

4 O₂-Adsorption auf Lanthanidmetallen – Adsorptionskinetik

Im vorangehenden Kapitel wurde gezeigt, daß im Fall von Yb(111) die PE-Intensitäten der 4f-Oberflächenkomponenten zur Bestimmung der Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff benutzt werden können. Damit besteht die Möglichkeit hier die Kinetik der Adsorption zu untersuchen, d. h. die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung.

In der Regel zeigt sich bei der Adsorption von Gasen ein mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche abnehmender Haftkoeffizient, was darauf zurückzuführen ist, daß immer mehr Adsorptionsplätze durch das Adsorbat blockiert werden, womit für jedes weitere eintreffende Teilchen der Gasphase die Wahrscheinlichkeit einen freien Platz zu finden, auf dem es adsorbieren kann, sinkt. Details des Verlaufs der Adsorptionskinetik werden von den zugrundeliegenden Adsorptionsmechanismen bestimmt und lassen sich in der Regel im Rahmen einiger einfacher, grundlegender empirischer Modelle verstehen. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, stellt die Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111) bei $T = 50$ K in dem Bereich, in dem noch keine Oxidation zum Sesquioxid einsetzt, ein System dar, dessen Adsorptionskinetik sich in diesem Kontext verstehen läßt.

Im Gegensatz dazu sind nur wenige Fälle bekannt und verstanden, in denen sich ein mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche ansteigender Haftkoeffizient zeigt. So ist z. B. bei der dissoziativen NO-Adsorption auf Ru(0001) [147] ein ansteigender Haftkoeffizient damit erklärt worden, daß die adsorbierten O-Atome weitere aktive Zentren für die Dissoziation darstellen, die auf der unbedeckten Oberfläche alleine durch Terrassenstufen gegeben sind. Ein weiteres Beispiel ist die Adsorption von Xenon auf Pt(111) [148,149]. Auf der teilweise Xe-bedeckten Oberfläche gibt es neben der Möglichkeit direkt auf einem freien Platz zu adsorbieren einen indirekten Kanal mit höherer Adsorptionswahrscheinlichkeit, indem das Atom auf einer Xe-Insel landet, zum Inselrand wandert und dort adsorbiert. Hier läßt sich der ansteigende Haftkoeffizient damit erklären, daß die Adsorption mit zunehmender Bedeckung immer wahrscheinlicher über den indirekten Kanal erfolgt. Man spricht von Adsorbat-assistierter Adsorption. Allen diesen Fällen gemeinsam ist, daß auch bei ihnen die Adsorptionsplätze blockiert werden, der Haftkoeffizient somit früher oder später wieder abnehmen muß und bei vollständiger Bedeckung Null ist.

Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, ist die Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111) bei Raumtemperatur ein weiteres Beispiel für einen ansteigenden Haftkoeffizienten. Im Gegensatz zu den genannten Beispielen nimmt er hier jedoch bis zur vollständigen Bedeckung zu. Dieser Unterschied macht deutlich, daß es sich hierbei um ein untypisches System für die Untersuchung der Adsorptionskinetik handelt. Normalerweise werden Systeme betrachtet, bei denen das Adsorbat auf der Oberfläche physisorbiert oder che-

misorbiert, wobei als Oberfläche alleine die äußere Atomlage des Festkörpers betrachtet wird. Ist diese vollständig bedeckt, ist keine weitere Adsorption mehr möglich und der Haftkoeffizient ist Null. Die Adsorptionskinetik wird in jedem Fall durch diese Platzblockierung bestimmt, und sie wird auch jeweils im Ansatz der erwähnten empirischen Modelle zur Beschreibung der Adsorptionskinetik eingeführt. Im Gegensatz dazu findet bei Sauerstoff/Yb(111) eine chemische Reaktion zu Yb_2O_3 statt, wobei der Sauerstoff auch ins Volumen diffundiert, so daß die Oxidation auch ins Volumen hinein erfolgt. Es besteht nun die Möglichkeit die Modelle, die bei Adsorptionsexperimenten und der Untersuchung der Adsorptionskinetik verwendet werden, auf den Bereich chemischer Reaktionen mit Diffusion ins Volumen zu erweitern. Da in diesem Fall auch auf dem oxidierten Teil der Oberfläche Diffusion ins Volumen und somit Adsorption möglich ist, ist der Haftkoeffizient auch bei vollständig bedeckter Oberfläche ungleich Null. Die Adsorptionskinetik wird nicht durch Platzblockierung bestimmt. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, läßt sich für die Beschreibung der Adsorptionskinetik ein empirisches Modell herleiten, indem im Modellansatz die Platzblockierung aufgehoben wird. Es wird gezeigt, daß dieses Modell zu plausiblen Resultaten führt, und daher in Zukunft auch auf andere Fälle dieser Art angewandt werden kann.

Bevor die Kinetik der Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111) bei Raumtemperatur bzw. bei $T = 50$ K dargestellt und diskutiert wird (Abschnitt 4.4), wird zunächst auf einige grundlegende Aspekte der Adsorption einfacher Gase auf Metalloberflächen eingegangen. Als erstes wird dabei der Haftkoeffizient und seine Abhängigkeit von den Eigenschaften der Oberfläche erläutert (Abschnitt 4.1). Da die Adsorptionskinetik im Detail von der Art des Adsorptionsmechanismus abhängt, wird daran anschließend ein Überblick über mögliche Adsorptionsmechanismen gegeben (Abschnitt 4.2). Den Abschluß dieses einführenden Teils des Kapitels bildet ein Abschnitt, in dem einige grundlegende Modelle zur Beschreibung der Adsorptionskinetik vorgestellt werden (Abschnitt 4.3), die dann bei der Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit Anwendung finden.

4.1 Der Haftkoeffizient

Als Adsorption bezeichnet man den Prozeß, bei dem ein Atom oder Molekül aus der Gasphase im Laufe einer Kollision mit einer Festkörperoberfläche endgültig auf dieser haften bleibt. Die Adsorption kann direkt aus der Gasphase auf den Platz erfolgen, auf den die Gasphasenspezies auf die Oberfläche trifft. Dieser Prozeß wird als Langmuir-Adsorption bezeichnet. Es kann aber auch sein, daß die Gasphasenspezies bei Annäherung an die Oberfläche zunächst durch ein schwaches, attraktives Potential eingefangen wird, sich eine zeitlang auf der Oberfläche bewegt und schließlich an einem Platz, an dem eine starke Bindung möglich ist, adsorbiert. Man spricht dann von Adsorption über einen Vorläuferzustand. Die adsorbierte Spezies kann unbeweglich auf der Oberfläche ruhen, ungeordnet oder geordnet, auf wohldefinierten Adsorptionsplätzen, sie kann aber auch mehr oder weniger beweglich über die Oberfläche wandern (Oberflächendiffusion). Letztendlich kann sie auch in das Volumen hineindiffundieren und dort, oder auch schon an der Oberfläche, mittels einer chemischen Reaktion eine Verbindung mit dem Festkörper bilden.

Adsorption ist dann sehr wahrscheinlich, wenn die kinetische Energie der auf die

Oberfläche eintreffenden Gasphasenspezies niedriger ist als die Tiefe des Minimums des attraktiven Oberflächenpotentials. Mit höherer kinetischer Energie wird es immer wahrscheinlicher, daß die zunächst eingefangene Gasphasenspezies, nachdem sie sich eine zeitlang auf der Oberfläche bewegt hat, wieder desorbiert. Bei noch höheren kinetischen Energien wird die Gasphasenspezies vielleicht einfach nur von der Oberfläche zurückreflektiert. Wenn daher die Oberfläche einer Probe einer Gasatmosphäre ausgesetzt ist, wird nicht jedes Molekül, das mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert. Die Haftwahrscheinlichkeit bzw. der Haftkoeffizient S ist definiert als das Verhältnis von Kollisionsrate (bzw. Teilchenstromdichte auf die Oberfläche) i zu Adsorptionsrate r_{ad} :

$$S = \frac{i}{r_{\text{ad}}}. \quad (4.1)$$

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für ideale Gase bei einem bestimmten Atmosphärendruck p eine Teilchenstromdichte auf die Oberfläche von:

$$i = p \sqrt{\frac{1}{2\pi m k_{\text{B}} T}}. \quad (4.2)$$

Dabei ist m die Masse der Gasphasenspezies, T die Temperatur des Gases und k_{B} die Boltzmann-Konstante. Nimmt man als Gas z. B. Stickstoff (N_2) mit $m_{\text{N}_2} = 28$ u, bei $T = 300$ K und einem Druck von $p = 1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar = $1 \cdot 10^{-6}$ Torr, würden $i = 3,82 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm²/s auf die Oberfläche treffen. Wenn sämtliche Moleküle, die auf die Oberfläche treffen, dissoziativ adsorbieren würden, wäre die Anzahl der adsorbierten Atome pro cm² nach einer Sekunde von derselben Größenordnung, wie die Anzahl von Oberflächenatomen eines Festkörpers von $\approx 10^{15}$ cm⁻². Aus diesem Grund wird als Einheit für die Gasdosis üblicherweise das *Langmuir* (L) verwendet:

$$1 \text{ Langmuir} = 1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \times 1 \text{ s}. \quad (4.3)$$

Eine Dosis von 1 L entspricht unter der Voraussetzung eines Haftkoeffizienten von $S = 1$ einer Bedeckung der Oberfläche mit ungefähr einer Monolage.

Die Abhängigkeit der Größe des Haftkoeffizienten von Eigenschaften der Oberfläche läßt sich unterteilen in die Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur, von der Struktur der Oberfläche und von der Adsorbatbedeckung der Oberfläche, θ .

Bei der Temperaturabhängigkeit ist unter anderem zu berücksichtigen, daß es während des Adsorptionsprozesses einen Energietransfer zwischen Oberfläche und Gasphasenspezies gibt, hin zum thermischen Gleichgewicht. In einem Temperaturbereich, in dem im wesentlichen die Desorption aus einem Vorläuferzustand begrenzend ist für die Haftwahrscheinlichkeit, ist der Haftkoeffizient daher umso größer, je tiefer die Temperatur ist. Ist dagegen der begrenzende Schritt ein thermisch aktivierter Prozeß, z. B. die Dissoziation eines Moleküls, nimmt der Haftkoeffizient mit zunehmender Temperatur einem Arrhenius-Verlauf entsprechend zu:

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{k_{\text{B}} T}\right). \quad (4.4)$$

Dabei ist E_{ad} die Aktivierungsenergie für die Adsorption. Im allgemeinen ist die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten jedoch in komplexer Weise bestimmt durch

die Temperaturabhängigkeit sämtlicher Teilschritte des Adsorptionsprozesses. Er kann daher je nach System und Temperaturbereich mit der Temperatur abnehmen, zunehmen oder auch unverändert bleiben.

Der Haftkoeffizient ist in der Regel umso größer, je rauher oder offener eine Oberfläche ist [99–102]. Dazu gehört eine Zunahme des Haftkoeffizienten mit zunehmender Stufen- und Defektdichte und höherer Indizierung einkristalliner Oberflächen ebenso, wie eine Zunahme mit zunehmender Polykristallinität. Dieser Effekt läßt sich zum Teil mit einer größeren Adsorptionswärme, Q_{ad} , an solchen Plätzen erklären. Die Atome an solchen Plätzen weisen in der Regel eine niedrigere Koordination auf, als die in der glatten, dichtgepackten Fläche, und diese ungesättigten Atome können ein Adsorbat daher besser binden. Aus demselben Grund kann sich an solchen Plätzen eine erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit ergeben, und somit ein erhöhter Haftkoeffizient, wenn die Adsorption nur über eine Dissoziation der eintreffenden Moleküle möglich ist. Es gibt Fälle, in denen eine Adsorption ausschließlich an solchen Plätzen stattfindet (Die dissoziative NO-Adsorption auf Ru(0001) findet z. B. nur an Terrassenstufen statt [147]). Man bezeichnet sie dann auch mit dem im Zusammenhang mit katalytischer Aktivität eingeführten Begriff der *aktiven Zentren* [150].

Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung der Oberfläche wird als *Kinetik der Adsorption* bezeichnet. Einige grundlegende Modelle, mit denen die Adsorptionskinetik vieler Systeme beschrieben werden kann, werden in Abschnitt 4.3 vorgestellt. In den meisten Fällen wird der Haftkoeffizient mit zunehmender Bedeckung kleiner. Das läßt sich mit einer sukzessiven Blockierung der möglichen Adsorptionsplätze erklären, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine Gasphasenspezies auf einen freien Platz trifft, und somit auch die Haftwahrscheinlichkeit, immer kleiner wird. Ein Beispiel für einen ansteigenden Haftkoeffizienten liefert die NO-Adsorption auf Ru(0001) [147]. Eine Erklärung hierfür ist, daß die nach der Dissoziation der NO-Moleküle adsorbierten, mobilen O-Atome, weitere aktive Zentren für die NO-Dissoziation darstellen.

Da die Adsorptionskinetik stark von der Art des Adsorptionsmechanismus abhängt, wird im nächsten Abschnitt zunächst ein Überblick über mögliche Adsorptionsmechanismen gegeben.

4.2 Adsorptionsmechanismen

Bei Adsorption wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Erstere ist gekennzeichnet durch eine schwache Bindung des Adsorbats an die Oberfläche ohne Ladungstransfer. Eine viel stärkere Bindung liegt bei der Chemisorption vor, bei der es einen Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Oberfläche gibt. Eine molekulare Bindung zweiatomiger Moleküle (z. B. H_2 , O_2 , N_2 , CO, NO) ist bei erhöhten Temperaturen (≈ 300 K) häufig zu schwach, so daß Adsorption nur erfolgen kann, wenn das Molekül dissoziiert. Wie im nächsten Abschnitt noch gezeigt wird, gibt es qualitativ unterschiedliche Adsorptionskinetiken bei molekularer bzw. dissoziativer Chemisorption.

Häufig wird eine Gasphasenspezies, bevor sie endgültig in den adsorbierten Zustand übergeht, bei Annäherung an die Oberfläche in einen schwach gebundenen, sogenannten Vorläuferzustand eingefangen. Abb. 4.1 veranschaulicht das für die molekulare (oben) und die dissoziative Adsorption (unten) jeweils anhand zweier Darstellungen des entspre-

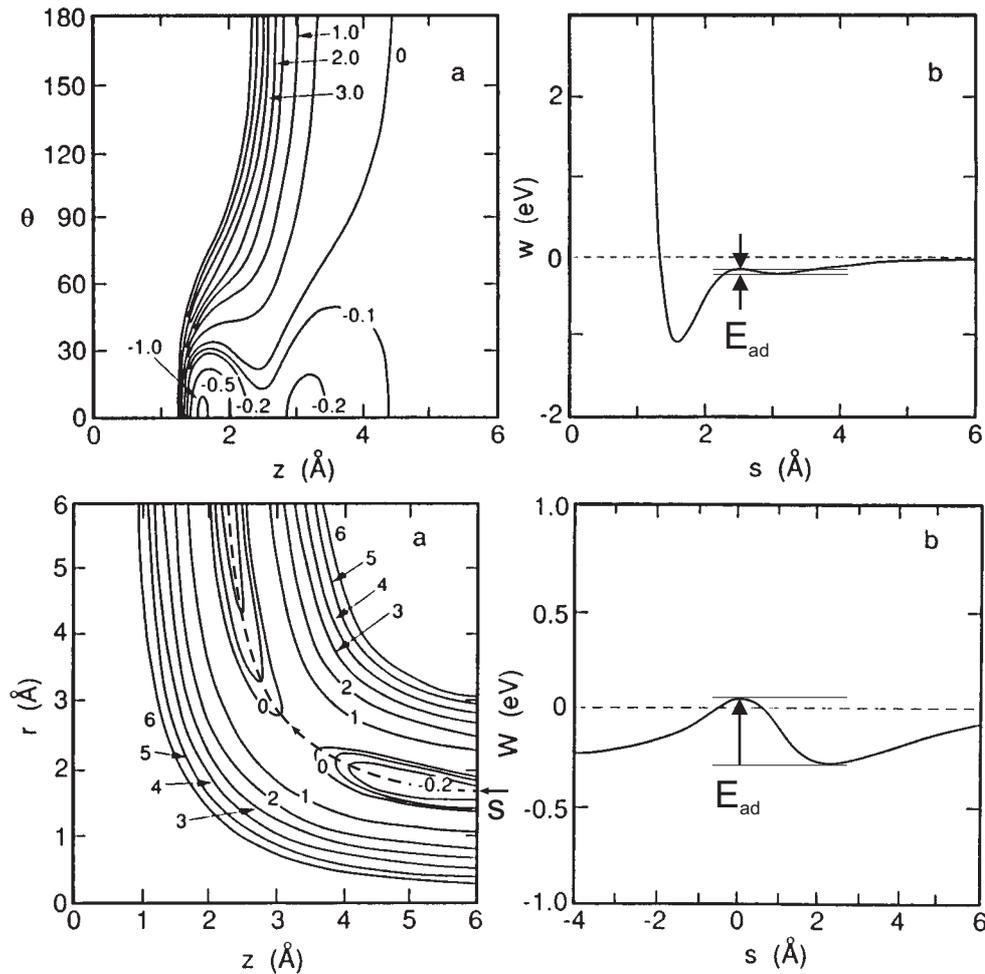


Abb. 4.1: Adsorbat-Oberflächen-Potential für molekulare (oben) und dissoziative Adsorption (unten). Teilbild (a) zeigt jeweils die Potentialfläche in Abhängigkeit vom Abstand z des Adsorbats zur Oberfläche und, im Fall der molekularen Adsorption, vom Orientierungswinkel θ relativ zur Oberflächennormalen, im Fall der dissoziativen Adsorption, von der Bindungslänge des Moleküls, r . Die Äquipotentiallinien sind in eV. Teilbild (b) zeigt jeweils eine eindimensionale Darstellung des Potentials als Funktion der Reaktionskoordinate s . Dabei ist $s \equiv z$ im Fall der molekularen Adsorption, und im Fall der dissoziativen Adsorption entspricht s der Trajektorie minimaler Energie, die Reaktand- und Produktzustände verbindet (gestrichelte Kurve in der zweidimensionalen Potentialfläche). [151].

chenden Adsorbat-Oberflächen-Potentials, das die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und der adsorbierenden Spezies beschreibt. Im Fall der molekularen Adsorption ist in Teilbild (a) die Potentialfläche in Abhängigkeit vom Abstand z des Adsorbats zur Oberfläche und vom Orientierungswinkel θ relativ zur Oberflächennormalen dargestellt. Für die dissoziative Adsorption ist die Abhängigkeit des Potentials ebenfalls vom Abstand z und außerdem von der Bindungslänge des Moleküls, r , dargestellt. Die im

allgemeinen multidimensionalen Adsorbat-Oberflächen-Potentiale werden üblicherweise durch die Variation des Potentials entlang einer Trajektorie, die mit einer sogenannten Reaktionskoordinate s korrespondiert, charakterisiert. Eine solche Darstellung ist jeweils in Teilbild (b) zu sehen, wobei im Fall der molekularen Adsorption $s \equiv z$ ist. Für die dissoziative Adsorption entspricht die Reaktionskoordinate der Trajektorie minimaler Energie, die Reaktand- und Produktzustände verbindet (gestrichelte Kurve in der zweidimensionalen Potentialfläche). In beiden Fällen durchläuft das Potential entlang s zunächst ein flaches Minimum, das jeweils einem molekularen Vorläuferzustand entspricht.

Bei der molekularen Adsorption entspricht der Verlauf entlang der Reaktionskoordinate der Annäherung an die Oberfläche bei konstantem Orientierungswinkel minimaler Energie, bis das Molekül über den Vorläuferzustand schließlich das Minimum, das dem adsorbierten Zustand entspricht, erreicht. Im Fall der dissoziativen Adsorption wird das Molekül bei Annäherung an die Oberfläche ebenfalls zunächst im Vorläuferzustand eingefangen. Der weitere Verlauf entlang s entspricht dann immer weniger einer Reduzierung des Abstands zur Oberfläche und immer mehr einer Vergrößerung des molekularen Bindungsabstands, bis schließlich im Minimum, das dem adsorbierten Zustand entspricht, ein Bindungsabstand vorliegt, der einem dissoziierten Molekül, bzw. zwei Atomen ohne Bindung, entspricht. In beiden Fällen muß beim Übergang vom Vorläuferzustand in den adsorbierten Zustand eine Energiebarriere bzw. die Aktivierungsenergie der Adsorption, E_{ad} , überwunden werden.

Ein weiterer thermisch aktivierter Prozeß, der ebenso, wie die Dissoziation von Molekülen oder die Desorption aus Vorläuferzuständen, eine Rolle bei Adsorptionsmechanismen spielen kann, ist die Diffusion von Vorläufern auf der Oberfläche. Spielen z. B. aktive Zentren bei der Adsorption eine Rolle, ist es von Bedeutung, ob ein Vorläufer sich schnell zu ihnen hin bewegen kann, bevor er desorbiert. Bei teilweise bedeckten Oberflächen unterscheidet man zwischen intrinsischen Vorläufern, die sich über einem freien Oberflächenplatz befinden, und extrinsischen Vorläufern, die sich über einem besetzten Platz befinden. Ein extrinsischer Vorläufer muß sich zu einem freien Platz hinbewegen können, bevor er desorbiert, damit er dort adsorbieren kann. Wenn sich dagegen ein intrinsischer Vorläufer zu einem bedeckten Bereich der Oberfläche hinbewegt, bevor er adsorbiert, hat das Molekül, jetzt als extrinsischer Vorläufer, möglicherweise keine Gelegenheit mehr zu adsorbieren, sondern desorbiert.

Mitunter können sehr komplexe Mechanismen zur endgültigen Adsorption führen. Mit manchen Methoden lassen sich Teilschritte dieser Adsorptionsmechanismen beobachten. So können mit STM-Untersuchungen z. B. Diffusionsbarrieren oder der Einfluß von aktiven Zentren bestimmt werden [147], aus TDS-Messungen lassen sich z. B. Desorptionsbarrieren ermitteln. In machen Fällen besteht jedoch nur die Möglichkeit, den Anteil der auf eine Oberfläche eintreffenden Gasmenge, der endgültig adsorbiert, also den Haftkoeffizienten, zu bestimmen. Im nächsten Abschnitt soll gezeigt werden, wie man aus der Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung der Oberfläche, θ , ebenfalls Rückschlüsse auf den Adsorptionsmechanismus ziehen kann.

4.3 Kinetik der Adsorption

Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten S von der Adsorbatbedeckung der Oberfläche, θ , wird als Kinetik der Adsorption bezeichnet. Der prinzipielle Verlauf der Adsorptionskinetik wird bestimmt durch die Art des Adsorptionsmechanismus. Eine Beschreibung der Adsorption ist im Prinzip mittels quantenmechanischer Modelle möglich, beschränkt sich in der Literatur jedoch auf die Berechnung des Anfangshaftkoeffizienten bei $\theta = 0$ [151]. Als Grundlage für die Analyse von Adsorptionskinetiken dient daher eine Anzahl von empirischen Modellverläufen, mit denen zwischen direkter Adsorption, Adsorption über einen Vorläufermechanismus und jeweils zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption unterschieden werden kann. Mit diesen Modellen, die im folgenden vorgestellt werden, konnten viele reale Systeme beschrieben werden, bzw. dies gelang durch Erweiterung dieser Modelle.

Bei direkter d.h. Langmuir-Adsorption muß die Gasphasenspezies auf einen freien Oberflächenplatz treffen, um adsorbieren zu können. Bei einer Bedeckung der Oberfläche θ ist die Wahrscheinlichkeit einen freien Platz anzutreffen $1 - \theta$. Für dissoziative Adsorption direkt aus der Gasphase muß das Molekül auf einen freien Platz treffen, bei dem mindestens ein nächster Nachbarplatz frei ist. Unter der Voraussetzung einer statistischen Verteilung der adsorbierten Spezies und einer Adsorptionswahrscheinlichkeit proportional zur Anzahl freier nächster Nachbarplätze, ergibt sich eine $(1 - \theta)^2$ -Abhängigkeit [152, 153]. Mit dem Haftkoeffizienten der sauberen Oberfläche, $S(0)$, gilt daher für direkte Adsorption [99, 151]:

$$\frac{S(\theta)}{S(0)} = (1 - \theta)^\alpha. \quad (4.5)$$

Dabei ist für molekulare Adsorption $\alpha = 1$, für dissoziative Adsorption $\alpha = 2$. Gleichung (4.5) wird auch als Langmuir-Modell 1. bzw. 2. Ordnung bezeichnet.

Beispiele aus der Literatur, bei denen das Langmuir-Modell an experimentelle Daten angepasst wurde, sind CO auf Rh(111) [154], CO auf Cu(100) [155], O₂ auf Ag(110) [156, 157] und H₂ auf Gd(0001) [22]. Ein Vergleich der Systeme CO und H₂ auf Ni(111) zeigt, daß sich das Langmuir-Modell im ersteren Fall geringfügig schlechter anpassen läßt als im letzteren [158]. Besser ließ sich an die CO-Adsorptionsdaten ein allgemeineres Modell anpassen, mit dem sich auch die Kinetik der Adsorption über einen Vorläufermechanismus beschreiben läßt. Wesentlich ausgeprägter zeigte sich in derselben Arbeit im Fall von O₂ auf Ni(111) eine Adsorptionskinetik, die auf einen Vorläufermechanismus schließen läßt.

Erstmalig wird bei einem Modellansatz von Kisliuk [159] zur Beschreibung der Adsorptionskinetik von N₂ auf Wolfram, die einen bis zu hohen Bedeckungen θ -unabhängigen Verlauf zeigt, die Existenz eines Vorläufermechanismus vorausgesetzt. Das Kisliuk-Modell dient bis heute als Grundlage für die Beschreibung von Adsorptionskinetiken, die über die einfache Langmuir-Kinetik hinaus gehen. Da es auch in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielen wird, folgt nun eine etwas ausführlichere Darstellung. Das Kisliuk-Modell beschreibt, zunächst für nicht-dissoziative Adsorption, den Fall, bei dem alle auf eine Metalloberfläche eintreffenden Moleküle zunächst in einem schwach gebundenen Vorläuferzustand physisorbieren. In diesem Vorläuferzustand befindet sich das Molekül über einem der endlich vielen möglichen Adsorptionsplätze. Es hat die Möglichkeit, dort

zu chemisorbieren, zu desorbieren oder zum nächsten Adsorptionsplatz weiterzuwandern. Jeder Adsorptionsplatz kann nur von einem Molekül besetzt werden. Das Modell gilt in einem Temperaturbereich, in dem die Desorption aus dem chemisorbierten Zustand vernachlässigbar ist, und nach kurzer Zeit die Anzahl der chemisorbierten Spezies auf der Oberfläche die der physisorbierten weit übertrifft. Mit anderen Worten, wenn der Molekülstrom auf die Oberfläche unterbrochen wird, stellt sich nach kurzer Zeit ein Zustand ein, in dem sich auf der Oberfläche nur noch chemisorbierte Spezies befinden, mit konstanter Zahl über lange Zeit.

Befindet sich das Molekül im physisorbierten Zustand über einem freien Adsorptionsplatz (intrinsischer Vorläufer), dann adsorbiert es mit einer Wahrscheinlichkeit P_a , desorbiert mit einer Wahrscheinlichkeit P_b und wandert weiter mit einer Wahrscheinlichkeit $P_c = 1 - P_a - P_b$. Entsprechende Wahrscheinlichkeiten über einem besetzten Platz (extrinsischer Vorläufer) sind $P'_a = 0$, P'_b und $P'_c = 1 - P'_b$. Die Wahrscheinlichkeit für das Molekül, auf einen besetzten Platz zu treffen, ist wieder θ . Mit $P'_a = 0$ wird der Platzblockierungseffekt in das Modell eingeführt. Damit lauten die Wahrscheinlichkeiten für Adsorption auf dem ersten Platz, auf dem das Molekül eintrifft, für Desorption oder für Weiterwandern zum zweiten Platz:

$$\begin{aligned} P_{a1} &= (1 - \theta)P_a \\ P_{b1} &= (1 - \theta)P_b + \theta P'_b \\ P_{c1} &= 1 - P_{a1} - P_{b1} = 1 - P_a - P_b + \theta(P_a + P_b - P'_b). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für den zweiten Platz, zu dem das Molekül hinwandert, lauten:

$$\begin{aligned} P_{a2} &= P_{c1}(1 - \theta)P_a \\ P_{b2} &= P_{c1}[(1 - \theta)P_b + \theta P'_b] \\ P_{c2} &= P_{c1}[1 - P_a - P_b + \theta(P_a + P_b - P'_b)] = P_{c1}^2. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Durch Weiterführen dieser Prozedur und Aufsummieren der Wahrscheinlichkeiten für Chemisorption erhält man den Haftkoeffizienten als Funktion von θ :

$$\begin{aligned} S(\theta) &= P_{a1} + P_{a2} + P_{a3} + \dots = P_{a1}(1 - \theta)(1 + P_{c1} + P_{c1}^2 + \dots) \\ &= \frac{P_a(1 - \theta)}{1 - P_{c1}} = \frac{(1 - \theta)P_a}{P_a + P_b - \theta(P_a + P_b - P'_b)}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Für $\theta = 0$ ergibt sich der Anfangshaftkoeffizient zu:

$$S(0) = \frac{P_a}{P_a + P_b}. \quad (4.9)$$

Gleichung (4.9) spiegelt direkt die Definition des Haftkoeffizienten wider. Schließlich erhält man in diesem Modell für den relativen Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von θ :

$$\frac{S(\theta)}{S(0)} = \left(1 + \frac{\theta}{1 - \theta} \frac{S(0)P'_b}{P_a}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{\theta}{1 - \theta} K\right)^{-1}. \quad (4.10)$$

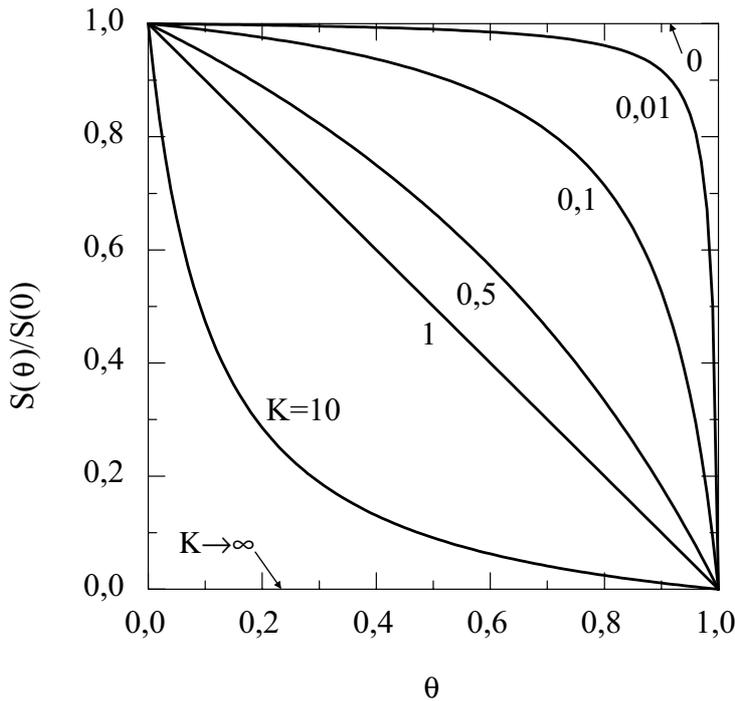


Abb. 4.2:
 $S(\theta)/S(0)$ in Abhängigkeit
 vom Vorläufer-Parameter
 $K = P'_b/(P_a + P_b)$ (Gleichung
 (4.10)) [159].

Wie in Abb. 4.2 dargestellt ist, liefert Gleichung (4.10) eine Schar von Kurven $\frac{S(\theta)}{S(0)}$ als Funktion von θ in Abhängigkeit von einem einzelnen Parameter:

$$K = \frac{S(0)P'_b}{P_a} = \frac{P'_b}{P_a + P_b}. \quad (4.11)$$

K ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß sich ein extrinsischer Vorläufer nicht zum nächsten Platz bewegt, zur entsprechenden Wahrscheinlichkeit für einen intrinsischen Vorläufer. Oder anschaulich gesagt, $K > 1$ beschreibt den Fall, daß die Beweglichkeit der physisorbierten Spezies auf der adsorbatbedeckten Oberfläche kleiner ist, als auf der sauberen, und $K < 1$, den umgekehrten Fall.

Diese anschauliche Interpretation spiegelt sich auch in den Kurven in Abb. 4.2 wider. $K = 1$, bzw. $P'_b = P_a + P_b$, entspricht dem Fall, daß die Beweglichkeit in- und extrinsischer Vorläufer gleich groß ist. Die Wahrscheinlichkeit, ob die physisorbierte Spezies letztendlich von einem besetzten oder unbesetzten Platz de- bzw. chemisorbiert, ist daher unabhängig von der Bewegung auf der Oberfläche und wird ausschließlich von θ bestimmt. Die Adsorptionskinetik wird somit identisch mit dem Langmuir-Modell ($\alpha = 1$). Wie das Beispiel CO/Ni(111) [158] zeigt, ist es deshalb mitunter schwierig, anhand experimenteller Adsorptionsdaten eindeutig zu entscheiden, ob Langmuir-Adsorption oder ein Vorläufermechanismus mit $K \approx 1$ vorliegt.

$K < 1$ in Gleichung (4.10) liefert in Abb. 4.2 Kurven, in denen der Haftkoeffizient zunächst langsamer abnimmt als bei Langmuir-Kinetik mit einfacher Platzblockierung (bzw. $K = 1$). Für $K \rightarrow 0$ bleibt der Haftkoeffizient konstant bis zu hohen Bedeckungen, entsprechend dem anschaulichen Bild, daß die Beweglichkeit des extrinsischen Vorläufers

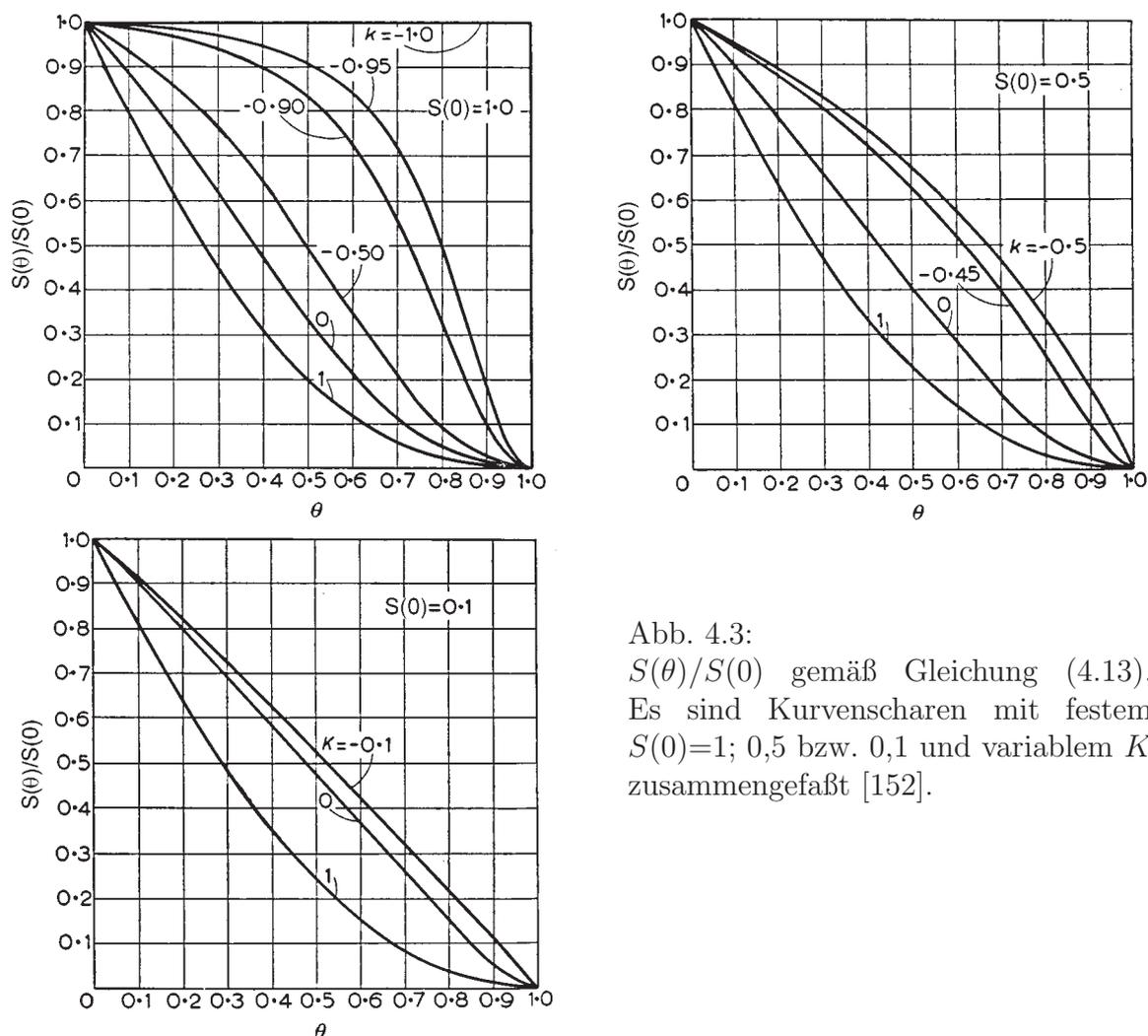


Abb. 4.3:
 $S(\theta)/S(0)$ gemäß Gleichung (4.13).
 Es sind Kurvenscharen mit festem $S(0)=1; 0,5$ bzw. $0,1$ und variablem K zusammengefaßt [152].

so groß ist, daß er mit hoher Wahrscheinlichkeit einen freien Platz erreicht, wo er entsprechend dem Anfangshaftkoeffizienten adsorbiert bzw. desorbiert. Das Kisliuk-Modell ist somit in der Lage, die für N₂ auf Wolfram beobachtete Adsorptionskinetik zu beschreiben. Mit $K > 0$ beschreibt Gleichung (4.10) zusätzlich noch Fälle, in denen der Haftkoeffizient zu Beginn sehr schnell abnimmt. Dies entspricht einer relativ hohen Beweglichkeit intrinsischer Vorläufer, die sich schnell auf einen besetzten Platz bewegen können, wo sie mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit desorbieren.

Weitere Beispiele aus der Literatur, in denen das Kisliuk-Modell 1. Ordnung an experimentelle Adsorptionsdaten angepasst wurde, sind N₂ auf W(100) [100], O₂ auf Pt(111) [102], CO auf Rh(110) [160], auf Pd(111) [161], auf W(100) und W(110) [162].

Für dissoziative Chemisorption wurde der Modellansatz wie folgt erweitert [152]: Das in einen Vorläuferzustand physisorbierte Molekül ist klein genug, um jeweils nur mit einem Adsorptionsplatz in Kontakt zu sein, und Adsorption kann auf einem freien Platz nur dann erfolgen, wenn mindestens ein weiterer nächster Nachbarplatz frei ist, wobei die Adsorptionswahrscheinlichkeit proportional zu Anzahl freier nächster Nachbarplätze ist. Gleichung (4.6) ändert sich daher, wieder unter der Voraussetzung statistisch verteilter

Adsorbatspezies, wie folgt:

$$\begin{aligned}
 P_{a1} &= (1 - \theta)^2 P_a \\
 P_{b1} &= (1 - \theta) P_b + \theta P'_b \\
 P_{c1} &= 1 - P_{a1} - P_{b1} = 1 - P_a - P_b + \theta(2P_a + P_b - P'_b) - \theta^2 P_a.
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

Mit der ansonsten gleichen Prozedur wie für nicht-dissoziative Adsorption ergibt sich der relative Haftkoeffizient zu [152]:

$$\frac{S(\theta)}{S(0)} = \frac{(1 - \theta)^2}{1 - \theta(1 - K) + \theta^2 S(0)} = \frac{1 - \theta}{1 + \frac{\theta}{1 - \theta} K + \frac{\theta^2}{1 - \theta} S(0)}, \tag{4.13}$$

$$\text{mit } K = \frac{P'_b - P_a}{P_a + P_b} = \frac{P'_b}{P_a + P_b} - S(0).$$

Neben der veränderten Definition von K , das jetzt auch negative Werte annehmen kann, allerdings mit der Einschränkung $K > -S(0) > -1$, fällt auf, daß in Gleichung (4.13) als weiterer Parameter $S(0)$ auftaucht. In diesem Modell steckt also in der Kurvenform von $S(\theta)/S(0)$ Information über den Anfangshaftkoeffizienten. Mit $K = 1$ und $S(0) \rightarrow 0$ geht Gleichung (4.13) über in Gleichung (4.5). In Abb. 4.3 ist das Kisliuk-Modell 2. Ordnung für einige Werte von $S(0)$ und K dargestellt.

Auch dieses Modell ist mit den N_2 -Adsorptionsdaten auf Wolfram verglichen worden, und es zeigte sich, daß es sich besser anpassen läßt als das Kisliuk-Modell 1. Ordnung. Für $K \neq S(0)$ zeigt $S(\theta)/S(0)$, ebenso wie die experimentellen Daten, eine Steigungsabnahme in der Nähe von $\theta = 1$, was sich mit dem einfacheren Modell nicht erklären ließ (vergleiche auch Abb. 4.3 und 4.2). Ebenso läßt es sich an die experimentellen Daten für O_2 auf W(110) [153] und Pd(111) anpassen [161].

Es zeigte sich jedoch auch eine Diskrepanz zwischen dem Kisliuk-Modell und den experimentellen Daten: es gibt nur für $S(0) \rightarrow 1$ eine Übereinstimmung, während experimentell $S(0) < 0,5$ ermittelt wurde. Ursache für diese Diskrepanz ist die Annahme, daß die Wahrscheinlichkeiten für Desorption bzw. Adsorption konstant bleiben, unabhängig davon, auf dem wievielten Platz sich der Vorläufer befindet. Das würde jedoch voraussetzen, daß alle eintreffenden Moleküle sich sofort im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche befinden, was jedoch nicht zutrifft. Vielmehr haben sie eine zeitlang eine kinetische Energie, die höher ist, als die im Gleichgewicht, und während dieser Zeit ist die Desorptionswahrscheinlichkeit erhöht. Vereinfachend läßt sich das dadurch darstellen, daß ein Anteil $1 - r$ der eintreffenden Moleküle instantan ins thermische Gleichgewicht übergeht, während die übrigen, r , sofort von der Oberfläche reflektiert werden. Das Modell betrachtet nur den Anteil $1 - r$ aller eintreffenden Moleküle, so daß sich folgender Zusammenhang zwischen experimentellem und theoretischem Haftkoeffizienten schreiben läßt (siehe auch [153]):

$$S_{\text{exp}} = (1 - r) S_{\text{th}}. \tag{4.14}$$

Durch Einführung dieses Parameters r erreicht man, daß die Form von $S(\theta)$ unabhängig von $S(0)$ wird. Damit kann die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment beseitigt

werden, ohne die grundsätzliche Form der Verläufe zu verändern. In [152] wird ausführlicher auf diesen Aspekt eingegangen.

Aus dem Kisliuk-Modell 2. Ordnung kann nicht nur ein zu großer, sondern auch ein zu kleiner Anfangshaftkoeffizient resultieren. Dieser Fall kann analog zum vorangehend erläuterten dadurch berücksichtigt werden, daß die eintreffenden Moleküle mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit a direkt adsorbieren, wenn sie auf zwei benachbarte freie Plätze treffen [162]:

$$S(\theta) = a(1 - \theta)^2 + [1 - a(1 - \theta)^2] S'(\theta), \quad \text{mit} \quad S(0) = a + (1 - a)S'(0). \quad (4.15)$$

Dabei steht $S'(\theta)$ für das Kisliuk-Modell 2. Ordnung, Gleichung (4.13).

Neben den hier vorgestellten grundlegenden Modellen für Langmuir- und Kisliuk-Kinetik finden sich in der Literatur eine Anzahl von Modellen, die häufig eine Modifizierung oder Verallgemeinerung des Kisliuk-Modells darstellen [153, 160, 162–165]. Darunter gibt es auch Fälle, die einen mit θ ansteigenden Haftkoeffizienten aufweisen [148, 149, 166, 167]. Es sei noch angemerkt, daß ein etwas anderer Ansatz für Vorläuferadsorption [168, 169], als der von Kisliuk, zu einem Modell führt, das in vielen Fällen äquivalent ist [169, 170].

4.4 Kinetik der Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111)

Wie in Abschnitt 3.3 dargestellt ist, zeigen sich bei der O_2 -Adsorption auf Yb(111) zwei unterschiedliche Adsorptionsmechanismen. Bei $T = 50$ K adsorbiert Sauerstoff dissoziativ und unter Bildung eines zweiwertigen Oxids ausschließlich in der Oberflächenlage, bis diese nahezu vollständig bedeckt ist. Bei weiterer Adsorption setzt Diffusion ins Volumen ein, und dann adsorbiert Sauerstoff unter Bildung des dreiwertigen Sesquioxids sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen. Bei Raumtemperatur wurde auf Grund einer verstärkten Diffusion ins Volumen von Anfang an im wesentlichen der Adsorptionsmechanismus beobachtet, der bei tiefen Temperaturen erst bei höheren Bedeckungen einsetzt. Zusammengefasst ist dieses unterschiedliche Adsorptionsverhalten in Abb. 3.12 dargestellt.

Dieser Unterschied im Adsorptionsverhalten zeigt sich auch in den für die Adsorptionskinetik relevanten Intensitätsverläufen der O-2p-Emission, dargestellt in Abb. 4.4. Aufgetragen ist dort die Intensität der O-2p-Emission, normiert auf die gesamte 4f-Intensität, als Funktion der O_2 -Dosis in Langmuir. Wie in Abschnitt 3.3.3 diskutiert, ist die O-2p-Intensität bei $T = 50$ K im Bereich der reinen Oberflächenadsorption (siehe Ausschnittsvergrößerung in Abb. 4.4, rechts), ebenso wie bei Raumtemperatur, zum einen ein Maß für die adsorbierte Sauerstoffmenge, n_{ad} , zum anderen ein Maß für die Bedeckung der Oberfläche, θ . Dabei entspricht θ im ersteren Fall dem Oberflächenanteil, der mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckt ist (θ_{YbO} gemäß Gleichung (3.2)), im letzteren dem Oberflächenanteil von Yb_2O_3 ($\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ gemäß Gleichung (3.3)). Da außerdem die O_2 -Dosis in Langmuir ein Maß für die Sauerstoffmenge n_{O_2} ist, die auf die Oberfläche trifft (siehe auch Gleichung (4.2) und (4.3)), stellt die Steigung der Intensitätsverläufe in Abb. 4.4 ein Maß für den Haftkoeffizienten gemäß Gleichung (4.1) dar:

$$S \propto \frac{\partial n_{\text{ad}}}{\partial n_{\text{O}_2}} \propto \frac{\partial \theta}{\partial n_{\text{O}_2}}. \quad (4.16)$$

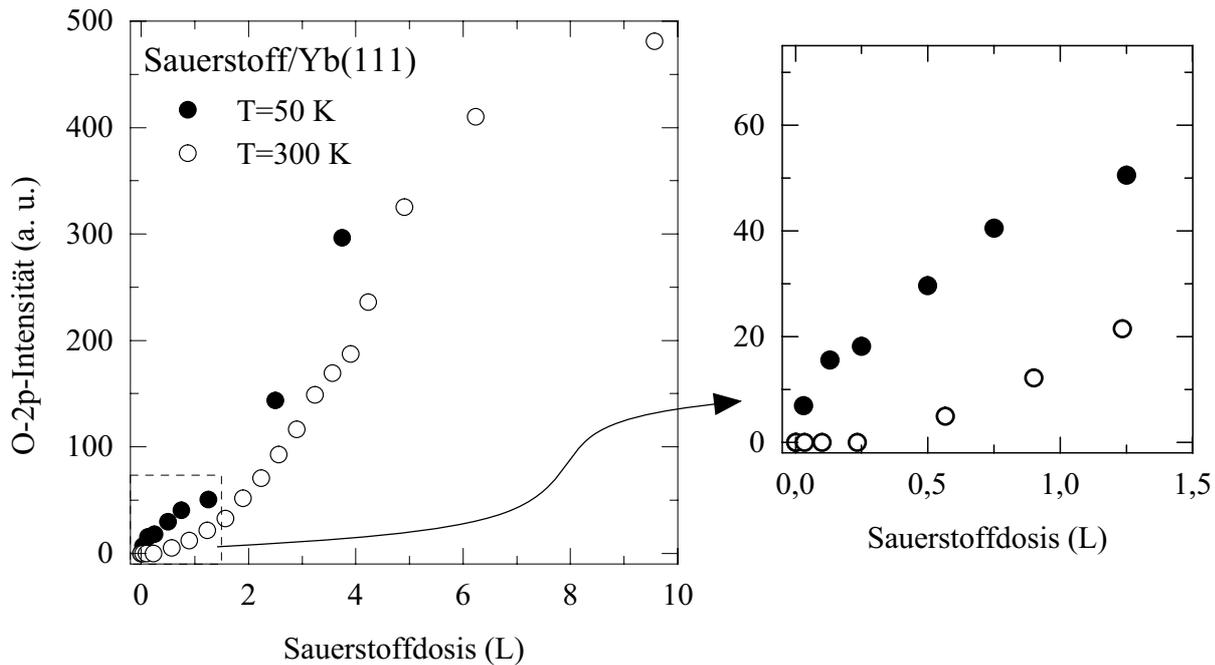


Abb. 4.4: Intensität der O-2p-Emission (in willkürlichen Einheiten) als Funktion der O₂-Dosis auf Yb(111) bei Raumtemperatur (○) und bei $T = 50$ K (●).

In der Ausschnittsvergrößerung in Abb. 4.4 ist deutlich zu sehen, daß der Anfangskoeffizient bei $T = 50$ K viel größer ist als bei Raumtemperatur, wo er im Rahmen der Meßempfindlichkeit nahezu Null ist. Das ist ein starkes Indiz dafür, daß die Adsorption über einen Vorläufermechanismus abläuft, mit einer relativ niedrigen Desorptionsbarriere, so daß diese bei Raumtemperatur sehr leicht überwunden werden kann. Die Dissoziationsbarriere ist offensichtlich niedrig genug, um bei $T = 50$ K den hohen Adsorptionskoeffizienten zu ermöglichen. Mit zunehmender Bedeckung nimmt der Haftkoeffizient bei $T = 50$ K und reiner Oberflächenadsorption ab, bei Raumtemperatur zeigt sich dagegen ein zunehmender Haftkoeffizient. Eine genauere Analyse dieser beiden Verläufe erfolgt in den folgenden zwei Abschnitten. Die Sättigung, die sich bei der RT-Adsorption bei hohen Sauerstoffdosen zeigt, ist auf die endliche Austrittstiefe der Photoelektronen zurückzuführen. Bei $T = 50$ K zeigt sich bei hohen Sauerstoffdosen zumindest qualitativ der gleiche Verlauf wie bei Raumtemperatur, was im Einklang steht mit der Tatsache, daß hier der gleiche Adsorptionsmechanismus vorliegt.

4.4.1 Yb(111) bei 50 K und reiner Oberflächenadsorption

In Abb. 4.5 ist ein zu Abb. 4.4 äquivalenter Verlauf der Bedeckung als Funktion der O₂-Dosis bei $T = 50$ K dargestellt. Gemäß Abb. 3.12 adsorbiert Sauerstoff im dargestellten Bereich mit $\theta < 0,9$ im wesentlichen ausschließlich unter Bildung der zweier-

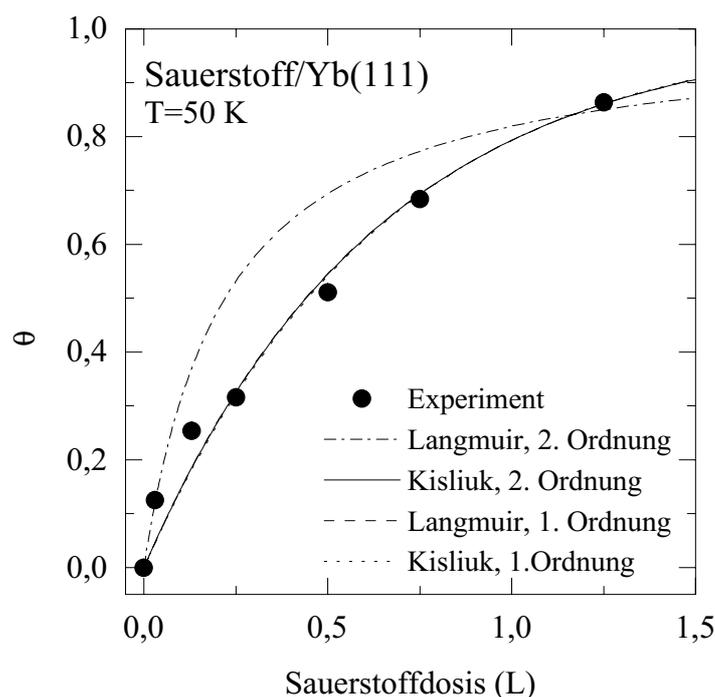


Abb. 4.5: Bedeckung der Yb(111)-Oberfläche als Funktion der O₂-Dosis bei $T = 50$ K im Bereich reiner Oberflächenadsorption. Die Kurven stellen Anpassungen des Langmuir- bzw. Kisliuk-Modells erster bzw. zweiter Ordnung an die Datenpunkte dar.

tigen Oxid-Spezies auf der Oberfläche. Die θ -Werte der Datenpunkte entsprechen den O-2p-Intensitäten, skaliert auf θ_{YbO} (Gleichung (3.2)), wobei der Skalierungsfaktor mittels linearer Regression der O-2p-Intensitäten in Abhängigkeit von θ_{YbO} bestimmt wurde (siehe Abb. 3.10). An die Datenpunkte angepaßt wurden die Adsorptionskinetiken, die dem Langmuir- bzw. dem Kisliuk-Modell erster bzw. zweiter Ordnung entsprechen. Dazu wurden die entsprechenden Gleichungen (4.5), (4.10) und (4.13) gemäß Gleichung (4.16) integriert.

Während der Vergleich der experimentellen Daten mit den verschiedenen Modellen einerseits eindeutig zeigt, daß keine Langmuir-Adsorption zweiter Ordnung vorliegt, wäre es andererseits nicht möglich, allein auf Grund der gemessenen Adsorptionskinetik eindeutig zu entscheiden, welcher Adsorptionsmechanismus vorliegt. Die experimentellen Daten spiegeln sehr gut eine $(1 - \theta)$ -Abhängigkeit des Haftkoeffizienten wider, Langmuir-Adsorption erster Ordnung wäre demnach nicht auszuschließen, kommt allerdings deshalb nicht in Frage, weil die Form der O-2p-Emission eindeutig dissoziative Chemisorption widerspiegelt. Die zusätzlichen freien Parameter, die sich für die Adsorption über einen Vorläufermechanismus ergeben, ermöglichen keine wesentlich bessere Beschreibung der Daten. Im Fall des Kisliuk-Modells erster Ordnung ergibt sich ein Parameter $K = 0,95 \pm 0,2$, womit der Wert $K = 1$, der die $(1 - \theta)$ -Abhängigkeit reproduzieren würde, innerhalb des Fehlers liegt.

Auf Grund der im Laufe der vorliegenden Arbeit dargestellten experimentellen Befunde (O-2p-PE \rightarrow dissoziative Chemisorption, ($S(0, T = 300 \text{ K}) \ll S(0, T = 50 \text{ K})$) \rightarrow Vorläufermechanismus) sollte das Kisliuk-Modell zweiter Ordnung richtigerweise zur

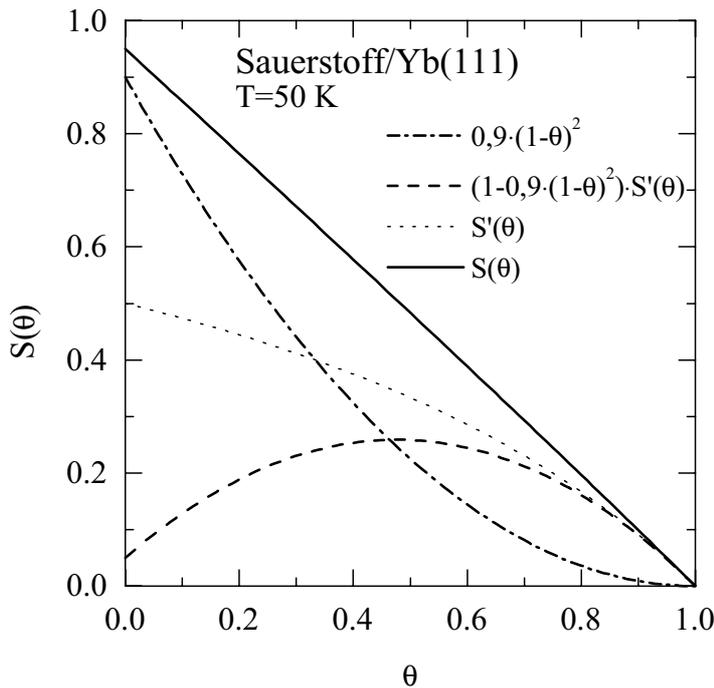


Abb. 4.6:

Kinetik der Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111) bei $T = 50$ K gemäß Gleichung (4.15) (durchgezogene Kurve). $S(\theta)$ ist die Summe von Langmuir- (strichpunktierter) und Kisliuk-Verlauf, versehen mit $(1 - a(1 - \theta)^2)$ als Vorfaktor (gestrichelt). Der reine Kisliuk-Verlauf ist gepunktet dargestellt.

Beschreibung der experimentellen Adsorptionskinetik verwendet werden, um dann anhand der freien Parameter zusätzliche Informationen über den Adsorptionsmechanismus zu erhalten. Mit den Parametern $K = S(0) = 0$ wird der $(1 - \theta)$ -Verlauf zwar perfekt reproduziert, sie stehen aber in eindeutigem Widerspruch zu den Meßdaten, die einen relativ hohen Anfangshafkoeffizienten $S(0) \approx 1$ widerspiegeln. Wie in Abschnitt 4.3 erläutert, ist diese Diskrepanz zwischen dem experimentell bestimmten Anfangshafkoeffizienten und dem Wert des Parameters $S(0)$, der sich durch Anpassen des Modells an die experimentellen Daten ergibt, darauf zurückzuführen, daß sich nicht alle eintreffenden Moleküle sofort im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche befinden. Demnach muß in diesem Fall, mit $S_{\text{theo}}(0) \ll S_{\text{exp}}(0)$, Gleichung (4.15) verwendet werden. Somit ergibt sich eine Modellkinetik, die sich zusammensetzt aus einem Term gewichtet mit a , der die Langmuir-Adsorption 2. Ordnung beschreibt, und einem zweiten Term für die Kisliuk-Adsorption 2. Ordnung, dessen Gewichtungsfaktor mit zunehmender Bedeckung zunimmt. Als beste Anpassung an die Datenpunkte ergibt sich ein nur geringfügig von der $(1 - \theta)$ -Kinetik abweichender Verlauf, mit den Parametern $a = 0,9 \pm 0,4$, $S'(0) = 0,5 \pm 0,2$ und $K = -S'(0) = -0,5 \pm 0,1$ (siehe Abb. 4.6). Das würde bedeuten, daß die O_2 -Moleküle aus der Gasphase mit einer Wahrscheinlichkeit von $a = 0,9$ direkt adsorbieren, wenn sie auf zwei benachbarte freie Plätze treffen. Gemäß Gleichung 4.15 ergibt sich ein Anfangshafkoeffizient von $S(0) = 0,95 \pm 0,2$, was im Einklang mit den Meßdaten stehen würde. Mit zunehmender Bedeckung wird die Wahrscheinlichkeit für direkte Adsorption schnell sehr klein, wie der strichpunktierte Verlauf in Abb. 4.6 zeigt, der dem Langmuir-Term von $S(\theta)$ entspricht. In gleichem Maße nimmt dafür der Gewichtungsfaktor des Kisliuk-

Terms (gestrichelte Kurve) immer mehr zu, so daß die Gesamtkinetik $S(\theta)$ immer mehr von der Kisliuk-Kinetik (gepunkteter Verlauf) bestimmt wird. Die aus diesem Modell resultierende hohe Wahrscheinlichkeit, sofort beim Eintreffen auf einen freien Platz der Oberfläche zu adsorbieren, ließe sich damit erklären, daß die Moleküle sehr schnell ins thermische Gleichgewicht mit der Oberfläche gelangen können. Ein Energietransfer von einem Molekül ($T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$) zur Oberfläche ist z. B. durch die Anregung von Phononen möglich. Die Kopplung an die phononischen Moden des Oberflächengitters ist umso wirksamer, je höher die Temperatur ist, bzw. je weniger Moden „eingefroren“ sind. Im Fall von Ytterbium, mit einer relativ niedrigen Debye-Temperatur, sollte auch bei einer Temperatur von $T = 50 \text{ K} \approx 0,4 \cdot \Theta_{\text{D}}$ ein schneller Energietransfer möglich sein – der Sauerstoff „friert“ quasi sofort an der sauberen Oberfläche fest. Der nicht sofort adsorbierende Anteil liefert den Anteil $S'(\theta)$ der Kinetik, mit $K = -S'(0)$, was eine sehr hohe Beweglichkeit des extrinsischen Vorläufers impliziert.

Obwohl die O-2p-Photoemission zeigt, daß der Sauerstoff dissoziierend adsorbiert, ist nicht auszuschließen, daß die Adsorption in diesem Fall gemäß der Kisliuk-Kinetik 1. Ordnung erfolgt. Mit diesem Modell lassen sich die Meßdaten genauso gut beschreiben, wie mit dem Kisliuk-Modell 2. Ordnung, obwohl es weniger freie Parameter zur Verfügung stellt. Das Kisliuk-Modell 1. Ordnung würde die Adsorptionskinetik unter der Voraussetzung richtig wiedergeben, daß der Sauerstoff schon im mobilen Vorläuferzustand dissoziiert ist, und somit die Einschränkung des molekularen Vorläufers wegfällt, nur auf zwei benachbarten freien Plätzen adsorbieren zu können. Wenn sich der adsorbierte Sauerstoff in einem Monoxid-artigen Zustand (O^{2-}) befindet, könnte der Vorläufer z. B. ein etwas schwächer gebundener, chemisorbierter Zustand sein (O^-). Mit $K \approx 1$ wäre die Beweglichkeit ex- und intrinsischer Vorläufer im Rahmen dieses Modells ungefähr gleich groß.

Es hat sich gezeigt, daß die Meßdaten zwar ohne weiteres keine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Adsorptionskinetik zulassen, daß sie sich jedoch eindeutig im Rahmen des Kisliuk-Ansatzes verstehen lassen, mit einem mit zunehmender Bedeckung abnehmenden Haftkoeffizienten auf Grund von Platzblockierung, wobei der Verlauf $S(\theta)$ auf Grund der Adsorption über einen mobilen Vorläuferzustand deutlich vom Langmuir-Verlauf 2. Ordnung abweicht. Im folgenden Abschnitt wird sich zeigen, daß sich die Adsorptionskinetik bei Raumtemperatur nicht im Rahmen der bisher vorgestellten Modelle, also durch einfache Platzblockierung, verstehen läßt. Vielmehr ist zur Beschreibung des in diesem Fall beobachteten ansteigenden Haftkoeffizienten (siehe Abb. 4.4) eine leichte Modifizierung des Kisliuk-Ansatzes notwendig, die gerade einer Aufhebung der Platzblockierung entspricht.

4.4.2 Yb(111) bei Raumtemperatur

Der experimentelle Befund eines ansteigenden Haftkoeffizienten bei RT-Adsorption (siehe Abb. 4.4) stellt eine Überraschung dar, wenn man bedenkt, daß die in Abschnitt 4.3 vorgestellten Modelle zur Beschreibung der Adsorptionskinetik ausnahmslos einen abnehmenden Haftkoeffizienten liefern. In der Tat sind nur sehr wenige Fälle eines ansteigenden Haftkoeffizienten in der Literatur bekannt. Bei der Adsorption von Stickstoff [171] und Sauerstoff [172] auf polykristallinem Wolfram schlagen die Autoren zur Erklärung vor, daß die Adsorbate Inseln bilden, an deren Rändern die Adsorption wei-

terer Moleküle begünstigt ist. Dieses Modell ließ sich allerdings nicht überprüfen. Bei der Adsorption von NO auf Ru(0001) [147] stellen die O-Atome der dissoziativ adsorbierten Moleküle zusätzliche aktive Zentren für die Dissoziation dar, die sonst auf der sauberen Ru-Oberfläche nur durch Terrassenstufen gegeben sind, woraus eine Erhöhung des Haftkoeffizienten resultiert. Bei der Adsorption von Ethan auf Pt(111) [167, 173–175] und Ir(110)-(1×2) [166] und von Xenon auf Pt(111) [149] wird angenommen, daß die Adsorption über zwei verschiedene Kanäle erfolgt: auf der freien Pt-Oberfläche direkt und auf der mit Xenon bedeckten Fläche über einen Vorläufer, der zu einem freien Platz wandert und dort adsorbiert. Da der indirekte Kanal eine höhere Haftwahrscheinlichkeit aufweist als der direkte, steigt der Haftkoeffizient mit zunehmender Bedeckung an. In allen hier genannten Beispielen nimmt der Haftkoeffizient zu hohen Bedeckung hin wieder ab und ist mit Erreichen der Sättigungsbedeckung auf Grund der Blockierung sämtlicher Adsorptionsplätze gleich Null.

Die Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111) bei Raumtemperatur ist durch starke Diffusion ins Volumen gekennzeichnet. Das hat zur Folge, daß sich die Oxidation von Yb-Metall auch dann fortsetzt, wenn die Oberfläche vollständig zu Yb_2O_3 oxidiert ist [98]. Die sukzessive Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff, die in diesem Fall gleichzusetzen ist mit der Oxidation der Oberfläche zu Yb_2O_3 ($\theta \equiv \theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$, siehe Gleichung 3.3), ist daher in diesem Fall nicht mit einer Blockierung möglicher Adsorptionsplätze verbunden – Adsorption bzw. Diffusion ins Volumen ist sowohl auf metallischen, als auch auf oxidierten Bereichen der Oberfläche möglich.¹ Im vorliegenden Fall läßt sich die Adsorptionskinetik daher weder mit einem der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Modelle beschreiben, da diese ausnahmslos einen abnehmenden Haftkoeffizienten liefern, noch ist ein Modellansatz entsprechend der oben genannten Beispiele möglich, die zwar einen ansteigenden Haftkoeffizienten aufweisen, wo aber dennoch Platzblockierung eine Rolle spielt, so daß der Haftkoeffizient für hohe Bedeckungen gegen Null geht. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird zunächst eine Modell-Kinetik hergeleitet, die in der Lage ist die O_2 -Adsorption auf Yb(111) bei Raumtemperatur zu beschreiben. Anschließend werden anhand dieses Modells mögliche Ursachen für den Anstieg des Haftkoeffizienten diskutiert.

Die Herleitung des Modellverlaufs $S(\theta)$ erfolgt unter der Annahme, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit nur davon abhängt, ob ein Molekül auf einen freien oder einen besetzten Platz trifft. Für direkte Adsorption bedeutet das, daß ein Molekül mit einer Wahrscheinlichkeit von $S(0)$ adsorbiert, wenn es auf einen Bereich der Oberfläche trifft, der noch metallisch ist. Trifft ein Molekül auf einen Bereich der Oberfläche der schon zu Yb_2O_3 oxidiert ist, adsorbiert es mit einer Wahrscheinlichkeit von $S(1)$. Die jeweiligen Wahrscheinlichkeiten, auf einen freien bzw. auf einen besetzten Platz zu treffen, sind

¹Der Vollständigkeit halber sei hier daran erinnert, daß ein kleiner Teil des adsorbierten Sauerstoffs nicht sofort mit dem Yb-Metall zu Yb_2O_3 reagiert, sondern als chemisorbierte Spezies zeitweise bis zu $\approx 20\%$ der Oberfläche bedeckt (θ_{YbO} , siehe Abb. 3.12). Diese Bereiche der Oberfläche stehen jedoch weiterhin für die Adsorption von Sauerstoff zur Verfügung und oxidieren dementsprechend bei weiterer O_2 -Dosierung ebenfalls zu Yb_2O_3 . Von einer Platzblockierung kann also auch hier nicht die Rede sein. Insbesondere hat dieser Adsorptionskanal (dissoziative Chemisorption) keinen Einfluß auf die Kinetik der Adsorption – der Anteil θ_{YbO} der Oberfläche kann diesbezüglich als unbedeckt behandelt werden. Auf diesen Punkt wird später noch einmal näher eingegangen.

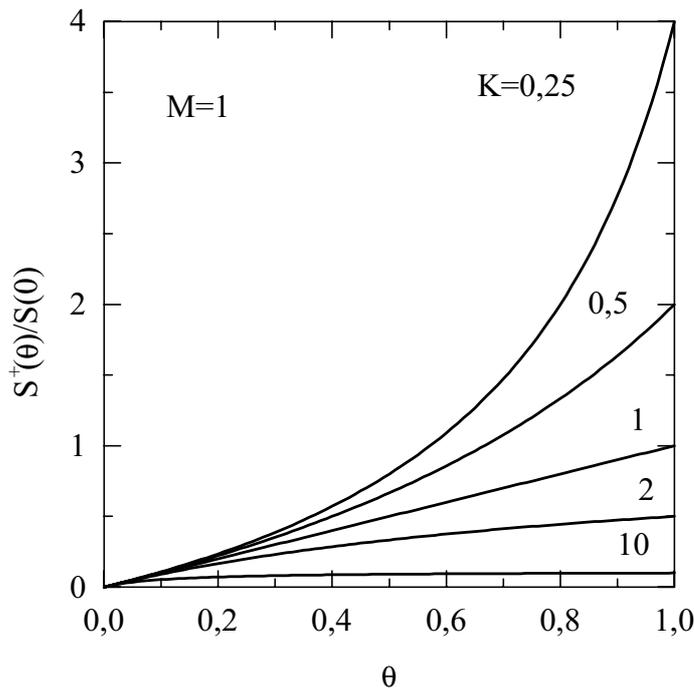


Abb. 4.7:
Zusätzlicher Beitrag des modifizierten Kisiuk-Modells für $M = 1$ und verschiedene K .

$1 - \theta$ bzw. θ , so daß der Verlauf $S(\theta)$ folgende Form annimmt:

$$S(\theta) = S(0)(1 - \theta) + S(1)\theta. \quad (4.17)$$

Dieses Modell, in welchem die Platzblockierung durch $0 \leq S(1) \leq 1$ aufgehoben wurde, stellt eine Verallgemeinerung der Langmuir-Kinetik 1. Ordnung (Gleichung (4.5)) dar, für die $S(1) = 0$ gilt. Ausgehend vom Anfangshaftkoeffizienten $S(0)$ nimmt der Haftkoeffizient proportional zu θ entweder zu oder ab oder er bleibt konstant bis zum Erreichen des Haftkoeffizienten bei $\theta = 1$, $S(1)$.

In entsprechender Weise wird für die Adsorption über einen Vorläufermechanismus vorgegangen. Bei der Herleitung des Kisiuk-Modells 1. Ordnung (Gleichung (4.6)-(4.11)) wird die Platzblockierung dadurch eingeführt, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit eines extrinsischen Vorläufers $P'_a = 0$ gesetzt wird. Hebt man diese Einschränkung mit $0 \leq P'_a \leq 1$ auf, geht aber ansonsten wie bei der Herleitung des Kisiuk-Modells vor, erhält man eine Verallgemeinerung des Kisiuk-Modells 1. Ordnung, genauso wie Gleichung(4.17) eine Verallgemeinerung des Langmuir-Modells 1. Ordnung darstellt:

$$\frac{S(\theta)}{S(0)} = \left(1 + \frac{\theta}{1 - \theta}K\right)^{-1} + \underbrace{M \left(K - 1 + \frac{1}{\theta}\right)^{-1}}_{S^+(\theta)}, \quad (4.18)$$

$$\text{mit } S(0) = \frac{P_a}{P_a + P_b} \quad ; \quad K = \frac{P'_a + P'_b}{P_a + P_b} \quad ; \quad M = \frac{P'_a}{P_a} \quad ; \quad S(1) = \frac{M}{K}S(0).$$

Dieser Modellverlauf $S(\theta)$ besteht aus zwei Termen, wobei der erste dem schon bekannten Verlauf des Kisiuk-Modells (Gleichung (4.10) und Abb. 4.2) entspricht und

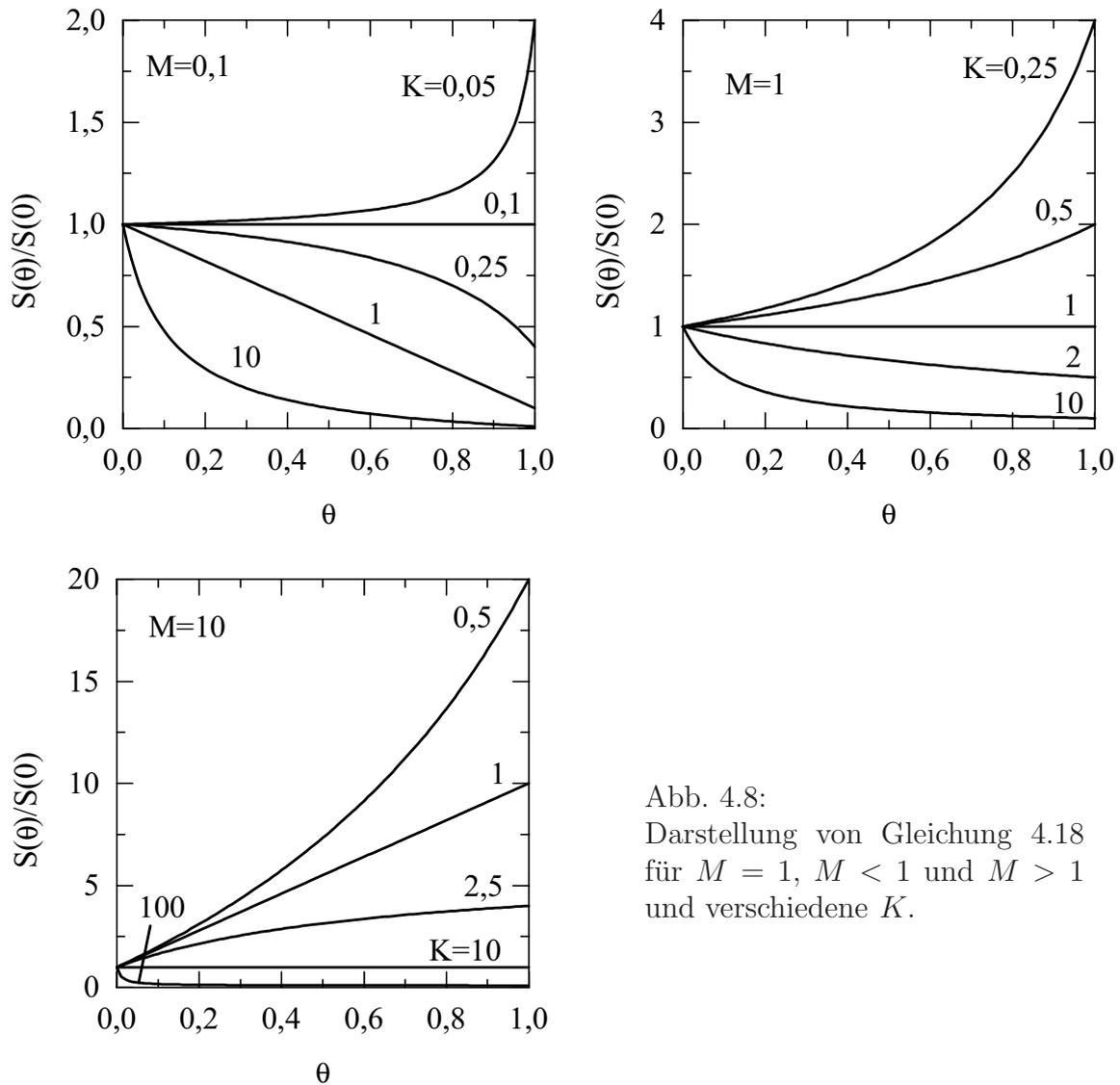


Abb. 4.8:
 Darstellung von Gleichung 4.18
 für $M = 1$, $M < 1$ und $M > 1$
 und verschiedene K .

K dieselbe Bedeutung als Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten wie vorher hat, daß sich ein ex- bzw. ein intrinsischer Vorläufer nicht zum nächsten Platz weiter bewegt. Zusammen mit dem zweiten Term taucht ein neuer Parameter, M , als Gewichtungsfaktor auf, der durch das Verhältnis der Adsorptionswahrscheinlichkeiten ex- bzw. intrinsischer Vorläufer gegeben ist. In Abb. 4.7 ist dieser Teil des Modellverlaufs, $S^+(\theta)$, für $M = 1$ und für verschiedene K dargestellt. Es zeigt sich, daß $S^+(\theta)$ in jedem Fall, ausgehend von $S^+(0) = 0$, einen ansteigenden Beitrag zu $S(\theta)$ liefert. Eine Möglichkeit, einen ansteigenden Haftkoeffizienten zu erhalten, ist daher ein möglichst großer Gewichtungsfaktor M , bzw. eine möglichst stark erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der oxidierten Oberfläche. Es zeigt sich jedoch auch, daß $S^+(\theta)$ umso schneller größer wird, je kleiner der Parameter K ist. In diesen Fällen kann daher ebenfalls ein ansteigender Haftkoeffizient erwartet werden, zumal der erste Term von $S(\theta)$ über einen umso größeren Bereich von θ ungefähr konstant bleibt, je kleiner K ist (siehe Abb. 4.2). Dieser Zusammenhang wird noch deutlicher anhand von Abb. 4.8, wo Verläufe gemäß Gleichung (4.18)

für verschiedene Werte von M und K dargestellt sind.

Zunächst einmal zeigt sich, daß das modifizierte Kisliuk-Modell (Gleichung (4.18)) mit $K = 1$ das modifizierte Langmuir-Modell (Gleichung (4.17)) reproduziert, wobei M mit $S(1)/S(0)$ identifiziert werden kann. Das ist in vollständiger Analogie zu den entsprechenden Modellen mit Platzblockierung (Gleichung (4.10) und (4.5)). Bei $M < 1$ (siehe Abb. 4.8, $M = 0,1$) zeigt sich, obwohl die Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der oxidierten Oberfläche kleiner ist als auf der metallischen, für $K < M$ ein ansteigender Haftkoeffizient. Ob $S(\theta)$ ein ansteigender Verlauf ist und auch ob $S(1)$ größer ist als $S(0)$ wird nicht allein durch die beiden Adsorptionswahrscheinlichkeiten P_a und P'_a , und damit durch den Parameter M , bestimmt, sondern auch, unter Umständen sogar überwiegend, durch die Beweglichkeiten und Desorptionswahrscheinlichkeiten der Vorläufer. Das angesprochene Beispiel mit $M < 1$ und $K < M$ macht das sehr deutlich. Wie in Abschnitt 4.3 erläutert, entspricht $K < 1$ einer hohen Beweglichkeit des extrinsischen Vorläufers. Bei nicht zu hohen Bedeckungen ist es damit sehr wahrscheinlich, daß er den oxidierten Bereich der Oberfläche verläßt, und auf dem metallischen gemäß des Anfangshaftkoeffizienten ad- oder desorbiert. Über einen weiten Bereich zeigt sich daher ein nahezu θ -unabhängiger Haftkoeffizient. Erst bei hohen Bedeckungen ergeben sich lange Aufenthaltsdauern auf dem oxidierten Bereich der Oberfläche, und obwohl die Adsorptionswahrscheinlichkeit P'_a kleiner ist als P_a , kann der Endhaftkoeffizient $S(1)$ größer sein als $S(0)$, wenn das Weiterwandern des Vorläufers der wahrscheinlichste Schritt ist, und somit eine sehr geringe Desorptionswahrscheinlichkeit vorliegt. Bei hohen Bedeckungen zeigt sich dann ein steiler Anstieg von $S(\theta)$. Für $M = 1$, wo allein auf Grund der beiden identischen Adsorptionswahrscheinlichkeiten keine Änderung des Haftkoeffizienten zu erwarten wäre, zeigt sich für $K < M$ ein ähnliches Bild, allerdings weniger ausgeprägt. Nur für $M > 1$ ergeben sich Verläufe mit ansteigendem Haftkoeffizienten, die im wesentlichen durch die erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der oxidierten Oberfläche bestimmt sind, zumindest solange K nicht zu stark von 1 abweicht.

Für die Analyse der in Abb. 4.4 dargestellten RT-Adsorptionsdaten mittels der Modellkinetik Gleichung (4.18) wird genauso vorgegangen wie im Fall der 50-K-Adsorption (siehe Abb. 4.5). Die entsprechende Darstellung der Meßdaten, in der Form θ als Funktion der O_2 -Dosis, findet sich in Abb. 4.9 (volle Kreise). θ entspricht hier dem Anteil der Oberfläche, der zu Yb_2O_3 oxidiert ist ($\theta \equiv \theta_{Yb_2O_3}$, siehe Gleichung 3.3). Abb. 4.9 und 4.4 zeigen dementsprechend äquivalente Darstellungen der RT-Adsorptionsdaten, da $\theta_{Yb_2O_3}$ proportional zur O-2p-Intensität ist (siehe Abschnitt 3.3.3).

Der nun folgende Vergleich der durch Gleichung (4.18) beschriebenen Meßdaten mit der Modellkinetik setzt voraus, daß (i) der Sauerstoff nur über den einen Mechanismus adsorbiert, der zur Oxidation des Metalls zu Yb_2O_3 führt, und daß (ii) nur zwei verschiedene Arten von Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche vorkommen, besetzte, die dem Flächenanteil θ der zu Yb_2O_3 oxidierten Oberfläche entsprechen, und freie, die dem Flächenanteil $1 - \theta$ der sauberen, metallischen Oberfläche entsprechen. Der Anteil des Sauerstoffs, der auf der Oberfläche ohne Reaktion zu Yb_2O_3 dissoziativ chemisorbiert, müßte mit einem zusätzlichen Term in der Modellkinetik berücksichtigt werden. Da er mit einem O-Atom pro Yb-Oberflächenatom und maximal 20 % Oberflächenbedeckung einen vernachlässigbaren Anteil an der gesamten adsorbierten Sauerstoffmenge sowohl an der Oberfläche, als auch im Volumen darstellt, ist Punkt (i) der Voraussetzung erfüllt.

Nicht zu vernachlässigen bleibt dagegen die Tatsache, daß bis zu ≈ 20 % der Ober-

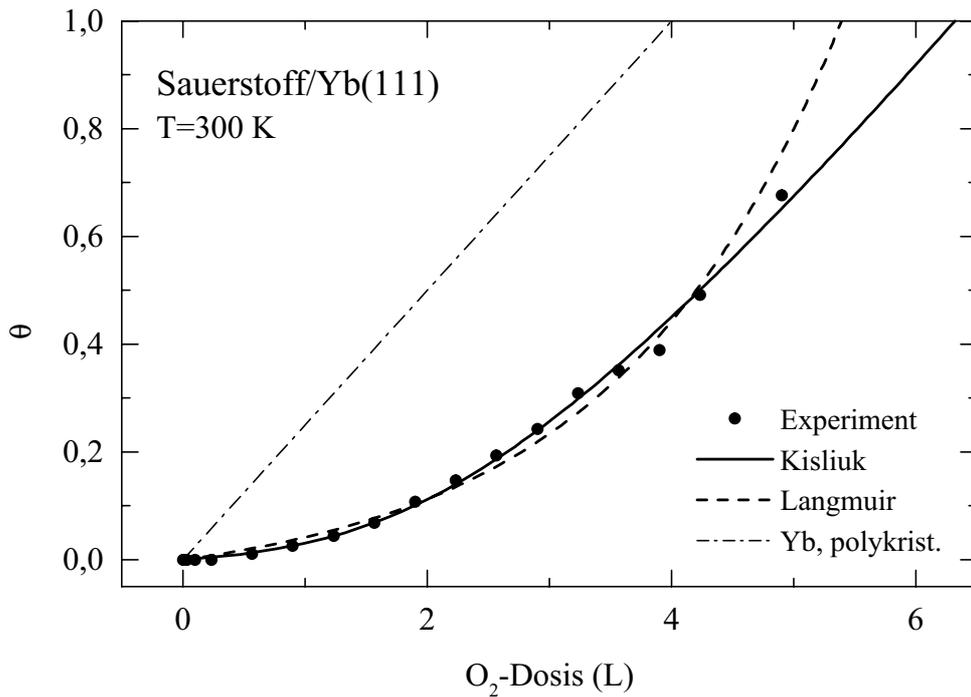


Abb. 4.9: Oxidation der Yb(111)-Oberfläche als Funktion der O_2 -Dosis bei $T = 300$ K. Die Kurven durch die Meßpunkte stellen Anpassungen des verallgemeinerten Langmuir-Modells (gestrichelt, Gleichung (4.17)) bzw. Kisliuk-Modells erster Ordnung (durchgezogen, Gleichung (4.18)) an die Datenpunkte dar. Zum Vergleich ist das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf polykristallinem Ytterbium bei Raumtemperatur dargestellt (strichpunktierte Gerade, [98]).

fläche mit dissoziativ chemisorbiertem Sauerstoff bedeckt werden, womit eine dritte Sorte von Adsorptionsplätzen die Kinetik der Adsorption bestimmen kann, was in der Modellkinetik Gleichung (4.18) mit nur einer Variablen θ nicht berücksichtigt wird. Betrachtet man jedoch die O_2 -Adsorption bei $T = 50$ K, so stellt man fest, daß der Haftkoeffizient für Adsorption mit Reaktion zu Yb_2O_3 unabhängig von $\theta \equiv \theta_{YbO}$ ungefähr Null ist, solange der Sauerstoff nur auf der Oberfläche dissoziativ chemisorbiert (siehe Abb. 3.12). Für diesen Adsorptionsmechanismus scheint es keinen Unterschied zwischen der Adsorption auf der sauberen und der mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten Oberfläche zu geben. Der Anfangshaftkoeffizient bei Raumtemperatur ist ebenfalls ungefähr Null und die Adsorption verläuft qualitativ ähnlich, wie die bei $T = 50$ K ausgehend von der fast vollständig mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten Oberfläche. Es scheint daher plausibel anzunehmen, daß für die Adsorption mit Reaktion zu Yb_2O_3 in beiden Fällen nicht zwischen freien und mit chemisorbiertem Sauerstoff belegten Plätzen unterschieden werden muß. Punkt (ii) der oben genannten Voraussetzung wäre unter dieser Annahme ebenfalls erfüllt, und eine Anwendung der Modellkinetik Gleichung (4.18) mit nur einer

Variablen $\theta \equiv \theta_{Yb_2O_3}$ auf den Fall der RT-Adsorption möglich.

Die durchgezogene Kurve in Abb. 4.9 stellt die beste Anpassung des Modells Gleichung (4.18) an die Datenpunkte dar, mit den Parametern $K = 6 \pm 1$ und $M = 90 \pm 30$. Zum Anpassen an die Datenpunkte wurde Gleichung (4.18) gemäß Gleichung (4.16) integriert, und es wurde nur der Bereich der Adsorptionskurve berücksichtigt, der vor dem Einsetzen der Sättigung aufgrund der endlichen Informationstiefe der Photoelektronen liegt. Es zeigt sich eindeutig, daß die Adsorptionskinetik vom Typ $M > 1$ und $1 < K < M$ ist, mit einer relativ schnellen Zunahme des Haftkoeffizienten bei kleinen Bedeckungen und einer nahezu θ -unabhängigen Kinetik für hohe Bedeckungen (vergleiche Abb. 4.8). Mit $M = 90$ ist die Zunahme des Haftkoeffizienten im wesentlichen durch eine erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der oxidierten gegenüber der reinen metallischen Oberfläche verursacht. Durch $K = 6$ bzw. eine leicht verringerte Beweglichkeit extrinsischer Vorläufer weicht der Verlauf leicht von dem ab, der ausschließlich von der größeren Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der oxidierten Fläche bestimmt wäre, mit $K = 1$ und einem proportional zu θ ansteigenden Verlauf $S(\theta)$. Entsprechend stellt die beste Anpassung des Modells an die Datenpunkte mit $K = 1$, bzw. äquivalent dazu das Modell für direkte Adsorption Gleichung (4.17), die gestrichelte Kurve durch die Datenpunkte in Abb. 4.9 dar, und es zeigen sich deutlich systematische Abweichungen vom gemessenen Verlauf. Es bestätigt sich damit, daß für die RT-Adsorption auf Yb(111), genauso wie bei $T = 50$ K, ein Vorläufermechanismus angenommen werden muß. Noch deutlichere Abweichungen ergeben sich unter der Annahme $K < 1$ (hier nicht dargestellt), da das eine relativ starke Zunahme des Haftkoeffizienten bei hohen Bedeckungen zur Folge hätte, was im Widerspruch zum gemessenen Verlauf stünde. Mit $M = 90$ und $K = 6$ spiegeln die Meßdaten eine Zunahme des Haftkoeffizienten bei $\theta = 1$, $S(1)$, um einen Faktor 15 gegenüber dem Anfangshaftkoeffizienten $S(0)$ wider ($S(1) = (M/K) \cdot S(0) = 15 \cdot S(0)$).

Das Adsorptionsverhalten bei Raumtemperatur läßt sich unter der Annahme verstehen, daß die Diffusion des Sauerstoffs ins Volumen der bestimmende Schritt für die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist. Da die Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der reinen Yb(111)-Oberfläche sehr klein ist, würde das bedeuten, daß die Diffusion ins Volumen von dort aus nicht so gut möglich ist. Eine Erklärung dafür könnte die Tatsache sein, daß die dichtgepackte Yb(111)-Oberfläche eine sehr geschlossene Oberfläche darstellt. Hinzu kommt, daß bei einer hohen kristallinen Ordnung der Oberfläche nur wenige Störungen, wie Defekte oder Terrassenstufen, die Diffusion ins Volumen verbessern können. Im Gegensatz dazu wäre die erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der oxidierten Fläche mit einer verbesserten Diffusion ins Volumen zu erklären. Ursache für eine verbesserte Diffusion könnte sein, daß der Valenzübergang $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$, den die Yb-Atome mit ihrer Oxidation vollziehen, mit einer Verkleinerung des Ionenradius verbunden ist. Hinzu kommt mit der Oxidation eine Änderung der Kristallstruktur, so daß insgesamt eine offenerere Oberfläche zu erwarten ist, die eine deutlich verbesserte Diffusion zuläßt. Mit diesem Erklärungsansatz wäre auch zu verstehen, warum es für diesen Adsorptionsmechanismus keine Rolle spielt, ob die Oberfläche sauber oder mit dissoziativ chemisorbiertem Sauerstoff vorbelegt ist. Im letzteren Fall bleiben die Yb-Atome nämlich zweiwertig, und die Kristallstruktur bleibt unverändert. Für eine erhöhte Diffusion ins Volumen gäbe es daher keine Ursache.

Alternativ zu diesem Erklärungsansatz könnte auch die Möglichkeit bestehen, daß

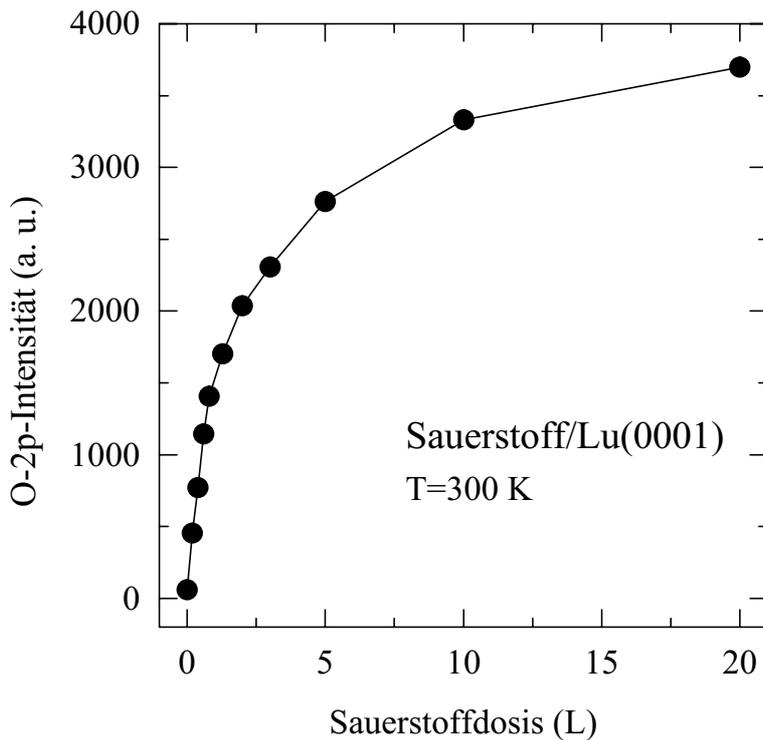


Abb. 4.10:
Intensität der O-2p-Emission (in willkürlichen Einheiten) als Funktion der O₂-Dosis auf Lu(0001) bei Raumtemperatur.

die Erhöhung des Haftkoeffizienten damit zu erklären ist, daß die Oberfläche mit zunehmender Oxidation immer rauer wird.² Im allgemeinen ist der Haftkoeffizient umso größer, je rauer bzw. weniger perfekt eine Oberfläche ist [99–102]. Zudem zeigt sich bei der RT-Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinem Ytterbium [98] ein sehr hoher Anfangshaftkoeffizient, der unabhängig von der Oxidation der Oberfläche konstant bleibt (siehe Abb. 4.9, strichpunktierter Verlauf). Zur Überprüfung dieser Möglichkeit kann die RT-Oxidation von Lu(0001) heran gezogen werden. Ausgehend von einer ebenfalls wohlgeordneten, dichtgepackten Oberfläche nimmt hier die Rauigkeit ebenfalls mit der Oxidation zu. Allerdings ist die Oxidation hier nicht mit einem Valenzübergang, und somit mit einer Verkleinerung des Lu-Ionenradius, verbunden, da Lutetium auch im Metall schon dreiwertig ist. Es sollte möglich sein, an diesem System allein den Effekt der zunehmenden Rauigkeit zu beobachten, und näherungsweise sollte sich das hier Beobachtete auf den Fall der Oxidation von Yb(111) übertragen lassen.

Der entsprechende O-2p-Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der O₂-Dosis ist in Abb. 4.10 dargestellt. Eine detaillierte Analyse durch Anpassen einer Modellkinetik ist hier nicht möglich, da sich θ in diesem Fall, anders als bei Yb(111), nicht aus den PE-Daten bestimmen läßt (siehe Abschnitt 3.4.1). Qualitativ läßt sich jedoch von dem in Abb. 4.10 dargestellten Verlauf ablesen, daß hier keine Zunahme des Haftkoeffizienten vorliegt, da die Steigung immer weiter abnimmt. Eine Zunahme des Haftkoeffizienten allein aufgrund einer zunehmenden Rauigkeit bei gleichzeitiger Oxidation wird nicht

²Bei der Oxidation bei $T = 50$ K wurde ein Verschwinden des LEED-Bildes beobachtet.

bestätigt. Möglicherweise wird hier eine Zunahme des Haftkoeffizienten aufgrund der zunehmenden Rauigkeit überlagert von einer Abnahme des Haftkoeffizienten durch eine Verringerung der Reaktivität der Oberfläche, da diese oxidiert. Der konstante Haftkoeffizient bei RT-Adsorption auf polykristallinem Ytterbium läßt sich möglicherweise einfach damit erklären, daß hier der Anfangshaftkoeffizient der rauhen Metalloberfläche schon so hoch ist wie der Haftkoeffizient der vollständig oxidierten Oberfläche, so daß eine weitere Zunahme gar nicht möglich ist.

Die Verringerung des Yb-Ionenradius bleibt als Erklärungsansatz für die Zunahme der Adsorptionswahrscheinlichkeit somit bestehen. Ergänzend kann die Zunahme der Rauigkeit durch Oxidation eine mögliche Erklärung für die geringere Beweglichkeit des Vorläufers auf den oxidierten Bereichen der Oberfläche sein. Mit beidem zusammen läßt sich die RT-Adsorptionskinetik vollständig verstehen.