4 Apparativer Aufbau und Experimentelle Vorarbeiten

4.1 Konstruktion und Aufbau der "NEXAFS"-Vakuumapparatur

Die "NEXAFS"-Vakuumapparatur (Abb. 4.1 und Abb. 4.2) wurde eigens für Messungen am SX700/II (PM 2) des Berliner Synchrotronspeicherrings BESSY I bzw. für den Nachfolger BESSY II konstruiert und aufgebaut. Bei der Konstruktion der Apparatur mußten die örtlichen Gegebenheiten im Labor, beim Transport und bei BESSY berücksichtigt werden. Alle hier vorgestellten Messungen mit Ausnahme der HREEL-Spektroskopie wurden an diesem Rezipienten durchgeführt. Die NEXAFS-Spektroskopie wurde an dem Adsorptionssystem 1,4-Dioxan auf einer Silber(110)-Oberfläche getestet. Es wurden inzwischen ebenfalls erfolgreich NEXAFS-Messungen zur Adsorption von Sauerstoff und verschiedenen organischen Molekülen auf einer Gold(110)-Oberfläche durchgeführt [2]. Die Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Skizze der Apparatur.

Abb. 4.1 *Seitenansicht der "NEXAFS"-Apparatur bei BESSY...*

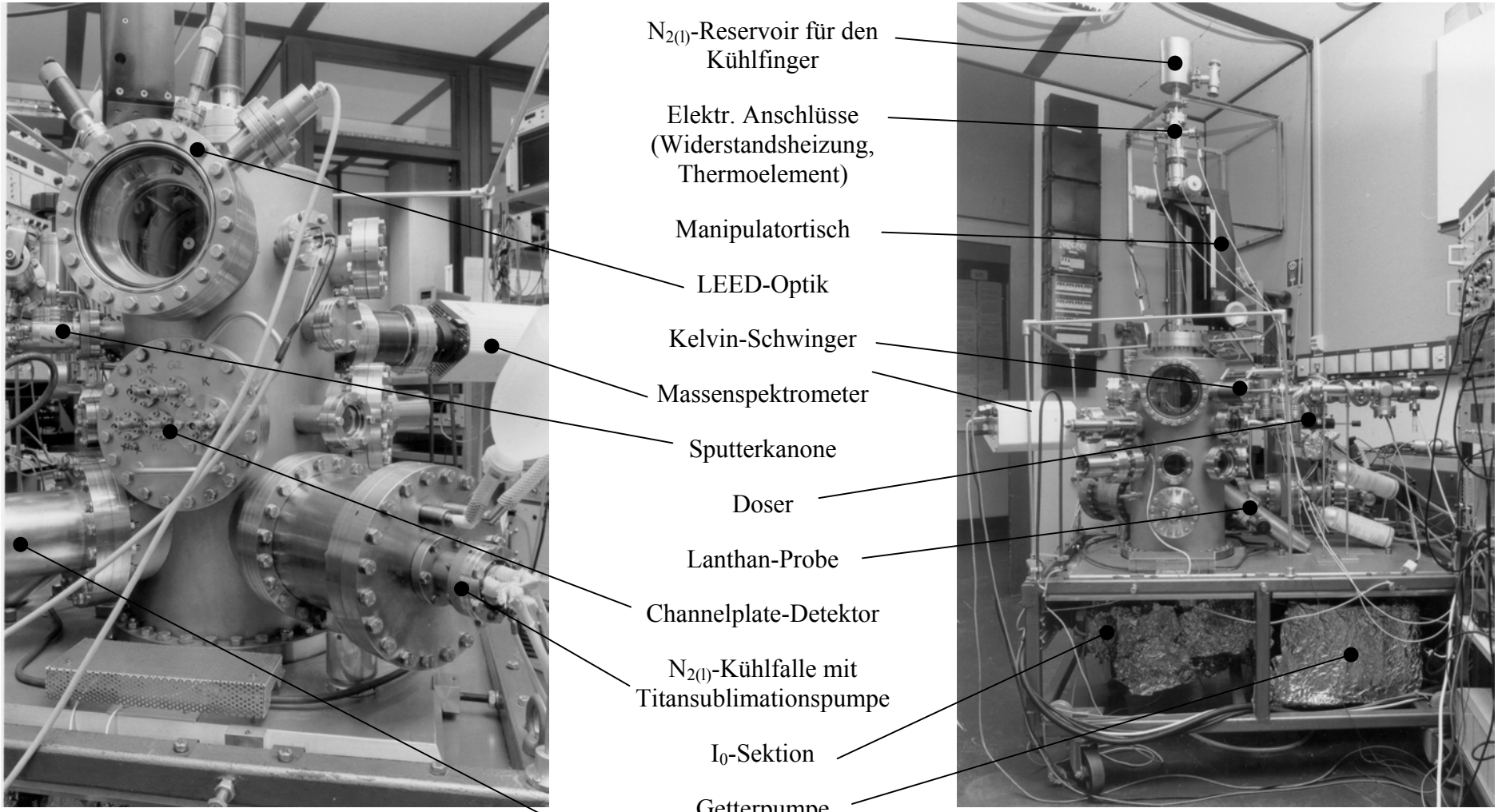


Abb. 4.2 *...und im Labor.*

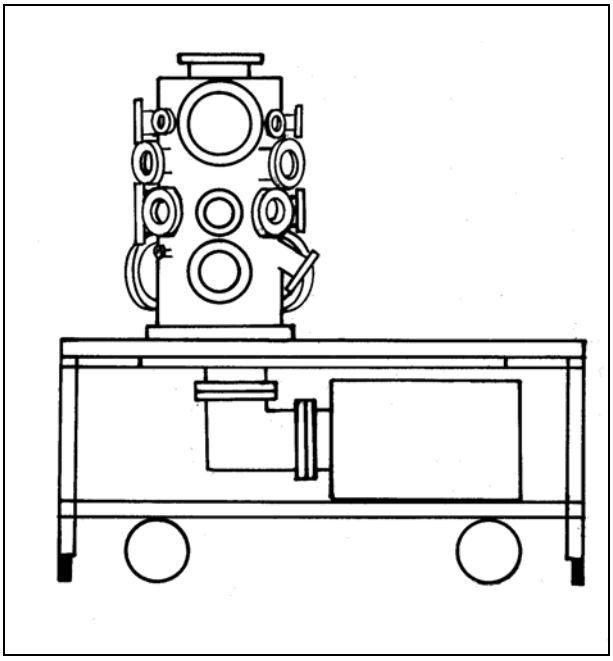


Abb. 4.3 *Skizze der "NEXAFS"-Apparatur*

Der UHV-Rezipient aus Edelstahl, der von der Fa. FMB angefertigt wurde, ist in mehrere Ebenen gegliedert: die oberen beiden dienen zur Präparation der Probe und für die im Labor stattfindenden Messungen wie TDS, LEED, AES und $\Delta\Phi$. Die folgende Ebene ist mit dem für die NEXAFS-Messungen notwendigen Equipment ausgestattet. Im unteren Teil der UHV-Kammer sind mehrere Pumpen angebracht.

Das Pumpsystem besteht aus einer waagerecht angebrachten, magnetgelagerten Turbomolekularpumpe (250 l/s, Fa. Varian) mit vorgeschalteter Drehschieberölpumpe (Fa. Varian). Durch ein Plattenventil (Fa. VAT) kann die Pumpe von der übrigen Kammer abgetrennt werden. Auf der gleichen Ebene befindet sich ebenfalls eine Kühlfalle mit eingebauter Titansublimationspumpe. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff und ein zusätzlich eingebautes Gitter verhindern die Verteilung von Titanflittern in den Meßbereich der Kammer. Der Rezipient ist unten durch einen "Con-flat" DN 300-Flansch über eine Kupferdichtung abgeschlossen. Von diesem gehen weitere Adaptierungen ab: zur Getterpumpe (500 l/s, Fa. Varian), zu einem selbstkonstruierten und -gebauten Linearhub, an dessen Ende ein Goldgitter angebracht ist und das bei den NEXAFS-Messungen als I_0-Sektion fungiert (s. unten) und zu einem "Con-flat" DN 16-Flansch, der die Option für den Bau eines Schließmechanismus zum Schutze des Goldgitters bei zukünftigen Metalladsorptionen bietet. Um eine bessere Pumpleistung der Getterpumpe zu erzielen, haben wir diese zusätzlich mit einer Ausheizvorrichtung aus Nickelchrom-Heizelementen versehen, die durch eine Heizkontrolleinrichtung

(entworfen und gebaut von K. Schmidt) gesteuert wird. Es konnte so ein Basisdruck von 10^{-10} mbar und besser erreicht werden. Weiterhin befinden sich in den unteren Teil des Rezipienten eine Ionisationsmeßröhre (Fa. AML) für die Druckmessung und eine BNC-Stromdurchführung zur Messungen des I_0-Stroms.

Der Manipulatorstab mit der Probe wird von oben in die Kammer geführt. Er ist innen hohl, und an seinem unteren Ende wurde ein Kupferblock hartgelötet, so daß bei Verwendung von flüssigem Stickstoff Kristalltemperaturen von ca. 100 K erreicht werden können. An dem Kupferblock ist mit Hilfe einer Klemmvorrichtung der Probenhalter aus Kupfer angebracht und durch einen Saphir elektrisch isoliert. Die Befestigung der Probe erfolgt im Falle des Silberkristalls über zwei Tantaldrähte, die in zwei seitlich geschnittene Schlitze geklemmt sind. Die Probentemperatur wird mit Hilfe eines Chromel-Alumel-Thermoelements und mit einem im FHI gebauten PID-Regler gemessen, der auch das Netzgerät (Atlas, Fa. TET) zur Probenheizung ansteuert. Der Manipulatortisch (Fa. Caburn) ermöglicht mit einem Hub von insgesamt 250 mm, den Kristall vor den Meßoptiken der verschiedenen Ebenen zu positionieren. Die Beweglichkeit von 10 mm in x- und y-Richtung erlaubt lediglich eine Korrektur der Probenposition. Daher mußten alle Komponenten zentrisch ausgerichtet und teilweise auf selbstgebaute Linearhübe gesetzt werden, so daß die Probe ungehindert die einzelnen Ebenen passieren kann. Die Winkeleinstellung erfolgt mit Hilfe einer differentiell gepumpten Drehdurchführung (Fa. VAB).

Der Gasrechen ist über ein Eckventil zur Kammer und über ein weiteres Eckventil von der Turbomolekularpumpe abtrennbar. Dies hat den Vorteil, daß sowohl der Gasrechen als auch die Kammer separat gepumpt werden können. Die Adsorbate 1,4-Dioxan und 1,3,5-Trioxan sind über Dosierventile (Fa. Varian) am Gasrechen befestigt und werden über den unten im Detail beschriebenen Doser, vor dem die Probe direkt positioniert werden kann, in die Kammer eingelassen. Die Einstellung der Dosis erfolgt mit Hilfe einer weiteren Ionisationsmeßröhre (Fa. VG) im Gasrechen.

Die UHV-Kammer ist auf einem selbstkonstruierten und in der Werkstatt angefertigten Gestell montiert und ermöglicht die bei der Justierung am Strahlrohr des Speicherrings notwendige Feineinstellung in x-, y- und z-Richtung. Die Beweglichkeit wird durch zwei Aluminiumplatten, die durch Kugellager gegeneinander verschiebbar sind, erreicht. Auf der oberen Platte ist die gesamte Apparatur befestigt. Für die Grobjustierung und die durch das Strahlrohr

bedingte Schräge von 4° wurde ein weiteres Gestell gebaut, worauf die gesamte Stellage mit Hilfe eines Krans montiert werden konnte.

Im folgenden wird die Anordnung der einzelnen Meßkomponenten sowie ihre Konstruktion und Funktion vorgestellt.

4.1.1 Die "Labor"-Meßebene"

In der ersten Ebene sind die Optiken für LEED-, AES- und ΔΦ-Messungen untergebracht (Abb. 4.4). Die LEED- und AES-Messungen werden mit Hilfe eines Reverse-view-Vier-Gitterfeldanalysators der Fa. VSI durchgeführt. Ein selbstgebauter Kelvin-Schwinger dient als Sonde für die Messungen zur Austrittsarbeitsänderung.

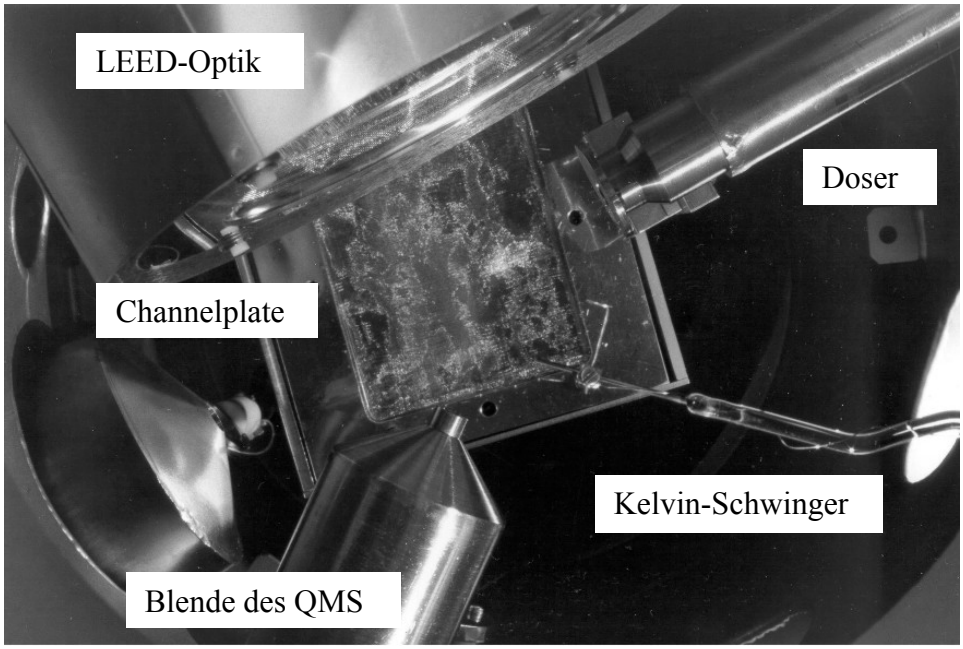


Abb. 4.4 *Blick von oben in den UHV-Rezipienten.*

4.1.2 Die Präparationsebene

In der Präparationsebene sind eine Sputterkanone (Fa. Specs), ein selbstkonstruierter und in der Werkstatt angefertigter Doser und ein Quadrupolmassenspektrometer (Prisma, Fa. Balzers) untergebracht.

Der Bau eines Dosers (Abb. 4.5) wurde notwendig, um den UHV-Rezipienten, die nicht abtrennbare Getterpumpe und das Channelplate nicht unnütz den zu adsorbierenden Gasen auszusetzen. So konnte, da sich der Druck im Rezipienten – wie geplant – nur minimal veränderte, im Anschluß des Dosierens sofort mit der Messung begonnen werden.

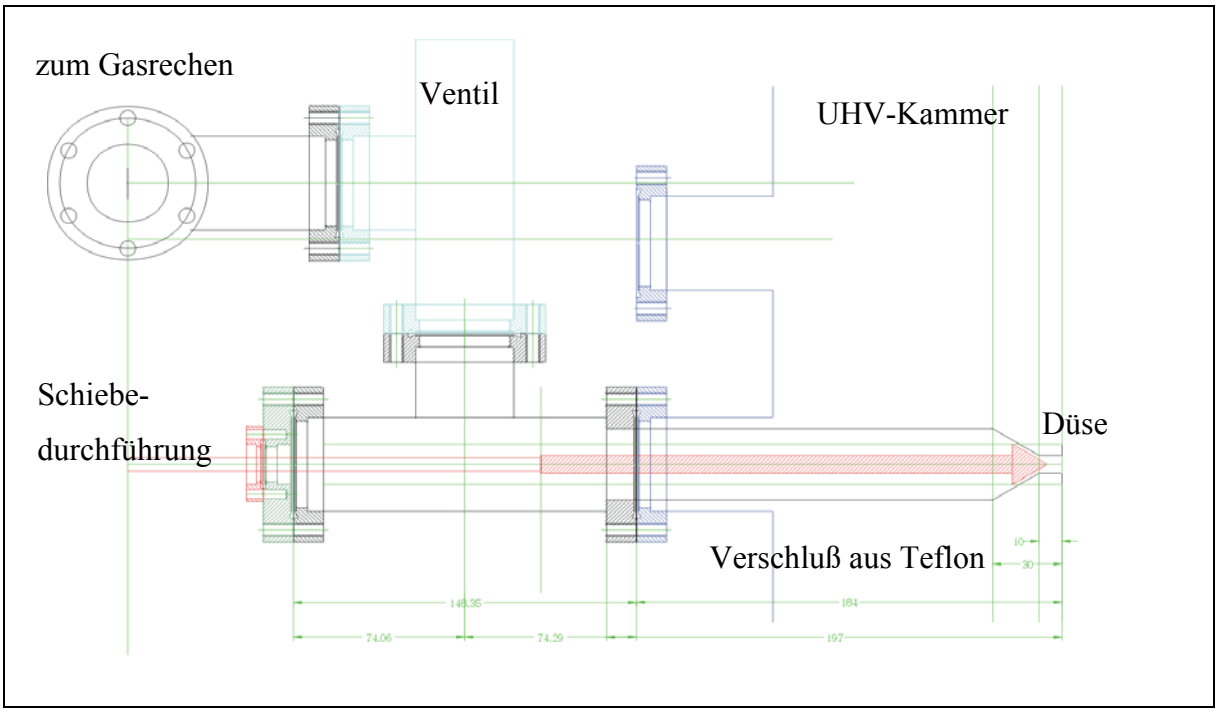


Abb. 4.5 *Konstruktionszeichnung des Dosers.*

Bei Anwendung des Dosers wurde der Druck des zu adsorbierenden Gases mit einer Ionisationsmeßröhre am Gasrechen abgelesen. Es wurde in der Regel ein Druck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar eingestellt und die Zeit entsprechend der Dosis variiert. Um die Dosen für den Direkteinlaß zu normieren, wurde eine dosisabhängige Serie von TD-Spektren für den Direkteinlaß einer Serie, bei der der Gaseinlaß über den Doser erfolgte, gegenübergestellt und der Korrekturfaktor durch Auftragung der Bedeckung über der eingestellten Dosis ermittelt. Der Korrekturfaktor muß für jedes Adsorptionssystem bei konstantem Druckeinlaß und Probenposition bestimmt werden. Für die Adsorption von Trioxan ist die Division durch 15 ± 0,5 (Abb. 4.6), für die Adsorption von Dioxan auf der Ag(110)-Oberfläche ist die Division durch 75 ± 1 erforderlich, um mit dem Direkteinlaß vergleichbare Dosen zu erhalten. Der beim Dosieren eingestellte Partialdruck des zu untersuchenden Gases bezieht sich auf das auf Stickstoff normierte Ionisationsmanometer, so daß ein direkter Vergleich mit den Literaturdaten von Dioxan und Trioxan auf anderen Oberflächen möglich ist.

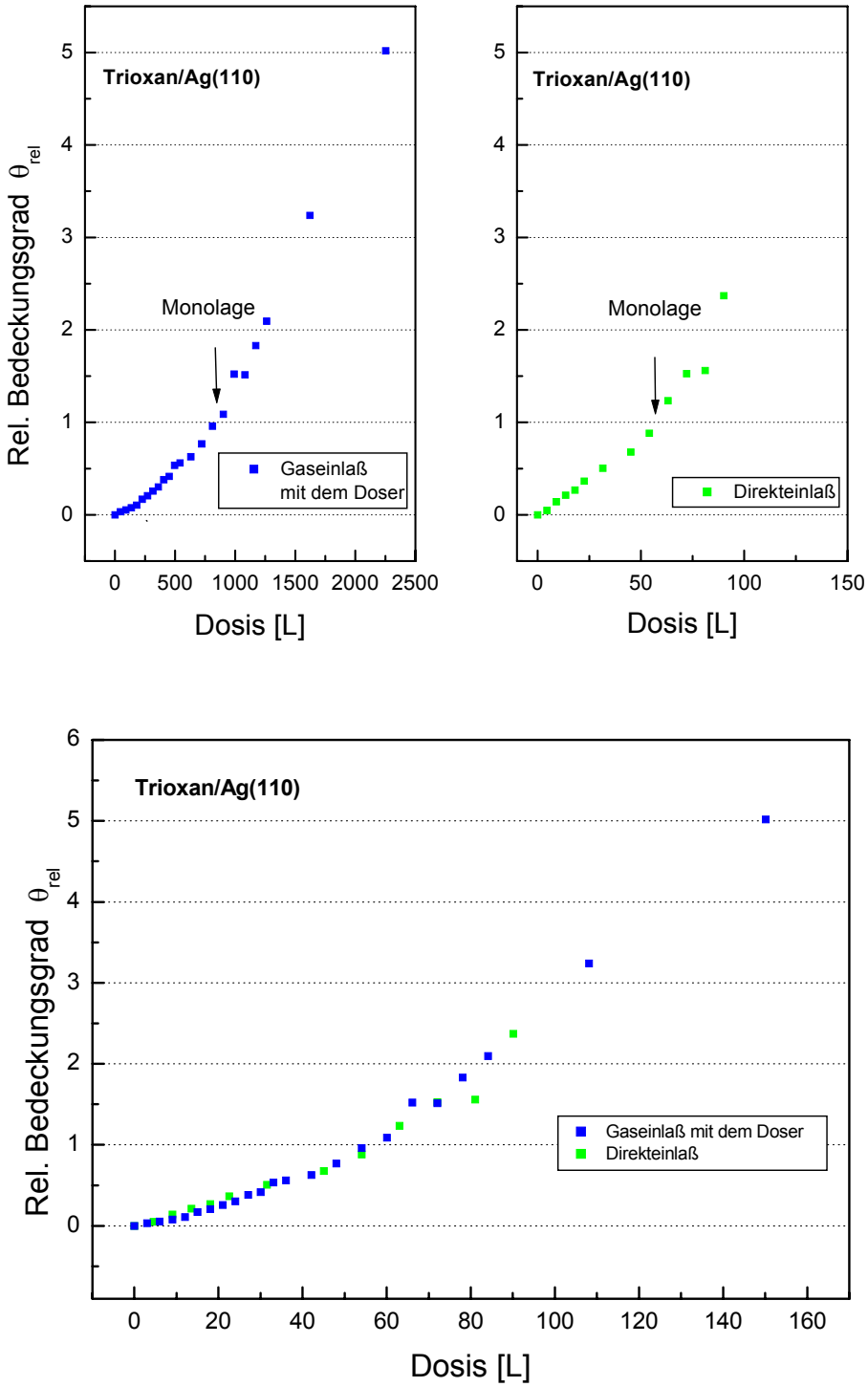


Abb. 4.6 *oben: Auftragung der Bedeckung über der Dosis bei Direkteinlaß und unter Anwendung des Dosers (Druckmessung erfolgt am Gasrechen); unten: Korrelation der Messungen nach Korrektur der mit dem Doser eingestellten Dosen.*

4.1.3 Die "NEXAFS"-Meßebene

Die Abbildung 4.7 zeigt den schematischen Aufbau eines NEXAFS-Experiments. Beim Plangittermonochromator SX 700 (PM 2) wird der Lichtstrahl durch einen Austrittsspalt auf die Probe gelenkt. Um Veränderungen der Photonenintensität, die teilweise auch durch den Monochromator bedingt sind, zu erfassen, befindet sich zwischen dem Austrittsspalt und der Probe ein Goldgitter mit einer Transmission von 78 % (I_0-Sektion), das durch Messung des äußeren Photoeffekts eine geeignete Normierung der NEXAFS-Spektren ermöglicht (s. unten).

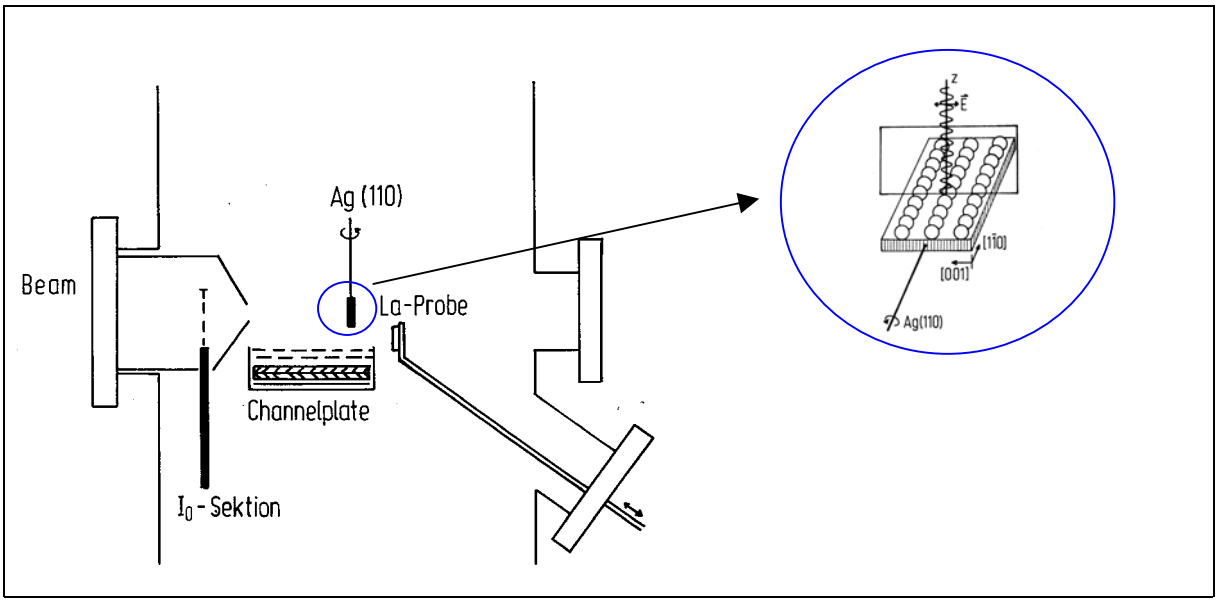


Abb. 4.7 *Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus eines NEXAFS-Experiments. Der Ausschnitt zeigt die Orientierung des $\vec{E}$-Vektors der Synchrotronstrahlung entlang der [001]-Richtung der Oberfläche. Durch Drehung des Kristalls kann diese von 0° (senkrechter Einfall der Synchrotronstrahlung) bis ca. 70° (streifender Einfall) variiert werden. Für die Messungen entlang der [1$\bar{1}$0]-Richtung wurde die Probe 90° um die [001]-Achse gedreht.*

Die Einstellung der optimalen Position des Austrittsspalts erfolgt mit Hilfe einer Lanthan-Aluminium-Probe, die auf einem selbstkonstruierten und in der Werkstatt angefertigten Linearhub von schräg unten in die Meßebene gefahren werden kann (Abb. 4.8). Das Lanthan-$3d_{3/2}$-Signal bei 849 eV [93] wird hinsichtlich seiner Halbwertsbreite durch schrittweises Verstellen des Austrittsspalts optimiert (Abb. 4.9). Die so erreichte Auflösung der NEXAFS-Spektren beträgt ca. 400 meV für die Kohlenstoffabsorptionskante und ca. 900 meV für die Sauerstoffabsorptionskante.

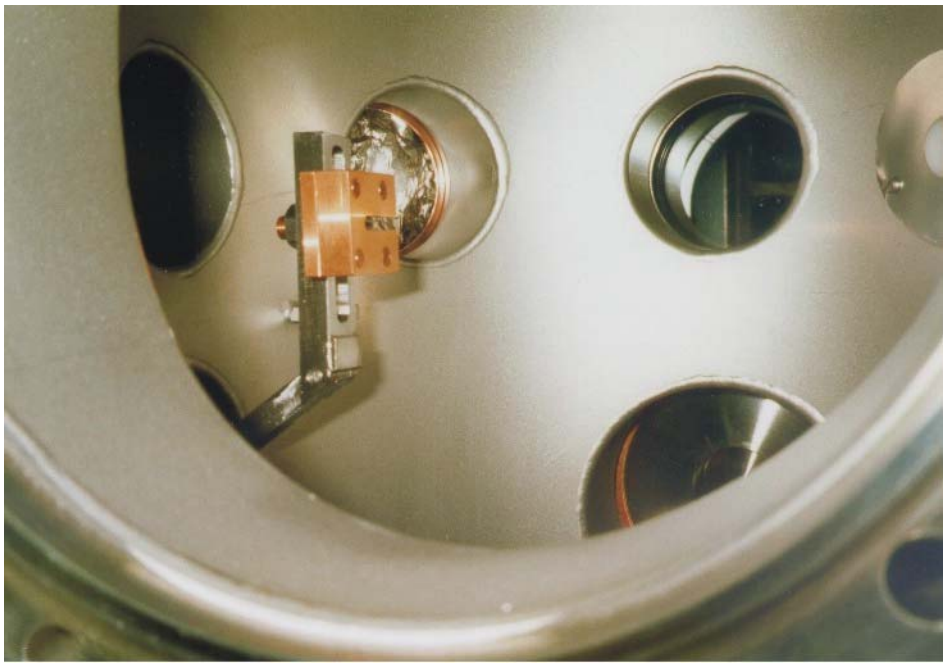


Abb. 4.8 *Linearhub mit der Lanthan-Aluminium-Probe.*

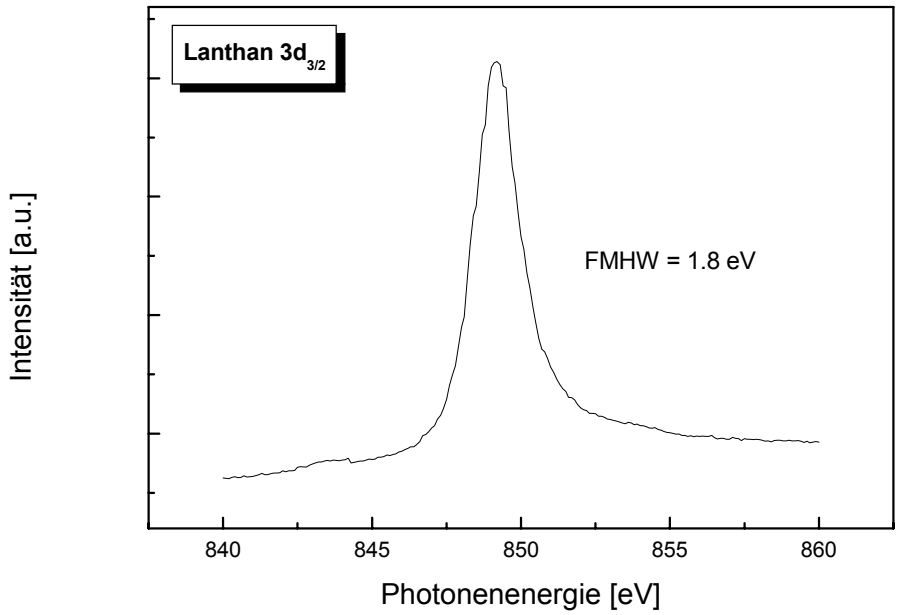
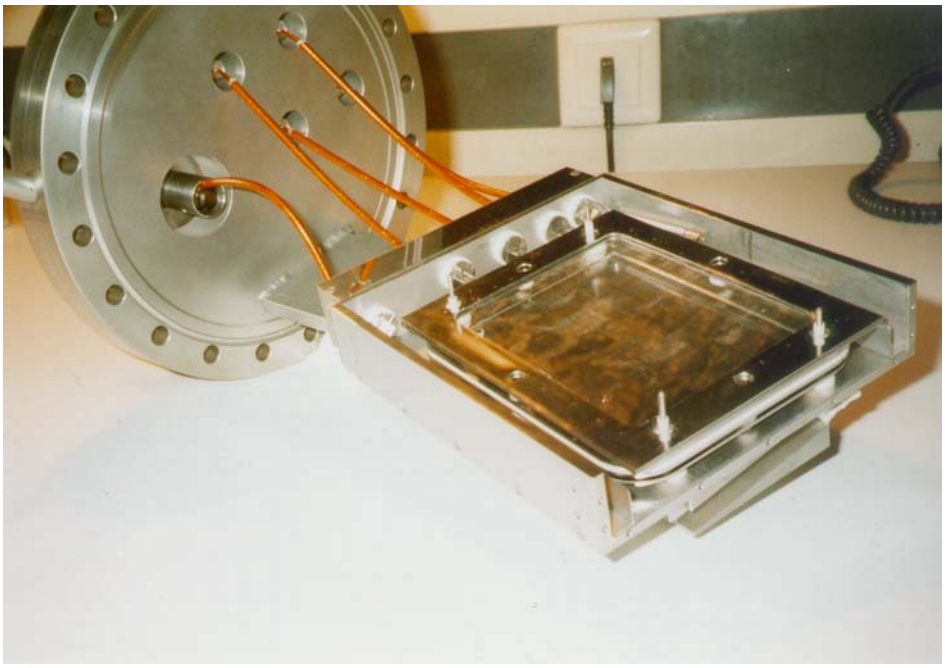


Abb. 4.9 *Spektrum des Lanthan-3d$_{3/2}$-Signals.*

Das Kernstück der Messungen stellt der Elektronendetektor dar. Hier kam ein "Double-Microchannelplate" (MCP) vom Typ Chevron (Fa. Galileo) mit einer aktiven Fläche von 80 cm^2 und einer Verstärkung von 10^4 bei einer Spannung von 1 kV zum Einsatz. Das Prinzip eines Chevrons besteht darin, daß zwei Kanalplatten in einem bestimmten Winkel (hier 19°) zueinander angeordnet sind, um den sogenannten "ion feedback" durch positive Ionen zu begrenzen. Die positiven Ionen entstehen durch die Ionisation von Restgas in den Kanälen, die durch ausreichend beschleunigte Sekundärelektronen hervorgerufen wird und führen zu Instabilitäten bei der Strommessung. Jede der beiden Kanalplatten besteht aus einer parallelen Anordnung von Sekundärelektronenvervielfachern, die mit einem Durchmesser von 25 µm im Abstand von 35 µm angeordnet sind. Zu den technischen Details sei auf die Literatur verwiesen [101].

Der Elektronendetektor ist in einem rechteckigen Behältnis aus Edelstahl untergebracht, in dem isoliert übereinander eine Kollektorplatte, zwei MCP´s und zwei Gitter angeordnet sind, und entspricht damit dem prinzipiellen Aufbau von Stöhr [85]. Sämtliche elektrische Anschlüsse sind abgeschirmt. Über einen festen Arm ist das Edelstahlbehältnis im nahezu rechten Winkel unterhalb der Probe an einem "Con-flat" DN 150-Flansch angebracht (Abb. 4.10), d.h. der Detektor liegt in der Ebene des elektrischen Feldes des linear polarisierten Lichts. Der Winkel zum einfallenden Röntgenlicht beträgt 35°, so daß die aktive Fläche des Detektors für streifenden (70°) und senkrechten Lichteinfall (0°) zur Probennormalen gleich ist. Mit dem Detektor ist es möglich, Elektronen im "total electron yield" (TEY) bzw. durch Anlegen einer negativen Spannung am inneren Gitter im sogenannten "partial electron yield" (PTY) zu messen.

An die Kollektorplatte, die aus einem einfachen Edelstahlblech besteht, wird mit Hilfe einer "battery box" eine Hochspannung von ca. 3 kV angelegt. Sie sammelt die Elektronen, die über die "battery box" in einen Stromverstärker (Fa. Keithley) fließen. Dort wird das Meßsignal in eine Spannung umgewandelt. Ein selbstgebauter Spannungs-Frequenz-Wandler übersetzt schließlich die Spannung in computerlesbare TTL-Pulse.



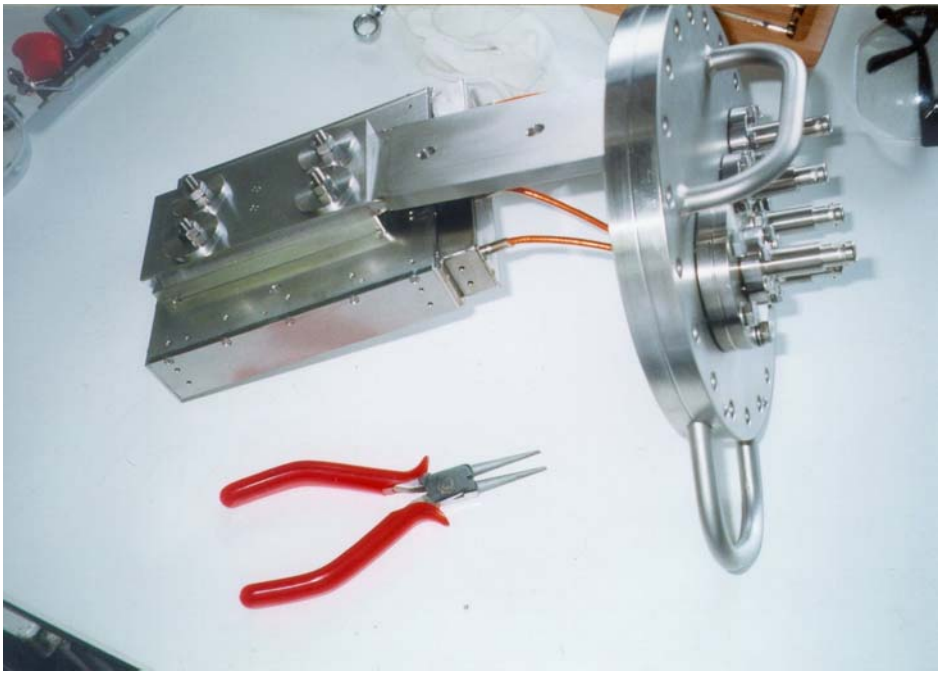


Abb. 4.10 *Der Elektronendetektor.*

Die Zählrate des TEY-Signals ist sehr groß. Es werden jedoch nur 1 – 2 % durch das Adsorbat bedingt; beim PEY-Signal sind es bereits 10 – 20 %. Die Elektronenausbeute wird in erster Linie durch Photoelektronen und Auger-Elektronen der Probe bestimmt. Das Verhältnis von Signal zu Untergrund S_B ist gegeben durch den Ausdruck:

$$S_B = \frac{\sigma_x^A(h\nu)\rho^A\omega_a^A}{\mu_x^B(\Theta, h\nu)L} \qquad \textit{(Gl. 4.1)}$$

σ_x^A = K-Schalen Absorptionsquerschnitt des Adsorbats (A) [cm^2/Atom]

ρ^A = Oberflächenkonzentration des Adsorbats (A) [Atome/cm^2]

ω_a^A = Auger-Ausbeute mit $\omega_a^A = 1$

μ_x^B = linearer Röntgenabsorptionskoeffizient des Substrats (B) bei gleicher Energie (Ag = $3{,}5 \cdot 10^{-3}$) [85]

L = effektive Elektronenaustrittstiefe (ca. 50 Å bei Metallen [85])

D.h. für eine Monolage Kohlenstoffatome (ca. 10^{15} Atome/cm^2) mit $\sigma_x^A = 9 \cdot 10^{-19}$ cm^2/Atom und $\omega_a^A = 1$ auf einer Silberoberfläche [85] ist das Signal/Untergrund-Verhältnis bei TEY-Messungen $5 \cdot 10^{-3}$. Hinzu kommt, daß die Messungen durch zeitliche Instabilitäten des Elektronenstrahls im Speicherring, die energieabhängige Transmission der Optik im Strahlrohr und Verunreinigungen auf und im Kristall verfälscht werden. Für die Untersuchung einer adsorbierten Spezies findet sich für die Elektronenausbeute folgender Zusammenhang:

$$Y^{sam} = I_{X-ray}(M_m D_m^{sam} + M_s D_s^{sam})(S_{subst}^{sam} + S_{imp}^{sam} + S_{ads}^{sam}) \qquad \textit{(Gl. 4.2)}$$

Y^{sam} = zeit- und energieabhängige Elektronenausbeute der Probe

I_{X-ray} = zeitabhängige Intensität der Röntgenstrahlung

M_m = energieabhängige Transmissionsfunktion des Monochromators für den *monochromatischen* Anteil der Röntgenstrahlung

D_m^{sam} = Signal des Elektronendetektors durch den *monochromatischen* Anteil der Röntgenstrahlung

M_s = energieabhängige Transmissionsfunktion des Monochromators für den *nicht monochromatischen* Anteil der Röntgenstrahlung (Streulicht)

D_s^{sam} = Signal des Elektronendetektors durch den nicht monochromatischen

Anteil der Röntgenstrahlung

S_{subst}^{sam} = Signal des Substrats

S_{imp}^{sam} = Signal von Verunreinigungen der Probe

S_{ads}^{sam} = Signal des Adsorbats

Für die Extraktion des NEXAFS-Signals gibt es verschiedene Normierungsverfahren, die jedoch immer nur bestimmte Faktoren berücksichtigen.

Normierung mit Hilfe einer Referenz (I_0-Sektion)

Veränderungen der Photonenintensität können mit Hilfe eines Gitters hoher Transmission aufgezeichnet werden (Abb. 4.11). Beim Passieren der Strahlung durch das Gitter werden Photoelektronen erzeugt, deren Ausbeute über den Entladungsstrom gemessen wird. Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf des I_0-Stroms im Bereich von 500 – 1000 eV. Durch Division der Elektronenausbeute der Probe Y^{sam} durch die der Referenz Y_i^{ref} können zufällige Instabilitäten des Elektronenstrahls im Speicherring korrigiert werden. Dies setzt voraus, daß (i) das Referenzgitter frei von Verunreinigungen ist (durch Verwendung eines Goldgitters bzw. eines Gitters, das bei Verunreinigungen mit Metall bedampft werden kann), so daß keine zusätzlichen Strukturen die Messungen verfälschen, (ii) die gleiche Art der Elektronendetektion erfolgt (z.B. TEY) und (iii) das Signal des Adsorbats groß im Verhältnis zum Untergrund ist. Gleichung 4.2 vereinfacht sich dann wie folgt (*c = Konstante*):

$$\frac{Y^{sam}}{Y_i^{ref}} \approx c(S_{subst}^{sam} + S_{imp}^{sam} + S_{ads}^{sam}) \qquad \textit{(Gl. 4.3)}$$

Die letzte Bedingung ist, wenn nicht mit energieselektiver Auger- oder Fluoreszenz-Technik gemessen wird, nur für sehr dicke Adsorbatschichten gewährleistet. Abbildung 4.13 zeigt die Elektronenausbeute der Probe (57 L Dioxan/Ag(110)) als Rohspektrum und nach Division durch den I_0-Strom. Die Elektronendetektion erfolgte im TEY-Modus. Ein großes Problem stellte die Verunreinigung des Monochromators SX 700/II mit Kohlenstoff dar. Um diese zu berücksichtigen, kann die Normierung über die saubere Probe erfolgen.

Abb. 4.11 *I_0-Sektion*

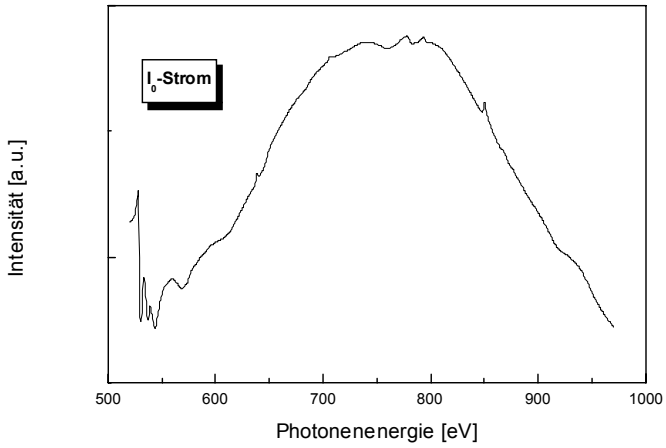


Abb. 4.12 *Der gemessene I_0-Strom im Bereich von 500 – 1000 eV.*

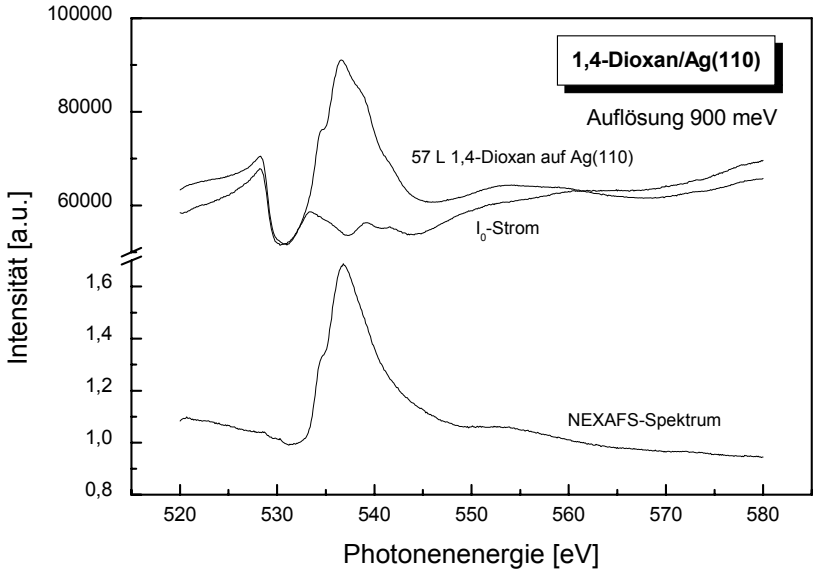


Abb. 4.13 *Rohspektrum vom Silberkristall mit einer Dosis von 57 L 1,4-Dioxan (auf Stickstoff normiert), I_0-Strom und das entsprechende durch den I_0-Strom dividierte NEXAFS-Spektrum.*

Normierung durch Division mit dem Spektrum der sauberen Probe

Durch Division der Elektronenausbeute der adsorbatbelegten Oberfläche Y^{sam} durch die saubere Oberfläche Y^{clean} werden Einflüsse durch die Optiken des Strahlrohrs korrigiert, da diese bei beiden Messungen mitgemessen werden und durch die Division sich aufheben. Dann ergibt sich aus Gleichung 4.2 (*c = Konstante*):

$$\frac{Y^{sam}}{Y^{clean}} \approx c(S_{ads}^{sam} + B) \qquad \textit{(Gl. 4.4)}$$

B = Untergrund mit $B = S_{subst}^{sam} + S_{imp}^{sam}$

In Abbildung 4.14 ist diese Art der Normierung am Beispiel des Dioxans auf der Ag(110)-Oberfläche im Bereich der Multilagen an der Kohlenstoff-K-Kante (mit der Sauerstoff-K-Kante in zweiter Ordnung) demonstriert. Es zeigte sich, daß die NEXAFS-Spektren aufgrund des großen Untergrundsignals empfindlich auf externe Störungen reagieren.

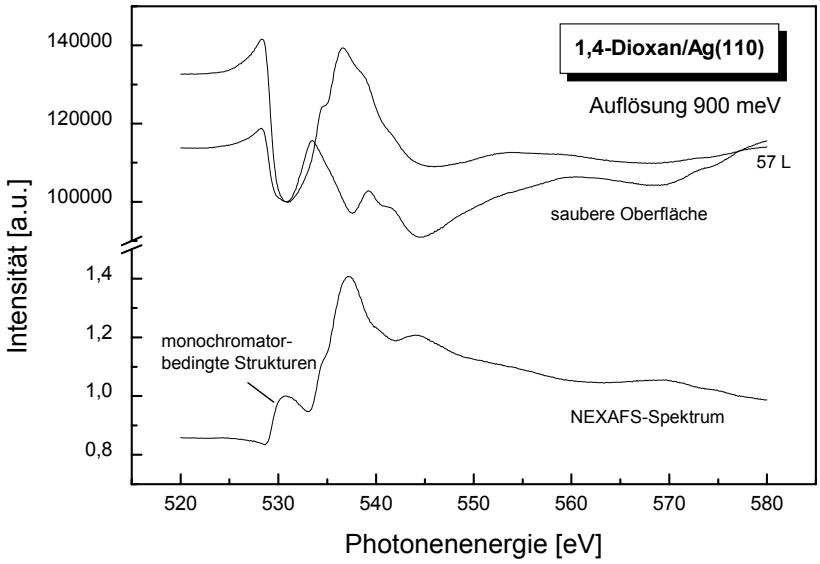


Abb. 4.14 *Rohspektren der adsorbatbelegten Oberfläche und der sauberen Oberfläche. Division des Rohspektrums der adsorbatbelegten Oberfläche durch das Rohspektrum der sauberen Oberfläche führt zum normierten NEXAFS-Spektrum.*

Normierung durch Subtraktion mit dem Spektrum der sauberen Probe

Eine weitere Möglichkeit der Normierung bietet die Subtraktion des Rohspektrums der sauberen Oberfläche von dem Rohspektrum der adsorbatbelegten Oberfläche. Diese Art der Normierung macht eine Skalierung der Rohspektren im Vorkantenbereich erforderlich (Abb. 4.15). Die Korrektur greift nur dann, wenn die Einflüsse der Strahlrohroptiken auf die Photonenintensität gering sind und keine zeitlichen Instabilitäten des Elektronenstrahls im Speicherring auftreten. Dann gilt (*c = Konstante*):

$$Y^{sam} - Y^{clean} \approx cS_{ads}^{sam} \qquad (Gl.\ 4.5)$$

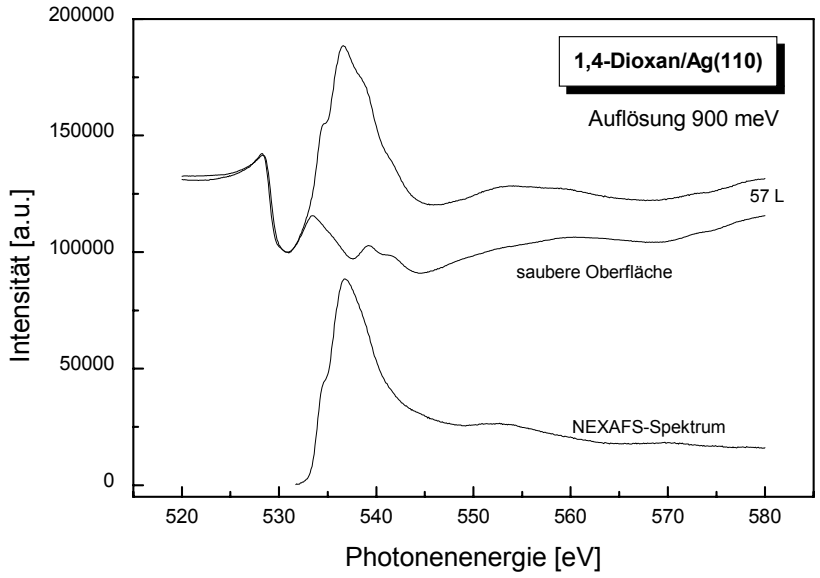


Abb. 4.15 *Im Vorkantenbereich skalierte Rohspektren der adsorbatbelegten Oberfläche und der sauberen Oberfläche. Subtraktion des Rohspektrums der sauberen Oberfläche vom Rohspektrum der adsorbatbelegten Oberfläche führt zum normierten NEXAFS-Spektrum.*

Keines dieser Verfahren alleine führte in unserem Falle zu gut normierten NEXAFS-Spektren. Die Verunreinigungen des Monochromators mit Kohlenstoff und Sauerstoff bedingten gerade an der Kohlenstoff- bzw. Sauerstoff-Kante drastische Intensitätseinbrüche der Röntgenstrahlung, was sich in entsprechenden Strukturen der Spektren zeigte. Der Monochromator erzeugte damit eine vom Ringstrom abhängige eigene Funktion. Daher wurde bei den Messungen und der Bearbeitung der Spektren folgendermaßen vorgegangen: Zwischen

zwei Injektionen des Speicherrings wurden möglichst viele Messungen mit der adsorbatbelegten Oberfläche und der sauberen Oberfläche im PEY-Modus hintereinander durchgeführt. Die Spektren wurden durch den Ringstrom geteilt. Für die Normierung der Rohspektren wurden, wenn möglich, zwei hintereinander gemessene Rohspektren der sauberen und der adsorbatbedeckten Oberfläche verwendet, da so die Intensität der Röntgenstrahlung und damit die Monochromator bedingten Einflüsse in ähnlicher Größenordnung lagen. Zusätzlich wurden die Spektren skaliert, um dann das Spektrum der bedeckten Oberfläche durch das Spektrum der sauberen Oberfläche zu teilen. Abbildung 4.16 zeigt ein so normiertes NEXAFS-Spektrum. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1.3 vorgestellt.

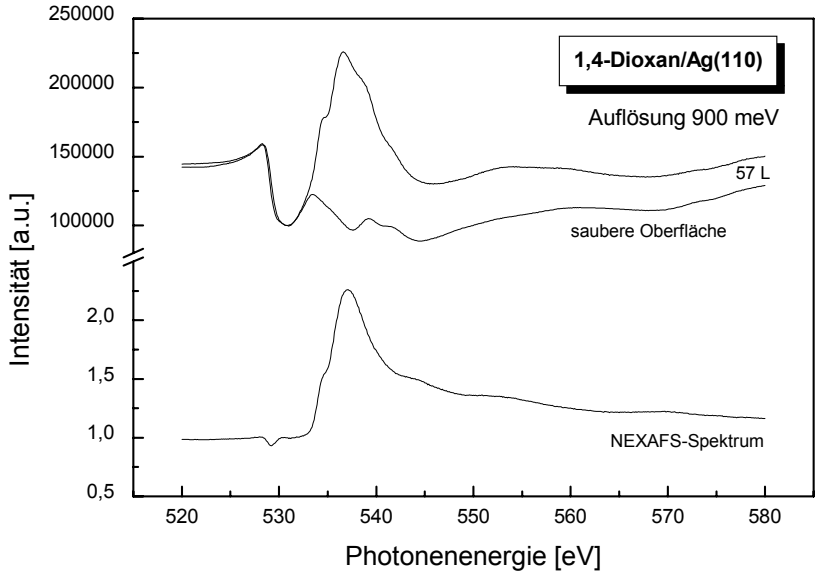


Abb. 4.16 *Im Vorkantenbereich skalierte und auf den Ringstrom normierte Rohspektren der adsorbatbelegten und der sauberen Oberfläche. Division des Rohspektrums der adsorbatbelegten Oberfläche durch das Rohspektrum der sauberen Oberfläche führt zum normierten NEXAFS-Spektrum.*

4.2 Die "HREELS"-Vakuumapparatur

Die HREELS-Messungen und einige der Auger-Daten dieser Arbeit wurden an dem in Abbildung 4.17 dargestellten Ultrahochvakuum-Rezipienten aus Edelstahl der Firma Vacuum Generators (VG) durchgeführt.

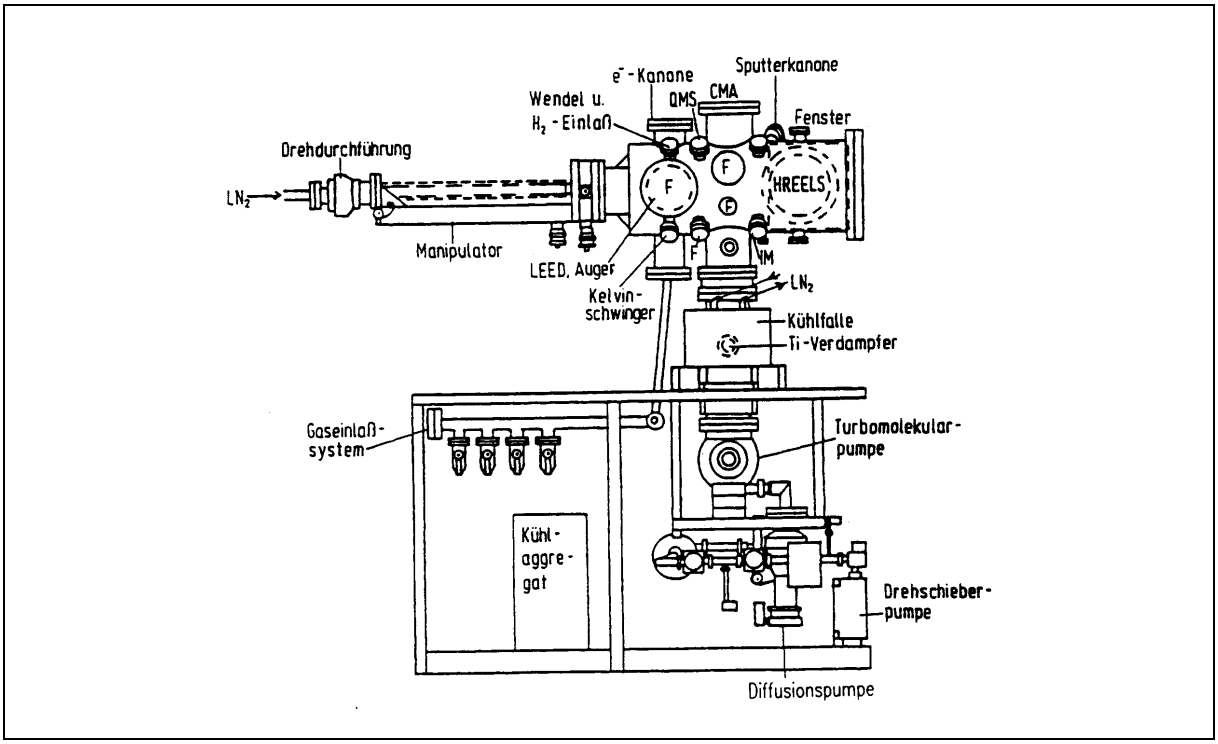


Abb. 4.17 *Schematische Zeichnung des UHV-Rezipienten zur Durchführung der HREELS-Messungen.*

Mit ihrem Pumpsystem bestehend aus einer Drehschieberölpumpe (Saugleistung ca. 50 l/s, AEG), einer Öldiffusionspumpe (200 l/s, Edwards) und einer Turbomolekularpumpe (500 l/s, Balzers) wird ein Druck im oberen Bereich von 10^{-11} mbar erreicht. Eine zusätzliche Verbesserung der Vakuumbedingungen ist durch den Einsatz einer Titansublimationspumpe (VG) und einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle gegeben. Die Überhitzung des Pumpsystems wird durch einen geschlossenen Kühlkreislauf verhindert.

Die Meßkammer selbst kann man sich in drei Abschnitte unterteilt denken. Im ersten Teil befinden sich eine Elektronenkanone und eine Vier-Gitter-LEED-Optik der Firma Varian, um die entsprechenden LEED- und Auger-Untersuchungen durchzuführen. Ein selbstgebauter Kelvin-Schwinger ermöglicht die Messungen der Änderung der Austrittsarbeit. Im gleich anschließenden zweiten Teil des Rezipienten sind ein Quadrupolmassenspektrometer (VG, SX-200), eine Sputterkanone (Perkin Elmer PHI) und das zur Druckmessung bestimmte Ionisationsmanometer (VG) eingebaut. In der dritten Meßebene befindet sich das HREEL-Spektrometer, dessen Aufbau ausführlich von Unwin et al. [97] beschrieben wurde. Zur Abschirmung äußerer Magnetfelder ist der Rezipient innen mit einem μ-Metallzylinder versehen.

Mehrere in der Abbildung mit "F" gekennzeichnete Flansche sind mit Sichtfenstern ausgestattet, die die Justierung und Beobachtung der Probe ermöglichen.

Mit einem horizontal angebrachten Manipulator mit langem z-Hub, der in x- und y-Richtung beweglich ist, können die einzelnen Meßebenen erreicht werden. Über die differentiell gepumpte Drehdurchführung erfolgt die Winkeleinstellung der Probe, die über Kupfersteher am Block des Manipulators angebracht und durch eine Saphirplatte elektrisch isoliert ist. Durch Einleiten von wahlweise flüssigem Stickstoff oder Helium kann der Kristall gekühlt werden.

4.3 Präparation und Charakterisierung des Systems

4.3.1 Die reine Ag(110)-Oberfläche

Bei der hier verwendeten Silberprobe handelte es sich um einen durch Funkenerosion geschnittenen, mit seitlichen Schlitzen für die Tantal-Halterung und zwei Löchern für das Chromel-Alumel-Thermoelement versehenen Kristall, der durch mehrmonatige Sputter-Heizzyklen gereinigt wurde. Der Silberkristall wurde dabei ca. fünf Minuten bei einer Temperatur von 750 K geheizt, so daß Fremdatome aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren konnten. Anschließend wurde der Kristall bei Raumtemperatur 60 Minuten mit Argon-Ionen (Ionenenergie 800 V) gesputtert, d.h. die obersten Schichten wurden durch Ionenbeschuß abgetragen. Dabei wurde ein Probenstrom von 5 µA erzeugt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die Auger-Messungen zeigten, daß der oberflächennahe Bereich an Fremdatomen wie Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff verarmt war. Für das tägliche Experimentieren reichte es aus, den Kristall, nachdem er ca. fünf Minuten auf 750 K geheizt wurde, einer 30minütigen Sputterprozedur bei Raumtemperatur wie oben beschrieben zu unterziehen. Durch anschließendes Tempern auf 700 K konnte die Oberfläche thermisch ausheilen. Die Qualität der gereinigten Oberfläche wurde durch LEED- und Auger-Messungen überprüft.

4.3.2 Die Reinigung der Adsorbate

Die verwendeten Adsorbate 1,4-Dioxan und 1,3,5-Trioxan mußten vor Beginn der experimentellen Arbeiten durch mehrere sogenannte "pump and freeze"-Zyklen gereinigt werden.

Dazu wurden die in Glasampullen befindlichen Substanzen mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und der Raum darüber durch schrittweises Öffnen des Dosierventils über den Gasrechen evakuiert. Anschließend wurde 1,4-Dioxan bzw. 1,3,5-Trioxan auf Raumtemperatur erwärmt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis im Massenspektrum keine Verunreinigungen, in unserem Falle die Bestandteile der Luft, beobachtet werden konnten. Die Adsorptionsexperimente konnten dann mit der über dem flüssigen Dioxan (Dampfdruck: 41,3 mbar bei 20°C) bzw. festen Trioxan (Dampfdruck: 16,9 mbar bei 25°C) befindlichen Dampfphase durchgeführt werden.