

## Die zur Untersuchung der Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Pd(210)- und Ni(210)-Oberfläche verwendete Spektroskopiearten:

### 2.3. Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Ziel von Thermodesorptionsexperimenten ist es, thermodynamische und kinetische Größen wie den Frequenzfaktor  $\nu$ , die Aktivierungsenergie  $E_{des}^*$  und die Reaktionsordnung  $x$  für die Desorption eines Teilchens von der Oberfläche zu ermitteln.

Dabei können zur mathematischen Formulierung von Adsorptions- bzw. Desorptionsprozessen die bekannten allgemeinen kinetischen Gleichungen benutzt werden.

Hier also das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für die Desorption einer Species A:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^x$$

Nach Arrhenius ist die Reaktionskonstante  $k$  temperaturabhängig:

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E_{Des}^*}{RT}\right)}$$

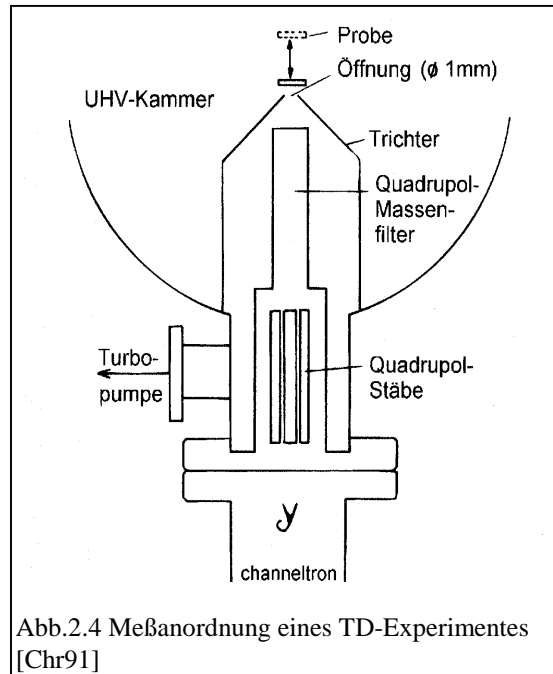
Ersetzt man nun die Standardreaktionskonstante  $k_0$  durch den Frequenzfaktor  $\nu$  und die Konzentration  $[A]$  durch die Oberflächenkonzentration  $\sigma$ , so erhält man die Wigner–Polanyi–Gleichung [Chr91]:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \nu_x \cdot \sigma_i^x \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E_{Des}^*}{RT}\right)}$$

Hier wird entsprechend dem Langmuir–Modell vereinfachend keinerlei Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkung angenommen [Lan18]. Tatsächlich aber kann sowohl die Aktivierungsenergie  $E_{des}(\Theta)$  als auch der Frequenzfaktor  $\nu(\Theta)$  abhängig von der Bedeckung  $\Theta$  sein. Außerdem besteht natürlich die Möglichkeit der Besetzung verschiedener Adsorptionszustände.

Um diese Vielzahl an physikalisch–chemischen Größen zu ermitteln, ist nur ein relativ einfach durchzuführendes Experiment nötig. Dazu wird die Probe einer definierten Menge an zu adsorbierenden Teilchen ausgesetzt. Im Anschluß daran wird die Temperatur der Probe linear erhöht [Her79] und simultan der Partialdruck einer Spezies bzw. deren Teilchenfluß  $j$  gemessen.

Dabei wirken der Fluß der von der Probe desorbierenden Teilchen  $j_{des}$  und der Fluß der abgepumpten Teilchen  $j_{pump}$  einander entgegen.  $j_{des}$  ergibt sich aus dem Produkt der Probenfläche  $A$  und der zeitlichen Änderung der Oberflächenkonzentration  $d\sigma_{(t)}/dt$ .



$j_{pump}$  ergibt sich aus der Anzahl der Teilchen  $N(t)$ , die in die Pumpe strömen, und ist somit abhängig von der effektiven Saugleistung der Pumpen und dem Volumen des Rezipienten. Die Adsorption an den Kammerinnenwänden oder die Readsorption bereits desorbierter Teilchen auf der Probe sollte bei genügend hoher Heiz- und Pumpgeschwindigkeit vernachlässigt werden können:

$$j = \frac{dN}{dt} = j_{des} - j_{pump} = A \frac{d\sigma_{(t)}}{dt} - S_{eff} \frac{N(t)}{V}$$

Unter Zuhilfenahme der idealen Gasgleichung kann damit die Desorption durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden ( $P$  bezeichnet hier die Partialdruckzunahme in bezug auf den Restgasdruck):

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = \frac{V}{A} kT \left[ \frac{dP}{dt} + \left( \frac{S_{eff}}{V} \right) P \right]$$

In guter Näherung kann man also annehmen, daß für hohe Pumpgeschwindigkeiten ( $dP/dt \gg (S_{eff}/V) P$ ) die Desorptionsrate proportional zu der Druckzunahme im Rezipienten ist.

Ist die Desorptionstemperatur der Teilchen erreicht, steigt der Partialdruck, und ein Thermodesorptionssignal wird detektiert. Es wird angenommen, daß die

Aktivierungsenergie  $E_{des}^*$  der Desorptionstemperatur proportional ist. Die Desorptionstemperatur wiederum ergibt sich aus dem Maximum des TD-Signals. Der Partialdruck der desorbierenden Teilchen wird maximal, wenn die Temperatur erreicht ist, bei der die meisten Adsorbat-Substrat-Bindungen pro Zeiteinheit thermisch dissoziiert werden.

Unter der Bedingung, daß im Maximum die Ableitung der Rate ( $d\sigma_i/dt$ ) nach der Temperatur  $T$  null ist

$$\frac{d\left(\frac{d\sigma_i}{dt}\right)}{dT} = 0 \quad \Bigg|_{T=T_{max}}$$

ergibt sich aus der Wigner-Polanyi-Gleichung folgender Zusammenhang:

$$\frac{\Delta E_{Des}^*}{RT_{max}^2} = \left(\frac{x v_x}{\beta}\right) \sigma_i^{x-1} e^{\left(\frac{-\Delta E_{Des}^*}{RT}\right)}$$

Für den Fall einer Desorptionskinetik 1. Ordnung kann die Gleichung zu

$$\frac{\Delta E_{Des}^*}{RT_{max}^2} = \left(\frac{v}{\beta}\right) e^{\left(\frac{-\Delta E_{Des}^*}{RT}\right)}$$

vereinfacht werden, und es ergibt sich nach Umformen ein mathematischer Zusammenhang

$$\ln\left(\frac{T_{max}^2}{\beta}\right) = \frac{\Delta E_{Des}^*}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{\Delta E_{Des}^*}{v_i R}\right),$$

der es erlaubt, aus der Steigung der Geraden, die sich aus der Auftragung von  $\ln(T_{max}^2/\beta)$  gegen  $1/T_{max}$  ergibt, die Aktivierungsenergie  $E_{des}^*$  zu bestimmen. Einfacher ist die Aktivierungsenergie  $E_{des}^*$  eines Desorptionsprozesses 1. Ordnung nach einer Näherung von Redhead [Red62] direkt aus dem Desorptionsmaximum zu ermitteln:

$$\Delta E_{Des}^* = RT_{max} \left( \ln \frac{v_i T_{max}}{\beta} - 3,64 \right)$$

Verläuft der Prozeß nach einer Kinetik 1. Ordnung, handelt es sich im allgemeinen um eine molekulare Adsorption bzw. Desorption. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Spaltung der Adsorbat-Substrat-Bindung. Daneben ist auch eine Kinetik 2., 0. und sogar gebrochenzahliger Ordnungen möglich.

Die Ordnung kann mit Hilfe eines sogenannten *Arrhenius-Plots* ermittelt werden [Kin75]. Dazu wird die logarithmierte Form der Wigner–Polanyi–Gleichung genutzt:

$$\ln(-d\Theta/dt / \Theta^n) = -\Delta E_{des} / RT + \ln \nu^n \quad .$$

Aus einem Spektrum einer definierten Bedeckung  $\Theta$  werden Wertepaare von Rate ( $d\Theta/dt$ ), Temperatur  $T$  und Restbedeckung  $\Theta$  entnommen. Die Restbedeckung ergibt sich dabei aus dem Integral der Thermodesorptionskurve in den Grenzen der abgelesenen und der maximalen Temperatur. Anschließend werden  $\ln(-d\Theta/dt/\Theta^n)$  für verschiedene  $n$  gegen die reziproke Temperatur ( $1/T$ ) aufgetragen. Nur für die richtig gewählte Ordnung  $n$  ergibt sich eine Gerade. Aus der Geradensteigung ergibt sich die Aktivierungsenergie  $E_{des}^*$ , und aus dem y-Achsenabschnitt resultiert der Frequenzfaktor  $\nu$ .

Auch die Form der Thermodesorptionssignale erlaubt bereits Rückschlüsse auf die Ordnung der Adsorption bzw. Desorption. Während bei einer Desorption 1. Ordnung asymmetrische TD–Signale [Bau75] zu beobachten sind, resultieren für eine Desorption 2. Ordnung symmetrische Signale [Chr79]. Eine Desorption 2. Ordnung erfolgt im Falle einer dissoziativen Adsorption. Das heißt, der Rekombinationsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Maxima solcher symmetrischen TD–Signale verschieben sich mit höherer Dosis zu niedrigeren Desorptionstemperaturen. Dies erklärt sich mit einer proportionalen Abhängigkeit der Stoßrate von der Oberflächenkonzentration als notwendige Voraussetzung für eine erfolgreiche Adsorbat–Adsorbat–Bindungsbildung im Rekombinationsschritt. Ist die Desorption unabhängig von der Bedeckung, erfolgt sie nach einer Kinetik 0. Ordnung, und die zu beobachtenden TD–Signale zeichnen sich durch eine gemeinsame Anstiegsflanke aus [Sch92]. Die Desorption erfolgt hier aus den Multilagen. Bilden die adsorbierten Teilchen zweidimensionale Inseln, kann es auch zu einer gebrochenzahligen Reaktionsordnung kommen. Hier ist das Ablösen der Teilchen von den Inselrändern der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Desorption.