

## NOTIZEN

## Massenspektrometrische Untersuchung der inelastischen Wechselwirkung langsamer Elektronen mit adsorbierten Teilchen

DIETRICH MENZEL

Lehrstuhl für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt(Z. Naturforsch. **23 a**, 330—331 [1968]; eingegangen am 4. Dezember 1967)

Der Stoß langsamer Elektronen auf adsorbierte Teilchen kann, wie bei Teilchen in der Gasphase, zur Anregung und nachfolgenden Dissoziation von Bindungen, also zur Desorption des ganzen adsorbierten Teilchens oder eines Fragments als Ion oder Neutrales führen. Die in den letzten Jahren über diese Wechselwirkung veröffentlichten Arbeiten, besonders von MOORE<sup>1</sup>, REDHEAD<sup>2</sup>, MENZEL und GOMER<sup>3</sup>, DEGRAS<sup>4</sup>, LICHTMAN et al.<sup>5</sup> und YATES et al.<sup>6</sup>, zeigten, daß dieser Effekt einerseits von Interesse ist für die Vorstellungen von der Bindung an Oberflächen und andererseits eine neue Methode zur Untersuchung komplexer Adsorptionssysteme darstellt. Letzteres wurde z. B. von MENZEL und GOMER<sup>3b</sup> an Hand des aus einer großen Zahl von Arbeiten recht gut bekannten Adsorptionssystems CO/W (siehe z. B.<sup>7</sup>) ausführlich dargestellt. Die in<sup>3b</sup> angewandte Methode bestand in der Charakterisierung der durch Elektronenstoß veränderten Adsorptionsschicht mit einem Feldelektronenmikroskop (FEM); sie gestattete die Trennung der verschiedenen aus anderen Arbeiten bekannten Adsorptionszustände von CO auf Grund ihrer verschiedenen Wechselwirkungsquerschnitte mit Elektronen, nicht jedoch die Identifikation der die Oberfläche verlassenden Teilchen. Um dieses letztere zu ermöglichen, wurde die Untersuchung des gleichen Systems fortgesetzt mit Hilfe eines Massenspektrometers, das den Nachweis sowohl desorbierender Ionen wie Neutralteilchen gestattete. Im folgenden sollen einige Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt werden.

Die Messungen erfolgten in einem Ultravakuumsystem aus Edelstahl und Glas, in dem auf die übliche Weise ein Restdruck von einigen  $10^{-10}$  Torr erzeugt wurde. Das Adsorbens bestand aus einem Wolframband, das von einem glühenden Wolframdraht her mit Elektronen beschossen werden konnte, und das sich vor der offenen Ionenquelle des Massenspektrometers (MS) befand, so daß, je nach den angelegten Potentialen, die Oberfläche verlassende Ionen oder Neutralteilchen (die bei eingeschalteter Ionenquelle des MS ebenfalls zum

Teil ionisiert wurden) im MS nachgewiesen werden konnten. Das Wolframband wurde durch Glühen in  $10^{-6}$  Torr Sauerstoff und im UHV gereinigt und konnte auf Temperaturen zwischen 85 °K und dem Schmelzpunkt gebracht werden. Nach Reinigung wurde es mit CO belegt, indem 5 Minuten lang CO zu einigen  $10^{-6}$  Torr eingelassen wurde; darauf wurde wieder zum Restvakuum abgepumpt, so daß Wiederadsorption aus der Gasphase vernachlässigbar war. War die Adsorption bei Zimmertemperatur vorgenommen worden, so bewirkte Elektronenstoß die Desorption von  $O^+$  und neutralem CO (etwa 1 : 70); der größte Teil dieser Desorption stammt von dem schwach adsorbierten  $\alpha$ -CO, ein kleinerer wohl von dem stärker adsorbierten  $\beta_1$ -CO. Die sehr stark gebundenen  $\beta$ -Zustände tragen praktisch nicht zu den Desorptionssignalen bei.

Erfolgte die Adsorption bei etwa 100 °K, so rief Elektronenstoß (neben Desorption von neutralem CO) Ionendesorptionsignale von  $CO^+$  und  $O^+$  (zunächst im Verhältnis 10 : 1) hervor. Diese Ionensignale waren nur stabil, wenn die Elektronenstromdichten sehr klein waren (einige  $10^{13}$  El./cm<sup>2</sup> sec); waren sie größer, so sank das  $CO^+$ -Signal mit der Zeit des Beschusses, während das  $O^+$ -Signal zunächst stieg und dann ebenfalls sank. Abb. 1 zeigt ein Beispiel dieses Verhaltens. Im Prinzip das gleiche Verhalten ergab sich, wenn (bei so kleiner Elektronenstromdichte, daß durch die Elek-

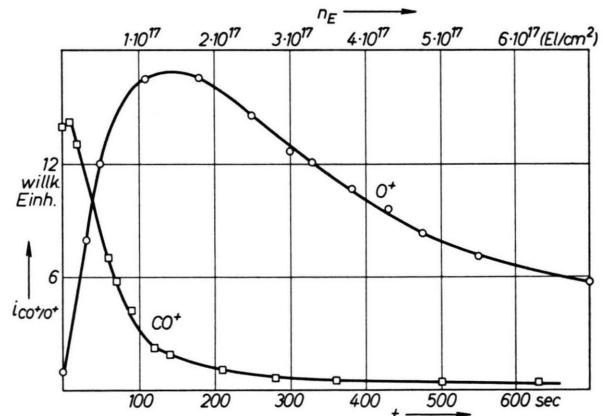


Abb. 1. Änderung der  $CO^+$ - bzw.  $O^+$ -Ionenströme, die durch Stoß von Elektronen von 100 eV aus einer Adsorptionsschicht von CO auf W bei ca. 100 °K befreit werden, mit der Zeit des Beschusses mit  $2 \cdot 10^{15}$  El/cm<sup>2</sup> sec bzw. der Gesamtzahl der aufgetroffenen Elektronen.

<sup>1</sup> G. E. MOORE, J. Appl. Phys. **32**, 1241 [1961].

<sup>2</sup> a) P. A. REDHEAD, Canad. J. Physics **42**, 886 [1964]; b) Appl. Phys. Letters **4**, 166 [1964]; c) Nuovo Cim. Suppl., im Druck.

<sup>3</sup> D. MENZEL u. R. GOMER, J. Chem. Phys. a) **41**, 3311 [1964]; b) **41**, 3329 [1964].

<sup>4</sup> D. A. DEGRAS, Vortrag IUPAC-Kongreß Moskau 1965.

<sup>5</sup> D. LICHTMAN, R. B. McQUISTAN u. T. R. KIRST, Surface Sci. **5**, 120 [1966].

<sup>6</sup> J. T. YATES, T. E. MADEY u. J. K. PAYN, Nuovo Cim. Suppl., im Druck.

<sup>7</sup> G. EHRLICH, Ann. Rev. Phys. Chem. **17**, 309 [1966].



tronen keine Veränderung bewirkt wurde, sondern die Ionensignale nur als Indikatoren dienten) die Temperatur der Oberfläche stufenweise erhöht wurde, wie Abb. 2 zeigt. Die nächstliegende Interpretation ist folgende: die beiden Ionensignale  $\text{CO}^+$  und  $\text{O}^+$  stammen von zwei verschiedenen, schwach gebundenen Adsorptionszuständen des CO, als deren Indikator sie dienen können (die Intensität der Ionensignale ist der jeweiligen

Wirkungsquerschnitte. Die Beobachtungen unterstreichen ferner die bereits früher<sup>8</sup> ausgesprochene Befürchtung, daß der Elektronenstrahl bei LEED-Untersuchungen die Adsorptionsschicht verändern kann (die Elektronenstromdichten sind dort meist etwa so groß wie bei der in Abb. 1 dargestellten Messung).

Im Zusammenhang mit den berichteten Beobachtungen ist es interessant, daß kürzlich REDHEAD<sup>2c</sup> und YATES et al.<sup>6</sup> mitteilten, daß aus einer Adsorptionsschicht von CO auf W durch Elektronenstoß zwei durch ihre kinetischen Energien unterscheidbare Ionengruppen befreit werden, die mittlere kinetische Energien von 1 und 7 eV<sup>2c</sup> bzw. 0,4 und 6 eV<sup>6</sup> haben (eine Möglichkeit zur Identifikation der Ionen hatten diese Autoren nicht). Nach dem von den Autoren berichteten Verhalten dieser Ionengruppen ist es wahrscheinlich, daß die Ionen niedriger Energie mit den hier beobachteten  $\text{CO}^+$ -Ionen und die höherer Energie mit den  $\text{O}^+$ -Ionen identisch sind. Letztere stammen sicher von  $\alpha$ -CO, erstere wahrscheinlich aus einem Adsorptionszustand, der dem sogenannten virgin<sup>9</sup> CO zumindest ähnlich ist. Die Natur der beobachteten Teilchen gestattet Rückschlüsse auf die Konfiguration der Adsorptionszustände.

Ein weiteres Ergebnis der Experimente, das den Mechanismus der Wechselwirkung der Elektronen mit den adsorbierten Teilchen betrifft, sei noch kurz berichtet: Es war bisher fraglich, ob desorbierende Neutralteilchen stets auf dem gleichen Weg wie desorbierende Ionen, nämlich über einen Oberflächenionenzustand, entstehen (wie dies REDHEAD<sup>2a</sup> postuliert), oder ob Elektronenstoß auch zu direkter Neutraldesorption über die Anregung eines antibindenden Zustandes an der Oberfläche führen kann (wie MENZEL und GOMER<sup>3a</sup> annehmen). Diese Frage kann durch Messung der Schwellenergie für die Desorption von Ionen und Neutralteilchen entschieden werden: sind die Schwellen gleich, so ist die erste Annahme richtig; ist die Schwelle für Neutraldesorption beträchtlich niedriger, so bedeutet dies Richtigkeit der zweiten Annahme. Eine direkte Messung der Schwelle für Elektronenstoßdesorption von neutralem CO war bisher nicht möglich. Sie wurde nun vorgenommen und ergab eine Schwelle von etwa 5 eV, also wesentlich niedriger als für die Bildung von Ionen (etwa 14,5 eV für  $\text{CO}^+$ , 19,5 eV für  $\text{O}^+$ ). Die zweite Ansicht scheint daher richtig zu sein.

Eine ausführliche Darstellung der experimentellen Technik sowie obiger und anderer Ergebnisse und deren eingehende Diskussion im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Wechselwirkung einerseits und mit den Eigenschaften des Adsorptionssystems CO/W andererseits soll in Kürze veröffentlicht werden.

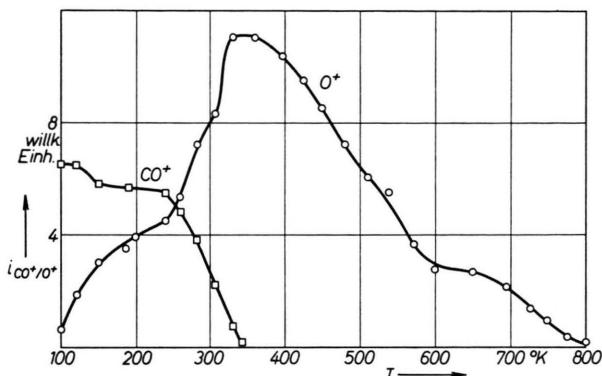


Abb. 2. Änderung der  $\text{CO}^+$ - bzw.  $\text{O}^+$ -Ionenströme, die durch Stoß von 100 V-Elektronen ( $2 \cdot 10^{13}$  El/cm<sup>2</sup> sec) aus einer bei 100 °K hergestellten Adsorptionsschicht von CO auf W befreit werden, mit der Temperatur des Targets (jeweils nach 1 Minute Heizen auf die betreffende Temperatur).

Oberflächenkonzentration proportional, natürlich mit verschiedenen Proportionalitätsfaktoren für die verschiedenen Zustände). Durch Elektronenstoß kann nun nicht nur Desorption und Ionisation hervorgerufen werden, sondern auch Umwandlung des einen Zustandes in den anderen; die gleiche Umwandlung erfolgt, neben Desorption, bei Erhöhung der Temperatur.

Daß Elektronenstoß Umwandlungen von einem in einen anderen Oberflächenzustand hervorrufen kann, wurde schon früher<sup>3b</sup> mit Hilfe des FEM gezeigt; die Möglichkeit solcher Umwandlungen war bereits früher<sup>3a</sup> aus dem dort postulierten Mechanismus der Wechselwirkung von Elektronen mit adsorbierten Teilchen gefolgt worden. Die Untersuchung im MS erlaubt eine sehr viel direktere Beobachtung solcher Oberflächenprozesse. Für den detaillierten Mechanismus des oben beschriebenen Prozesses gibt es mehrere mit der beobachteten Kinetik zu vereinbarende Möglichkeiten, die später ausführlich diskutiert werden sollen; die Analyse der Kinetik erlaubt die Ermittlung der Wech-

<sup>8</sup> D. MENZEL, Surface Sci. 3, 424 [1965].

<sup>9</sup> L.-W. SWANSON u. R. GOMER, J. Chem. Phys. 39, 2813 [1963].