

## 2. Experimentelles

Als wesentliche Methode wurde in dieser Arbeit die Rastertunnelmikroskopie verwendet. Dabei wird die Probe mit einer Sonde in mikroskopischen Schritten abgetastet. Als Sonde wird eine Metallspitze benutzt, die im gut präparierten Zustand am äußersten Ende nur ein einzelnes Atom trägt. Die Bewegung der Sonde erfolgt mit Hilfe von Piezokeramiken, die Abstandsänderungen im subatomaren Bereich erlauben. Die Metallspitze wird an die Probe auf wenige Å herangeführt, bis es zu einer Überlappung der Orbitale des Substrats mit dem Orbital des äußeren Atoms der Spitze kommt. Liegt zwischen der Tunnelspitze und der Probe eine Spannung  $U$  an, so fließt ein Tunnelstrom  $I$ , der eine exponentielle Abhängigkeit vom Spitzen-Proben-Abstand  $s$  zeigt. Bei kleinem Abstand und kleinen Spannungen gilt folgende Näherung [12]:

$$I \sim U \cdot \exp(-A \cdot \bar{\Phi}^{1/2} \cdot s) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $A$  eine Konstante und  $\bar{\Phi}$  die mittlere Höhe der Potentialbarriere zwischen den beiden Elektroden.

Die am häufigsten angewendete Methode der Signalaufnahme erfolgt bei konstantem Tunnelstrom (*constant current mode*). Während der Abrasterung eines Bereiches der Probenoberfläche wird der Strom durch eine Regelung, welche die Tunnelspitze über die Piezos entsprechend an die Probenoberfläche heranzuführt oder von ihr fortbewegt, konstant gehalten. Das Regelsignal wird als Funktion des Ortes aufgezeichnet und es ergibt sich ein atomar aufgelöstes dreidimensionales Abbild der Oberfläche. Alternativ dazu wird im *constant height mode* der Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe konstant gehalten und der Strom als Funktion des Ortes aufgezeichnet. Weitere Ausführungen zur Rastertunnelmikroskopie sind in Lehrbüchern [13-15] zu finden.

Die Experimente wurden in zwei unterschiedlichen Meßkammern unter Ultrahochvakuum (UHV) mit einem Basisdruck  $p_B < 1 \cdot 10^{-10}$  mbar durchgeführt. In diesen UHV-Kammern befinden sich zwei unterschiedliche Rastertunnelmikroskope: ein Temperatur-variables und ein Hochgeschwindigkeits-STM.

## 2.1 Das Temperatur-variable STM

In der einen Meßkammer befindet sich ein Temperatur-variables sog. *beetle-type*-STM [16, 17], das von SCHUSTER und WINTTERLIN gebaut wurde. Mit diesem wurden fast alle Experimente durchgeführt. Die Aufnahmedauer eines Bildes beträgt etwa eine Minute ( $f_y \approx 10^{-2}$  Hz), in den schnellsten Messungen wurde ein Bild in 12,5 s aufgenommen. Die Zeilenfrequenz beträgt etwa 10 Hz. Eine genauere Beschreibung findet man bei [18]. Der Probenhalter im STM ist über Kupferlitzen mit einem Helium-Kryostaten verbunden, wodurch die Probe auf 60 K abgekühlt werden kann. Höhere Temperaturen bis 300 K erreicht man durch gleichzeitige Strahlungsheizung mit einem Wolframfilament von der Rückseite der Probe. Die Temperatur wird über den gesamten Bereich mit einem Ni-NiCr-Thermodraht gemessen, der auf die Rückseite der Probe gepunktet ist. Die STM-Bilder sind im *constant current mode* aufgenommen.

Die UHV-Kammer wurde im Rahmen der Dissertation von GRITSCH [19] entworfen. Sie besteht aus einer Kupfer-gedichteten Edelstahlkammer, die von einer Turbomolekularpumpe (*Leybold-Heraeus, Turbovac 150*) mit vorgeschalteter Diffusionspumpe und Drehschieberpumpe gepumpt wird. Zusätzlich ist noch eine Titansublimationspumpe angebracht. Während der STM-Experimente wird die Kammer nur durch eine Iongetterpumpe (*Leybold-Heraeus, NIZ-3-S*) gepumpt, um mechanische Schwingungen zu vermeiden. Daneben ist das ganze UHV-System zur Dämpfung der niederfrequenten Gebäudeschwingungen auf pneumatisch gefederten Füßen gelagert (*Newport Corporation, XL-A*).

Als weitere Oberflächen-sensitive Untersuchungsmethoden dienen eine 4-Gitter LEED-Optik (*Varian*) und ein Augerelektronen-Spektrometer mit *cylindrical-mirror-analyzer* (*Varian*). TDS-Experimente und die Bestimmung der Restgaszusammensetzung und der Reinheit der dosierten Gase erfolgten mit einem Quadrupolmassenspektrometer (*Leybold Heraeus, Quadrivac Q-100*). Der Gesamtdruck wird mit einem Ionisationsmanometer (*Varian, VT 971-0015*) gemessen.

Die Probe wird in einem L-Manipulator mit x,y,z-Tisch zur Säuberung und Charakterisierung in die gewünschte Position gebracht. Zur Präparation kann von der Rückseite mittels Elektronenstoß auf Temperaturen  $> 1000$  K geheizt werden.

## 2.2 Das Hochgeschwindigkeits-STM

In der zweiten Meßkammer steht ein Hochgeschwindigkeits-STM zur Verfügung, das von WIECHERS und WINTERLIN [20, 21] gebaut und von WINTERLIN, TROST und RENISCH weiterentwickelt wurde [22]. Hiermit wurden lediglich die Experimente in Kapitel 3.10 durchgeführt. Das STM erlaubt Bildraten bis zu 20 Bildern pro Sekunde, die Datenaufnahme kann damit auf Video erfolgen. Die Bilder werden im *constant height mode* aufgenommen. Eine Variation der Temperatur ist derzeit noch nicht möglich, so daß sich die Experimente auf Raumtemperatur beschränken.

Als weitere Untersuchungsmethoden stehen auch hier AES (*Varian*), LEED (*Perkin Elmer*) und ein Quadrupolmassenspektrometer (*Leybold*) zur Durchführung von TDS-Experimenten zur Verfügung. Die Probenpräparation und -charakterisierung erfolgt ebenfalls in einem L-Manipulator mit x,y,z-Tisch und der Möglichkeit, mittels Elektronenstoß die Probe auf über 1000 K zu heizen. Für nähere Informationen zur zweiten Meßkammer siehe [21].

## 2.3 Präparation des Platinkristalls

Die Reinigung der Pt(111)-Oberfläche erfolgt routinemäßig vor jeder Messung durch folgenden Präparationszyklus: *Sputtering* mit Argonionen bei Raumtemperatur (1kV Beschleunigungsspannung,  $\sim 2 \mu\text{A}$  Probenstrom), *Annealing* bei 1030 K, Oxidation von Kohlenstoffausscheidungen an der Oberfläche in  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar Sauerstoff bei 700 K und *Flash-Desorption* von überschüssigem Sauerstoff bei 1000 K. Anschließend ist auf der Probe durch AES oder STM keine Verunreinigung detektierbar.

## 2.4 Gase

Die für die Präparation und für die Experimente notwendigen Gase werden über Leckventile (*Varian*, 9515106) direkt in die Kammer dosiert. Es wurden folgende Substanzen verwendet: Argon 5.0 (*Messer Griesheim*), Sauerstoff 4.8 (*Messer Griesheim*), Wasserstoff 5.0 (*Messer Griesheim*), Kohlenmonoxid (keine Angaben), Stickstoffdioxid 1.8 (*Linde*).

Für die Experimente in den Kapiteln 4.2 und 4.3 wurde zusätzlich noch Wasser dosiert. Hierzu wurde dreifach destilliertes Wasser über Nacht in einer Gaswaschflasche mit Argon durchspült, um die im Wasser gelösten Gase zu entfernen. Anschließend wurden wenige Milliliter in einem Glaskolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren, der Kolben evakuiert und schließlich ein Teil des Wassers durch leichtes Erwärmen in ein Edelstahlröhrchen, das über ein Leckventil mit der UHV-Kammer verbunden ist, sublimiert. Aus diesem Edelstahlröhrchen kann das Wasser direkt in die Kammer dosiert werden. Nach der beschriebenen Prozedur verblieben geringe Mengen an gelöstem Stickstoff im Wasser, der aber nicht weiter störte, da  $N_2$  erst unterhalb von 85 K auf Pt(111) adsorbiert [23], die Experimente jedoch oberhalb von 100 K durchgeführt wurden.

## 2.5 Fehlerbetrachtung

### *Temperatur*

Die Temperatur wurde während der Messungen über den gesamten Bereich mit einem Ni-NiCr-Thermoelement gegen Eiswasser als Referenz gemessen. Aufgrund der relativen Unempfindlichkeit des Thermoelements bei tiefen Temperaturen wurde zur Kalibrierung die angezeigte Temperatur bei Desorption von Xe und  $H_2O$  mit den Literaturangaben [23, 24] verglichen. Daraus ergab sich ein maximaler Absolutfehler von 5 K, der mit zunehmender Temperatur sinkt.

### *Dosierung*

Bei der Dosierung von Gasen wurde jeweils ein bestimmter Druck für eine definierte Zeit in der UHV-Kammer eingestellt. Daher gehen Fehler in der Menge des adsorbierten Gases auf Fehler bei der Bestimmung des Partialdrucks des dosierten Gases und der Dosierzeit zurück. Der Partialdruck  $p_i$  des dosierten Gases wird aus dem Gesamtdruck  $p_{\text{Manometer}}$  abzüglich des Basisdruckes  $p_B$  bestimmt.

$$p = f_{\text{kor}} \cdot (p_{\text{Manometer}} - p_B) \quad (2.2)$$

Dabei berücksichtigt der Korrekturfaktor  $f_{\text{kor}}$  die unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Gase. Da keine Messungen durchgeführt wurden, die eine genaue Kenntnis der dosierten Menge erforderten, wurde der Korrekturfaktor für  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1 und für  $\text{H}_2$  mit 2 angenähert. Dieses entspricht in etwa den von WUTZ *et al.* [25] angegebenen Werten. Zudem ist das Auf- und Zudrehen des Leckventils mit einer endlichen Zeit verbunden, wodurch bei kurzer Dosierzeit ein relativ großer Fehler entsteht. Die angegebenen Dosen stellen somit keine absoluten Mengen dar, sondern sind lediglich als Größenordnungen zu verstehen, die einen relativen Fehler von 20% aufweisen können.