie im Bereich der Bindungsenergie angeregt, dann ist der Wechselwirkungsquerschnitt zwischen Photon und den entsprechenden Rumpfelektronen besonders groß. Dementsprechend hoch ist die Photoabsorption im Bereich solcher Resonanzenergien. Im Spektrum ist dieses durch einen sprunghaften Anstieg der Absorption zu erkennen (vgl. Abbildung 2.9). Der Energiebereich des Anstiegs wird auch als Absorptionskante bezeichnet.

Die Absorptionskanten werden in der Absorptionsspektroskopie nach den Schalen benannt, aus denen das angeregte Elektron emittiert wird. Es werden die Buchstaben K, L, M, ... für die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ des angeregten Rumpfelektrons und tiefgestellte Ziffern 1, 2, 3, ... für die durch die Spin-Bahn-Kopplung bedingte, weitere Feinaufspaltung, charakterisiert durch die Nebenquantenzahl l_j mit $j = l \pm s$, in energetisch aufsteigender Reihenfolge benutzt ($s, p_{1/2}, p_{3/2}$ entspricht 1, 2, 3, ...). So kann beispielsweise der M_4 -Absorptionskante die Anregung eines $3d_{3/2}$ -Elektrons zugeordnet werden [42].

Im Bereich der Absorptionskante ist im Absorptionsspektrum eine Feinstruktur zu beobachten (siehe kleines Spektrum in Abbildung 2.9), die in zwei Bereiche unterteilt werden kann: den kantennahen Bereich, der sich von der Absorptionskante bis etwa 50 eV dahinter erstreckt und als XANES (*x-ray absorption near edge structure*) bezeichnet wird, und den Bereich, der von 50 eV bis zu mehreren tausend Elektronenvolt hinter die Kante reicht

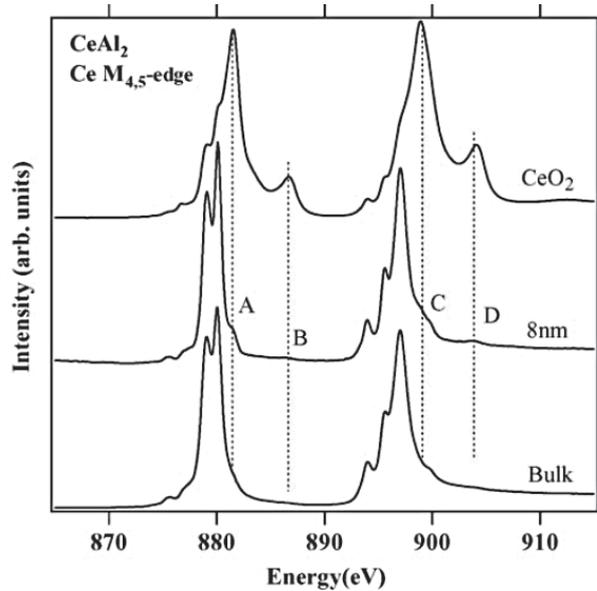


Abbildung 2.10: Ce $M_{4,5}$ -Absorptionsspektren gemessen an CeO_2 (oben), $CeAl_2$ Nanopartikeln mit 8 nm Durchmesser (mitig) sowie an $CeAl_2$ -Volumenproben (unten) (mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [43]).

und EXAFS (*extended x-ray absorption fine structure*) heißt. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen ist nicht fest definiert.

Bei XANES werden die Photoelektronen direkt in gebundene Zustände nahe der Fermikante gestreut, womit die Absorption direkt von der elektronischen Struktur des Festkörpers abhängig ist. Dies macht eine theoretische Beschreibung und exakte Simulation der XANES-Spektren sehr schwierig. Aus diesem Grund werden XANES-Spektren meist nur anhand des Vergleichs mit bekannten Spektren aus der Literatur ausgewertet und keine Simulationen der Spektren vorgenommen.

Da die angeregten Photoelektronen bei EXAFS eine hohe kinetische Energie aufweisen, wechselwirken diese sehr stark mit der direkten Umgebung. Die Feinstrukturen im EXAFS-Bereich entstehen folglich durch die Streuung der angeregten Photoelektronen an direkten Nachbaratomen des angeregten Atoms (sog. Koordinationsschale). Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur XANES-Spektren gemessen wurden, wird jedoch auf eine weiterführende Beschreibung von EXAFS an dieser Stelle verzichtet.

Abbildung 2.10 zeigt hochaufgelöste Absorptionsspektren von Cer in unterschiedlichen Oxidationszuständen. So weist das Cer in CeO_2 den Ce^{4+} -Oxidationszustand und das Cer in $CeAl_2$ den Ce^{3+} -Oxidationszustand auf [43]. Das XANES-Spektrum von CeO_2 unterscheidet sich dementsprechend deutlich von dem des $CeAl_2$. Das Ce^{4+} -Spektrum des CeO_2 zeigt neben der Spin-Bahn-Aufspaltung des $M_{4,5}$ -Übergangs von 15,5 eV eine Feinstruktur, die wie beim $Ce3d$ -Spektrum (vgl. Abschnitt 2.5.1) durch weitere Anfangs- und Endzustandseffekte des Ceroxids bedingt ist. Die von Dong et al. mit A-D bezeichneten Maxima im Ce^{4+} -Spektrum in Abbildung 2.10 heben die Hauptmerkmale zur Identifikation des Ce^{4+} -Oxidationszustandes hervor. Das Spektrum des $CeAl_2$ -Volumenkristalls zeigt dagegen, dass im Ce^{3+} -Oxidationszustand die Maxima A und C nur noch sehr schwach ausgeprägt sind und B sowie D vollständig verschwinden. Dafür erscheinen weitere Maxima bei 1,5 eV bis 2 eV kleineren Anregungsenergien. Das gesamte Ce^{3+} -Spektrum weist eine

2 Grundlagen und Messmethoden

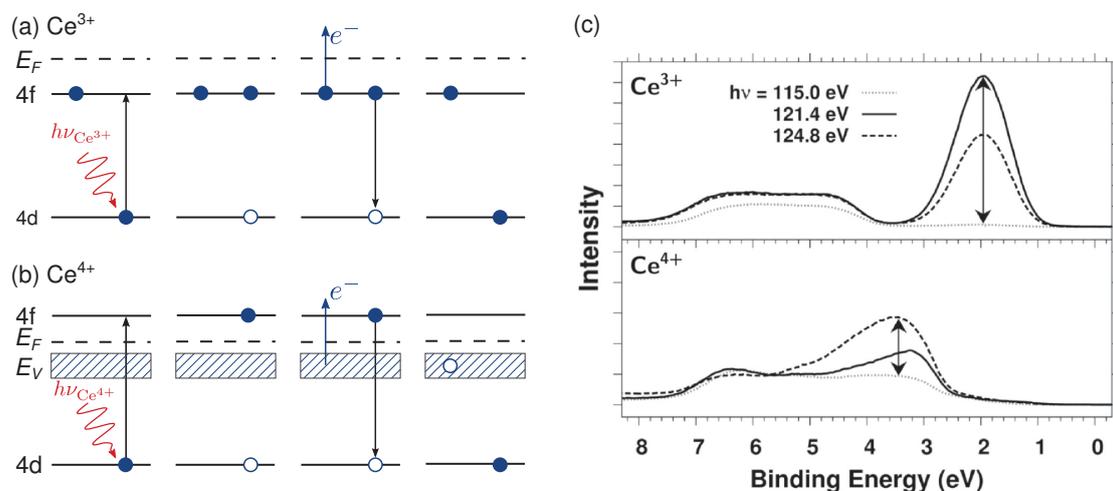


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der resonanten 4d→4f-Anregung für Cer im Oxidationszustand (a) Ce³⁺ sowie (b) Ce⁴⁺ und anschließender Zerfall des angeregten Zustands. E_F bezeichnet die Fermienergie und E_V das O₂p-Valenzband. (c) Resonante Photoemissionsspektren gemessen an Ce₂O₃ (oben) und CeO₂ (unten). Das gepunktete Spektrum wurde bei nicht resonanter Anregung aufgenommen, das durchgezogene Spektrum auf der Ce³⁺-Resonanz und das gestrichelte Spektrum auf der Ce⁴⁺-Resonanz. Die Pfeile kennzeichnen die jeweilige Resonanzüberhöhung (mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [45]. Copyright 2014 American Chemical Society).

deutlich andere Form auf als das Spektrum des Ce⁴⁺-Oxidationszustandes.

Dementsprechend kann aus einem M_{4,5}-Spektrum, das Merkmale sowohl des Ce³⁺- als auch des Ce⁴⁺-Oxidationszustandes aufweist, auf einen mittleren Oxidationszustand geschlossen werden. Ein Beispiel zeigt das Spektrum der 8 nm großen Nanopartikel in Abbildung 2.10. Um den Oxidationszustand zu quantifizieren, können die Spektren des Cers im Ce³⁺- und Ce⁴⁺-Oxidationszustand linear kombiniert und aus den anzupassenden Koeffizienten die Anteile bestimmt werden [44].

2.5.3 Resonante Photoelektronenspektroskopie

Eine weitere spektroskopische Methode, die für die Charakterisierung des Oxidationszustands von Ceroxid genutzt wurde, ist die resonante Photoelektronenspektroskopie (RPES) der 4f-Zustände. Es wird dabei kein direkter elektronischer Übergang eines 4f-Elektrons in einen ungebundenen Zustand angeregt, sondern durch die Wahl der Anregungsenergie ein Übergang eines 4d-Elektrons in das 4f-Niveau erzielt. Relaxiert dieses angeregte Elektronensystem wieder in seinen Grundzustand, so kann statt eines Photons auch ein Augerelektron emittiert werden, welches energieaufgelöst detektiert wird.

Abbildung 2.11a-b zeigt schematisch die resonante Anregung und den anschließenden Zerfallsprozess für den Ce³⁺- und Ce⁴⁺-Oxidationszustand. Im Ce³⁺-Oxidationszustand wird der Ce4d → Ce4f-Übergang mit einer Photonenenergie $h\nu^{\text{Ce}^{3+}} = 122 \text{ eV}$ [46] angeregt.

Der daraufhin doppelt besetzte 4f-Zustand zerfällt anschließend durch einen Super-Coster-Kronig-Übergang und führt zur Augeremission des mit etwa 2 eV gebundenen 4f-Elektrons [47].

Im Ce^{3+} -Oxidationszustand ist der 4f-Zustand formal unbesetzt (vgl. Abbildung 2.11b). Allerdings ist der Grundzustand durch eine gemischte Valenz aus $4f^0$ und $4f^1\bar{L}^1$ gekennzeichnet, d.h. das 4f-Niveau wird doch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch ein O2p-Valenzbandelektron besetzt. Nach der Anregung eines 4d-Elektrons mit einer Resonanzenergie von $h\nu^{\text{Ce}^{4+}} = 124,5 \text{ eV}$ – diese ist aufgrund der geringeren Kernabschirmung des Cers im Ce^{4+} -Oxidationszustand etwas höher als $h\nu^{\text{Ce}^{3+}}$ – kommt es ebenfalls zu einem Super-Coster-Kronig-Zerfall, bei dem ein Augerelektron aus dem Valenzband emittiert wird. Dieses hat aufgrund des energetisch etwas niedrigeren Niveaus des O2p-Valenzbandes eine etwas höhere Bindungsenergie als das emittierte 4f-Elektron des Ce^{3+} -Oxidationszustands [46, 47].

Abbildung 2.11c zeigt experimentelle RPES-Spektren gemessen an Ce_2O_3 (Ce^{3+} -Oxidationszustand) und CeO_2 (Ce^{4+} -Oxidationszustand). Deutlich erkennt man die Überhöhung bei resonanter Anregung für den Ce^{3+} -Oxidationszustand bei einer Bindungsenergie von 2 eV und für den Ce^{4+} -Oxidationszustand bei 3,4 eV im Vergleich zur nicht resonanten Anregung (in Abbildung 2.11c durch Pfeile verdeutlicht). Liegt das Ceroxid nicht-stöchiometrisch vor, so treten im resonanten Photoemissionspektrum sowohl die Ce^{3+} -Überhöhung als auch die Ce^{4+} -Überhöhung auf. Aus dem Verhältnis der Linien, die bei Anregung der jeweiligen Resonanz auftreten, kann dann der mittlere Oxidationszustand bestimmt werden [45, 46].

Da die 4f-Zustände eine Bindungsenergie von nur wenigen Elektronenvolt haben, wird die beim Super-Coster-Kronig-Zerfall von $4f \rightarrow 4d$ freiwerdende Energie von 120 eV fast vollständig in die kinetische Energie des Augerelektrons umgewandelt. Die damit einhergehende mittlere freie Weglänge im Festkörper ist sehr klein. Somit sind RPES-Messungen empfindlich auf die Zusammensetzung der Oberfläche.

3 Experimentelle Details

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden an der Universität Bremen und an der Nanospektroskopie-Strahlführung am Synchrotron *Elettra* in Triest durchgeführt. Dabei wurden jeweils kommerzielle LEEM III-Systeme bzw. das darauf basierende SPELEEM der Firma *Elmitec* verwendet. In das Funktionsprinzip von LEEM und den grundsätzlichen Aufbau eines *Elmitec* LEEM III wurde bereits in Kapitel 2.4 anhand von Abbildung 2.3 eingeführt. Den experimentellen Aufbau der Systeme in Bremen und Triest sowie die Probenpräparation erläutert das folgende Kapitel.

3.1 LEEM III an der Universität Bremen

Abbildung 3.1 zeigt das *Elmitec* LEEM III, das am Institut für Festkörperphysik an der Universität Bremen installiert ist. Es setzt sich aus drei Ultrahochvakuum-Kammern zusammen, die durch Ventile voneinander getrennt sind: die Präparationskammer, die Hauptkammer und die Optikkammer, die in Beleuchtungs- und Abbildungsweig aufgeteilt werden kann.

In allen Kammern wird das Ultrahochvakuum durch je ein System aus Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe erzeugt. Der Basisdruck in der Optikkammer beträgt 7×10^{-11} Torr, in der Hauptkammer 1×10^{-10} Torr und in der Präparationskammer 5×10^{-10} Torr.

Durch eine abpumpbare Schleuse (sog. *load lock*) werden die Proben in die Präparationskammer transferiert, wo sie entweder in einer Probenaufnahme gelagert oder durch Heizen auf bis zu 900°C ausgegast werden können. Des Weiteren kann die Probenoberfläche mittels Argonspütern gereinigt werden.

Von der Präparationskammer wird die Probe auf den Manipulator in der Hauptkammer des Systems überführt. Mit diesem wird die Probe bis auf zwei Millimeter an die Objektivlinse angenähert. Zudem kann die Probe auf dem Manipulator mittels Elektronenstrahlheizung für wenige Sekunden auf bis zu 1600°C erhitzt oder konstant auf ca. 1100°C erwärmt werden. Die Temperatur wird mit einem auf der Rückseite der Probe befestigten Wolfram-Rhenium-Thermoelement gemessen.

Um die im Beleuchtungsweig auf 15 keV beschleunigten Elektronen abzubremesen, liegen der Manipulator und die Probe während der LEEM-Messungen auf einem Potential von $-15\text{ keV} + E_{\text{kin}}$, wobei E_{kin} die gewünschte kinetische Energie der Elektronen an der Oberfläche ist. Der gesamte Bereich um die Objektivlinse ist mit einem zylinderförmigen $\mu\text{-Metallblech}$ von äußeren Störfeldern abgeschirmt. Dieses hat im Abstand von jeweils 45° Löcher, um mittels der ringförmig um die Objektivlinse angeordneten und um 74° zur

3 Experimentelle Details

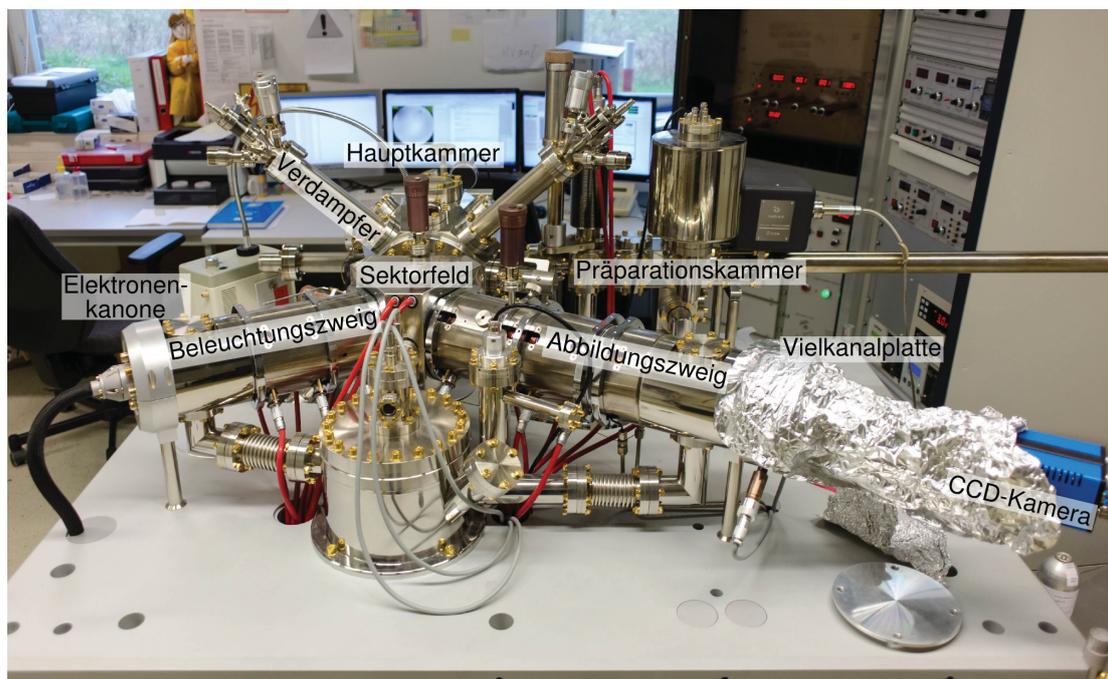


Abbildung 3.1: *Elmitec* LEEM III im Institut für Festkörperphysik an der Universität Bremen.

Probennormalen geeigneten Verdampfer Materialien auf der Probe abscheiden und gleichzeitig das Wachstum mit LEEM oder LEED beobachten zu können. Zudem ermöglichen Leckventile, Sauerstoff oder reduzierende Gase bis zu einem Druck von 1×10^{-4} Torr in die Hauptkammer einzulassen. Das nur 2 mm dünne Strahlrohr zwischen Hauptkammer und Optikkammer (eine Besonderheit dieses LEEM) wirkt wie eine differenzielle Pumpstufe. Dadurch übersteigt der Druck in der Optikkammer – auch bei einem Druck von 1×10^{-4} Torr in der Hauptkammer – nicht 1×10^{-8} Torr, sodass die Oberfläche *in situ* abgebildet werden kann.

In der Optikkammer befinden sich im Beleuchtungsweig die aus einer LaB_6 -Glühkathode und einem Wehneltzylinder bestehende Elektronenkanone sowie drei Kondensoren mit entsprechenden Deflektoren und Stigmatoren, um den erzeugten Elektronenstrahl möglichst „eben“ ins Sektorfeld und auf die Probe zu lenken. Zudem gibt es am Bremer LEEM drei Beleuchtungsaperturen, die effektive Elektronenstrahldurchmesser von $5 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ oder $250 \mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche ermöglichen. Der Sektor verbindet Beleuchtungs- und Abbildungsweig. Das Sektorfeld lenkt durch ein Magnetfeld den einfallenden Elektronenstrahl vom Beleuchtungsweig auf die Probe und den reflektierten Elektronenstrahl in den Abbildungsweig. Durch ein weiteres elektromagnetisches Linsen- und Deflektorensystem wird das Bild der Oberfläche vergrößert und auf eine Mikrovielkanalplatte abgebildet. Diese wird von einer CCD-Kamera mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 50 ms abgefilmt und das aufgenommene Signal am Computer verarbeitet. Wie bereits in Kapitel 2.4 erläutert, werden auch bei niederenergetischer Elektronenmikroskopie Kontrastaperturen in der Fou-

3.2 Nanospektroskopie-Strahlführung (Elettra)

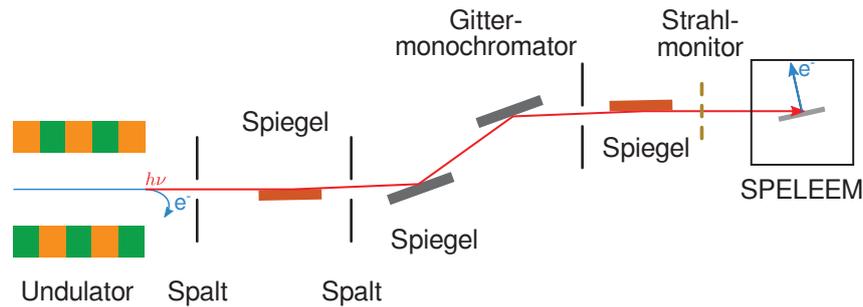


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Nanospektroskopie-Strahlführung am Synchrotron *Elettra* (nach [49]). Die Toroidspiegel für die Fokussierung des Strahls sind rot markiert.

rierebene eingesetzt, um z.B. die Abbildung nach bestimmten Beugungsordnungen zu filtern. Am Bremer LEEM stehen zu diesem Zweck Kontrastaperturen mit Durchmessern von $100\ \mu\text{m}$, $30\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ zur Verfügung. Das Mikroskop ermöglicht eine räumliche Auflösung von bis zu $10\ \text{nm}$.

Die gesamte Optik, d.h. die Linsen-, Stigmator- und Deflektorströme sowie die Wehneltspannung zur Regelung des Elektronenemissionsstroms, wird über die *Elmitec* Software *LEEM2000* gesteuert. Das von der Kamera aufgenommene Bild wird am Rechner mit der ebenfalls von *Elmitec* entwickelten Software *UView* verarbeitet. Die weitere Auswertung der LEEM-Bilder erfolgt dann mit dem Programmpaket *GXSM2* [48].

3.2 Nanospektroskopie-Strahlführung (Elettra)

Die Experimente zur Reduktion von Ceroxid auf Ru(0001) (siehe Kap. 6.3) wurden an der Nanospektroskopie-Strahlführung bei *Elettra* (Triest), einem Speicherring der dritten Generation, durchgeführt. Die Strahlführung vom Ring zum SPELEEM (*spectroscopic low-energy electron microscope*), ein mit einem Energieanalysator erweitertes LEEM III, ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die im Speicherring mit etwa $2\ \text{GeV}$ kreisenden Elektronen werden durch die im Undulator periodisch angeordnete Magnetstruktur zu Oszillationen angeregt. Dabei ist die Oszillationsfrequenz der Elektronen so gewählt, dass die emittierte Strahlung konstruktiv interferiert, um eine möglichst hohe Brillanz des Röntgenstrahls zu erzielen. Der Röntgenstrahl wird durch ein erstes Spalt-Toroidspiegel-System verkleinert und auf den Monochromator mit variablem Linienabstand gelenkt. Dieser bietet im Energiebereich von $50\ \text{eV}$ bis $1000\ \text{eV}$ im Mittel eine Energieauflösung von $E/\Delta E = 5 \times 10^3$ [49]. Hinter dem Monochromator fokussiert ein weiteres Spalt- und Spiegelpaar den Strahl weiter. Dieser fällt letztlich mit einem Einfallswinkel von 16° auf die Probe im SPELEEM ein und leuchtet dann eine Fläche von $25\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ auf der Probe homogen aus [49]. Die aufwendige Fokussierung des Strahls ist notwendig, um eine möglichst hohe aber homogene Photonenflussdichte zu erreichen.

Das *Elmitec* SPELEEM zeichnet sich durch den in Abschnitt 2.4 beschriebenen Energie-

3 Experimentelle Details

analysator aus. Dieser ermöglicht die räumlich aufgelöste, energiegefilterte Abbildung der Oberfläche und somit räumlich aufgelöste Photoelektronen- oder Photoabsorptionsspektren (vgl. Kapitel 2.5). Der für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis notwendige hohe Photonenfluss von 10^{12} Photonen pro Sekunde erfordert Synchrotronstrahlung. Die räumliche Auflösung des SPELEEM ist bei der Abbildung von Photoelektronen (XPEEM: *x-ray photoelectron emitted electron microscopy*) mit bis zu 30 nm geringer als im LEEM-Modus. Dies ist bedingt durch eine hohe räumliche Elektronendichte im Abbildungsweig¹, die aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zu einer stärkeren Ablenkung der Elektronen führt und so die Abbildung unscharf macht [51]. Bei Abbildung in Photoabsorption (XAS) liegt die Auflösungsgrenze bei etwa 40 nm [49], während die maximale Auflösung bei Beleuchtung der Probe mit Elektronen, genauso wie im konventionellen LEEM III, bei bis zu 10 nm liegt. Der Energiefilter hat allerdings für die Aufnahme von LEED-Bildern den Vorteil, dass dieser die inelastisch gestreuten Elektronen herausfiltert.

3.3 Probenpräparation

Für die Experimente wurden Kupfereinkristalle der Firma *SPL* und der Firma *Mateck* sowie ein Rutheniumeinkristall ebenfalls von *Mateck* verwendet. Die Kristalle zeichnen sich durch einen geringen Fehlschnitt von $0,1^\circ$ und eine hohe Reinheit von mindestens 99,99 % aus. Sowohl der Kupfer- als auch der Rutheniumeinkristall wurden vor den Wachstums- und Reduktionsexperimenten für mindestens 12 h bei 400°C ausgegast.

Außerdem wurde der Kupfereinkristall in Sputter- und Ausheilzyklen solange gereinigt, bis die Oberfläche bei der Kontrolle im LEEM keine Defekte mehr aufwies. Zudem wurde immer das LEED-Bild der sauberen Oberfläche geprüft. Der Argonhintergrunddruck während des Sputterns betrug i.d.R. 5×10^{-5} Torr und die Ionenenergie 1 keV. Um die während des Sputterns erzeugten Oberflächendefekte auszuheilen, wurde üblicherweise eine Temperatur von 750°C verwendet. Der Rutheniumeinkristall konnte aufgrund der hohen Schmelztemperatur durch alternierendes Flashen auf 1600°C und Sauerstoffadsorption bei Temperaturen von weniger als 300°C in einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-7} Torr gereinigt werden.

Für das reaktive Wachstum der Seltenerdoxide wurde sowohl Cer als auch Terbium in Sauerstoffatmosphäre angeboten. Die Metalle wurden aus mittels Elektronenstrahl geheizten Tiegeln verdampft, wobei für Cer Molybdän-Tiegel und für Terbium Tantal-Tiegel verwendet wurden. Die benötigten Gase stammten von der Firma *Westfalen Gas* und wiesen eine Reinheit von 99,9999 % auf.

¹ Beim Synchrotron handelt es sich um eine gepulste Strahlungsquelle. Die Anzahl bzw. die räumliche Dichte der emittierten Elektronen ist im Abbildungsweig nach einem Strahlungsimpuls wesentlich höher als die Dichte zurückgestreuter Elektronen in vergleichbaren Zeiträumen bei Beleuchtung mit Elektronen (LEEM-Modus) [50].

4 Seltenerdoxide

Im dieser Arbeit werden drei Kombinationen von Übergangsmetallsubstraten und Seltenerdoxidadsorbaten untersucht: das Wachstum von Ceroxid auf Cu(111), von Terbiumoxid auf Cu(111) sowie das Wachstum und die Reduktion von Ceroxid auf der Ru(0001)-Oberfläche.

Aufgrund der übergeordneten Relevanz werden in diesem Kapitel die grundlegenden Eigenschaften der Seltenerdoxide eingeführt. Auf das Kupfer- und Rutheniumsubstrat wie auch auf die Oxidation und das Wachstum der Seltenerdoxide auf den entsprechenden Substraten wird im Detail in Kapitel 5 und Kapitel 6 eingegangen.

4.1 Kristallstrukturen der Seltenerdoxide

Aufgrund der verschiedenen Oxidationszustände, die Seltenerdoxide (REO_x : *rare earth oxide*) einnehmen können, ergeben sich außerordentlich vielfältige Phasendiagramme. Exemplarisch sei dafür auf das Phasendiagramm von Ceroxid in Abbildung 4.1 verwiesen. Die meisten dieser Phasen werden bei vielen Seltenerdoxiden beobachtet, so auch bei Cer (CeO_x) und Terbiumoxid (TbO_x). Im Folgenden werden zunächst die stöchiometrischen Phasen des RE_2O_3 und des REO_2 vorgestellt.

Der stöchiometrische Grenzfall der sogenannten α -Phase ist die in Abbildung 4.2 gezeigte Fluoritstruktur des Dioxids REO_2 (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Nr. 225). Wie aus der Abbildung 4.2a deutlich wird, ergibt sich in (100)-Orientierung eine AB-Stapelfolge von Seltenerd- und Sauerstoffatomen. Dies führt aufgrund der starken Elektronegativität der Sauerstoffatome zur Bildung eines Dipolmomentes senkrecht zur (100)-Oberfläche. Die Polarität von ionischen Materialien kann nach Tasker [52] in unterschiedliche Typen klassifiziert werden. Oberflächen vom Tasker Typ I und II weisen im Gegensatz zu Tasker Typ III kein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche auf. Die $\text{REO}_2(100)$ -Oberflächen können dementsprechend als Tasker Typ III qualifiziert werden und sind deswegen in der Volumenterminierung nicht stabil [53, 54]. Das Polaritätsproblem kann aber durch eine Rekonstruktion der Oberfläche, die das Dipolmoment ausgleicht, überwunden werden. Die in Abbildung 4.2b gezeigte (111)-orientierte REO_2 -Oberfläche ist ein Tasker Typ II, da diese aus O-Ce-O-Trilagen aufgebaut ist (ABA-Stapelfolge).

Reduzierte Seltenerdoxide in der RE_2O_3 -Stöchiometrie können in drei unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegen: Der A-Typ kristallisiert in der hexagonalen (Raumgruppe $P\bar{3}2/m1$, Nr. 164), der B-Typ in der monoklinen (Raumgruppe $C2/m$, Nr. 12) Kristallstruktur. Der C-Typ liegt in der in Abbildung 4.3 gezeigten kubischen Bixbyitstruktur (Raumgruppe $Ia\bar{3}$, Nr. 206) vor. Diese – wie die Fluoritstruktur ebenfalls kubische – Struktur entsteht aus der Fluoritstruktur durch regelmäßiges Entfernen von 25% der Sauer-

4 Seltenerdoxide

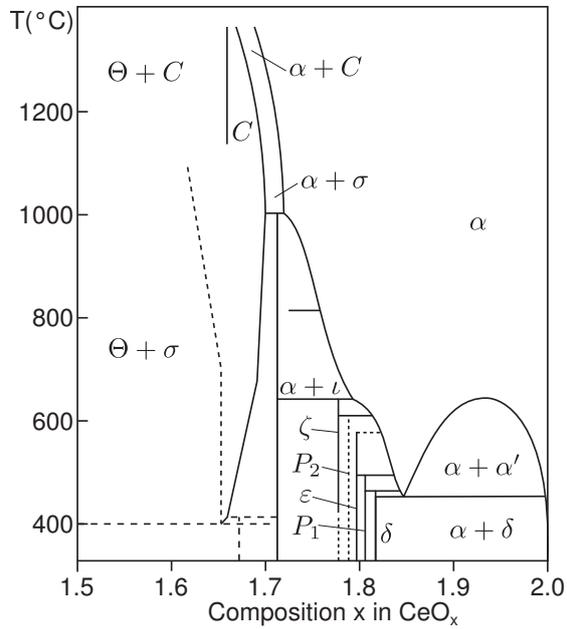


Abbildung 4.1: Phasendiagramm von Cer-oxid (nach [6]).

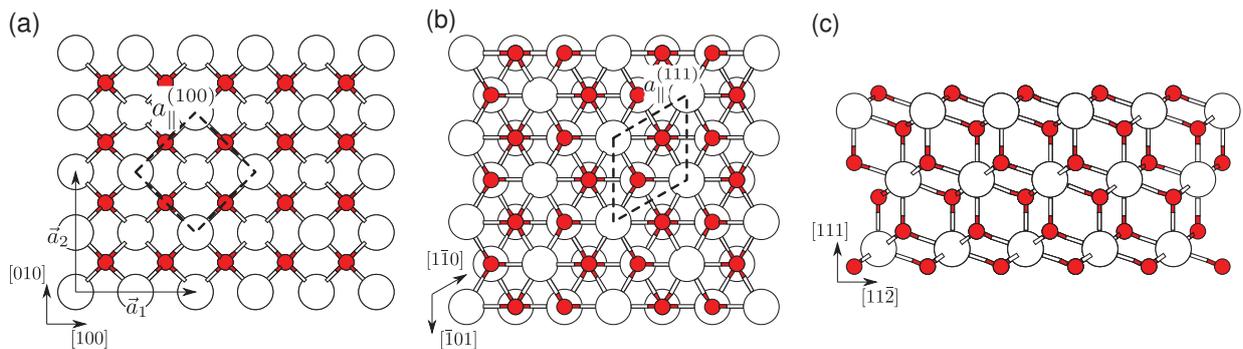


Abbildung 4.2: Strukturmodell der Fluoritstruktur von Seltenerdoxiden. Die roten Kreise stellen Sauerstoffatome, die weißen Ceratome dar: (a) zeigt die Aufsicht auf die (100)-Oberfläche, (b) die Aufsicht auf die (111)-Oberfläche. In (c) ist der Kristall in (111)-Orientierung im Querschnitt gezeigt. Die in (a) angegebenen Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beziehen sich auf die Volumeneinheit zelle. Zusätzlich zu den Kristallrichtungen sind in den Aufsichten (a) und (b) die Einheitsmaschen der Oberflächen gestrichelt eingezeichnet.

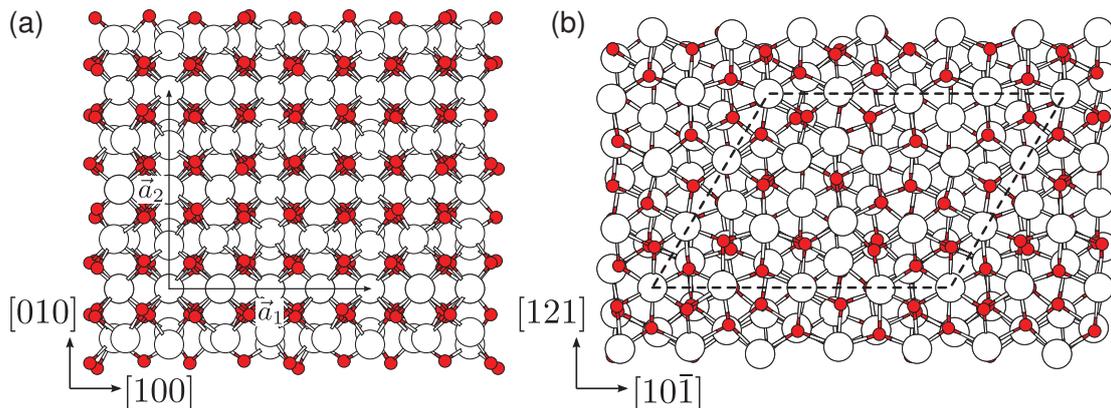


Abbildung 4.3: Strukturmodell der RE_2O_3 -Bixbyitstruktur in (a) (100)-Orientierung und (b) (111)-Orientierung. Rote Kreise stellen O-Atome, weiße Kreise Ce-Atome dar. Die Pfeile in (a) bezeichnen die Translationsvektoren des kubischen RE_2O_3 -Gitters, das gestrichelte Parallelogramm zeigt die $\text{RE}_2\text{O}_3(111)$ -Einheitsmasche.

stoffatome und einer Relaxation des Gitters. Auch die $\text{RE}_2\text{O}_3(100)$ -Oberfläche ist durch die AB-Stapelfolge von Sauerstoff- und Ceratomen polar und in der Volumenterminierung nicht stabil.

4.2 Ceroxid

Cer existiert in der Verbindung mit Sauerstoff in den Oxidationszuständen Ce^{3+} und Ce^{4+} und liegt unter Sauerstoffatmosphäre in der Stöchiometrie CeO_2 vor [6]. Ceroxid ist aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften im Fokus vieler chemischer Studien, die bereits in verschiedenen Publikationen zusammengefasst sind. So stellt Trovarelli [6] die vielfältigen Eigenschaften von ceroxidbasierten Katalysatoren dar. Einen weiteren Einblick in die Reaktionen sauerstoffhaltiger Moleküle (sog. Oxygenate) auf Ceroxid gibt der Überblicksartikel von Vohs [55]. Die theoretischen Aspekte und die aktive Rolle von Ceroxid in der heterogenen Katalyse beleuchtet ein aktueller Artikel von M. V. Ganduglia-Pirovano [56].

Bei der Katalyse spielen Sauerstofffehlstellen im Ceroxidgitter eine große Rolle. Wie dem Phasendiagramm in Abbildung 4.1 entnommen werden kann, entstehen durch die Ordnung von Sauerstoffvakanz in Ceroxideinkristallen und Pulvern bei ausreichend hohen Temperaturen substöchiometrische kristalline Ceroxidphasen. Die Kristallstrukturen und Gitterparameter einiger wichtiger Phasen sind in Tabelle 4.1 angegeben. Bei der Reduktion dünner Ceroxidfilme treten allerdings nur wenige der im Phasendiagramm in Abbildung 4.1 eingezeichneten Phasen auf. Auf diese wird im Zusammenhang mit der Reduktion von Ceroxid in Abschnitt 4.2.2 nochmals ausführlicher eingegangen.

Neben den experimentellen Arbeiten gibt es auch eine ganze Reihe theoretischer Studien zu unterschiedlichen Aspekten des Ceroxids. Hinsichtlich der vorliegenden Arbeit sind insbesondere die Studien zur Stabilität verschiedener CeO_2 -Oberflächen interessant [60–

4 Seltenerdoxide

Phase	Stöchiometrie	Raumgruppe	Gitterparameter (Å)	Quelle
α	CeO ₂	$Fm\bar{3}m$, Nr. 225	$a_0 = 5,411$	[6]
ι	Ce ₇ O ₁₂	$R\bar{3}$, Nr. 148	$a = 10,351, c = 9,638$	[57]
δ	Ce ₁₁ O ₂₀	$P\bar{1}$, Nr. 2	$a = 6,757, b = 10,260,$ $c = 6,732, \alpha = 90,04^\circ$	[57]
A-Typ	Ce ₂ O ₃	$P\bar{3}2/m1$, Nr. 164	$a = 3,91, c = 6,059$	[58]
C-Typ	Ce ₂ O ₃	$Ia\bar{3}$, Nr. 206	$a_0 = 11,16$	[59]

Tabelle 4.1: Kristallstruktur und Gitterparameter ausgewählter Ceroxidphasen.

64]. Alle theoretischen Untersuchungen sagen übereinstimmend die Stabilität der CeO₂-Oberflächen in der Reihenfolge (111) > (110) > (211) > (100) voraus. Auch unter Berücksichtigung des chemischen Sauerstoffpotentials und der Temperatur stellt sich, wie die Studien von Fronzi et al. [63] und Jiang et al. [62] zeigen, die (111)-Oberfläche als die stabilste heraus.

Zur Präparation spezifischer Ceroxidoberflächen werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. So können CeO₂-Einkristalle mit orientierten Spaltflächen kommerziell erworben werden. Allerdings konnte für einige dieser kommerziell erworbenen Kristalle eine Fluorkontamination nachgewiesen werden [65]. Diese Kontamination ist sehr problematisch, da Fluor Sauerstoff im Kristallgitter ersetzt und das Cer dabei reduziert. Da trotz dieser Kontamination die Kristallstruktur erhalten bleibt, kann mit Rastersondenmikroskopie ein mit Fluor besetzter Gitterplatz nur schwer von einer Sauerstoffvakanz unterschieden werden [66]. Daneben sind CeO₂-Volumenkristalle Isolatoren und somit aufgrund ihrer Aufladung Untersuchungen mit typischen oberflächenphysikalischen Methoden wie LEED oder STM nur schwer zugänglich. Daher werden für viele Studien dünne Ceroxidfilme von einigen wenigen bis zu einhundert Nanometern bevorzugt.

4.2.1 Wachstum von Ceroxid

Es haben sich diverse Verfahren etabliert, um epitaktische Ceroxidfilme auf unterschiedlichen Substraten, wie z.B. SrTiO₃, YBa₂Cu₃O₇ [34, 67] oder Übergangsmetallen, herzustellen.

Zum Wachstum von unterschiedlich orientierten Ceroxidfilmen auf Oxiden wird häufig gepulste Laserdeposition (PLD: *pulsed laser deposition*) verwendet. Dabei wird die Orientierung der Ceroxidoberfläche durch die Orientierung des Substrats kontrolliert.

Wegen der besonderen katalytischen Eigenschaften von Ceroxid als Trägermaterial von Metallnanopartikeln ist das Wachstum von Ceroxid mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE: *molecular beam epitaxy*) auf unterschiedlichen Übergangsmetallen wie Ruthenium [10, 68, 11], Rhodium [69], Rhenium [26], Platin [70–72], Gold [73] und Kupfer [74–76], um nur einige zu nennen, untersucht worden. Ein Vergleich dieser Studien zeigt, dass das Ceroxid auf Übergangsmetallen im Allgemeinen aufgrund der Gitterfehlanpassung im Volmer-Weber-Wachstumsmodus wächst. Die Stöchiometrie des Ceroxids stellt sich unter dem typischen Sauerstoffhintergrunddruck von 1×10^{-7} Torr bis 5×10^{-7} Torr unabhängig vom Substrat

zu CeO_2 ein. Bei Bedeckungen im Submonolagenbereich weisen die Gitter der kristallinen Ceroxidinseln häufig Rotationen zum Substratgitter auf. Häufig finden sich aber auch Koinzidenzgitter zwischen dem Ceroxid- und dem Substratgitter, sodass die Ausrichtung des Ceroxidgitters entlang der Hauptachsen des Substrats begünstigt ist [11, 74, 70]. Für höhere Bedeckungen ist ebenfalls die Ausrichtung entlang des Substratgitters bevorzugt [72, 74]. Diese Charakteristik ermöglicht bei hinreichend großer Schichtdicke das Wachstum quasi-kontinuierlicher, einkristalliner Ceroxidfilme und wird unter anderem beim Wachstum von Ceroxid auf $\text{Cu}(111)$ bei Temperaturen von 250°C ausgenutzt.

4.2.2 Reduktion von Ceroxid

Die Reduktion von Ceroxid mit Wasserstoff wurde in der Vergangenheit unter atmosphärennahen Bedingungen mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TPD) an CeO_2 -Pulvern untersucht. Bei der Reduktion treten zwei Reduktionsmaxima auf. Das erste breite Maximum beginnt bei 400°C und erreicht die maximale Desorptionsrate bei 500°C . Das zweite Maximum wird der Volumenreduktion zugeschrieben und liegt bei 830°C [77–79].

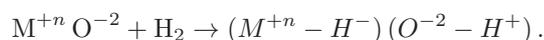
Den atomaren Ablauf der Reduktion von Ceroxid durch molekularen Wasserstoff beleuchten zwei aktuelle theoretische Studien mittels Dichtefunktionaltheorie [80, 81]. Beide Untersuchungen zeigen unabhängig voneinander, dass Wasserstoff auf $\text{CeO}_2(111)$ homolytisch dissoziiert, es allerdings einen heterolytischen Übergangszustand gibt.² Genauer gesagt adsorbiert der molekulare Wasserstoff auf einem Oberflächensauerstoffatom und geht daraufhin in einen Übergangszustand, bei dem ein Wasserstoffatom des Moleküls an ein Ceratom in der Oberfläche und eines an ein Sauerstoffatom gebunden ist. In diesem heterolytischen Übergangszustand wird die Bindung der beiden Wasserstoffatome gespalten. Das an das Ceratom gebundene Wasserstoffatom wird im letzten Schritt der Reaktion auf ein anderes Sauerstoffatom in der Oberfläche übertragen. Die Gesamtbilanz der Dissoziationsreaktion ist mit $-2,5\text{ eV}$ exotherm, die Dissoziation erfordert allerdings eine Aktivierungsenergie von $1,0\text{ eV}$. Experimentell wurde bisher allerdings noch keine Reduktion einer geordneten CeO_x -Oberfläche mit Wasserstoff beobachtet [82].

Eine weitere Möglichkeit, die Reduktion von Ceroxidoberflächen herbeizuführen und den Ablauf der Reduktion zu untersuchen, ist Methanol (CH_4OH) anzubieten. Erfolgreich prak-

² Bei der homolytischen Dissoziation eines Moleküls werden die Elektronen der Bindung auf die Atome aufgeteilt, sodass zwei Radikale entstehen. Demgegenüber steht die heterolytische Spaltung, bei der die Bindungselektronen bei einem Atom verbleiben und zwei Ionen gebildet werden. Für die homolytische Dissoziation eines H_2 -Moleküls auf einem Metalloxid (MO_x) bedeutet dies, dass gespaltene Wasserstoffatome an jeweils einem Sauerstoffatom adsorbieren [81]



Wird der Wasserstoff dagegen heterolytisch gespalten adsorbiert ein Wasserstoffatom auf einem Metallatom und eines auf einem Sauerstoffatom



4 Seltenerdoxide

Phase	Stöchiometrie	Rekonstruktion	$a_{ }$ [Å]	Quelle
α -Phase	CeO ₂	(1 × 1)	3.826	[6]
δ -Phase	Ce ₁₁ O ₂₀	-	3.88	[84]
ι -Phase	Ce ₇ O ₁₂	($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19,1°	3.93	[84]
„(3 × 3)“	CeO _{1.67}	(3 × 3)	-	[45]
„($\sqrt{27} \times \sqrt{27}$)R30°“	CeO _{1.5+x}	($\sqrt{27} \times \sqrt{27}$)R30°	-	[84]
Bixbyit	Ce ₂ O ₃	(4 × 4)	3.84	[85]

Tabelle 4.2: Beobachtete stabile Phasen der CeO_x(111)-Oberfläche. Angegeben sind die gebräuchlichen Namen der Phasen, die Stöchiometrie, zu beobachtende Periodizitäten auf der (111)-Oberfläche im Bezug auf das CeO₂(111)-Gitter, die laterale Gitterkonstante sowie die entsprechenden Referenzen.

tizierten dies Flege et al. [83], die *in situ* im LEEM CeO₂-Inseln auf Ru(0001) reduzierten. Dazu wurde das Methanol bei Raumtemperatur mit einem Druck von 1×10^{-6} Torr angeboten und die Probe anschließend im Ultrahochvakuum (UHV) bei 480 °C ausgeheilt. Die Reduktion der Inseln von CeO₂ zu Ce₂O₃ wurde mittels resonanter Photoemissionsspektroskopie und I(V)-LEEM-Kurven nachgewiesen. Daneben konnten anhand von I(V)-Kurven im LEEM unterschiedlich helle Bereiche der Ceroxidinseln als lokal unterschiedlich stark reduzierte Bereiche identifiziert werden.

Die strukturelle Anordnung von Sauerstoffvakanzten in CeO₂(111) und leicht reduziertem CeO_{2-x}(111) wurde von Torbrügge et al. [86] mithilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Diese konnten erstmals eine periodische Anordnung von Sauerstofffehlstellen unterhalb der Oberfläche auf einem (2 × 2)-Gitter, bezogen auf die CeO₂(111)-Oberflächeneinheitsmasche, lokal nachweisen.

Weitere geordnete, stabile Phasen, die während der Reduktion von CeO₂(111) auftreten, wurden in drei Studien identifiziert und sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Zur Reduktion wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Wilkens et al. untersuchten die thermische Reduktion von 250 nm dicken Ceroxidfilmen auf Silizium(111)-Oberflächen mit einer 3 nm dünnen Praseodymoxidpufferschicht [84]. Chemisch wurden die Proben mittels Photoelektronenspektroskopie, strukturell mit hochauflösender Elektronenbeugung (SPA-LEED) und Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXRD) charakterisiert. Als bei Raumtemperatur stabile, reduzierte Ceroxidphasen konnten die ι -Phase, eine Phase, die eine ($\sqrt{27} \times \sqrt{27}$)R30°-Rekonstruktion im Bezug auf das CeO₂(111)-Gitter aufweist, sowie die kubische Bixbyitphase des Ce₂O₃ identifiziert werden. Daneben wurde in Röntgenbeugung das Ce₁₁O₂₀ entdeckt, welches aber vermutlich an der Grenzfläche zum Silizium oder zum Praseodymoxid kristallisiert und deswegen nicht auf der Oberfläche beobachtet wird. Anzumerken ist, dass sowohl die ι - als auch die δ -Phase nur nahe Raumtemperatur beobachtet wurden.

Der zweite Ansatz zur Reduktion weniger Monolagen dünner Ceroxidfilme ist die Deposition von Cer auf den CeO₂-Film im UHV. Wie Stetsovych et al. anhand von Ceroxid auf Cu(111) zeigen konnten, genügt bereits ein Drittel der Menge des zum Wachstum des

Stöchiometrie	Raumgruppe	Gitterparameter (Å)	Quelle
TbO ₂	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ Nr. 225	$a_0 = 5,22$	[87]
Tb ₄ O ₇	<i>Ia</i> $\bar{3}$ Nr. 206	$a_0 = 10,67$	[88]
Tb ₇ O ₁₂	<i>R</i> $\bar{3}$ Nr. 148	$a_0 = 6,509, \alpha = 99,35^\circ$	[89]
TbO _{1,68}	<i>Ia</i> $\bar{3}$ Nr. 206	$a_0 = 10,71$	[90]
Tb ₂ O ₃	<i>Ia</i> $\bar{3}$ Nr. 206	$a_0 = 10,7281$	[87]

Tabelle 4.3: Kristallstruktur und Gitterparameter ausgewählter Terbiumoxidphasen.

Ceroxidfilms angebotenen Cers, um den Film vollständig zu Ce₂O₃ in der Bixbyitphase zu reduzieren [85]. Aufgrund der hohen Reaktivität des Ce₂O₃-Films ist für die Reoxidation zu CeO₂ bereits 1 L O₂ ausreichend. Zwischen diesen beiden stöchiometrischen Phasen konnten Duchoň et al. sowohl die ι -Phase nachweisen, als auch eine bis jetzt unbekannt Phase, die eine (3 × 3)-Rekonstruktion und eine Stöchiometrie von etwa CeO_{1,67} aufweist.

4.3 Terbiumoxid

Terbium ist neben Cer- und Praseodymoxid das einzige Seltenerdoxid, das sowohl als Dioxid (TbO₂) als auch als Sesquioxid (Tb₂O₃) stabil vorliegt. Das Dioxid TbO₂ kristallisiert wie auch das Ceroxid in der Fluoritstruktur, wobei diese Stöchiometrie nur durch Oxidation mit atomarem Sauerstoff erreicht werden kann [87]. Das Sesquioxid Tb₂O₃ weist die kubische Bixbyitstruktur auf. Die vom Ceroxid bekannten monoklinen und hexagonalen Kristallstrukturen der RE₂O₃ sind für Tb₂O₃ nicht bekannt.

Es existieren mit TbO_{1,68} und Tb₄O₇ weitere substöchiometrische Phasen in der Bixbyitstruktur, bei denen weiterer Sauerstoff statistisch ins Gitter eingebaut ist. Als weitere, bereits von anderen Seltenerdoxiden bekannte Phase, wird die rhomboedrische ι -Phase beobachtet, in der Terbiumoxid unter hohen Temperaturen auftritt [89].³ Daneben existieren weitere nicht stöchiometrische Terbiumoxidphasen in der rhomboedrischen und triklinen Kristallstruktur, die aber für diese Arbeit nicht relevant sind, da sie nur unter exotischen Bedingungen auftreten und aufgrund der niedrigen Symmetrie grundsätzlich nicht mit den in dieser Arbeit beobachteten Oberflächenstrukturen verträglich sind. Die relevanten Kristallstrukturen des Terbiumoxids sowie die Gitterparameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

³ Für Tb₇O₁₂ ergibt sich die konventionelle hexagonale Einheitszelle zu $a = 9,92 \text{ \AA}$ und $c = 9,27 \text{ \AA}$.

5 Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf Cu(111)

Dieses Kapitel thematisiert das Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf der Cu(111)-Oberfläche. Da im aktuellen wissenschaftlichen Diskurs der Einfluss von Kupferoxid auf das Wachstum der Seltenerdoxide umstritten ist, werden eigene Ergebnisse zur Oxidation von Cu(111) den Ausführungen zum Wachstum der Seltenerdoxide vorangestellt, um auf dieser Grundlage das Wachstum zu diskutieren. Anschließend wird das Wachstum von Ceroxid auf Cu(111) auf Basis der Veröffentlichung [V1] erörtert. Abschließend erfolgt eine Vorstellung der Ergebnisse zum Wachstum von Terbiumoxid auf Cu(111) anhand des Artikels [V2]. Jedem der Unterkapitel ist ein Überblick über den aktuellen Stand der Wissenschaft vorangestellt. Es ist nicht vermeidbar, dass sich diese Passagen inhaltlich mit den in den Einleitungen der Veröffentlichungen gebotenen Abrissen überschneiden. Im Hinblick auf die Diskussion der Ergebnisse ist aber eine ausführlichere Darstellung sinnvoll.

5.1 Oxidation von Cu(111)

Für die hohe Aktivität von Ceroxid auf Kupfer bei der Methanolsynthese wird die Grenzfläche zwischen Seltenerdoxid und Kupfer verantwortlich gemacht [13]. Es ist aber noch immer Gegenstand der aktuellen wissenschaftlichen Debatte, ob es eine scharfe Grenzfläche zwischen Cu(111) und dem Ceroxid gibt oder ob eine Kupferoxidschicht zwischen Ceroxid und Cu(111) existiert. Im Rahmen dieser Debatte wird häufig auf die bei Raumtemperatur geordneten Oxidphasen auf Cu(111) verwiesen; es gibt aber keine wissenschaftlichen Untersuchungen zur Oxidation von Cu(111) bei Temperaturen von mehr als 300 °C.

5.1.1 Stand der Wissenschaft

Kupfer kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Bravais-Gitter (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Nr. 225) mit einer Gitterkonstanten von 3,6148 Å [91]. Daraus ergibt sich für die Cu(111)-Oberfläche ein hexagonales Bravaisgitter mit einer Oberflächengitterkonstanten von 2,556 Å. Die in Abbildung 5.1a gezeigte metallische Kupfer(111)-Oberfläche rekonstruiert nicht und liegt bei sauberen Kristallen in der Volumenterminierung vor.

Das bei der Oxidation von Cu(111) im UHV-nahen Druckbereich relevante Kupfer(I)-Oxid mit der Stöchiometrie Cu_2O kristallisiert in der kubischen Kristallstruktur (Raumgruppe $Pn\bar{3}m$, Nr. 224). Die Gitterkonstante beträgt 4,2685 Å [92]. Abbildung 5.1b zeigt

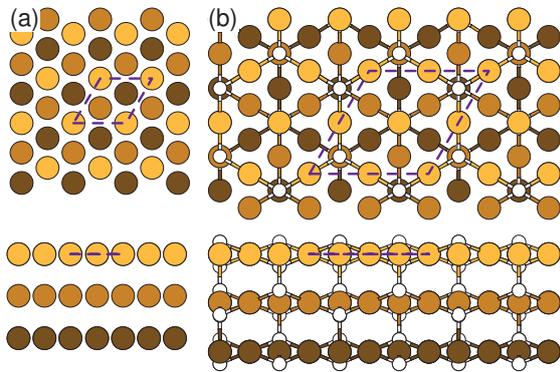


Abbildung 5.1: Modell in Aufsicht (oben) und in der Seitenansicht (unten) der Cu(111)-Oberfläche (a) und Cu₂O(111)-Oberfläche (b). Um den Aufbau des Kristalls zu verdeutlichen, sind die Kupferatome in unterschiedlichen Lagen in dunkleren Brauntönen dargestellt. Mit weißen Kreisen sind die Sauerstoffatome im Kupferoxid in (b) gekennzeichnet. Ebenfalls sind in (b) die Bindungen zwischen den Atomen dargestellt. Die gestrichelten Trapeze kennzeichnen die Einheitsmasche.

die Aufsicht auf die Cu₂O(111)-Oberfläche, in welcher der Aufbau der einzelnen Kupferoxidlagen aus hexagonalen O-Cu-O-Ringen deutlich zu erkennen ist. Die Oberflächengitterkonstante der in Abbildung 5.1b gezeigten Einheitsmasche beträgt 6,036 Å.

Weiterhin existieren das Kupfer(II)-Oxid mit der Stöchiometrie CuO, das in der monoklinen Kristallstruktur *C2/c* (Raumgruppe Nr. 15) kristallisiert [93], und das Cu₄O₃ in der tetragonalen Kristallstruktur *I4₁/amd* (Nr. 141) [94]. Das Auftreten dieser Kupferoxide wird zwar häufig im Zusammenhang mit Ceroxid diskutiert, konnte aber bisher nicht nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu Übergangsmetallen wie Ru(0001) oder Rh(111) kommt es zwar bei der Sauerstoffadsorption auf Cu(111) bereits bei niedrigen Drücken direkt zur Bildung eines Oberflächenoxids und nicht zur Chemisorption einer Adlage Sauerstoff auf dem Substrat, jedoch konnte bis heute mit Sauerstoffpartialdrücken im UHV-nahen Bereich noch keine Oxidation des Volumens erreicht werden. Die durch Sauerstoffadsorption induzierten Strukturen der Cu(111)-Oberfläche sind bereits mit Rastertunnelmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie ausführlich untersucht worden, wobei die meisten Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Das Oberflächenoxid liegt bei geringen Sauerstoffdosen und Raumtemperaturadsorption ungeordnet vor. Werden höhere Sauerstoffdosen im Bereich von 1×10^4 L bis 1×10^6 L bei Raumtemperatur angeboten, ergeben sich geordnete, zweidimensionale Kupferoxidphasen, wobei der Sauerstoff nur in die erste atomare Kupferlage eingebaut wird [95, 96].⁴

In situ STM-Studien von Matsumoto et al. [98] sowie Wiame et al. [99] zeigen, dass bei Raumtemperatur und geringeren Sauerstoffdosen von etwa 1000 L der Sauerstoff nur an den Stufenkanten des Kupfers adsorbiert. Bedingt durch die Reaktion des Sauerstoffs mit den Kupferatomen an den Stufenkanten (sog. „Ätzen“) kommt es zu einer Aufrauung der Oberfläche. Nach Erreichen der Sauerstoffsättigung, konnten Wiame et al. nur sehr lokal geordnete Strukturen beobachten, die Ähnlichkeiten mit Cu₂O(111)-Struktur aufweisen [99].

⁴ Ertl et al. [97] beschreiben die Entstehung von (7×7)- und (4×4)-Überstrukturen durch Oxidation von Cu(111). Allerdings ist der Veröffentlichung nicht eindeutig zu entnehmen, bei welchen Bedingungen gemessen wurde. Darüber hinaus wurden die Rekonstruktionen von niemandem reproduziert.

Tempern der sauerstoffbedeckten Kupferoberfläche im Vakuum bei 200 °C bis 400 °C führt nach Matsumoto et al. [98] zu einer Glättung der Oberfläche mit runden Stufenkanten, großen Terrassen und langreichweitig geordneten Strukturen. Durch das Ausheilen bei 200 °C bildet sich eine $(\frac{9}{1} \frac{1}{5})$ -Rekonstruktion. Diese erstmals von Jensen et al. [100] beobachtete Rekonstruktion wird aufgrund der im Vergleich zu Cu(111) 44-mal größeren Fläche der Einheitsmasche in der Literatur wie auch hier als „44“-Struktur bezeichnet und kann auf eine verzerrte Cu₂O-Lage auf Cu(111) zurückgeführt werden. Diese Verzerrung resultiert aus der großen Gitterfehlانpassung von 18 % zwischen der Cu₂O(111)- und der Cu(111)-Einheitsmasche (bezogen auf die doppelte Oberflächengitterkonstante von Cu(111)). Die Gitterfehlانpassung führt zu einer Kompression der Cu₂O-Einheitszelle. Die „44“-Struktur stellt sich auch nach dem Tempern im UHV bei höheren Temperaturen als 500 °C ein, wobei die Domänen wesentlich kleiner sind als nach dem Ausheilen bei 200 °C [98].

Wird die „44“-Struktur bei 500 °C ausgeheilt, bildet sich eine $(\frac{4}{3} \frac{3}{5})$ -Rekonstruktion, die entsprechend aufgrund der Größe der Einheitsmasche als „29“-Struktur bezeichnet wird [100, 98]. Ein Strukturmodell für die „29“-Struktur ausgehend von den STM-Daten wird einzig von Matsumoto et al. vorgeschlagen. Dieses beruht wiederum auf nur einer Lage des Cu₂O-Oxids, wobei allerdings in den O-Cu-O-Ringen das zentrale Kupferatom fehlt und die Ringe dadurch weiter komprimiert sind [98]. Wie Matsumoto et al. ebenfalls zeigen konnten, entsteht die „44“-Struktur nicht nur durch Ausheilen der sauerstoffbedeckten Kupferoberfläche im Vakuum sondern auch bei Oxidation von Cu(111) in $7,5 \times 10^{-7}$ Torr bis $5,25 \times 10^{-7}$ Torr Sauerstoffhintergrund bei 150 °C bis 300 °C. Dabei beginnt die Oxidation bei 300 °C, genau wie bei Raumtemperatur, an den Kupferstufenkanten, die im Verlauf der Oxidation geätzt werden und so das Kupfer zur Bildung der 2D-Kupferoxidlage auf der darunterliegenden Terrasse bereitstellen. Bedingt durch die hohe Mobilität der Oberflächenspezies bilden sich große Domänen der „44“-Struktur. Anzumerken ist darüber hinaus, dass Matsumoto et al. aufgrund der starken Diffusion der Oberflächenspezies bei 300 °C keine atomare Auflösung erzielen konnten. Aufbauend auf diese Arbeiten zeigen Yang et al. [101] anhand einer *in situ* Rastertunnelmikroskopiestudie, dass die „44“-Struktur nur der Endzustand einer Reihe von lokal beobachteten Phasenübergängen während der Oxidation bei 277 °C ist.

Es existieren keine experimentellen Studien zur Adsorption von Sauerstoff und zum Wachstum von Kupferoxiden bei höheren Temperaturen als 300 °C. Gerade dieser Temperaturbereich ist allerdings für die in dieser Arbeit vorgestellten Wachstumsexperimente von Seltenerdoxidien von großem Interesse. Einzig in einer theoretischen Studie untersuchen Soon et al. [102] die Stabilität von Oberflächenoxiden auf Cu(111) mit Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie zeigen unter anderem, dass die Bildung eines Oberflächenoxids oder Volumenoxids bei der Oxidation von Cu(111) energetisch günstiger ist als die Chemisorption von Sauerstoff in dem hier relevanten Druck- und Temperaturbereich von 5×10^{-7} mbar und 450 °C.

5 Wachstum von Cer- und Terbiumpulver auf Cu(111)

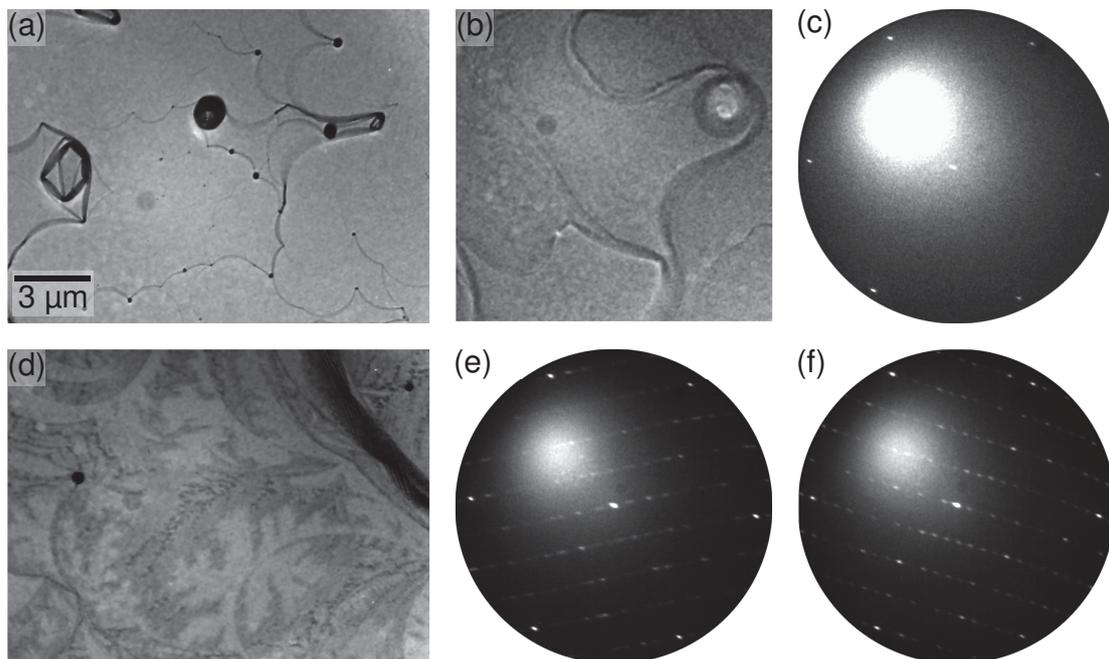


Abbildung 5.2: Bildserie zur Oxidation von Cu(111) in 5×10^{-7} Torr Sauerstoffpartialdruck: (a) LEEM-Aufnahmen der sauberen Cu(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur und (b) der oxidierten Cu(111)-Oberfläche bei 500 °C bei 3,5 eV Elektronenenergie. (c) LEED-Aufnahme der Oberfläche bei 500 °C und 40 eV Elektronenenergie. (d) Oberfläche nach dem Abkühlen in 5×10^{-7} Torr Sauerstoffpartialdruck bei Raumtemperatur und bei 2,0 eV Elektronenenergie. (e),(f) LEED-Bilder der „29“-Struktur, aufgenommen bei 40 eV von den in (d) hellen bzw. dunklen Bereichen der Oberfläche.

5.1.2 Oxidation von Cu(111) bei Raumtemperatur und Tempern im Sauerstoffhintergrund

Abbildung 5.2 zeigt die Oxidation von Cu(111) bei Raumtemperatur mit anschließendem Ausheilen bei 500 °C und Abkühlen auf Raumtemperatur. Das gesamte Experiment wurde bei 5×10^{-7} Torr Sauerstoffpartialdruck durchgeführt. In Abbildung 5.2a ist die saubere Cu(111)-Oberfläche dargestellt. Wird Sauerstoff eingelassen, werden die Stufenkanten zunächst etwas dunkler (nicht gezeigt, da der Unterschied zu Abbildung 5.2a marginal ist). Im weiteren Verlauf wird die Abbildung sehr diffus, die Reflektivität der Oberfläche nimmt ab und die Stufenkanten werden unscharf. Dies verändert sich auch nicht durch das Ausheilen bei 500 °C (Abbildung 5.2b). Das μ LEED-Bild von der Oberfläche bei 500 °C in Abbildung 5.2c zeigt, dass nur die (1×1) -Reflexe von Cu(111) zu erkennen sind, aber keine weiteren Überstrukturen vorliegen. Folglich gibt es bei dieser Temperatur keine langreichweitige Ordnung von Sauerstoff und Kupfer.

Im LEEM sind nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf der Oberfläche entlang der vormalig scharfen Stufenkanten leicht dunklere Flächen zu erkennen, die diffus in die Terrassen hineinreichen. Einzelstufen sind allerdings nicht mehr eindeutig zu identifizieren,

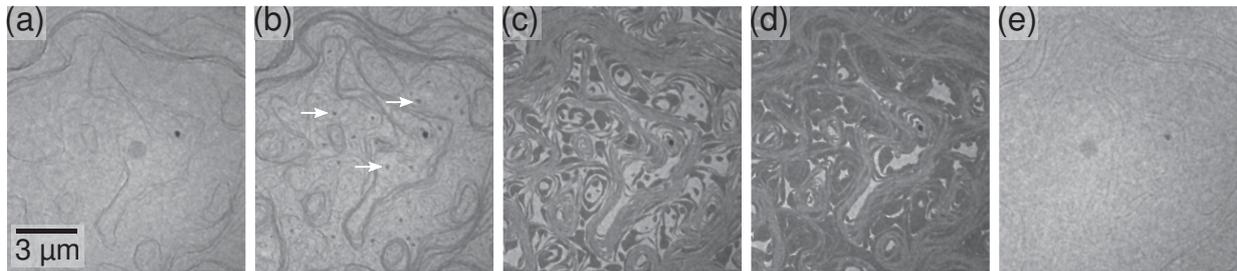


Abbildung 5.3: Oxidation von Cu(111) bei 400 °C in 5×10^{-7} Torr Sauerstoffpartialdruck, beobachtet im LEEM bei einer Elektronenenergie von 4 eV. (a) Die saubere Cu(111)-Oberfläche bei 400 °C, (b) nach 10 s Sauerstoffexposition (weiße Pfeile zeigen auf bereits oxidierte Terrassen), (c) nach 30 s, (d) nach 60 s und (e) die gesättigte Oberfläche nach 90 s bei 5×10^{-7} Torr Sauerstoffpartialdruck.

sondern nur noch Stufenbündel. μ LEED-Messungen (Abbildung 5.2e,f) der hellen Terrassen und der etwas dunkleren Flächen zeigen, dass es sich trotz des erkennbaren Kontrastes im LEEM in beiden Fällen um die „29“-Struktur von Cu_2O auf Cu(111) handelt. Allerdings sind die Reflexe im LEED-Bild der helleren Terrasse (Abbildung 5.2e) etwas schwächer und diffuser als die der etwas dunkleren Terrasse (Abbildung 5.2f). Außerdem unterscheiden sich die beiden Domänen durch eine Rotation von 60°.

Der Kontrastunterschied, der im LEEM in Abbildung 5.2d deutlich wird, ist nicht sofort verständlich. Rotationsdomänen können im LEEM durchaus anhand der Domänengrenzen unterschieden werden; die Domänen sollten allerdings aufgrund der gleichen Symmetrien keine unterschiedliche Reflektivität aufweisen. In Abbildung 5.2d ist jedoch ein schwacher Unterschied zu erkennen. Dieser kann aber auch morphologisch bedingt sein. Möglicherweise führt die frühere Oxidation oder Kristallisation im Bereich der Stufenkanten dazu, dass dort die kristalline Ordnung oder Morphologie deutlich besser ist als im Bereich der Terrassen.

Wichtiger als die Untersuchungen bei Raumtemperatur ist im Hinblick auf das Wachstum der Seltenerdoxide, dass der Sauerstoff bei 500 °C auf dem Kupfer nicht geordnet vorliegt und dass große einphasige Domänen der „29“-Struktur nicht nur, wie in [98] gezeigt, durch Tempern bei 400 °C im UHV erzeugt werden können, sondern auch durch Tempern im Sauerstoffhintergrund.

5.1.3 Oxidation bei 400 °C und Ausheilen im UHV

Zwecks Vergleich mit den Arbeiten von Matsumoto et al. [98] wurde die Cu(111)-Oberfläche ebenfalls bei 400 °C oxidiert, dann im UHV bei 500 °C getempert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Abbildung 5.3 zeigt die Oxidation von Cu(111) bei 400 °C. Auf der sauberen Oberfläche erkennt man bei in Abbildung 5.3a noch deutlich Stufenkanten und Terrassen mit etwa 1 μm Durchmesser. Wird nun Sauerstoff mit einem Partialdruck von 5×10^{-7} Torr eingelassen, so adsorbiert dieser zunächst an den Stufenkanten. Nach 10 s (Abbildung 5.3a) heben sich diese deutlich von den Terrassen ab, sind aber bereits etwas unschärfer als bei

5 Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf Cu(111)

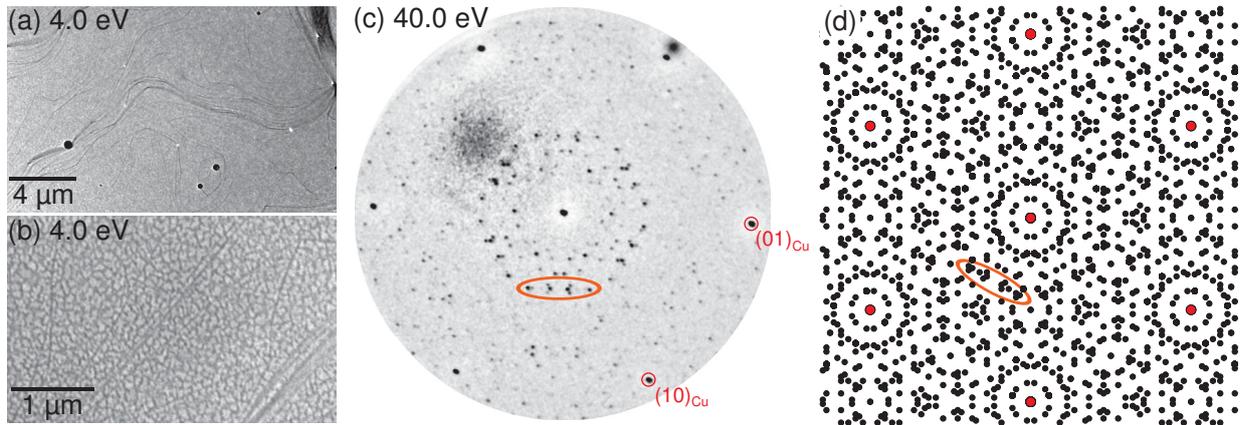


Abbildung 5.4: Raumtemperatur-Charakterisierung der oxidierten, bei 500 °C im UHV getemperten Cu(111)-Oberfläche. (a), (b) LEEM-Aufnahmen der Oberfläche bei unterschiedlichen Vergrößerungen. (c) LEED-Bild der oxidierten Oberfläche nach Abzug des Untergrundes und der inelastisch gestreuten Elektronen. Die Cu(111)-Reflexe sind mit roten Ringen gekennzeichnet. (d) Simuliertes LEED-Bild der „44“-Struktur. Ganzzahlige Cu(111)-Reflexe sind als rote Punkte gekennzeichnet. Die Ellipsen in (c) und (d) markieren korrespondierende Bereiche.

der sauberen Oberfläche. Wieder ist es charakteristisch für oxidierte Bereiche, dass diese bei 4,0 eV Elektronenenergie deutlich dunkler sind. Auf einigen Terrassen lassen sich bereits nach 10 s einige 100 nm große, oxidierte Bereiche beobachten. Von den Stufenkanten wächst das Kupferoxid weiter auf die Terrassen und nach 30 s sind bereits viele der schmalere Terrassen vollständig oxidiert (Abbildung 5.3c). Nach weiteren 30 s sind nur noch wenige große Terrassen noch nicht mit Kupferoxid überwachsen und nach 90 s ist die gesamte Oberfläche bedeckt (Abbildung 5.3d-e). Im LEEM sind danach keine weiteren (Kontrast-)Änderungen mehr zu beobachten, sodass davon auszugehen ist, dass die Sättigungsbedeckung der Cu(111)-Oberfläche bereits nach 90 s erreicht ist. Insgesamt erfolgt die Oxidation der Oberfläche zügiger als bei Raumtemperatur, was bereits von Matsumoto et al. beobachtet wurde [98].

LEED-Aufnahmen von der gesättigten Oberfläche bei 400 °C zeigen nur die Cu(111)-Reflexe und einen starken inelastischen Untergrund, aber keine Überstrukturen. Auch während des Temperns bei 500 °C im UHV sind weder im LEEM noch im LEED Änderungen der Oberfläche zu beobachten.

Erst nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im UHV ist im LEEM bei kleinen Vergrößerungen auf den Terrassen ein unregelmäßiger Kontrast zu sehen (Abbildung 5.4a). Bei großen Vergrößerungen (Abbildung 5.4b) erkennt man sehr deutlich, dass sich auf den Terrassen Domänen mit einem Durchmesser von etwa 100 nm gebildet haben, deren Grenzen im LEEM einen deutlichen Kontrast hervorrufen. Wie die μ LEED-Aufnahme in Abbildung 5.4c zeigt, liegt eine $(\frac{9}{1} \frac{1}{5})$ -Rekonstruktion vor, allerdings mit sechs Rotationsdomänen. Es handelt sich folglich um die „44“-Struktur von Cu₂O auf Cu(111), im Unterschied zum Ausheilen und Abkühlen im Sauerstoffhintergrund. Auffallend ist auch die

kleine Domänengröße. So ist es nicht mehr möglich, mit μ LEED die einzelnen Domänen zu trennen. Folglich ergibt sich im LEED-Bild 5.4c das komplizierte, aus sechs Rotationsdomänen zusammengesetzte Muster.

5.1.4 Diskussion

Wie μ LEED-Aufnahmen bei 400 °C und 500 °C zeigen, bilden sich bei beiden Temperaturen keine langreichweitig geordneten Kupferoxidphasen oder Sauerstoffadlagen. Vielmehr scheint, wie bereits von Matsumoto et al. [98] gefolgert, die Diffusion der Kupfer- und Sauerstoff-Oberflächenspezies sehr hoch zu sein. Die Kristallisation der „29“-Struktur oder auch der „44“-Struktur muss folglich bei tieferen Temperaturen stattfinden. Der genaue Prozess, der zur Bildung der unterschiedlichen Rekonstruktionen führt, bleibt somit hier im Unklaren. Aufgrund der grundsätzlichen Bedeutung von Kupfer und Kupferoxid für die Katalyse bietet es sich an, weitere *in situ* LEEM-Studien durchzuführen.

Dass bei 400 °C bis 500 °C keine geordneten Oxide vorliegen, ist jedoch im Hinblick auf die nachfolgend gezeigten Wachstumsexperimente eine wichtige Erkenntnis, da dies die Existenz eines Oxids an der Grenzfläche zwar nicht ausschließt, als treibende Kraft für bestimmte Kristallstrukturen aufgrund von Gitterfehlpassungen aber unwahrscheinlich macht.

5.2 Ceroxid auf Cu(111)

Das Wachstum von Ceroxid auf Cu(111) ist ein häufig untersuchtes und viel diskutiertes Thema. Die wesentlichen Studien und Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst. Es schließt sich die im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichte Publikation [V1] an, die durch weitere, nicht veröffentlichte Daten ergänzt wird. Diese werden abschließend vor dem Hintergrund des aktuellen Forschungsstands diskutiert.

5.2.1 Stand der Forschung

Das Wachstum von Ceroxid auf der Cu(111)-Oberfläche wurde in der Vergangenheit im Wesentlichen von der Gruppe um Vladimír Matolín von der Karls-Universität Prag und der Gruppe um José A. Rodriguez vom Brookhaven National Lab untersucht. Zwischen beiden Gruppen gibt es eine seit Jahren andauernde Kontroverse, ob eine Kupfer-Kupferoxid-Ceroxid-Grenzfläche oder eine Kupfer-Ceroxid-Grenzfläche vorliegt. Dieser hinsichtlich des Verständnisses der katalytischen Aktivität von Ceroxid auf Kupfer wichtige Aspekt ist noch immer nicht abschließend geklärt.

Die erste Studie zum Wachstum von Ceroxid auf Cu(111) wurde von Siokou et al. [103] im Jahre 1999 durchgeführt. In dieser wurde metallisches Cer auf der Cu(111)-Oberfläche adsorbiert und nachträglich bei 570 °C oxidiert. Mithilfe von LEED konnte die beobachtete Periodizität von CeO₂ im Bezug auf die Cu(111)-Einheitsmasche zu (1,5 × 1,5) bestimmt

5 Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf Cu(111)

werden. Eine vollständige Bedeckung der Cu(111)-Oberfläche wurde jedoch erst nach der Deposition von 10 Monolagenäquivalent erreicht.

Yang et al. [101] aus der Gruppe um J. Rodriguez charakterisierten mittels STM und XPS auf Cu(111) bei 276 °C und in $3,8 \times 10^{-7}$ Torr Sauerstoffpartialdruck gewachsene CeO₂(111)-Nanopartikel. Anhand von STM-Bildern weisen sie auf den CeO₂-Nanopartikeln zwei Moirégitter nach: eines mit einer Periodizität von 4,2 nm und eines mit einer Periodizität von 1,2 nm. Das kleinere Gitter wird von Yang et al. durch ein mögliches Koinzidenzgitter zwischen einem postulierten, an der Grenzfläche vorliegenden Cu₂O(111)- und dem CeO₂(111)-Gitter ($3a_{\parallel}^{\text{CeO}_2} = 2a_{\parallel}^{\text{Cu}_2\text{O}}$) erklärt. Das größere Moirégitter wird entsprechend auf eine Koinzidenz des Cu(111)-, Cu₂O(111)- und CeO₂(111)-Gitters zurückgeführt. Die in [101] beobachteten Moirégitter werden in allen weiteren Veröffentlichungen der Gruppe um J. A. Rodriguez als Nachweis für eine Cu₂O(111)-CeO₂(111)-Grenzfläche angegeben.

In einer weiteren Veröffentlichung zeigen Yang et al. [75], dass durch reaktives Ceroxidwachstum bei 226 °C und anschließendes Ausheilen bei 326 °C in $3,8 \times 10^{-7}$ Torr Sauerstoffpartialdruck (111)- und (100)-orientierte Ceroxidnanopartikel wachsen. Die Autoren führen das Wachstum der (100)-orientierten Phase auf eine neue, rechteckige Sauerstoffphase auf Cu(111) zurück, die eine höhere Sauerstoffkonzentration (Cu₂O_{1+x}) als die „44“- oder „29“-Struktur habe und erst durch eine erhöhte Sauerstoffspaltung an den Ceroxidnanopartikeln ermöglicht werde (sog. „oxygen spillover“). Durch die Oxidation von Cu(111) mittels NO₂ und anschließende Cerdeposition bei 376 °C und $3,8 \times 10^{-7}$ Torr Sauerstoffpartialdruck weisen Yang et al. nach, dass ausschließlich (100)-orientierte CeO₂-Nanopartikel wachsen, die eine $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Topfacette haben. Durch DFT-Rechnungen zeigen Yang et al., dass das Wachstum von CeO₂(100)/Cu₄O₃(001) gegenüber CeO₂(111)/Cu(111) energetisch bevorteilt ist. Diese Rechnungen berücksichtigen allerdings nicht die Rekonstruktion der CeO₂(100)-Oberfläche sowie eine weitere Grenzfläche zwischen dem postulierten Cu₄O₃(001) und Cu(111). Trotzdem führen die Autoren das Wachstum von CeO₂(100) unter den angegebenen Bedingungen auf die Entstehung von Cu₄O₃(001) an der Grenzfläche zurück.⁵

Dass das Ceroxidwachstum auf Cu(111) sehr kompliziert ist, zeigen STM-, LEED-, RHEED- und XPS-Studien aus der Gruppe um V. Matolín [106, 76, 107, 108]. Nach Dvořák et al. [106] wächst Ceroxid im Temperaturbereich von 246 °C bis 646 °C in einem Sauerstoffpartialdruck von $3,8 \times 10^{-7}$ Torr im Volmer-Weber-Wachstumsmodus. Inselgröße und Dichte hängen von der Wachstumstemperatur ab. Bei erhöhten Wachstumstemperaturen wird die Inselnform regelmäßiger. Auch weisen etwa 10 % der Inseln eine azimutale Rotation in Bezug auf das Substratgitter auf. Wie RHEED- und STM-Messungen zeigen, wächst die

⁵ Yang et al. behaupten darüber hinaus, dass das Cu₄O₃ beim Phasenübergang von Cu₂O zu CuO auftritt [75]. In der dort angegebenen Quelle [104] ist allerdings ausdrücklich erwähnt, dass Cu₄O₃ nicht beobachtet wurde. Daneben wird berichtet, das Cu₄O₃(001) mit einer neuen CuO_x-Phase mit rechteckiger Oberflächeneinheitsmasche übereinstimme. Die in [101] mittels STM abgebildete rechteckige Oberflächeneinheitsmasche wird allerdings nicht einer Orientierung von Cu₄O₃ zugeordnet, sondern als Objekt weiterer Studien bezeichnet. In der Literatur finden sich keine weiteren Hinweise auf Cu₄O₃ bei der Oxidation oder Reduktion von Cu(111). Außerdem scheint es im Allgemeinen schwierig zu sein, Cu₄O₃ zu synthetisieren [105].

erste Ceroxidlage auf dem Cu(111)-Substrat — von ihnen auch als Grenzschrift bezeichnet — mit einer 4% kleineren Gitterkonstante als für CeO₂(111) zu erwarten wäre [107, 76]. Für höhere Schichtdicken relaxiert das Ceroxidgitter. Nach Szabova et al. [76] belegen DFT-Rechnungen einer freistehenden Trilage CeO₂(111), dass diese eine Kontraktion des Gitters in lateraler Richtung von 6,7% erfährt ($a_{\parallel}^{1\text{TL}} = 3,65 \text{ \AA}$). Besteht das Ceroxid aus zwei Trilagen, liegt die berechnete Gitterkonstante bereits deutlich näher an der zu erwartenden Volumengitterkonstante ($a_{\parallel}^{2\text{TL}} = 3,76 \text{ \AA}$). Dass die experimentell bestimmte Kontraktion der ersten Monolage Ceroxid auf Cu(111) nicht so groß ist, liegt nach Szabova et al. an einem Ladungsübertrag der Kupferatome auf die Ceratome ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) sowie an der Existenz von Sauerstofffehlstellen an der Ceroxid-Cu(111)-Grenzfläche. Auf diese wird anhand von STM-Bildern geschlossen, in denen (2×2) - und (3×2) -Periodizitäten in Bezug auf das CeO₂-Gitter beobachtet werden können. Diese Vermutung wird durch DFT-Rechnungen gestützt. Somit kommt dieses Modell ohne eine Cu₂O-Grenzschrift aus, führt die beobachteten Besonderheiten allerdings auf eine durch das Cu(111)-Substrat modifizierte CeO₂-Grenzschrift zurück.

Das Wachstum von CeO₂(100) auf Cu(111) wurde ebenfalls von der Matolín-Gruppe bei der reaktiven Präparation von fünf Monolagen CeO₂ bei 450 °C in $3,8 \times 10^{-7}$ Torr Sauerstoffhintergrund beobachtet [108]. Nach der Präparation liegen sowohl CeO₂(111)-Inseln also CeO₂(100)-Inseln vor. Auf den (100)-orientierten Inseln, die eine sehr unregelmäßige Form und Oberfläche aufweisen, können sowohl $c(2 \times 2)$ - als auch $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktionen beobachtet werden, die auf die Polarität der CeO₂(100)-Oberfläche zurückzuführen sind.

5.2.2 Wachstum von Ceroxid auf Cu(111)

Nachfolgend ist der Artikel mit dem Titel *Controlling Heteroepitaxy by Oxygen Chemical Potential: Exclusive Growth of (100) Oriented Ceria Nanostructures on Cu(111)*, der im März 2016 in der Fachzeitschrift *The Journal of Physical Chemistry C* veröffentlicht wird und zudem auf dem Cover erscheint, abgedruckt.⁶ Die Ergebnisse wurden in sehr enger Zusammenarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit mit T. Duchoň von der Karls-Universität Prag während dessen Gastaufenthalts am Institut für Festkörperphysik erzielt. Die Experimente am LEEM wurden vom Autor durchgeführt, ebenso war er beim Abfassen des Manuskripts federführend. Die weiteren in der Veröffentlichung aufgeführten Autoren waren an der Diskussion der Daten und der Überarbeitung des Manuskripts beteiligt.

Der Artikel stellt dar, dass auf der Cu(111)-Oberfläche das Wachstum von CeO₂(100)- oder CeO₂(111)-Inseln sehr einfach durch das Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnis kontrolliert werden kann. Das Wachstum ist stark durch das dynamische Gleichgewicht von Cer und Sauerstoff auf der Kupferoberfläche geprägt. Darüber hinaus werden reduzierte CeO_{1.5+δ}(100)-Phasen charakterisiert.

⁶Die Veröffentlichung ist verfügbar unter <http://pubsdc3.acs.org/articlesonrequest/AOR-km4vRmf62jMpmSzyeGny>. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2016 American Chemical Society.

Controlling Heteroepitaxy by Oxygen Chemical Potential: Exclusive Growth of (100) Oriented Ceria Nanostructures on Cu(111)

Jan Höcker,^{†,‡} Tomáš Duchoň,^{‡,‡} Kateřina Veltruská,[‡] Vladimír Matolín,[‡] Jens Falta,^{†,§} Sanjaya D. Senanayake,^{*,||} and J. Ingo Flege^{*,†}

[†]Institute of Solid State Physics, University of Bremen, Otto-Hahn-Allee 1, 28359 Bremen, Germany

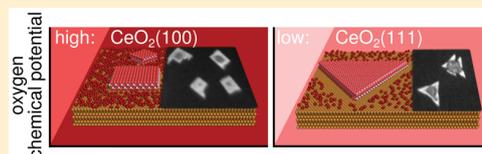
[‡]Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Surface and Plasma Science, V Holešovičkách 2, 18000 Praha 8, Czech Republic

[§]MAPEX Center for Materials and Processes, University of Bremen, 28359 Bremen, Germany

^{||}Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, United States

Supporting Information

ABSTRACT: A novel and simple method is presented for the preparation of a well-defined CeO₂(100) model system on Cu(111) based on the adjustment of the Ce/O ratio during growth. The method yields micrometer-sized, several nanometers high, single-phase CeO₂(100) islands with controllable size and surface termination that can be benchmarked against the known (111) nanostructured islands on Cu(111). Furthermore, we demonstrate the ability to adjust the Ce to O stoichiometry from CeO₂(100) (100% Ce⁴⁺) to c-Ce₂O₃(100) (100% Ce³⁺), which can be readily recognized by characteristic surface reconstructions observed by low-energy electron diffraction. The discovery of the highly stable CeO_x(100) phase on a hexagonally close packed metal surface represents an unexpected growth mechanism of ceria on Cu(111), and it provides novel opportunities to prepare more elaborate models, benchmark surface chemical reactivity, and thus gain valuable insights into the redox chemistry of ceria in catalytic processes.



Cerium oxides are a heavily utilized and studied prototype oxide associated with demanding catalytic conversion. Ceria based heterogeneous catalysts take advantage of a plethora of unique properties, including versatile redox properties (Ce⁴⁺/Ce³⁺), oxygen storage, and reducibility. In addition, reactions can be steered by architected and morphologically constrained supports of ceria, such as nanocubes, nanorods, and nanopolyhedra.¹ These nanostructured catalysts provide much sought after improvements in selectivity, reactivity, and other catalytically relevant parameters through surface terminations and metal–support interactions.^{2–3} Polycrystalline nanostructured catalysts of ceria that expose a variety of low-index planes have been prepared through wet chemistry and tested for catalytic activity. Specifically, the (100) surface exposed in nanocubes has recently been shown, in contrast to the (111) surface, to exhibit a high activity in CO oxidation⁴ and an enhanced activity for the dehydrogenation of methoxy species.⁵ However, ceria cubes (over rods and spheres) loaded with Cu perform poorly for the water-gas-shift reaction in terms of activity and stability.⁶ The rationale behind these results is still unclear, as the atomic structure and active state of the polar (100) surface of ceria are not yet well understood.^{7,8} From an experimental point of view, polycrystalline materials are challenging to investigate compared to well-defined planar models, which are ideally suited to isolate the surface configurations and provide information about the elementary heterogeneous (gas–solid) reaction steps.

Taking into account that ceria is mostly utilized in oxide supported metal catalysts,⁹ model systems in the form of thin epitaxial films on metal substrates are preferable, as these can provide information about the active properties of the oxide or metal and also the oxide–metal interface.¹⁰ However, experimental strategies for the preparation of epitaxial, thermodynamically seemingly unfavorable CeO_x(100) model systems are scarce and typically require complex preparation methods in separate chambers (e.g., pulse laser deposition), with concomitant exposure to ambient conditions prior to characterization or subsequent surface chemistry studies.¹¹ As a result, a large body of work has been devoted to the CeO_x(111) surface,^{12,13} which is easier to prepare on numerous metal surfaces in ultrahigh-vacuum (UHV) compatible environments.¹⁴

Whereas the preparation of (111) oriented cerium oxide is quite standard, the rich possibilities offered by oxide heteroepitaxy should also provide for means to manipulate the mechanisms governing the growth of binary and more complex oxides, eventually resulting in the realization of novel systems.¹⁵ Particularly, the oxygen chemical potential—an easily experimentally changeable thermodynamic variable—is rarely taken into consideration, but it might have significant

Received: November 11, 2015

Revised: December 16, 2015

Published: January 6, 2016

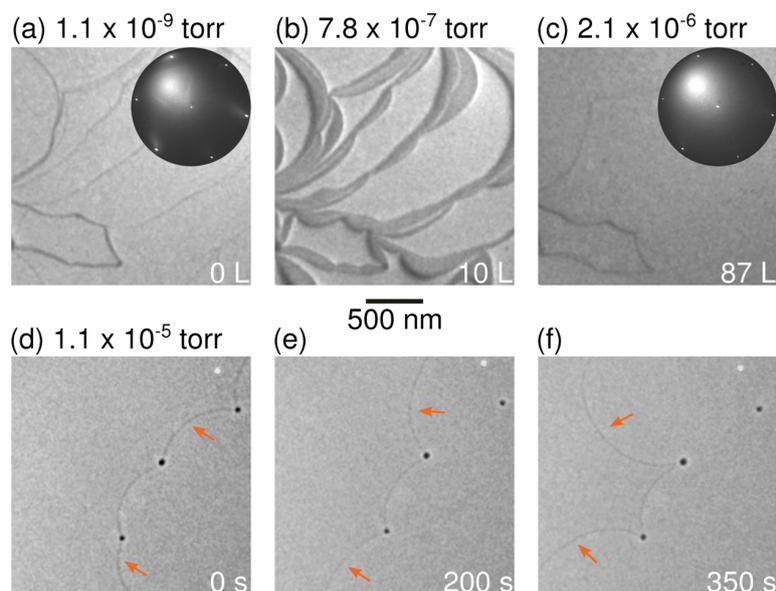


Figure 1. (a–c) LEEM time-lapse sequence of the oxidation of Cu(111) at 450 °C recorded at 2.4 eV. The lower contrast in the images is due to the lower reflectivity of the oxidized surface. Insets in parts (a) and (c) show corresponding LEED patterns obtained at 36 eV. The broad feature in the upper left region is due to inelastic electron scattering. (d–f) Movement of Cu(111) steps (images collected from a region different from (a–c)) during further oxidation at 1.1×10^{-5} Torr imaged at 1.8 eV. The three dark defects act as intermediate pinning centers for the moving copper step, which is highlighted by orange arrows. Corresponding movies of the image sequences (a–c) and (d–f) are available in the [Supporting Information](#).

impact not only on the oxide composition and its surface reconstructions, but also by affecting surface mass transport or by influencing structural templating. Generally, the stability of surface phases and surface terminations may be expected to vary with oxygen chemical potential. Theoretical calculations consistently predict the (100) surface of ceria to be the least stable of the low-index terminations,^{16–18} also above 0 K and under oxygen-rich conditions.^{19,20} Prompted by the emergence of the (100) orientation of ceria alongside (111), as recently reported on hexagonal metal surfaces without a readily apparent epitaxial relationship,^{7,8,21} we have explored the dynamics of the growth of ceria on Cu(111) to understand the requirements for CeO₂(100) formation. Taking advantage of our *in situ* capabilities, we demonstrate that the orientation of ceria can be controlled by adjusting the Ce/O ratio during growth. Using this facile method, the optimized preparation leads to the exclusive growth of micrometer-sized and several nanometers high, single-phase CeO₂(100) islands on Cu(111), while completely suppressing the nucleation of CeO₂(111) islands. We further show the possibility of controlling the stoichiometry, and consequently the surface termination, of the CeO_x(100) islands in the range of $2.0 \geq x \geq 1.5$, with average oxidation states of fully Ce⁴⁺ to fully Ce³⁺. Thus, our results corroborate that CeO_x(100)/Cu(111) represents a well-defined and scalable model system suitable for benchmarking both structural and chemical studies, opening a pathway for novel structure–reactivity relationship studies of ceria based catalysts. Generalizing, our findings indicate that increasing the oxygen chemical potential at the surface directly affects the growth of oxide nanostructures on metals, which can be exploited in the preparation of novel well-defined metal-oxide heterostructures.

EXPERIMENTAL DETAILS

Experiments were carried out in a commercial Elmitec LEEM III at the University of Bremen, providing a base pressure of 1×10^{-10} Torr. The low-energy electron microscope (LEEM) instrument is equipped with a 5 μm, a 1 μm, and a 250 nm illumination aperture for microillumination. The Cu(111) crystal (Mateck) was cleaned by several standard argon sputtering and annealing cycles in UHV. Cerium was evaporated at an incidence angle of 74° with respect to the sample surface normal out of a Mo crucible from a home-built effusion source in oxygen ambient at a sample temperature of 450 °C. The Ce deposition rate could not be determined from LEEM directly, but from comparison with other methods, it was estimated to be on the order of roughly 10 monolayer equivalents (MLE) of CeO₂ per hour, a typical growth rate for an *in situ* surface science experiment.

Intermittent Ce evaporation was performed at two different O₂ background pressures, on one hand in 20 s intervals of deposition with 40 s breaks in between at an O₂ partial pressure of 3×10^{-6} Torr and on the other hand in 20 s deposition intervals with 20 s breaks at an O₂ partial pressure of 1×10^{-5} Torr. The ceria nanostructures were reduced by continuous Ce deposition onto the substrate held at a temperature of 450 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

Employing the *in situ* capabilities of the LEEM instrument, we investigated the growth of CeO₂(100) on Cu(111) and the impact of oxygen chemical potential. To elucidate the growth mechanism, we first investigated the exposure of O₂ on Cu(111), the first phase of the preparation, then followed by the exposure of cerium metal onto the Cu surface in an O₂ ambient. We will show that a high oxygen partial pressure massively increases the mobility of copper and oxygen atoms on the surface at 450 °C. Under these conditions we will then examine the growth of ceria on oxygen covered Cu(111),

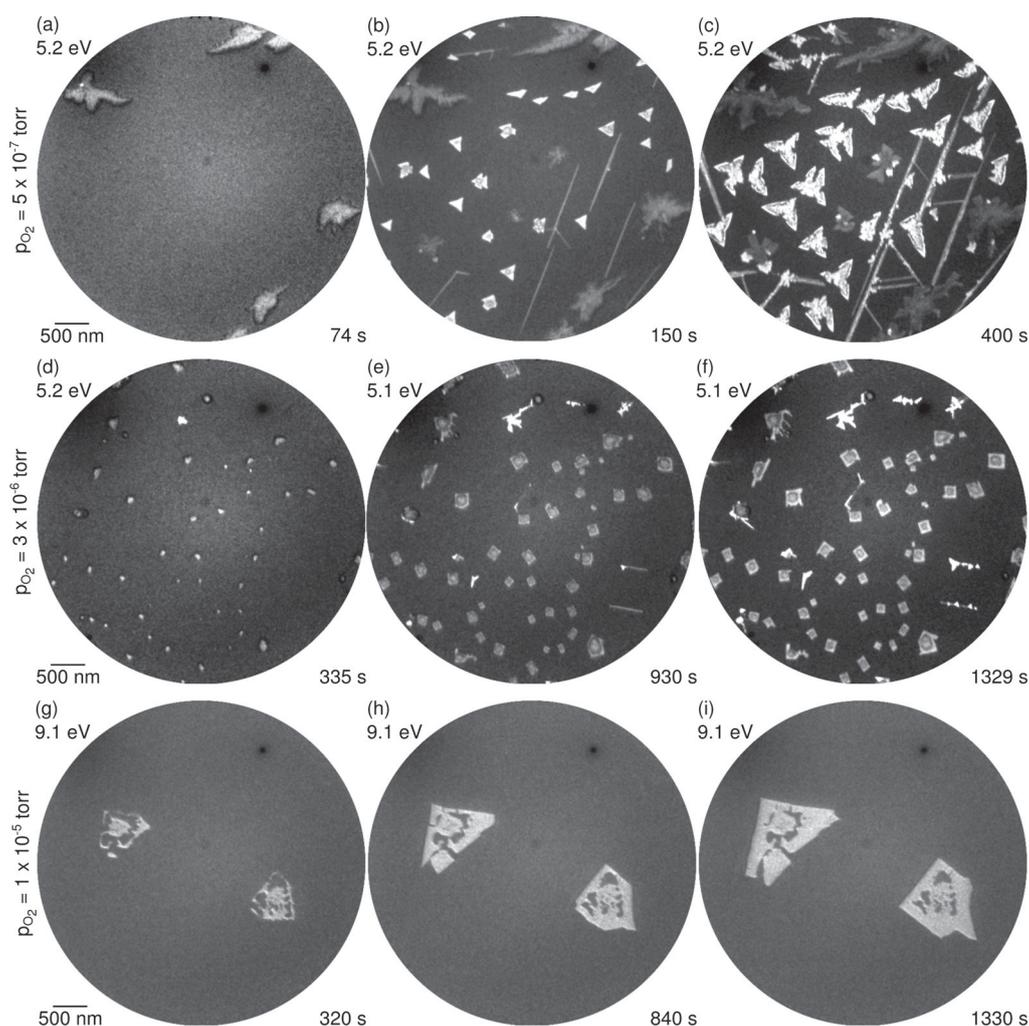


Figure 2. *In situ* ceria growth on Cu(111) at 450 °C at different oxygen background pressures and varied cerium flux: (a–c) 5×10^{-7} Torr and continuous cerium flux, (d–f) in 3×10^{-6} Torr with intermittent cerium flux, (g–i) in 1×10^{-5} Torr and also intermittent cerium flux. At low O_2 pressure (a–c), both $CeO_2(111)$ (bright) and $CeO_2(100)$ (dark) islands are observed; at high O_2 pressure, $CeO_2(100)$ islands grow exclusively. Movies corresponding to the shown images are available in the [Supporting Information](#).

demonstrating the influence of the oxygen-to-metal ratio on the resulting heterostructure and morphology of the growing ceria nanoparticles. Finally, we will characterize the nanoparticles in depth by LEEM and local low-energy electron diffraction (μ -LEED), highlighting the dependence of surface structure on oxygen partial pressure. We will also investigate the reducibility and emergent stable substoichiometric structures of $CeO_x(100)$ during reduction.

Structure and morphology of Cu(111) at elevated O_2 pressures. The LEEM sequence shown in Figure 1 depicts the oxidation of the Cu(111) surface at 450 °C. Starting from the step edges, oxygen adsorption is visible after a dose of 3 L. Then, the oxygen spreads rapidly over the Cu(111) terraces, achieving complete coverage after a dose of 87 L of O_2 . There are several ordered structures of copper oxide reported in the literature,^{21–23} but surprisingly none are found after oxidation (cf. insets in Figure 1a and Figure 1c) at 450 °C. Only the intensity of the broad spot from the inelastic scattered electrons increases. Both facts indicate that oxygen adsorbs onto Cu(111) in a disordered fashion and is highly mobile under these conditions. We note that crystallization of the known “44”

and “29” structures and corresponding LEEM contrasts are observed at temperatures below 300 °C,²⁴ whereas at 450 °C the LEED patterns indicate only a nonperiodic arrangement of the Cu and O atoms at the surface. Further LEEM observations demonstrate a high degree of surface migration at elevated oxygen partial pressure. The LEEM sequence in Figure 1d–f displays the movement of step edges on the surface at 450 °C and 1×10^{-5} Torr O_2 background pressure. In contrast, on the pristine Cu(111) surface or at O_2 pressures less than 1×10^{-6} Torr, similar step movement is typically observed at temperatures significantly higher than 600 °C. Even though the reflectivity of the surface does not change anymore after the surface is completely covered by oxygen (cf. Figure 1c), thus indicating no further structural changes or oxidation, the increased oxygen partial pressure leads to an enhanced mobility of the atoms on the surface. Consequently, the subsequent growth of ceria should be affected by the different conditions on the surface.

Growth of $CeO_2/Cu(111)$. Previous studies revealed that, at conventionally used oxygen partial pressures of 5×10^{-7} Torr, kinetic limitations strongly influence the morphology of

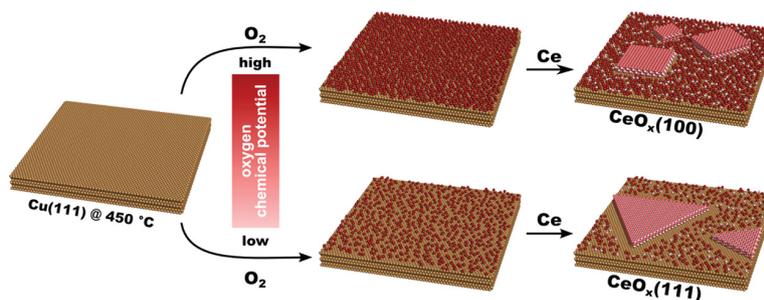


Figure 3. Schematic representation of the growth of ceria on Cu(111) depending on oxygen chemical potential.

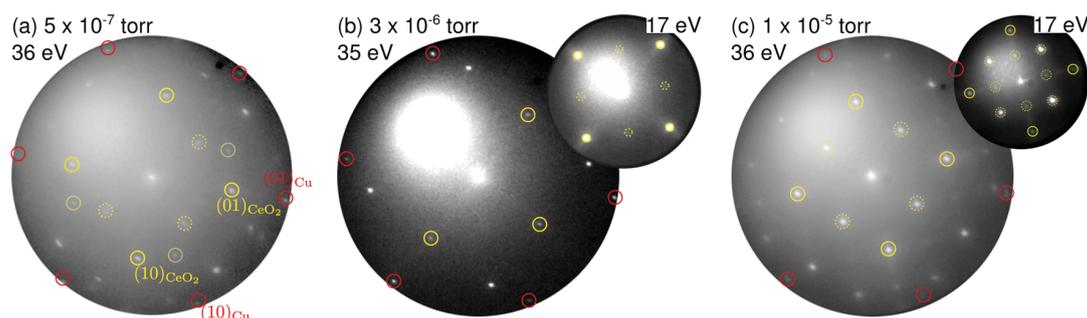


Figure 4. μ -LEED patterns recorded from $\text{CeO}_2(100)$ islands prepared under different conditions: (a) at 5×10^{-7} Torr oxygen partial pressure and continuous cerium flux, (b) at 3×10^{-6} Torr oxygen partial pressure and intermittent cerium flux, and (c) at 1×10^{-5} Torr oxygen partial pressure and intermittent cerium flux. Integer reflections from Cu(111) are highlighted by solid red circles; the integer and superstructure spots from $\text{CeO}_2(100)$ are indicated by solid and dashed yellow circles, respectively. All LEED patterns were recorded at elevated temperatures. Bright and dark solid yellow circles in (a) represent different rotational domains.

the growing ceria island.²⁵ To study the dependence of oxygen partial pressure, we have followed the growth process *in situ* by imaging the copper surface during Ce evaporation at a temperature of 450 °C, enabling the growth of ceria islands of a few hundred nanometers in size. LEEM images illustrating different stages of the growth in the conventionally used pressure regime of 5×10^{-7} Torr of O_2 at 450 °C are shown in Figure 2a–c. Three distinct ceria phases are immediately recognizable by their shape after preparation (Figure 2c) and can be identified individually using μ -LEED (see following section): triangularly shaped islands of $\text{CeO}_2(111)$ (bright at 5.2 eV), dendrite-like islands of $\text{CeO}_2(100)$ (dark at 5.2 eV), and needle-like ceria islands. Further observation showed that the needle-like islands act as a precursor for the growth of $\text{CeO}_2(111)$ islands. As such, the needles will be the subject of future studies.

The crucial observation is that the $\text{CeO}_2(100)$ phase nucleates first (Figure 2a) and is the only one present at the early stages of growth. This indicates that the conditions at the onset of ceria nucleation favor the $\text{CeO}_2(100)$ phase. However, the $\text{CeO}_2(111)$ phase dominates at the later stages of growth (Figure 2b,c). It has been previously suggested that the prerequisite for the nucleation of $\text{CeO}_2(100)$ on Cu(111) is a high degree of oxidation of the copper surface.²¹ The need for oxygen at the interface is supported by a simple structural analysis showing that there are ~ 14 O atoms per nm^2 in immediate contact with the substrate in the case of the $\text{CeO}_2(100)$ phase, in contrast to only ~ 8 O atoms per nm^2 in the case of the $\text{CeO}_2(111)$ phase. While the exact atomistic details of ceria nucleation, and indeed of the nucleation of oxides in general, are not yet well understood, we postulate that the principal factor determining which ceria phase grows on the

Cu(111) substrate is the ratio of adsorbed Ce and O atoms on the surface.

Before the Ce evaporation starts, the Cu(111) surface is covered with adsorbed oxygen (cf. Figure 1c), which is very mobile at the temperature used in this study, as highlighted in the previous section. When Ce deposition commences, the formation of ceria islands decreases the amount of mobile, available oxygen at the surface. From our observation, it is clear that the oxygen partial pressure of 5×10^{-7} Torr is not sufficient to compensate for this "effective" loss of oxygen, and the equilibration of the Ce/O ratio on the surface results in conditions favoring the nucleation of $\text{CeO}_2(111)$. Therefore, our results strongly indicate that the growth of $\text{CeO}_2(100)$ requires a high concentration of mobile oxygen at the surface at all times.

To test our hypothesis, we have adjusted the Ce/O ratio in favor of the oxygen by increasing the O_2 pressure and intermittent Ce deposition. LEEM images illustrating this effect at O_2 partial pressures of 3×10^{-6} Torr and 1×10^{-5} Torr are shown in Figure 2d–f and Figure 2g–i, respectively. At 3×10^{-6} Torr O_2 partial pressure, $\text{CeO}_2(100)$ oriented islands again nucleate immediately upon starting the Ce deposition, but they grow in a much more regular, rectangular shape (see Figure 2d,e). Furthermore, the nucleation of the $\text{CeO}_2(111)$ islands is effectively delayed with respect to the growth at 5×10^{-7} Torr O_2 (cf. Figure 2b,c and Figure 2e,f). At 1×10^{-5} Torr O_2 partial pressure, the nucleation of the $\text{CeO}_2(111)$ phase is completely suppressed (Figure 2i). Moreover, the increased oxygen pressure results in a much lower nucleation density of $\text{CeO}_2(100)$ islands. We attribute this effect, on one hand, to the lower defect density on the pristine Cu(111) surface (enabled by the high Cu and O

mobility) and, on the other hand, to the increased mobility of Ce and O species, with the diffusion length being varied depending on the concentration of oxygen on the Cu(111) surface. It is conceivable that the nucleation mechanism places into contest the concurrent mobility and harvest of O between the CeO₂ island and the Cu(111) surface, essentially resulting in an oxygen rich or oxygen lean environment at the interface that leads to the growth of the CeO₂(100) or CeO₂(111) phase, respectively. This important finding is schematically summarized in Figure 3. However, we point out that due to the “pre-loading” of the Cu(111) surface with oxygen prior to the Ce deposition, the Ce/O ratio at the surface is generally not in equilibrium in the initial stage, possibly resulting in a terminated CeO₂(100) growth and the delayed nucleation of the CeO₂(111) phase at nominally the same preparation parameters.

Structural characterization of CeO₂(100). Having established the preparation of CeO₂(100) on Cu(111), we proceed with the discussion of the structure–stoichiometry relationship of CeO₂(100). Local electron diffraction (μ -LEED) patterns recorded from single CeO₂(100) islands with electron beam diameters of 250 nm or 1 μ m are displayed in Figure 4. The (100) orientation of the ceria islands is easily identified in the LEED images by the square unit mesh. Moreover, the rectangular shaped islands grown at 3×10^{-6} Torr and 1×10^{-5} Torr are single crystalline whereas the more dendritic islands (cf. Figure 2c) grown at 5×10^{-7} Torr are typically composed of several crystallites (see, for example, the two unit meshes rotated by 28° in Figure 4a). Thus, the higher Ce/O ratio enables not only a more regular morphology, but also an improved crystallinity. The in-plane lattice constants of the CeO₂(100) and of the CeO₂(111) islands calculated using the Cu(111) reflections as reference are given in Table 1. In

Table 1. In-Plane Lattice Constants of the Grown Ceria Islands (uncertainty ± 0.05 Å)^a

Pressure (10 ⁻⁶ Torr)	$a_{\parallel}^{(100)}$ (Å)	$a_{\parallel}^{(111)}$ (Å)
0.5	3.76	3.58
3	3.77	3.72
10	3.82	

^aThe surface lattice parameter is 3.83 Å for both CeO₂(111) and CeO₂(100).

accordance with previous observations, the CeO₂(111) lattice is compressed, whereas the CeO₂(100) islands grow at all used conditions without exhibiting any significant strain.^{8,26}

Due to the alternation of positive Ce planes and negative O planes, the bulk termination of CeO₂(100) is a “Tasker-type III” polar surface.²⁷ For the surface to be stable it has to compensate for the surface dipole moment. Accordingly, a reconstruction of the surface may be expected, and we recognize two different surface reconstructions in the LEED patterns of the as-prepared islands depending on the oxygen partial pressure during growth. For the growth in the lower O₂ pressure regimes of 5×10^{-7} Torr and 3×10^{-6} Torr, we observe a weak $c(2 \times 2)$ reconstruction (see Figure 4a,b) whereas the islands grown in the high oxygen background of 1×10^{-5} Torr exhibit a $p(2 \times 2)$ reconstruction (see Figure 4c). This difference in structure shows that the O₂ partial pressure is crucial for the emergence of the two CeO₂(100) reconstructions already observed in the literature.^{7,8}

Reduction of CeO₂(100). To study the structure–stoichiometry relationship in more detail, we have explored the CeO₂ \leftrightarrow Ce₂O₃ transition by employing Ce–ceria interfacial interaction.²⁸ Again, using the LEEM instrument, we have observed the structural transition in real-time by microilluminating individual CeO₂(100) islands (cf. Figure 2i). During the initial Ce deposition, the spot intensities of the $p(2 \times 2)$ LEED pattern change, reflecting a modification of the atomic structure of the surface unit cell. After 12 min of Ce deposition, all spots of the $p(2 \times 2)$ reconstruction have similar intensity (cf. Figure 5b). We propose a tentative interpretation

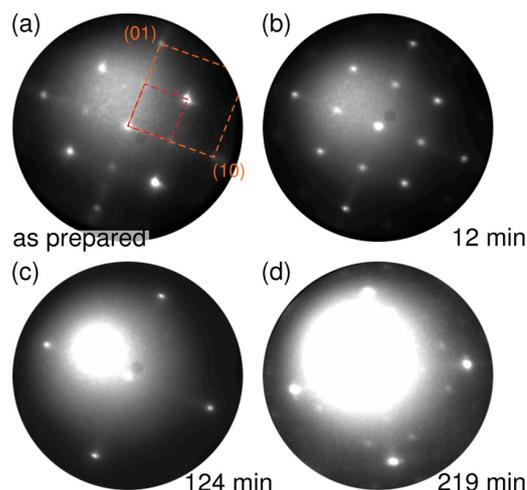


Figure 5. (a–d) LEED time-lapse sequence recorded at 17 eV electron energy of the reduction of the CeO₂(100) islands by Ce deposition observed by μ -LEED of a single ceria (100) island. The orange dashed square and red dashed square in part (a) highlight the CeO₂(100) unit mesh and the $p(2 \times 2)$ reconstruction, respectively. The Cu(111) reflections are not visible because the Ewald’s sphere is too small at 17 eV.

based on the various structural models of the charge compensated (100) surface present in the literature.^{7,8} Specifically, it is possible to construct the $p(2 \times 2)$ reconstructed surface in either Ce or O terminated fashion,⁷ with distinct differences in the spot intensities. Assuming a more oxygen-rich termination after preparation at 1×10^{-5} Torr O₂ partial pressure (Figure 5a), the reducing conditions of Ce deposition lead to a low oxygen chemical potential. We therefore correlate the diffraction pattern shown in Figure 5b with the Ce-terminated $p(2 \times 2)$ model, which has been calculated to be the most stable surface in vacuum.⁷

With continued reduction, the $p(2 \times 2)$ superstructure spots vanish, leaving behind the (1×1) diffraction pattern (Figure 5c). Finally, the LEED patterns reveal a $c(4 \times 4)$ reconstruction (Figure 5d) associated with the *c*-Ce₂O₃ (bixbyite) structure. Figure 6a,b show LEED patterns of the $c(4 \times 4)$ reconstruction at 17 and 22 eV, respectively. Based on the model of the bulk-terminated *c*-Ce₂O₃ structure shown in Figure 6c, a $c(4 \times 4)$ superstructure is expected with respect to the CeO₂(100) surface unit cell. Intriguingly, along the [1 1] direction in the LEED patterns in Figure 6a,b, only every fourth spot is observable (missing spots are indicated by blue dots in Figure 6a). From the symmetry of the bulk terminated *c*-Ce₂O₃ unit cell, we expect only every second spot to be absent due to mirror planes.²⁹ Since the (100) termination of bulk *c*-Ce₂O₃ is

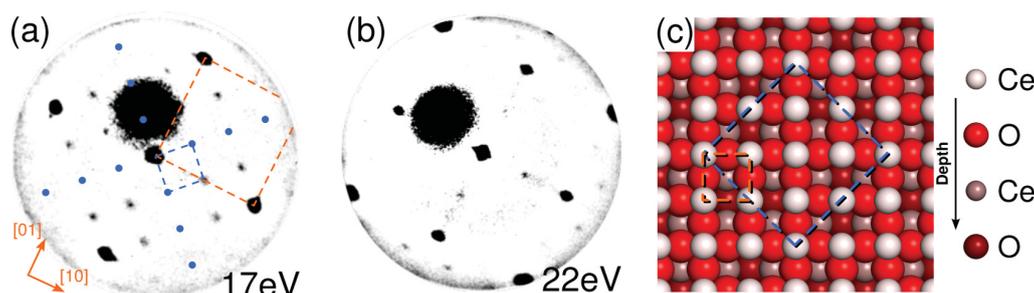


Figure 6. (a, b) LEED patterns acquired from the reduced $\text{Ce}_2\text{O}_3(100)$ islands that have been low-pass filtered to reduce the brightness of the inelastic background. Blue dots indicate missing spots in the LEED pattern. (c) Model of the bulk-terminated $c\text{-Ce}_2\text{O}_3(100)$ surface. The blue and orange dashed squares indicate the $\text{Ce}_2\text{O}_3(100)$ and $\text{CeO}_2(100)$ surface unit cells, respectively.

also a polar surface, its structure should be modified by the charge-compensation, too. The missing spots in the LEED pattern represent a valuable constraint for structural models of the charge compensated $c\text{-Ce}_2\text{O}_3(100)$ surface. Specifically, the extinction of reflections indicates that there are two or more identical atoms or groups of atoms in the $\text{Ce}_2\text{O}_3(100)$ surface unit cell,³⁰ considerably reducing the number of models and structural variations that need to be considered in future calculations.

CONCLUSION

We have demonstrated the exclusive growth of the ceria(100) phase on the Cu(111) surface by controlling the oxygen chemical potential. Our *in situ* observations show that a high oxygen partial pressure increases the mobility of metal atoms on the Cu(111) surface, which is influencing the underlying growth kinetics. The exclusive growth of the ceria(100) phase represents an unexpected stability of the (100) phase with respect to the oxygen chemical potential, which challenges observations from previous theoretical calculations and which we have exploited in preparing a single-phase $\text{CeO}_2(100)/\text{Cu}(111)$ model system. Furthermore, we showcase that the stoichiometry of the system can be controlled from $\text{CeO}_2(100)$ to $c\text{-Ce}_2\text{O}_3(100)$. This chemical reduction is directly linked to a structural transformation that is readily recognizable by a distinct $c(4 \times 4)$ surface reconstruction. This structure represents a unique realization of a well-ordered open ceria surface exposing exclusively the highly reactive Ce^{3+} ions. Our results present a viable approach to novel structural and chemical studies targeting the structure–activity relation in a catalytically relevant model system.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11066.

Real-time LEEM movie showing the adsorption of oxygen on the Cu(111) surface. (MPG)

Real-time LEEM movie showing the Cu(111) step movement induced by oxygen adsorption. (MPG)

Real-time LEEM movie showing the growth of ceria at oxygen partial pressures of 5×10^{-7} Torr. (MPG)

Real-time LEEM movie showing the growth of ceria at oxygen partial pressures of 3×10^{-6} Torr. (MPG)

Real-time LEEM movie showing the growth of ceria at oxygen partial pressures of 1×10^{-5} Torr. (MPG)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: ssenanay@bnl.gov.

*E-mail: flege@ifp.uni-bremen.de.

Author Contributions

[†]J.H. and T.D. contributed equally to this work

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, and Catalysis Science Program under contract No. DE-SC0012704. This work was also supported by the European COST Action CM1104, the Czech Science Foundation (GAČR 15-06759S), the Ministry of Education of the Czech Republic (LD13054), and the Grant Agency of Charles University in Prague (GAUK 794313).

REFERENCES

- (1) Mai, H.-X.; Sun, L.-D.; Zhang, Y.-W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H.-P.; Liu, H.-C.; Yan, C.-H. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24380–24385.
- (2) Zhou, K.; Wang, X.; Sun, X.; Peng, Q.; Li, Y. Enhanced Catalytic Activity of Ceria Nanorods from Well-defined Reactive Crystal Planes. *J. Catal.* **2005**, *229*, 206–212.
- (3) Tana; Zhang, M.; Li, J.; Li, H.; Li, Y.; Shen, W. Morphology-dependent Redox and Catalytic Properties of CeO_2 Nanostructures: Nanowires, Nanorods and Nanoparticles. *Catal. Today* **2009**, *148*, 179–183.
- (4) Vilé, G.; Colussi, S.; Krumeich, F.; Trovarelli, A.; Pérez-Ramírez, J. Opposite Face Sensitivity of CeO_2 in Hydrogenation and Oxidation Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 12069–12072.
- (5) Albrecht, P. M.; Mullins, D. R. Adsorption and Reaction of Methanol over $\text{CeO}_x(100)$ Thin Films. *Langmuir* **2013**, *29*, 4559–4567.
- (6) Yao, S. Y.; Xu, W. Q.; Johnston-Peck, A. C.; Zhao, F. Z.; Liu, Z. Y.; Luo, S.; Senanayake, S. D.; Martinez-Arias, A.; Liu, W. J.; Rodriguez, J. A. Morphological Effects of the Nanostructured Ceria Support on the Activity and Stability of CuO/CeO_2 Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17183–17195.
- (7) Pan, Y.; Nilius, N.; Stiehler, C.; Freund, H.-J.; Goniakowski, J.; Noguera, C. Ceria Nanocrystals Exposing Wide (100) Facets: Structure and Polarity Compensation. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, DOI: 10.1002/admi.201400404.
- (8) Stetsovych, O.; Beran, J.; Dvořák, F.; Mašek, K.; Mysliveček, J.; Matolín, V. Polarity Driven Morphology of $\text{CeO}_2(100)$ Islands on Cu(111). *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *285*, 766–771.

- (9) Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College Press: London, 2002.
- (10) Graciani, J.; Mudiyansele, K.; Xu, F.; Baber, A. E.; Evans, J.; Senanayake, S. D.; Stacchiola, D. J.; Liu, P.; Hrbek, J.; Sanz, J. F.; et al. Highly Active Copper-Ceria and Copper-Ceria-Titania Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂. *Science* **2014**, *345*, 546–550.
- (11) Mullins, D. R. The Surface Chemistry of Cerium Oxide. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 42–85.
- (12) Mullins, D. R.; Senanayake, S. D.; Chen, T.-L. Adsorption and Reaction of C₁-C₃ Alcohols over CeO_x(111) Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17112–17119.
- (13) Höcker, J.; Mentese, T. O.; Sala, A.; Locatelli, A.; Schmidt, T.; Falta, J.; Senanayake, S. D.; Flege, J. I. Unraveling the Dynamic Nanoscale Reducibility (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) of CeO_x-Ru in Hydrogen Activation. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, DOI: 10.1002/admi.201500314.
- (14) Luches, P.; Valeri, S. Structure, Morphology and Reducibility of Epitaxial Cerium Oxide Ultrathin Films and Nanostructures. *Materials* **2015**, *8*, 5818–5833.
- (15) Chambers, S. A. Epitaxial Growth and Properties of Doped Transition Metal and Complex Oxide Films. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 219.
- (16) Conesa, J. Computer Modeling of Surfaces and Defects on Cerium Dioxide. *Surf. Sci.* **1995**, *339*, 337–352.
- (17) Nolan, M.; Grigoleit, S.; Sayle, D. C.; Parker, S. C.; Watson, G. W. Density Functional Theory Studies of the Structure and Electronic Structure of Pure and Defective Low Index Surfaces of Ceria. *Surf. Sci.* **2005**, *576*, 217–229.
- (18) Skorodumova, N. V.; Baudin, M.; Hermansson, K. Surface Properties of CeO₂ from First Principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69*, 075401.
- (19) Branda, M. M.; Ferullo, R. M.; Causá, M.; Illas, F. Relative Stabilities of Low Index and Stepped CeO₂ Surfaces from Hybrid and GGA + U Implementations of Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3716–3721.
- (20) Fronzi, M.; Soon, A.; Delley, B.; Traversa, E.; Stampfl, C. Stability and Morphology of Cerium Oxide Surfaces in an Oxidizing Environment: A First-Principles Investigation. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 104701.
- (21) Yang, F.; Choi, Y.; Agnoli, S.; Liu, P.; Stacchiola, D.; Hrbek, J.; Rodriguez, J. A. CeO₂ ↔ CuO_x Interactions and the Controlled Assembly of CeO₂ (111) and CeO₂ (100) Nanoparticles on an Oxidized Cu(111) Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23062–23066.
- (22) Jensen, F.; Besenbacher, F.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I. Oxidation of Cu(111): Two New Oxygen Induced Reconstructions. *Surf. Sci.* **1991**, *259*, 774–780.
- (23) Yang, F.; Choi, Y.; Liu, P.; Stacchiola, D.; Hrbek, J.; Rodriguez, J. A. Identification of S–7 Defects in a Copper Oxide Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11474–7.
- (24) Höcker, J.; Cartas, W.; Schaefer, A.; Bäumer, M.; Weaver, J. F.; Falta, J.; Flege, J. I. Growth, Structure, and Stability of the High-Index TbO_x(112) Surface on Cu(111). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14175–14184.
- (25) Dvořák, F.; Stetsovych, O.; Steger, M.; Cherradi, E.; Matolínová, I.; Tsud, N.; Škoda, M.; Skála, T.; Mysliveček, J.; Matolín, V. Adjusting Morphology and Surface Reduction of CeO₂(111) Thin Films on Cu(111). *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7496–7503.
- (26) Mašek, K.; Beran, J.; Matolín, V. RHEED Study of the Growth of Cerium Oxide on Cu(111). *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 34–38.
- (27) Tasker, P. W. The Stability of Ionic Crystal Surfaces. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12*, 4977–4984.
- (28) Stetsovych, V.; Pagliuca, F.; Dvořák, F.; Duchon, T.; Vorokhta, M.; Aulická, M.; Lachnitt, J.; Schernich, S.; Matolínová, I.; Veltruská, K.; et al. Epitaxial Cubic Ce₂O₃ Films via Ce–CeO₂ Interfacial Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 866–871.
- (29) Hahn, T. *International Tables for Crystallography Vol. A: Space-Group Symmetry*, 5th ed.; Springer: 2005.
- (30) Yang, W. S.; Jona, F. Missing Spots in Low-energy Electron-diffraction Patterns. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1984**, *29*, 899–906.

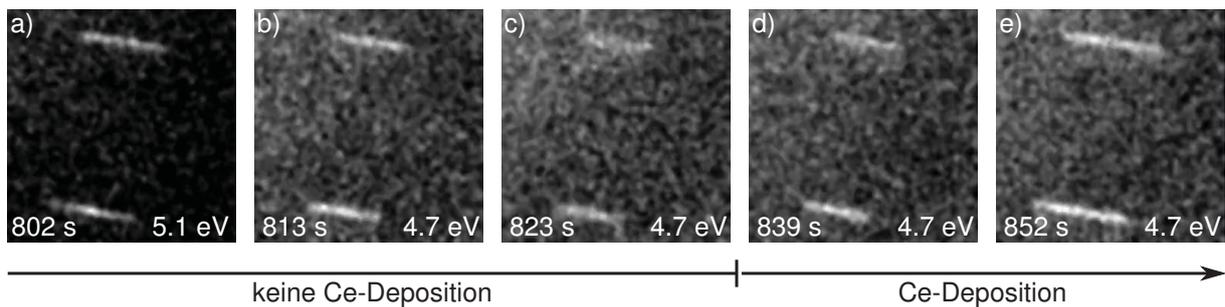


Abbildung 5.5: LEEM-Bildausschnitt einer nadelförmigen Ceroxidinsel während der für 40s unterbrochenen Ceroxiddeposition (Bilder a-c) und nach Wiedergebinn der Ce-Deposition (Bilder d,e). Die Größe der Bildausschnitte beträgt jeweils $830 \text{ nm} \times 850 \text{ nm}$.

5.2.3 Details zum Wachstum und zur Reduktion von CeO_2 auf Cu(111)

In der oben abgedruckten Veröffentlichung [V1] wurden einige Aspekte des Wachstums und der Reduktion von $\text{CeO}_2(100)$ nur am Rande erwähnt. Diese sollen im Folgenden weiter ausgeführt und diskutiert werden.

Nadelförmige Ceroxidinseln

Eine in der Literatur noch nicht beobachtete Ceroxidphase, die während des Wachstums auf der Kupfer(111)-Oberfläche auftritt, sind die als nadelförmig bezeichneten Ceroxidinseln (siehe Abbildung 2b in [V1]). Bei kontinuierlicher Cerdeposition nukleieren $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln und Ceroxidnadeln. Die Nadeln erweisen sich als nicht stabil und zerfallen. Das in den Nadeln gebundene Ceroxid diffundiert zu den (111)-Inseln und wird dort adsorbiert. Noch deutlicher wird die Instabilität der Ceroxidnadeln während der unterbrochenen Cerdeposition bei 450°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 2×10^{-6} Torr. Abbildung 5.5 zeigt die zeitliche Abfolge, kurz nachdem die ersten Nadeln nukleiert sind und die Deposition für 40s unterbrochen ist. Die nach 802s nach Beginn des Experiments etwa 320 nm langen Nadeln (Abbildung 5.5a) schrumpfen während der Depositionspause auf eine Länge von etwa 250 nm (Abbildung 5.5c). Nach Wiederaufnahme der Deposition bei Sekunde 830 setzt auch das Wachstum der Nadeln wieder ein (Abbildung 5.5d,e). Folglich hat das Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnis auch auf das Nadelwachstum einen entscheidenden Einfluss.

Die Helligkeit bzw. Reflektivität der (111)-Inseln in den LEEM-Bildern in Abbildung 2 der Veröffentlichung [V1] ist im Vergleich zu den Ceroxidnadeln deutlich höher. Dies kann bei gleicher Struktur mit unterschiedlichen Schichtdicken von (111)-Inseln und Ceroxidnadeln zusammenhängen. Da aber auch die (111)-Inseln direkt nach der Nukleation bei einer Wachstumstemperatur von 450°C zunächst nur eine Monolage hoch sind [106], erscheint es wahrscheinlicher, dass sich die Nadeln hinsichtlich Zusammensetzung und Struktur von den (111)-Inseln unterscheiden.

Eine bei einer Temperatur von 450°C und 5×10^{-7} Torr speziell für die strukturelle

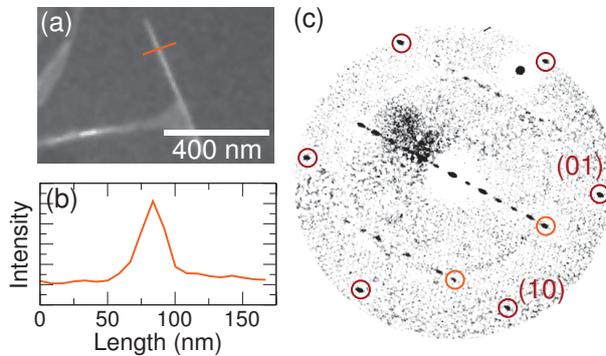


Abbildung 5.6: Charakterisierung der nadelförmigen Ceroxidinseln. (a) Ausschnitt aus einem LEEM-Bild. Die orange Linie deutet den Pfad des Höhenprofils (b) an. (c) Im Energieintervall von 12 eV bis 37 eV aufsummiertes und hochpassgefiltertes μ LEED-Bild der in (a) gezeigten Insel. Die Reflexe des Cu(111)-Substrats sind mit roten, Reflexe auf den Positionen des CeO₂(111) mit orangen Ringen markiert.

Charakterisierung der Ceroxidnadeln gewachsene Probe wurde kurz nach der Nukleation der Nadeln auf 250 °C abgekühlt, um die Nadeln zu stabilisieren.⁷ Abbildung 5.6a zeigt eine typische, knapp 500 nm lange Ceroxidnadel. Der in Abbildung 5.6b gezeigte Querschnitt verdeutlicht, dass die Nadel eine Breite von etwa 50 nm hat und damit ein sehr großes Aspektverhältnis von 10:1 aufweist. Die Höhe der Ceroxidnadeln abzuschätzen ist mittels LEEM nicht möglich. Aufgrund des in Abbildung 5.5 gezeigten, schnellen Zerfalls der Insel bei einer Temperatur von 450 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 2×10^{-6} Torr ist aber zu vermuten, dass die Nadeln nicht wesentlich höher als ein bis zwei Monolagen sind.

Das Summenbild der μ LEED-Bilder im Energieintervall von 12 eV bis 37 eV in Abbildung 5.6c, das hier entgegen des sonst üblichen Bildes bei nur einer Energie gewählt worden ist, um alle Reflexe der Ceroxidnadeln und der Cu(111)-Oberfläche in einem Bild darstellen zu können, zeigt deutliche, ortsfeste Überstruktureffekte. Folglich handelt es sich nicht um facettierte Ceroxidinseln. Den Inseln kann eine (6×1) -Rekonstruktion in Bezug auf die CeO₂(111)-Gitterkonstante zugeordnet werden, sollte es sich bei den in Abbildung 5.6c mit orangen Ringen hervorgehobenen Reflexen tatsächlich um die Reflexe von CeO₂(111) handeln. Aufgrund der nicht vorhandenen CeO₂(111)-Referenz im Bild und der sehr dicht liegenden Überstruktureffekte kann dies anhand des LEED-Bildes nicht eindeutig bestimmt werden. Dass es sich bei den Nadeln um (111)-orientierte Ceroxidinseln handelt, ist auch wegen der beobachteten Instabilität und der bereits angesprochenen unterschiedlichen Reflektivität von Ceroxidnadeln und CeO₂(111) unwahrscheinlich. Ebenso ist es denkbar, dass es sich bei den Nadeln entweder um eine hoch-indizierte Ceroxidoberfläche handelt oder aber, dass die Überstruktureffekte aufgrund eines Koinzidenzgitters zwischen der Ceroxidnadel und der darunterliegenden Kupferoberfläche entsteht. Bedingt durch die Auflösungsbeschränkung des LEEM und die kleinen Strukturgrößen ist dies an dieser Stelle nicht vollständig zu ergründen.

Die hier entdeckten Ceroxidnadeln könnten aufgrund ihres großen Aspektverhältnisses, der zu vermutenden geringen Schichtdicke und der Überstruktur durchaus interessante ka-

⁷ Abkühlen auf Raumtemperatur führt, wie in Abschnitt 5.1.3 gezeigt, zur Kristallisation der „29“- und „44“-Struktur. Diese machen μ LEED-Untersuchungen der Ceroxidnadeln aufgrund der hohen Anzahl an Reflexen im LEED-Bild unmöglich.

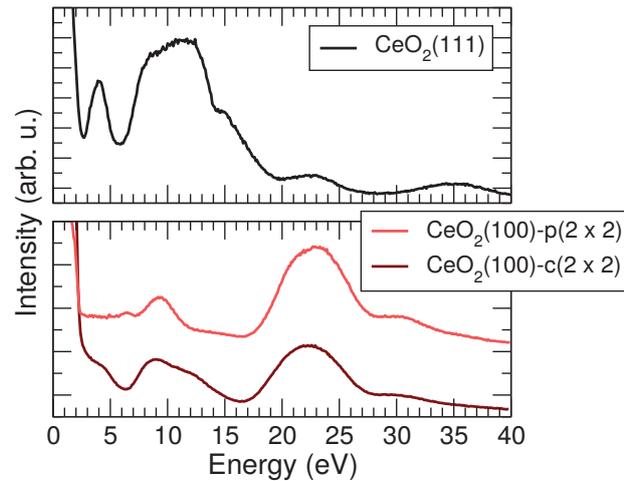


Abbildung 5.7: Typische I(V)-Kurven der CeO₂(111)-Inseln (oben) und der unterschiedlich rekonstruierten CeO₂(100)-Inseln (unten) auf Cu(111). Zur besseren Sichtbarkeit ist die I(V)-Kurve der p(2 × 2)-rekonstruierten (100)-Oberfläche nach oben verschoben.

talytische Eigenschaften haben. Für weitere strukturelle Untersuchungen bieten sich aufgrund der kleinen Strukturgrößen Rastersondenmikroskopiestudien an.

Charakterisierung des Ceroxids anhand von I(V)-Kurven

Im vorangegangenen Abschnitt wie auch in [V1] wurde jeweils unter Bezugnahme auf die Literatur darauf geschlossen, dass eine Stöchiometrie der Ceroxidinseln von CeO₂ vorliegt. Zumindest für die (111)-Inseln kann diese Vermutung durch die I(V)-LEEM-Kurve in Abbildung 5.7 und den Vergleich mit Literaturkurven von CeO₂(111)/Ru [83] bestätigt werden. Da die (111)- und die (100)-orientierten Ceroxidinseln auf der Cu(111)-Oberfläche koexistieren, ist davon auszugehen, dass diese ebenfalls aus Cerdioxid bestehen.

Die I(V)-Kurven der (100)-orientierten, aber unterschiedlich rekonstruierten Ceroxidinseln in Abbildung 5.7 zeigen im Energiebereich um 7 eV und um 12 eV deutliche Unterschiede. Folglich handelt es sich tatsächlich um unterschiedlich rekonstruierte Inseln. Durch den Vergleich dieser gemessenen Kurven mit theoretischen I(V)-Rechnungen sollte es möglich sein, eine Cer- oder Sauerstoffterminierung der CeO₂(100)-Oberfläche zu unterscheiden und die atomare Konfiguration der Einheitszelle zu ermitteln. Als Ausgangsbasis für diese Rechnungen eignen sich die von Pan et al. vorgeschlagenen atomaren Modelle der CeO₂(100)-Oberfläche.

5.2.4 Details zur Reduktion durch Cerdeposition

Ähnlich wie zum Wachstum gibt es zur Reduktion von Ceroxid auf Cu(111) durch Cerdeposition bei 450 °C weitere interessante Details, die nicht in der Veröffentlichung enthalten sind.

Die Deposition von Cer ohne Sauerstoffhintergrund auf die mit Sauerstoff gesättigte Kupferoberfläche stellt den entgegengesetzten Grenzfall zum Wachstum von Ceroxid in sehr hohem Sauerstoffpartialdruck in Abschnitt 5.2.2 dar. Abbildung 5.8 zeigt LEEM-Aufnahmen während der Cerdeposition ohne Sauerstoffpartialdruck. Vor Beginn der De-

5 Wachstum von Cer- und Terbiumpulver auf Cu(111)

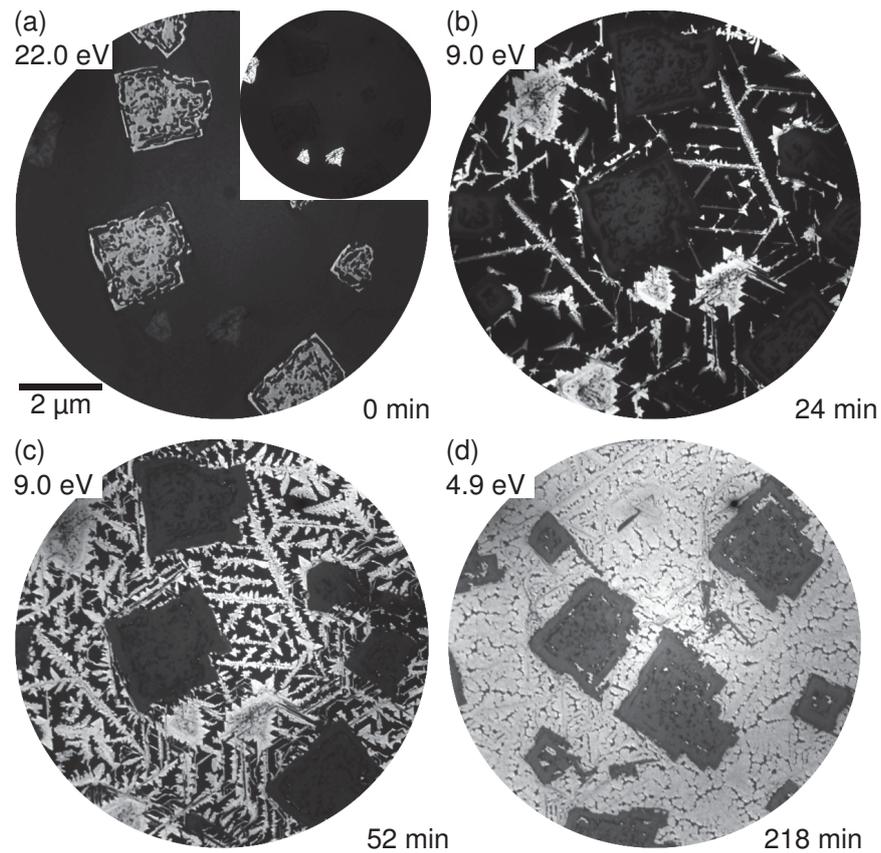


Abbildung 5.8: LEEM-Bildsequenz während der Cerdeposition ohne Sauerstoffhintergrunddruck. (a) Probe vor der Deposition: (111)-orientiertes Ceroxid erscheint dunkel, (100)-orientiertes Ceroxid hell. Das Inset zeigt die gleiche Probenposition bei einer Elektronenenergie von 15,0 eV (Kontrastinversion). (b),(c) Wachstum von (111)-orientiertem Ceroxid 24 min bzw. 52 min nach Depositionsbeginn. (d) Oberfläche nach vollständiger Reduktion 128 min nach Depositionsbeginn. Die Position stimmt nicht mit (a)-(c) überein.

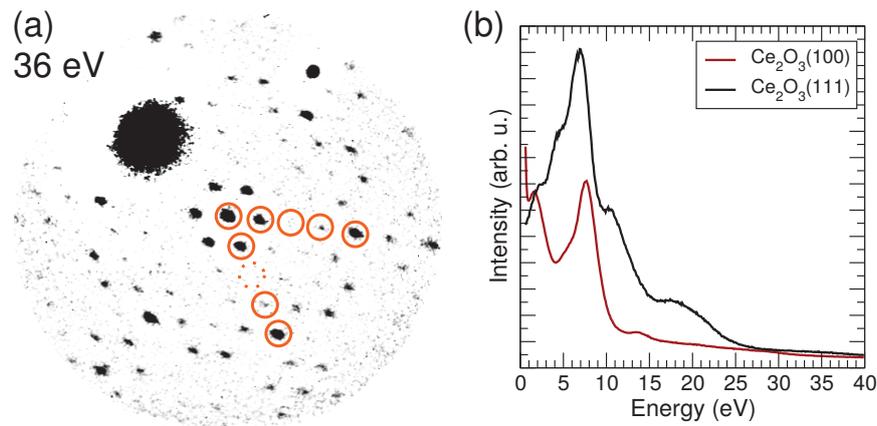


Abbildung 5.9: (a) μ LEED-Aufnahme der (4×4) -Überstruktur des $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)$ nach 218 min Cerdeposition. Die Reflexe der (4×4) -Überstruktur sind mit orangenen Kreisringen markiert. (b) $I(V)$ -Kurven des $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)$ und $\text{Ce}_2\text{O}_3(100)$.

position sind sowohl die $\text{CeO}_2(100)$ - als auch die $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln auf der Oberfläche zu erkennen. Nach 24 min Cerdeposition ist die vorher noch nicht bedeckte Cu(111)-Oberfläche überzogen von Ceroxidnadeln. An diesen sind wie auch an den großen $\text{CeO}_2(111)$ - und $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln bereits kleine $\text{CeO}_x(111)$ -Inseln nukleiert.⁸ Nach 52 min Cerdeposition sind entlang der Nadeln $\text{CeO}_x(111)$ -Inseln gewachsen. Auch an den Rändern der großen, rechteckigen (100)-Inseln sind die (111)-Inseln deutlich zu erkennen. Auffällig ist die hohe Nukleationsdichte der (111)-Inseln. Eine vollständige Reduktion der Ceroxidinseln wird nach 218 min Cerdeposition erreicht. Der Oxidationszustand kann anhand des μ LEED-Bildes der (111)-orientierten Ceroxidinseln in Abbildung 5.9 bestimmt werden. Dieses zeigt die für $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)$ zu erwartende (4×4) -Überstruktur in Bezug auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Einheitsmasche.

Damit lassen sich auch die $I(V)$ -Kurven in Abbildung 5.9b (100)- und (111)-orientiertem Ce_2O_3 zuordnen. Das zu diesem Zeitpunkt aufgenommene LEEM-Bild in Abbildung 5.8d zeigt, dass fast die gesamte Oberfläche von Ceroxid bedeckt ist. Das LEEM-Bild verdeutlicht aber ebenso, dass das auf der Oberfläche abgeschiedene Cer oxidiert und ein Großteil in der (111)-Orientierung gewachsen ist. Die (100)-Inseln haben im Vergleich zu den (111)-orientierten Ceroxidinseln nur geringfügig an Größe zugenommen. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit der in [V1] in Abschnitt 5.2.2 formulierten Vermutung, dass die Sauerstoffkonzentration auf der Cu(111)-Oberfläche die Diffusionslänge der Ceroxidvorläuferphase wesentlich beeinflusse. So nukleieren bei geringer Sauerstoffkonzentration auf der Kupferoberfläche nur (111)-orientierte Ceroxidinseln und die Nukleationsdichte ist sehr hoch. Bei hoher Sauerstoffkonzentration hingegen ist die Nukleationsdichte sehr gering und es wachsen bevorzugt (100)-orientierte Ceroxidinseln.

⁸ Dass es sich bei den neu nukleierten Inseln um $\text{CeO}_x(111)$ -Inseln handelt, legen die gleiche Helligkeit der neuen im Vergleich zu den großen $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln und die annähernd dreieckige Form der Inseln nahe. Dies wird durch μ LEED-Untersuchungen bestätigt.

5 Wachstum von Cer- und Terbiumboxid auf Cu(111)

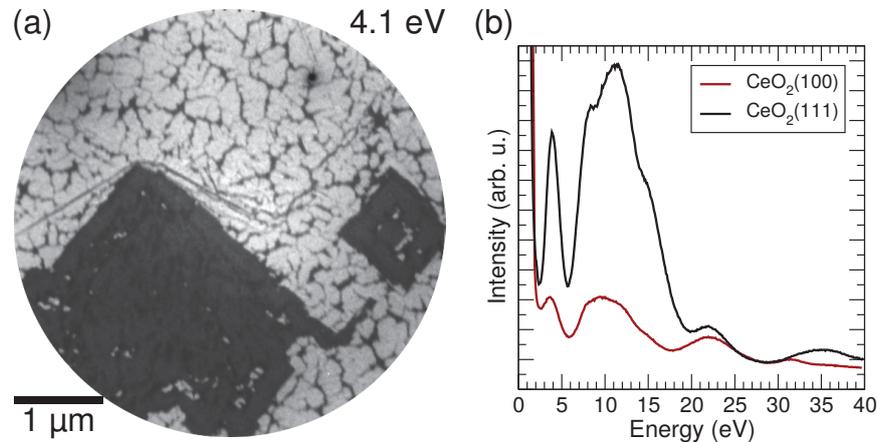


Abbildung 5.10: (a) LEEM-Bild nach der Oxidation bei 450 °C von der zuvor mittels Cerdeposition reduzierten Probe. (b) I(V)-Kurven von (111)- und (100)-orientierten Ceroxidinseln.

5.2.5 Oxidation von Ce₂O₃

Die mittels Cerdeposition reduzierten Ceroxidinseln wurden bei einer Temperatur von 450 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-8} Torr oxidiert. Dabei wurde eine (100)-orientierte Ceroxidinsel mittels μ LEED beobachtet, wobei aber keine weiteren Phasenübergänge zu den bereits in [V1] genannten festgestellt wurden. Vergleicht man die I(V)-Kurven vor (Abbildung 5.9b) und nach der Oxidation (Abbildung 5.10b), so zeigt sich, dass bereits nach dem Angebot weniger Langmuir molekularen Sauerstoffs das Ceroxid wieder vollständig oxidiert ist. Vergleicht man die I(V)-Kurve der oxidierten CeO₂(100)-Inseln in Abbildung 5.10 mit denen der gewachsenen Ceroxidinseln in Abbildung 5.7, so ist diese der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten CeO₂(100)-Oberfläche zuzuordnen. Wie in 5.2.2 beschrieben, waren die Ceroxid(100)-Inseln ursprünglich nach dem Wachstum in 1×10^{-5} Torr $p(2 \times 2)$ -rekonstruiert. Folglich ist die Rekonstruktion der (100)-Inseln abhängig vom Sauerstoffpartialdruck, wobei bei einem Sauerstoffpartialdruck von kleiner als 1×10^{-5} Torr und 450 °C die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion bevorzugt ist. Morphologische Änderungen der Oberfläche ergeben sich durch die Oxidation nicht, wie das LEEM-Bild in Abbildung 5.10a zeigt.

5.2.6 Ceroxidwachstum bei 600 °C

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch das Ceroxidwachstum auf Cu(111) bei einer Temperatur von 600 °C in einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-7} Torr mit niederenergetischer Elektronenmikroskopie untersucht. Diese Untersuchungen wurden am SPELEEM des Brookhaven National Labs in Zusammenarbeit mit S. D. Senanayake und J. T. Sadowski durchgeführt. Neben der *in situ* Charakterisierung mit LEEM konnte die Topographie der Probe mit Rasterkraftmikroskopie untersucht werden.

Während der Cerdeposition unter den oben genannten Bedingungen nukleieren zunächst bevorzugt die CeO₂(100)-Inseln an Stufenkanten und erst nach einer Verzögerung die

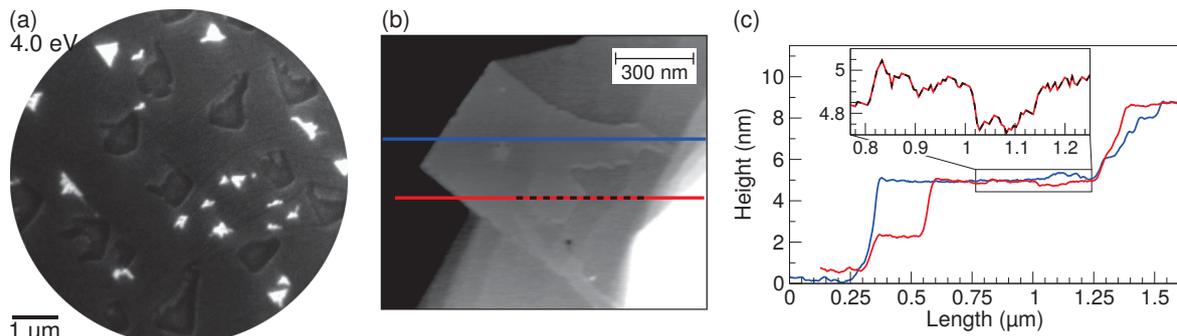


Abbildung 5.11: (a) LEEM-Bild einer bei einer Temperatur von 600 °C und in einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-7} Torr gewachsenen $\text{CeO}_2/\text{Cu}(111)$ -Probe. (b) AFM-Bild einer $\text{CeO}_2(100)$ -Insel, gemessen an der in (a) gezeigten Probe. (c) Höhenprofile entlang der in (b) markierten Pfade.

$\text{CeO}_2(111)$ -Inseln. Der Verlauf des Ceroxidwachstums unterscheidet sich folglich nicht von dem in Abschnitt 5.2.2, Abbildung 2, gezeigten Wachstum von Ceroxid bei einer Temperatur von 450 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-7} Torr bis 2×10^{-6} Torr. Daher wird hier auf dieses nicht weiter eingegangen. Auch die Nukleationsdichte der Ceroxidinseln auf der Cu(111)-Oberfläche ist bei 450 °C und 600 °C vergleichbar.

Das LEEM-Bild in Abbildung 5.11 zeigt ein Übersichtsbild der Probe nach dem Wachstum. Die bei 4,0 eV dunklen $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln weisen zwar meist zu einer Seite eine rechteckige Form auf, auf der anderen Seite finden sich aber dendritische Auswüchse. Die Form der hellen $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln ist unregelmäßig.

Als einzige der Proben konnte diese bei 600 °C präparierte Probe mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert werden. Die AFM-Messungen wurden von J. Sadowski am Brookhaven National Lab mit einem *Veeco Multimode Scanning Probe Microscope* im intermittierenden Modus durchgeführt. Abbildung 5.11b zeigt ein AFM-Bild einer typischen Insel mit rechteckiger Grundfläche. Die ähnliche Morphologie der eindeutig identifizierten $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln im LEEM-Bild in Abbildung 5.11a im Vergleich zu der im AFM-Bild in Abbildung 5.11b gezeigten Insel lässt auf eine (100)-orientierte Insel im AFM-Bild schließen. Diese an einem Cu(111)-Stufenbündel gewachsene $\text{CeO}_2(100)$ -Insel weist eine glatte Topfacette auf. Die eine Seite der Insel ist mit $4,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ sehr hoch. Auf der anderen Seite schließt die Insel mit einer wesentlich kleineren, nur $0,2 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ hohen Stufe zum Kupfersubstrat ab. Die $\text{CeO}_2(100)$ -Insel überwächst folglich viele Stufen im Verlauf der Cerdeposition.

Da die (100)-Ebene des Ceroxids parallel zur Cu(111)-Ebene ist, muss die Filmdicke der $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln stark variieren. Dies belegen die Höhenprofile in Abbildung 5.11c. Eine Stufe von 0,2 nm entspricht in etwa der Höhe einer Cer-Sauerstofflage im $\text{CeO}_2(100)$ -Gitter und lässt somit auf eine Filmdicke von nur einer Monolage auf dieser Seite der Inseln schließen. Dagegen entsprechen 4,9 nm, die auf der anderen Seite der Inseln gemessen werden, einer Höhe von neun CeO_2 -Einheitszellen. Damit stellt die Insel einen Hybrid aus einem $\text{CeO}_2(100)$ -Nanopartikel und einem $\text{CeO}_2(100)$ -orientierten Partikel mit Volumenei-

genschaften des $\text{CeO}_2(100)$ dar.

5.2.7 Diskussion des Ceroxidwachstums auf Cu(111)

Wie die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, verläuft das Ceroxidwachstum auf Cu(111) bei Temperaturen von mehr als 450°C deutlich anders, als man es anhand der bekannten Studien zum Ceroxidwachstum auf Übergangsmetallsubstraten erwarten würde (siehe dazu Abschnitt 5.2.1 und auch Kapitel 4.2.1). Obwohl das $\text{CeO}_2(111)$ -Gitter eine 2:3-Koinzidenz mit dem Cu(111)-Gitter aufweist und nach bisherigen theoretischen Studien die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche auch energetisch deutlich günstiger ist, nukleieren zunächst die $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln. Das Wachstum wird im weiteren Verlauf durch das dynamische Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnis auf der Cu(111)-Oberfläche geprägt. Als $\text{CeO}_2(111)$ -Vorläuferphase wachsen auf der Oberfläche zunächst sehr dünne (50 nm), aber einige hundert Nanometer lange Ceroxidinseln. Diese Nadeln können bei Verringerung des Cerangebots aber gleichbleibendem Sauerstoffangebot jedoch wieder zerfallen. Erhöht sich das Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnis, so führt dies zur Nukleation von $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln, bevorzugt an den Ceroxidnadeln. Auch die Nukleationsdichte der $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln hängt stark vom Sauerstoffpartialdruck ab.

Der hier gezeigte Einfluss des dynamischen Cer-zu-Sauerstoff-Gleichgewichts wurde bisher noch nicht beobachtet. Auch ist der Sauerstoffpartialdruck bzw. das chemische Sauerstoffpotential als thermodynamische Variable im Hinblick auf das Wachstum von Seltenerdoxiden bislang nicht untersucht worden. Typischerweise findet man in der Literatur nur Studien zum Wachstum bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-7} Torr. Eine mögliche Erklärung des bevorzugten Wachstums von $\text{CeO}_2(100)$ wurde in Abschnitt 5.2.2 mit der höheren Sauerstoffkonzentration in der $\text{CeO}_2(100)$ -Grenzfläche gegeben. Ergänzt werden kann nun, dass der Sauerstoff auf der Cu(111)-Oberfläche sehr mobil ist und dieses möglicherweise das Wachstum von $\text{CeO}_2(100)$ unterstützt.

Die Manipulation des Seltenerdoxidwachstums durch den Sauerstoffpartialdruck birgt viele Möglichkeiten, gezielt Modellsysteme herzustellen. Inwieweit das Wachstum auf den Substrateinfluss oder aber auf eine erhöhte Stabilität der $\text{CeO}_2(100)$ -Oberfläche bei höheren Sauerstoffpartialdrücken zurückzuführen ist, können nur weitere Wachstumsstudien bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-5} Torr auf anderen Substraten zeigen.

In Bezug auf die andauernde Diskussion einer Kupferoxidgrenzfläche kann die vorliegende Arbeit keine eindeutige Antwort liefern, wohl aber einige Indizien aufzeigen. Die durchgeführten LEED-Messungen bestätigen, dass $\text{CeO}_2(111)$ kompressiv verspannt auf der Cu(111)-Oberfläche wächst. Dieses widerspricht den Annahmen von Yang et al. [101], welche für eine $\text{CeO}_2(111)$ - $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Grenzfläche eine Relaxation des $\text{CeO}_2(111)$ -Gitters von 3,5% postulieren. Das Modell der Grenzfläche von Szabova et al. [76] eignet sich besser, da dieses für sehr dünne $\text{CeO}_2(111)$ -Filme kompressive Verspannungen des $\text{CeO}_2(111)$ -Gitters vorhersagt. Auch kommt dieses Modell ohne eine Kupferoxid-Ceroxid-Grenzfläche aus. Allerdings konnten die von Szabova et al. gezeigten Rekonstruktionen, die in diesem Modell aufgrund von Sauerstofffehlstellen an der Grenzfläche auftreten, nicht beobachtet werden. Dass bei Temperaturen von mehr als 300°C keine geordneten Kupferoxidphasen vorliegen, macht eine Kupferoxidgrenzfläche sowohl zwischen $\text{CeO}_2(100)$ als auch zwischen

5.2 Ceroxid auf Cu(111)

CeO₂(111) und Cu(111) noch unwahrscheinlicher. Um diese Frage eindeutig beantworten zu können, sind weitere Experimente notwendig. Prinzipiell könnten *in situ* Röntgenbeugung unter streifendem Einfall oder Transmissionselektronenmikroskopiemessungen mehr Klarheit bringen.

5.3 Wachstum und Struktur von Terbiumoxid auf Cu(111)

Das Wachstum von Terbiumoxid auf Übergangsmetallen ist strukturell bisher noch nicht untersucht worden. Vor diesem Hintergrund sind Untersuchungen mit niederenergetischer Elektronenbeugung besonders gut geeignet, da durch die Zeitauflösung Wachstumsprozesse und der Einfluss der Wachstumsparameter direkt beobachtet werden können.

Das Unterkapitel beruht auf der Veröffentlichung „*Growth, Structure, and Stability of the High-Index TbO_x(112) Surface on Cu(111)*“ [V2]. Hierin wird das Wachstum bei Raumtemperatur und 475 °C sowie das Ausheilen bei höheren Temperaturen ausführlich diskutiert. Der Veröffentlichung ist ein knapper Abriss des Stands der Wissenschaft vorangestellt. Das Wachstum von Terbiumoxid bei 400 °C, welches in dem Artikel nicht berücksichtigt ist, wird anschließend ergänzend dargelegt. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion der Ergebnisse.

5.3.1 Stand der Forschung

Die einzige existierende Studie zu Terbiumoxid auf Übergangsmetallen stammt von Cartas et al. [109] mit spektroskopischen Untersuchungen zum Wachstum und zur Oxidation von Terbiumoxid auf Pt(111). Im Zuge dieser Studie wurde metallisches Terbium reaktiv bei einer Probertemperatur von 327 °C in $3,75 \times 10^{-7}$ Torr Sauerstoffpartialdruck verdampft und danach bei 727 °C im gleichen Sauerstoffpartialdruck für 10 min getempert. LEED-Messungen an den vier Trilagen dicken Terbiumoxidfilmen zeigen, dass das Terbiumoxid auf dem Platin epitaktisch in der (111)-orientierten Fluoritstruktur wächst. XPS- und TPD-Messungen belegen, dass es sich bei den gewachsenen Filmen nicht, wie anhand der Kristallstruktur anzunehmen, um TbO₂ sondern um Tb₂O₃ handelt. Nach Cartas et al. kann erst durch eine Behandlung mit atomarem Sauerstoff der Oxidationszustand des Terbioms signifikant verändert werden.

5.3.2 Wachstum von Terbiumoxid bei Raumtemperatur und bei 475 °C

In der oben genannten Veröffentlichung [V2] werden das Wachstum bei Raumtemperatur und der Einfluss von nachträglichem Ausheilen auf die Kristallstruktur und Morphologie des Terbiumoxidfilms diskutiert und mit dem Wachstum bei 475 °C verglichen.⁹ Die darin vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen einer Kooperation mit den Gruppen um Marcus Bäumer (Institut für Angewandte und Physikalische Chemie, Universität Bremen) und Jason F. Weaver (Department of Chemical Engineering, University of Florida) erzielt. Alle in der Veröffentlichung dargelegten Experimente wurden am Institut für Festkörperphysik an der Universität Bremen vom Autor dieser Arbeit selbst durchgeführt. Die Auswertung

⁹ Die Veröffentlichung ist verfügbar unter <http://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-nmkhp5QpMRzZJYwmM8uS>. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2016 American Chemical Society.

5.3 Wachstum und Struktur von Terbiumoxid auf Cu(111)

der Daten sowie die Interpretation der Ergebnisse erfolgte maßgeblich durch den Autor, ebenso wie das Abfassen des Manuskripts. Dieses wurde dann in Zusammenarbeit mit den Koautoren überarbeitet.

Das wesentliche Ergebnis der Studie ist, dass zwei verschiedene Terbiumoxidphasen unterschieden werden können: zum einen Terbiumoxid in der (111)-Orientierung, das durch Ausheilen bei höheren Temperaturen als 600 °C (2×2)- und ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)-rekonstruiert vorliegt, zum anderen nicht rekonstruiertes Terbiumoxid in der (111)- und (112)-Orientierung, das bei 475 °C wächst und ein Koinzidenzgitter mit dem Substrat aufweist.

Growth, Structure, and Stability of the High-Index $\text{TbO}_x(112)$ Surface on $\text{Cu}(111)$

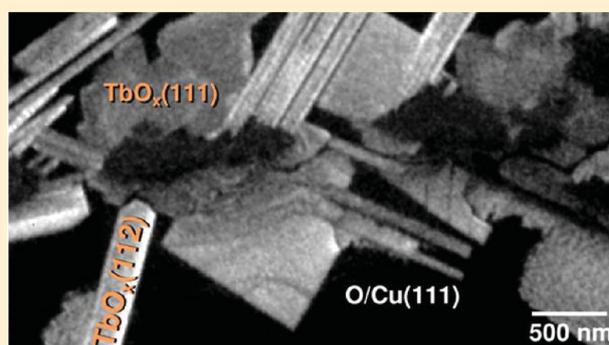
Jan Höcker,[†] William Cartas,[‡] Andreas Schaefer,[§] Marcus Bäumer,[§] Jason F. Weaver,[‡] Jens Falta,[†] and Jan Ingo Flege^{*,†}

[†]Institute of Solid State Physics, University of Bremen, Otto-Hahn-Allee NW1, D-28359 Bremen, Germany

[‡]Department of Chemical Engineering, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, United States

[§]Institute of Applied and Physical Chemistry & Center for Environmental Research and Sustainable Technology, University of Bremen, Leobener Strasse (UFT), D-28359 Bremen, Germany

ABSTRACT: Low-energy electron microscopy and micro-illumination low-energy electron diffraction (μLEED) were used to investigate the structural properties of TbO_x films grown on $\text{Cu}(111)$ in ultrahigh vacuum. Our results reveal that the morphology and structure of the terbium films depend sensitively on the surface temperature during growth. Deposition at room temperature produces terbium films that uniformly cover the surface but lack long-range order that is detectable with LEED. Annealing in O_2 induces the formation of three-dimensional TbO_x islands that grow as dendrites and cause the disordered terbium to dewet from the $\text{Cu}(111)$ substrate. LEED measurements show that the terbium dendrites are crystalline with a hexagonal (1.4×1.4) structure with respect to the $\text{Cu}(111)$ surface, which is consistent with cubic fluorite-like $\text{TbO}_x(111)$. In contrast to room temperature growth, deposition at 475°C produces mainly rectangular TbO_x islands that coexist with smaller quantities of irregularly shaped islands. Utilizing μLEED , we identify the rectangular domains as the cubic fluorite-like $\text{TbO}_x(112)$ structure while the irregularly shaped islands are $\text{TbO}_x(111)$. The $\text{TbO}_x(112)$ structure has a rectangular unit cell of dimensions ($3.58 \text{ \AA} \times 8.86 \text{ \AA}$) that grows in registry with the $\text{Cu}(111)$ surface by aligning the short side of the rectangular cell parallel to a close-packed direction of $\text{Cu}(111)$. Analysis shows that the longer lattice vector of $\text{TbO}_x(112)$ coincides with every fourth row of the $\text{Cu}(111)$ surface, while the shorter lattice vector has a 5:7 coincidence relation with $\text{Cu}(111)$. Lastly, we find that the $\text{TbO}_x(112)$ phase is less stable than the (111) phase and incorporates into the $\text{TbO}_x(111)$ domains above 530°C .



INTRODUCTION

Rare earth oxides (REO) play an important role in many of today's applications and, owing to their broad range of physical and chemical materials properties, still offer an even higher potential for optimized use in future microelectronics, catalytic processes, and sensing. In catalysis, REOs are employed in several applications, including both partial and complete oxidative transformations.^{1,2} The diverse catalytic properties of the REOs originate generally from the ease with which the rare earth metals can change valence state, especially the *f*-orbital occupancy. While all of the lanthanides can form stable sesquioxides (Ln_2O_3), only Ce, Pr, and Tb are known to form bulk dioxides and can also adopt a wide range of intermediate oxide stoichiometries that are composed of mixtures of the Ln^{3+} and Ln^{4+} states (e.g., Pr_6O_{11} and Tb_4O_7).^{3,4} Interestingly, the tendency for a REO to promote partial vs complete oxidation catalysis depends largely on the ability of the REO to access higher oxidation states. For example, REOs such as samaria and lanthana tend to promote partial oxidation chemistry due to their limited ability to store and release oxygen, whereas reactions on Ce, Pr, and Tb oxides usually result in complete

oxidation of adsorbed reactants.^{5,6} Advancing the fundamental understanding of the oxidation and reduction behavior of well-defined REOs is important for clarifying the surface chemical properties of these materials and ultimately establishing structure–reactivity relationships to predict the oxidation selectivity of REO catalysts.

Prior work shows that high-quality, crystalline $\text{CeO}_2(111)$ orientated surfaces can be generated in ultrahigh vacuum (UHV) by vapor depositing ceria onto metal single crystal surfaces, with the majority of studies utilizing close-packed transition metal surfaces as growth substrates.^{7–18} Researchers have also investigated ceria deposition onto $\text{Si}(111)$ surfaces.^{19,20} Recent studies show that Sm_2O_3 and Tb_2O_3 films grown on $\text{Pt}(111)$ also adopt the (111) orientation of the cubic fluorite structure,^{21,22} thus enabling investigations of the chemistry of well-defined REO surfaces other than ceria. Investigations with model thin films have indeed provided

Received: March 13, 2015

Revised: June 2, 2015

Published: June 2, 2015

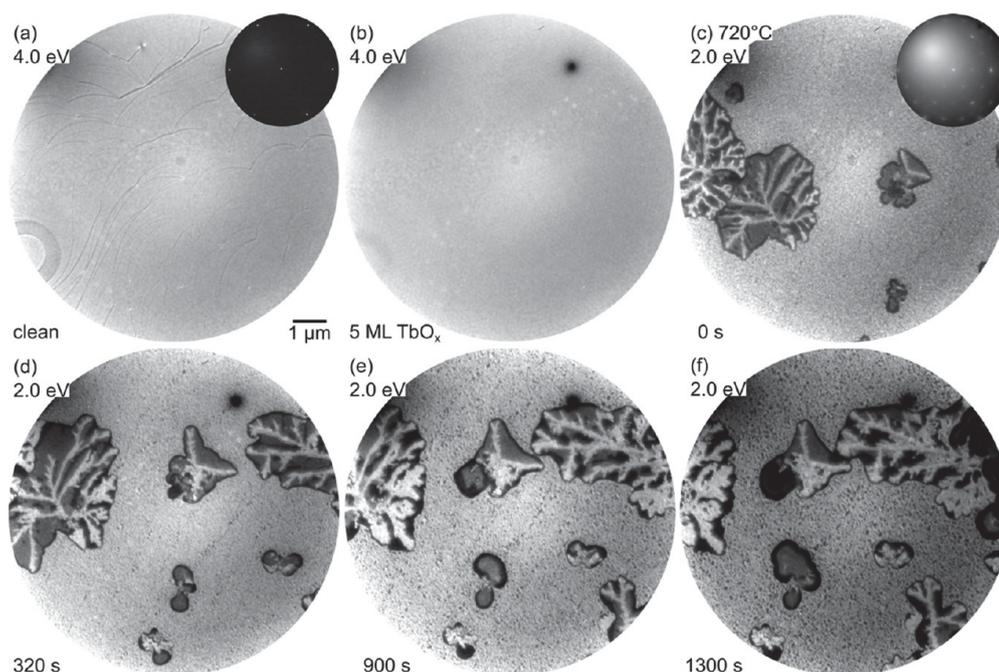


Figure 1. LEEM images of the clean Cu(111) surface before (a) and after deposition of terbium (b) at room temperature. The inset shows the LEED pattern from the clean Cu(111) surface recorded at 46 eV. Note the loss of the step edges when going from the clean to covered surface. (c–f) A time series of LEEM images showing the evolution of the surface during annealing in oxygen at 720 °C. The heating to 720 °C was observed in LEED mode, and the inset in (c) displays the LEED (35 eV) pattern as seen at 720 °C before switching to LEEM mode. In LEEM an agglomeration of terbium and a dewetting of the film to expose the substrate (dark areas) are clearly visible. Note that the LEED spot position is independent of the beam energy in the LEEM instrument and that both insets show the same field of view in reciprocal space.

fundamental insights for understanding the surface chemical properties of $\text{CeO}_2(111)$, particularly the reactivity toward organic oxygenates.^{23–27} However, the chemical properties of REO facets other than (111) have not been widely explored, and thus the basic understanding of REO surface structure–reactivity relationships is limited. Determining such relationships is particularly important for understanding the surface chemical properties of REO nanoparticles, which expose multiple types of facets.^{28,29}

Recent work has focused on the chemical properties of $\text{CeO}_2(100)$ in the form of well-defined thin films³⁰ as well as nanocrystal shapes.³¹ Researchers have also shown that both ceria(100) and (111) orientated nanoparticles can coexist on Cu(111),^{32,33} and it has been reported recently that ceria(100) islands can be produced on Ru(0001) by annealing in an oxygen environment.³⁴ Work by Mullins and co-workers shows that the $\text{CeO}_2(100)$ surface is more active but less selective than $\text{CeO}_2(111)$ for dehydrogenation of alcohols,³⁵ and more recent work reveals very different activities of $\text{CeO}_2(111)$ and $\text{CeO}_2(100)$ with respect to hydrogenation and oxidation reactions,³¹ clearly demonstrating that the surface chemical properties of ceria can depend sensitively on the surface structure. These findings highlight the need to advance the basic understanding of REO surface structure–reactivity relationships, and they motivate further efforts to develop model REO thin films with orientation other than (111).

Several computational studies have examined the relative stabilities of various CeO_2 surface facets, including stepped surfaces.^{36–40} These computations are generally consistent in predicting that the stability of the low-index facets decreases in the order (111) > (110) > (100). Interestingly, these studies also predict that higher index facets have stability that are

intermediate to those of the (110) and (100) surfaces. For example, calculations predict that the (210) and (211) facets can undergo a structural relaxation and become more stable than the (100) facet.³⁶ The predicted relaxations generally involve atomic rearrangements that alleviate coordinative unsaturation and produce regularly stepped surfaces that are composed of (111)-like nanofacets. To our knowledge, periodically stepped REO surfaces have not been observed on (111) transition metal surfaces; however, recent experiments provide evidence for the formation of regularly stepped ceria(111) surfaces on Cu(110).⁴¹ This result shows that the ceria film structure may be significantly influenced by the substrate–film interaction, which is not incorporated into present theoretical models.

In the present study, we examined the growth of TbO_x films on a Cu(111) substrate using low-energy electron microscopy (LEEM) and microillumination low-energy electron diffraction (μLEED). We find that the morphology and structure of the deposited terbium depend sensitively on the surface temperature during film growth. Deposition at room temperature followed by annealing produces crystalline domains of cubic fluorite $\text{TbO}_x(111)$, while deposition at elevated temperature generates mainly large rectangular structures of $\text{TbO}_x(112)$ that coexist with $\text{TbO}_x(111)$ islands. The ability to generate distinct facets of TbO_x on a given metal substrate may provide new opportunities to investigate the structure sensitivity of chemical reactions that occur on TbO_x surfaces.

EXPERIMENTAL DETAILS

The experiments were conducted in a commercial Elmitec III low-energy electron microscope (LEEM) at the University of Bremen. The system includes two ultrahigh vacuum (UHV)

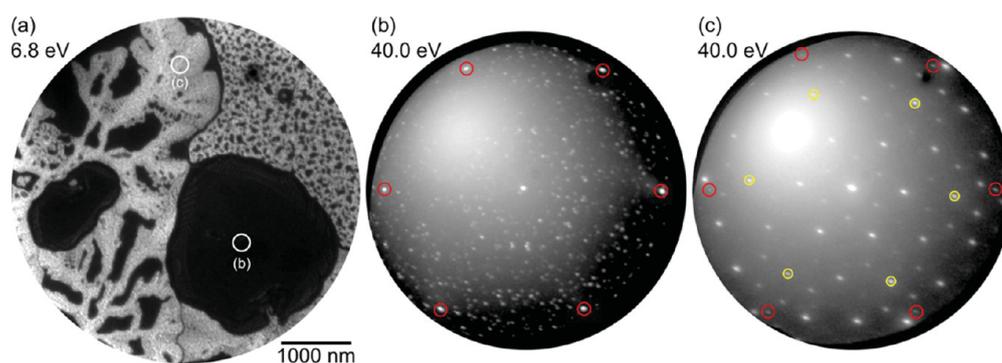


Figure 2. (a) A detailed close-up of the boundary between the amorphous film, the exposed substrate, and the agglomerated islands. As seen in the LEEM image, LEED pattern (b) refers to the dark region marked (b) in image (a). The LEED pattern (c), corresponding to label (c) in image (a), shows the hexagonal pattern described in the text. Both LEED images are taken at 40 eV, and in both images, the red circles denote the Cu (111) substrate spots. In (c), the terbium integer LEED spots are marked by yellow circles.

chambers: a preparation chamber for sample degassing, sputtering, and vacuum annealing with a base pressure of 5×10^{-10} Torr and the main chamber with a base pressure of 1×10^{-10} Torr for *in situ* terbium deposition in oxygen ambient. The LEEM III is equipped with three different illumination apertures providing a 250 nm, 1 μm , or 5 μm electron spot size on the sample surface which are used for local low-energy electron diffraction (μLEED). The substrate temperatures were measured using a standard W–Re thermocouple placed on the backside of the sample.

The polished Cu(111) crystal (SPL, miscut $<0.1^\circ$) was cleaned repeatedly by argon sputtering at 1.0 keV and annealing in UHV up to 1100 K. We grew terbium oxide films on Cu(111) by reactive physical vapor deposition (RPVD). The Tb vapor flux is generated by using an electron beam evaporator with a tantalum crucible loaded with pieces of metallic Tb (Alfa Aesar, 99.9%). We utilized a quartz microbalance to determine the deposition rate at various flux readings. The deposition was then calibrated versus the flux reading from the metal evaporator and corrected for differences in size between the quartz microbalance and the sample. We determined the deposited amount based on flux and time. The evaporation was carried out in an O_2 background pressure of 5×10^{-7} Torr, with the Cu(111) crystal held at a temperature of 25 or 475 $^\circ\text{C}$. After discontinuing the Tb exposure the sample was investigated by LEEM and μLEED at room temperature. The terbium structures were then annealed in the same O_2 background pressure up to 720 $^\circ\text{C}$. Each preparation condition is also detailed in the Results section.

RESULTS AND DISCUSSION

In the following we present our results divided in subsections. We begin with the growth at room temperature and subsequent annealing, followed by a section in which we describe and discuss the growth of terbium at 475 $^\circ\text{C}$. Finally, we examine the behavior of the different terbium phases during annealing experiments.

Terbium Growth at Room Temperature and Subsequent Annealing in O_2 . Figures 1a and 1b show LEEM images (10 μm area) obtained from the clean Cu(111) surface and after depositing ~ 5 monolayers (ML) of TbO_x onto the sample at room temperature (25 $^\circ\text{C}$), respectively. Here, 1 ML corresponds to a Tb atom density of $8.57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The LEEM image obtained from the initial Cu(111) surface shows large terraces and sharp step edges (Figure 1a). After TbO_x

deposition, the sharp step edges of the Cu substrate are difficult to discern in the LEEM image, and the surface appears to be uniformly covered by a grainy overlayer (Figure 1b). Also, we observe only a diffuse background with LEED after the room temperature TbO_x deposition; the LEED spots from the Cu(111) surface are no longer visible. Indeed, the absence of both a LEED pattern and distinct features in LEEM indicates that the deposited terbium on the Cu(111) surface is continuous and lacks long-range order.

To generate an ordered surface, the film was maintained in an O_2 background of 5×10^{-7} Torr and heated from room temperature to 720 $^\circ\text{C}$ over the course of 30 min and kept at the annealing temperature for just over 20 min (1300 s exactly). During heating, we first observed weak spots (not shown) in the LEED pattern at temperatures between 450 and 500 $^\circ\text{C}$, and the spots become progressively more intense and sharp with further increases in the temperature. The LEED pattern becomes clearer at even higher temperature (720 $^\circ\text{C}$, cf. inset in Figure 1c) and displays additional reflections that are characteristic of a (2×2) and a weaker $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ superstructure. The additional spots remain visible after cooling to room temperature (cf. Figure 2c). LEEM images were recorded (Figure 1c–f) once the sharp LEED pattern stabilized. The LEEM images reveal the growth of large dark areas on the surface in which organized dendrites develop. Each dendrite island is a micrometer-sized cluster of crystalline TbO_x . These dendrites appear to consume their surroundings as they grow into the unorganized film, transforming the surface into small pockets of dark areas separating bright islands of TbO_x fingers. Outside of the larger dendrites, the substrate is also partially dewetted and much smaller terbium islands are evident. Two different shades of gray can also be distinguished within the dark areas. The nearly black areas at the borders are related to halos appearing at these very-low-energy imaging conditions. Larger black areas within the gray islands might originate from metastable Cu oxide structures, since such structures cannot be observed after cooling to room temperature.

After cooling to room temperature the surface morphology was investigated in more detail. Magnified LEEM images of the surface, as presented in Figure 2a, show that the dendrite growth is largely random, and no distinctly shaped particles are formed on the Cu surface. Once the sample was cooled, μLEED was used to characterize the bright and dark surface domains seen in the LEEM images and marked by letters in

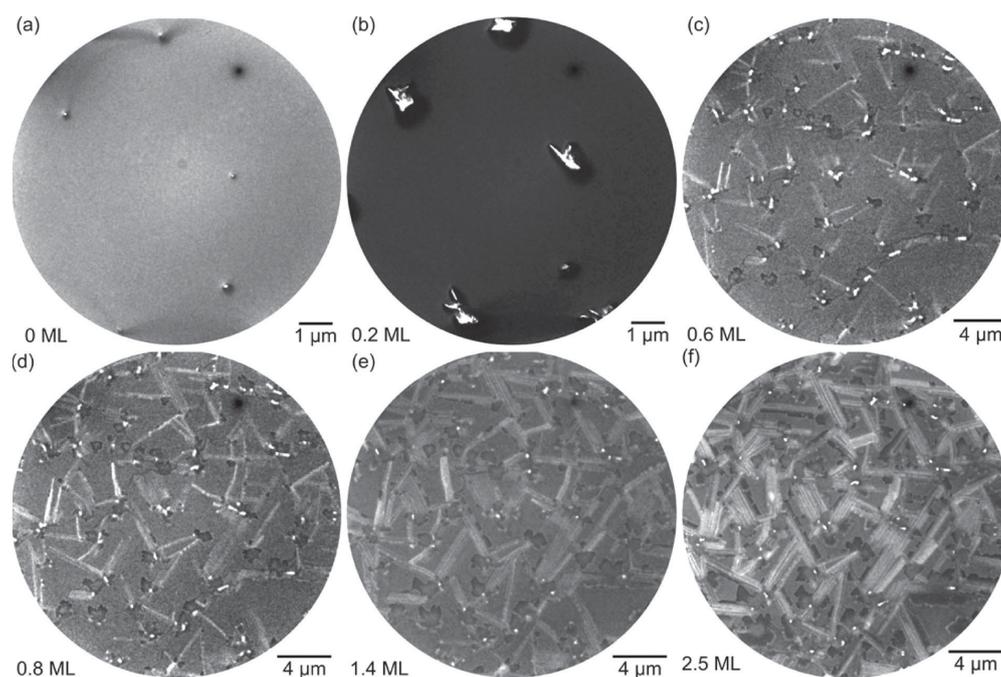


Figure 3. Series of LEEM images showing the growth of the TbO_x film at 475°C recorded at 2.0 eV electron energy. (a) Copper surface as oxidized by exposure to 5×10^{-7} Torr of oxygen at elevated temperature. (b) Nucleation of terbia on a field of view of $10\ \mu\text{m}$. (c–f) Evolution of the growth, starting from defect site until the rectangular structures terminate into each other on a field of view of $25\ \mu\text{m}$ (the deposition rate is $\sim 5\ \text{ML/h}$). The different brightness of the substrate in the images (a) to (c) is due to changes in grayscale and imaging conditions.

Figure 2a. The dark areas yield a complex LEED pattern (Figure 2b) indicative of an ordered Cu_2O layer that is consistent with the “44” structure of Cu_2O on $\text{Cu}(111)$.⁴² The bright dendrites exhibit a hexagonal pattern with additional superstructure spots as can be seen in Figure 2c. The spots highlighted with yellow circles in Figure 2c are the first to appear during the annealing process (cf. inset in Figure 1c), even though this pattern obtained by 250 nm illumination spot size is rotated by approximately 5° with respect to the $\text{Cu}(111)$ substrate (highlighted by red circles in Figure 2c) and indicate that the TbO_x layer adopts a hexagonal lattice with a lattice parameter that is 1.41 ± 0.02 times larger than that of $\text{Cu}(111)$. The superstructure spots obtained from the terbia dendrites in Figure 2c exhibit two commensurate patterns with respect to reflections from TbO_x , a (2×2) and a weaker $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ pattern.

The hexagonal TbO_x pattern is consistent with a cubic fluorite $\text{TbO}_x(111)$ structure. The in-plane lattice constant of $3.60\ \text{\AA}$ as calculated from the LEED pattern (Figure 2c) is only about 2.5% smaller than the value of $3.69\ \text{\AA}$ estimated for bulk $\text{TbO}_2(111)$.⁴³ A recent study of TbO_x films grown on $\text{Pt}(111)$ in UHV demonstrates that the films grow in the Tb_2O_3 stoichiometry and form an oxygen-deficient fluorite structure wherein the Tb cations arrange into a hexagonal structure in registry with $\text{Pt}(111)$ while oxygen vacancies are randomly distributed.²² The lattice parameter of $3.66\ \text{\AA}$ estimated for $\text{TbO}_x(111)$ films on $\text{Pt}(111)$ is closer to the value for bulk-terminated $\text{TbO}_2(111)$,²² possibly because the lattice constant of $\text{Pt}(111)$ is larger than that of $\text{Cu}(111)$. Both of the $\text{TbO}_x(111)$ films are characterized by smaller lattice parameters than $\text{CeO}_2(111)$ films grown on these metal substrates.^{12,18,44} The (2×2) as well as the $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ superstructures could be related to ordered oxygen vacancies. Ordering of

subsurface oxygen vacancies in a (2×2) structure has previously been observed experimentally for slightly reduced CeO_2 .⁴⁵ Moreover, it was shown by calculations that the formation of a (2×2) structure is a stable configuration for oxygen vacancies.⁴⁶ The 5° rotation of the hexagonal TbO_x lattice is only observed locally. Outside of the bright contiguous dendrites we observed smaller terbia islands that exhibit hexagonal LEED patterns that are in registry with the $\text{Cu}(111)$ substrate. Rotational domains of ceria on transition metals are not uncommon^{9,18} and usually become unfavorable with increasing ceria coverage and higher temperatures.

In summary, TbO_x films grow uniformly across the $\text{Cu}(111)$ surface during deposition at room temperature and do not exhibit long-range order that is observable with LEED. As the surface is heated in O_2 , dendritic growth of crystalline $\text{TbO}_x(111)$ becomes prevalent at $450\text{--}500^\circ\text{C}$ and begins to consume the disordered terbia, which suggests that the terbia domains thicken during crystallization. At elevated temperatures, the dendrites continue to grow in an ordered three-dimensional manner and expose the underlying, oxidized $\text{Cu}(111)$ substrate.

Growth at Elevated Temperature. We also investigated the terbia film growth at 475°C , aiming to determine how the temperature during deposition influences both the film morphology and crystallinity. We selected a growth temperature of 475°C because LEED first reveals ordering between 450 and 500°C when the film is annealed after room temperature deposition. Figure 3 shows LEEM images depicting the growth of the terbia layer as a function of the deposition time. We observe an abrupt drop in the LEEM intensity immediately upon introducing oxygen into the chamber, demonstrating that O_2 adsorbs readily on the $\text{Cu}(111)$ substrate at such elevated temperatures. Before

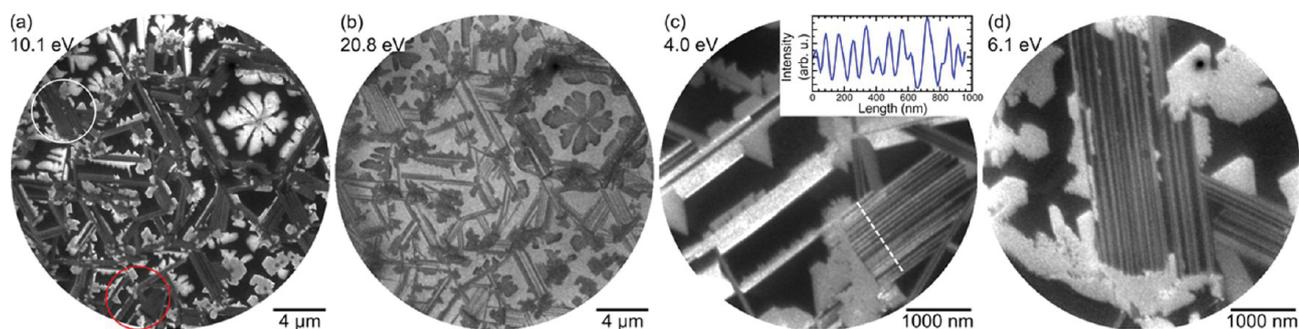


Figure 4. LEEM images after deposition was ceased and at room temperature. Images (a) and (b) present the same area imaged by different electron energies, 10.1 and 20.8 eV, respectively. In (a) the two types of terbium on the surface can be identified in shades of gray, while the substrate is black. Image (b) displays the substrate as bright, while the terbium is a dark, uniform color. Images (c) and (d) are from the areas circled in red and in white in image (a), respectively. The inset in image (c) shows the cross section for the ridges seen in the lower left hand of the image (highlighted with a white dashed line).

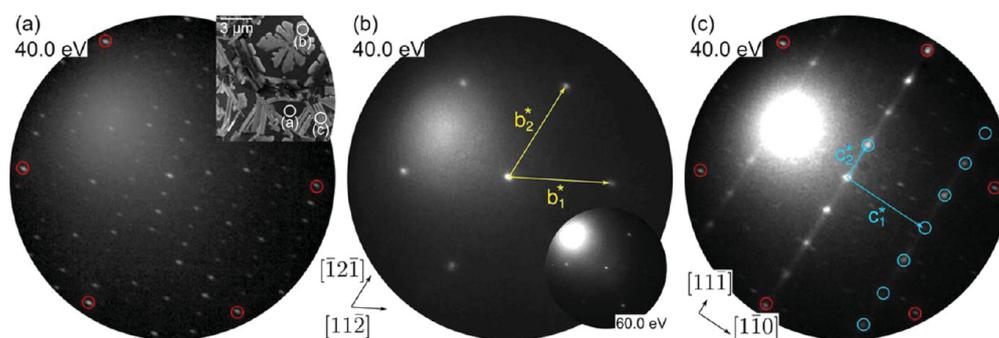


Figure 5. μ LEED patterns exhibited by the sample grown at 475 °C collected using the 250 nm illumination aperture from different sample locations. In all patterns reflections from the Cu (111) bulk are highlighted with red circles. The inset in (a) shows from which areas of the sample the LEED patterns were recorded. LEED pattern (a) was obtained from the uncovered substrate. It can be identified as the “29”-structure of Cu_2O . The pattern (b) is taken from a round-shaped terbium island. Arrows indicate the hexagonal reciprocal unit cell. The inset shows the LEED pattern of the same area recorded at 60.0 eV clearly indicating 3-fold symmetry. Image (c) was recorded from a rectangular terbium copper alternating area as shown in detail in Figure 4d. The rectangular reciprocal unit cell is marked with blue arrows and some reflections with blue circles. The directions in (b) represent the terbium(111) orientation while the directions in (c) are given with respect to the terbium(112) orientation.

deposition, the Cu(111) surface exhibits a very uniform morphology, with only a few defect sites visible (cf. Figure 3a). Once the terbium exposure begins, the defect sites serve as nucleation points for organized anisotropic film growth (Figure 3b). While deposition continues, as can be seen in Figure 3c–f on a larger field of view, two types of islands can be distinguished, which seem to nucleate at the same nucleation points. The first types of islands are fast-growing, elongated, rectangular-shaped structures that exhibit a bright contrast with an orientation offset from each other of approximately 30° , and the second types are slower growing, uniform islands without preferential orientations that appear darker.

After depositing 2.5 ML of terbium, the surface was investigated in more detail using LEEM (Figure 4). By varying the electron energy, it is possible to differentiate the various morphologies and structures present on the surface. Figure 4a shows the two different types of islands imaged at 10.1 eV electron energy with LEEM and reveals three different contrasts in the image: bright islands, light gray islands, and dark areas. The dark areas correspond to the uncovered Cu(111) substrate. The bright terbium islands exhibit two types of shape: Some islands are “round” shaped, and other bright islands exhibit straight island edges with angles of multiples of 60° between them. The light gray terbium islands, which grew first, are elongated and exhibit rectangular shapes. Figure 4b

shows the same region but at 20.8 eV electron energy. At this energy the substrate appears bright while both terbium phases are dark but can be well distinguished by the island shapes. It becomes apparent that some of the rectangular islands form an alternating pattern of terbium and the copper substrate, which can be seen more clearly in a $5 \mu\text{m}$ field of view (Figure 4c,d). Using the total reflected intensity along a $1 \mu\text{m}$ cross section taken from Figure 4c, the periodicity of the rectangular striped structure can be determined to be approximately 70 nm. Summarizing our LEEM findings, two different terbium phases as well as the substrate can be identified and distinguished by their shape and energy-dependent contrast: the oxidized Cu(111) substrate, a rectangular-shaped terbium phase, and a round-shaped terbium phase.

After studying the surface using LEEM, μ LEED was used to interrogate the local crystal structure of the three different formations visible; the major LEED patterns are represented in Figure 5. The first pattern shown in Figure 5a arises from a single domain of the “29”-structure of Cu_2O , which is the expected oxygen-induced reconstruction of Cu(111) that forms at 475 °C.^{42,47} While all dark areas of the LEEM images exhibit this pattern, the rotation is variable by 60° . The hexagonal LEED pattern in Figure 5b was recorded from a gray, round-shaped island as indicated in Figure 5a. The hexagonal spots in the image are correlated to Cu(111) by a ratio of 1.42 ± 0.03 ,

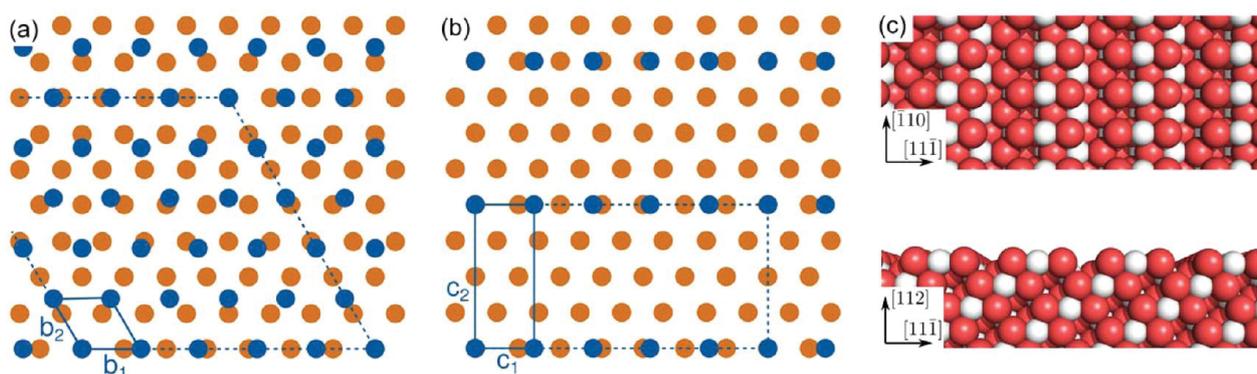


Figure 6. (a) Schematic drawing of one (111) oriented cubic fluorite terbium lattice with a lattice parameter of $b_1 = b_2 = 3.58 \text{ \AA}$ on top of the Cu(111) lattice. The terbium unit cell is indicated with a solid rhombus, a $(5 \times 5)/(7 \times 7)$ coincidence unit cell with a dashed rhombus. (b) Schematic drawing of the $\text{TbO}_2(112)$ lattice with lattice constants of $c_1 = 3.58 \text{ \AA}$ and $c_2 = 8.86 \text{ \AA}$ on top of the Cu(111) lattice. The terbium unit cell is highlighted with a solid rectangle, and the $\left(\frac{7}{2} \ 0\right)$ coincidence cell with a dashed line. In (a) and (b) the terbium lattice is indicated by blue circles, and the Cu(111) lattice is indicated by orange circles. (c) Top view (top) and side view (bottom) of a space-filling model of the $\text{TbO}_2(112)$ surface. Oxygen and terbium atoms are highlighted by red and white spheres, respectively.

and they are in registry with the substrate spots. A 3-fold symmetric LEED pattern as recorded from the same location at 60.0 eV (Figure 5b, inset) is to be expected for cubic (111) oriented surfaces, which includes the cubic fluorite ($Fm\bar{3}m$) structure typical of rare-earth dioxides. Taken together, the lateral dimensions of the unit mesh, the 3-fold symmetry of the LEED pattern, and the preferential orientation of the step edges (Figures 4c,d) strongly indicate that this type of island represents the (111) termination of the TbO_x film, which is consistent with the annealing experiments and in close similarity to previous findings for ceria growth on Cu.⁴⁸

The LEED pattern presented in Figure 5c is the one most commonly seen on the surface and originates from the rectangular islands seen in the LEEM images in Figure 4d. The LEED pattern exhibits a rectangular symmetry. Interestingly, the 90° angles indicated by the LEED patterns obtained from rectangular islands correspond to the island shapes observed in the LEEM images. Along the $[1\bar{1}\bar{1}]$ direction, in which the terbium lattice is in registry with the Cu(111) lattice, the terbium lattice is commensurate and the periodicity is 4 times larger than that of Cu(111), while in the perpendicular $[1\bar{1}0]$ direction the periodicity is 1.62 ± 0.03 larger than that of the Cu(111) lattice. By comparing the hexagonal and rectangular patterns, we find that both patterns can be described by one pair of parallel unit vectors (denoted by subscript 1 in Figure 5b,c). The directions of the second reciprocal unit vectors deviate then by 30° (denoted by subscript 2). Moreover, we find the ratio of the unit vectors to be $b_1^*/c_1^* = \cos(30^\circ)$. Thus, the real space unit vector c_1 of the rectangular pattern is of the same length as the real space unit vector b_1 of the hexagonal pattern. This is a strong indication that both patterns originate from the same cubic bulk lattice but have different surface orientations: One hexagonal unit mesh with a lattice constant of $b = 3.55 \pm 0.15 \text{ \AA}$ and a rectangular unit mesh with lattice parameters of $c_1 = 3.59 \pm 0.15 \text{ \AA}$ and $c_2 = 8.86 \pm 0.12 \text{ \AA}$. A probable candidate for the latter is the (112) orientation of cubic fluorite TbO_x since the ratio of the lattice parameters of the rectangular phase amounts to 0.405, which almost perfectly matches the theoretical proportion of 0.408 of the lattice parameters of (112) orientated lattice planes of the cubic Bravais lattices.

Figure 6a,b show schematic drawings of cubic fluorite lattices in (111) and (112) orientation superposed on the Cu(111) surface. Cubic fluorite is the preferred structure of a rare-earth dioxide under ambient conditions, and numerous studies reveal that partially reduced REO films also adopt the cubic fluorite structure when grown on hexagonally close-packed metal substrates. In particular, it has been reported that terbium²² and samaria²¹ grow as fluorite-like $\text{RE}_2\text{O}_3(111)$ on Pt(111) during deposition at low O_2 partial pressures ($<10^{-6}$ Torr) and moderate temperature (600 K) and yield a similar LEED pattern as the hexagonal pattern observed in the present study. The interaction between the REO and the metal substrate likely stabilizes the Tb cations in the cubic lattice, while oxygen vacancies are randomly distributed. Indeed, the similarities in the hexagonal LEED patterns observed in the present study and those seen for other REO/metal combinations strongly support the conclusion that the TbO_x film on Cu(111) forms in the cubic fluorite structure for the conditions studied here.

As can be seen in Figure 6a, the hexagonal (111) phase can form a $(5 \times 5)/(7 \times 7)$ coincidence lattice with the Cu(111) lattice. We estimate that a compressive strain of 3.0% has to be introduced in the TbO_2 bulk lattice ($a_0 = 5.22 \text{ \AA}$)⁴³ to facilitate the adoptive lattice matching between $\text{TbO}_x(111)$ and the Cu(111) substrate (Figure 6a). In principle, we should be able to observe this coincidence lattice in LEED, as has been shown for $\text{CeO}_2(111)$ on Ru(0001),⁹ but the intensity of the superstructure spots is strongly dependent on the film thickness. We thus conclude that the terbium islands are too thick to allow observation of the coincidence lattice with LEED. Since the (112) phase has a common lattice vector with the (111) phase, a similar 5/7 coincidence can be found in one direction of the rectangular (112) phase as may be seen in Figure 6b. The perpendicular direction is in registry with every fourth Cu row as indicated by the LEED pattern. Comparing with the volume lattice constant of terbium, the rectangular (112) phase is also strained by about 3.0% in the c_1 -direction, but only 2.0% strain is necessary to facilitate the matching in the c_2 -direction.

Formation of the $\text{TbO}_x(112)$ structure is intriguing since this surface is less stable than the (111) facet of the bulk-terminated cubic fluorite structure. In the bulk of the cubic fluorite dioxide

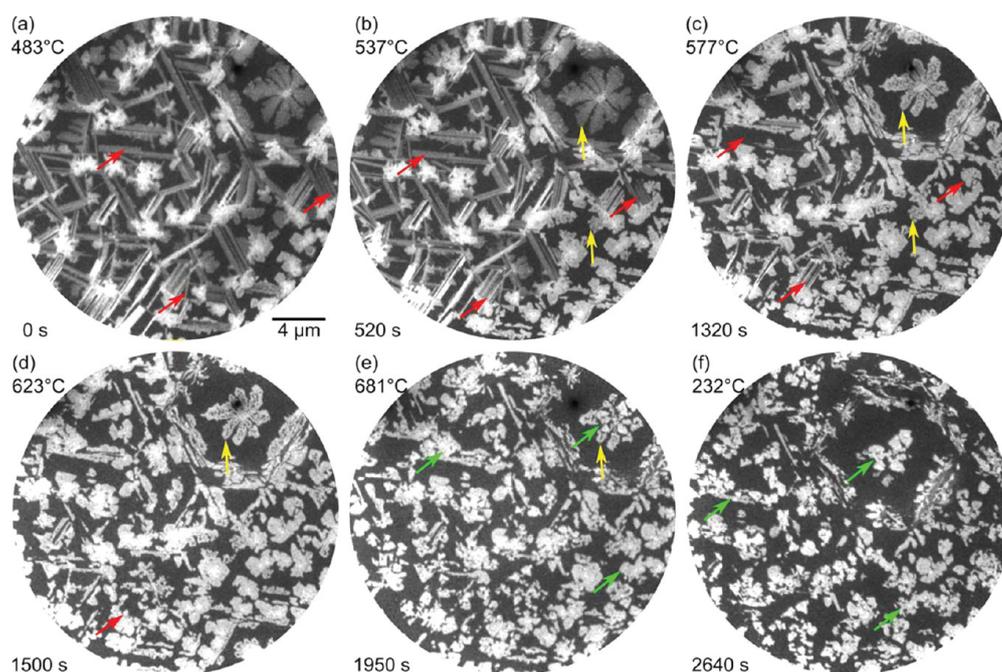


Figure 7. (a–e) Stepwise annealing of the sample grown at 500 °C in 5×10^{-7} Torr of oxygen followed by cooling down (f) observed in LEEM at 4.0 eV electron energy on 25 μm field of view. The images are taken before raising the temperature to the next step. Yellow arrows in (b) to (e) exemplary indicate areas where dewetting of the hexagonal (111) islands can be observed, red arrows indicate areas where the rectangular (112) phase dewets the substrate, and green arrows in (e) and (f) highlight areas where a further dewetting and another change of the morphology of the terbia islands is observable.

structure, the metal and oxygen ions have 8-fold and 4-fold coordination with their bonding partners, respectively. In the preferred (111) surface, the metal and oxygen atoms have 7-fold and 3-fold coordination and thus expose only single coordination vacancies toward the vacuum. The bulk-terminated (112) facet is composed of both 7-fold and 5-fold coordinated metal ions as well as 2-fold and 3-fold coordinated oxygen ions. The high degree of undersaturation of a large fraction of the surface atoms lowers the stability of the (112) relative to the (111) surface. Favorable lattice matching with the metal substrate may act to stabilize the (112) termination of TbO_x on the Cu(111) substrate, resulting in the growth of $\text{TbO}_x(112)$ in addition to $\text{TbO}_x(111)$ during deposition at elevated temperature.

Interestingly, Conesa and others^{36,38,40} have reported computational results which predict that the (112) surface is a relatively stable facet of CeO_2 . Specifically, those calculations predict that the (111) termination is the lowest energy facet of cubic fluorite CeO_2 , and that the (110) termination is the second most stable with (112) having only a slightly higher surface energy than the (110) surface. The calculations also predict that the $\text{CeO}_2(112)$ surface is more stable than $\text{CeO}_2(100)$, after 50% of the surface oxygen atoms are removed from the (100) to achieve charge neutrality. Since recent studies do report the formation of ceria(100) thin films and nanostructures on various substrates,^{30,33,34} the formation of $\text{TbO}_x(112)$ seems plausible based on its higher predicted stability relative to (100) as well as substrate-related effects.

Conesa also predicts that the $\text{CeO}_2(112)$ surface undergoes a reconstruction wherein the 2-fold coordinated oxygen atoms break their bonds with subsurface Ce atoms and form new bonds with the 5-fold coordinated Ce atoms at the surface, thereby increasing the coordination of these Ce atoms to 6-fold.

The resulting surface may be regarded as a stepped surface consisting of a high density of (111)-like nanofacets separated by $(\bar{1}11)$ steps. However, we see no evidence of reconstruction or faceting of the $\text{TbO}_x(112)$ patches. Of course, further studies using a local structural probe (e.g., scanning tunneling microscopy) would aid in more fully characterizing the $\text{TbO}_x(112)$ film structure on Cu(111) and would be particularly useful for assessing local structural features, such as the computationally predicted reconstruction, and the positions of the surface oxygen atoms. While such details are not yet available, the computational study by Conesa lends further support to our interpretation that the rectangular TbO_x structures observed in the present study correspond to cubic fluorite $\text{TbO}_x(112)$. The ability to generate both $\text{TbO}_x(111)$ and (112) as thin films on Cu(111) may provide a convenient means by which to investigate the influence of the surface structure on the chemical reactivity of TbO_x surfaces.

Annealing in Oxygen to Higher Temperatures. We investigated the thermal stability of the TbO_x phases grown on Cu(111) at 475 °C and find that the $\text{TbO}_x(112)$ domains destabilize at lower temperature than the (111) domains. In these experiments, we maintained the TbO_x layer in 5×10^{-7} Torr of O_2 and heated the sample in steps from 475 to 680 °C with subsequent cooling down, while collecting LEEM images (Figure 7) at various temperatures in this range. Notable changes began at 537 °C, with the first evidence of the rectangular (112) structure dewetting the surface. As may be seen in Figures 7a–c, terbia from the rectangular islands appears to incorporate in the (111) islands, causing the (111) domains to grow laterally. This process accelerates with increasing temperature, and the (111) orientated islands also start to dewet the substrate slightly once the temperature reaches 580 °C. Rectangular islands are no longer observed

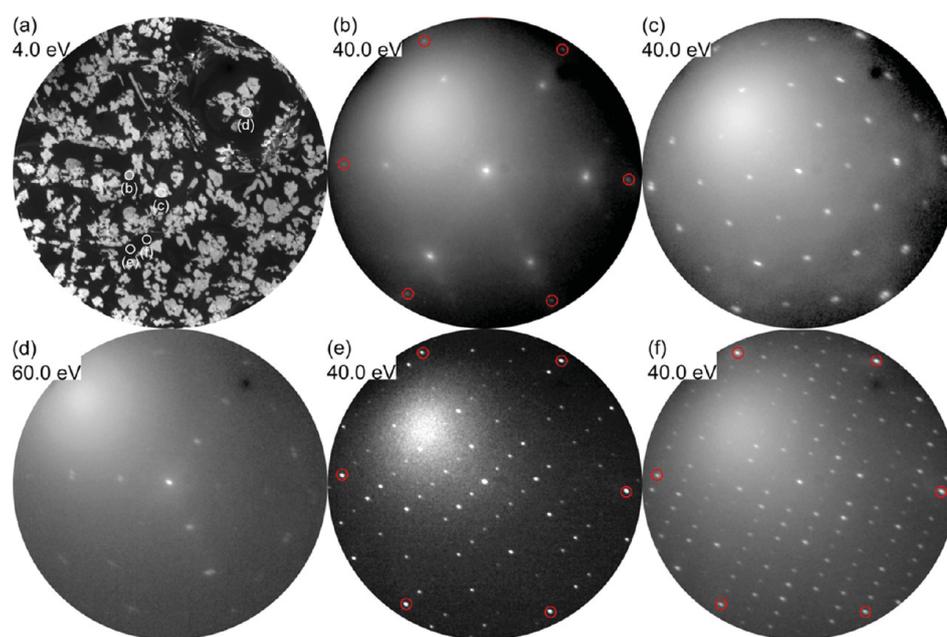


Figure 8. Local LEED images of different areas indicated with white circles and letters in (a) after annealing the sample up to 680 °C. Red circles indicate Cu(111) bulk reflections in (b), (e), and (f). (b) to (d) exhibit a hexagonal LEED pattern from the terbia islands. From the substrate two different reconstructions of the Cu_2O can be observed: the domain “29”- (e) as well as the “44” structure (f).

after annealing for an additional 180 s at 623 °C, and most of the areas that were originally covered by the rectangular phase are completely dewetted and exhibit a dark contrast, similar to that observed from the Cu(111) substrate. Further increasing of the temperature to 680 °C (Figure 7e) and keeping the sample at this temperature for 90 s causes additional dewetting of areas covered by (111) islands and is accompanied by another morphological change of the terbia islands (representative islands are indicated by green arrows in Figure 7e,f), which may indicate another phase transformation of the terbia. At the end of the annealing process, the surface is highly irregular as can be seen after cooling down in 5×10^{-7} Torr of O_2 to 232 °C in Figure 7f, and the terbia covers a much smaller fraction of the visible surface than observed in the original film.

We also used μLEED to characterize the annealed TbO_x film and identified four distinct crystalline structures (Figures 8b–f). The areas from which the LEED patterns were obtained are marked in the LEEM image given in Figure 8a. The LEED pattern shown in Figure 8b was obtained from an area that originally contained (111) islands that did not undergo significant morphological changes during annealing. Not surprisingly, the LEED pattern obtained from this area (Figure 8b) exhibits a hexagonal LEED pattern with the same lattice constant (1.42 ± 0.03) with respect to the Cu(111) lattice as the original $\text{TbO}_x(111)$ structure. The LEED patterns obtained from areas that underwent morphological changes during the annealing process exhibit the (1.42×1.42) hexagonal pattern with additional spots characteristic of a (2×2) reconstruction (Figures 8c,d) but with respect to the terbia lattice. Since diffraction from these areas yielded only the (1.42×1.42) hexagonal pattern prior to annealing, the observed changes in the LEED patterns suggest that heating to above 630 °C causes the formation of new $\text{TbO}_x(111)$ islands with an observable (2×2) superstructure. Lastly, LEED patterns obtained from the dark areas seen in the LEEM image demonstrate that the exposed substrate is covered by both reconstructions of the

Cu_2O surface oxide after annealing of the TbO_x film. Specifically, a fraction of these areas exhibit a LEED pattern that is characteristic of single domains of the “29”-structure (Figure 8e), whereas neighboring areas can be identified as single domains of the “44”-structure (Figure 8f).⁴² Notably, we did not observe the LEED pattern characteristic of the $\text{TbO}_x(112)$ structure in any areas of the surface that we examined after annealing. This finding is consistent with the disappearance of the rectangular islands observed with LEEM (Figure 7) and supports the conclusion that the $\text{TbO}_x(112)$ domains are less stable than the $\text{TbO}_x(111)$ domains and begin to transform to the (111) structure at sufficiently high temperature (>530 °C).

In summary, as the surface is annealed in oxygen, the islands begin to dewet and lose organization. The rectangular (112) phase seen on the surface is the first to disappear at 530 °C and coalesce into (111) islands, probably leading to a subsequent three-dimensional growth. The (111) islands become unstable at temperatures higher than 630 °C, where a change in morphology is observable along with the development of a (2×2) superstructure. This structure is likely the same as that observed after annealing the TbO_x film grown at room temperature.

■ SUMMARY AND CONCLUSION

The growth and structural properties of terbia films deposited on Cu(111) were studied for the first time. Using low-energy electron microscopy (LEEM) and microillumination low-energy electron diffraction (μLEED), we find that the morphology and structure of the terbia film depend sensitively on the deposition temperature. The TbO_x films grow uniformly across the Cu(111) surface during deposition at room temperature but do not exhibit long-range order. As the surface is heated in O_2 , dendritic growth of crystalline $\text{TbO}_x(111)$ becomes prevalent at 450–500 °C and begins to consume the disordered terbia, suggesting that the terbia

domains thicken during crystallization. At elevated temperatures, the crystalline dendrites continue to grow in a three-dimensional manner and expose the underlying, oxidized Cu(111) substrate. The $\text{TbO}_x(111)$ dendrites exhibit a hexagonal (1.42×1.42) structure with respect to the underlying Cu(111) substrate as well as (2×2) and $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$ superstructures with respect to the terbia lattice.

Deposition at 475°C produces mainly rectangular TbO_x structures and smaller quantities of irregularly shaped structures. From analysis of μLEED patterns, we identify the rectangular structure as cubic fluorite-like $\text{TbO}_x(112)$ and the irregularly shaped domains as $\text{TbO}_x(111)$. The $\text{TbO}_x(112)$ structure has a rectangular surface unit cell of dimensions ($3.59 \text{ \AA} \times 8.86 \text{ \AA}$) and grows in registry with the Cu(111) substrate by aligning its shorter lattice vector with a close-packed direction of Cu(111). In the resulting coincident unit cell, the shorter lattice vector of $\text{TbO}_x(112)$ has a 5:7 relation with the Cu(111) substrate and the longer lattice vector coincides with every fourth row of Cu(111). The $\text{TbO}_x(111)$ structure can also form a 5:7 coincidence structure with the Cu(111) substrate. Favorable lattice matching and the presence of ordered Cu_2O structures may promote the formation of the $\text{TbO}_x(112)$ structure during terbia deposition on Cu(111) at elevated temperature. Lastly, we find that the $\text{TbO}_x(112)$ phase is less stable than the coexisting $\text{TbO}_x(111)$ phase and becomes incorporated into the $\text{TbO}_x(111)$ domains above 530°C . The ability to generate both $\text{TbO}_x(111)$ and (112) as thin films on Cu(111) may provide a convenient means by which to investigate the influence of the surface structure on the chemical reactivity of TbO_x surfaces.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail flege@ifp.uni-bremen.de (J.I.F.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

J.F.W. gratefully acknowledges financial support for this work provided by the National Science Foundation, Division of Chemistry, through Grant 1026712. Also, support from the COST Action CM1104 and the Deutsche Forschungsgemeinschaft through Grant BA1710/19-1 is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Rosynek, M. P. Catalytic Properties of Rare-Earth Oxides. *Catal. Rev.* **1977**, *16*, 111–154.
- (2) Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials. *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 439–520.
- (3) Adachi, G.; Imanaka, N. The Binary Rare Earth Oxides. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1479–1514.
- (4) Antoshin, G. V.; Minachev, K. M.; Dmitriev, R. V. Kinetics of Isotope Exchange in Cerium Dioxide-Oxygen System. *Russ. J. Phys. Chem.* **1967**, *41*, 1587.
- (5) Berner, U.; Schierbaum, K.; Jones, G.; Wincott, P.; Haq, S.; Thornton, G. Ultrathin Ordered CeO_2 Overlayers on Pt(111): Interaction with NO_2 , NO , H_2O and CO . *Surf. Sci.* **2000**, *467*, 201–213.
- (6) Elkins, T. W.; Neumann, B.; Bäumer, M.; Hagelin-Weaver, H. E. Effects of Li Doping on MgO -Supported Sm_2O_3 and TbO_x Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1972–1990.
- (7) Mullins, D. R.; Radulovic, P. V.; Overbury, S. H. Ordered Cerium Oxide Thin Films Grown on Ru(0001) and Ni(111). *Surf. Sci.* **1999**, *429*, 186–198.
- (8) Lu, J.-L.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Morphology and Defect Structure of the $\text{CeO}_2(111)$ Films Grown on Ru(0001) as Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 5004–5010.
- (9) Kaemena, B.; Senanayake, S. D.; Meyer, A.; Sadowski, J. T.; Falta, J.; Flege, J. I. Growth and Morphology of Ceria on Ruthenium (0001). *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 221–232.
- (10) Flege, J. I.; Kaemena, B.; Senanayake, S. D.; Höcker, J.; Sadowski, J. T.; Falta, J. Growth Mode and Oxidation State Analysis of Individual Cerium Oxide Islands on Ru(0001). *Ultramicroscopy* **2013**, *130*, 87–93.
- (11) Alexandrou, M.; Nix, R. M. The Growth, Structure and Stability of Ceria Overlayers on Pd(111). *Surf. Sci.* **1994**, *321*, 47–57.
- (12) Schierbaum, K. D. Ordered Ultra-Thin Cerium Oxide Overlayers on Pt(111) Single Crystal Surfaces Studied by LEED and XPS. *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 29–38.
- (13) Eck, S.; Castellarin-Cudia, C.; Surnev, S.; Ramsey, M. G.; Netzer, F. P.; Growth. and Thermal Properties of Ultrathin Cerium Oxide Layers on Rh(111). *Surf. Sci.* **2002**, *520*, 173–185.
- (14) Matolín, V.; Libra, J.; Matolínová, I.; Nehasil, V.; Sedláček, L.; Šutara, F. Growth of Ultra-Thin Cerium Oxide Layers on Cu(111). *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 153–155.
- (15) Ma, S.; Rodriguez, J.; Hrbek, J. STM Study of the Growth of Cerium Oxide Nanoparticles on Au(111). *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3272–3278.
- (16) Staudt, T.; Lykhach, Y.; Hammer, L.; Schneider, M. A.; Matolín, V.; Libuda, J. A Route to Continuous Ultra-Thin Cerium Oxide Films on Cu(111). *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 3382–3388.
- (17) Grinter, D. C.; Ithnin, R.; Pang, C. L.; Thornton, G. Defect Structure of Ultrathin Ceria Films on Pt(111): Atomic Views from Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17036–17041.
- (18) Luches, P.; Pagliuca, F.; Valeri, S. Morphology, Stoichiometry, and Interface Structure of CeO_2 Ultrathin Films on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10718–10726.
- (19) Chikyow, T.; Bedair, S. M.; Tye, L.; Elmasry, N. A. Reaction and Regrowth Control of CeO_2 on Si(111) Surface for the Silicon-on-Insulator Structure. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1030–1032.
- (20) Flege, J. I.; Kaemena, B.; Gevers, S.; Bertram, F.; Wilkens, T.; Bruns, D.; Batjer, J.; Schmidt, T.; Wollschläger, J.; Falta, J. Silicate-free Growth of High-quality Ultrathin Cerium Oxide Films on Si(111). *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 235418.
- (21) Jhang, J.-H.; Schaefer, A.; Cartas, W.; Epuri, S.; Baeumer, M.; Weaver, J. F. Growth and Partial Reduction of $\text{Sm}_2\text{O}_3(111)$ Thin Films on Pt(111): Evidence for the Formation of $\text{SmO}(100)$. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21396–21406.
- (22) Cartas, W.; Rai, R.; Sathe, A.; Schaefer, A.; Weaver, J. F. Oxidation of a $\text{Tb}_2\text{O}_3(111)$ Thin Film on Pt(111) by Gas-Phase Oxygen Atoms. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20916–20926.
- (23) Mullins, D. R.; Robbins, M. D.; Zhou, J. Adsorption and Reaction of Methanol on Thin-Film Cerium Oxide. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1547–1558.
- (24) Matolín, V.; Libra, J.; Škoda, M.; Tsud, N.; Prince, K. C.; Skála, T. Methanol Adsorption on a $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$ Thin Film Model Catalyst. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1087–1092.
- (25) Mullins, D. R.; Senanayake, S. D.; Chen, T. L. Adsorption and Reaction of C-1-C-3 Alcohols over $\text{CeO}_x(111)$ Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17112–17119.
- (26) Chen, T. L.; Mullins, D. R. Adsorption and Reaction of Acetaldehyde over $\text{CeO}_x(111)$ Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3385–3392.
- (27) Vohs, J. M. Site Requirements for the Adsorption and Reaction of Oxygenates on Metal Oxide Surfaces. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4136–4163.

- (28) Sayle, T. X. T.; Parker, S. C.; Sayle, D. C. Oxidising CO on CO₂ Using Ceria Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2936–2941.
- (29) Florea, I.; Feral-Martin, C.; Majimel, J.; Ihiawakrim, D.; Hirlimann, C.; Ersen, O. Three-Dimensional Tomographic Analyses of CeO₂ Nanoparticles. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1110–1121.
- (30) Solovyov, V. F.; Ozaki, T.; Atrei, A.; Wu, L. J.; Al-Mahboob, A.; Sadowski, J. T.; Tong, X.; Nykypanchuk, D.; Li, Q. Highly Efficient Solid State Catalysis by Reconstructed (001) Ceria Surface. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4627.
- (31) Vilé, G.; Colussi, S.; Krumeich, F.; Trovarelli, A.; Pérez-Ramírez, J. Opposite Face Sensitivity of CeO₂ in Hydrogenation and Oxidation Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 12069–12072.
- (32) Yang, F.; Choi, Y.; Agnoli, S.; Liu, P.; Stacchiola, D.; Hrbek, J.; Rodriguez, J. A.; CeO₂ ↔ CuO_x Interactions and the Controlled Assembly of CeO₂(111) and CeO₂ Nanoparticles on a Oxidized Cu(111) Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23062–23066.
- (33) Stetsovych, O.; Beran, J.; Dvořák, F.; Mašek, K.; Mysliveček, J.; Matolín, V. Polarity Driven Morphology of CeO₂(100) Islands on Cu(111). *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *285*, 766–771.
- (34) Pan, Y.; Nilius, N.; Stiehler, C.; Freund, H.-J.; Gniakowski, J.; Noguera, C. Ceria Nanocrystals Exposing Wide (100) Facets: Structure and Polarity Compensation. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400404.
- (35) Mullins, D. R.; Albrecht, P. M.; Calaza, F. Variations in Reactivity on Different Crystallographic Orientations of Cerium Oxide. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1345–1362.
- (36) Conesa, J. C. Computer Modeling of Surfaces and Defects on Cerium Dioxide. *Surf. Sci.* **1995**, *339*, 337–352.
- (37) Nolan, M.; Grigoleit, S.; Sayle, D. C.; Parker, S. C.; Watson, G. W. Density Functional Theory Studies of the Structure and Electronic Structure of Pure and Defective Low Index Surfaces of Ceria. *Surf. Sci.* **2005**, *576*, 217–229.
- (38) Jiang, Y.; Adams, J. B.; van Schilfhaarde, M. Density-Functional Calculation of CeO₂ Surfaces and Prediction of Effects of Oxygen Partial Pressure and Temperature on Stabilities. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064701.
- (39) Fronzi, M.; Soon, A.; Bernard, D.; Traversa, E.; Stampfl, C. Stability and Morphology of Cerium Oxide Surfaces in an Oxidizing Environment: A First-Principles Investigation. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 104701.
- (40) Branda, M. M.; Ferullo, R. M.; Causà, M.; Illas, F. Relative Stabilities of Low Index and Stepped CeO₂ Surfaces from Hybrid and GGA+U Implementations of Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3716–3721.
- (41) Aulická, M.; Duchoň, T.; Dvořák, F.; Stetsovych, V.; Beran, J.; Veltruská, K.; Mysliveček, J.; Mašek, K.; Matolín, V. Faceting Transition at the Oxide–Metal Interface: (13 13 1) Facets on Cu(110) Induced by Carpet-Like Ceria Overlayer. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1851–1858.
- (42) Jensen, F.; Besenbacher, F.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I. Oxidation of Cu(111): Two new Oxygen Induced Reconstructions. *Surf. Sci. Lett.* **1991**, *259*, 774–780.
- (43) Wyckhoff, R. W. G. *Crystal Structures*; Interscience Publishers: New York, 1963.
- (44) Mašek, K.; Beran, J.; Matolín, V. RHEED Study of the Growth of Cerium Oxide on Cu(111). *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 34–38.
- (45) Torbrügge, M.; Reichling, M.; Ishiyama, A.; Morita, S.; Custance, Ó. Evidence of Subsurface Oxygen Vacancy Ordering on Reduced CeO₂(111). *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 056101.
- (46) Murgida, G. E.; Ganduglia-Pirovano, M. V. Evidence for Subsurface Ordering of Oxygen Vacancies on the Reduced CeO₂(111) Surface Using Density-Functional and Statistical Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 246101.
- (47) Matsumoto, T.; Bennett, R. A.; Stone, P.; Yamada, T.; Domen, K.; Bowker, M. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Oxygen Adsorption on Cu(111). *Surf. Sci.* **2001**, *471*, 225–245.
- (48) Šutara, F.; Cabala, M.; Sedláček, L.; Skála, T.; Škoda, M.; Matolín, V.; Prince, K. C.; Cháb, V. Epitaxial Growth of Continuous CeO₂(111) Ultra-Thin Films on Cu(111). *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6120–6124.

5 Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf Cu(111)

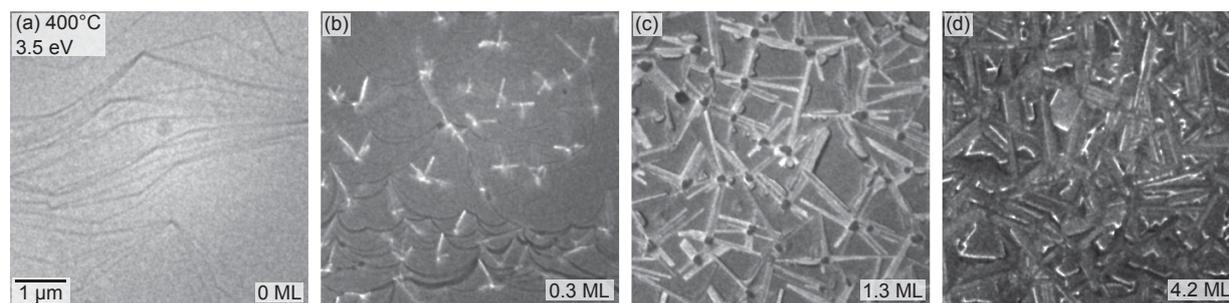


Abbildung 5.12: Zeitaufgelöstes Wachstum von Terbiumoxid auf Cu(111) durch Tb-Deposition bei 400 °C in 5×10^{-7} Torr Sauerstoffhintergrunddruck.

5.3.3 Wachstum von Terbiumoxid bei 400 °C

Das Wachstum von Terbiumoxid wurde nicht nur, wie im Artikel dargelegt, bei 475 °C sondern auch bei 400 °C untersucht. Abbildung 5.12 zeigt die entsprechende Wachstumsreihe. In Abbildung 5.12b ist gut zu erkennen, dass das Wachstum bei 400 °C prinzipiell genauso abläuft wie bei 475 °C: Terbiumoxid nukleiert ebenso wie bei 475 °C an Defekten und Stufenkanten. Es wachsen zu Beginn auch hier stark gerichtete $\text{TbO}_x(112)$ -Inseln. Im weiteren Verlauf der Deposition nukleiert an den $\text{TbO}_x(112)$ -Inseln $\text{TbO}_x(111)$, wie Abbildung 5.12c zu entnehmen ist. Nach deutlich längerer Tb-Depositionsdauer als bei 475 °C ist fast die gesamte Oberfläche mit Terbiumoxidinseln bedeckt (Abbildung 5.12d).

Im Vergleich zum Wachstum bei 475 °C lassen sich zwei wesentliche Unterschiede ausmachen: Während die bei 475 °C gewachsenen $\text{TbO}_x(112)$ -Inseln etwa 2 µm bis 4 µm lang sind, beträgt die Länge der bei 400 °C gewachsenen (112)-Inseln nur 1 µm bis 2 µm. Außerdem sind die (111)-Inseln bei vergleichbarer Bedeckung kleiner und die Inseldichte ist höher. Dies wird besonders deutlich bei höheren Vergrößerungen, wie in Abbildung 5.13a-b gezeigt. Wie auch in [V2] wird in den Abbildungen 5.13a-b der Kontrast bei unterschiedlichen Energien ausgenutzt, um die zwei Terbiumoxidphasen sichtbar zu machen. Bei 5,3 eV in Abbildung 5.13a sind die hellen $\text{TbO}_x(111)$ -Inseln deutlich zu erkennen. Das μLEED -Bild im Inset in Abbildung 5.13a zeigt eindeutig, dass es sich wieder um $\text{TbO}_x(111)$ -Inseln handelt, die durch eine $(1, 4 \times 1, 4)$ -Rekonstruktion zum Substrat gekennzeichnet sind. Daneben kann man eine leichte azimutale Rotation der Insel von etwa 8° feststellen. In Dunkelgrau erkennt man sehr lange, gerade $\text{TbO}_2(112)$ -Inseln, die bei 2,6 eV in Abbildung 5.13b hell sind. Schwarz erscheint bei 5,3 eV die nicht terbiumbedeckte, oxidierte Kupferoberfläche. Das μLEED -Bild der $\text{TbO}_x(112)$ -Inseln in Abbildung 5.13c zeigt neben der bereits bekannten Orientierung der (112)-Inseln entlang der Hauptachsen des Kupfersubstrats auch Rotationsdomänen, die einen Winkel von 21,9° zu einer Hauptachse aufweisen. Diese ist mit hellblauen Pfeilen in Abbildung 5.13c hervorgehoben. Abbildung 5.13d verdeutlicht die Beziehung der Punktgitter von $\text{TbO}_2(112)$ und Cu(111). Es finden sich wieder annähernd Koinzidenzpunkte der Gitter oder solche, die sehr nah aneinanderliegen und aus diesem Grund vermutlich das anfängliche Wachstum der $\text{TbO}_x(112)$ -Phase bevorzugen.

5.3 Wachstum und Struktur von Terbiumoxid auf Cu(111)

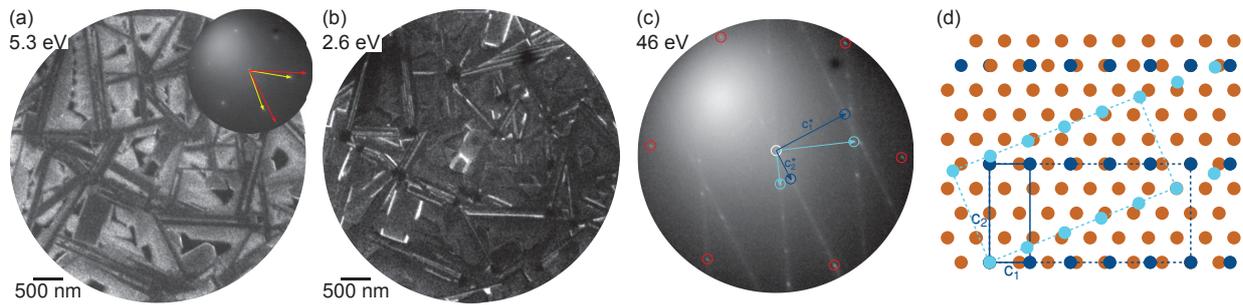
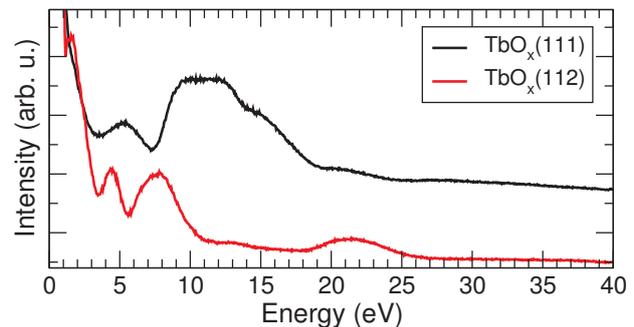


Abbildung 5.13: Detailstudien der mit Terbiumoxid bedeckten Cu(111)-Oberfläche nach der Deposition von 4.3 ML Terbium in 5×10^{-7} Torr Sauerstoffpartialdruck. (a), (b) Detailaufnahmen der Oberfläche bei 5,3 eV bzw. 2,6 eV in einem Gesichtsfeld von $5 \mu\text{m}$. Das Inset in (a) zeigt ein μLEED -Bild bei 48 eV eines LEEM-Bild (a) hellen Bereichs. Rote Pfeile markieren die reziproken Cu(111)-Einheitsvektoren, wohingegen gelbe Pfeile die reziproken $\text{TbO}_x(111)$ -Einheitsvektoren zeigen. (c) LEED-Bild der in (b) hellen $\text{TbO}_x(112)$ -Inseln. Zwei um $21,9^\circ$ zueinander gedrehte TbO_x -Rotationsdomänen sind in Hell- und Dunkelblau hervorgehoben. Die Cu(111)-Reflexe wurden mit roten Ringen markiert. (d) Realraumdarstellung der Punktgitter der Cu(111)-Oberfläche (orange) und der $\text{TbO}_2(112)$ -Oberfläche (blau). Mit Hell- und Dunkelblau sind jeweils die zwei in (c) identifizierte Rotationsdomänen von $\text{TbO}_2(112)$ unterschieden.

Abbildung 5.14: $I(V)$ -Kurven von $\text{TbO}_x(111)$ und $\text{TbO}_x(112)$, gemessen bei Raumtemperatur nach dem Wachstum bei 475°C . Die $I(V)$ -Kurve von $\text{TbO}_x(111)$ wurde zur besseren Übersichtlichkeit nach oben verschoben.



5.3.4 $I(V)$ -Kurven von Terbiumoxid auf Cu(111)

Abbildung 5.14 zeigt die charakteristischen $I(V)$ -Kurven von $\text{TbO}_x(111)$ und $\text{TbO}_x(112)$. Deutlich sind die großen Unterschiede zwischen den beiden Kurven zu erkennen. Diese energieabhängigen Unterschiede in der Reflektivität, die zur räumlichen Identifikation der Phasen bereits ausgenutzt wurden (vgl. Abbildung 5.4a-b), können wiederverwendet werden, um auch auf Längenskalen, auf denen μLEED nicht mehr möglich ist, die Phasen der Terbiumoxide eindeutig zu bestimmen.

Wie bereits in Kapitel 2.4.2 vorgestellt, wurden $I(V)$ -Kurven von Ceroxid bereits eingehend untersucht [83]. Ein Vergleich der $I(V)$ -Kurven von $\text{TbO}_x(111)$ und $\text{CeO}_2(111)$ zeigt, dass beide Kurven fast identisch sind. Einzig das Maximum bei 12 eV ist bei CeO_2 auf Ru(0001) deutlich ausgeprägter. Messungen von Ceroxid auf Cu(111) in Kapitel 5.2.3 zeigen, dass dünne $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln auf Cu(111) eine noch besser übereinstimmende $I(V)$ -

5 Wachstum von Cer- und Terbiumoxid auf Cu(111)

Kurve liefern. Da die I(V)-Kurve im Wesentlichen durch die elektronische Struktur bestimmt wird, die wiederum u. a. von den strukturellen Eigenschaften des Seltenerdoxidfilms abhängt, findet die getroffene Annahme, dass das Terbiumoxid in der Fluoritstruktur in (111)-Orientierung vorliegt, eine weitere Bestätigung.

5.3.5 Diskussion zum Terbiumoxidwachstum

Wie im vorausgegangenen Abschnitt dargestellt, treten beim Wachstum bei 400 °C im Unterschied zum Wachstum bei 475 °C weitere Rotationsdomänen sowie etwas kleinere Strukturen mit einer höheren Nukleationsdichte auf. Es wird aber grundsätzlich das gleiche Wachstum, insbesondere der $\text{TbO}_x(112)$ -Orientierung, beobachtet. Die zu erwartende Temperaturabhängigkeit ist bereits vom Wachstum von Ceroxid auf Cu(111) [106] und Ru(0001) [11] bekannt. Wie beim Wachstum von Ceroxid auf Pt(111) gezeigt [72], hängt die Anzahl von Rotationsdomänen auch von der Depositionsmenge ab. Das bedeutet, dass die nicht entlang der Hauptachsen ausgerichteten Rotationsdomänen beim Wachstum energetisch benachteiligt sind. Zur Unterdrückung der Rotationsdomänen könnte das Wachstum dickerer Filme ebenso ausgenutzt werden wie die Deposition bei höherer Temperatur, um möglichst einkristalline Filme herzustellen.

Im Kapitel 5.2.2 wurde gezeigt, dass die Orientierung von Ceroxid auf Cu(111) durch das Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnis beeinflusst werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht mehr möglich, entsprechende Experimente auch für Terbiumoxid durchzuführen. Diese bieten sich natürlich an, um herauszufinden, ob neben dem Koinzidenzgitter von $\text{TbO}_2(112)$ und Cu(111) auch ein kinetischer Effekt für das Wachstum der hoch indizierten Oberfläche verantwortlich ist.

Wie bereits dargestellt, kann auf die Stöchiometrie der Filme zu diesem Zeitpunkt nur indirekt durch den Vergleich mit dem TbO_x -Wachstum auf Pt(111) geschlossen werden (siehe dazu Abschnitt 4.3). Die Tatsache jedoch, dass atomarer Sauerstoff im Druckbereich von 5×10^{-7} Torr notwendig ist, um höhere Oxidationszustände zu erreichen, und dass die Tb_2O_3 -Filme auf Pt(111) bei ähnlichen Bedingungen hergestellt wurden wie die hier vorgestellten Terbiumoxidinseln, lässt den Schluss zu, dass bei allen gewählten Präparationsbedingungen Tb_2O_3 vorliegt. Die zu erwartende Volumenstruktur von Tb_2O_3 wäre der Bixbyit ($\text{Ia}\bar{3}$). Im Gegensatz dazu lassen sich die LEED-Beobachtungen sowie die gemessenen Gitterkonstanten nur durch die Fluoritstruktur erklären, die für TbO_{2-x} erwartet wird. So wie von Cartas et al. [109] vorgeschlagen und auch in Abschnitt 5.3.2 diskutiert wurde, muss demnach das Sesquioxid Tb_2O_3 in der Fluoritstruktur vorliegen, die Sauerstofffehlstellen müssen aber nicht geordnet sein. Dies kann daran liegen, dass sowohl auf Pt(111) als auch Cu(111) der Fluorit kommensurabel ist und somit die Relaxationen des Bixbyitgitters zumindest bei dünnen Filmen energetisch ungünstig sind. Dieses ließe sich durch das Wachstum dickerer Filme sehr einfach überprüfen. Auch denkbar wären *in situ* Beugungsexperimente unter streifendem Einfall (GIXRD) oder Transmissionselektronenmikroskopiemessungen an $\text{TbO}_x/\text{Cu}(111)$ -Proben.

Über die Grenzfläche zwischen Terbiumoxid und Cu(111) können mithilfe der vorliegenden Messungen nur indirekte Aussagen gemacht werden: Das Koinzidenzgitter zwischen

5.3 Wachstum und Struktur von Terbiumoxid auf Cu(111)

Cu(111) und den TbO_x -Inseln sowie der bei Wachstumstemperatur ungeordnete Kupfer-Sauerstoff-Film machen eine scharfe Grenzfläche zwischen Kupfer und Terbiumoxid wahrscheinlich. Eine kristalline Kupferoxidgrenzfläche könnte ebenfalls durch GIXRD nachgewiesen werden.

Das geordnete Wachstum von (112)-orientierten Terbiumoxidinseln ermöglicht weitere Experimente auf dieser bei seltenen Erden noch nicht experimentell untersuchten Orientierung. Insbesondere die Oxidation von Tb_2O_3 sowie Redoxreaktionen an $\text{TbO}_x/\text{Cu}(111)$ könnten mit lokal auflösenden Methoden wie LEEM oder XPEEM im direkten Vergleich der unterschiedlich orientierten Facetten durchgeführt werden und so wertvolle Erkenntnisse zu der vermuteten höheren katalytischen Aktivität hoch indizierter Oberflächen liefern.

6 Ceroxid auf Ru(0001)

Dieses Kapitel befasst sich mit der Oxidation und Reduktion von Ru(0001) sowie dem Wachstum und der Reduktion von Ceroxid auf Ru(0001). Es gliedert sich analog zum vorangegangenen Kapitel in mehrere Abschnitte. Zunächst werden die verschiedenen Sauerstoffbedeckungen auf Ru(0001) und die Reduktion dieser mittels molekularen Wasserstoffs diskutiert. Bevor anhand der Veröffentlichung [V3] die strukturellen Änderungen von Ceroxid, gewachsen auf Ru(0001), während der Reduktion mittels H_2 beleuchtet werden, sind noch einige neue Aspekte des Wachstums von Ceroxid auf Ru(0001) dargestellt.

6.1 Charakterisierung der Sauerstoffadlagen auf Ru(0001)

Als Vorstudie zur Reduktion von Ceroxid auf Ru(0001) wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die Sauerstoffadlagen auf Ru(0001) und die Reduktion derselben untersucht. Dazu werden zunächst die stabilen Sauerstoffbedeckungen und die damit verbundenen Rekonstruktionen der Oberfläche eingeführt. Anschließend wird gezeigt, wie durch die Beobachtung einer einzelnen Terrasse im LEED die Bedeckung der Oberfläche sehr genau bestimmt werden kann. Die mit unterschiedlichen Sauerstoffbedeckungen präparierten Oberflächen werden anschließend anhand von $I(V)$ -Kurven charakterisiert. Ein Vergleich dieser Kurven mit berechneten $I(V)$ -Kurven verifiziert die bereits aus der Literatur bekannten Strukturmodelle. Ein weiterer kurzer Abschnitt widmet sich der Reduktion der sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche durch Wasserstoff.

Die präsentierten Ergebnisse zur Sauerstoffadsorption sind Beitrag des Autors dieser Arbeit zu einer Studie von Krasovskii et al. und in [V4] veröffentlicht.

6.1.1 Stand der Forschung

Rutheniumatome ordnen sich in der hexagonal dichtesten Kugelpackung an (Raumgruppe $P63/mmc$, Nr. 194). Der schematische Aufbau des Kristalls ist in Abbildung 6.1a gezeigt. Die Gitterkonstanten betragen $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,706 \text{ \AA}$ und $c = 4,282 \text{ \AA}$ [110].

Wird Sauerstoff bei geringerem Druck als 3×10^{-5} Torr und tieferen Temperaturen als $260 \text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche angeboten, so adsorbiert Sauerstoff in Muldenplätzen auf der Ru(0001)-Oberfläche [111]. Abhängig von Sauerstoffpartialdruck und Dosis bildet sich eine (2×1) -O-, (2×2) -, (2×1) -3O- oder (1×1) -Rekonstruktion. Wie Abbildung 6.1b-e zu entnehmen ist, können diesen Rekonstruktionen jeweils Sauerstoffbedeckungen von $1/4$ -, $1/2$ -, $3/4$ - und 1-Monolage(n) (ML) zugeordnet werden [112, 111, 113].

6 Ceroxid auf Ru(0001)

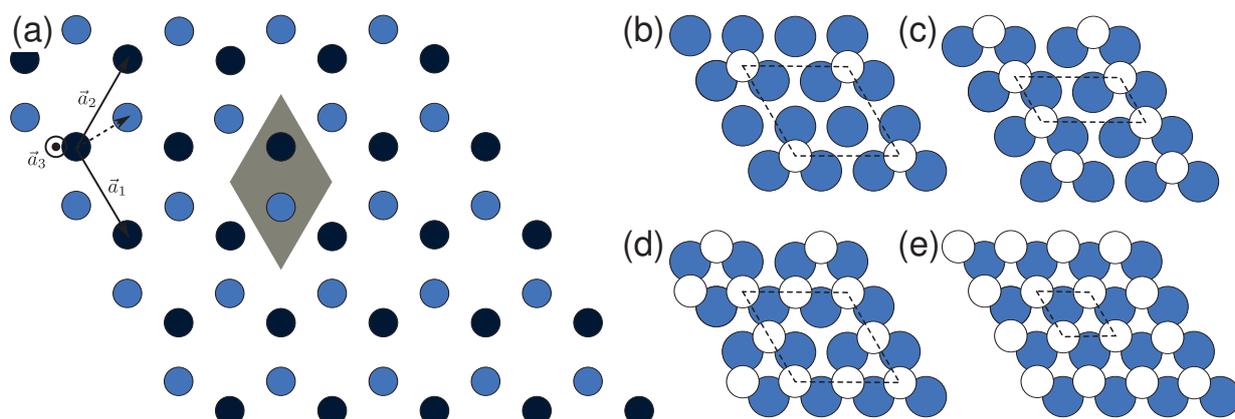


Abbildung 6.1: (a) Modell der ersten beiden Lagen eines Ru(0001)-Kristalls in Aufsicht auf die Ru(0001)-Oberfläche. Hellblau eingefärbte Kreise liegen in der obersten Lage, dunkelblau eingefärbte in einer Lage darunter. Dies soll den AB-Schichtaufbau der hexagonal dichtesten Kugelpackung verdeutlichen. Eingezeichnet sind die Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 sowie in Grau die Einheitszelle. Der gestrichelte Pfeil bezeichnet einen Basisvektor. (b)-(e) Schematische Darstellung der geordneten Sauerstoffadlagen auf Ru(0001): (b) (2×2) -O-, (c) (2×1) -, (d) (2×2) -3O-, (e) (1×1) -O-Überstruktur. Sauerstoffatome sind in Weiß, Rutheniumatome der Oberfläche in Blau dargestellt. Gestrichelt eingezeichnet ist die Einheitsmasche der Überstruktur.

6.1.2 Präparation der Sauerstoffadlagen

Die gezielte Präparation der unterschiedlichen Sauerstoffadlagen mithilfe von molekularem Sauerstoff bei 130 °C ist auf Ru(0001) durch die Beobachtung einer einzelnen Ru(0001)-Terrasse im μ LEED möglich. Da die Eindringtiefe langsamer Elektronen mit Energien von 30 eV bis 40 eV nur ein bis zwei Monolagen beträgt, sind diese sehr empfindlich auf Änderungen des Kristallgitters, die während der Sauerstoffadsorption auftreten.

Wie aus Abbildung 6.1 deutlich wird, ist die Rotationssymmetrie der Oberflächeinheitsmasche des Ru-Gitters aufgrund der AB-Stapelfolge nicht sechszählig, sondern dreizählig. Folglich ist auch das μ LEED-Bild einer einzelnen Terrasse dreizählig, wie Abbildung 6.2a zeigt.

Wird nun Sauerstoff mit einem Partialdruck von 2×10^{-8} Torr eingelassen, verändert sich die Oberflächeinheitsmasche. Zunächst beobachtet man eine (2×2) -Rekonstruktion im LEED. Diese weist bei einer Sauerstoffbedeckung von 1/4 ML eine sechszählige Rotationssymmetrie auf (vgl. Abbildung 6.1b). Daher müssen alle rotationssymmetrischen Reflexe im LEED-Bild gleich intensiv sein. Folgt man dem Verlauf der Reflexintensitäten in Abbildung 6.2d, so ergibt sich der genannte Fall nach einer Dosis von etwa 3 L.

Die mit 1/2 ML Sauerstoff bedeckte Ru(0001)-Oberfläche weist eine (2×1) -Rekonstruktion auf. Diese lässt sich im Verlauf der Reflexintensitäten während der Sauerstoffadsorption in Abbildung 6.1d nach einer Dosis von etwa 10 L identifizieren. Eine Bedeckung der Oberfläche von 1/2 ML entspricht der Sättigungsbedeckung bei einem Sauerstoffpartialdruck

6.1 Charakterisierung der Sauerstoffadlagen auf Ru(0001)

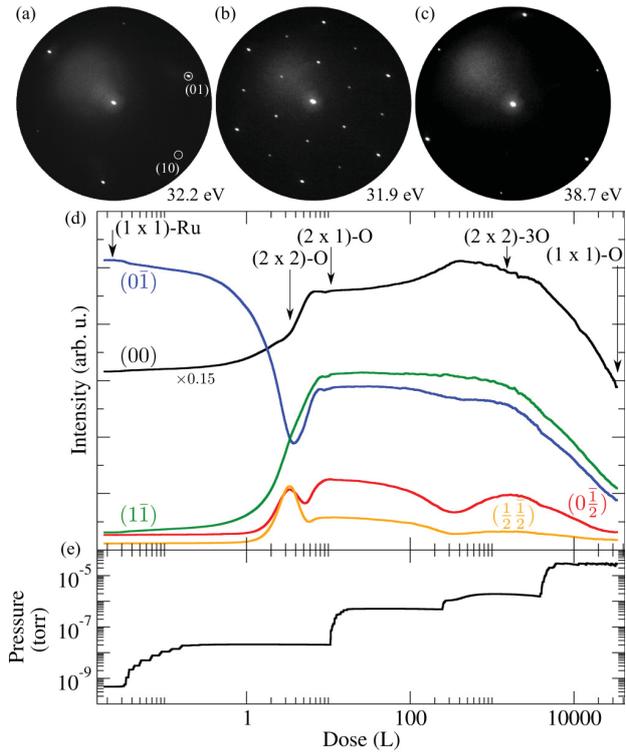


Abbildung 6.2: μ LEED-Bilder (Blendendurchmesser 250 nm) einer einzelnen Ru(0001)-Terrasse bei unterschiedlichen Sauerstoffbedeckungen: (a) der sauberen Ru-Oberfläche, (b) nach 3 L O_2 und (c) nach 45 000 L. Da das LEED-Bild (c) aus einer anderen Messreihe mit anderen Abbildungsbedingungen stammt als (a) und (b), liegen die Reflexe etwas weiter außen. (d) Intensitätsverlauf der (00)-, (0 $\bar{1}$)-, (1 $\bar{1}$)-, (0 $\frac{1}{2}$)- und ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)-Reflexe während der Bildung der Sauerstoffadlage, aufgenommen bei 32,1 eV. (e) Sauerstoffpartialdruck im Verlauf der Messungen.

von bis zu 5×10^{-7} Torr. Zur Präparation der mit 3/4 ML oder 1 ML Sauerstoff bedeckten Oberfläche muss aufgrund des mit steigender Sauerstoffbedeckung sinkenden Haftkoeffizienten der Sauerstoffpartialdruck auf 2×10^{-6} Torr bzw. 1×10^{-5} Torr erhöht werden (vgl. Abbildung 6.2e). Die (2 × 2)-3O-Rekonstruktion wird beobachtet nach einer Dosis von 2000 L bis 3000 L, und die (1 × 1)-Rekonstruktion tritt, wie nach [113] zu erwarten, erst nach mehr als 45 000 L auf.

6.1.3 I(V)-LEEM Charakterisierung von O/Ru(0001)

Die gemessenen I(V)-Kurven der spezifischen Sauerstoffbedeckungen sowie die der sauberen Ru(0001)-Oberfläche sind zusammen mit berechneten I(V)-Kurven in Abbildung 6.3 gezeigt. Die Kurven heben sich – abhängig von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche – deutlich voneinander. Dies ermöglicht, die I(V)-Kurven anhand charakteristischer Merkmale zu unterscheiden. So hat die I(V)-Kurve von sauberem Ru(0001) beispielsweise bei 15,75 eV ein sehr charakteristisches Minimum (in Abbildung 6.3a mit α bezeichnet). Die I(V)-Kurven der rekonstruierten O/Ru(0001)-Oberfläche (Abbildung 6.3b-e) weisen alle ein Maximum bei 9 eV auf, verlaufen aber im Intervall von 10 eV bis 25 eV deutlich verschieden. Infolgedessen ist eine Identifikation der Überstruktur und damit der Bedeckung der Oberfläche allein anhand der I(V)-Kurve möglich.

Die von E. E. Krasovskii mittels eines deutlich verbesserten und erweiterten Anpassungsformalismus berechneten I(V)-Kurven (für die Grundlagen s. Kapitel 2.3) zu den in Abbildung 6.1b-e vorgestellten Adsorptionsplätzen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung

6 Ceroxid auf Ru(0001)

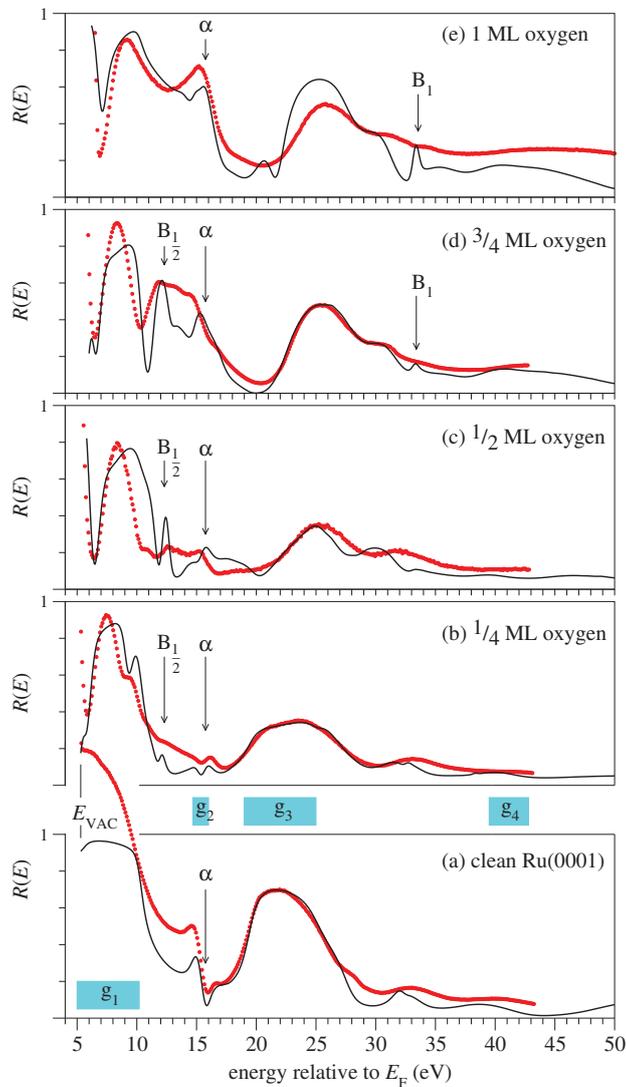


Abbildung 6.3: Gemessene (rote Punkte) und berechnete (durchgezogene Linie) $I(V)$ -Kurven für unterschiedliche Sauerstoffbedeckungen auf Ru(0001): (a) saubere (1×1) -rekonstruierte Ru(0001)-Oberfläche, (b) $1/4$ ML (2×2) -O-Rekonstruktion, (c) $1/2$ ML mit (2×1) -Rekonstruktion, (d) $3/4$ ML mit (2×2) -3O-Rekonstruktion und (e) (1×1) -rekonstruierte, mit 1 ML Sauerstoff bedeckte Ru-Oberfläche.

mit den experimentellen Messwerten. Darüber hinaus erlaubt die Theorie, die Entstehung einiger charakteristischer Merkmale der $I(V)$ -Kurven zu erklären. Das bereits angesprochene Minimum α in der $I(V)$ -Kurve von Ru(0001) (Abbildung 6.3a) sei hier stellvertretend diskutiert. Wie die Rechnungen von Krasovskii et al. zeigen, befindet sich bei 15,75 eV in der reellen Bandstruktur eine Bandlücke. Da in dieser Bandlücke keine Zustände vorliegen, wird kein Elektronenstrom in den Kristall erwartet. Die $I(V)$ -Kurve sollte folglich ein Maximum aufweisen. Da die einfallende Elektronenwelle aber an evaneszente Blochwellen in der komplexen Bandstruktur koppelt, die bei Berücksichtigung von Absorption durch ein optisches Potential inelastisch gestreut werden können, ergibt sich in der Bandlücke das zu beobachtende Minimum.

Die anderen Periodizitäten der Oberflächen sowie ähnliche elektronische Phänomene sind für die weiteren unterschiedlichen Merkmale in den $I(V)$ -Kurven der sauerstoffbedeckten Ru(0001)-Oberfläche verantwortlich. Für eine detaillierte Diskussion dieser Kurven sei aber auf die Veröffentlichung [V4] verwiesen.

6.1.4 Reduktion von O/Ru(0001) durch H₂

Als Referenzexperiment zur Reduktion des Ceroxids auf Ru(0001) wurde die nur mit Sauerstoff bedeckte Ru-Oberfläche mit molekularem Wasserstoff bei 450 °C reduziert. Dazu wurde in Gegenwart einer sauberen Ru(0001)-Oberfläche Sauerstoff bei 430 °C mit einem Partialdruck von 5×10^{-7} Torr für mehrere Minuten angeboten, um eine Sättigung der Oberfläche herzustellen. Die nach der Oxidation aufgenommene $I(V)$ -Kurve in Abbildung 6.4a zeigt im Vergleich mit der $I(V)$ -Kurve in Abbildung 6.3c, dass es sich um die zu erwartende Sauerstoffbedeckung von 1/2 ML handelt. Die (2×2) -Rekonstruktion in Abbildung 6.4d ist der großen Blende geschuldet, die zur Aufnahme des LEED-Bildes verwendet wurde, sodass alle drei möglichen Rotationsdomänen der (2×1) -Rekonstruktion zum LEED-Bild beitragen. Die Überstruktureflecke sind etwas unscharf. Dies ist vermutlich auf eine etwas höhere Sauerstoffbedeckung als 1/2 ML zurückzuführen, was zur Besetzung weiterer Muldenplätze durch Sauerstoffatome und zur Verbreiterung der Reflexe führt.

Wird molekularer Wasserstoff bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur angeboten, so reagiert der Sauerstoff auf der Ru(0001)-Oberfläche mit dem Wasserstoff und bildet Wasser [114], welches von der Oberfläche bei 430 °C desorbiert. Abbildung 6.4b zeigt eine $I(V)$ -Kurve nach einem Angebot von 1400 L H₂ bei 430 °C. Durch einen Vergleich mit der Referenzkurve der sauberen Oberfläche (Abbildung 6.3a) kann die saubere Ru(0001)-Oberfläche identifiziert werden. Auch das LEED-Bild nach der Reduktion zeigt keine Überstruktureflecke mehr. Interessant ist die zeitliche Entwicklung der Intensität der im Hellfeld zurückgestreuten Elektronen während der Reduktion. In Abbildung 6.3b ist der Verlauf der Intensität für einen Wasserstoffpartialdruck von 2×10^{-6} Torr, 5×10^{-7} Torr und 1×10^{-7} Torr in Abhängigkeit von der Dosis und der Expositionszeit dargestellt. Prinzipiell verläuft die Reduktion immer gleich, sodass diese zunächst anhand des Verlaufs für 2×10^{-6} Torr Wasserstoffpartialdruck, welcher auch im LEED beobachtet wurde (Abbildung 6.4c-e), erläutert wird. Zu Beginn der Wasserstoffexposition ist nur eine schwache Änderung der Intensität zu beobachten; nach einer Dosis von 335 L H₂ bricht die Intensität

6 Ceroxid auf Ru(0001)

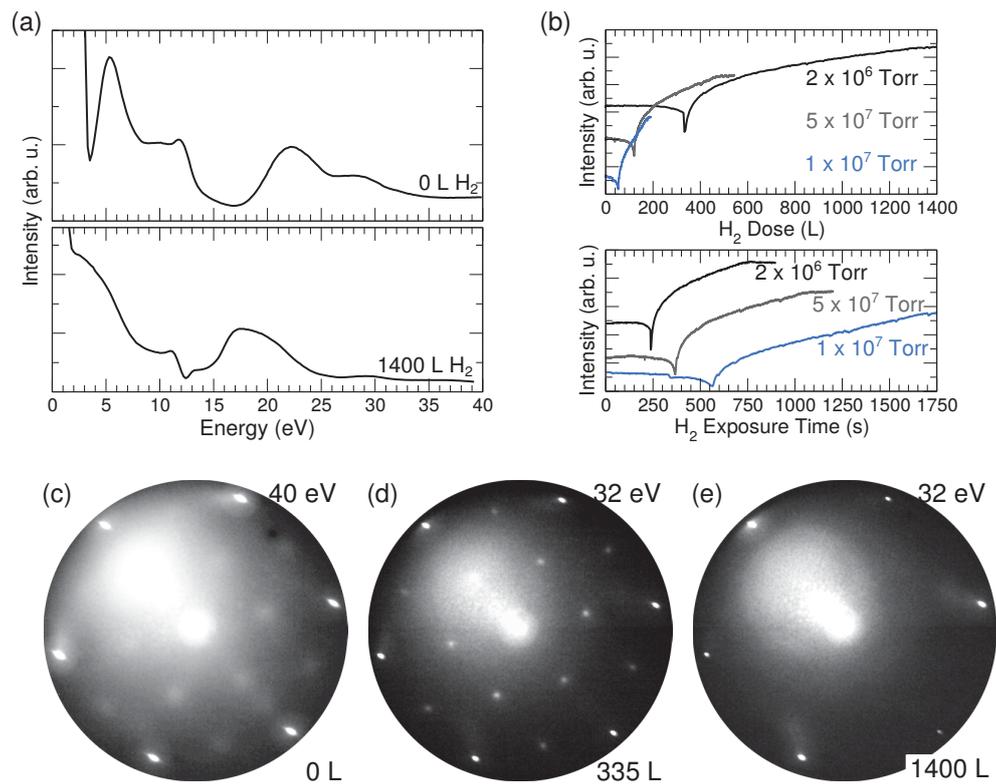


Abbildung 6.4: Reduktion der mit Sauerstoff belegten Ru(0001)-Oberfläche mittels H₂ bei 430 °C: (a) I(V)-Kurven, von der Oberfläche aufgenommen, vor der Reduktion (oben) und nach der Reduktion (unten), (b) Intensität des (00)-Reflexes (Hellfeld-LEEM) während der Reduktion, abhängig von der Wasserstoffdosis und der Dauer bei 5,3 eV, (c)-(e) LEED-Aufnahmen während der Wasserstoffreduktion bei 2×10^{-6} Torr.

6.1 Charakterisierung der Sauerstoffadlagen auf Ru(0001)

des (00)-Reflexes ein, um im weiteren Verlauf wieder anzusteigen und nach einer Dosis von 1400 L konstant zu bleiben. Im 5 μm -Gesichtsfeld des LEEM ist die Kontraständerung homogen, sodass davon auszugehen ist, dass dieser Prozess auf der gesamten Oberfläche gleich abläuft. Die Beobachtung im LEED zeigt, dass die nach der Sauerstoffadsorption diffusen Überstruktureflexe nach einer Dosis von 335 L sehr scharf werden (Abbildung 6.4d). 335 L entspricht der Dosis, bei der die Intensität des (00)-Reflexes einbricht. Im weiteren Verlauf der Exposition werden die Überstruktureflexe dann wieder unscharf und verschwinden schließlich komplett (Abbildung 6.4f).

Die Reduktion der Sauerstoffadlage ist im Gegensatz zur Adsorption des Sauerstoffs ein wesentlich langsamerer Prozess. Das starke Absinken der Intensität nach 335 L, welches mit dem Erscheinen einer scharfen (2×1)-Rekonstruktion mit drei Rotationsdomänen korrespondiert, dürfte auf die Reduktion des überschüssigen Sauerstoffs und eine dann vorliegende Sauerstoffbedeckung von genau $1/2$ ML zurückzuführen sein. Ein geordneter Phasendurchgang von einer Bedeckung von $1/2$ ML zur $1/4$ ML, wie dies bei der Adsorption von Sauerstoff bei 100°C in Abbildung 6.2d zu beobachten ist, findet nicht statt.

Weitere Experimente bei Wasserstoffpartialdruck von 1×10^{-7} Torr und 5×10^{-7} Torr zeigen immer den in Abbildung 6.4c dargestellten Verlauf. Allerdings sind sowohl diejenigen Dosen, die notwendig sind, um die scharfe (2×1)-Rekonstruktion zu erhalten, als auch diejenigen, die nötig sind, um die Sauerstoffadlage vollständig zu reduzieren, abhängig vom Wasserstoffpartialdruck. So sind bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1×10^{-7} Torr nur 50 L notwendig, um die Oberfläche bis auf $1/2$ ML zu reduzieren und 200 L, um den Sauerstoff vollständig zu entfernen. Dieses steht 335 L bzw. 1400 L H_2 gegenüber, die bei einem Wasserstoffpartialdruck von 2×10^{-6} Torr anzubieten sind.

Ein quantitatives Modell zur Reaktion der Sauerstoffadlage mit Wasserstoff aufzustellen, ist auf der Grundlage der vorliegenden Daten nicht möglich. Zunächst einmal müsste die hier nur vermutete erhöhte Sauerstoffbedeckung von mehr als $1/2$ ML nachgewiesen werden. Dies wäre durch die in Unterkapitel 6.1.2 vorgestellte Präparation recht einfach möglich. Diese so bestimmte Bedeckung von $1/2$ ML Sauerstoff könnte dann für anschließende Reduktionsexperimente verwendet werden. In der Veröffentlichung [114] wird darauf hingewiesen, dass die Reaktivität der Oberfläche bei einer Bedeckung von mehr als $1/2$ ML stark verringert ist, da der Haftkoeffizient von Wasserstoff auf der Oberfläche verschwindet. Dies ist in Übereinstimmung mit dem hier beobachteten, sehr langsamen Beginn der Reduktion zu sehen. Unter der Annahme, dass die Bedeckung der Oberfläche proportional zur zurückgestreuten Intensität ist,¹⁰ könnte dann aus den Experimenten ein mikrokinetisches Modell entwickelt werden, um den Verlauf der Reaktion zu modellieren und Reaktionsbarrieren zu bestimmen.

In Bezug auf die Ceroxidreduktion mittels Wasserstoff kann zusammengefasst werden, dass die Sauerstoffadlage bei 430°C durch molekularen Wasserstoff reduziert wird und dass nach einem Angebot im Bereich von etwa 1 kL die Reduktion abgeschlossen ist.

¹⁰ Diese Annahme muss nicht erfüllt sein und wäre ebenfalls noch zu zeigen.

6.2 Wachstum von Ceroxid auf Ru(0001)

Das Wachstum von Ceroxid auf Ru(0001) ist bereits sehr ausführlich untersucht worden. Die wesentlichen Ergebnisse werden im nachfolgenden Abschnitt zusammengefasst. Im Rahmen dieser Arbeit konnten den bekannten Fakten weitere Erkenntnisse hinzugefügt werden, die zum Teil bereits veröffentlicht sind [V5].

6.2.1 Stand der Forschung

Wachstumsexperimente bei 430 °C Substrattemperatur in $7,5 \times 10^{-8}$ Torr Sauerstoffhintergrund zeigen, dass sich (111)-orientiertes CeO₂ mit einer $(1,4 \times 1,4)$ -Periodizität zum Ruthenium bildet, wobei die Achsen des Ceroxidgitters in azimuthaler Richtung an denen des Rutheniumgitters ausgerichtet sind [34]. Aufgrund der großen Gitterfehlانpassung von CeO₂(111) und Ru(0001) von ca. 40% wächst Ceroxid im Volmer-Weber-Wachstumsmodus. Folglich entstehen zunächst Ceroxidinseln auf der Ru(0001)-Oberfläche. Bei einer Wachstumstemperatur von 430 °C ist der Ceroxidfilm nach der Deposition von drei Monolagenäquivalenten geschlossen [34].

In einer ausführlichen Wachstumsstudie untersuchten Kaemena et al. [11] mittels LEEM und LEED das Wachstum von Ceroxid auf Ruthenium bei Temperaturen von 450 °C bis 1000 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-7} Torr. Die unter diesen Bedingungen präparierten Ceroxidinseln weisen die Form eines gleichschenkligen Dreiecks auf; die Inselgröße und -dichte hängt aber stark von der Wachstumstemperatur ab. So beträgt die Kantenlänge der Dreiecke nach dem Wachstum bei 800 °C ca. 100 nm und die Inseldichte etwa $17 \mu\text{m}^{-2}$. Resultierend aus dem Ceroxidwachstum bei 1000 °C beträgt die Inseldichte nur noch etwa $0,07 \mu\text{m}^{-2}$, die Einzelinsel ist aber mit Kantenlängen in der Größenordnung von einem Mikrometer wesentlich größer.

Kaemena et al. [11] konnten darüber hinaus zeigen, dass die Winkelverteilung der Rotationsdomänen des Ceroxids temperaturabhängig ist. Bei Wachstumstemperaturen von mehr als 900 °C treten keine zu den Ru(0001)-Hauptachsen rotierten Ceroxidomänen mehr auf. Bei einer Wachstumstemperatur von 430 °C finden sich bevorzugt Ceroxidinseln, deren Hauptachsen parallel oder um 30° rotiert zu den Hauptachsen des Ru(0001)-Substrats sind [68].

Besondere Aufmerksamkeit gilt allgemein der Metall-Seltenerdoxid-Grenzfläche, da diese für viele katalytische Eigenschaften verantwortlich gemacht wird. Wie bereits von Lu et al. [68] vermutet und durch die $(1,4 \times 1,4)$ -Periodizität naheliegend, ergibt sich an der Grenzfläche zwischen Ceroxid und Ruthenium ein Koinzidenzgitter im Verhältnis von $5a_{\parallel}^{\text{CeO}_2}/7a_{\parallel}^{\text{Ru}}$. Dieses konnte anhand von (7×7) -Überstrukturreflexen im LEED-Bild einer Ceroxidinsel [11] und STM-Aufnahmen von dünnen Ceroxidinseln bestätigt werden [115].

Neuste STM-Studien von Pan et al. [54] zeigen, dass sich ein bei Raumtemperatur und in $7,5 \times 10^{-7}$ Torr Sauerstoffpartialdruck reaktiv gewachsener CeO₂(111)-Film durch Ausheilen bei 530 °C bis 830 °C in gleichem Sauerstoffhintergrund in CeO₂(100)-Inseln umwandeln lässt. Bei dieser Umwandlung entstehen aber unterschiedliche Topfacetten der Ceroxidinseln. So haben die bei 530 °C ausgeheilten Ceroxidinseln keine Topfacette sondern nur

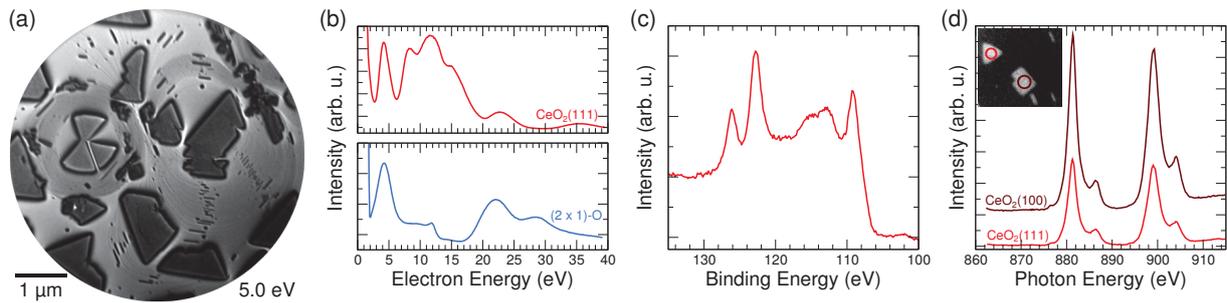


Abbildung 6.5: Charakterisierung von Ceroxid auf Ru(0001) nach dem Wachstum bei 800 °C. (a) LEEM-Bild der Oberfläche nach Cerdeposition in 5×10^{-7} Torr, (b) I(V)-Kurven einer Ceroxidinsel (oben) und der (2×1) -O Sauerstoffadlage des Substrats (unten), (c) Ce4d-Spektrum einer $\text{CeO}_2(111)$ -Insel, (d) Cer $M_{4,5}$ Absorptionsspektrum, aufgenommen bei einer Sekundärelektronenenergie von 2 eV. Das Inset zeigt das XAS-PEEM-Bild der zwei zu den Spektren gehörigen Ceroxidinseln bei einer Photonenenergie von 880 eV.

(111)-Seitenfacetten. Bei höheren Temperaturen sind die Topfacetten der $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln flach. Die (100)-Topfacette liegt aufgrund der Polarität der $\text{CeO}_2(100)$ -Oberfläche rekonstruiert vor. Pan et al. berichten von $p(2 \times 2)$ - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktionen. Mittels Rechnungen basierend auf Dichtefunktionaltheorie zeigen Pan et al. außerdem, dass die Cer-terminierte $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion energetisch günstiger ist [54].

6.2.2 Experimentelle Ergebnisse zum Wachstum von CeO_2 auf Ru(0001)

Das LEEM-Bild in Abbildung 6.5a zeigt die Aufnahme einer bei 800 °C in 5×10^{-7} Torr Sauerstoffhintergrunddruck gewachsenen Ceroxidprobe, die anschließend für Reduktionsexperimente mit Wasserstoff (siehe Abschnitt 6.3) genutzt wurde. Die dreieckigen $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln weisen die aus der Literatur bekannten Merkmale, wie eine Kantenlänge von bis zu einem Mikrometer und unterschiedliche Rotationsdomänen, auf. Ergänzend zum Volmer-Weber-Wachstum wird in der Abbildung deutlich, dass die Ceroxidinseln zwar Einzelstufen überwachsen können, aber Stufenbündel das Wachstum stoppen. Dies wird besonders am Rand der Mesa in Abbildung 6.5a deutlich. Dieser Wachstumsmodus kann als sogenannter Teppichwachstumsmodus konkretisiert werden [V5].

Die Charakterisierung einzelner Ceroxidinseln durch lokal aufgelöste XAS- und XPS-Spektren, dargestellt in Abbildung 6.5c,d, bestätigen den homogenen Ce^{4+} -Oxidationszustand der Ceroxidinseln und folglich eine Stöchiometrie von CeO_2 . Die zugehörige I(V)-Kurve der Ceroxidinsel in Abbildung 6.5b (oben) lässt sich somit dem CeO_2 zuordnen. Die I(V)-Kurve des Substrats in Abbildung 6.5b legt eine Sauerstoffbedeckung des Rutheniums von 1/2-ML nahe.

Wie bereits aus Abbildung 6.5a deutlich wird, wachsen auf dem Ru(0001)-Substrat nicht nur dreieckige Ceroxidinseln, sondern auch Inseln mit quadratischer oder rechteckiger Grundfläche. Diese treten insbesondere in Bereichen mit hoher Defektdichte des Substrats

6 Ceroxid auf Ru(0001)

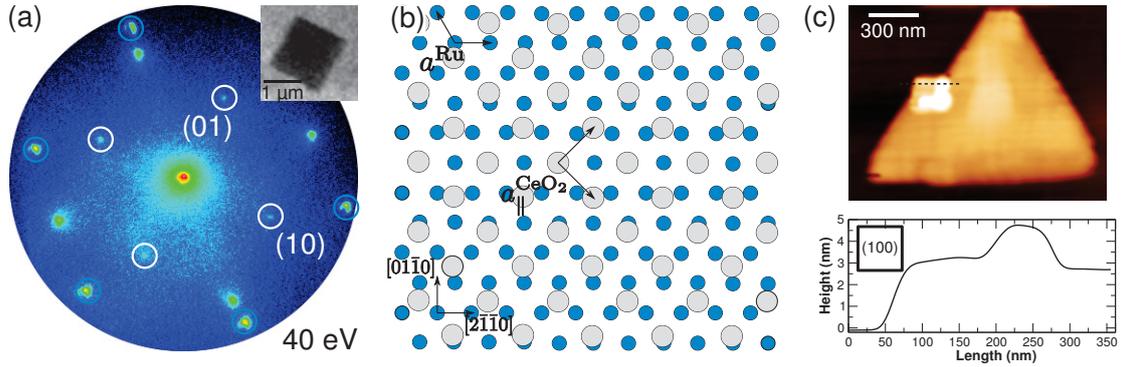


Abbildung 6.6: Charakterisierung der bei 800 °C gewachsenen $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln. (a) μLEED -Bild einer quadratischen $\text{CeO}_2(100)$ -Insel. Die Reflexe des $\text{CeO}_2(100)$ sind mit weißen Ringen gekennzeichnet, die des $\text{Ru}(0001)$ mit blauen. Das Inset zeigt die untersuchte Ceroxidinsel bei einer Elektronenenergie von 28,9 eV. (b) Modell des Ceroxids- und Rutheniumpunktgitters mit der aus dem LEED-Bild entnommenen azimuthalen Orientierung. (c) AFM-Messung einer von einer $\text{CeO}_2(111)$ -Insel unwachsenen, quadratischen $\text{CeO}_2(100)$ -Insel. Die gestrichelte Linie markiert den Pfad des Höhenprofils (unten).

auf. Diese rechteckigen oder quadratischen Inseln zeichnen sich durch eine sehr geringe Reflektivität über den gesamten Energiebereich aus, sodass diese in LEEM-Bildern immer dunkel erscheinen. XPEEM- und μXAS -Spektren in Abbildung 6.5d zeigen jedoch, dass diese ebenso wie die dreieckigen Inseln aus Cerdioxid bestehen. Die Ceroxidinseln mit rechteckiger Grundfläche emittieren sogar deutlich mehr Sekundärelektronen im XAS-Spektrum als die dreieckigen Inseln (vgl. Abbildung 6.5d). Dieses deutet darauf hin, dass die rechteckigen Ceroxidinseln dicker sind als die dreieckigen.

Aufgrund der quadratischen oder rechteckigen Grundfläche liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Inseln um die von Pan et al. [54] beschriebenen und auch auf $\text{Cu}(111)$ beobachteten $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln handelt (vgl. Kapitel 5.2.2). μLEED -Bilder der quadratischen CeO_2 -Inseln bestätigen diese Vermutung. So zeigt Abbildung 6.6a das μLEED -Bild einer großen quadratischen Ceroxidinsel, in dem die quadratische Einheitsmasche des Ceroxidgitters hervortritt. Darüber hinaus kann dem LEED-Bild aber auch die azimuthale Orientierung des Ceroxidgitters zum Rutheniumgitter entnommen werden. Dieses ist in Abbildung 6.6b dargestellt und verdeutlicht, dass es eine Koinzidenz fast ohne Verspannung des CeO_2 -Gitters in der $[2\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung an der Grenzfläche zwischen dem $\text{CeO}_2(100)$ -Gitter ($a^{\text{CeO}_2} = \sqrt{2}a_{\parallel}^{\text{CeO}_2} = 5,411 \text{ \AA}$) und dem $\text{Ru}(0001)$ -Gitter ($a^{\text{Ru}} = 2,701 \text{ \AA}$) gibt: $2a^{\text{Ru}} = a^{\text{CeO}_2}$. In der dazu senkrechten $[01\bar{1}0]$ -Richtung ergibt sich ebenfalls eine Koinzidenz, allerdings ist dabei der Reihenabstand des Rutheniumgitters ($\sqrt{3}a^{\text{Ru}}/2$) zu berücksichtigen:

$$2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} a^{\text{Ru}} : a^{\text{CeO}_2} = \sqrt{3} : 2 \approx 13 : 15.$$

Das sich aus diesen Verhältnissen ergebende Koinzidenzgitter kann in der Matrixschreibweise sehr einfach angegeben werden ($\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 15 & 30 \end{pmatrix}$). Dieses müsste im LEED grundsätzlich zu

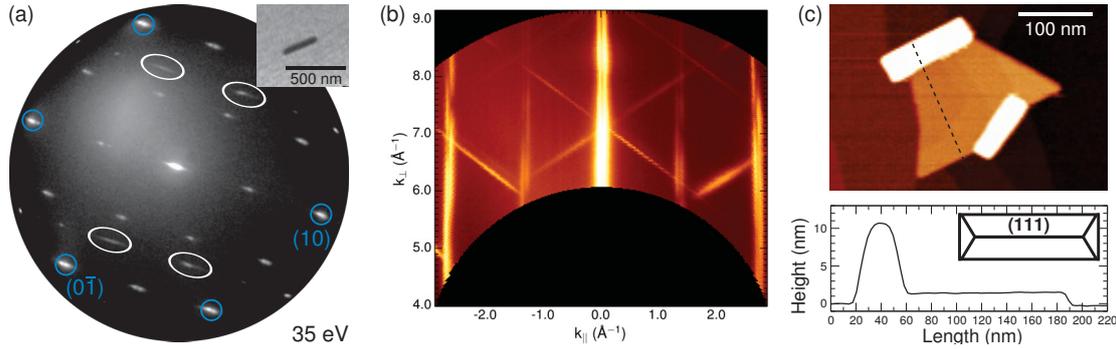


Abbildung 6.7: (a) μ LEED-Bild einer rechteckigen Ceroxidinseln (siehe Inset). Neben den mit blauen Ringen markierten Rutheniumreflexen sind die Reflexe der (2×1) -Rekonstruktion der $1/2$ ML Sauerstoffadlage sowie die in einer Richtung verbreiterten Reflexe der Ceroxidinseln (verdeutlicht durch weiße Ellipsen) zu beobachten. (b) Reziproke Gitterkarte entlang der $[10]$ -Richtung. Die Neigung der Gitterstangen des Ceroxids lässt auf eine facettierte Oberfläche schließen. (c) AFM-Messung an zwei $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln mit rechteckiger Grundfläche, zwischen denen eine $\text{CeO}_2(111)$ -Insel gewachsen ist. Die gestrichelte Linie markiert den Pfad des Höhenprofils (unten).

weiteren Überstrukturefflexen führen. Allerdings sind die $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln mehrere Nanometer hoch, was die in Abbildung 6.6c gezeigte AFM-Aufnahme belegt. Folglich können die nicht beobachteten Überstrukturefflexe auf die niedrige Eindringtiefe langsamer Elektronen zurückgeführt werden.

Die von Pan et al. [54] gemessenen $c(2 \times 2)$ - und $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktionen konnten im LEED nicht beobachtet werden. Bedingt durch eine relativ hohe Rauheit der $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln, die aus der AFM-Messung in Abbildung 6.6c hervorgeht, können die Überstrukturefflexe aber recht schwach sein. Darüber hinaus wurden hier nur LEED-Bilder bei höheren Elektronenenergien als 35 eV aufgenommen. Aus den Messungen an $\text{CeO}_2(100)/\text{Cu}(111)$ (siehe Abschnitt 5.2.2) ist bekannt, dass die Überstrukturefflexe bei solch hohen Energien sehr schwach sind. Rastertunnelmikroskopiemessungen von S. Gangopadhyay am Institut für Festkörperphysik der Universität Bremen konnten in der Tat auf einer ebenfalls bei 800 °C präparierten $\text{CeO}_2/\text{Ru}(0001)$ -Probe eine $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion nachweisen.

Wie μ LEED-Messungen an den rechteckigen, länglichen Ceroxidinseln zeigen, handelt es sich bei diesen ebenfalls um $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln. Allerdings weisen diese keine ebene Topfacette auf, sondern zwei geneigte (111)-Facetten. Das μ LEED-Bild der im Inset gezeigten Ceroxidinsel (Abbildung 6.7a) verdeutlicht, dass die Reflexe dieser Insel entlang der $[10]$ -Richtung deutlich verbreitert sind. Dieses Phänomen liegt vor, wenn in der dazu senkrechten Richtung sehr kleine Domänen auftreten. Darüber hinaus ist die Position der Reflexe abhängig von der Energie, wie aus der reziproken Gitterkarte in Abbildung 6.7b hervorgeht. Dies ist ein typisches Zeichen von Facetten, d.h. von einer zur Substratnormalen verkippten Oberfläche der Ceroxidinsel. Aus der reziproken Gitterkarte kann die Verkip-

6 Ceroxid auf Ru(0001)

pung der Facettennormalen aus dem Neigungswinkel der Gitterstangen bestimmt werden [116]. Dieser zu $54,2^\circ \pm 0,5^\circ$ bestimmte Winkel passt sehr gut zu dem zwischen [100]- und [111]-Richtung zu erwartenden Winkel von $54,74^\circ$. Auch die AFM-Messungen in Abbildung 6.7c zeigen, dass dieser rechteckige Inseltyp im Vergleich zur $\text{CeO}_2(111)$ -Insel sehr hoch ist, steile Flanken hat und keine oder eine sehr kleine Topfacette hat. Dies stimmt mit den LEED-Beobachtungen sehr gut überein. Demzufolge handelt es sich bei den Ceroxidinseln mit rechteckiger Grundfläche um die auch von Pan et al. beobachteten, pyramidenförmigen Ceroxidkristallite (in Abbildung 6.7c skizziert), die zum Ru-Substrat eine (100)-Orientierung aufweisen, deren Seitenfacetten aber (111)-orientiert sind.

Zusammenfassend muss konstatiert werden, dass nicht nur durch das von Pan et al. gezeigte Ausheilen $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln auf Ru(0001) entstehen, sondern diese auch bei der Cerdeposition bei 800°C im Sauerstoffhintergrunddruck von 5×10^{-7} Torr wachsen. Das Wachstum dieser Inseln verläuft allerdings wesentlich langsamer als das der $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln, welches vermutlich mit der energetisch ungünstigen (100)-Oberfläche [63] in Zusammenhang steht. Die polare $\text{CeO}_2(100)$ -Oberfläche führt wahrscheinlich zur Bildung von energetisch günstigeren (111)-Seitenfacetten. Dass überhaupt $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln nukleieren, kann zum einen an einer durch das Koinzidenzgitter energetisch günstigen Grenzfläche liegen, zum anderen aber auch durch die Defekte, an denen die Nukleation bevorzugt beobachtet wird, bedingt sein. Aus Oxidationsexperimenten an Ru(0001) ist bekannt, dass die Oxidbildung bevorzugt an Stufenkanten und anderen Defekten einsetzt [117], was auf die erhöhte Sauerstoffdissoziation an den Defekten zurückgeführt wird. Im Zusammenhang mit dem $\text{CeO}_2(100)$ -Wachstum auf Cu(111) konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass $\text{CeO}_2(100)$ bevorzugt unter hohem Sauerstoffpartialdruck wächst. Dieser ist auf Ru(0001), wie erwähnt, an Defekten erhöht, sodass dieses das Wachstum von (100)-orientiertem Ceroxid wahrscheinlich zusätzlich begünstigt.

6.3 Reduktion von $\text{CeO}_2(111)$ durch H_2

Wie bereits in Kapitel 4.2.2 dargelegt, sind die stabilen kristallinen Phasen von $\text{CeO}_x(111)$ bereits Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen. Allerdings wurde bei diesen das Ceroxid entweder durch thermisches Heizen oder Cerdeposition reduziert [84, 45]. Die Reduktion durch Gase wie Wasserstoff oder auch Methanol, die auch unter realen Bedingungen auftreten, wurde hingegen bisher nur spektroskopisch, nicht aber strukturell untersucht.

Das SPELEEM eignet sich aufgrund der Möglichkeit, Gase mit einem Druck von bis zu 1×10^{-4} Torr einzulassen und dabei *in situ* strukturelle oder chemische Veränderungen räumlich aufgelöst zu detektieren, sehr gut dazu, diese Fragestellung näher zu untersuchen. Die bei 800°C präparierten Ceroxidinseln auf Ru(0001) bieten für diese SPELEEM-Experimente eine optimale Grundlage. Aufgrund ihrer großen Kantenlänge von mehr als einem Mikrometer sind die Inseln im SPELEEM leicht zu beobachten. Ihre Schichtdicke von mehreren Nanometern legt nahe, dass sie sich wie ein Ceroxidfilm verhalten. Durch die hohe Wachstumstemperatur haben die Inseln den weiteren Vorteil einer sehr hohen kristallinen Ordnung. Darüber hinaus bieten die Inseln gegenüber dem geschlossenen Film

die Möglichkeit, dass kooperative Effekte zwischen dem Ruthenium und den Ceroxidinseln aufgrund der beschränkten Diffusionslänge des Wasserstoffatoms auf dem Ceroxid beobachtbar sein sollten. Konkret bedeutet dies, dass die $\text{CeO}_2(111)$ -Inseln in einem solchen Fall von außen nach innen reduziert werden müssen.

Die Ergebnisse zur Reduktion von Ceroxid auf Ru(0001) wurden vom Verfasser dieser Arbeit im Journal *Advanced Materials Interfaces*, Jahrgang 2, Nr. 1500314 (2015) unter dem Titel *Unraveling the Dynamic Nanoscale Reducibility ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ of $\text{CeO}_x\text{-Ru}$ in Hydrogen Activation* veröffentlicht [V3].¹¹ Die Experimente wurden am Synchrotron *Elettra* in Triest an der Nanospektroskopie-Strahlführung zusammen mit J. I. Flege sowie den Betreuern der Strahlführung T. O. Mentş, A. Sala und A. Locatelli durchgeführt. Die Auswertung der Experimente sowie das Verfassen des Manuskripts wurden vom Autor dieser Arbeit übernommen, wobei die Überarbeitung des Manuskripts dann unter Einarbeitung von Hinweisen und Ergänzungen der Koautoren erfolgte. Das in der Veröffentlichung enthaltene, simulierte LEED-Bild wurde von T. Schmidt berechnet. Weiterführende Diskussionspunkte und Erläuterungen sind in den *Supporting Information* der Veröffentlichung zu finden, die ebenfalls nachfolgend abgedruckt sind.

Der Covervorschlag des Autors, der zusammen mit dem Artikel zur Veröffentlichung eingereicht worden war, wurde für die Innenvorderseite der Dezemberausgabe 2015 des Magazins ausgewählt.

¹¹ Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.

Unraveling the Dynamic Nanoscale Reducibility ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) of $\text{CeO}_x\text{-Ru}$ in Hydrogen Activation

Jan Höcker, Tevfik Onur Menteş, Alessandro Sala, Andrea Locatelli, Thomas Schmidt, Jens Falta, Sanjaya D. Senanayake, and Jan Ingo Flege*

The interaction of molecular hydrogen with ceria is of important relevance for heterogeneous catalysis related to green chemistry and renewable energy. Here, the complex structural transformations of a well-defined cerium oxide model catalyst are followed in situ and in real time when exposed to a reactive H_2 environment. By using electron spectromicroscopy and diffraction with chemical and structural sensitivities, it is demonstrated that the transition from CeO_2 to crystalline Ce_2O_3 occurs through a mixture of transient, coexisting phases on the nanoscale. The findings establish a clear relationship between structure and functionality for hydrogen dissociation over ceria(111), bearing profound implications on the nature of the reduction ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) and mechanism for H_2 scission.

1. Introduction

Ceria is one of the most versatile oxides used in catalytic applications today; nevertheless, fundamental aspects of its true active nature remain shrouded in mystery, in particular, regarding the chemical and structural properties related to its dynamic redox behavior in a catalytic reaction. Recently, ceria has been shown to exhibit the essential properties necessary for the catalytic hydrogenation process that produces methanol from CO_2 ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$)^[1] and olefins from alkynes ($\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$).^[2] Intriguingly, however, opposing effects were ascribed to the role of oxygen vacancies in these hydrogenation reactions. For methanol production, reduced ceria was concluded to be active and oxygen vacancies necessary to facilitate the reaction.^[1] For olefin production, reduced cerium oxide was postulated to be unfavorable, while the oxidic

component more critical.^[2] Nevertheless, both studies revealed that ceria favors the production of methanol and olefins, owing to a combination of factors, including (i) sites that facilitate the adsorption of reactants (H_2 , CO_2 , and C_3H_4), (ii) chemical steps that lead to the scission of adsorbate bonds (HH, CO, and CC), (iii) a hydrogen-rich reducing environment, and (iv) high concentration (pressure) of reactants. Hence, we are motivated by these results to probe further the reducibility and active structure of ceria using the key reducing reactant H_2 in this process, targeting an understanding of the mechanism and the identification of the essential sur-

face states at the source of breaking the HH bond, a key step common to all hydrogenation reactions.

The reactivity of ceria is intimately tied to the presence of oxygen vacancies,^[3] and the nature of their formation and ordering remains a challenging research problem typically dealt with using density functional theory (DFT)^[4] or static experimental measurements (e.g., by scanning probe microscopy).^[5,6] Our experimental approach, utilizing state-of-the-art in situ low-energy electron microscopy and microdiffraction (LEEM/ μ LEED) coupled to spatially and chemically resolved X-ray spectroscopy, specifically elucidates the dynamic structural-chemical changes during the hydrogenation process. This approach represents a key experimental step toward correlating and understanding of catalyst structure and its function.

2. Results and Discussion

For our investigation, we choose a model catalyst composed of crystalline ceria in the form of microparticles supported on Ru(0001) (Figure 1a), a system we have characterized extensively including its growth, chemical reactivity, and surface/interfacial structure.^[7,8b] This model catalyst is a polymorph, in between that of a single crystal and a thin film surface, both of which are typically used to model the chemical behavior of ceria.^[9] The advantage of such a system is that it provides a structurally well-defined surface and subsurface of the predominant and energetically most stable $\text{CeO}_2(111)$ orientation suitable for in situ surface science methods. When combined with time-resolved microscopy, this approach also enables the identification of potential cooperative effects between the oxide and the metal support. Figure 1a shows a typical LEEM image of the

J. Höcker, Dr. T. Schmidt, Prof. J. Falta, Dr. J. I. Flege
Institute of Solid State Physics
University of Bremen
Otto-Hahn-Allee NW1
28359 Bremen, Germany
E-mail: flege@ifp.uni-bremen.de

Dr. T. O. Menteş, Dr. A. Sala, Dr. A. Locatelli
Elettra-Sincrotrone Trieste S. C. p. A.
S.S. 14-km 163.5, Area Science Park
34149 Basovizza, Trieste, Italy

Dr. S. D. Senanayake
Chemistry Department
Brookhaven National Laboratory
Upton, NY 11973, USA



DOI: 10.1002/admi.201500314

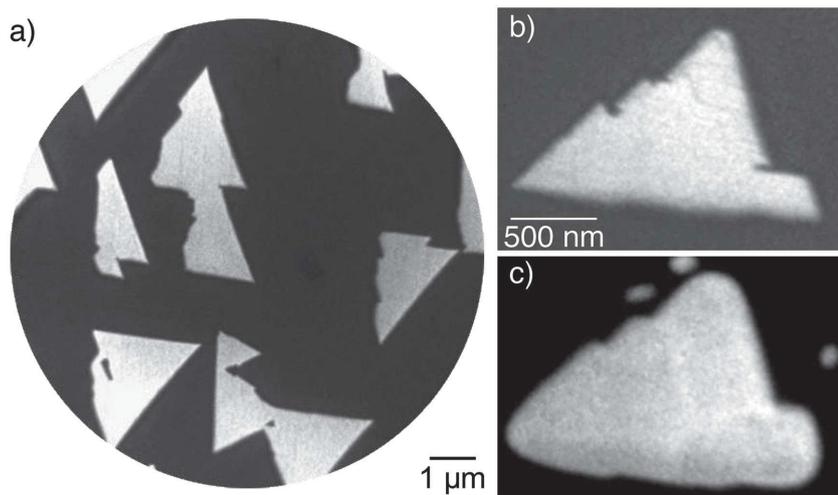


Figure 1. a, b) LEEM images recorded at 16.3 eV of the as-prepared ceria microparticles (bright) on the Ru(0001) support (dark). c) XAS-PEEM image collected at the Ce M_2 -edge resonance (899 eV photon energy) demonstrating the homogeneous Ce^{4+} oxidation state of the particles. The three, small bright dots are defects that contain Ce^{4+} cations.

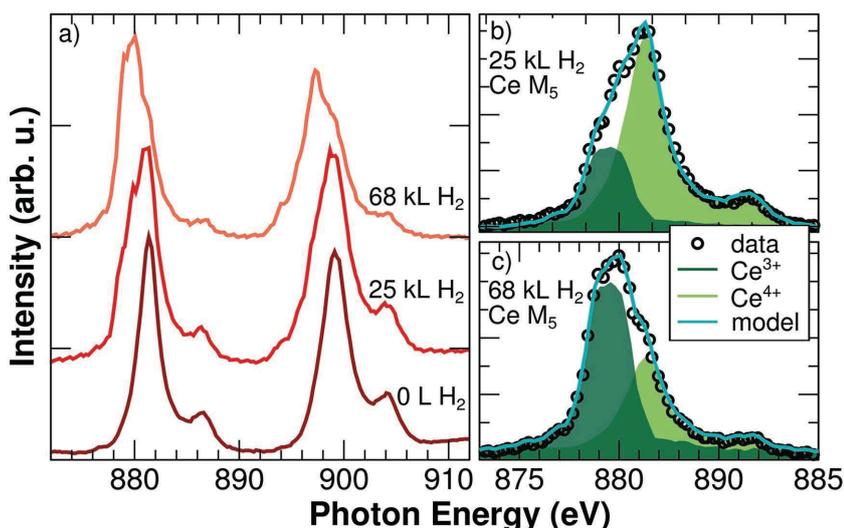


Figure 2. a) X-ray absorption spectra at the Ce $M_{4,5}$ edge acquired from an individual ceria microparticle: (bottom) the initial CeO_2 , (center) after dosing 25 kL H_2 at 700 K, and (top) after 68 kL H_2 at 700 K. b, c) Modeling of the Ce M_5 edge by a linear combination of Ce^{3+} and Ce^{4+} related peaks.

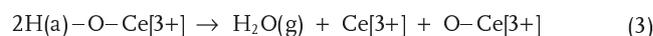
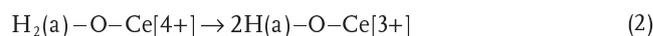
ceria particles, which appear as triangular moieties surrounded by the (2×1) -O chemisorbed adlayer phase established on Ru(0001) at 0.5 ML local O coverage.^[7] With a typical side length of a few micrometers and a characteristic height of 2–3 nm, the particles are monocrystalline and therefore an ideal model of a single crystalline ceria particle (Figure 1b) with both bulk and surface components.

To probe the depth-averaged particle oxidation state, we employed spatially resolved X-ray absorption spectroscopy in X-ray photoemission electron microscopy mode (XAS-PEEM). The XAS-PEEM data recorded at the CeO_2 $M_{4,5}$ edge in Figure 2 show the evolution of the particle oxidation

state during reduction at an H_2 pressure of 2×10^{-6} mbar. Before dosing hydrogen, μ XAS indicates that the microparticle is in a homogeneous oxidation state (Figure 1c) and nearly fully oxidized (CeO_2) (Figure 2a). After dosing 25 kL of hydrogen, additional peaks on the lower energy side of both the M_4 and M_5 edges are observed, consistent with Ce^{3+} formation.^[10] Since the spectrum is still dominated by the Ce^{4+} peaks, the complete particle is only mildly reduced, indicating a slow, activated process. This observation indicates the presence of a considerable kinetic barrier for H_2 dissociation over ceria(111). This finding is at variance with earlier calculations that predicted a barrier of only 0.2 eV,^[11a] but is in good agreement with recent DFT studies that predict a kinetic barrier of about 1 eV, which has been attributed to a slow dissociation step of the chemisorbed H_2 molecule into separate hydroxyl groups.^[11c]

To derive the oxidation state of the ceria from the Ce M_5 -edge XAS data, we applied a linear combination of the Ce^{4+} and Ce^{3+} peaks^[10b] (obtained from the fully oxidized film and the strongly reduced film) as shown in Figure 2b,c. This analysis yields a stoichiometry of $CeO_{1.85}$ after dosing 25 kL hydrogen. Further H_2 exposure, of an additional 43 kL at constant pressure, visibly leads to further reduction, resulting in $CeO_{1.68}$ (Figure 2c).

Since a homogeneous reduction is observed in XAS-PEEM, its mechanism—supported extensively by computational^[11] and experimental^[2,12] studies—can be summarized as follows. First, the hydrogen is likely activated at the surface of the (111) facet (1), where it reacts with the oxygen of the ceria(111) surface to create two hydroxyl species and two Ce^{3+} species by electron transfer (2). It is the second step that has the highest activation barrier and therefore requires a reaction temperature of 700 K to achieve substantial reduction in the experiment. Finally, the hydroxylated surface (HOce) liberates H_2O through recombination and desorption (3), leaving behind two Ce^{3+} sites



Whether the change in ceria chemistry is accompanied by changes in atomic surface structure of the ceria particle was answered by conducting in situ μ LEED on single particles with

an incident electron beam size of 500 nm. This procedure is depicted in **Figure 3a** (inset), which shows a LEEM image of the fully oxidized surface. In this setup and at conditions very similar to the XAS-PEEM measurements, we recorded the changes in the LEED pattern from an individual particle (as marked in the inset of **Figure 3a**) as a function of time (**Figure 3a–d**). Before hydrogen is introduced only the (1×1) integer spots of $\text{CeO}_2(111)$ (**Figure 3a**) are observable. After dosing 500 L of H_2 at 5×10^{-7} mbar, additional spots emerge (**Figure 3b**). These superstructure reflections are a direct consequence of the local ordering of the oxygen vacancies resulting from dissociative adsorption of H_2 and subsequent surface reduction. As the superstructure spots remain constantly visible throughout the reduction experiment, the surface remains crystallographically ordered at all times.

The superstructure spots (**Figure 3b**) have a periodicity of 2.6 with respect to the integer spots of CeO_2 . This period changes depending on both H_2 pressure and dose. Raising the pressure to 1×10^{-6} mbar induces larger periodicities, resulting in a commensurate (3×3) superstructure (**Figure 3c**), which remains unchanged upon subsequent dosing at this pressure. But, at an H_2 pressure of 2×10^{-6} mbar the superstructure spots move apart and finally appear at the $(1/4)$ and $(3/4)$ positions (**Figure 3d**). This development coincides with the emergence of a stationary spot at the $(1/2)$ position, together with the satellite spots eventually forming a (4×4) periodicity. Quantitatively, this is concomitant with a slight in-plane lattice expansion of about $(1 \pm 0.3)\%$ with respect to the initial $\text{CeO}_2(111)$. The (4×4) pattern can be unambiguously attributed to the formation of the bixbyite $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)$ phase, composed entirely of Ce^{3+} ,^[13a] whereas the (3×3) periodicity has previously been attributed to a stable ceria phase of composition $\text{CeO}_{1.67}$.^[13b] We note that we did not observe any evidence for the formation of the ι -phase of partially reduced ceria (Ce_7O_{12}), which can clearly be identified by its characteristic $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1° LEED pattern.^[13b,13c] The absence of the ι -phase is attributed to the high temperature since this phase was prepared following established recipes^[13b] and readily identified in subsequent reference experiments at lower temperature, but not at 700 K. Interestingly, a much higher H_2 dose appears to be necessary to observe strong reduction in μXAS than to reach full reduction in the μLEED experiments. This finding is reconciled by the utterly different probing depths of the two methods. While LEED at 40 eV kinetic energy probes just a few tenth of a nanometer, the escape depth of the very slow electrons (2.6 eV) in XAS is orders of magnitude larger, thus revealing an oxygen concentration gradient within the islands.

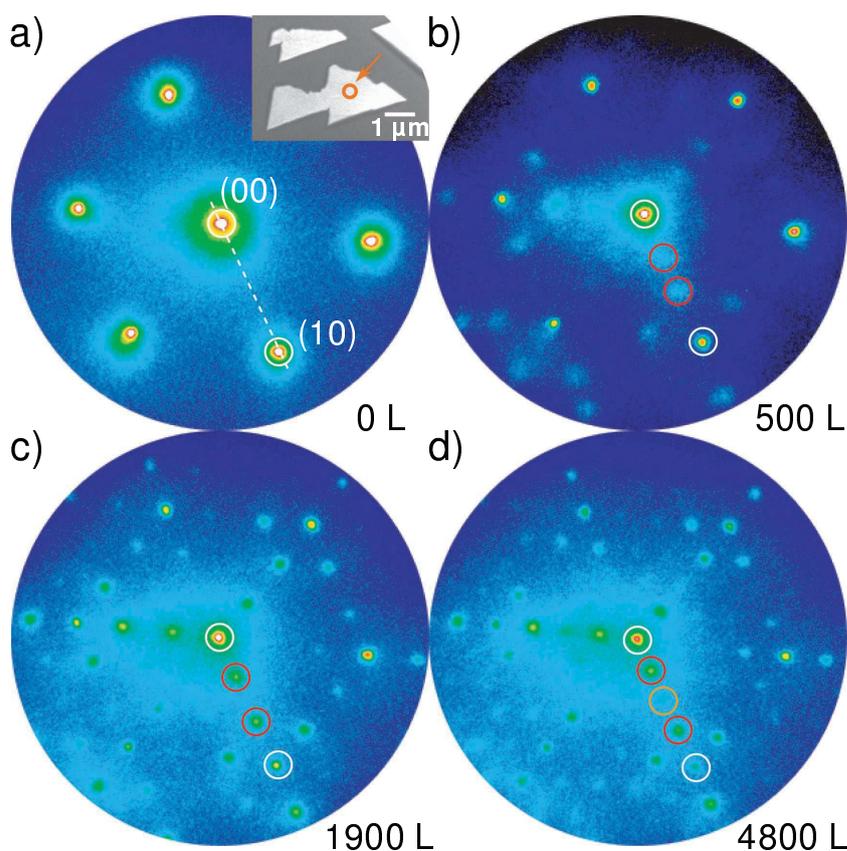


Figure 3. a–d) μLEED image series obtained during the reduction of a single ceria particle in hydrogen at 700 K. White circles indicate the reflections of CeO_2 . The positions of the superstructure spots are indicated by red and orange circles. a) Inset: LEEM image of the surface recorded at 15.3 eV. The open circle, which is highlighted by an arrow, illustrates the electron beam spot size and position during the reduction experiment.

The real-time LEED profiles extracted along the (10) direction of ceria (**Figure 4a**) allow insights into the transient surface structure and morphology. During H_2 exposure (**Figure 4b**), we note a smooth phase transition from a mildly reduced (2.6×2.6) periodicity through a partially reduced (3×3) to a fully reduced (4×4) reconstructed ceria(111). This implies, in real space, a coexistence of superstructures consisting of differently ordered oxygen vacancies and therefore a coexistence of locally differently reduced patches of ceria.

In order to quantify the domain size distributions and ordering, LEED simulations for the (3×3) to (4×4) phase transition have been performed within a 1D, short-range order model (see the Supporting Information for details). The key parameter is a correlation coefficient c that reflects the probability that adjacent unit cells are of the same type. Most importantly, its value determines the qualitative shape of the transient profiles and thus enables its quantification.

The respective simulated LEED profiles are shown in **Figure 4c**. Here, x denotes the fraction of (4×4) -reconstructed unit cells. The best agreement with our data is achieved for $c = 0.5 \pm 0.15$. For this rather random (uncorrelated) regime, the size distribution of the (4×4) domains, which directly follows from the model, is presented in **Figure 4d**. At equal coverage ($x \approx 0.5$), a mean diameter of the (4×4) domains of only 26 Å

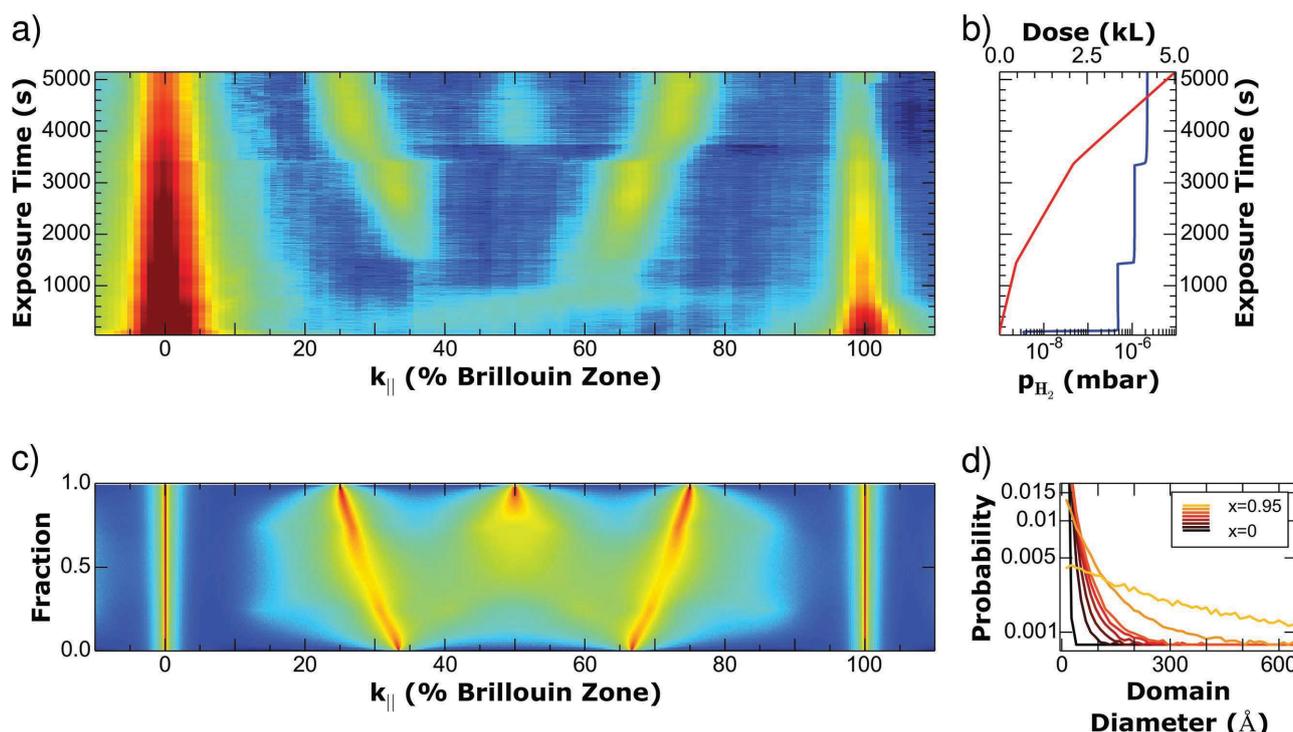


Figure 4. a) Temporal evolution of the LEED profile extracted along the (10) direction of ceria during hydrogen reduction as indicated in Figure 3a by a dashed line. b) Time-dependent H_2 pressure (blue line) and integral dose (red line). c) Simulated LEED profiles based on a short-range order model for the (3×3) to (4×4) transition. d) Domain diameter distribution as determined from the model.

is expected; nevertheless, some domains with a few hundred Ångström in diameter may already be presented owing to the large width of the distribution. The abundance of such larger domains then rapidly increases with x (Figure 4d).

The finding of an uncorrelated lateral occurrence of (3×3) and (4×4) domains has insightful implications on the local nature of the reduction process. The initial presence of randomly dispersed, very small (4×4) domains strongly suggests that the hydrogen molecules are statistically adsorbed and dissociated at the already partially reduced (3×3) ceria surface, implying that the (3×3) areas equally provide reaction sites that are catalytically active for H_2 adsorption and subsequent scission. Furthermore, the random nature of the reduction process invalidates dominant contributions from highly active minority sites typically found at, e.g., step edges.

High-resolution LEEM measurements (Figure 5a,b) indeed reveal a compatible, strong surface heterogeneity of the oxide. Notably, after the first observation of the (4×4) reconstruction, the ceria microparticles (dark at these imaging conditions) do not exhibit a homogeneous intensity (compare Figure 5b to the initial state shown in Figure 1b), but display two distinct levels of intensity. At identical imaging conditions, this bimodal contrast has completely disappeared with further hydrogen exposure. The local $I(V)$ reflectivity curve, directly linked to the local surface structure^[8a] and stoichiometry,^[8b] was used to identify and separate the two domains on the nanometer scale. The comparison of the two $I(V)$ curves to reference spectra from Ce_2O_3 (bixbyite), $CeO_x(3 \times 3)$, and CeO_2 (fluorite) reveals that the areas appearing dark at 16.2 eV can be assigned

to $Ce_2O_3(111)$ whereas the brighter particle areas demark the $CeO_x(3 \times 3)$ phase (Figure 5c). By keeping the sample for several hours in 2×10^{-6} mbar hydrogen ambient, the contrast within the particles vanishes and the $I(V)$ curve from the particles shows the expected $Ce_2O_3(111)$ fingerprint. Similarly, the μ LEED superstructure periodicities between 2.6 (after an H_2 dose of 500 L) and 3.0 (Figure 4a) can be explained assuming the formation of local (2×2) reconstructions. For mild thermal reduction, a (2×2) -periodic phase composed of ordered subsurface O vacancies was already proposed on the basis of non-contact atomic force microscopy studies;^[5c] recent DFT calculations^[14] have shown this to be a stable configuration. Whereas the mechanistic process described in Equations (1)–(3) implies the initial formation of O vacancies in the outermost layer, thermally activated diffusion of O vacancies is very likely at 700 K, possibly resulting in a similar array of ordered subsurface vacancies.

Finally, we consider the possible influence of the Ru support on the reduction of the ceria microparticles. Separate LEEM/LEED experiments show that oxygen depletion of the (2×1) -O reconstructed Ru support occurs on a very similar timescale as the emergence of the first satellite spots in μ LEED from the ceria, potentially suggesting a cooperative effect between the metallic Ru surface and the ceria particles. However, the reduction of the ceria is not found to be prevalent at the particle edges, but rather proceeds in a homogeneous manner (see the Supporting Information for details), reflecting a process occurring randomly, consistent with recent DFT calculations predicting a surface diffusion barrier of 1.8 eV for atomic

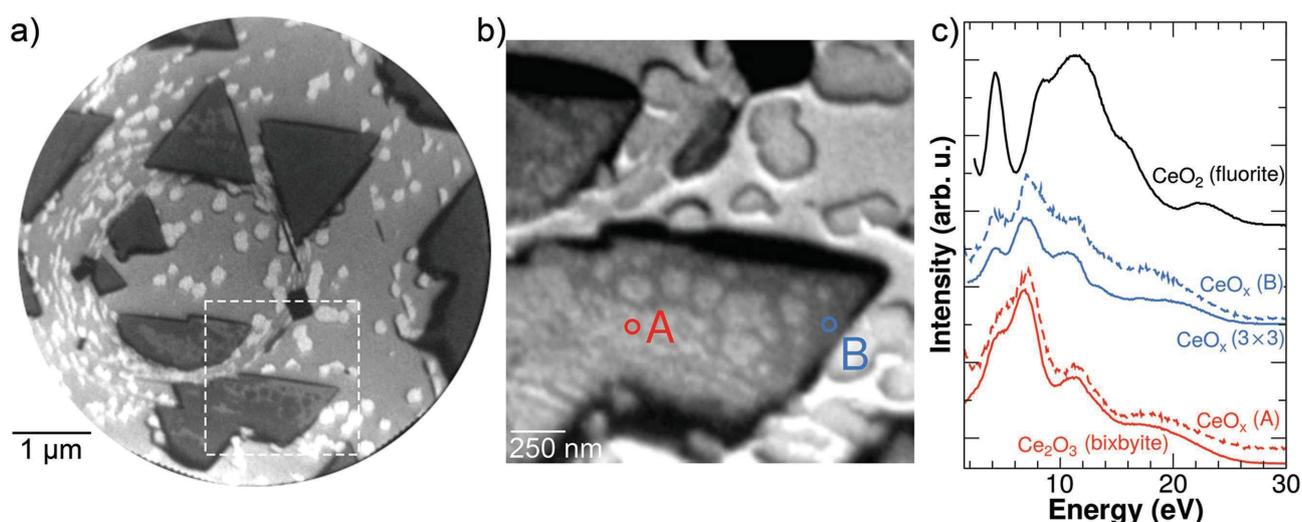


Figure 5. a) LEEM image recorded at an electron energy of 16.2 eV after reduction by hydrogen exposure showing inhomogeneous reduction of the cerium oxide particles. b) Close-up view of the area indicated by the dashed white rectangle. The electron energy is 6.2 eV. c) $I(V)$ fingerprints recorded from highlighted areas “A” and “B” in panel (b) (dashed lines) and compared to $I(V)$ reference spectra (solid lines). The bright patches in panel (a) appear upon prolonged H_2 dosing and, based on $I(V)$ and μ LEED analysis, are consistent with local hydrogen incorporation.

hydrogen.^[11d] Therefore, the ability to split the H_2 molecule very likely is an intrinsic property of the ceria microparticles, a ubiquitous character that is likely to be important in previously reported hydrogenation reactions using ceria-based catalysts.^[1,2]

3. Conclusion

Summarizing, we observed in real-time and with nanometer lateral resolution the reduction of well-ordered CeO_2 model catalysts by exposure to molecular hydrogen, a likely process that accompanies the HH bond scission in all hydrogenation reactions. Combining in situ insights from μ LEED, XAS-PEEM, as well as $I(V)$ -LEEM, we find a considerable inhomogeneity in the chemical nature of the oxide particles under reducing conditions, strongly indicating a spatially varying stoichiometry of the ceria particles. Observed structural changes on the ceria surface lead us to conclude that under reducing conditions three stable phases of reduced ceria exist, which coexist for intermediate oxidation states and where stability and prevalence are strongly dependent on reductant exposure. These results clearly demonstrate that there is a strong dependence of the structure of cerium oxide on its redox and chemical function, particularly, of hydrogenation. These findings shed new light on the structural manifestation of reduced, nonstoichiometric ceria phases during catalytic chemistry. Furthermore, our results motivate a debate on the synergistic nature of the structure–function relationship and offer an interesting perspective on the role of structure in tuning chemical function as opposed to the transformation of structure as a result of catalytic function.

4. Experimental Section

The experiments were performed at the Nanospectroscopy beamline 1.2 L at the Elettra Sincrotrone Trieste equipped with a commercial

Elmitec spectroscopic photoemission LEEM (SPE-LEEM) III. Besides in situ LEEM and μ LEED, facilitated by an internal electron source, synchrotron radiation also enables X-ray photoemission electron microscopy with an energy resolution better than 300 meV. The background pressure in the chamber during imaging was better than 5×10^{-10} mbar. The pressures and doses given are uncorrected for the gas-specific ion gauge sensitivity.

The sample was cleaned by several cycles of flashing up to 1600 °C and annealing in oxygen and checked by LEED and XPS. Micron-sized ceria particles were grown in situ by cerium evaporation in 5×10^{-7} mbar oxygen background at a substrate temperature of 800 °C.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under Grant Agreement No. 312284. S.D.S. was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, and Catalysis Science Program under Contract DE-SC0012704. Finally, the COST Action CM1104 is gratefully acknowledged.

Received: June 12, 2015

Revised: August 19, 2015

Published online:

- [1] J. Graciani, K. Mudiyanse, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. F. Sanz, J. A. Rodriguez, *Science* **2014**, *345*, 546.
- [2] G. Vilé, B. Bridier, J. Wichert, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8620.
- [3] A. Trovarelli, *Catal. Rev.* **1996**, *38*, 439.

- [4] a) N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 166601; b) S. Fabris, G. Vicario, G. Balducci, S. de Gironcoli, S. Baroni, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22860; c) C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 035115; d) M. V. Ganduglia-Pirovano, J. F. L. Da Silva, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 026101.
- [5] a) H. Nörenberg, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4222; b) F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, R. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, *Science* **2005**, *309*, 752; c) S. Torbrügge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita, Ó. Custance, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *99*, 056101.
- [6] a) D. C. Grinter, R. Ithnin, C. L. Pang, G. Thornton, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17036; b) J.-F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burrow, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 246801.
- [7] a) B. Kaemena, S. D. Senanayake, A. Meyer, J. T. Sadowski, J. Falta, J. I. Flege, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 221; b) J. I. Flege, B. Kaemena, S. D. Senanayake, J. Höcker, J. T. Sadowski, J. Falta, *Ultramicroscopy* **2013**, *130*, 87.
- [8] a) J. I. Flege, E. E. Krasovskii, *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **2014**, *8*, 463; b) J. I. Flege, B. Kaemena, A. Meyer, J. Falta, S. D. Senanayake, J. T. Sadowski, R. D. Eithiraj, E. E. Krasovskii, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 234528.
- [9] H. Kühlenbeck, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3986.
- [10] a) C. L. Dong, A. Augustsson, C. L. Chang, Y. Y. Chen, J.-H. Guo, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenomena* **2005**, *144–147*, 581; b) S. Alayoglu, K. An, G. Melaet, S. Chen, F. Bernardi, L. W. Wang, A. E. Lindemann, N. Musselwhite, G. Guo, Z. Liu, M. A. Marcus, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26608.
- [11] a) H.-T. Chen, Y. M. Choi, M. Liu, M. C. Lin, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 849; b) M. B. Watkins, A. S. Foster, A. L. Shluger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15337; c) M. García-Melchor, N. López, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10921; d) D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, R. Pérez, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 014703.
- [12] J. Xu, S. H. Overbury, *J. Catal.* **2004**, *222*, 167.
- [13] a) V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 866; b) T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, V. Matolín, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 357; c) H. Wilkens, O. Schuckmann, R. Oelke, S. Gevers, A. Schaefer, M. Bäumer, M. H. Zoellner, T. Schroeder, J. Wollschläger, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 111602.
- [14] G. Murgida, M. V. Ganduglia-Pirovano, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 246101.

ADVANCED MATERIALS INTERFACES

Supporting Information

for *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.201500314

Unraveling the Dynamic Nanoscale Reducibility ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) of $\text{CeO}_x\text{-Ru}$ in Hydrogen Activation

*Jan Höcker, Teyfik Onur Menteş, Alessandro Sala, Andrea Locatelli, Thomas Schmidt, Jens Falta, Sanjaya D. Senanayake, and Jan Ingo Flege**

Supporting Information

Unraveling the Dynamic Nanoscale Reducibility ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) of CeO_x -Ru in Hydrogen Activation

*Jan Höcker, T. Onur Menteş, Alessandro Sala, Andrea Locatelli, Thomas Schmidt, Jens Falta, Sanjaya D. Senanayake, Jan Ingo Flege**

In the following, we provide technical information on the theoretical model used to simulate the low-energy electron diffraction (LEED) profiles recorded during the transition from the (3x3) to (4x4) structure of reduced cerium oxide under hydrogen exposure. Furthermore, an extended interpretation of the phase transition is given. Finally, we provide additional time-resolved resonant XPEEM data on the initial reduction of the ceria microparticles.

1. Technical and mathematical details of the model

The real-time LEED data presented in Figure 4a of the main text allow insights into the transient surface structure and morphology. During reduction, the LEED profiles indicate a smooth phase transition from a partially reduced (3x3) to a fully reduced (4x4) reconstructed ceria(111). In the following, we outline the details of the model that we used to quantify the domain size and the lateral arrangement of the different superstructures.

Before we explain the details of the simulation, we discuss qualitative features and the limiting cases of the transition. Generally, the typical domain sizes of the different superstructures must not be significantly larger than the transfer width (lateral coherence length) of the instrument, which is at most 50 nm; otherwise, an incoherent superposition of (3x3) and (4x4) patterns would occur (also see Figure S1a), with their relative weights depending on their relative coverages. The opposite case of a strictly alternating sequence of (3x3) and (4x4) building blocks would result in the formation of an effective (7x7) periodicity, with the emergence of (7x7) superlattice spots.

The qualitative features of the expected LEED patterns can be quantified and simulated within a one-dimensional, short-range order model. In the model used here, the surface is assumed to be made up from two types of building blocks (unit cells), in this case (3×3) and (4×4) unit cells, or, more generally, α -type and β -type unit cells with lengths L_α and L_β , respectively. As the model is one-dimensional, the building blocks form a linear chain, in which a unit cell of type μ appears on the right-hand side of a unit cell of type ν with a probability $p_{\mu\nu}$. Obviously, $p_{\alpha\beta} = 1 - p_{\alpha\alpha}$ and $p_{\beta\alpha} = 1 - p_{\beta\beta}$, since any unit cell has a right neighbor of either α or β type. The short-range ordering nature of this model is reflected by the fact that no additional correlation, e. g., between next-nearest neighbor unit cells, is assumed. Let N_α and N_β be the number of α -type and β -type unit cells, respectively, in a given real-space configuration. Then,

$$N = N_\alpha + N_\beta,$$

$$x = \frac{N_\beta}{N},$$

$$1 - x = \frac{N_\alpha}{N},$$

$$c = \frac{N_\alpha p_{\alpha\alpha} + N_\beta p_{\beta\beta}}{N} = (1 - x)p_{\alpha\alpha} + xp_{\beta\beta},$$

where N denotes the total number of unit cells, x the concentration of β -type cells, which will be driven from zero to unity across the $\alpha - \beta$ phase transition. c is a correlation parameter that approaches unity for phase separation, i. e., if α -type unit cells are followed by α ones and β cells by β ones. c vanishes for perfect anticorrelation, which corresponds to a strictly alternating $\alpha\beta\alpha\beta \dots$ sequence. The latter ($c \approx 0$) requires, however, an equal abundance of α and β unit cells, while the former ($c \approx 1$) can be achieved independently of x by making the domains arbitrarily large while keeping the β to α domain size ratio equal to x .

The coupling of c and x within this model can be derived more precisely as follows. Every β unit cell is predeceased either by an α -type or a β -type unit cell. Hence,

$$N_\beta = N_\alpha p_{\alpha\beta} + N_\beta p_{\beta\beta}$$

$$\begin{aligned}
&= N_\alpha(1 - p_{\alpha\alpha}) + N_\beta p_{\beta\beta} \\
&= N_\alpha - 2N_\alpha p_{\alpha\alpha} + Nc.
\end{aligned}$$

Dividing by N , one obtains

$$x = (1 - x) - 2(1 - x)p_{\alpha\alpha} + c,$$

which yields

$$p_{\alpha\alpha} = \frac{c - (2x - 1)}{2(1 - x)}, \quad (1a)$$

and similarly,

$$p_{\beta\beta} = \frac{c - (2x - 1)}{2x}. \quad (1b)$$

It is easy to see that the requirement $0 \leq p_{\alpha\alpha}, p_{\beta\beta} \leq 1$ translates into

$$|2x - 1| \leq c \leq 1. \quad (2)$$

The probability to have a β -type domain of length n (which is necessarily surrounded by α -type unit cells) is given by

$$W_\beta(n) = p_{\alpha\beta} p_{\beta\beta}^{n-1} p_{\beta\alpha}.$$

Comparing this expression for different n yields the domain size distribution

$$P_\beta(n) = \frac{W_\beta(n)}{\sum_{j=1}^{\infty} W_\beta(j)} = \frac{p_{\beta\beta}^{n-1}}{\sum_{j=1}^{\infty} p_{\beta\beta}^{j-1}} = (1 - p_{\beta\beta}) p_{\beta\beta}^{n-1}.$$

Similarly, the size distribution of the α -type domains is obtained as

$$P_\alpha(n) = (1 - p_{\alpha\alpha}) p_{\alpha\alpha}^{n-1}.$$

As expected for this short-range ordering model, these are geometric distributions, with mean values and standard deviations of

$$\begin{aligned}
\langle n \rangle_\mu &= \frac{1}{1 - p_{\mu\mu}}, \\
\sqrt{\langle n^2 \rangle_\mu - \langle n \rangle_\mu^2} &= \frac{p_{\mu\mu}}{(1 - p_{\mu\mu})^2}.
\end{aligned}$$

2. LEED simulations

The LEED intensity was calculated according to kinematic diffraction theory, i. e.,

$$I(\vec{Q}) = \left| \sum_j f_j e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 \quad (3)$$

Here, \vec{R}_j points to the origin of the j -th unit cell, which is determined from the length of the predecesing ones within the corressponding real-space configuration, using $L_\alpha = 3a$ and $L_\beta = 4a$, with $a = 3.33 \text{ \AA}$ being the distance of the close-packed atomic rows on the (111) surface of ceria. The intensity was calculated for scattering vectors \vec{Q} covering the first surface Brillouin zone along the (10) direction, i.e., perpendicular to these close-packed rows. The factor f_j represents the structure amplitude of the j -th unit cell, which for simplicity has been assumed to be independent of \vec{Q} and, therefore, takes two (arbitrarily chosen but fixed) values, f_α and f_β , depending on whether the j -th unit cell is of type α or β .^[1]

For any given set of x and c , the LEED simulation was performed as follows: 1000 real-space configurations of about 2000 \AA size (i.e., significantly larger than the instrumental transfer width) were computed, and the intensity for each of these real-space configurations was determined using Eq. (3).

Then, the intensity was incoherently averaged over all the real-space configurations.

Using c as a parameter, the phase transition has been modeled by driving x from zero to unity. In those cases where, for given x , the intended value of c was forbidden according to Eq. (2), c was set to the closest allowed value instead. Then, $p_{\alpha\alpha}$ and $p_{\beta\beta}$ were determined according to Eqs. (1a) and (1b), and finally the real-space configurations and LEED profiles were calculated as described above. Hence, the domain size distributions remain constant in this model as long as c can maintain its intended value, which is always the case for $x = 1/2$. As x approaches zero (unity), the value of c is restricted and at some point $p_{\alpha\alpha}$ ($p_{\beta\beta}$) is forced to larger values, leading to wider α (β) domains with decreasing (increasing) x .

3. Interpretation of the (3x3) to (4x4) transition

In the simulations, the key parameter, which is to be determined by comparison to experiment, is the correlation coefficient c that denotes the probability that adjacent building blocks are of the same reconstruction type, i.e., of three-fold or four-fold periodicity. Hence, within this model the extreme cases discussed above correspond to the case of perfect correlation ($c \approx 1$), giving rise to a mixture of (3×3) and (4×4) spots, and the case of perfect anti-correlation, with the occurrence of (7×7) spots during the transition. Furthermore, the parameter x denotes the fractional surface area covered by 4-fold periodic unit cells; therefore, the transition from 3-fold to 4-fold periodicity is modeled by increasing x from 0 (3×3 only) to 1 (4×4 only).

As expected, for c close to unity (cf. **Figure S1a**), large continuous domains occur in real space, and (3×3) and (4×4) spots appear at constant positions virtually across the whole phase transition, i.e., in the full interval $0 \leq x \leq 1$. This is clearly in contradiction to our experimental findings (Figure 3e). In contrast, for $c \approx 0$ (Figure S1b) the LEED spots are seen to move gradually from third to quarter positions in the Brillouin zone.

However, near $x = 1/2$ seventh-order spots appear in the simulation, as a consequence of the strong anti-correlation, i. e., a preferential arrangement of alternating (3×3) and (4×4) building blocks, which produces a new (7×7) periodicity. The latter is also not observed in our experiments, therefore ruling out both strong positive and negative correlation. Indeed, the best agreement of the LEED simulation with our data is achieved for $c = 0.5 \pm 0.15$, as depicted in the inset of Figure S1c. For this rather random regime (unit cell at given location does not depend on structure in its vicinity), the size distribution of the (4×4) domains, which directly follows from the model, is also presented in Figure S1c. Owing to the short-range order type of the model, the distribution is always a geometric distribution, whose mean value varies across the phase transition. In the intermediate regime ($x \approx 0.5$), a mean diameter of the (4×4) domains of only 26 Å is expected; nevertheless, also some domains with a few hundred Ångström in diameter should already be observable owing to the large width of the distribution. The abundance of such larger domains then rapidly increases with increasing x .

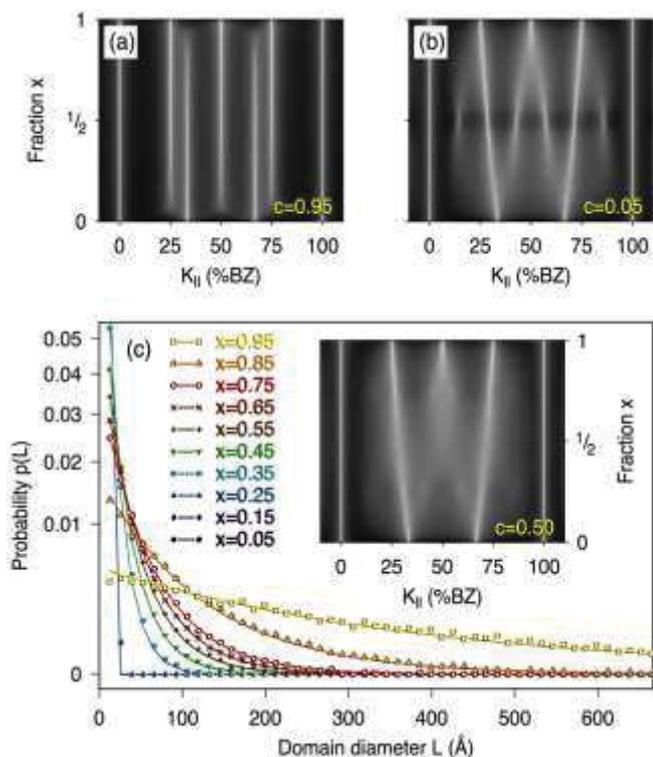


Figure S1. a-b) Simulated LEED profiles assuming almost perfect lateral anti-correlation ($c = 0.95$, subfigure a) and almost perfect lateral correlation ($c = 0.05$, subfigure b) of the (3x3) and (4x4) domains during the reduction of ceria by hydrogen. The uncorrelated case (see inset of subfigure c) produces the best match to experiment (Figure 4a, main text). In c), the resulting domain diameter distribution is displayed.

4. Real-time probing of the initial phase of reduction

X-ray photoemission electron microscopy (XPEEM) was used to image *in situ* the reduction of ceria, carrying out spatially resolved resonant photoelectron spectroscopy (RPES). Following this approach, maximum photoemission intensity from Ce^{3+} ions is achieved by tuning the incident photon energy into the Ce^{3+} resonance state of the $\text{Ce}4d \rightarrow \text{Ce}4f$ transition.^[2] Oxidation state imaging has already been demonstrated in static conditions;^[3] here, we employ the method to monitor the oxidation state of the cerium oxide surface in real-time. Thus, in the time-lapse sequence (**Figure S2**) the local brightness of the ceria particles is proportional to the Ce^{3+} oxidation state of the probed layer, with brighter particles indicating the extent of surface reduction.

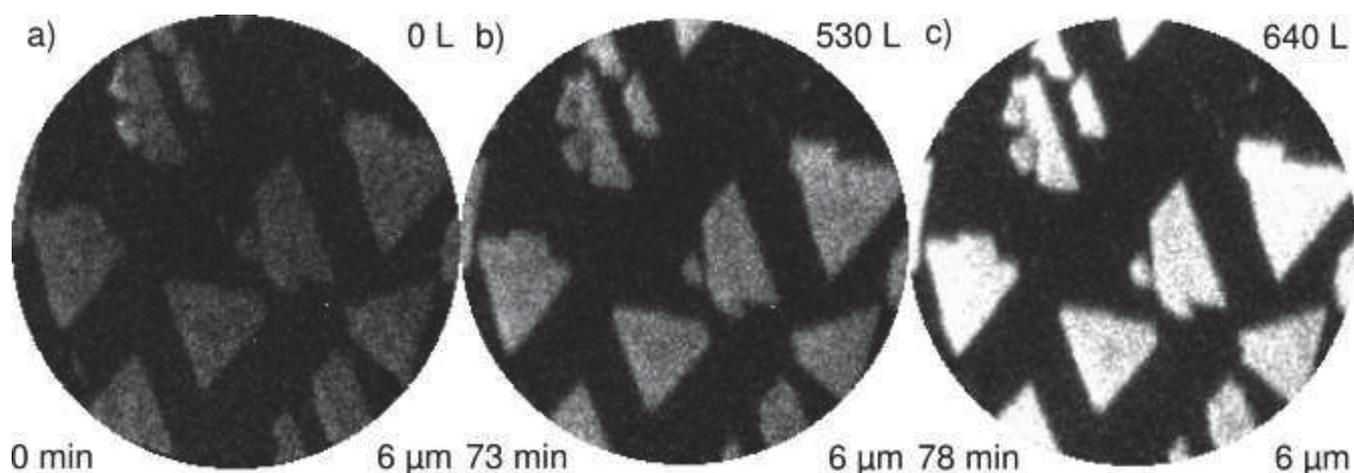


Figure S2. Reduction of CeO₂ microparticles by exposure to H₂ at 700 K as monitored by *in situ* resonant photoemission electron microscopy. The photon energy is tuned into the Ce³⁺ resonance at 120.4 eV, and the local brightness indicates a higher concentration of occupied Ce 4*f* states, i.e., Ce³⁺ ions. a) Fully oxidized ceria as prepared. b) Ceria reduction starts at a partial pressure of 5×10⁻⁷ mbar. c) Further reduction after exposure to an additional 110 L.

RPES spectra were collected at 120.4 eV for the Ce³⁺ resonance and 122.4 eV for the Ce⁴⁺ resonance and at 115 eV in an off-resonance condition. Figure S2a shows a typical XPEEM image recorded at the Ce³⁺ resonance of the triangular ceria particles, which are surrounded by the (2×1)-O chemisorbed adlayer phase^[4] that is established on Ru(0001) at 0.5 ML local O coverage and which can clearly be detected by *I(V)*-LEEM.^[5] Initially, the intensity of the ceria microparticles is weak as the oxidation state of the particles is predominantly Ce⁴⁺. Increasing the H₂ partial pressure stepwise to 2×10⁻⁷ mbar within one hour (~250 L) does not affect the Ce³⁺ signal from the particles considerably. However, after raising the pressure to 5×10⁻⁷ mbar and dosing an additional 200 L reduction starts, and following a further dose of 80 L the ceria particles appear significantly brighter (Figure S2b). At this point, the degree of reduction increases substantially with increasing Ce³⁺, which is evidenced by the strong contrast observed between the ceria particles and the Ru substrate after an additional 5-minute exposure (Figure S2c). Thus a minimal H₂ pressure of 5×10⁻⁷ mbar is necessary to reduce the ceria particles at about 700 K.

As compared to room temperature, beam induced reduction effects were strongly diminished at the chosen reaction temperature of 430°C. This finding points to some stabilizing effect of the chemisorbed (2×1)-O layer surrounding the ceria on the stoichiometry of the particle surface owing to the

considerably higher mobility of atomic oxygen on the Ru(0001) surface at 430°C since the respective diffusion barrier amounts to about 0.7 to 1.1 eV.^[6,7] Naturally, this potential cooperative effect can only exist in the initial phase of the reduction by H₂ exposure while there is still oxygen present on the exposed Ru surface. After 500 L of molecular hydrogen, however, the chemisorbed oxygen layer is completely removed from the Ru(0001) surface, terminating this cooperative effect.

References

- [1] Here, we used $f_\alpha = 3.0 + 1.0i$ and $f_\beta = 4.0 + 1.0i$, but extensive testing showed that the results of the simulation only very slightly depend on this specific choice.
- [2] V. Matolín, I. Matolínová, L. Sedláček, K. C. Prince, T. Skála, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 215706.
- [3] D. C. Grinter, C. Yim, C. L. Pang, B. Santos, T. O. Menteş, A. Locatelli, G. Thornton, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16509.
- [4] B. Kaemena, S. D. Senanayake, A. Meyer, J. T. Sadowski, J. Falta, J. I. Flege, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 221.
- [5] E. E. Krasovskii, J. Höcker, J. Falta, J. I. Flege, *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 035501.
- [6] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1997**, *394*, 159.
- [7] J. A. Herron, S. Tonelli, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **2013**, *614*, 6.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Thema der vorliegenden Arbeit waren *in situ*-Studien zu Wachstum und Struktur von Cer- und Terbiumoxid auf Cu(111) sowie zu Wachstum und Reduktion von Ceroxid auf Ru(0001) mittels niederenergetischer Elektronenmikroskopie und lokal aufgelöster Spektroskopie. Es konnten verschiedene bis dato unbekannt inverse Modellkatalysatorsysteme realisiert und charakterisiert werden. Darüber hinaus wurde die Reduktion von CeO₂(111) auf Ru(0001) mit Wasserstoff zeitlich und räumlich aufgelöst beobachtet. Bevor die aus den Einzelergebnissen resultierenden Folgerungen in den Blick genommen werden, seien zunächst die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit rekapituliert.

Ceroxidwachstum und Reduktion auf Cu(111) Mittels LEEM und μ LEED konnte gezeigt werden, dass sich bei Temperaturen von mehr als 300 °C keine geordneten Kupferoxidphasen bilden, sondern der Sauerstoff ungeordnet adsorbiert. Durch *in situ* Untersuchung des reaktiven Wachstums von Ceroxid auf Cu(111) bei 450 °C wurde herausgearbeitet, dass ein hoher Sauerstoffpartialdruck zum Wachstum (100)-orientierter Ceroxidinseln führt und das Verhältnis von (100)- zu (111)-orientierten Ceroxidinseln durch das Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnis auf der Cu(111)-Oberfläche bestimmt ist. Als ebenso abhängig vom Sauerstoffpartialdruck wurden die Rekonstruktionen der CeO₂-Topfacette identifiziert, welche aufgrund der Polarität der CeO₂(100)-Oberfläche vorliegen. Anhand weiterer μ LEED-Messungen wurde demonstriert, dass bei der Reduktion einer $p(2 \times 2)$ -rekonstruierten CeO₂(100)-Insel bei 450 °C zwei reduzierte Phasen auftreten. So konnten nicht-rekonstruiertes CeO_x(100) und Ce₂O₃(100) in der Bixbyitstruktur beobachtet werden.

Da Sauerstoff und Kupfer auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-5} Torr und 450 °C keine kristalline Oxidphase bilden, wurde Cu₄O₃(001), welches in der Literatur für das Wachstum von CeO₂(100) verantwortlich gemacht wurde, als treibende Kraft für die Nukleation von CeO₂(100) ausgeschlossen. Vielmehr konnte das Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnis und damit das chemische Sauerstoffpotential an der Oberfläche als bestimmender Parameter nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu theoretischen Rechnungen, die die CeO₂(111)-Oberfläche, auch unter hohem Sauerstoffpartialdruck, als energetisch günstiger vorhersagen. Um diesen Widerspruch aufzuklären und um Substrat und Sauerstoffpartialdruck hinsichtlich ihres Einflusses zu unterscheiden, sind weitere Wachstumsexperimente auf verschiedenen Substraten bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-5} Torr oder stärkere Oxidationsmittel, wie z.B. NO₂, wünschenswert. Theoretische Rechnungen, die eine Rekonstruktion der CeO₂(100)-Oberfläche berücksichtigen und somit realistischer sind als die bisher durchgeführten, wären ebenso geeignet, das bevorzugte Wachstum von CeO₂(100) gegenüber CeO₂(111) zu analysieren. Bestätigt sich im

Rahmen weiterer Studien, dass auch auf anderen Substraten mittels des Cer-zu-Sauerstoff-Verhältnisses die Orientierung des Seltenerdoxids manipuliert werden kann, bietet diese einfache Methode viel Potential für die kontrollierte Synthese neuer Modellkatalysatoren.

Wachstum von Terbiumoxid auf Cu(111) Zeitaufgelöst wurde das reaktive Wachstum und die Struktur von Terbiumoxid auf Cu(111) in einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-7} Torr untersucht. Anhand von μ LEED-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur auf Cu(111) abgeschiedenes Terbiumoxid amorph auf der Oberfläche vorliegt. Erhitzen des amorphen Terbiumoxids auf 450 °C bis 500 °C in Sauerstoffhintergrunddruck führt zu Wachstum von dendritischen $\text{TbO}_x(111)$ -Inseln und einem Entnetzen der Kupferoberfläche. Im Gegensatz zur Tb-Deposition bei Raumtemperatur ergeben sich beim reaktiven Wachstum bei 400 °C und 475 °C geordnete $\text{TbO}_x(112)$ - und $\text{TbO}_x(111)$ -Inseln mit Kantenlängen zwischen 500 nm und mehreren Mikrometern. Durch weitere μ LEED-Untersuchungen wurde gezeigt, dass nach dem Wachstum bei 475 °C beide Terbiumoxidorientierungen kommensurabel auf dem Cu(111)-Substrat vorliegen. Für $\text{TbO}_x(111)$ ergibt sich ein (7×7) -, für $\text{TbO}_x(112)$ ein $(\frac{7}{2} \frac{0}{4})$ -Koinzidenzgitter. Bei 400 °C finden sich Rotationsdomänen der Gitter und kleinere Strukturgrößen. Durch Heizen der bei 475 °C gewachsenen Probe wurde gezeigt, dass die (112)-orientierten Terbiuminseln weniger stabil sind und ab einer Temperatur von 530 °C zerfallen.

Der Oxidationszustand der Terbiuminseln konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestimmt werden. Obwohl μ LEED-Messungen die Fluoritstruktur, die mit dem TbO_2 korrespondiert, nahelegen, kann aus einem Vergleich mit der sehr spärlichen Literatur auf den TbO_2O_3 -Oxidationszustand geschlossen werden. Diese Schlussfolgerung ist aber noch durch spektroskopische Untersuchungen zu belegen.

Wachstum und Reduktion von Ceroxid auf Ru(0001) Anhand von I(V)-Kurven konnten durch die Experimente auf Ru(0001) die aus der Literatur bekannten Strukturen der Submonolagenphasen des Sauerstoffs bestätigt werden. Die Analyse der bei 800 °C auf Ru(0001) präparierten Ceroxidproben zeigte, dass auf Ru(0001) neben der $\text{CeO}_2(111)$ -Majoritätsphase eine $\text{CeO}_2(100)$ -Minoritätsphase auftritt. Das Gitter der $\text{CeO}_2(100)$ -Inseln weist mit dem Rutheniumgitter eine $(\frac{2}{15} \frac{0}{30})$ -Koinzidenz auf.

Die Reduktion von $\text{CeO}_2(111)$ zu $\text{Ce}_2\text{O}_3(111)$ mittels Wasserstoff konnte erstmals zeitaufgelöst *in situ* mit μ LEED beobachtet werden. Die durch Wasserstoffexposition erzeugten Sauerstoffvakanzanordnungen ordnen sich bei leichter Reduktion lokal in einer (2×2) -Periodizität an.¹² Weiteres Wasserstoffangebot führt zu stärker reduzierten Domänen, die eine (3×3) -Periodizität aufweisen. Diese vergrößern sich, bis die gesamte Ceroxidoberfläche eine (3×3) -Periodizität aufweist. Das Erhöhen des Wasserstoffpartialdrucks führt zu neuen, zunächst sehr kleinen Domänen, die eine (4×4) -Periodizität haben. Dieser Periodizität kann der Bixbyitstruktur und daher eine Stöchiometrie von Ce_2O_3 zugeordnet werden. Die Domänen koexistieren zunächst mit Domänen, die eine (3×3) -Periodizität aufweisen. Durch fortschreitende Reduktion entstehen dann immer größere (4×4) -Domänen, bis die Oberfläche

¹² Die im Folgenden angegebenen Periodizitäten beziehen sich immer auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Einheitsmasche.

der gesamten Ceroxidinsel vollständig reduziert ist. Durch einen Vergleich mit einem Nahordnungsmodell konnte der oben dargestellte Verlauf der Reduktion belegt und darüber hinaus nachgewiesen werden, dass die Reduktion der (3×3) -Phase nicht durch Domänen in der Bixbyitstruktur beeinflusst wird. Zudem wurde gezeigt, dass weder Inselkanten noch Stufenkanten mit dem Auftreten reduzierter Domänen korrelieren und folglich keine bevorzugten Plätze für die Reduktion sind.

Obwohl nach dem Angebot von 68 kL molekularen Wasserstoffs auf der Ceroxidoberfläche die für die Bixbyitphase erwartete (4×4) -Periodizität auftritt – diese geht mit einer Stöchiometrie von Ce_2O_3 einher – wurde die Stöchiometrie des reduzierten Ceroxids durch Absorptionsspektroskopie auf $\text{CeO}_{1.68}$ bestimmt. Folglich muss ein Sauerstoffkonzentrationsgradient innerhalb der Insel vorliegen.

Der Gradient der Sauerstoffkonzentration in den Ceroxidinseln kann in zukünftigen Experimenten ausgenutzt werden, um den Sauerstofftransport im Ceroxidgitter gezielt zu untersuchen. Dazu böten sich wieder *in situ* LEED- und μXAS -Studien an. Für diese müsste zunächst mittels Wasserstoff eine an der Oberfläche reduzierte Ceroxidinsel präpariert werden, welche nach Abpumpen des Wasserstoffs im UHV weiter beobachtet wird. Ist der Sauerstoff nicht an der Grenzfläche zum Ruthenium gebunden, so ist zu erwarten, dass der Sauerstoff im Gitter diffundiert und den Gradienten ausgleicht. Dieser Prozess müsste auch an der Oberfläche und damit im μLEED und LEEM beobachtbar sein. Der Vergleich mit spektroskopischen Messungen der Stöchiometrie der Ceroxidinsel, die durch die Dauer der Wasserstoffexposition auch noch variiert werden kann, dürfte dann neue Erkenntnisse über die Diffusion von Sauerstoff im Ceroxidgitter liefern.

Die Ceroxidinseln auf $\text{Ru}(0001)$ wurden in dieser Arbeit aufgrund ihrer Größe als Modell für einen Ceroxidfilm unter reduzierenden Bedingungen benutzt. Diesem Bild folgend könnten CeO_2 -Inseln durch Deposition von katalytisch aktiven Metallnanopartikeln, wie Rhodium oder Palladium, zu einem konventionellen Modellsystem mit einem sehr geordneten Ceroxidträger erweitert werden. Unterschiede in der Aktivität, z.B. in der Wasserstoffspaltung, können dann durch Vergleich mit den hier dargelegten Ergebnissen ermittelt werden. Diese können dann Aufschluss über den Einfluss der Nanopartikel geben.

Ausblick Vergleicht man das Wachstum von Ceroxid auf $\text{Cu}(111)$ und $\text{Ru}(0001)$ sowie von Terbiunoxid auf $\text{Cu}(111)$ miteinander, so zeigen sich einige Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede. Die Seltenerdoxide wachsen immer im Volmer-Weber-Wachstumsmodus und es treten neben der (111) -Orientierung der Seltenerdoxidinseln weitere Orientierungen wie (100) und (112) auf. Im Detail liegen aber unterschiedliche Gründe für das Wachstum dieser Phasen vor. So spielen thermodynamische Effekte, wie die Gitterfehlpassung, Verspannungen und mögliche Koinzidengitter, aber auch kinetische Effekte, wie der Sauerstoffpartialdruck, eine große Rolle. Wie diese Arbeit zeigt, kann durch geschicktes Ausnutzen des Zusammenspiels dieser Effekte die gezielte Synthese neuer Modellkatalysatorsysteme erzielt werden.

Die Koexistenz von unterschiedlich orientierten Seltenerdoxidphasen bietet für lokal auflösende Methoden wie (SPE)LEEM die Möglichkeit, Modellreaktionen an zwei un-

7 Zusammenfassung und Ausblick

terschiedlichen Modellsystemen *in situ* zu beobachten und miteinander unter denselben Bedingungen zu vergleichen. Diese Experimente sind insbesondere im Hinblick auf die unterschiedliche Selektivität und Aktivität der $\text{CeO}_2(100)$ - und $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche bei der Oxidation von Kohlenmonoxid bzw. der Hydrierung von Ethin interessant [2]. Es ist zu erwarten, dass mithilfe der vorgestellten neuen inversen Modellkatalysatoren ein tieferes Verständnis der Struktur-Aktivitätsbeziehung erzielt werden kann.

Darüber hinaus kann abschließend konstatiert werden, dass sich die Methode des I(V)-LEEM bewährt hat, um verschiedene Kristallphasen und Rekonstruktionen auch auf der Skala von einigen zehn 10 nm eindeutig zu identifizieren. Wie im Fall der durch Wasserstoff reduzierten Ceroxidinseln gezeigt, können somit lokal unterschiedliche Stöchiometrien nachgewiesen werden. Insbesondere für die Beobachtung von Modellreaktionen an Ceroxid eröffnen sich aufgrund der für alle Phasen vorhandenen I(V)-Kurven neue Möglichkeiten: So können durch dynamisches – d.h. zeit aufgelöstes – I(V)-LEEM die Veränderungen des Oxids während der Reaktion zeit- und orts aufgelöst bestimmt werden und damit dynamische Aspekte, wie beispielsweise die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Phasen, beobachtet werden. Wird dynamisches I(V)-LEEM noch mit Massenspektrometrie verknüpft, welches auf die Reaktionsprodukte sensitiv ist, sollte es möglich sein, in Zukunft besonders aktive oder selektive Kristallphasen zu identifizieren und damit bestehende Katalysatoren zu optimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Nolan, „Chapter 6 - Surface effects in the reactivity of ceria: A first principles perspective“, in *Catalysis by materials with well-defined structures*, hrsg. von Z. Wu, und S. H. Overbury, 1. Aufl. (Elsevier, Amsterdam, 2015), 10.1016/B978-0-12-801217-8.00006-2.
- [2] G. Vilé, S. Colussi, F. Krumeich, A. Trovarelli, und J. Pérez-Ramírez, „Opposite face sensitivity of CeO₂ in hydrogenation and oxidation catalysis.“, *Angewandte Chemie*, 12069 (2014) 10.1002/anie.201406637.
- [3] G. Vilé, B. Bridier, J. Wichert, und J. Pérez-Ramírez, „Ceria in hydrogenation catalysis: High selectivity in the conversion of alkynes to olefins.“, *Angewandte Chemie* **51**, 8620 (2012) 10.1002/anie.201203675.
- [4] R. Schlögl, und F. Schüth, „Transport und Speicherformen für Energie“, in *Die Zukunft der Energie*, hrsg. von P. Gruss, und F. Schüth, (Verlag C. H. Beck oHG, München, 2008).
- [5] G. Kim, „Ceria-promoted three-way catalysts for auto exhaust emission control“, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **21**, 267 (1982) 10.1021/i300006a014.
- [6] A. Trovarelli, Hrsg., *Catalysis by ceria and related materials* (Imperial College Press, London, 2002).
- [7] J. A. Rodríguez, und J. Hrbek, „Inverse oxide/metal catalysts: A versatile approach for activity tests and mechanistic studies“, *Surface Science* **604**, 241 (2010) 10.1016/j.susc.2009.11.038.
- [8] S. Higgins, „Regarding ruthenium“, *Nature Chemistry* **2**, 1100 (2010) 10.1038/nchem.917.
- [9] H. Over, „Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: From fundamental to applied research“, *Chemical Reviews* **112**, 3356 (2012) 10.1021/cr200247n.
- [10] D. R. Mullins, P. V. Radulovic, und S. H. Overbury, „Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111)“, *Surface Science* **429**, 186 (1999) 10.1016/S0039-6028(99)00369-6.
- [11] B. Kaemena, S. D. Senanayake, A. Meyer, J. T. Sadowski, J. Falta, und J. I. Flege, „Growth and morphology of ceria on Ruthenium(0001)“, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 221 (2013) 10.1021/jp3081782.

- [12] H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, und H. Yamaura, „Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water–gas shift reaction“, *Catalysis Today* **126**, 436 (2007) 10.1016/j.cattod.2007.06.020.
- [13] J. Graciani, K. Mudiyansele, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, J. F. Sanz, und J. A. Rodriguez, „Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂“, *Science* **345**, 546 (2014) 10.1126/science.1253057.
- [14] S. Y. Yao, W. Q. Xu, A. C. Johnston-Peck, F. Z. Zhao, Z. Y. Liu, S. Luo, S. D. Senanayake, A. Martinez-Arias, W. J. Liu, und J. A. Rodriguez, „Morphological effects of the nanostructured ceria support on the activity and stability of CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 17183 (2014) 10.1039/C4CP02276A.
- [15] R. L. Park, und H. H. Madden, „Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption“, *Surface Science* **11**, 188 (1968) 10.1016/0039-6028(68)90066-6.
- [16] H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solid materials*, 3. Aufl., Springer study edition (Springer, Berlin [u.a.], 1998).
- [17] J. B. Pendry, *Low energy electron diffraction: The theory and its application to determination of surface structure*, Techniques of Physics (Academic Press, London [u.a.], 1974).
- [18] H. Bethe, „Theory on the diffraction of electrons in crystals“, *Annalen der Physik* **87**, 55 (1928).
- [19] D. S. Boudreaux, und V. Heine, „Band structure treatment of low energy electron diffraction intensities“, *Surface Science* **8**, 426 (1967) 10.1016/0039-6028(67)90049-0.
- [20] G. Capart, „Band structure calculations of low energy electron diffraction at crystal surfaces“, *Surface Science* **13**, 361 (1969) 10.1016/0039-6028(69)90197-6.
- [21] J. B. Pendry, „The application of pseudopotentials to low-energy electron diffraction ii: calculation of the reflected intensities“, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **2**, 2273 (1969) 10.1088/0022-3719/2/12/310.
- [22] J. C. Slater, „Damped electron waves in crystals“, *Physical Review* **51**, 840 (1937) 10.1103/PhysRev.51.840.
- [23] J. I. Flege, und E. E. Krasovskii, „Intensity-voltage low-energy electron microscopy for functional materials characterization“, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **8**, 463 (2014) 10.1002/pssr.201409102.
- [24] J. I. Flege, W. X. Tang, und M. S. Altman, „Low-energy electron microscopy“, in *Characterization of materials*, hrsg. von E. N. Kaufmann, (John Wiley & Sons, Inc., 2012), 10.1002/0471266965.com157.

- [25] R. M. Tromp, J. B. Hannon, W. Wan, A. Berghaus, und O. Schaff, „A new aberration-corrected, energy-filtered LEEM/PEEM instrument II. Operation and results.“, *Ultramicroscopy* **127**, 25 (2013) 10.1016/j.ultramicro.2012.07.016.
- [26] D. C. Grinter, C.-M. Yim, C. L. Pang, B. Santos, T. O. Montes, A. Locatelli, und G. Thornton, „Oxidation state imaging of ceria island growth on Re(0001)“, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 16509 (2013) 10.1021/jp405887h.
- [27] W. Chung, und M. S. Altman, „Step contrast in low energy electron microscopy“, *Ultramicroscopy* **74**, 237 (1998) 10.1016/S0304-3991(98)00043-6.
- [28] I. K. H. Man, und M. S. Altman, „Low-energy electron microscopy of layer spacings and quantum electronic structure of ultrathin films“, *Surface and Interface Analysis* **37**, 235 (2005) 10.1002/sia.1972.
- [29] M. Henzler, und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner, Stuttgart, 1994).
- [30] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications* (Springer, Berlin [u.a.], 1995).
- [31] G. Ertl, und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2. Aufl. (VCH, Weinheim [u.a.], 1985).
- [32] H. Haken, *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 8. Aufl. (Springer, Berlin [u.a.], 2003).
- [33] A. Kotani, T. Jo, und J. Parlebas, „Many-body effects in core-level spectroscopy of rare-earth compounds“, *Advances in Physics* **37**, 37 (1988) 10.1080/00018738800101359.
- [34] D. R. Mullins, S. H. Overbury, und D. R. Huntley, „Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces“, *Surface Science* **409**, 307 (1998).
- [35] T. Skala, F. Sutara, M. Skoda, K. C. Prince, und V. Matolin, „Palladium interaction with CeO₂, Sn-Ce-O and Ga-Ce-O layers“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 10.1088/0953-8984/21/5/055005.
- [36] K. Kotani, und Y. Toyozawa, „Photoelectron spectra of core electrons in metals with an incomplete shell“, *Journal of the Physical Society of Japan* **37**, 912 (1974) 10.1143/JPSJ.37.912.
- [37] A. Kotani, H. Mizuta, T. Jo, und J. C. Parlebas, „Theory of core photoemission spectra in CeO₂“, *Solid State Communications* **53**, 805 (1985) 10.1016/0038-1098(85)90223-6.
- [38] B. Kaemena, „Adsorbat-modifiziertes Wachstum ultradünner Seltenerdoxid-Filme auf Silizium und komplementäre Studien von Ceroxid auf Ruthenium“, Dissertation (University of Bremen, 2013).
- [39] A. Allahgholi, J. I. Flege, S. Thieß, W. Drube, und J. Falta, „Oxidation-state analysis of ceria by x-ray photoelectron spectroscopy“, *ChemPhysChem* **16**, 1083 (2015) 10.1002/cphc.201402729.

- [40] J. E. Penner-Hahn, „X-ray absorption spectroscopy“, in *Els: citable reviews in life sciences* (John Wiley & Sons, Ltd., 2001), 10.1038/npg.els.0002984.
- [41] J. Falta, und T. Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung: Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen* (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010).
- [42] J. Als-Nielsen, und D. McMorrow, *Elements of modern x-ray physics* (John Wiley & Sons, New York [u.a.], 2001).
- [43] C. Dong, A. Augustsson, C. Chen, C. Chang, Y. Chen, und J.-H. Guo, „Electronic structure and valence state of CeAl₂ from x-ray absorption and emission spectroscopy“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **144-147**, 581 (2005) 10.1016/j.elspec.2005.01.177.
- [44] S. Alayoglu, K. An, G. Melaet, S. Chen, F. Bernardi, L. W. Wang, A. E. Lindeman, N. Musselwhite, J. Guo, Z. Liu, M. A. Marcus, und G. A. Somorjai, „Pt-mediated reversible reduction and expansion of CeO₂ in Pt nanoparticle/mesoporous CeO₂ catalyst: In situ x-ray spectroscopy and diffraction studies under redox (H₂ and O₂) atmospheres“, *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 26608 (2013) 10.1021/jp407280e.
- [45] T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, und V. Matolín, „Ordered Phases of reduced ceria as epitaxial films on Cu(111)“, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 357 (2013) 10.1021/jp409220p.
- [46] V. Matolín, I. Matolínová, L. Sedláček, K. C. Prince, und T. Skála, „A resonant photoemission applied to cerium oxide based nanocrystals.“, *Nanotechnology* **20**, 215706 (2009) 10.1088/0957-4484/20/21/215706.
- [47] M. Matsumoto, K. Soda, K. Ichikawa, S. Tanaka, Y. Taguchi, K. Jouda, O. Aita, Y. Tezuka, und S. Shin, „Resonant photoemission study of CeO₂“, *Physical Review B* **50**, 11340 (1994) 10.1103/PhysRevB.50.11340.
- [48] P. Zahl, T. Wagner, R. Möller, und A. Klust, „Open source scanning probe microscopy control software package GXSM“, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **28**, C4E39 (2010) 10.1116/1.3374719.
- [49] *Nanospectroscopy Beamline at Elettra Sincrotrone*, <http://www.elettra.eu/lightsources/elettra/elettra-beamlines/nanospectroscopy/beamline-description.html>, Elettra-Sincrotrone Trieste S.C.p.A., Hrsg., Letzter Aufruf: 20.12.2015.
- [50] A. Locatelli, T. O. Menteş, M. Á. Niño, und E. Bauer, „Image blur and energy broadening effects in XPEEM.“, *Ultramicroscopy* **111**, 1447 (2011) 10.1016/j.ultramicro.2010.12.020.
- [51] A. Locatelli, L. Aballe, T. O. Menteş, M. Kiskinova, und E. Bauer, „Photoemission electron microscopy with chemical sensitivity: SPELEEM methods and applications“, *Surface and Interface Analysis* **38**, 1554 (2006) 10.1002/sia.2424.

- [52] P. W. Tasker, „The stability of ionic crystal surfaces“, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12**, 4977 (1979) 10.1088/0022-3719/12/22/036.
- [53] C. Noguera, „Polar oxide surfaces“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, R367 (2000) 10.1088/0953-8984/12/31/201.
- [54] Y. Pan, N. Nilius, C. Stiehler, H.-J. Freund, J. Goniakowski, und C. Noguera, „Ce-ria nanocrystals exposing wide (100) facets: structure and polarity compensation“, *Advanced Materials Interfaces* **1**, 1400404 (2014) 10.1002/admi.201400404.
- [55] J. M. Vohs, „Site requirements for the adsorption and reaction of oxygenates on metal oxide surfaces“, *Chemical Reviews* **113**, 4136 (2013) 10.1021/cr300328u.
- [56] M. V. Ganduglia-Pirovano, „The non-innocent role of cerium oxide in heterogeneous catalysis: A theoretical perspective“, *Catalysis Today* (2015) 10.1016/j.cattod.2015.01.049.
- [57] E. A. Kümmerle, und G. Heger, „The structures of c - $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$, Ce_7O_{12} , and $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ “, *Journal of Solid State Chemistry* **147**, 485 (1999) 10.1006/jssc.1999.8403.
- [58] H. Bärnighausen, und G. Schiller, „The crystal structure of A - Ce_2O_3 “, *Journal of the Less Common Metals* **110**, 385 (1985) 10.1016/0022-5088(85)90347-9.
- [59] J. Da Silva, „Stability of the Ce_2O_3 phases: A DFT+U investigation“, *Physical Review B* **76**, 193108 (2007) 10.1103/PhysRevB.76.193108.
- [60] J. C. Conesa, „Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide“, *Surface Science* **339**, 337 (1995) 10.1016/0039-6028(95)00595-1.
- [61] M. Nolan, S. Grigoleit, D. C. Sayle, S. C. Parker, und G. W. Watson, „Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria“, *Surface Science* **576**, 217 (2005) 10.1016/j.susc.2004.12.016.
- [62] Y. Jiang, J. B. Adams, und M. van Schilfgaarde, „Density-functional calculation of CeO_2 surfaces and prediction of effects of oxygen partial pressure and temperature on stabilities.“, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 64701 (2005) 10.1063/1.1949189.
- [63] M. Fronzi, A. Soon, B. Delley, E. Traversa, und C. Stampfl, „Stability and morphology of cerium oxide surfaces in an oxidizing environment: A first-principles investigation“, *Journal of Chemical Physics* **131** (2009) 10.1063/1.3191784.
- [64] M. Branda, R. M. Ferullo, M. Causá, und F. Illas, „Relative stabilities of low index and stepped CeO_2 surfaces from hybrid and GGA + U implementations of density functional theory“, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 3716 (2011) 10.1021/jp111427j.
- [65] H. H. Pieper, C. Derks, M. H. Zoellner, R. Olbrich, L. Tröger, T. Schroeder, M. Neumann, und M. Reichling, „Morphology and nanostructure of $\text{CeO}_2(111)$ surfaces of single crystals and $\text{Si}(111)$ supported ceria films“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 15361 (2012) 10.1039/c2cp42733h.

- [66] J. Kullgren, M. J. Wolf, C. W. M. Castleton, P. Mitev, W. J. Briels, und K. Hermansson, „Oxygen vacancies versus fluorine at CeO₂(111): A case of mistaken identity?“, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 156102 (2014) 10.1103/PhysRevLett.112.156102.
- [67] V. F. Solovyov, T. Ozaki, A. Atrei, L. Wu, A. Al-Mahboob, J. T. Sadowski, X. Tong, D. Nykypanchuk, und Q. Li, „Highly efficient solid state catalysis by reconstructed (001) ceria surface“, *Scientific Reports* **4**, 4627 (2014) 10.1038/srep04627.
- [68] J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, und H.-J. Freund, „Morphology and defect structure of the CeO₂(111) films grown on Ru(0001) as studied by scanning tunneling microscopy“, *Surface Science* **600**, 5004 (2006) 10.1016/j.susc.2006.08.023.
- [69] S. Eck, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M. G. Ramsey, und F. P. Netzer, „Growth and thermal properties of ultrathin cerium oxide layers on Rh(111)“, *Surface Science* **520**, 173 (2002) 10.1016/S0039-6028(02)02272-0.
- [70] C. Hardacre, G. M. Roe, und R. M. Lambert, „Structure, composition and thermal properties of cerium oxide films on platinum {111}“, *Surface Science* **326**, 1 (1995) 10.1016/0039-6028(94)00783-7.
- [71] K.-D. Schierbaum, „Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS“, *Surface Science* **399**, 29 (1998) 10.1016/S0039-6028(97)00808-X.
- [72] P. Luches, F. Pagliuca, und S. Valeri, „Morphology, stoichiometry, and interface structure of CeO₂ ultrathin films on Pt(111)“, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 10718 (2011) 10.1021/jp201139y.
- [73] S. Ma, J. A. Rodriguez, und J. Hrbek, „STM study of the growth of cerium oxide nanoparticles on Au(111)“, *Surface Science* **602**, 3272 (2008) 10.1016/j.susc.2008.08.021.
- [74] V. Matolín, J. Libra, I. Matolínová, V. Nehasil, L. Sedláček, und F. Šutara, „Growth of ultra-thin cerium oxide layers on Cu(111)“, *Applied Surface Science* **254**, 153 (2007) 10.1016/j.apsusc.2007.07.010.
- [75] F. Yang, Y. Choi, S. Agnoli, P. Liu, D. Stacchiola, J. Hrbek, und J. A. Rodriguez, „CeO₂ ↔ CuO_x Interactions and the Controlled Assembly of CeO₂(111) and CeO₂(100) Nanoparticles on an Oxidized Cu(111) Substrate“, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 23062 (2011) 10.1021/jp2082837.
- [76] L. Szabová, O. Stetsovych, F. Dvořák, M. Farnesi Camellone, S. Fabris, J. Mysliveček, und V. Matolín, „Distinct physicochemical properties of the first ceria monolayer on Cu(111)“, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6677 (2012) 10.1021/jp211955v.

- [77] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, und O. Touret, „Reduction of CeO₂ by hydrogen. Magnetic susceptibility and Fourier-transform infrared, ultraviolet and x-ray photoelectron spectroscopy measurements“, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **87**, 1601 (1991) 10.1039/ft9918701601.
- [78] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, und O. Touret, „Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen“, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**, 773 (1994) 10.1039/ft9949000773.
- [79] M. Boaro, M. Vicario, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, und A. Trovarelli, „The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: Characterization of ceria-based, model three-way catalysts“, *Catalysis Today* **77**, 407 (2003) 10.1016/S0920-5861(02)00383-8.
- [80] D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, und R. Pérez, „Hydrogen activation, diffusion, and clustering on CeO₂(111): A DFT+U study“, *The Journal of chemical physics* **141**, 014703 (2014) 10.1063/1.4885546.
- [81] M. García-Melchor, und N. López, „Homolytic Products from Heterolytic Paths in H₂ Dissociation on Metal Oxides: The Example of CeO₂“, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 10921 (2014) 10.1021/jp502309r.
- [82] D. R. Mullins, „The surface chemistry of cerium oxide“, *Surface Science Reports* **70**, 42 (2015) 10.1016/j.surfrep.2014.12.001.
- [83] J. I. Flege, B. Kaemena, A. Meyer, J. Falta, S. D. Senanayake, J. T. Sadowski, R. D. Eithiraj, und E. E. Krasovskii, „Origin of chemical contrast in low-energy electron reflectivity of correlated multivalent oxides: The case of ceria“, *Physical Review B* **88**, 235428 (2013) 10.1103/PhysRevB.88.235428.
- [84] H. Wilkens, O. Schuckmann, R. Oelke, S. Gevers, M. Reichling, A. Schaefer, M. Bäumer, M. H. Zoellner, G. Niu, T. Schroeder, und J. Wollschläger, „Structural transitions of epitaxial ceria films on Si(111)“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 18589 (2013) 10.1039/c3cp52688g.
- [85] V. Stetsovych, F. Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnits, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, und V. Matolín, „Epitaxial cubic Ce₂O₃ films via Ce–CeO₂ interfacial reaction“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 866 (2013) 10.1021/jz400187j.
- [86] S. Torbrügge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita, und Ó. Custance, „Evidence of subsurface oxygen vacancy ordering on reduced CeO₂(111)“, *Physical Review Letters* **99**, 056101 (2007) 10.1103/PhysRevLett.99.056101.
- [87] N. C. Baenziger, H. A. Eick, H. S. Schuldt, und L. Eyring, „Terbium oxides. III. X-ray diffraction studies of several stable phases“, *Journal of the American Chemical Society* **83**, 2219 (1961) 10.1021/ja01471a001.

- [88] W. Pies, und A. Weiss, *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 7b1, b635, II.1.1 Simple oxides*, hrsg. von K.-H. Hellwege, und A. M. Hellwege, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1975), 10.1007/10201470_14.
- [89] J. Zhang, R. B. Von Dreele, und L. Eyring, „The structures of Tb_7O_{12} and $Tb_{11}O_{20}$ “, *Journal of Solid State Chemistry* **104**, 21 (1993) 10.1006/jssc.1993.1138.
- [90] F. Ahmadpour, und Y. Mozharivskyj, „Structure of new metastable cubic TbO_{2-x} “, *Journal of Alloys and Compounds* **452**, 254 (2008) 10.1016/j.jallcom.2006.11.018.
- [91] M. E. Straumanis, und L. S. Yu, „Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu–In α phase“, *Acta Crystallographica Section A* **25**, 676 (1969) 10.1107/S0567739469001549.
- [92] A. Kirfel, und K. Eichhorn, „Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al_2O_3 and Cu_2O “, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **46**, 271 (1990) 10.1107/S0108767389012596.
- [93] S. Åsbrink, und L.-J. Norrby, „A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional E.s.d.’s“, *Acta Crystallographica Section B* **26**, 8 (1970) 10.1107/S0567740870001838.
- [94] O’Keeffe, M. and Bovin, J.-O., „The crystal structure of paramelaconite, Cu_4O_3 “, *American Mineralogist* **63**, 180 (1978).
- [95] A. Spitzer, und H. Lüth, „The adsorption of oxygen on copper surfaces“, *Surface Science* **118**, 136 (1982) 10.1016/0039-6028(82)90019-X.
- [96] R. Judd, P. Hollins, und J. Pritchard, „The interaction of oxygen with Cu(111): Adsorption, incorporation and reconstruction“, *Surface Science* **171**, 643 (1986) 10.1016/0039-6028(86)91065-4.
- [97] G. Ertl, „Untersuchung von Oberflächenreaktionen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED)“, *Surface Science* **6**, 208 (1967) 10.1016/0039-6028(67)90005-2.
- [98] T. Matsumoto, R. Bennett, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, und M. Bowker, „Scanning tunneling microscopy studies of oxygen adsorption on Cu(111)“, *Surface Science* **471**, 225 (2001) 10.1016/S0039-6028(00)00918-3.
- [99] F. Wiame, V. Maurice, und P. Marcus, „Initial stages of oxidation of Cu(111)“, *Surface Science* **601**, 1193 (2007) 10.1016/j.susc.2006.12.028.
- [100] F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lægsgaard, und I. Stensgaard, „Oxidation of Cu(111): Two new oxygen induced reconstructions“, *Surface Science* **259**, L774 (1991) 10.1016/0039-6028(91)90550-C.
- [101] F. Yang, Y. Choi, P. Liu, D. Stacchiola, J. Hrbek, und J. A. Rodriguez, „Identification of 5-7 defects in a copper oxide surface“, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 11474 (2011) 10.1021/ja204652v.

- [102] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, und C. Stampfl, „Oxygen adsorption and stability of surface oxides on Cu(111): A first-principles investigation“, *Physical Review B* **73**, 165424 (2006) 10.1103/PhysRevB.73.165424.
- [103] A. Siokou, und R. M. Nix, „Interaction of methanol with well-defined ceria surfaces: reflection/absorption infrared spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed desorption study“, *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6984 (1999) 10.1021/jp991127h.
- [104] X. Wang, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J. Y. Kim, und J. A. Rodriguez, „Time-resolved studies for the mechanism of reduction of copper oxides with carbon monoxide: complex behavior of lattice oxygen and the formation of suboxides“, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 13667 (2004) 10.1021/jp040366o.
- [105] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, u. a., „Binary copper oxide semiconductors: from materials towards devices“, *physica status solidi (b)* **249**, 1487 (2012) 10.1002/pssb.201248128.
- [106] F. Dvořák, O. Stetsovych, M. Steger, E. Cherradi, I. Matolínová, N. Tsud, M. Škoda, T. Skála, J. Mysliveček, und V. Matolín, „Adjusting morphology and surface reduction of CeO₂(111) thin films on Cu(111)“, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 7496 (2011) 10.1021/jp1121646.
- [107] K. Mašek, J. Beran, und V. Matolín, „RHEED study of the growth of cerium oxide on Cu(111)“, *Applied Surface Science* **259**, 34 (2012) 10.1016/j.apsusc.2012.06.014.
- [108] O. Stetsovych, J. Beran, F. Dvořák, K. Mašek, J. Mysliveček, und V. Matolín, „Polarity driven morphology of CeO₂(100) islands on Cu(111)“, *Applied Surface Science* **285**, 766 (2013) 10.1016/j.apsusc.2013.08.124.
- [109] W. Cartas, R. Rai, A. Sathe, A. Schaefer, und J. F. Weaver, „Oxidation of a Tb₂O₃(111) thin film on Pt(111) by gas-phase oxygen atoms“, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 20916 (2014) 10.1021/jp505310y.
- [110] V. A. Finkel, G. P. Kovtun, und M. I. Palatnik, „X-ray-diffraction study of thermal-expansion of ruthenium, osmium and rhenium at 77-300°K“, *Physics of Metals and Metallography – USSR* **32**, 231 (1971).
- [111] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held, und D. Menzel, „Adsorbate induced reconstruction by strong chemisorption: Ru(001)p(2×2)-O“, *Surface Science* **222**, 451 (1989) 10.1016/0039-6028(89)90371-3.
- [112] E. Madey, H. Engelhardt, und D. Menzel, „Adsorption of oxygen and oxidation of CO on the Ruthenium (001) surface“, *Surface Science* **48**, 304 (1975) 10.1016/0039-6028(75)90409-4.

Literaturverzeichnis

- [113] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, und D. Menzel, „Surface core-level shifts of clean and oxygen-covered Ru(0001)“, *Physical Review B* **63**, 205419 (2001) 10.1103/PhysRevB.63.205419.
- [114] M. H. Koch, P. Jakob, und D. Menzel, „The influence of steps on the water-formation reaction on Ru(001)“, *Surface Science* **367**, 293 (1996) 10.1016/S0039-6028(96)00811-4.
- [115] T. Hasegawa, S. M. F. Shahed, Y. Sainoo, A. Beniya, N. Isomura, Y. Watanabe, und T. Komeda, „Epitaxial growth of CeO₂(111) film on Ru(0001): Scanning tunneling microscopy (STM) and x-ray photoemission spectroscopy (XPS) study“, *The Journal of Chemical Physics* **140**, 044711 (2014) 10.1063/1.4849595.
- [116] M. Horn-von Hoegen, „Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction – Part II“, *Zeitschrift für Kristallographie* **214**, 684 (1999).
- [117] J. I. Flege, B. Herd, J. Goritzka, H. Over, E. E. Krasovskii, und J. Falta, „Nanoscale origin of mesoscale roughening: Real-time tracking and identification of three distinct ruthenium oxide phases in ruthenium oxidation“, *ACS Nano* **9**, 8468 (2015) 10.1021/acsnano.5b03393.

Publikationsliste

Diese kumulative Dissertation basiert auf folgenden Veröffentlichungen:

- [V1] J. Höcker, T. Duchoň, K. Veltruská, V. Matolín, J. Falta, S. D. Senanayake, und J. I. Flege, „Controlling heteroepitaxy by oxygen chemical potential: exclusive growth of (100) oriented ceria nanostructures on Cu(111)“, *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 4895 (2016) 10.1021/acs.jpcc.5b11066.
- [V2] J. Höcker, W. Cartas, A. Schaefer, M. Bäumer, J. F. Weaver, J. Falta, und J. I. Flege, „Growth, structure, and stability of the high-index $\text{TbO}_x(112)$ surface on Cu(111)“, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 14175 (2015) 10.1021/acs.jpcc.5b02463.
- [V3] J. Höcker, T. O. Mentesh, A. Sala, A. Locatelli, T. Schmidt, J. Falta, S. D. Senanayake, und J. I. Flege, „Unraveling the dynamic nanoscale reducibility ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) of CeO_x -Ru in hydrogen activation“, *Advanced Materials Interfaces* **2**, n/a (2015) 10.1002/admi.201500314.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden wesentliche Beiträge zu folgenden Publikationen geleistet:

- [V4] E. E. Krasovskii, J. Höcker, J. Falta, und J. I. Flege, „Surface resonances in electron reflection from overlayers“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 035501 (2015) 10.1088/0953-8984/27/3/035501.
- [V5] J. I. Flege, B. Kaemena, S. D. Senanayake, J. Höcker, J. T. Sadowski, und J. Falta, „Growth mode and oxidation state analysis of individual cerium oxide islands on Ru(0001)“, *Ultramicroscopy* **130**, 87 (2013) 10.1016/j.ultramicro.2013.04.007.

Weitere Publikation (nicht im Zusammenhang mit der Dissertation):

- [P1] J. I. Flege, B. Kaemena, J. Höcker, F. Bertram, J. Wollschläger, T. Schmidt, und J. Falta, „Ultrathin, epitaxial cerium dioxide on silicon“, *Applied Physics Letters* **104**, 131604 (2014) 10.1063/1.4870585.

Publikationsliste

Konferenzbeiträge:

- International Workshop on LEED and Related Techniques (2015, Hannover): *Growth, Structure, and Stability of the High-Index $TbO_x(112)$ Surface on $Cu(111)$ (Poster)*, Jan Höcker, W. Cartas, A. Schaefer, J. F. Weaver, J. Falta und J. I. Flege.
- Low Energy Electron and Photoelectron Microscopy Workshop (LEEM-PEEM) 9 (2014, Berlin): *In-situ Reduction of $CeO_2/Ru(0001)$ (Poster)*, J. Höcker, A. Locatelli, T. O. Menteş, A. Sala, Th. Schmidt, J. Falta und J. I. Flege.
- 9th International Workshop on Oxide Surfaces (2014, Tahoe City, California): *Observing the Real Time Growth and Reactivity of the Inverse Model Catalyst Ceria on $Rh(111)$ – A LEEM / PEEM Investigation (Vortrag)*, J. Höcker, S. D. Senanayake, J. T. Sadowski, J. Falta und J. I. Flege.
- Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2013, Regensburg): *Characterization of Thin Cerium Oxide Films on $Cl/Si(111)$ Studied by GIXRD and XPS (Vortrag)*, J. Höcker, B. Kaemena, F. Bertram, J. I. Flege und J. Falta.
- Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (2010, Regensburg): *Characterization of $Si(112)$ and $In/Si(112)$ Studied by SPA-LEED (Vortrag)*, J. Höcker, M. Speckmann, T. Schmidt und J. Falta.

Dank an...

Zum Schluss möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitragen haben:

Bei Prof. Dr. Jens Falta bedanke ich mich für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, für seine stete Hilfsbereitschaft sowie für die Finanzierung verschiedener Messreisen nach New York oder Triest und für die Teilnahme am LEEM/PEEM-Workshop in Berlin sowie an der IWOX am Lake Tahoe (Californien).

Prof. Dr. Joachim Wollschläger sei für die Erstellung des zweiten Gutachtens gedankt.

Bei PD Dr. Jan Ingo Flege möchte ich mich ganz besonders bedanken. Ohne seinen Einsatz und die intensive Betreuung sowie das Korrekturlesen wäre diese Arbeit um viele Facetten ärmer und um einige Fehler reicher geblieben. Auch die gemeinsamen Messreisen in die USA und nach Italien werden mir in Erinnerung bleiben. Die Zusammenarbeit hat mir immer viel Freude bereitet.

PD Dr. Thomas Schmidt sei gedankt für die Orientierungshilfen im reziproken Raum.

Bei Torben Rohbeck möchte ich mich für die vielen „Cer-Pillen“ bedanken, die im Laufe dieser Arbeit verschlissen wurden, sowie für die Unterstützung an den Apparaturen. Auch für die ein oder andere Keksspende und die netten Kaffeepausen sei dir hier nochmals gedankt

Bei Marc Sauerbrey bedanke ich mich für die Zusammenarbeit am LEEM, den Spaß im Büro (und manchmal auch danach) und seine Hilfsbereitschaft.

Vielen Dank an Susanne Müller-Schröter dafür, dass sie viele Verwaltungsaufgaben über- und abgenommen hat und immer ansprechbar war.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Falta, insbesondere bei Dr. Jon-Olaf Krisponeit, Dr. Björn Kaemena, Inga Heidmann und Moritz Ewert für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ein extra Dank geht an Moritz für die Kaffeemaschine!

There are also a few people from abroad who contributed to this thesis. First of all I would like to thank Dr. Sanjaya Senanayake for inviting me to join the Reactivity and Structure Group at the Brookhaven National Lab and for his engagement in the scientific work. Thanks also to Dr. Jurek Sadowski for the AFM measurements and for some „dirty“ LEEM tricks. 😊

Thanks to Prof. Jason Weaver, Dr. Andreas Schaefer and William Cartas for their engagement in the terbia project.

I would also like to thank Tomáš Duchoň for his commitment in the ceria on copper project and all the fruitful discussions about ceria and science during his stay in Bremen – Děkuji!

Publikationsliste

Mille grazie per il vostro aiuto, Dr. Andrea Locatelli, Dr. T. Onur Mentş e Dr. Alessandro Sala!

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern dafür danken, dass sie mich auf dem Weg zu diesem Etappenziel stets mit ihrem Interesse und ihrer Unterstützung begleitet haben.

Ein besonders herzlicher Dank gilt Annika. Ihr unermüdlicher Einsatz als Lektorin hat diese Arbeit um noch mehr Fehler ärmer gemacht. Darüber hinaus möchte ich mich für deine gesamte Unterstützung, insbesondere in den anstrengenden Zeiten, bedanken.