

Anwendung der Bragg-Williams-Näherung auf das System Cu/Re(0001):

Simulation der Desorptionsenergie

Wendet man die Bragg-Williams-Näherung (BWA) auf die temperaturinduzierte Desorption (TDS) von Adteichen mit attraktiven lateralen Wechselwirkungen an, so erhält man zwei Ratengleichungen für den Desorptionsprozess, um den Übergang zwischen zwei Adsorbatphasen zu beschreiben:

$$R_1 = v \Theta \exp(-V_{z0}/RT) \exp(-\ln(1-\Theta)-c\Theta E_{ww}/RT)$$

und

$$R_2 = v \exp(-V_{z0}/RT) \exp(-0.5cE_{ww}/RT)$$

In diesen Gleichungen ist der Verlauf der Desorptionswärme für das Gebiet der reinen sowie der Mischphase gegeben. Die zweiten Exponentialterme kennzeichnen dabei den lateralen Anteil der Desorptionswärme.

$$E_{des,lat1} = -RT \ln(1-\Theta) - c\Theta E_{ww}$$

bzw.

$$E_{des,lat2} = -0.5cE_{ww}$$

Der Übergang in der Zustandebeine des Systems (Θ ; T) zwischen den beiden Gleichungen ist durch die Phasengrenze (s. Abb. 1) gegeben:

$$-RT \ln(\Theta/(1-\Theta)) = (1/2 - \Theta) c E_{ww}$$

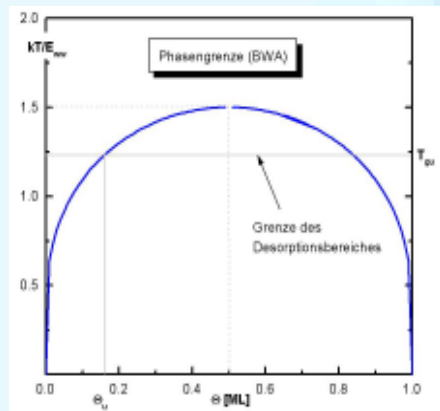


Abbildung 1 (BWA-) simulierte Phasengrenze ($E_{ww}=6.2\text{kJ/mol}$)

Die sich aus den drei Gleichungen zusammensetzende Gesamtfunktion ist also abhängig von den Variablen Bedeckungsgrad und Temperatur sowie vom Parameter interne Wechselwirkungsenergie.

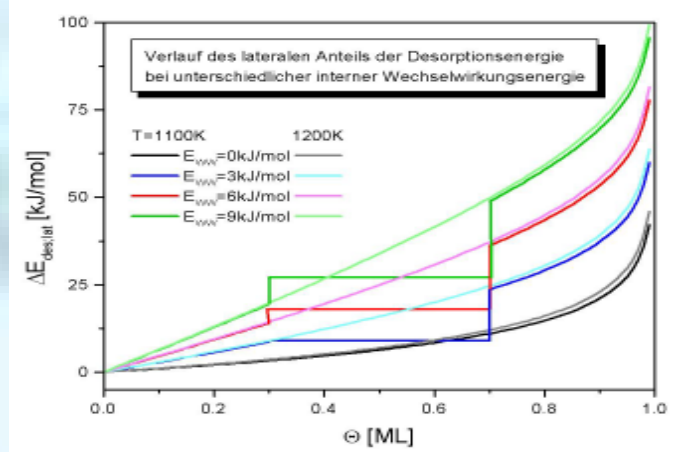


Abbildung 2 Einfluß von T , Θ und E_{ww} auf die laterale Desorptionsenergie

Dies wird in Abb. 2 deutlich. Hier ist der Verlauf von $E_{des,lat}$ für je eine Temperatur unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur und drei verschiedene Wechselwirkungsenergien sowie den wechselwirkungslosen Fall dargestellt. Zunächst kann festgestellt werden, daß der Verlauf der Funktion mit dem Bedeckungsgrad um so steiler ist, je größer E_{ww} ist. Außerdem weicht der Verlauf der Funktion (mit $E_{ww} > 0$) für die höhere Temperatur stark von dem für die niedrigere Temperatur ab. Hier ergibt sich nämlich in den Grenzen (Θ ; $1-\Theta$) ein horizontaler Verlauf. Dieser ist dem Bereich der Mischphase zuzuordnen, also $E_{des,lat2}$. Natürlich unterscheidet sich der Verlauf für die unterschiedlichen Temperaturen (mit $E_{ww} = 0$) kaum voneinander, da hier für beide Fälle $E_{des,lat1}$ gilt. Für den vorliegenden Fall einer Wechselwirkungsenergie von $E_{ww}=6.2\text{kJ/mol}$ kann für $E_{des,lat}$ eine Potentialfläche (s. Abb. 4) konstruiert werden. Um den Verlauf der gemessenen Desorptionswärme simulieren zu können, muß versucht werden, die Erkenntnisse der bisherigen Betrachtung an die Form der Auswertung der TDS zu adaptieren. Dies ist bereits bei den beiden Ratengleichungen berücksichtigt worden, da sie in der Form der Polanyi-Wigner-Gleichung

$$R = v \Theta^c \exp(-\Delta E_{des}/RT)$$

dargestellt wurden. Wendet man zur Ermittlung der Desorptionsenergie aus den TDS ein Verfahren nach Bauer oder King an, so entnimmt man diese Energie aus dem Anstieg von Desorptionsisothermen (Arrheniusplots). Diese werden aus einer Serie von TDS gebildet.

Überträgt man dieses Verfahren auf den vorliegenden Fall, so ist der erste Schritt, die Desorptionstrajektorien in die Zustandebeine des Systems einzutragen. Diese sind leicht durch Integration der TD-Spektren erhältlich.

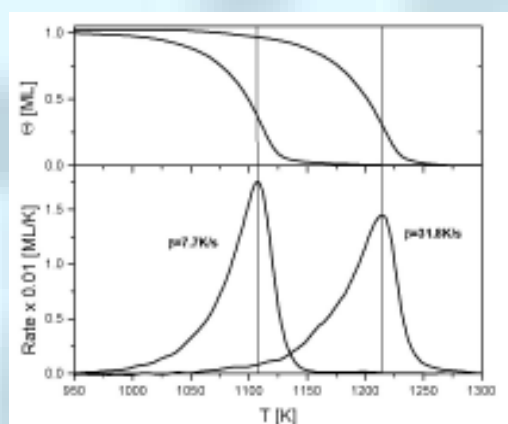


Abbildung 3 TD-Spektren ($\Theta = 1\text{ML}$) und dazu gehörige Trajektorien der Zustandebeine für LT- und HT-Pfade

Projiziert man diese Trajektorien in die Potentialfläche, so erhält man den einer jeden einzelnen TD-Messung zugeordneten Verlauf von $E_{des,lat}$. Dieses Verfahren ist in Abb. 4 für die Trajektorien von TDS-Serien mit $\beta=7.7\text{K/s}$, $\Theta_0=0 \dots 2\text{ML}$ bzw. mit $\beta=31.8\text{K/s}$, $\Theta_0=0 \dots 1\text{ML}$ dargestellt.

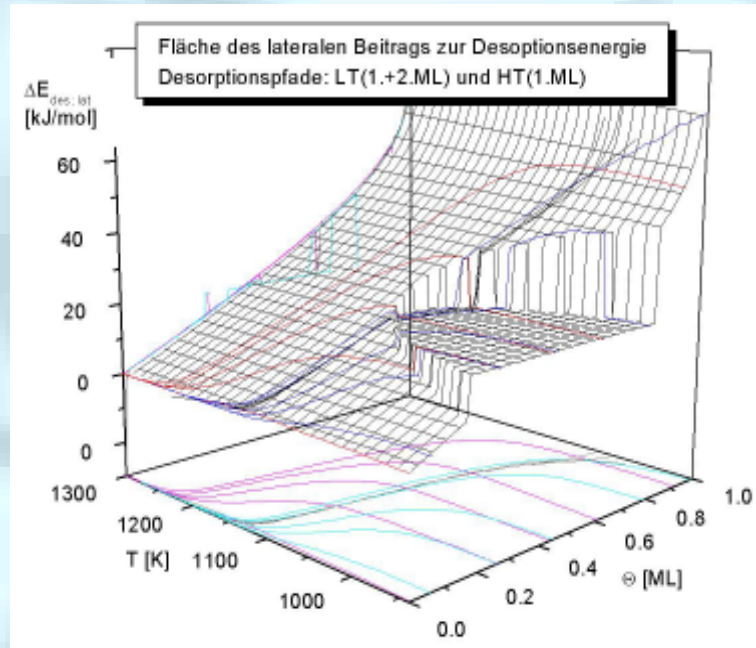


Abbildung 4 Potentialfläche der lateralen Desorptionsenergie ($E_{ww}/BWA=6.2\text{kJ/mol}$) und Trajektorien (LT-Pfade: $\beta=7.7\text{K/s}$, $\Theta_0=0 \dots 1\text{ML}$... blau, $\beta=7.7\text{K/s}$, $\Theta_0=1 \dots 2\text{ML}$... schwarz; HT-Pfade: $\beta=31.8\text{K/s}$, $\Theta_0=0 \dots 1\text{ML}$... rot)

Aufgrund des unterschiedlichen Temperaturbereiches der Desorption der beiden Serien wird der Bereich des Phasenübergangs von den Niedertemperaturpfaden (LT) sehr stark und von den Hochtemperaturpfaden (HT) im Desorptionsbereich fast gar nicht erfährt. Eine Mittelstellung nehmen die Niedertemperaturpfade mit $\Theta_0=1 \dots 2\text{ML}$ ein. Diese laufen durch das Mischphasengebiet etwa bei T_c und könnten jedoch unter Berücksichtigung eines gewissen Fehlers auch außerhalb dieses Gebietes verlaufen.

Durch eine Projektion der Energiepfade in die (Θ ; E)-Ebene (s. Abb. 5) erhält man den Energieverlauf für den Bereich der reinen sowie der Mischphase und dessen 'Besetzung' mit HT- bzw. LT-Pfaden.

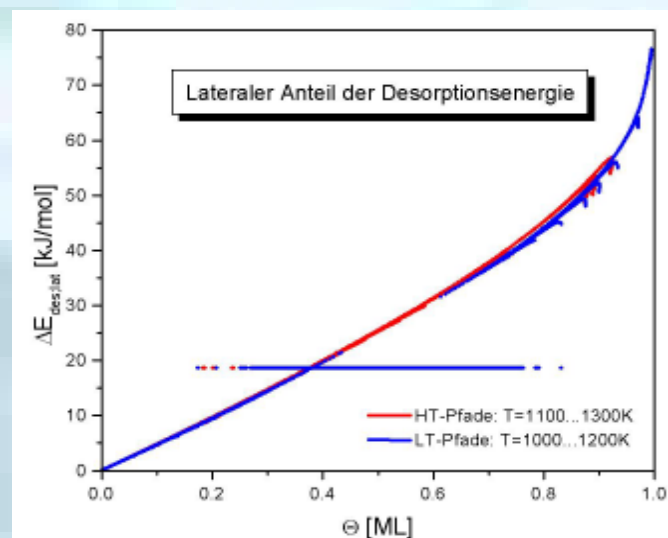


Abbildung 5 laterale Desorptionsenergie (Θ -Projektion) für reine und Mischphase

Um ein Ergebnis zu erhalten, das sich mit den Meßergebnissen vergleichen läßt, reicht Abb. 5 nicht aus. Hier ist nämlich der Energieverlauf für jeden einzelnen Pfad eingetragen, bei der Auswertung der Meßwerte wird jedoch jeder Arrheniusplot linear gefittet und dessen Anstieg zur Ermittlung der Energie genutzt. So wird ein 'Mittelwert' der Desorptionsenergie erhalten der dann genau ist, wenn die Desorptionsenergie selbst keine Funktion der Temperatur ist. Um ein äquivalentes Ergebnis zu erhalten, muß über die Pfade in Abb. 5 sortiert gemittelt werden. D.h., zu jedem Bedeckungswert werden die Energiewerte aller Pfade aufsummiert und durch die Anzahl der bei diesem Θ -Wert vorhandenen Pfade geteilt.

Das Ergebnis dieser Prozedur ist in Abb. 6 den Meßergebnissen gegenübergestellt. Im Bereich bis 0.4ML ist der Verlauf für alle drei Kurven gleich und linear um 20kJ/mol ansteigend. Auch die Meßwerte zeigen in diesem Bereich den etwa gleichen linearen Anstieg, allerdings um etwa 60kJ/mol . Dieser Unterschied im Anstieg könnte darauf zurückzuführen sein, daß der durch Anwendung der BWA erhaltene Wert für E_{ww} zu klein ist. Dafür spricht z.B., daß nach der Quasichemischen Näherung ein größerer Wert erhalten wird, der jedoch ebenfalls den tatsächlichen Wert unterrepräsentiert.

Der Bedeckungsgradbereich von 0.4ML bis 0.7ML ist durch einen stark voneinander abweichenden Verlauf der Kurven gekennzeichnet. Die aus den LT-Pfaden erhaltenen Kurven sind bis etwa 0.6ML konstant und steigen dann um etwa 45kJ/mol an. Die Kurve der HT-Pfade zeigt in diesem Θ -Bereich einen konstanten Anstieg. Dabei wird die größte Abweichung von den Kurven der LT-Pfade bei 0.6ML erreicht und beträgt etwa 15kJ/mol . Für diesen stark unterschiedlichen Verlauf der Kurven ist der Einfluß des Mischphasengebietes auf die LT-Pfade verantwortlich. Der größte Unterschied zwischen LT- und HT-Pfaden der Meßwerte beträgt (ebenfalls bei 0.6ML) etwa 60kJ/mol . Der Unterschied zwischen Messung und Simulation kann mit dem o.a. Argument erklärt werden. Aber ein anderer Unterschied tritt in diesem Θ -Bereich auf. Die Simulationen der LT-Pfade mit $\Theta_0=0 \dots 2\text{ML}$ zeigen, im Gegensatz zu den Meßwerten, nicht den gleichen, konstant ansteigenden Verlauf wie die HT-Kurve. Dies läßt den Schluß zu, daß die festgestellte kritische Temperatur vielleicht etwas zu hoch gewählt wurde. Denn würde T_c etwas kleiner sein, würde ein großer Teil der betrachteten Pfade im Bereich der reinen Phase verlaufen, so wie die HT-Pfade (vgl. Abb. 4).

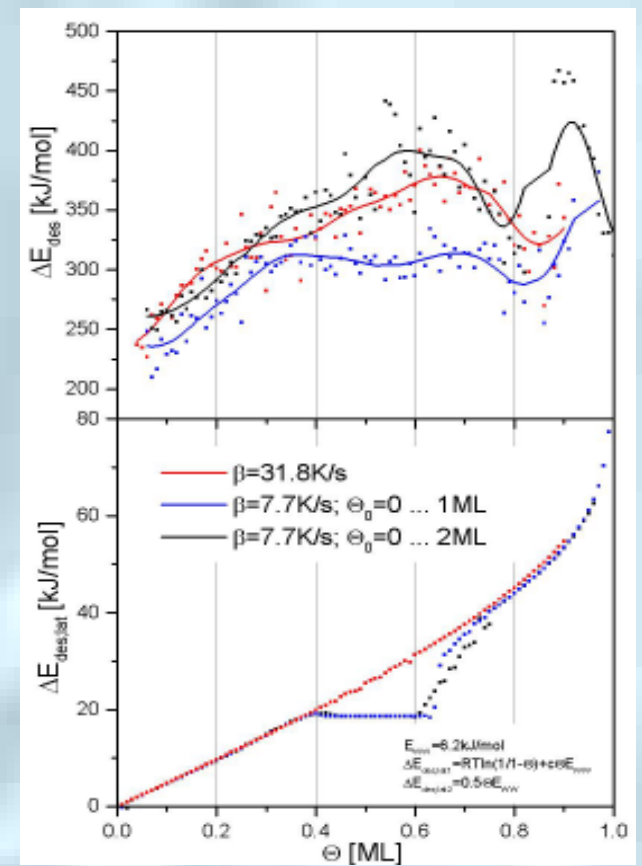


Abbildung 6 Desorptionsenergie als Meßergebnis (o) und simulierter lateraler Anteil (x)

Im letzten Bereich der Monolage ist der Verlauf der Simulationen wieder etwa gleich. Allerdings ist der Anstieg hier nicht mehr linear, was mit der Wirkung des Entropie Terms in der Ratengleichung für R zu erklären ist. (Die Entropie des Gesamtsystems steigt hier nämlich auf Grund der stärkeren 'Verdünnung' der 'Adsorbatschichtlöcher' stark an. Die größten Werte werden von den LT-Kurven erreicht, was auch bei den Meßergebnissen der Fall ist. Dies ist bei Betrachtung des Verlaufes der Pfade in Abb. 4 verständlich.

Der Verlauf der Meßwerte ist in diesem letzten Bereich, bis auf den o.a. Zusammenhang grundsätzlich anders als der der Simulationen. Dieser Unterschied kann mit der lateralen Wechselwirkungsenergie nicht erklärt werden. Der Abfall der Desorptionsenergie in diesem Bereich muß auf Schwankungen des z -Potentials V_{z0} zurückgeführt werden. Der Verlauf dieses Potentials als additiver Anteil an der Desorptionsenergie wurde bisher als konstant angenommen. Bei diesem Potential handelt es sich nicht nur um eine reine Paarwechselwirkung zwischen einem Adsorbat- und einem Substratteilchen. Einen viel größeren Beitrag zu diesem Potential liefert der Energiegewinn der Wechselwirkung der gesamten Adsorbat- (oder zumindest der Summe der Adsorbatsinsel-) Wellenfunktion mit der des Substrates. Diese Wechselwirkung ist sehr stark davon abhängig, wie gut die Adteilechen optimale Substratplätze besetzen. Weichen sie von dieser Lage ab, so ergibt sich eine Schwächung der oben beschriebenen Wechselwirkung und damit eine Verringerung von V_{z0} (vgl. Abb. 7).

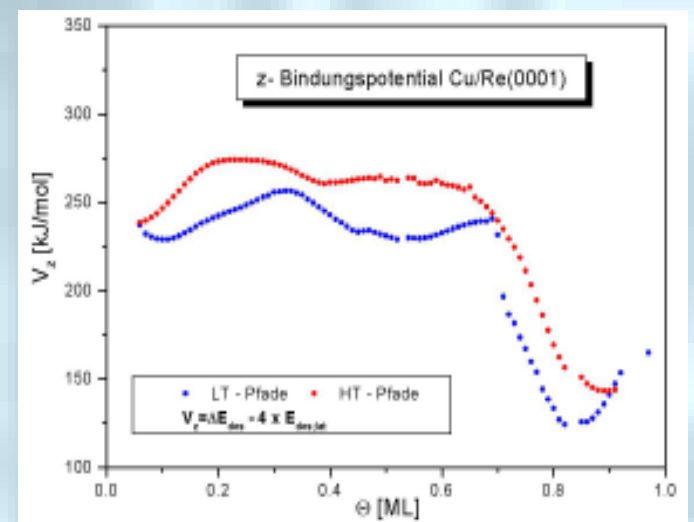


Abbildung 7 z -Potential als Differenz der gemessenen Desorptionsenergie und dem Vierfachen der lateralen Desorptionsenergie für LT- und HT-Pfade

Beim betrachteten System Cu/Re(0001) könnte genau dies der Fall sein. Wie aus früheren Messungen hervorgeht, ist das Verhältnis von Adsorbat- und Substratomen bei einem Bedeckungsgrad von 0.87ML eins. Das bedeutet, daß im Bereich zwischen 0.87ML und 1ML die Adsorbatoome unterschiedliche Adsorptionsplätze besetzen müssen. Bei einem Radienverhältnis von 1:14 sollten also etwa bei 1ML 1/7 der Adatome einen besonders günstigen Adsorptionsplatz besetzen. Bei der Desorption solcher Teilchen sollte nur ein relativ geringes z -Potential wirksam werden. Auf die Meßwerte bezogen heißt das, daß am Ende des Bedeckungsgradbereiches V_{z0} abfällt. Damit erklärt sich der Verlauf der Kurven.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Verlauf der Desorptionsenergie für ein System mit attraktiven Wechselwirkungen der Adteilechen und einer damit verbundenen Ausbildung von Oberflächenphasen (und -übergängen) zumindest qualitativ gut simuliert werden kann. Für das hier betrachtete System Cu/Re(0001) ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_c=1100\text{K}$... 1120K und eine interne Wechselwirkungsenergie (BWA) von $E_{ww}=6.2\text{kJ/mol}$ (tatsächlich sollte dieser Wert etwa $12 \dots 15\text{kJ/mol}$ betragen). Damit ergibt sich für das z -Potential ein Wert von 255kJ/mol ... 280kJ/mol (BWA). Ab einem Bedeckungsgrad von etwa 0.7ML fällt dieses Potential auf etwa die Hälfte ab.