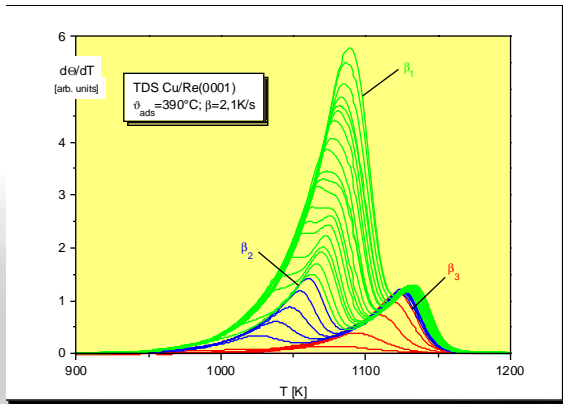
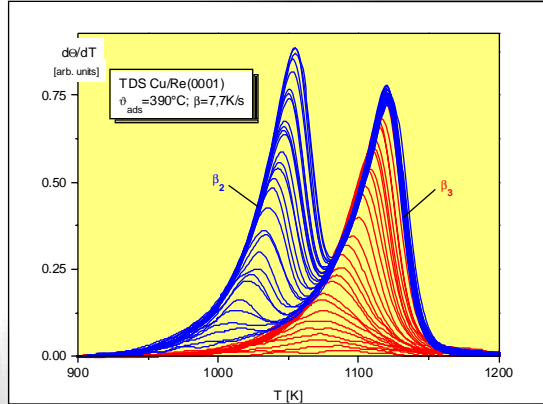


Thermodesorptions-Messungen am System Cu/Re(0001)



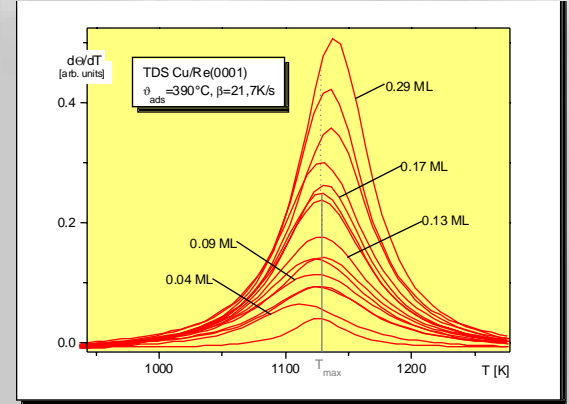
Es sind drei Desorptionszustände zu erkennen, β_1 - β_3 . Interessant ist die gemeinsame Flankenbildung. Der β_2 - und β_3 -Zustand haben den gleichen Flächeninhalt und können einzelnen Lagen zugeordnet werden. Der β_1 -Zustand beinhaltet mehrere Lagen-äquivalente und zeigt ein Wachstum von Kristalliten an.



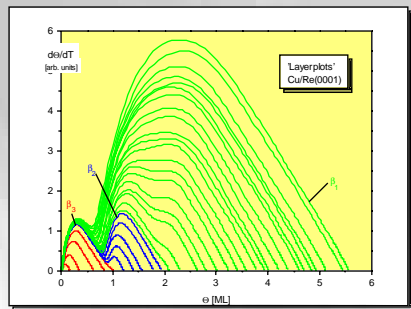
Die Polanyi-Wigner-Gleichung beschreibt die Desorptionsrate in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad und der Temperatur:

$$R = -d\theta/dT = \nu\theta^n \exp(-\Delta E_{des}/k_B T)$$

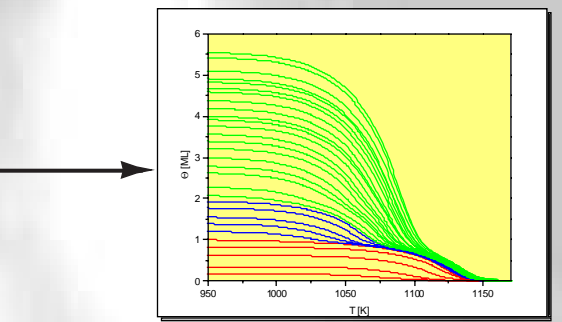
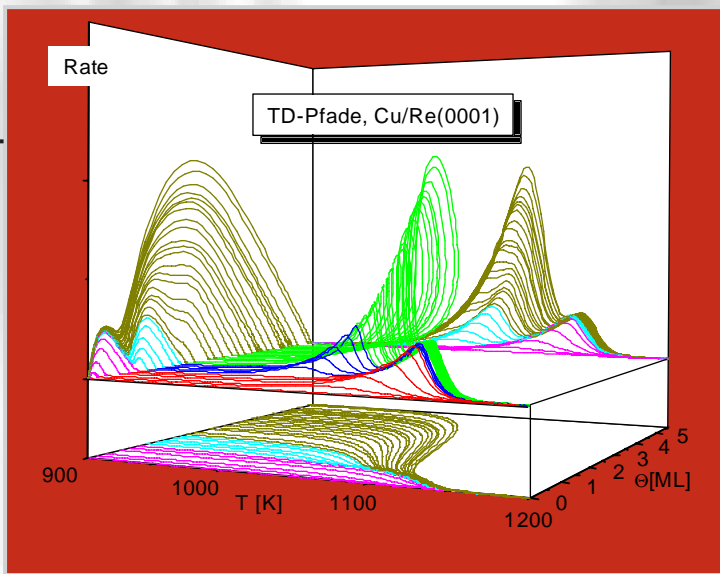
Die durch Integration der Rate gewonnenen Bedeckungsgradwerte erweitern das TD-Wertepaar (Temperatur, Rate) zu einem Tripel. Die dreidimensionale Darstellung dieses Tripels ergibt die TD-Pfade auf der TD-Fläche.



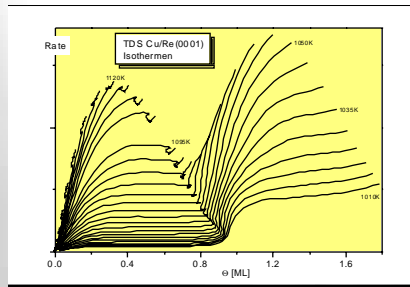
Die gemeinsame Flankenbildung, ein Indiz für eine Desorption nullter Ordnung, trifft nicht auf den Bereich bis 0,15ML zu. Hier liegen die Desorptionsmaxima übereinander, was für eine Desorption erster Ordnung spricht. Auch im β_2 -Zustand kommt es zu einem Wechsel der Desorptionsordnung.



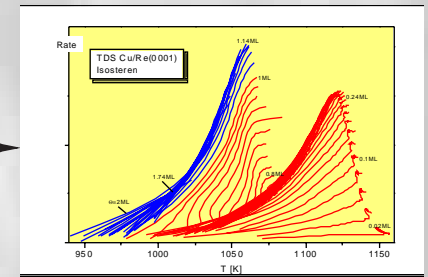
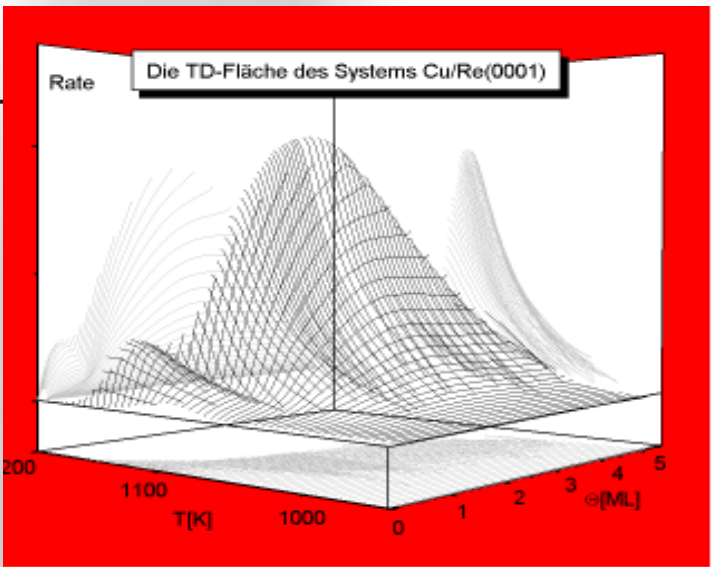
Als Projektion der TD-Pfade in die Desorptionsrateebene (θ ; R) ergeben sich 'Layerplots' als ein kinetischer Aspekt des Systems. Die Desorption vollzieht sich hier von rechts nach links. In einem weiten anfänglichen Bereich zeigen alle Spektren mittlerer bis großer Lagenbedeckung einen konstanten Anstieg als Zeichen einer Desorption nullter Ordnung. In der anderen Desorptionsrateebene (T; R) befinden sich die ursprünglichen TD-Spektren.



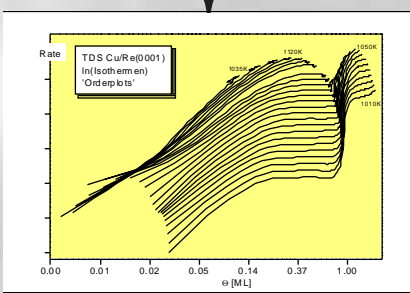
Als Projektionen der TD-Pfade in die Zustandsebene (θ ; T) ergibt sich als direkte Darstellung der integrierten TD-Spektren die momentane Substratbedeckung während der Desorption. In dieser Ebene kommt der thermodynamische Aspekt des Systems zum Ausdruck. (So können z.B. in dieser Ebene Phasengrenzen dargestellt werden. Auch können aus dieser Darstellung Aussagen über die Wechselwirkungen unterschiedlicher Adsorbatschichten getroffen werden.)



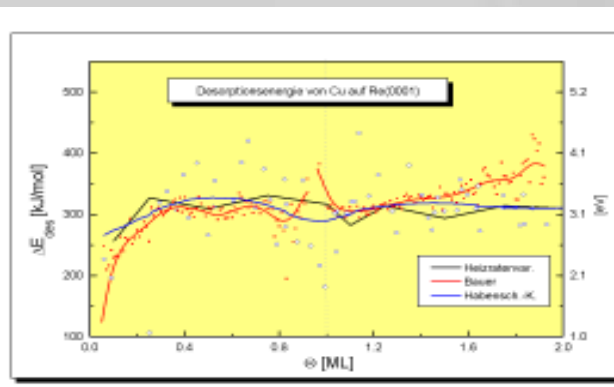
Durch Parametrisierung der Temperatur in der Polanyi-Wigner-Gleichung erhält man Kurven für die isotherme Desorption. Bemerkenswert ist der horizontale Verlauf in großen Gebieten einzelner Zustände. Diese kennzeichnen die in T-Richtung geraden Gebiete der Desorptionsfläche, da sie die Projektion der TD-Fläche in die Desorptionsrateebene (θ ; R) sind.



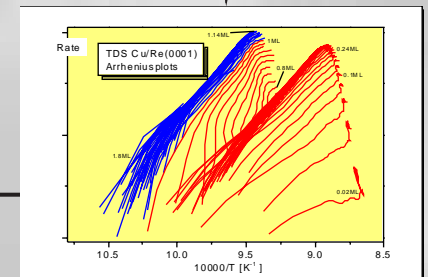
Die zweite Projektionsmöglichkeit der TD-Fläche in die Rateenebenen, die in die (T; R)-Ebene, ist die Formulierung von Desorptionsisothermen. Hier wurde der Bedeckungsgrad in der Polanyi-Wigner-Gleichung parametrisiert. Der Verlauf in gemeinsamen Anstiegsflanken für Isothermen zwischen 0,26 und 0,72 bzw. 1,04 und 2,00 Monolagen ist der Desorptionsordnung $n=0$ zuzuschreiben.



Eine interessante Anwendung der Formulierung von Isothermen ist deren doppelt-logarithmische Darstellung, die 'Orderplots'. Der Anstieg dieser Graphen ist direkt mit der Desorptionsordnung zu identifizieren. Für die einzelnen Lagen ergeben sich Steigungen von $n=0$. Diese horizontalen Verläufe sind bei den Lagenübergängen 1/2, 2/3-multi durch Sprünge von einander getrennt. Im Bereich $\theta < 0,15$ ML ist der Anstieg $n=1$. Es läßt sich schlußfolgern, daß sich in den ersten beiden Lagen Phasengleichgewichte ausbilden. Eine weitere Erhöhung des Bedeckungsgrades führt zum Aufwachsen von Kristalliten.^{2,4}



Die Desorptionsenergie steigt im Bereich bis 0,25ML von etwa 200kJ/mol auf 310kJ/mol an und bleibt konstant auf diesem Wert bis etwa 0,75ML. Bis zur Auffüllung der Monolage kommt es zu starken Schwankungen. Sowohl für den Bereich der zweiten (man könnte hier evtl. ein leichtes Ansteigen registrieren), als auch den der Multilagen liegt die Desorptionsenergie bei 305kJ/mol.⁴



Stellt man die Temperaturachse der Rateenebene reziprok und Desorptionsratenachse logarithmisch dar, so erhält man eine oft benutzte Anwendung der Desorptionsisothermen, die 'Arrheniusplots'. Aus den Anstiegen dieser Plots kann die Desorptionsenergie entnommen werden. In den Bereichen der gemeinsamen Anstiegsflanken ist die Energie annähernd konstant. Für $\theta < 0,24$ ML sollte sich ein ansteigender Verlauf der Desorptionsenergie ergeben. Dies resultiert aus einem 2D-Phasenübergang in einer Adsorbatschicht mit attraktiven Wechselwirkungen.² Für $0,74$ ML $< \theta < 1,00$ ML kommt es zu starken Änderungen im Verlauf der Energie, bedingt durch Bereiche unterschiedlichen Anstieges. Diese resultieren aus einem 2D-Phasenübergang und aus Fehlansparungen der Substrat- und Adsorbattgitter mit unterschiedlichen Gitterkonstanten.

Literatur:

1 Schlichting, H., Menzel, D., Surf. Sci., **272** (1992) 27
 2 Wagner, R. *, Schlatterbeck, D., Christmann, K., „Phase Transitions in the Systems Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001)“, in Vorbereitung
 3 Payne, S. H., Kreuzer, H. J., Surf. Sci., **338** (1995) 261
 4 Wagner, R. *, Schlatterbeck, D., Christmann, K., „Thermal Desorption of Copper from the Re(0001)-Surface“, in Vorbereitung