

Teil I

Grundlagen

Kapitel 2

Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie

Die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie (TPD, *temperature programmed desorption spectroscopy*; auch häufig mit TDS abgekürzt) misst in Abhängigkeit von der Aufheizung einer Probenoberfläche desorbierende Moleküle. Die relative quantitative Erfassung des Teilchenstromes zusammen mit der Identifikation der Molekülsorte gibt Hinweise auf die Kinetik und Energetik der thermisch aktivierten Prozesse auf der Oberfläche, die zur Desorption führen. Allerdings wird durch die Messung die Adsorbatschicht zerstört, so dass TPD nur Informationen von dem Zustand, aus dem desorbiert wird, liefern kann. Nur unter Zuhilfenahme weiterer Annahmen, z. B. über die Diffusion auf der Oberfläche, kann eine Aussage über den Zustand der Adsorbatschicht vor Beginn der Desorption getroffen werden.

Die Methode wird seit den fünfziger Jahren, zunächst noch ohne Massenspektroskopie der desorbierenden Moleküle, angewendet, indem die Druckstöße bei der Erhitzung von Metallfilamenten analysiert wurden [19, 20, 21]. Aus dieser Zeit wird die Methode oft noch als *flash filament technique* bezeichnet.

Die instrumentelle Ausstattung für TPD ist zunächst sehr einfach. Über ein Dosiersystem wird der im Allgemeinen gekühlten Probenoberfläche eine gewisse Zeit ein bestimmter Fluss (Dosis) von Gasteilchen angeboten. Diese wird dann vor ein Massenspektrometer geschwenkt und aufgeheizt, wobei der relative Massenstrom einer (oder mehrerer) Masse(n) in Abhängigkeit von der Proben-temperatur bzw. Aufheizzeit und Aufheizrate aufgenommen wird. Da die Adsorbatschicht bei jeder Aufheizung

zerstört wird, ist der Erfolg einer TPD-Messreihe von einer guten Reproduzierbarkeit der Messbedingungen bei Spektren mit verschiedenen Anfangsbedingungen abhängig:

- Es müssen Anfangstemperaturen weit unterhalb der Desorptionstemperatur erreicht werden, welches im vorliegenden Fall der Physisorbate Heliumkühlung erfordert (siehe Teil IV).
- Die Anfangsbedeckungen sollen in feinen Abstufungen dosierbar sein (siehe Abschnitt 10.3.4).
- Das gemessene Desorptionssignal ist von vielen Faktoren abhängig. Im Massenspektrometer sind neben der Verweildauer des Moleküls im Nachweisbereich des Gerätes (siehe Seite 87) natürlich der eingestellte (und über lange Zeiten degradierende) Verstärkungsfaktor, aber auch die verschiedenen Ionisationswahrscheinlichkeiten verschiedener Moleküle verantwortlich für die Höhe des Messsignals. Genauso entscheidend ist die Geometrie, die den Eintritt der Moleküle in den Nachweisbereich des Massenspektrometers bestimmt (siehe Abschnitt 10.3). Ohne eine besondere Eichung kann kein Rückschluss auf absolute Bedeckungen gezogen werden (siehe Seite 27).
- Die Darstellung einer sehr gut reproduzierbaren Heizrampe ist, wie die nachfolgenden Überlegungen zeigen, ebenso notwendig wie aufwendig zu realisieren (siehe Seiten 85 ff.).

Unter der Annahme nur einer relevanten Konzentration θ kann die Desorption mit einer üblichen Ratengleichung

$$r(\theta) \propto -\frac{d\theta}{dt} = c\theta^n \quad (2.1)$$

mit einem Arrheniusansatz für die Temperaturabhängigkeit

$$c = \nu(\theta)e^{-\frac{E_d}{kT}}, \quad (2.2)$$

wobei r die mit einem Eichfaktor α gemessene Desorptionsrate, θ die noch auf dem Substrat vorhandene Adsorbatbedeckung, ν ein Frequenzfaktor und E_d die Desorptionsenergie ist. Einsetzen von Gleichung (2.2) in (2.1) ergibt die Polanyi-Wigner-Gleichung [112]:

$$\alpha r(\theta) = -\frac{\partial\theta}{\partial t} = \nu(\theta)\theta^n e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (2.3)$$

$$\text{mit } T = T(t) \quad (2.4)$$

$$\theta = \theta(t, \theta_0) \quad (2.5)$$

Die Beschreibung der Bedeckungsabhängigkeit des Frequenzfaktors und der Desorptionsenergie sind dabei Aufgabe detaillierter Theorien, z.B. durch Einbeziehung von Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht untereinander.

Zunächst ist die Polanyi-Wigner-Gleichung eine Differentialgleichung zur Bestimmung von $\theta(T, t)$. Ein Sonderfall tritt auf, wenn für $\frac{\partial\theta}{\partial t} dt \ll \theta$ und Desorption 0-ter Ordnung die Abhängigkeit von θ auch implizit vernachlässigbar wird und die Desorptionsrate nur noch von der aktuellen Temperatur abhängt. Diese Bedingungen sind bei der Desorption der Multilagen erfüllt, und die daraus folgernde Unabhängigkeit der Rate von dem speziellen Temperaturverlauf erleichtert die in Abschnitt 2.4 vorgestellte Eichung der Temperatur trotz der Einschwingvorgänge in der Heizrampensteuerung.

Die einfache, lineare Parametrisierung der Temperatur, $T = \beta t$, vereinfacht wesentlich den Zugang zu der Polanyi-Wigner-Gleichung, die jetzt nur noch von der Temperatur abhängt,

$$-\frac{\partial\theta}{\partial T} = \frac{\nu(\theta)}{\beta} \theta^n e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (2.6)$$

ohne sie jedoch explizit lösen zu können. Mit verschiedenen restriktiven Annahmen, aber auch steigenden Anforderungen an die Datenmenge, lassen sich nun Rückschlüsse auf die Energetik und Kinetik der Desorption ziehen.

2.1 Auswertung nach Redhead —

n bekannt, ν, E_d konstant

Ist n bekannt und wie ν und E_d unabhängig von der Bedeckung, kann aus der Polanyi-Wigner-Gleichung durch Nullsetzen der zeitlichen Ableitung eine Bedingung für das Desorptionsratenmaximum bei T_p konstruiert werden. Die dabei auftretenden zeitlichen Ableitungen von θ sind durch Gleichung (2.3) selbst wieder gegeben. Für Desorptionen erster Ordnung ergibt sich

$$\frac{E_d}{kT_p^2} = \frac{\nu}{\beta} e^{-\frac{E_d}{kT_p}} \quad (2.7)$$

mit der Näherungslösung

$$E_d = kT_p \left(\ln\left(\frac{\nu}{\beta} T_p\right) - 3,64 \right). \quad (2.8)$$

Diese Gleichung lässt prinzipiell auch die Bestimmung des Frequenzfaktors zu, wenn die Heizgeschwindigkeit β über einen hinreichend großen Bereich variiert werden kann. Allerdings ist die Abhängigkeit der Maximumtemperatur vom Quotienten $\frac{\nu}{\beta}$ nur schwach, so dass oft die Verwendung des Standardwertes 10^{13} s^{-1} hinreichend gute Werte liefert. Diese Auswertemethode wurde 1962 unabhängig von Carter [22] und Redhead [23] veröffentlicht.

2.2 Anstiegsflanken-Analyse —

n unbekannt, $\nu = \nu(\theta)$, $E_d = E_d(\theta)$

Diese Methode von Habenschaden und Küppers [24] benötigt keine Voraussetzungen bezüglich ν , E_d und n . Diese werden lediglich in einem besonderen, kleinen Temperaturintervall als konstant angenommen. In diesem Temperaturbereich am Beginn der Desorption ist die relative Veränderung der Bedeckung und damit der von ihr hinreichend stetig abhängigen Größen noch vernachlässigbar klein im Gegensatz zur relativen Veränderung der Desorptionsrate. Diese relativen Veränderungen werden am besten sichtbar, wenn Gleichung (2.6) logarithmiert und nach $(1/T)$ abgeleitet wird:

$$\frac{d \ln \alpha r(\theta)}{d\left(\frac{1}{\beta t}\right)} - \underbrace{\frac{d \ln\left(\frac{\nu}{\beta}\right)}{d\left(\frac{1}{\beta t}\right)}}_A - \underbrace{\frac{d(n \ln \theta)}{d\left(\frac{1}{\beta t}\right)}}_B = -\frac{E_d}{k}. \quad (2.9)$$

In der Anfangsphase der Desorption wird die Gleichung von dem ersten Term dominiert. $\ln r(\theta)$ verändert sich schnell im Verhältnis zu $\ln \nu$ und $\ln \theta$, weswegen die Terme A und B vernachlässigt werden können.

Da nur die Anstiegsflanke zur Auswertung nutzbar ist, muss für jedes Bedeckungsintervall ein eigenes Spektrum mit der entsprechenden Anfangsbedeckung gemessen werden. Durch Auswertung der Steigung der Arrheniusauftragung kann stückweise die Funktion $E_d(\theta)$ bestimmt werden.

Derselbe Ansatz zur Bestimmung der Maximumtemperatur wie in der Herleitung zu Gleichung (2.8) führt zu einer impliziten Bestimmungsgleichung für ν :

$$\nu = \frac{1}{n} \left(\frac{\beta}{\theta^{n-1}} \cdot \frac{E}{kT_p^2} \cdot e^{\frac{E}{kT_p^2}} + \frac{\theta \nu}{kT_p} \cdot \frac{\partial E}{\partial \theta} - \theta \cdot \frac{\partial \nu}{\partial \theta} \right). \quad (2.10)$$

Wenn der letzte Summand vernachlässigt wird, ist ν für die zu T_p gehörende Bedeckung mit dem nun bekannten $E_d(\theta)$ bestimmt.

Mit dieser Methode kann keine Aussage über n getroffen werden.

2.3 Isosteren-Analyse —

$$n \text{ bekannt, } \nu = \nu(\theta), E_d = E_d(\theta)$$

Durch Integration eines Desorptionsspektrums einer anfänglichen Bedeckung θ_0 kann für jede Temperatur die noch auf der Probe vorhandene Bedeckung θ ermittelt werden. Durch Interpolation können für in einer gewissen Schrittweite gegebenen θ die zugehörigen Temperaturen und Desorptionsraten $r(\theta, T = \beta t)$ gefunden werden. Durch Umsortieren dieser bisher nach θ_0 geordneten Tripel bezüglich konstanter Restbedeckung θ werden Isosteren konstruiert,

$$\alpha r = \nu(\theta) \theta^n e^{-\frac{E_d(\theta)}{k\beta t}} \Big|_{\theta=const.} \quad (2.11)$$

und können in einer Arrheniusauftragung für jede Bedeckung ausgewertet werden. Zur Bestimmung des Frequenzfaktors muss die Desorptionsordnung bekannt sein. Diese Methode verwendet jeden gemessenen Punkt der Spektren, wenn auch die Datengrundlage für höhere Bedeckungen immer kleiner wird, da weniger Spektren die Bedingung $\theta_0 > \theta$ erfüllen. Außerdem erschwert eine Hintergrundintensität die Auswertung.

2.4 Temperatureichung

Mit dem selben mathematischen Vorgehen wie bei der Anstiegsflankenmethode kann auch eine Eichung der Temperatur durchgeführt werden. Hierzu wird die Multilagen-desorption eines Adsorbates verwendet. Für den Desorptionsvorgang 0-ter Ordnung gilt die Arrheniusabhängigkeit

$$r = r_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad \text{mit} \quad T = T_m - T_x. \quad (2.12)$$

sogar exakt ohne die in Gleichung (2.9) vorgenommenen Näherung $n(\theta) = const.$, da die Desorption eines Moleküls nicht mehr davon abhängig ist, aus welcher der höheren Moleküllagen es desorbiert, und $n = 0$ ist. Die aus der Literatur bekannte Sublimationsenergie L kann mit der Desorptionsenergie nach folgender Überlegung identifiziert werden [25]: Läge bei der Temperatur T ein Gleichgewicht der kondensierten Phase mit der umgebenden Gasphase vor, so würde sich ein Druck nach der

Tabelle 2.1: Sublimationswarmen zur Temperatureichung nach [25]

Gas	Sublimationswärme [meV]
CO	88,5
NO	176,6
H ₂ O	522,5

Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{L}{kT}} \quad (2.13)$$

als Gleichgewicht der adsorbierenden und desorbierenden Teilchenanzahl einstellen,

$$\frac{sp}{\sqrt{2\pi mkT}} = r, \quad (2.14)$$

wobei s der Haftkoeffizient und m die Molekülmasse ist. Da Adsorption und Desorption unabhängige Vorgänge sind, bestimmt Gleichung (2.14) zusammen mit (2.13) auch die Teilchenstromdichte von der Probe im vorliegenden Nichtgleichgewicht:

$$r = \frac{sp_0}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot e^{-\frac{L}{kT}} \quad (2.15)$$

Wird die schwache Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors in dem kleinen Temperaturintervall vernachlässigt, in dem die Multilagensorption auftritt, kann durch Vergleich der Gleichungen (2.12) und (2.15) $E_d \simeq L$ gesetzt werden.

Die gemessene Temperatur T_m kann durch Wahl von T_x an die bekannte Funktion (2.12) angepasst werden. Abweichungen der gemessenen Thermospannungen entstehen durch einen über das Thermoelement notwendigerweise fließenden Arbeitsstrom des nachgeschalteten Verstärkers. Der Widerstand des Thermoelementes und seiner Zuleitungen ist von Aufbau zu Aufbau unterschiedlich und führt zu einem für einen Aufbau konstanten Spannungsabfall. Die beste Korrektur der Temperatur erhält man daher, wenn zu der gemessenen Thermospannung U_m ein konstanter Wert U_x addiert wird: $T_x = T(U_m) - T(U_m + U_x)$. Die Temperatureichung gelingt besonders verlässlich, da für sie keine lineare Heizrampe erforderlich ist, wie auf Seite 25 bereits abgeleitet wurde. Die Tabelle 2.1 gibt die verwendeten Sublimationswarmen an.

2.5 Eichung des Massenspektrometers

Unter der Voraussetzung eines Haftkoeffizienten nahe 1, welche für die betrachteten Gase gut erfüllt ist [26], kann der präexponentielle Faktor $\frac{sp_0}{\sqrt{2\pi mkT}}$ in Gleichung (2.15) zur Eichung des Massenflusses verwendet werden. Alternativ ist es möglich, die Intensität der Desorption aus der zweiten Lage aus einigen Spektren zu extrahieren. Diese Intensität wird der Teilchenzahl einer Lage reinen Kondensats des jeweiligen Gases zugeordnet.

