

Übungen zu Oberflächenphysik

SS 2023

Übungsblatt 5

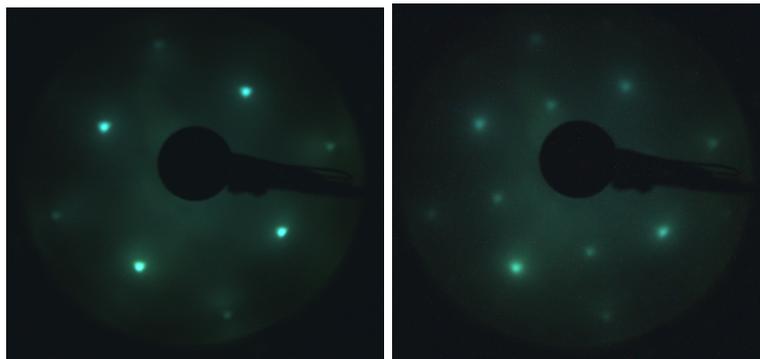
(Besprechung: 27. Juni 2023, Abgabe bis spätestens 24 Uhr am 26. Juni 2023)

Wir beginnen die Übung mit der Besprechung der LEED-Aufgabe vom letzten Blatt.

Für die Aufgabe 5.2 lesen Sie bitte das Kapitel 6.3.1 (ab Seite 273) im H. Ibach durch. Die nötigen Seiten finden Sie auch im Ordner der Veranstaltung auf ILIAS.

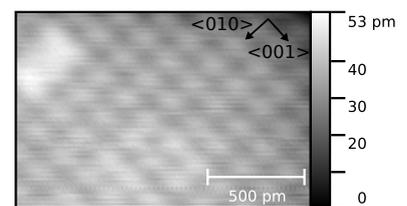
Die Aufgabe 5.3 beinhaltet Vorlesungsstoff, der dieses Semester nur in der Übung behandelt wird und daher hier nur als eine Zusatzaufgabe für Interessierte behandelt werden soll.

Aufgabe 5.1: Kupfernitrid-Monolage auf Cu(100)

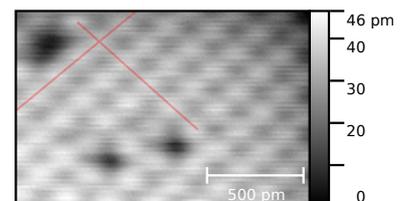


LEED-Bilder der Cu(100) Oberfläche bei 130 eV ohne (links) und mit Kupfernitridmonolage (rechts)

- [A] Bei reaktivem Sputtern der Cu(100) Oberfläche mit N^+ -Ionen und anschließendem Annealen bei ca. 300 °C entsteht eine Monolage Kupfernitrid. Schlagen Sie anhand des LEED- und STM-Bilds (rechts, aufgenommen bei $I = 100$ pA und $U = 1$ V) Möglichkeiten für die neue Flächeneinheit vor.



- [B] Bei umgekehrter Bias-Spannung ist das RTM-Bild rechts zu sehen. Wählen Sie anhand der neugewonnen experimentellen Erkenntnisse den wahrscheinlichsten Kandidaten für die Struktur der Kupfernitrid-Monolage aus. Zeichnen Sie die ersten drei Monolagen der Oberfläche in einem Bällemodell. Was könnten die im RTM-Bild sichtbaren Defekte sein?

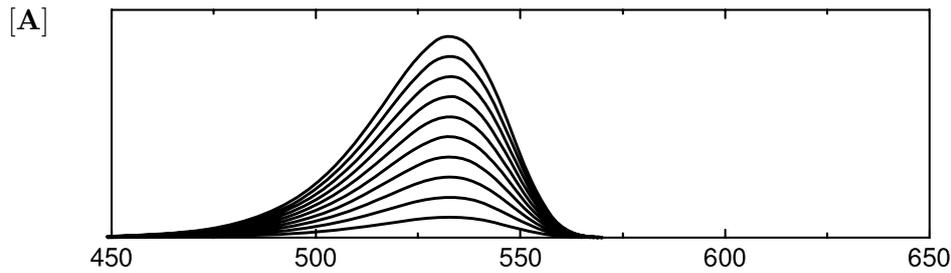


- [C] Wie erklären Sie den Kontrastwechsel im RTM-Bild? Deckt sich Ihre Erklärung mit theoretischen Strukturberechnungen und XES/XAS-Daten? (C.F. Hirjibehedin et al. *Science* **317** 1199-1203 (2007), T.Wiell et al. *Phys. Rev. B* **58** 1655 (1998))

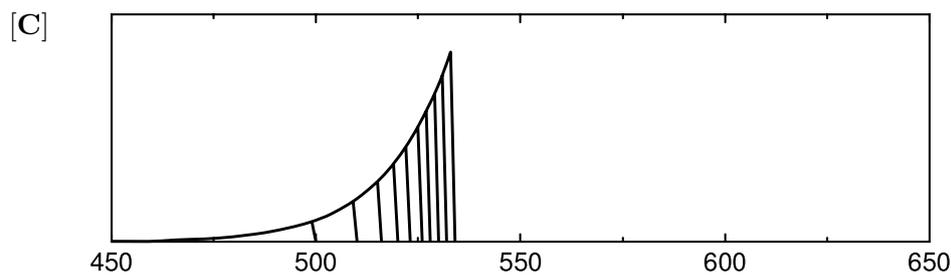
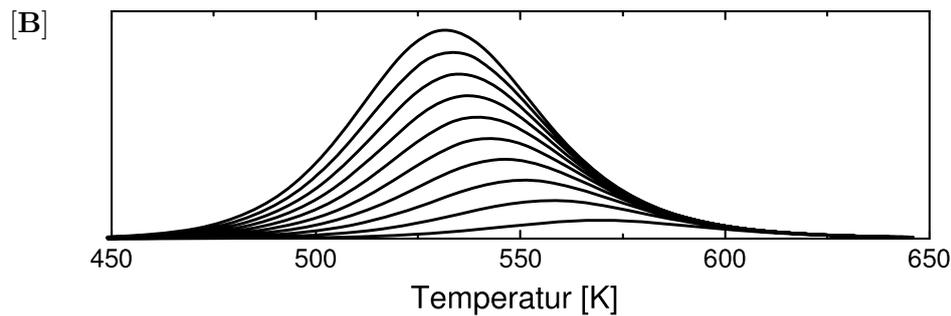
Aufgabe 5.2: Thermal desorption spectroscopy (TDS)

Sie sehen hier drei idealisierte Serien der Desorptionskurven für unterschiedliche Anfangsbedeckungen. Aufgetragen ist die Anzahl der desorbierenden Moleküle pro Zeit und Fläche als Funktion der Temperatur.

- Warum ist TDS keine Spektroskopie im eigentlichen Sinne?
- Welcher Ordnung ist der jeweils ratenbestimmende Desorptionsprozess?
- Wie können die Prozesse unterschiedliche Ordnung erklärt werden?



Bestimmen Sie für diesen Desorptionsprozess die Aktivierungsenergie unter Annahme einer typischen Ratenkonstanten $\nu_0 = 10 \times 10^{13}$ hertz und einer Heizrate von $\alpha = 1$ K/s.



Aufgabe 5.3: O/Au(110)-(2x1) Chemisorption

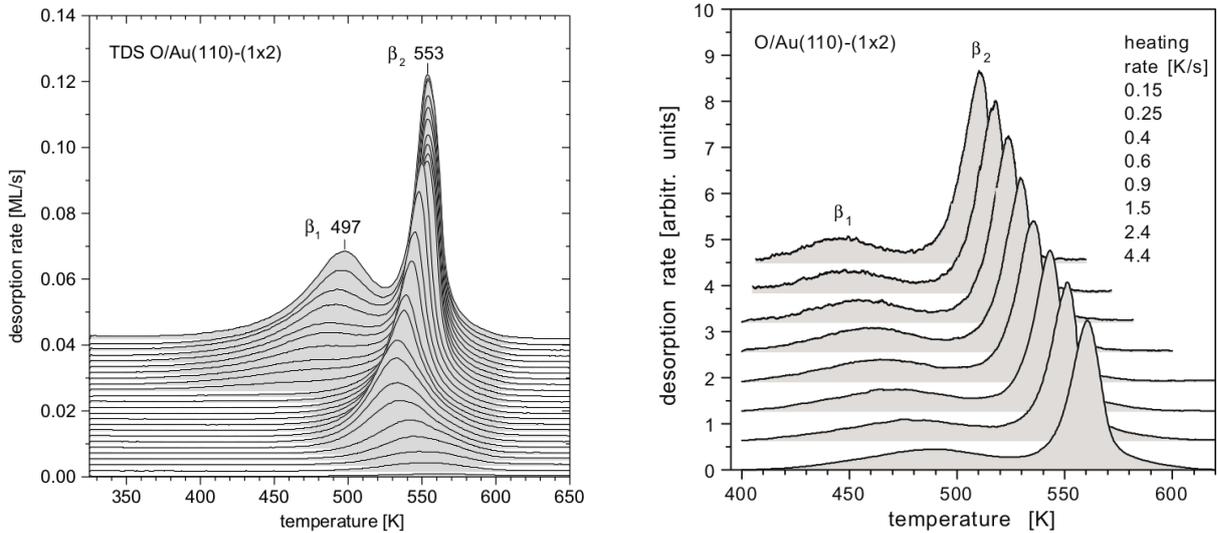


Abb.: Thermische Desorptionsspektren von O/Au(110): (Links) Set an Desorptionsspektren bei einer Heizrate von 2 K/s und einer Sauerstoffbedeckung der Oberfläche von $\theta = 0.02, 0.05, 0.08, 0.12, 0.17, 0.24, 0.29, 0.34, 0.37, 0.38, 0.39, 0.43, 0.47, 0.52, 0.56, 0.60, 0.63, 0.66, 0.71, 0.77, 0.81, 0.86, 0.92, 0.93, 1.0$ ML. (Rechts) Set an Desorptionsspektren bei konstanter Bedeckung $\theta = 0.8$ ML und variabler Heizrate β . Aus J.M. Gottfried et al. Surf. Sci. 525 (2003) 184–196

Die Desorptionsrate R hängt von der Bedeckung θ , der Temperatur T und der Desorptionsenergie E_d ab und ist durch die aus der Vorlesung bekannten Polanyi-Wigner-Gleichung gegeben.

$$R = -\frac{d\theta}{dt} = -\frac{d\theta}{dT}\beta = \nu_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

Oben abgebildet sind TD Spektren von O/Au(110)-(2x1) bei variierender Bedeckung und variierender Heizrate. Konzentrieren Sie sich im Folgenden nur auf den Desorptionszustand β_2 , der die hauptsächlichsten Adsorptionsplätze von Sauerstoff auf Gold beschreibt.

- [A] Bestimmen Sie mithilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung die Ordnung des Desorptionsprozesses für $\theta < 0.35$ ML (Es reicht eine Betrachtung bei 550 K). Erstellen Sie dazu einen Order-Plot und extrahieren Sie die Ordnung n dann aus einer Ausgleichsgeraden. Ist der Prozess dissoziativ oder nicht dissoziativ?
- [B] Mit Wissen über die Ordnung ($n = 2$), können die Parameter E_d und ν_n für $\theta < 0.35$ ML in einem Arrhenius-Plot ermittelt werden. Wählen Sie z.B. die Daten bei $\theta = 0.12$ ML und ermitteln Sie E_d in kJ/mol und ν_n in $s^{-1}ML^{-1}$. Vergleichen Sie das Ergebnis für E_d mit dem Ergebnis aus der Extremalbedingung für $R(T)$.
- [C] Für $0.35 ML < \theta < 1.0 ML$ ändert sich der Desorptionsprozess offensichtlich, da der β_2 Peak wieder zu höheren Temperaturen für höhere Bedeckungen läuft. Nicht berücksichtigt in der Polanyi-Wigner-Gleichung ist eine Bedeckungsabhängigkeit von E_d . Zeigen Sie, dass man trotz dieser Abhängigkeiten die Parameter E_d und ν_n mithilfe von heizratenabhängigen Daten bestimmen kann, d.h. für $n=2$

$$\ln(T_{\max}^2/\beta) = \frac{E_d}{kT_{\max}} - \ln\left(\frac{2\nu_2 k\theta}{E_d}\right)$$

Bestimmen Sie so für $\theta = 0.8 \text{ ML}$ aus der Heizratenmessung, die Desorptionsenergie und den Frequenzfaktor mithilfe der Temperatur des Desorptionspeaks T_{max} .