

Kapitel 4

Herstellung der Proben

In dieser Arbeit wird die Photodesorption von NO an zwei verschiedenen Systemen untersucht. Dabei handelt es sich zum einen um eine NiO(100)-Oberfläche und zum anderen um Silberpartikel, die von einem Al₂O₃-Film getragen werden. Das NiO(100) ist ein dünner Film, der durch Oxidation einer Ni(100)-Oberfläche entsteht. Die deponierten Silbercluster bilden sich beim Aufdampfen von Silber auf einen Al₂O₃-Film. Dieser wird durch Oxidation einer NiAl(110)-Oberfläche erzeugt.

Dieses Kapitel beschreibt die Methoden zur Herstellung dieser beiden Proben. Des Weiteren werden kurz die wichtigsten Eigenschaften der Systeme dargestellt.

4.1 Präparation und Eigenschaften des NiO-Films

Die Präparation des Nickeloxid-Films basiert auf der in [44] entwickelten Methode. Dafür wird zunächst eine saubere und atomar glatte Ni(100)-Oberfläche erzeugt. Dies geschieht durch wiederholte Zyklen aus Reinigung der Oberfläche mittels Ionenbeschuss gefolgt von Ausheilphasen, in denen die Probe auf hohe Temperaturen geheizt wird. Der Ionenbeschuss erfolgt mit Ar⁺-Ionen mit einer Energie von 800 eV bei einem Ionenstrom von einigen μA (eine Stunde bei Zimmertemperatur). Die dabei erzeugten Oberflächendefekte werden durch anschließendes Ausheilen bei 1000 K (15 min) beseitigt. Mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie und LEED werden danach die Reinheit und der Ordnungsgrad der Oberfläche kontrolliert. Reste von Kohlenstoff können entfernt werden, indem der Kristall kurz in einer Sauerstoffatmosphäre erhitzt wird (570 K, 10^{-6} mbar) mit darauf folgender Reduktion in Wasserstoff (700 K, 10^{-6} mbar).

Der NiO-Film wird präpariert durch abwechselndes Dosieren von Sauerstoff ($p(\text{O}_2)=10^{-5}$ mbar, 570 K, 10 min) und Ausheilen (660 K, 1 min). Dieser Zyklus wird so lange wiederholt bis im LEED-Bild die Reflexe der Nickel-Unterlage vollständig verschwunden sind. Der Film ist dann geschlossen und besitzt eine Dicke von 40-50 Å [46].

Der einmal präparierte NiO(100)-Film erweist sich als sehr inert gegenüber chemischen Einwirkungen und Laserbeschuss, so dass die Oberfläche nicht täglich neu präpariert werden muss. Zur Reinigung der Oberfläche ist es ausrei-

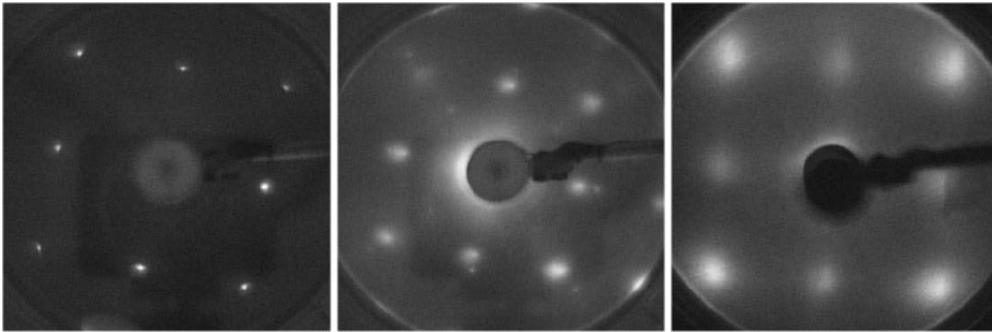


Abbildung 4.1: LEED-Aufnahmen aus verschiedenen Phasen der NiO/Ni(100) Präparation. Links: Die reine Ni-Oberfläche. Rechts: Fertig präparierter NiO-Film. Mitte: Noch nicht fertig präparierter NiO-Film. Sowohl die Reflexe des Nickeloxids als auch die des Nickels sind sichtbar. Die Nickelreflexe sind kleiner, da das Nickel einen höheren Ordnungsgrad besitzt. Auf Grund der kleineren Gitterkonstante sind die Nickelreflexe weiter außen. Noch schwach zu sehen ist die $c(2 \times 2)$ -Überstruktur, die Sauerstoff auf der Nickeloberfläche bildet.

chend, die Probe auf eine Temperatur von 620 K zu erhitzen, bei der sowohl NO als auch Wasser und OH-Gruppen desorbieren. Durch regelmäßige Kontrolle mittels LEED wird festgestellt, wann der Oxidfilm erneuert werden muss.

Abbildung 4.1 zeigt die LEED-Bilder in den verschiedenen Phasen der Präparation. Im linken Teil der Abbildung ist das LEED-Bild der reinen Ni(100)-Oberfläche zu sehen. Die scharfen Reflexe weisen auf eine wohlgeordnete Oberfläche hin. Das rechte Bild zeigt die vollständig oxidierte Oberfläche. Das LEED-Bild des NiO-Films zeichnet sich durch sehr breite Reflexe und einen hohen Untergrund aus, was auf eine stark gestörte Oberfläche hinweist. Im mittleren Bild der Abbildung 4.1 ist die LEED-Aufnahme aus einer frühen Präparationsphase zu sehen, in der der Film noch nicht geschlossen ist. Man kann sowohl die scharfen Reflexe der Nickelunterlage als auch die des Oxidfilms erkennen. Sehr schwach ist auch noch eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur sichtbar, die der Sauerstoff auf dem reinen Nickel bildet. Auf Grund der kleineren Elementarzelle liegen die Nickelreflexe weiter außen ($a(\text{Ni})=2,49 \text{ \AA}$, $a(\text{NiO})=2,94 \text{ \AA}$).

Der große Unterschied in den Gitterkonstanten von rund 18 % ist die Hauptursache für die hohe Defektdichte. Beim Einbau des Sauerstoffs in das Nickelgitter kommt es so zu großen Spannungen, die durch Ausbildung zahlreicher Defekte innerhalb der Oxidschicht abgebaut werden. So entstehen Terrassen mit einer Größe von etwa $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$, die im Mittel 8° gegen die Oberflächennormale gekippt sind [44, 45]. Trotz der hohen Defektdichte weist die Bandstruktur des Films keine signifikanten Unterschiede zu einem im Vakuum gespaltenen NiO-Einkristall auf [48] und kann somit als Modell für eine NiO(100)-Einkristalloberfläche genutzt werden. Der Vorteil gegenüber dem Einkristall ist, dass durch den metallischen Träger ausreichend Elektronen nachgeliefert werden, so dass es, gerade bei elektronenspektroskopischen Messmethoden, nicht zur Aufladung der Oberfläche kommt.

PED-Daten (PED = Photoelektronen-Beugung) zeigen, dass NO auf NiO

mit einem Neigungswinkel von 59° adsorbiert. Dabei ist der Stickstoff an ein Nickelatom gebunden mit einem N-Ni Abstand von $1,88 \text{ \AA}$ [48, 49]. Aus TDS-Messungen folgt eine Bindungsenergie von $0,57 \text{ eV}$. NO adsorbiert dabei ausschließlich auf regulären Gitterplätzen und nicht auf Defektplätzen. Dies zeigen vergleichende Messungen zwischen dem NiO-Film und dem Einkristall. Bei 90 K liegt die Sättigungsbelegung bei $\Theta=0,2$ [48, 50, 51].

4.2 Präparation und Eigenschaften der Silbercluster

Die untersuchten Silbercluster werden durch Aufdampfen von Silber auf einen Aluminiumoxidfilm erzeugt, der durch Oxidation einer NiAl(110)-Oberfläche entsteht. Der Oxidfilm dient dabei vor allem als Trägersystem und steht selbst nicht im Zentrum der Untersuchungen.

4.2.1 Aluminiumoxidfilm

Der Aluminiumoxidfilm eignet sich besonders gut als Trägersystem für Metallpartikel, da es sich hierbei um einen gut untersuchten Film mit wohl definierter und gut reproduzierbarer Struktur handelt. Die Verwendung eines Films hat den Vorteil, dass, anders als an einem Einkristall, Aufladungseffekte vermieden werden. Der Film besitzt eine ausgeprägte Bandlücke von 8 eV und ist chemisch ausgesprochen inert.

Die Präparation der NiAl(110)-Oberfläche erfolgt in Anlehnung an das in der Literatur beschriebene Verfahren [52]. Zunächst wird die Oberfläche mittels Ionenbeschuss gereinigt (Ar^+ , Ionenenergie = $1,5 \text{ keV}$, Ionenstrom = $5 \mu\text{A}$, Probertemperatur = 700 K , eine Stunde). Zur Wiederherstellung der Stöchiometrie und zum Ausheilen von Defekten wird anschließend der Kristall 5 min auf 1300 K geheizt, so dass eine weitgehend defektfreie Oberfläche entsteht. Direkt im Anschluss erfolgt die 15 Minuten dauernde Oxidation der Oberfläche bei einer Temperatur von 540 K und einem Druck von $4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar O}_2$. Bei der Oxidation entsteht ausschließlich Aluminiumoxid. Die überschüssigen Ni-Atome lösen sich im Volumen des Kristalls. Anschließend wird das Oxid bei einer Temperatur von $\approx 1200 \text{ K}$ (3 min) in eine geordnete Form überführt. Nach einmaliger Wiederholung des Oxidationszyklusses entsteht so ein geschlossener, wohlgeordneter und atomar glatter Aluminiumoxidfilm von $\approx 5 \text{ \AA}$ Dicke, was einer Aluminium-Sauerstoff Doppellage entspricht.

Der Oxidfilm ist durch Sauerstoffionen terminiert. Die Struktur entspricht keiner der bekannten Erscheinungsformen des Aluminiumoxides, kommt aber der γ -Modifikation am nächsten [52]. Sein typisches Beugungsmuster (Abb. 4.2) weist auf einen hohen Ordnungsgrad hin. Es entsteht durch zwei um 48° gegeneinander verkippte Rotationsdomänen, welche jeweils um 24° gegenüber der Symmetrie der NiAl Oberfläche gedreht sind. Auf diese Weise entstehen zwei Arten von Liniendefekten. Zum einen ist dies die Grenze zwischen den Rotationsdomänen, und zum anderen treten innerhalb einer Rotationsdomäne Antiphasendomänen (Parallelverschiebungen zweier Einheitszellen um ein nicht

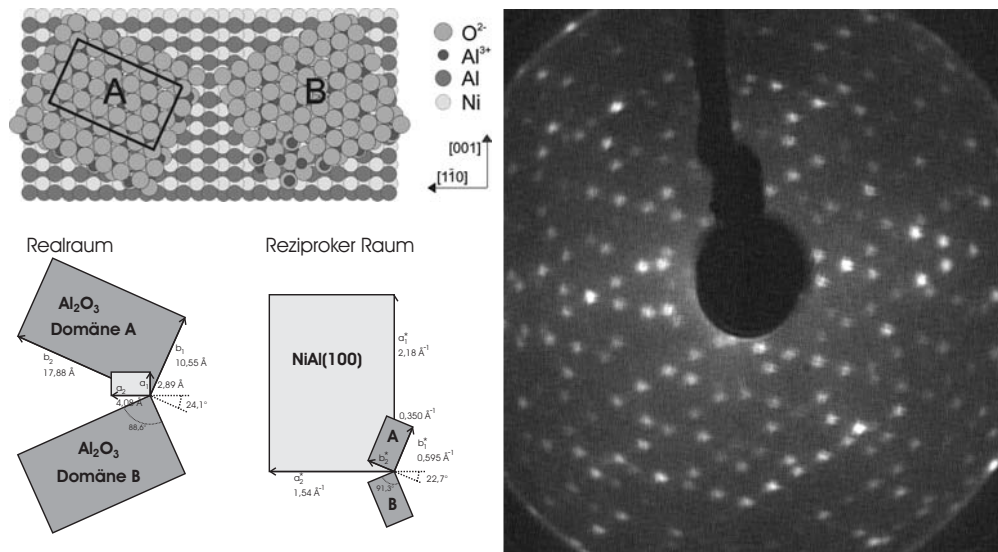


Abbildung 4.2: Struktur des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Films. Rechts: LEED-Bild der Oberfläche. Links oben: Struktur des Films im Realraum. Links unten: Die Einheitszellen der $\text{NiAl}(110)$ -Oberfläche und der beiden Rotationsdomänen des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ -Films im Realraum und im Reziproken Raum.

ganzzahliges Vielfaches der Seitenlänge) auf, deren Grenzen parallel in einem typischen Abstand von 100 \AA verlaufen.

4.2.2 Silbercluster

Die hier verwendeten Silber-Partikel werden durch die Adsorption von Atomen aus der Gasphase auf dem Al_2O_3 -Film erzeugt. Das Metall wird aus einem Molybdän-Tiegel mittels Elektronenbeschuss verdampft. Da bei dem Elektronenbeschuss der Tiegel auf eine Spannung von $+800 \text{ V}$ gelegt wird, entstehen als ungewollter Nebeneffekt auch Metallionen mit einer kinetischen Energie von bis zu 800 eV . Damit diese Ionen nicht zur Probe gelangen und dort den Al_2O_3 -Film zerstören, ist darauf zu achten, dass während des Verdampfungsprozesses auch an der Probe eine Spannung von mindestens $+800 \text{ V}$ liegen. Die typische Aufdampftrate liegt bei etwa 1 \AA Schichtdicke pro Minute. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Präparation sicherstellen zu können, wird der Verdampferofen regelmäßig mittels einer Schwingquarzwage kalibriert.

Silber wächst auf einer Al_2O_3 -Oberfläche in einer dreidimensionalen Struktur (Vollmer-Weber-Wachstum [73]). Bei Raumtemperatur findet die Nukleation fast ausschließlich an Stufenkanten und Domänengrenzen statt (Abb. 4.3) [74, 75]. Es entstehen dabei typische Inseldichten von einigen 10^{11} cm^{-2} . Die maximale Inseldichte wird schon nach dem Aufdampfen einer Monolage erreicht. Weiteres Deponieren von Silber führt dann nur noch zu einem Anwachsen der Inselgröße, während die Inseldichte nahezu konstant bleibt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Cluster werden präpariert, indem bei Zimmertemperatur eine Schichtdicke von 5 \AA auf die Al_2O_3 -Oberfläche aufgedampft

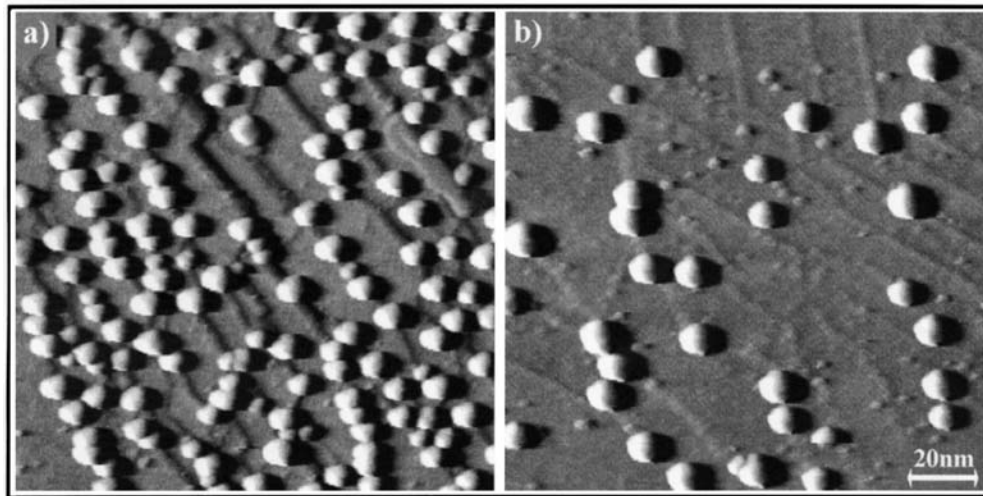


Abbildung 4.3: STM-Bilder zum Wachstums von Silberpartikeln auf Al_2O_3 bei Raumtemperatur. Das linken Bild zeigt einen Bereich mit einer hohen Dichte von Stufenkante, rechts einen Bereich ohne Stufenkanten [77].

wird. Die dabei entstehenden Partikel besitzen einen mittleren Durchmesser von $\approx 80 \text{ \AA}$ [77].