

# Kapitel 3

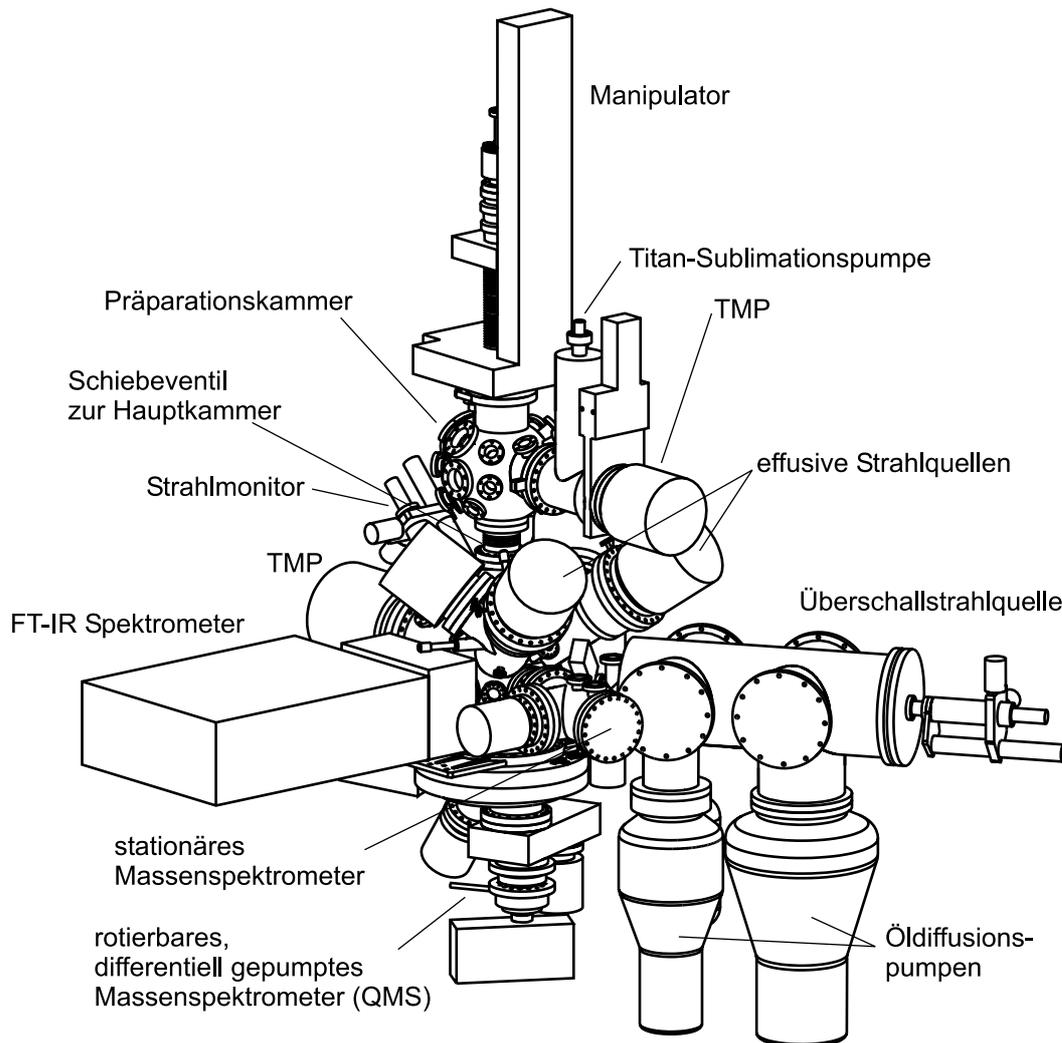
## Apparativer Aufbau

Dieses Kapitel beinhaltet die Beschreibung der Komponenten der verwendeten *UHV*-Messkammer [25, 64]. Die Gründe zur Wahl dieser Komponenten werden erläutert, um anschließend kurz eine experimentelle Charakterisierung sowie die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Maschine zu beschreiben. Analog zur Kammer ist dieses Kapitel in die Beschreibungen der Präparations- und Molekularstrahlkammer unterteilt. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Zeichnung der Messapparatur, auf der die Aufteilung zu erkennen ist, Abbildung 3.2 ein Foto. Der Sinn dieser Zweiteilung lässt sich nicht nur durch die Schwierigkeit der Anordnung der vielfältigen Mess- und Präparationsapparaturen begründen, vielmehr sind hauptsächlich experimentelle Gründe zu nennen: die Präparation der Probe erfolgt bei Drücken von bis zu  $10^{-6}$  mbar, so dass selbst bei hohen Abpumpzeiten der Druck in der Kammer noch einige Minuten deutlich oberhalb des Basisdrucks von etwa  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar bleibt. Dieses Restgas der Präparation sollte nicht in die Streukammer gelangen, wo es adsorbieren oder reagieren könnte. Durch die Zweiteilung lässt sich also die Zeitverzögerung zwischen Präparation und Experiment minimieren, speziell wenn man auf die Reinheit der Umgebungsbedingungen achten will.

Die Kammer, die zur Aufnahme der *XPS*-Spektren und *STM*-Bilder verwendet wurde, wird hier nicht beschrieben (für Details siehe [100] und dort beinhaltete Referenzen).

### 3.1 Präparationskammer

Die Präparationskammer wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe und einer Titansublimationspumpe auf *UHV*-Bedingungen gebracht. Die Präparation erfolgt mit folgenden Apparaturen: (a) einer Sputterkanone zur Reinigung der Probe, (b) einem Gasdosierer, der an ein Gaseinlasssystem angeschlossen ist, zum Oxidieren des NiAl-Kristalls, (c) einem Elektronenstrahlverdampfer für die Abscheidung der Metallpartikel und (d) einer *LEED/AES*-Optik zur Analyse der präparierten Oberfläche. Daneben befindet sich (e) eine Quarzmikrowaage zur Kalibrierung der Metallaufdampftrate in der Kammer. Da die Komponenten eingehend in [25, 64] charakterisiert wurden, sollen hier nur die wesentlichen Eigenschaften erläutert werden.



**Abbildung 3.1:** Schematische Zeichnung der Messapparatur ohne Zuleitungen und Gaseinlasssystem.

### 3.1.1 Sputterkanone

Die Sputterkanone funktioniert nach einem sehr einfachen Prinzip: ein Elektronenstrahl ionisiert Gasteilchen, die anschließend mittels einer geeigneten Optik fokussiert und in Richtung der Probe beschleunigt werden. Dabei ist es sinnvoll ein inertes, das heißt nicht adsorbierendes, Gas zu verwenden. Aufgabe der auftreffenden Teilchen ist es, die obersten Atomlagen zu entfernen, die Verunreinigungen durch Adsorbate oder auch vorher aufgebraute Schichten (Oxidschicht, Metallpartikel) enthalten können. In dieser Apparatur wurde ein Gerät der Firma Omicron (ISE10) verwendet, das einen homogenen Ionenstrahl über den gesamten Probenbereich erzeugt.

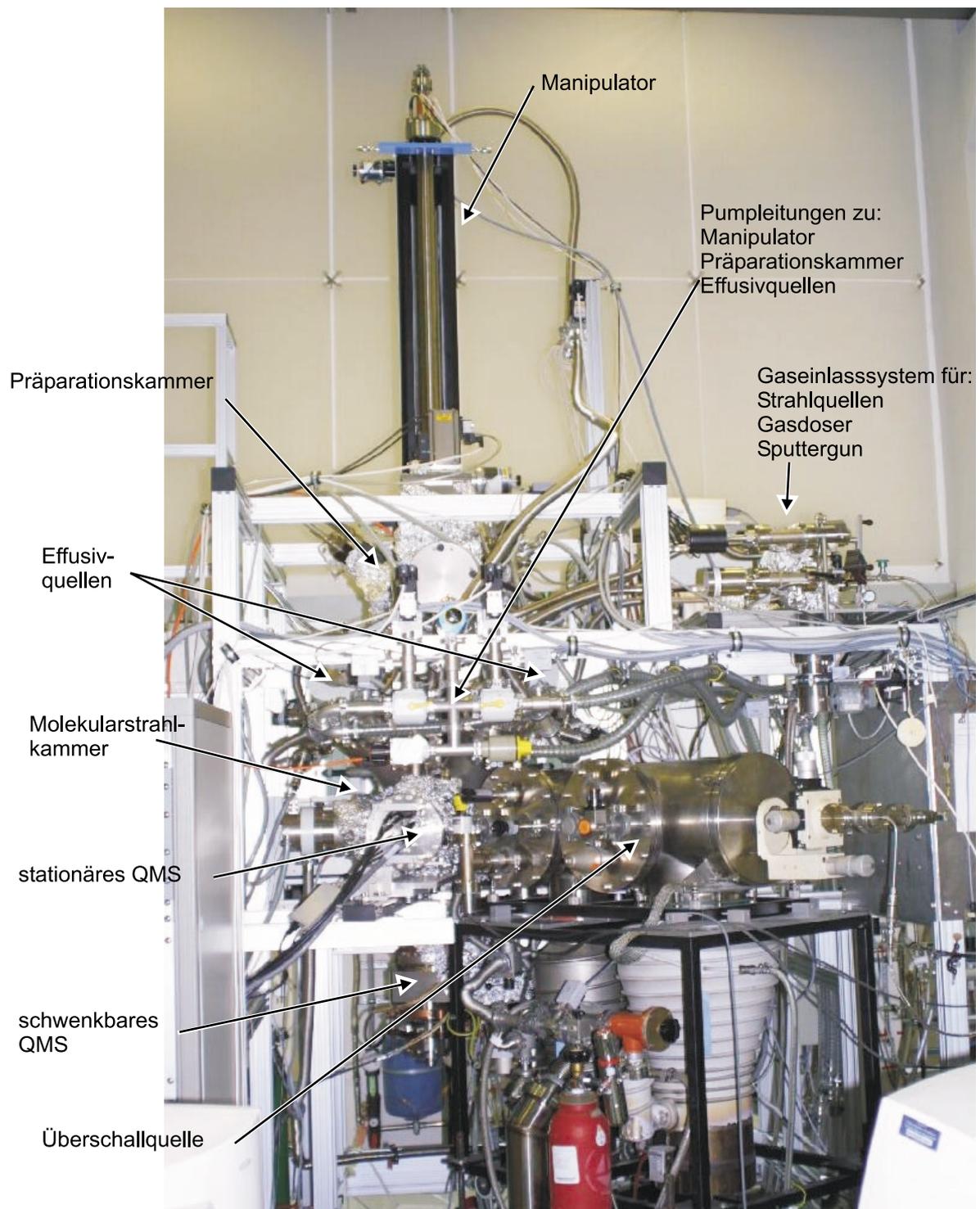


Abbildung 3.2: Foto der verwendeten Messapparatur.

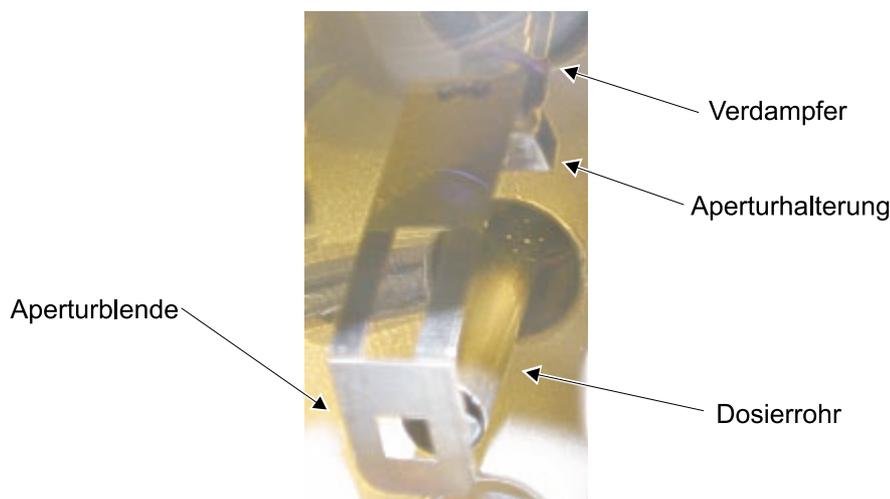
### 3.1.2 Gasdosierer

Der Gasdosierer ist im Wesentlichen eine kleines Loch ( $\varnothing 10 \mu\text{m}$ ), das auf der UHV-Seite mit einem Rohr verbunden ist. Dieses Rohr, das wesentlich länger (250 mm) ist als sein

Durchmesser ( $\varnothing$  16 mm), sorgt dafür, dass zum einen der Fluss des austretenden Gases am Ende des Rohres weitgehend homogen ist. Zum anderen bleibt der Druck außerhalb des direkten Strahls niedrig. Das Loch auf der Gaseinlassseite, hier in einer Molybdänscheibe, sorgt dabei für eine geeignete Druckminderung, so dass der Druck leicht mittels einer kapazitiven Messung im Gaseinlasssystem (siehe Kapitel 3.4) verändert werden kann [101]. Die Dosis des austretenden Gases lässt sich mit der kinetischen Gastheorie näherungsweise berechnen. Es wird daher möglich, die Oxidationsbedingungen reproduzierbar zu gestalten. Insbesondere lassen sich mit anderen Messapparaturen vergleichbare Bedingungen erzeugen, was für die *STM*- und *XPS*-Messungen wichtig ist.

### 3.1.3 Verdampfer

Der Verdampfer (Hersteller: Focus EFM3) erzeugt mittels der Bombardierung eines Metalldrahtes mit Elektronen einen Strahl von Metallatomen. Durch eine Optik und eine Blende direkt vor der Probe wird nur die oxidierte Oberfläche von Metallatomen getroffen (siehe Abbildung 3.3). Die verdampfenden Teilchen sind dabei monoatomar aufgrund der



**Abbildung 3.3:** Konstruktion der Verdampferblende zur Vermeidung der Bedampfung des gesamten Probenhalters

Desorptionseigenschaften des Metalls [102]. Die Probe befindet sich auf gleichem Potential wie der Metalldraht, so dass die Metallatome, die während des Verdampfungsprozess ionisiert wurden, unbeschleunigt auf die Probe auftreffen. Ansonsten könnten sie aufgrund ihrer großen Masse (Pd, Pt, Rh) Schäden induzieren, speziell Fehlstellen in der dünnen Oxidschicht. Die Aufdampfrate kann mit einem Flussmonitor gemessen werden, der den Strom der entstehenden Metallionen registriert und so bei gegebenen Verdampfungsbedingungen auf den Fluss umgerechnet werden kann.

### 3.1.4 LEED/AES

Die kombinierte *LEED/AES*-Optik befindet sich so in der Präparationskammer, dass sie fahrbar in die Nähe der Probe gebracht werden kann (Hersteller: Omicron ErLEED 150). Elektronen werden bei dieser Methode an der Probenoberfläche gestreut. Die gestreuten Elektronen ergeben auf einem Leuchtschirm damit durch die Welleneigenschaft der Elektronen ein Muster, das Informationen über das reziproke Gitter der Oberfläche beinhaltet. Mit Hilfe der Methode kann damit die Qualität der Oxidschichtherstellung überprüft werden. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit fehlt, die *LEED*-Lichtpunkte genauer zu analysieren (*SPA-LEED*), so dass Defekte oder Löcher in der Oxidschicht nicht nachgewiesen werden können. Durch vielfältige Experimente (zum Beispiel Adsorption von CO auf der sauberen Oxidschicht – CO adsorbiert auf NiAl) und die Untersuchung mittels *STM*, *HREELS* und *SPA-LEED* an anderen Apparaturen ist der Präparationsschritt soweit optimiert, dass das relativ einfache Gerät hier völlig ausreichend ist. *AES* kann mit demselben Gerät ohne Veränderung der apparativen Gegebenheiten angewendet werden. Lediglich die elektronischen Komponenten außerhalb der Kammer müssen geringfügig umkonfiguriert werden, so dass die Messung von Elektronenspektren möglich wird. Dabei lässt sich die *AES* dazu einsetzen, Verunreinigungen an der Oberfläche wie zum Beispiel durch Kohlenstoff oder Nickel festzustellen. Die erzeugten Elektronen werden in Abhängigkeit eines Gegenfeldes gemessen. Die zweite Ableitung des Gesamtstroms in dieser Abhängigkeit ergibt damit den Spektren mit Maxima, die durch die Ionisierungsenergien der Atome in den oberen Lagen gegeben sind (vergleiche Kapitel 2.1.3).

### 3.1.5 Schichtdickenmessgerät

Das Schichtdickenmessgerät basiert auf der Nutzung von Volumenschallwellen in einem Festkörper. Dabei ändert sich die Geschwindigkeit (und die Dämpfung) der Welle in Abhängigkeit der Belegung des Festkörpers mit einem Adsorbat. Aufgrund der homogenen Verteilung der Schwingungsenergie im Festkörper ist dieser Effekt bei dünnen Proben größer, weil bei diesen ein größerer Anteil der Gesamtenergie in der Nähe des Adsorbats ist. Die Messung der Schallgeschwindigkeit erfolgt mit einem piezoelektrischen Material, typischerweise Quarz, welches Schallwellen (das heißt die induzierten Verzerrungen der Kristallstruktur) in elektrische Spannungen umwandelt (und umgekehrt). Hält man also einen Quarzkristall in den Verdampferstrahl, so sinkt die Frequenz der Volumenschwingung des Kristalls. Mit der bekannten Dichte und akustischer Impedanz des adsorbierten Materials lässt sich daraus die aufgedampfte Menge berechnen. Dies wird zur Kalibrierung des Flusses des Verdampferstrahls benutzt.

Mit Hilfe eines mechanischen Manipulators kann nach erfolgter Präparation und Charakterisierung die Probe in die Molekularstrahlkammer gefahren werden. Dort finden alle wichtigen Experimente statt. Während der Messungen bleibt der Durchgang zwischen

den beiden Kammern offen. Die Verwendung von Molekularstrahlen, unterstützt durch die hohe Pumpleistung der Molekularpumpen in beiden Kammern, verhindert dabei eine wesentliche Kontamination der Präparationskammer.

## 3.2 Molekularstrahlkammer

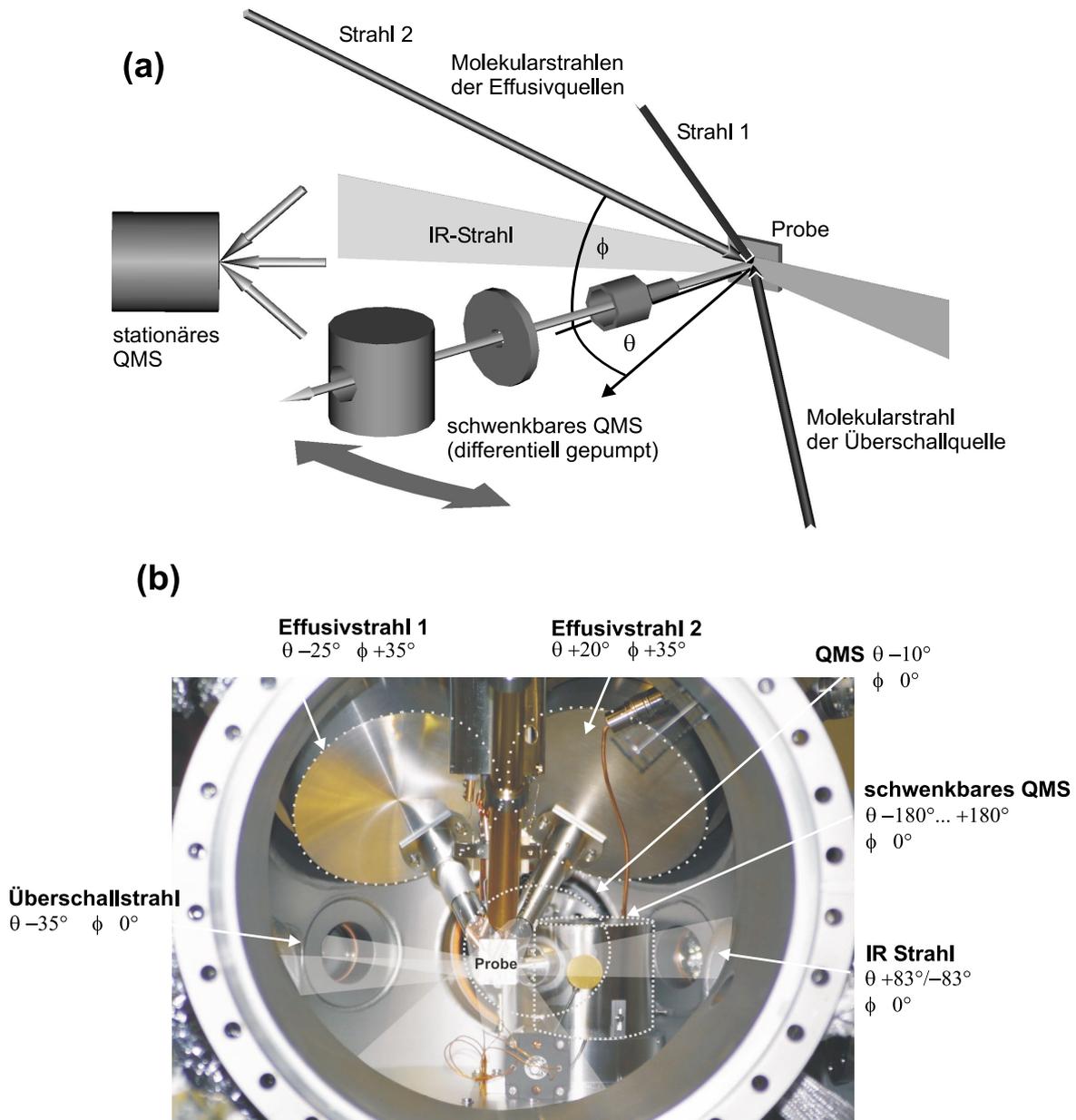
Die Streukammer ermöglicht das Experimentieren mit drei Molekularstrahlen. Diese müssen so auf der Probe gekreuzt werden, dass gleichzeitig die Messung mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions- und Massenspektroskopie möglich ist. Eine schematische Zeichnung der geometrischen Anordnung zeigt Abbildung 3.4, Tabelle 3.1 nennt die zugehörigen geometrischen Parameter. Zusätzlich ist in der Experimentierkammer ein Strahlmonitor angebracht, mittels dessen die Flüsse der Strahlen gemessen werden können.

Komponente	$\theta$	$\phi$	Bemerkung
Überschallstrahlquelle	$-35^\circ$	$0^\circ$	
Effusivstrahlquelle 1	$-25^\circ$	$35^\circ$	resultierender Einfallswinkel: $42,1^\circ$
Effusivstrahlquelle 2	$20^\circ$	$35^\circ$	resultierender Einfallswinkel: $39,7^\circ$
FTIR-Spektrometer	$-83^\circ/83^\circ$	$0^\circ$	
stationäres QMS	$-10^\circ$	$0^\circ$	
schwenkbares QMS	$-180^\circ - 180^\circ$	$0^\circ$	durch Verdeckung des Überschallstrahls unzugänglich: $\theta = -70^\circ - -5^\circ$

**Tabelle 3.1:** Geometrische Anordnung der apparativen Komponenten in der Molekularstrahlkammer ( $\phi$ : vertikal,  $\theta$ : horizontal)

### 3.2.1 Überschallstrahl

Die geometrische Anordnung des Überschallstrahls ist besonders bei der Betrachtung des Adsorptions- und Einfangprozesse wichtig. Diese können vom Einfallswinkel der auftretenden Strahlteilchen abhängen (siehe Kapitel 2.2.1). Deshalb wird die Achse des Überschallstrahls in die Ebene der Verschiebung des schwenkbaren Massenspektrometers gelegt, um genau diese Abhängigkeit messen zu können. Das Gas wird direkt über ein Dosierventil zum Strahl geleitet. Es liegt ein Druck von 1–2 bar an. Oberhalb davon verhindern Stöße innerhalb des Strahls eine Steigerung der Intensität im *UHV*. Die Größe des Strahldurchmessers lässt sich durch eine verstellbare Apertur in der letzten Pumpstufe am Ort der Probe zwischen den Werten 7,6/11,0/14,3 mm variieren [64]. Damit sind Strahlen realisierbar, die kleiner, genauso groß oder breiter als die Probe sind. Einflüsse des Probenhalters lassen sich so separieren, andererseits ist aber auch eine homogene Belegung der Oberfläche für die Infrarotexperimente gewährleistet.



**Abbildung 3.4:** (a) Geometrische Anordnung der Molekularstrahlen und Messinstrumente in der Experimentierkammer; (b) Foto dazu mit angedeuteten Strahlen.

### Methanol-Überschallstrahl

Für einen Teil der Experimente wurde ein Methanol-Überschallstrahl benutzt. Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, arbeiten Überschallstrahlen mit einem Vordruck von 1–100 bar, Methanol hat bei Umgebungsbedingungen aber lediglich einen Dampfdruck von etwa 130 mbar. Deshalb verwendet man ein Trägergas für die Methanolkoleküle. Argon bietet sich aus zwei Gründen an: erstens hat eine ähnliche Masse wie Methanol ( $m_{\text{Ar}} = 40$  amu,  $m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32$  amu), zweitens adsorbiert es auf keiner der vorhandenen Probenoberflächen.

Die Geschwindigkeitsverteilung kann deshalb im Wesentlichen als die eines reinen Methanolstrahls angenommen werden. Um reproduzierbare Bedingungen (Flüsse) zu erzielen, wird das flüssige Methanol erhitzt. Durchströmendes Argon wird mit Methanoldampf nahezu gesättigt. Die anschließende Abkühlung auf Raumtemperatur führt zu einem definierten und reproduzierbaren Partialdruck an Methanol. Dies ist vor allem deshalb entscheidend, weil die Messung des Methanolflusses mit Hilfe des Strahlmonitors (siehe Kapitel 3.2.6) nicht möglich ist. Es wird deshalb auf die Messung des Argonflusses zurück gegriffen.

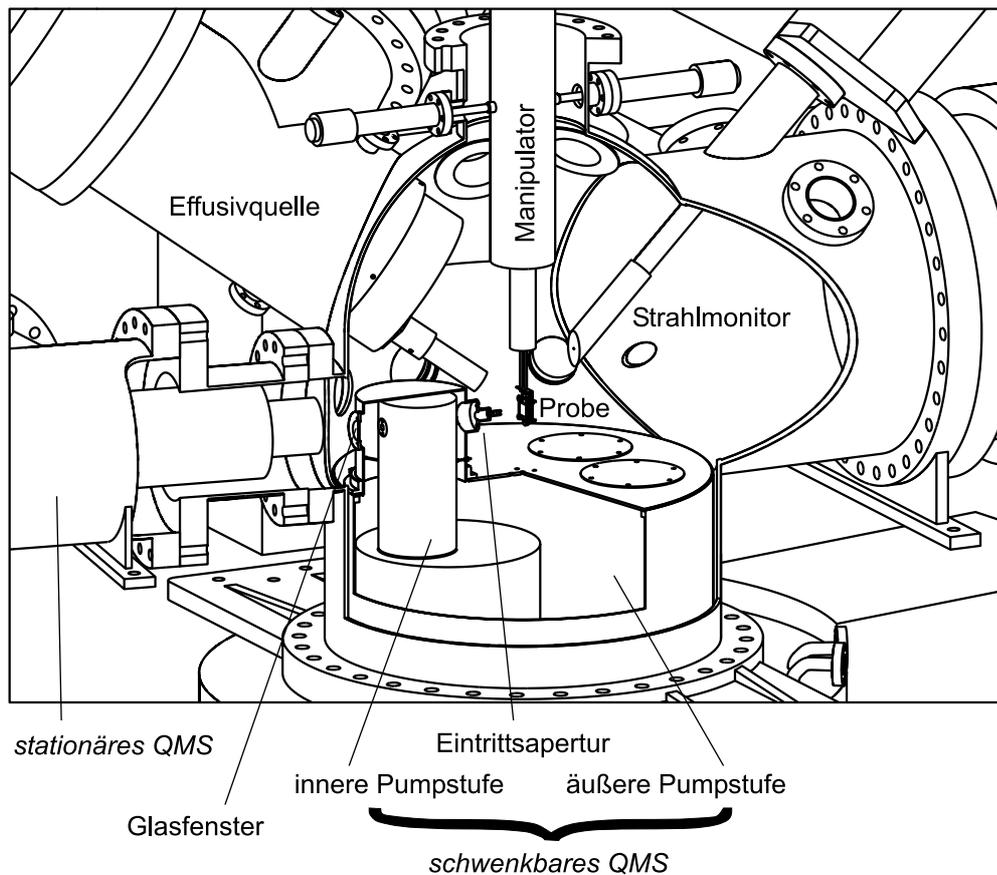
### 3.2.2 Effusivstrahlen

Eine schematische Zeichnung der Effusivstrahlquellen findet sich in Abbildung 2.12, die zugehörige Beschreibung in Kapitel 2.3.2. Hier will ich mich darauf beschränken, Gründe für die geometrische Anordnung zu nennen: da die Geschwindigkeitsverteilung der Strahlteilchen relativ breit ist und außerdem die Homogenität des Strahlprofils (vergleiche Abbildung 2.13) über einen Bereich weit größer als die Probenfläche gewährleistet ist, wird die Adsorption als unabhängig von der Strahlgeometrie betrachtet. Die Gase werden über das Gaseinlasssystem (Kapitel 3.4) dem Strahl zugeführt. Für die Fokussierung sorgt das Glaskapillarplättchen und zwei Aperturen, die jeweils mit einer Turbomolekularpumpe differentiell gepumpt werden, um die Richtwirkung zu erhöhen und den Umgebungsdruck zu verringern. Die Anordnung der Effusivstrahlen wird auch in Abbildung 3.5 deutlich.

### 3.2.3 FTIR-Spektrometer

Wie bereits erwähnt, ist es besonders günstig das *FTIR*-Spektrometer (Hersteller: Bruker, IFS 66v/S) in streifender Geometrie zu verwenden (Kapitel 2.1.1 und Abbildung 2.3). Dabei ist die Optik im Strahlengang so gewählt, dass der bestrahlte Fleck auf der Probe etwa die Größe  $8 \times 5 \text{ mm}^2$  besitzt, also kleiner ist als die Probe. Geringe Fehljustierungen der Spiegel oder der Probe (zum Beispiel durch Erwärmung des Manipulators) spielen deshalb keine Rolle. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird das von einem SiC-Stab erzeugte Licht mit einem *MIR*-Filter polarisiert. Der reflektierte Strahl wird mit einem stickstoffgekühlten *MCT*-Detektor gemessen. Es sei angemerkt, dass die Einkoppelung des Infrarotstrahls in die *UHV*-Kammer durch ein KBr-Fenster geschieht, dessen Keilung von  $0,33^\circ$  dafür sorgt, dass es zu keinen Interferenzen durch die Reflexion an den Grenzflächen Luft/Glas beziehungsweise Glas/*UHV* kommt. KBr begrenzt den messbaren Wellenzahlbereich nach unten ( $\tilde{\nu}_{min} = 700 \text{ cm}^{-1}$ ).

Prinzipiell lassen sich zwei Messprinzipien unterscheiden, die im Folgenden kurz aufgelistet werden, da beide Techniken im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden: (a) die herkömmliche Methode summiert und mittelt eine gewisse Anzahl von Spektren. Die zeitliche Auflösung ist aber sehr begrenzt (bei  $10^{14} - 10^{15}$  Molekülen  $\text{cm}^{-2}$  etwa 100 ms). Sollen Phänomene auf kleineren Zeitskalen (Auflösung bis zu Nanosekunden) untersucht werden, wird die (b) „Step-scan“-Methode verwendet [103, 104]. Hier wird der verfahrbare Spiegel



**Abbildung 3.5:** Anordnung der Effusivstrahlen und des Strahlmonitors relativ zur Probe

des Michelson-Interferometers fest gehalten und die gesamte zeitliche Entwicklung eines Prozesses aufgenommen. Anschließend wird dies für alle Spiegelpositionen wiederholt, was enorme Anforderungen an die Langzeitstabilität des Systems mit sich bringt. Außerdem muss das zeitlich veränderliche Experiment mit hoher Präzision mit den einstellbaren experimentellen Rahmenbedingungen gekoppelt werden (zum Beispiel den Strahlflüssen). Dies wird hier so softwaretechnisch ermöglicht, indem sowohl die Strahlflüsse als auch die Massenspektrometer durch ein gemeinsames *TTL*-Signal des Infrarotspektrometers gesteuert werden können. Ferner existiert noch die „Record-in-flight“-Technik [105–107], die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht benutzt wurde.

### 3.2.4 Stationäres Massenspektrometer

Das stationäre Massenspektrometer (Hersteller: ABB Extrel, Abbildung 2.4) ist in der Ebene des Überschallstrahls montiert. Es wird für integrale Gasphasenanalysen verwendet, weshalb bei der Bestimmung des Reaktionsumsatzes die Eintrittsöffnung des schwenkbaren Massenspektrometers direkt vor den Ionisationsbereich des stationären gefahren wird (siehe Abbildung 3.5). Stoßfrei von der Probe kommende Moleküle werden dadurch nicht nachgewiesen, was wichtig ist, weil die erhöhte Wahrscheinlichkeit der direkt auftref-

fenden Teilchen die Analyse der Daten erschweren würde. Durch den langen Quadrupolmassenfilter kann eine hohe Auflösung und Transmission erreicht werden (Kapitel 2.1.2). Außerdem ist es möglich, bis zu zwanzig Massen gleichzeitig bei einer hohen zeitlichen Auflösung ( $< 50$  ms) zu messen. Der Messbereich geht von 0,5 bis 64 amu.

### Berechnung der Produktionsraten

In dieser Arbeit wird als Maß für die  $\text{CO}_2$ -Produktion häufig die so genannte *turn-over-frequency* ( $TOF$ ) verwendet. Sie gibt an, wie viel  $\text{CO}_2$  pro Sekunde pro Oberflächenatom produziert wird. Die Anzahl der Pd-Oberflächenatome kann dabei durch  $STM$ -Messungen abgeschätzt werden. Es stellt sich nun die Frage, wie man aus dem Massenspektrometersignal die  $TOF$  ermittelt, zumal die Sensitivität des Massenspektrometers nicht langzeitstabil ist. Methodisch hilft dabei der Ansatz, gleichzeitig die Intensität einer Masse bekannten Flusses zu messen. Bei den hier vorliegenden Experimenten wurde das Sauerstoff- beziehungsweise  $\text{CO}$ -Signal zur Kalibrierung verwendet. Es wird dabei angenommen, dass die Intensität der Strahlen nur vom Vordruck abhängt und nicht von anderen Parametern, die sich zeitlich ändern können. Um das Referenzsignal nun in Druck umzurechnen, wird der Strahlmonitor mit dem Testgas Argon verwendet. Der berechnete Fluss sollte weitgehend nur von der Masse der verwendeten Gasmoleküle abhängen, so dass eine Übertragung auf Methanol beziehungsweise  $\text{CO}$  möglich wird. Allerdings bleibt zu bedenken, dass der Ort der  $\text{CO}_2$ -Produktion wesentlich kleiner ist, als der  $\text{CO}$ -Referenzstrahl breit ist. Angenommen alles  $\text{CO}$  würde in  $\text{CO}_2$  umgesetzt, wäre trotzdem ein sehr hohes  $\text{CO}$ -Signal messbar, einfach aus der Tatsache heraus, dass die Effusivstrahlen breiter sind als die Probe. Um das Verhältnis der effektiven Flächen zu ermitteln (das heißt Flächen mit konstantem Druck), wird die Intensität des Effusivstrahls soweit verringert, dass der gemessene Druck im Strahlmonitor genau dem Druck des Überschallstrahls entspricht, dessen Profil wesentlich besser vermessen werden kann. Der Verhältnis der gemessene Drücke in der Hauptkammer, respektive der Massenspektrometersignale, gibt damit den Anteil der Strahlmoleküle des Effusivstrahls an, die die Probe treffen. Damit kann während des Experiments der  $\text{CO}_2$ -Fluss, der nur von der Probe stammt, mit der gemessenen Effusivstrahlstärke verglichen werden. Die Produktionsrate  $TOF$ , deren Einheit  $[\text{s}^{-1}]$  ist, ergibt sich zu:

$$TOF = \frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{CO}}} \cdot \frac{\alpha_{\text{CO}}}{\alpha_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{p_{\text{EQ}} N_{\text{Pd}}} \cdot \frac{p_{\text{eff}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{CO}_2} k_{\text{B}} T}} \quad (3.1)$$

Hier sind  $I_{\text{CO}_2}$  und  $I_{\text{CO}}$  die gemessenen Massenspektrometersignale für  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  mit den relativen Sensitivitäten  $\alpha_{\text{CO}_2}$  und  $\alpha_{\text{CO}}$  dieser Moleküle. Die Größe  $p_{\text{EQ}}$  ist der Anteil des Effusivstrahls, der die Probe trifft (hier:  $p_{\text{EQ}} \approx 0,15$ ),  $N_{\text{Pd}}$  die Anzahl der Pd-Oberflächenatome,  $T$  die Temperatur des Strahlgases vor Einlass ins Vakuumsystem (das heißt 300 K),  $m_{\text{CO}_2}$  die  $\text{CO}_2$ -Masse und  $p_{\text{eff}}$  der Druck auf der Probe, bei dem das  $\text{CO}$ -Referenzsignal gemessen wird. Bei den Experimenten mit Methanol ist als Referenzsignal der Sauerstoffstrahl statt des  $\text{CO}$ -Strahls verwendet worden. Der Fehler berechnet sich aus den verwendeten Einzelgrößen zu  $\Delta TOF/TOF \approx 0,5$ . Die Hauptfehlerquellen liegen zu

etwa gleichen Teilen bei der Bestimmung der Anzahl der Oberflächenatome, des Anteils des Effusivstrahls, der die Probe trifft und des Strahlendrucks.

### 3.2.5 Schwenkbares Massenspektrometer

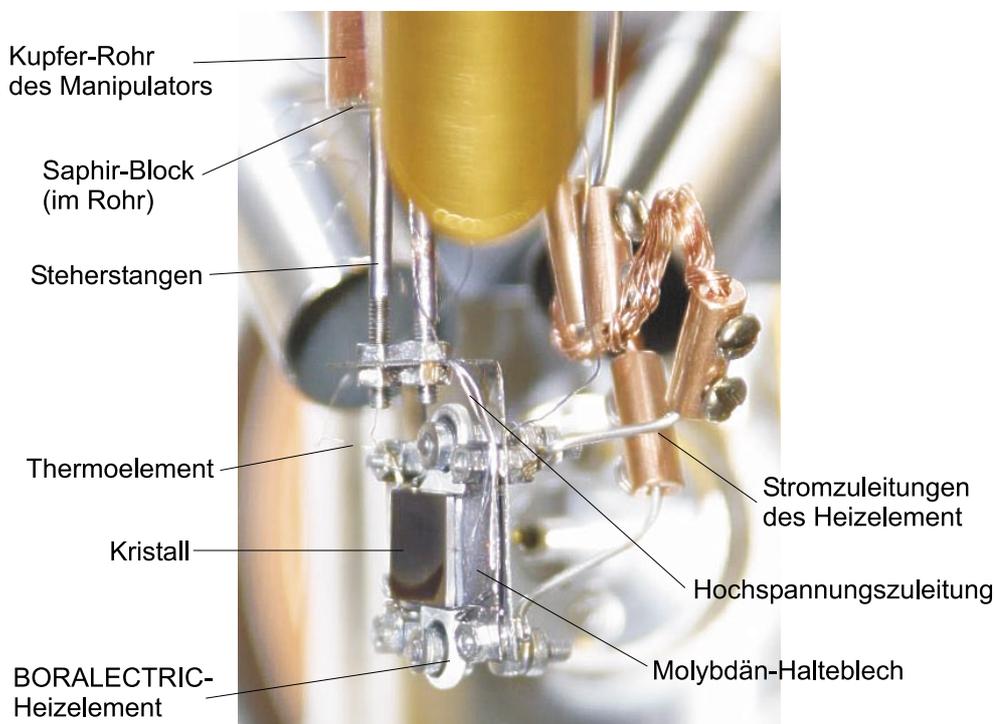
Das schwenkbare Massenspektrometer (Hersteller: Hiden, HAL 501/3F-PIC) liegt in der Ebene des Überschallstrahls und kann deshalb senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet werden. Es wird zum einen zur Messung von Flugzeiten benutzt, da direkt gestreute Moleküle in den zur Probe nahen Ionisationsbereich (Entfernung 24 mm,  $\varnothing$  2 mm) gelangen können. Der Raumwinkel, der von der Apertur „gesehen“ wird, beträgt  $6^\circ$ . Damit ist eine Bestimmung der Adsorptionscharakteristika möglich. Hilfreich ist dabei auch, dass dieses Massenspektrometer differentiell gepumpt und kühlbar ist, so dass die Pumpgeschwindigkeit kondensierbarer Gase erhöht und damit das Untergrundsignal drastisch reduziert wird. Durch die schwenkbare Aufhängung des Massenspektrometers kann es noch zu einem weiteren Zweck eingesetzt werden: es erlaubt die winkelaufgelöste Detektion desorbierender Spezies von der Probenoberfläche.

### 3.2.6 Strahlmonitor

Zur Messung und Kalibrierung der Strahlflüsse wird der Strahlmonitor benutzt. Er besteht im Wesentlichen aus einem langen Rohr, welches an der *UHV*-Seite ein kleines Loch ( $\varnothing$  1 mm) besitzt. Im Inneren befindet sich ein Präzisions-Ionisationsvakuummeter (Hersteller: Granville-Phillips, 360 Stabil-Ion), das den Druck misst. Zwischen den Gasen, die durch das Loch ein- und austreten stellt sich bei nicht adsorbierenden Gasen (zum Beispiel Argon) rasch ein Gleichgewichtsdruck ein. Der Hintergrunddruck im Rohr beträgt etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar; es lassen sich aber Druckänderungen von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar messen, was bei Argon einem Flussunterschied von etwa  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-2}$  entspricht. Fährt man den Strahlmonitor mit einem Manipulator an den Ort der Probe, so ist damit einerseits die Messung der Strahlflüsse möglich, zum anderen lassen sich die Strahlen mittels Verstellerschrauben an den Aperturen in den Strahlquellen relativ zur Probe positionieren. Insbesondere sind damit absolute Messungen von Flüssen und im Endeffekt Expositionen der Probe möglich. Dies ist deshalb entscheidend, da viele Größen wie etwa die Desorptionsenergie von CO von Pd von der momentanen Adsorbatbedeckung abhängen. Allerdings sei angemerkt, dass die Messung von adsorbierenden Gasen im Strahlmonitor sehr schwierig ist. Aus diesem Grund wird zur Kalibrierung ein inertes Testgas verwendet. Zur Berechnung der Flüsse anderer Gase wird ein nicht adsorbierendes Gas gemessen und anschließend mittels der kinetischen Gastheorie der Fluss des Gases einer anderen Masse berechnet. Man geht davon aus, dass während des Gaswechsels die Strahlcharakteristika unverändert bleiben.

### 3.3 Probenhalter

Als Probe wird ein NiAl(110)-Kristall mit den Maßen  $11 \times 9,8 \text{ mm}^2$  verwendet, auf dem der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film präpariert wird. Der Kristall wird mit Mo-Drähten an ein Mo-Blech geschweißt, um die durch Wärmeausdehnung auftretenden Spannungen zu vermeiden. Zur Kühlung der Probe dient ein Reservoir mit flüssigem Stickstoff im Manipulator. Verbunden ist es mit dem Probenaufbau über Steherstangen aus Molybdän (siehe Abbildung 3.6) und Saphir-Kristallblöcke, die elektrische Isolierung bei gleichzeitiger guter Wärmeleitfähigkeit gewährleisten. Erwärmen lässt sich die Probe über ein Bornitrid-

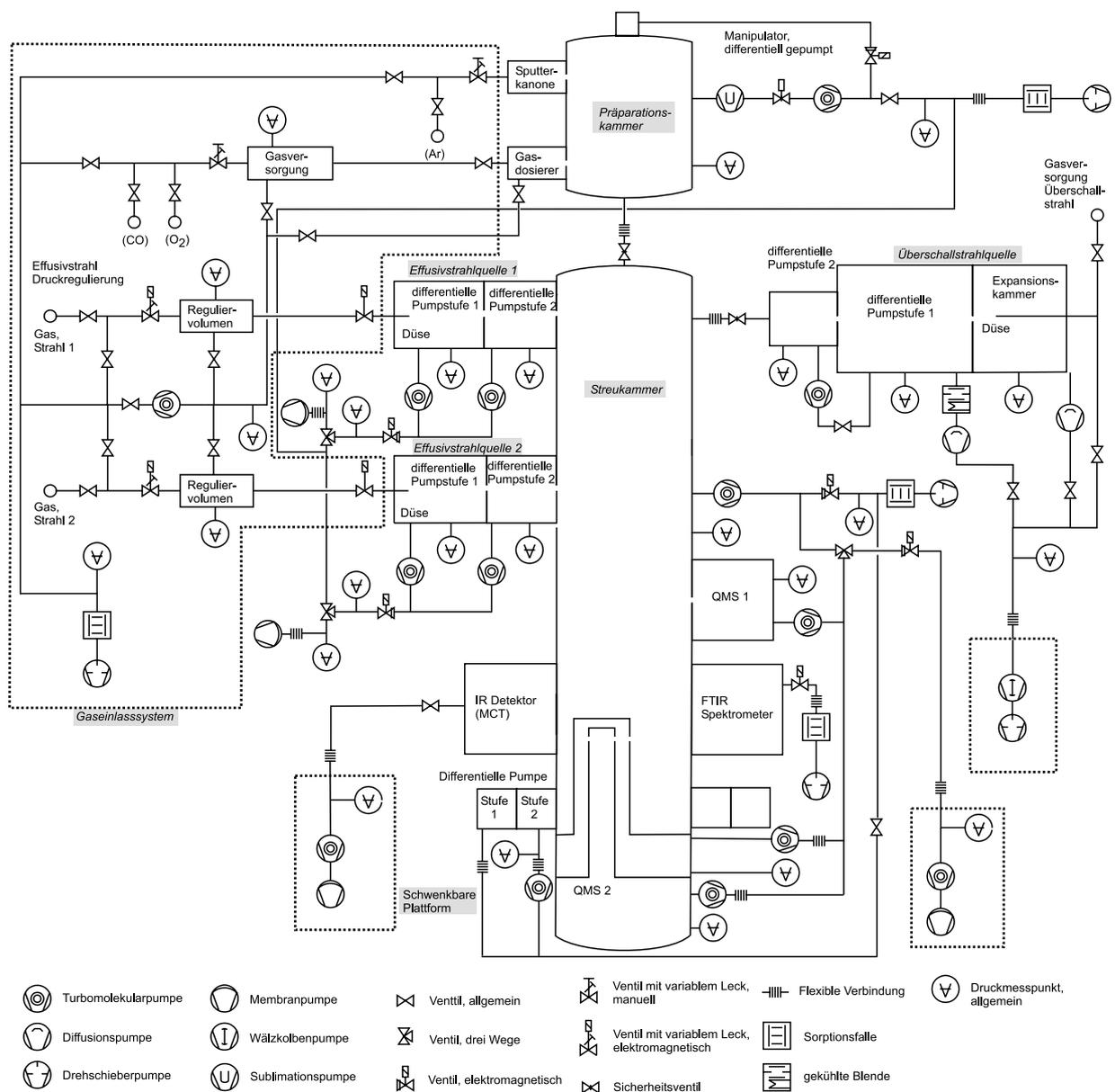


**Abbildung 3.6:** Foto des Probenhalters mit eingebauten Kristall. Im Vordergrund ist das Rohr des Strahlmonitors, im Hintergrund sind die Öffnungen der Effusivstrahlen zu sehen.

Heizelement (Hersteller: Advanced Ceramics, HT-01), das gegen die Rückseite der Probe geklemmt wird. Vorteilhaft wirkt sich hier vor allem die geringere Infrarotstrahlung gegenüber einer Filamentheizung aus, was gerade bei den gezeigten *IR*-Messungen von Relevanz ist. Die Temperatur der Probe wird mit einem Typ K-Thermoelement gemessen. Experimentell lassen sich Temperaturen zwischen 90 – 1300 K erreichen. Zusätzlich kann die Probe auf ein beliebiges Potential gelegt werden (zur Notwendigkeit siehe zum Beispiel Kapitel 3.1.3). Durch den Hochspannungsversorgungsdraht kann die Probe auch geerdet werden, damit sich die Probe nicht auflädt.

### 3.4 Gaseinlasssystem

Der Sinn eines untereinander verbundenen Systems aus Gasversorgungsrohren besteht darin, zum Umschalten zwischen verschiedenen Gasen an einem Verbraucher keine Schraubverbindungen lösen zu müssen. Außerdem lässt sich so die Anzahl der benötigten Druckflaschen reduzieren. Angeschlossen als Abnehmer sind die beiden Effusivstrahlen in der Molekularstrahlkammer und der Gasdosierer sowie die Sputterkanone in der Präparationskammer. Eine schematische Abbildung der Anschlüsse der Effusivstrahlen zeigt Abbildung 3.7, die auch die Sensoren zeigen, die den Gasfluss regelbar machen. Die Ausgänge zum Gasdosierer und zur Sputterkanone werden über Dosierventile bewerkstelligt.



**Abbildung 3.7:** Schematische Zeichnung des vollständigen Vakuumsystems. Das Gaseinlasssystem ist ein Teil davon.