



Phasenübergänge des Systems Cu/Re(0001)

Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) ist eine äußerst leistungsfähige Methode, um kinetische und thermodynamische Prozesse in Adsorbatsystemen zu untersuchen...

Die TD-Spektren zeigen für jeden Zustand (beta_1 und beta_2) eine gemeinsame Niedertemperatur-Anstiegsflanke. Ausnahmen bilden lediglich die Spektren zu sehr kleinen Lagerbedeckungen theta_ml...

Besonders gut lassen sich die Verhältnisse durch 'Orderplots' verdeutlichen, die eine doppeltlogarithmische Darstellung der Desorptionsrate in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad sind...

Der experimentell beobachtete Anstieg der Desorptionsenergie (ermittelt u.a. durch Verfahren nach Bauer, Habenschaden/Küppers) zu Beginn und Ende der ersten Lage wäre mit einer Desorption aus einem Einphasengebiet erklärbar...

Laut Nagai ist der Verlauf der TD-Spektren in einer gemeinsamen Anstiegsflanke ein Zeichen einer Desorption nullter Ordnung. Die Punkte, an denen die Spektren die Flanke verlassen, kennzeichnen einen Wechsel der Desorptionsordnung...

Das Modell des 2D-Gases

Adsorptionssysteme mit einer glatten Oberfläche (wie die Re(0001)-Oberfläche) können besonders gut mit Hilfe des Modells des 2D-Gases beschrieben werden...

Die Re-Oberfläche mit ihrer genau definierten Anzahl von Adsorptionsplätzen N ist mit einer bestimmten Anzahl (theta*N) von Cu-Adsorbattellen bedeckt...

Unsere Vorstellungen basieren darauf, daß sich die Teilchen nur innerhalb einer Monolage befinden. Damit kann man ihre Konzentration durch die Bedeckung dieser Monolage theta_ml = N_s/N ausdrücken...

Bei kleinen Bedeckungsgraden sind sämtliche Teilchen auf der Oberfläche delokalisiert. Sie bilden gewissermaßen eine zweidimensionale Gasphase, deren Dichte mit steigendem Bedeckungsgrad stetig zunimmt...

Durch den steigenden Anteil der Kondensat-Phase wird der dem 2D-Gas zur Verfügung stehende Raum kleiner, weshalb sich auch bei konstanter Gasdichte der Flächenanteil dieser Spezies verringert...

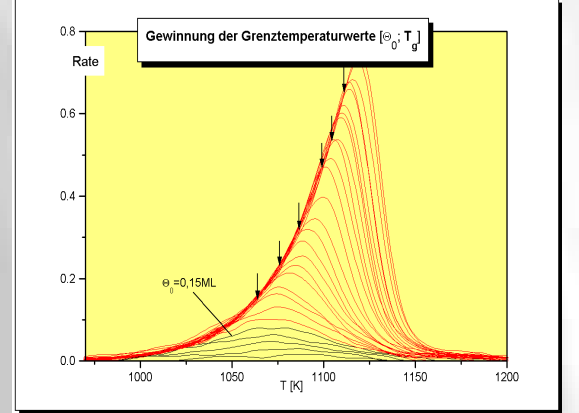
Kinetik der Desorption

Mittels Thermodesorptionsspektroskopie wird der Vorgang der thermisch induzierten Desorption betrachtet. Vor der Desorption ist der Bedeckungsgrad gleich der Anfangsbedeckung theta_0...

Die Desorption soll nach unserem 2D-Gas-Modell nur aus der 2D-Gasphase mit einer Rate r_g möglich sein. Sind sowohl 2D-Gasteilchen als auch 2D-Kondensatteilchen vorhanden, gehen diese zunächst mit der Rate r_g (cond. 2D-Gas) in die 2D-Gasphase über...

Dieser Übergang ins 2D-Gas ist so schnell, daß ein 'Quasigleichgewicht' zwischen den beiden Phasen besteht (r_g >> r_2). Solange die kondensierte Phase vorhanden ist, werden durch das o.a. vorgelagerte Gleichgewicht 2D-Gasteilchen sofort nachgebildet...

Wir können die Kinetik der Vorgänge also über ein Schema approximieren, das die Desorption als eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht beschreibt.



Diese Wertepaare werden in die Zustandsebene, in der die Desorptionspfade des Systems eingezeichnet sind, eingetragen. Die so erhaltenen Punkte kennzeichnen die Phasengrenze...

Bragg-Williams-Näherung

Als ein wegen seiner Einfachheit gut zu überschauendes mathematisches Modell hat sich die Bragg-Williams-Näherung (BWA) bewährt. Mit ihrer Hilfe lassen sich bestimmte Zusammenhänge besser verstehen...

- 1. Gittergas-Näherung (LGA): Es sind N Adsorptionsplätze verfügbar, die statisch besetzt sind. (Legierungsbildung ist also ausgeschlossen)
2. Molekularfeldnäherung (MFA): Es werden nur Paar-Wechselwirkungen zugelassen...
3. Substrat- und Adatome sind gleich groß...
4. Das System befindet sich im Quasi-Gleichgewicht...
5. Der Haftkoeffizient wird S=1 gesetzt...

Es existieren also 1/2c*theta*N Adteilchenpaare auf der Oberfläche. Die Wechselwirkung eines Teilchens A mit dem restlichen „Molekularfeld“ ist 1/2c*theta*E_AA...

Equations for N_A, N_B, N_AB and the partition function Z.

für ein Teilchen. Für das gesamte System ergibt sich 1/2c*N*theta*Delta E. Die Zustandssumme für ein solches System besteht aus einem Exponentialteil...

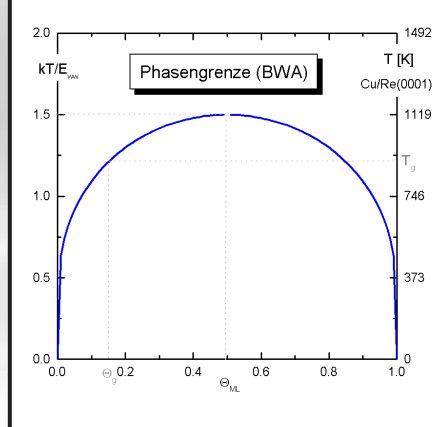
Equation for Z = sum over theta_A, theta_B of exp(-1/2c*N*theta*(E_AA*theta_A^2 + E_BB*theta_B^2 + E_AB*theta_A*theta_B)) * exp(-1/2c*N*theta*Delta E)

Werden die E_AA bzw. E_BB enthaltenden Terme eliminiert (und Delta E in die Wechselwirkungsenergie E_ww umbenannt), behält man einen Ausdruck für die freie Energie...

Auf unser System bezogen, ist E_ww zunächst also eine 'Stabilisierungsenergie' für die Ausbildung kondensierter Teilchen. Genauer gesagt ist E_ww der Energiegewinn...

In unserem konkreten Fall kann man E_ww als eine Wechselwirkungsenergie bezeichnen. Dazu wird in Betracht gezogen, daß sowohl die Wechselwirkung zweier leerer Gitterplätze...

Zum chemischen Potential des Gesamtsystems gelangt man durch Differenzieren: mu_A = mu = k_B*T*ln(theta/(1-theta)) + 1/2c*E_ww - theta*E_ww



Berechnung der Phasengrenze reine/Mischphase

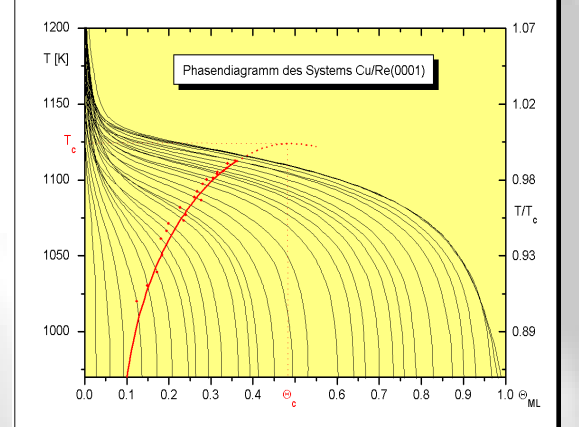
Nach mu = mu_A + mu_B läßt sich das chemische Potential in einen energetischen und einen entropischen Anteil zerlegen:

mu = 1/2c*E_ww - theta*c*E_ww, mu = k_B*T*ln(theta/(1-theta))

Da der energetische Anteil einen abfallenden, der entropische Anteil jedoch einen ansteigenden Verlauf mit dem Bedeckungsgrad zeigt, besitzt die Funktion des chemischen Potentials als Summe der beiden Anteile drei Nullstellen...

Es ergibt sich ein zur theta=0,5-Linie spiegelsymmetrischer Verlauf der Phasengrenze. (Bei der Berücksichtigung von z.B. einer Dreikörper-Wechselwirkung geht der symmetrische Verlauf verloren...)

Aus der Gleichung für die Phasengrenzlinie läßt sich E_ww bestimmen, indem man theta gegen 1/2 gehen läßt und T=T_c (die kritische Temperatur der Phase) setzt.



Desorptionsratengleichungen

Das chemische Gesamtpotential läßt sich als Differenz des chemischen Potentials des Endzustandes des Mischvorganges (das des Misch- bzw. Zweiphasengebietes „2“) und dessen Anfangszustandes (das der reinen Phase „1“) (mu = -mu_1 + mu_2) darstellen...

mu_1 = c*theta*E_ww - k_B*T*ln(theta/(1-theta)), mu_2 = 1/2c*E_ww

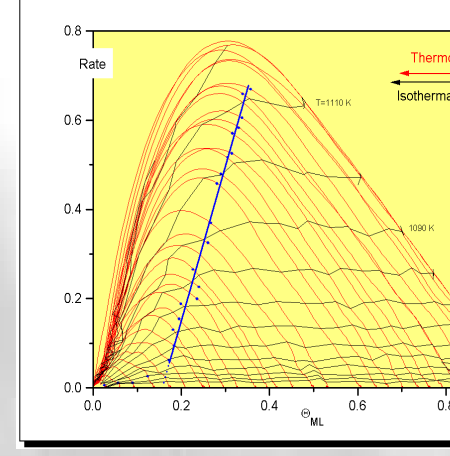
Unter Nutzung der Desorptionsratengleichung R = (k_d*T/h) * (1/N_s) * exp(-(V_i + mu_i)/(k_B*T))

in der die gesamte theta-Abhängigkeit in mu enthalten ist, können Desorptionsratengleichungen für die beiden Bereiche (1) und (2) formuliert werden.

Equations for R_1 and R_2 involving theta, E_ww, and T.

Mit diesen Gleichungen lassen sich sowohl der Verlauf der Desorptionsenergie als auch der der isothermen Desorptionsrate als Funktionen des Bedeckungsgrades beschreiben.

- 1. Die Desorptionsenergie steigt, solange aus dem Einphasengebiet desorbiert wird, linear an...
2. Die isotherme Desorptionsrate ist ebenfalls konstant, solange aus dem Zweiphasengebiet desorbiert wird...



Daraus läßt sich eine Wechselwirkungsenergie der Adteilchen von E_ww = 6,2 kJ/mol berechnen. (Für das System Cu/W(110) wird ein Wert von 7,9 kJ/mol angegeben) Weiterhin ist die Phasengrenze nur ab der Temperatur T_u meßbar...

Literatur:

1. J. Sparrney, „Thermodynamics (With an Emphasis on Surface Problems)“, Surf. Sci. Rep. 4 (1985) 101.
2. Zhdanov, V. P., „Lattice-Gas Model of chemisorption on Metal Surfaces“, Sov. Phys. Usp., 29 (1986) 755.
3. M. Paunov, E. Bauer, „An Adsorption-Desorption Study of Cu on Mo(110)“, Appl. Phys. A, 44 (1984) 201.
4. Nagai, T. Shibamura, M. Hashimoto, „Zero-Order Desorption Kinetics Based on Phase Equilibrium“, Surf. Sci., 145 (1984) L459.
5. J. Kreuzer in: „Dynamics of Gas-Surface Interactions“, Eds.: M. N. R. Ashfold, C. T. Rettner, Ch. 6, „Thermal Desorption Kinetics“, Royal Soc. of Chem., Cambr. (1991), S. 220 ff.
6. S. H. Payne, H. J. Kreuzer, „Analyses of Thermal Desorption Data“, Surf. Sci., 222 (1989) 404.

Der Verlauf der Phasengrenze ist in die TD-Fläche sowie in alle drei Projektionen eingezeichnet. Die Entnahme der Meßpunkte der Phasengrenze ist in der Projektion in die (T, R)-Fläche dargestellt...

