

6.4 Thermodynamische und kinetische Betrachtungen - Vergleich der Systeme Au/Re(0001) und Cu/Re(0001)

Nachdem die morphologischen und strukturellen Eigenschaften der Systeme Au/Re(0001) und Cu/Re(0001) bereits separat diskutiert wurden, werden in diesem abschließenden Kapitel die Ergebnisse zur Kinetik und Energetik, die wir mit Hilfe der Thermodesorptionspektroskopie (TDS) erhalten haben, vergleichend diskutiert.

6.4.1 Kinetische Betrachtungen

Die TD-Spektren von Kupfer und Gold (Abb. 6.1.1 und 6.3.1) weisen eine große Ähnlichkeit auf. Bei beiden Systemen kommt es zur Ausbildung von zwei Desorptionszuständen α (Multilagenzustand) und β (Desorption aus der ersten Lage). Ein weiterer Desorptionszustand, der bei den von uns durchgeführten Messungen nur als schlecht aufgelöste Schulter zu erkennen ist, kann der Desorption aus der zweiten Lage zugeschrieben werden. Wie bereits erwähnt, konnte Wagner [WAG03] bei beiden Systemen diesen Zustand gut separieren. Nur beim System Ag/Re(0001) bilden sich deutlich drei Lagenzustände aus ([WAG03], [SCH98/1]).

Die Spektrenform des Multilagenzustandes ist bei beiden Systemen ähnlich, wenn auch eine genaue Aussage hinsichtlich der Kinetik des Multilagenzustandes wegen der Überlagerung des zweiten Lagenzustandes im untersuchten Bedeckungsgradbereich bei beiden Systemen schwierig ist. Üblicherweise beobachtet man bei derartigen bimetalischen Systemen für den Multilagenzustand eine Kinetik nullter Ordnung, da im Falle der Desorption aus der Multilage die Desorptionsrate unabhängig von der Teilchenzahl des Adsorbates sein sollte. Schlatterbeck und Wagner ([SCH98/1], [WAG03]) konnten diese Kinetik in umfassenden TD-Untersuchungen an allen drei Münzmetall/Rhenium-Systemen bestätigen.

Für den Submonolagenbereich unterscheiden sich die TD-Spektren von Kupfer und Gold. Für beide Metalle beobachten wir für ganz kleine Bedeckungen $\Theta = 0,27$ ML bzw. $0,31$ ML ein relativ konstantes Desorptionsmaximum und damit eine Kinetik erster Ordnung. Zunehmende Bedeckung führt auf Grund zunehmender attraktiver Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen bzw. zwischen Substrat und Adsorbat zu einer Verschiebung der Desorptionstemperatur zu höheren Temperaturen. Im Falle von Kupfer beobachten wir eine gemeinsame Anstiegsflanke, bei Gold hingegen bleibt die Spektrenform relativ symmetrisch. Während es beim Kupfer zu einem Übergang von erster zu nullter Ordnung kommt, nehmen wir für Gold eine Kinetik erster Ordnung im gesamten Submonolagenbereich an. Für das System Ag/Re(0001) wurde innerhalb der ersten Monolage ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie für Cu/Re(0001) gefunden ([WAG03], [SCH98/1]). Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die drei Münzmetalle auch auf der Ru(0001)-Oberfläche ([KAL91], [NIE87], [SCH94/1/2], [HAR87]) und auf den vergleichbar dicht gepackten glatten Oberflächen von W(110) ([BAU74], [BAU75]) und Mo(110) ([PAY96], [BAU90], [PAU87/1/2], [PAV88]).

6.4.2 Das Phasengleichgewicht

Das etwas abweichende Desorptionsverhalten von Gold innerhalb der ersten Monolage lässt sich verstehen, wenn man das Phasengleichgewicht von 2D-kondensierter und 2D-Gasphase näher betrachtet. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, können Adsorptionssysteme mit einer kristallographisch glatten Oberfläche (wie z. B. die hier verwendete (0001)-Oberfläche von Rhenium) mit Hilfe des Modells des 2D-Gases beschrieben werden.

Es wird ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen kondensierter und zweidimensionaler Gasphase angenommen. Die Lage dieses Gleichgewichts ist sowohl von der Temperatur als auch der Bedeckung abhängig. Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich dieses Gleichgewicht zu Gunsten der zweidimensionalen Gasphase verschieben. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_c (Θ_c) existiert nur noch die zweidimensionale Gasphase, es liegen keine Inseln mehr auf der Oberfläche vor. Bei einer entsprechend hohen Temperatur und bei sehr kleinen Bedeckungen existieren die Adsorptionsteilchen hauptsächlich in der zweidimensionalen Gasphase. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen untereinander ist sehr gering. Auf Grund dessen wird in diesem Bedeckungsgradbereich eine Desorption erster Ordnung erwartet (wie wir es auch bei unseren Systemen beobachtet haben), da es sich um eine Desorption unabhängiger Teilchen handelt. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen zu, und es kommt zur Ausbildung einer kondensierten Phase, die mit der zweidimensionalen Gasphase im Gleichgewicht steht. Da die Desorption aus der zweidimensionalen Gasphase erfolgt und wie oben bereits erwähnt, die Konzentration der Teilchen in dieser Phase von der Temperatur abhängig ist, müssen wir zwei mögliche Fälle unterscheiden.

Bleibt die Desorptionstemperatur unterhalb der kritischen Temperatur, so liegt ein Gleichgewicht zwischen kondensierter und Gasphase vor. Die Konzentration der desorbierenden Spezies bleibt konstant, und es resultiert eine Kinetik nullter Ordnung. Liegt die Desorptionstemperatur jedoch oberhalb der kritischen Temperatur, existieren nur Teilchen der Gasphase. Deren Konzentration nimmt fortwährend ab, da diese nicht aus der kondensierten Phase nachgebildet werden können. Es resultiert ein linearer Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und Desorptionsrate, woraus sich eine Kinetik erster Ordnung ergibt. Pavlovska et al. [PAV88] zeigten, dass letztere Annahme für das System Au/Mo(110) zutrifft. Es ist also anzunehmen, dass es sich auch bei dem von uns untersuchten Au/Re(0001)-System mit der hier benutzten Heizrate von 7,14 K/s die Desorption aus dem Einphasengebiet erfolgt. Ein solches Verhalten folgerte auch Wagner [WAG03]. Weitere von ihm durchgeführten Untersuchungen mit veränderter Heizrate bestätigen diese Annahme. Er zeigte [WAG03], dass die Spektrenform des Submonolagenzustandes des Au/Re(0001)-Systems mit Verschiebung der Desorption zu tieferen Temperaturen, also durch Wahl einer kleineren Heizrate, sich der Spektrenform von Cu/Re(0001) und Ag/Re(0001) annähert. Durch Verschiebung der Desorption unterhalb der kritischen Desorptionstemperatur lässt sich demzufolge bei hinreichend kleiner Heizrate auch für das System Au/Re(0001) eine Desorption nach nullter Ordnung beobachten. Obwohl beim System Au/Re(0001) die Desorption innerhalb der ersten Lage nach erster Ordnung verläuft, beobachten wir eine Verschiebung des Desorptionsmaximum zu höheren Temperaturen. Diese ist auf eine

Zunahme der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen untereinander mit zunehmender Bedeckung zurückzuführen.

6.4.3 Energetische Betrachtungen

Die Temperaturlagen der einzelnen Desorptionszustände lassen sich auf Grund der unterschiedlich gewählten Heizrate nicht ganz genau vergleichen. Das aus den aufgenommenen Spektrenserien ermittelte Desorptionsmaximum nach einer Anfangsbdeckung von einer Monolage liegt im Falle von Gold bei $T_{\max} = 1311$ K ($\beta = 7,14$ K/s) und im Falle von Kupfer bei $T_{\max} = 1114$ K ($\beta = 3,52$ K/s). Jedoch ist anzunehmen, dass die Differenz in der Heizrate eine Verschiebung der Desorptionstemperatur um nur ca. 15 K bis 20 K bewirkt. Vergleichbare Werte fand auch Wagner [WAG03] für diese Systeme. Für das System Ag/Re(0001) liegt das Desorptionsmaximum nach Komplettierung der ersten Monolage zwischen 1050 K ($\beta = 4,1$ K/s) und 1060 K ($\beta = 7,2$ K/s). Schlatterbeck [SCH98/1/2] erhielt für dieses System bei einer etwas kleineren Heizrate einen Wert von 990 K ($\beta = 2,5$ K/s). Demnach erhalten wir folgende Reihenfolge für die Desorption dieser drei Münzmetalle $T_{\text{Ag}} < T_{\text{Cu}} < T_{\text{Au}}$.

Vergleicht man die nach dem Bauerschen Verfahren ([BAU75], [WAG03], [SCH98/1]) bestimmten Desorptionsenergien für die Multilage aller drei Münzmetalle, erhält man ebenfalls diese Reihenfolge. Für die Desorption aus der Multilage bestimmten wir nach diesem Verfahren für die beiden von uns untersuchten Systeme folgende Desorptionsenergien: $E_{\text{des}}(\text{Au}) = 397 \pm 30$ kJ/mol, $E_{\text{des}}(\text{Cu}) = 282 \pm 30$ kJ/mol. Im Vergleich dazu erhielt Wagner 355 kJ/mol (Au) und 338 kJ/mol (Cu). Für das System Ag/Re(0001) wurden Energien von 270 ± 10 kJ/mol [WAG03] und 273 kJ/mol [SCH98/1/2] bestimmt. Es ergibt sich also: $E_{\text{des}}(\text{Ag}) < E_{\text{des}}(\text{Cu}) < E_{\text{des}}(\text{Au})$. Die Desorption aus der Multilage korreliert gut mit den Werten der jeweiligen Sublimationsenthalpien (265,6 kJ/mol (Ag), 337,4 kJ/mol (Cu), 366 kJ/mol (Au) (www.webelements.com)).

Für den bedeckungsabhängigen Verlauf der Desorptionsenergie wird für alle drei Münzmetalle auf den recht glatten Oberflächen von Re(0001), Ru(0001), W(110) und Mo(110), so auch bei den von uns untersuchten Systemen Cu/Re(0001) (Abb. 6.3.3) und Au/Re(0001) (Abb. 6.1.3), ein relativ ähnliches Verhalten beobachtet.

Nach einem anfänglich recht starken Anstieg für sehr kleine Bedeckungen, nimmt die Desorptionsenergie bis zu einer Bedeckung von ca. 1 ML nur noch leicht zu, bzw. verläuft nahezu konstant weiter.

Während für sehr kleine Bedeckungen (im niederen Submonolagenbereich) die Teilchen fast ausschließlich in der zweidimensionalen Gasphase vorliegen und mit zunehmender Bedeckung die attraktiven Wechselwirkungen an Bedeutung gewinnen, zeichnet sich der konstante Bereich der Desorptionsenergie durch das Vorliegen beider Phasen aus. Mit Sättigung der ersten Monolage ist der Verlauf anscheinend stark von den Systemeigenschaften abhängig. Entsprechend dem Modell des zweidimensionalen Gases sollte es zu einem erneuten Anstieg der Desorptionsenergie kommen. Da das Gleichgewicht

zwischen kondensierter Phase und zweidimensionaler Gasphase sowohl bedeckungs- als auch temperaturabhängig ist, kann das Gleichgewicht mit zunehmender Bedeckung bei gleichbleibender Temperatur zu Gunsten der Gasphase verschoben werden. Auf Grund dessen kommt es zu einer Zunahme der attraktiven Wechselwirkung und damit zu einem Anstieg der Desorptionsenergie mit steigendem Bedeckungsgrad.

Da es wegen der logarithmischen Auftragung zu extremen Werten kommen kann, erweist sich die Interpretation der Daten besonders beim Übergang zwischen erster und zweiter Lage oftmals als sehr schwierig.

Die Desorption aus der zweiten Lage erfolgt bei einer etwas kleineren Energie als die erste Lage. Im weiteren Bedeckungsgradbereich nähert sich die Desorptionsenergie dem Wert der Sublimationsenergie an.

6.4.4 Der Einfluss der Oberflächengeometrie

Ganz anders verhält es sich auf den offenen Oberflächen der Übergangsmetalle. So beobachteten Bauer et al. [BAU75] für die Desorption von Silber und Gold von der W(100)-Oberfläche eine Abnahme der Desorptionsenergie. Für Silber kommt es ab 0,5 ML zu einem leichten Anstieg der Desorptionsenergie in Abhängigkeit von der Silber-Bedeckung. Danach fällt die Energie weiter ab. Erst mit Sättigung der ersten Monolage steigt der Wert der Desorptionsenergie früher oder später wieder an. Von Harendt [HAR87] wurde für das Au/Ru(10-10)-System ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so ausgeprägtes Verhalten gefunden. Allerdings unterscheiden sich die TD-Spektren dieser Systeme in Gestalt und Anzahl der Zustände von denen, die von den glatten Oberflächen desselben Metalls erhalten wurden. Auf Wolfram(110) kommt es im Bereich der ersten und der zweiten Monolage zur Ausbildung von jeweils zwei Desorptionszuständen, wobei sich die Desorptionsmaxima mit zunehmender Bedeckung zu tieferen Temperaturen verschieben. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist also repulsiv, was sich in der Abnahme der Desorptionsenergie widerspiegelt. Grund dafür ist die durch die Oberflächengeometrie bedingte laterale Diffusion der Teilchen [BAU75]. Während auf der glatten Oberfläche sich die Teilchen relativ frei bewegen können und dadurch das Adsorbat mehr oder weniger unbeeinflusst vom Substrat aufwachsen kann, weist die offenere fcc-(100)-Oberfläche Potentialminima auf, in denen die Teilchen sozusagen gefangen werden, wodurch die Adsorbatstruktur sehr stark von der Substratstruktur beeinflusst wird.