

Kapitel 3

Experimentelle Voraussetzungen

Die Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden alle an einem Ultrahochvakuum (UHV)-System durchgeführt. Dieses System setzt sich aus einer UHV-Kammer und den daran angeschlossenen Präparations- und Analyseapparaturen zusammen. Um während der Messungen Einflüsse durch Fremdadsorbate vernachlässigen zu können, wird die Kammer auf einen Basisdruck von 10^{-10} mbar evakuiert. Ein Schema der dazu verwendeten Vakuum-Pumpentechnik ist in Abb. 3.1 dargestellt. Es existieren zwei Pumpstränge, die zwar über Ventile miteinander verbunden sind, jedoch unterschiedliche Aufgaben erfüllen. Ein Pumpstrang evakuiert die Kammer, der zweite ist mit dem Gaseinlaßsystem verbunden. An den Enden der beiden Stränge befinden sich jeweils eine Drehschieber-Vorvakuumpumpe, eine Zeolithfalle und ein Pirani-Druckmeßgerät. Die Zeolithfallen verhindern, daß Öldämpfe von den Vorvakuum pumpen in die Kammer gelangen.

Der Kammerpumpstrang mündet über drei Turbomolekularpumpen in die UHV-Kammer. Zwei der Turbopumpen sind über ein Ventil direkt mit der Kammer verbunden. Die dritte Turbopumpe dient zum differentiellen Pumpen des PEEM's, da das Photoelektronenemissionsmikroskop (PEEM) (Beschreibung in 3.1) Drücke im Bereich von 10^{-4} mbar (wie sie bei den Messungen auftreten) nicht über lange Zeiträume verträgt. Zur weiteren Verbesserung des Vakuums ist zusätzlich eine Titansublimationspumpe direkt an der Kammer angebracht. Der Druck läßt sich in der Kammer über ein Ionisationsvakuummeter (bei niedrigen Drücken) oder ein Baratron (bei hohen Drücken bzw. unter Reaktionsbedingungen) messen. Reaktions- und Präparationsgase werden über den Gaseinlaßpumpstrang der Kammer zugeführt. Jeglicher Gaseinlaß läßt sich über Feinreguliertventile an der Kammer steuern. Im Falle der Reaktionsgase (O_2 und CO) wird der Kammervordruck zusätzlich über ein elektromagnetisches Ventil gesteuert. Mit dessen Hilfe läßt sich der Gaspartialdruck auch während einer Messung gezielt und stabil (bis auf 0,1%) einstellen. Letzteres wird durch einen

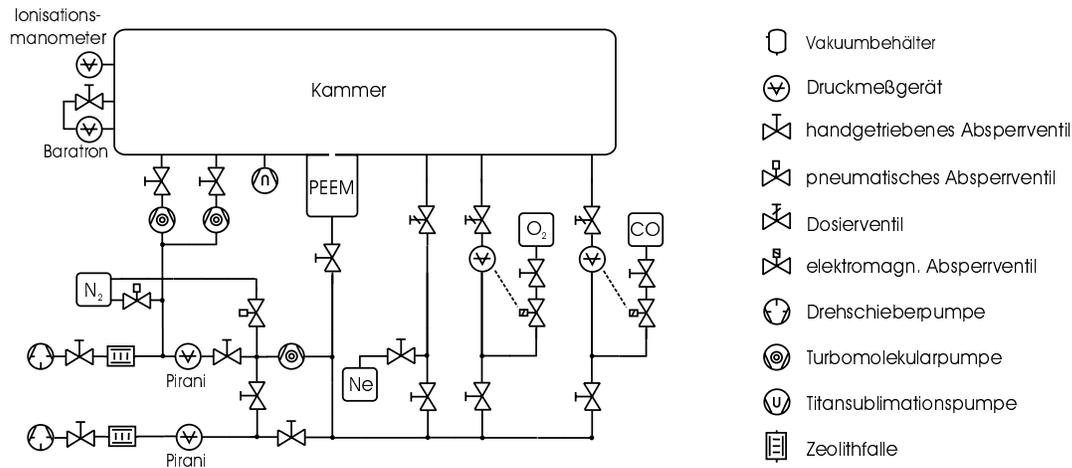


Abb. 3.1: Schema der Vakuumpumpentechnik.

Rückkopplungsmechanismus bewerkstelligt, der bei einer Veränderung des Vorkammerdruckes die Ventilstellung nachregelt. Unter Reaktionsbedingungen wird die Kammer als Flußreaktor betrieben. Das heißt, es werden kontinuierlich Gase eingelassen, die gleichmäßig abgepumpt werden. Als Gase wurden O_2 mit der Güte 5,6 und CO mit der Güte 4,7 verwendet. Für das Ionenätzen wurde 4,0 Ne-Gas eingesetzt. Apparaturen zur Probenpräparation und -analyse sind hauptsächlich innerhalb einer Kammerebene senkrecht zum Probenmanipulator ausgerichtet (s. Abb. 3.2). Durch die Möglichkeit den Manipulator in x-, y- und z-Richtung zu bewegen, sowie radial und azimuthal zu drehen, läßt sich die Probe auf die verschiedenen Analysepositionen einstellen. Schrittmotoren ermöglichen eine exakte Positionierung auf $1 \mu m$ in z-Richtung, $0,5 \mu m$ in x- bzw. y-Richtung und $0,15^\circ$ um die Rotationsachse.

Als Präparationsmethoden stehen sowohl das Ionenätzen als auch das Heizen im Vakuum und unter O-Atmosphäre zur Verfügung. Das Ionenätzen wird unter Ne-Atmosphäre durchgeführt. Dabei werden durch den Beschuß mit Ne-Ionen die obersten Atomschichten der Probe abgetragen. Durch anschließendes Heizen der Probe wird die Oberfläche durch atomare Diffusion wieder geglättet. Im Falle der hier verwendeten Apparatur wird die Probe rückseitig durch eine 250 W Halogenlampe geheizt. Die Temperatur der Probe wird mit Hilfe eines K-Typ-Thermoelementes gemessen. Neben dem Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM), das im nächsten Abschnitt näher beschrieben wird, stehen zur Probenanalyse noch zwei Quadrupolmassenspektrometer, ein Augerspektrometer und eine LEED-Apparatur zur Verfügung (LEED: low energy electron diffraction). Letztere wurde für die Messungen an mikrostrukturierten Proben nicht eingesetzt, da sich durch die polykristallinen Aufdampfschichten keine LEED-Struktur ausbildete. Mit Hilfe der Massen- und des Augerspektrometers wurde routinemäßig die Qualität der Probenoberfläche untersucht.

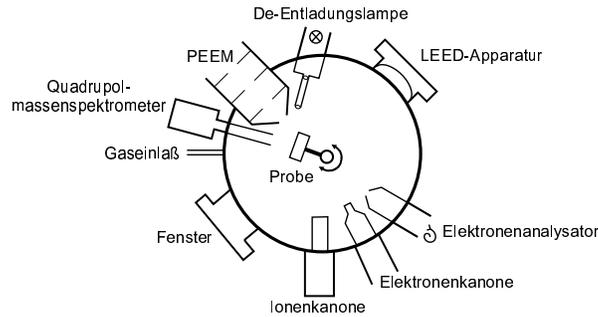


Abb. 3.2: Skizze der Instrumentanordnung senkrecht zur Manipulatorausrichtung. Wegen Überlagerung mit dem Augerspektrometer (bestehend aus Elektronenkanone und -analysator) wurde das zweite Massenspektrometer nicht eingezeichnet.

3.1 Photoemissions-Elektronenmikroskopie

Die hauptsächlich verwandte Meßmethode in dieser Arbeit ist die Photoemissions-Elektronenmikroskopie [89,90], bei der der photoelektrische Effekt ausgenutzt wird, um ein zweidimensionales Abbild der Austrittsarbeit auf der Probenoberfläche zu erzeugen. Dazu wird die Probe mit ultraviolettem Licht einer Deuterium-Entladungslampe beleuchtet. Photonen, die in die Probe eindringen, können von Elektronen absorbiert werden, wobei die Photonenenergie auf die Elektronen übergeht. Ist die Elektronenenergie nach dem Absorptionsprozeß groß genug, so kann das Elektron den Festkörperverbund der Probe verlassen. 1905 beschrieb Einstein zum ersten Mal theoretisch diesen Prozeß [91].

$$E_{kin} = \hbar\omega - \phi - E_B \quad (3.1)$$

beschreibt die Beziehung zwischen der kinetischen Energie des Elektrons nach der Emission ins Vakuum und der Energie des absorbierten Photons.

Dabei sind:

E_{kin} : kinetische Energie des detektierten Elektrons

ϕ : Austrittsarbeit der Probe \equiv Differenz zwischen der Energie des höchsten besetzten Zustandes und der Vakuumenergie

$\hbar\omega$: Photonenenergie

E_B : Bindungsenergie des Photoelektrons vor dem Photoemissionsprozeß.

Im Einteilchenbild trägt das Photoelektron die gesamte Energiedifferenz von Photonenenergie und der Summe aus Bindungsenergie und Austrittsarbeit mit sich fort. Dabei wird die Annahme zugrunde gelegt, daß der Vielteilchenzustand des Festkörpers (mit $N-1$ Elektronen) nahezu identisch mit dem Anfangszustand (mit N Elektronen) ist. Wechselwirkungen

zwischen dem Photoelektron und dem Festkörper, sowie dem zurückbleibenden Loch und dem übrigen Festkörper werden in diesem Bild vernachlässigt.

Die Anzahl bzw. die Intensität der emittierten Photoelektronen hängt von der Intensität des einfallenden Lichtes ab. Bei Einfall eines kontinuierlichen Lichtspektrums besitzt die Austrittsarbeit des Festkörpers aber einen wichtigen Einfluß. Nach Gl. 3.1 bestimmt die Austrittsarbeit, welche Elektronen energetisch in der Lage sind, den Festkörper zu verlassen. Das heißt, bei einem konstanten, kontinuierlichen Anregungsspektrum des Lichtes werden Unterschiede in den Photoelektronemissionsintensitäten durch unterschiedliche Austrittsarbeiten hervorgerufen.

Auf diesem Grundsatz beruht das Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM). Um lokale Unterschiede der Austrittsarbeit auf der Probenoberfläche sichtbar zu machen, wird die Probe mit dem kontinuierlichen Spektrum (s. Abb. 3.3) einer D-Entladungslampe bestrahlt. Deren Austrittsöffnung wird mit einem Durchmesser von ca. 1 mm auf die Probe abgebildet. Das Licht tritt dabei durch ein UV-Saphirglas in die UHV-Kammer ein.

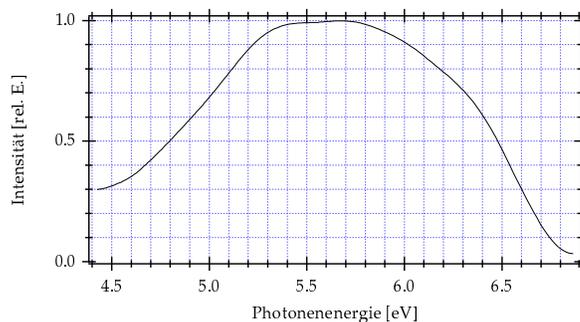


Abb. 3.3: Lampenspektrum der Deuterium-Gasentladungslampe (aus [92]).

Damit möglichst viele der emittierten Photoelektronen im Mikroskop abgebildet werden können, befindet sich die Eintrittsblende des Mikroskops nur etwa einen halben Zentimeter von der Probe entfernt. In Abb. 3.4 ist ein Schema des eigentlichen PEEMs gezeigt. Es besteht aus drei elektrostatischen Linsen, die die Photoelektronen auf ein Channelplate lenken. Um die austretenden Elektronen zur Abbildung der Austrittsarbeit verwenden zu können, liegt das PEEM gegenüber der geerdeten Probe auf einem positiven 18 kV-Potential. Zusammen mit der Probe und der Elektrode der Eintrittsöffnung bildet die erste Linse (*Objektivlinse*) ein sog. Kathodenobjektiv. Dies erzeugt im zweifachen Probe-PEEM-Abstand ein virtuelles Bild der Photoelektronenausbeute. Die *Zwischenlinse* stellt, wie auch die Objektivlinse, eine 3-Elektrodenlinse dar. Sie dient zur Verstärkung und Fokussierung des virtuellen Bildes. Objektiv- und Zwischenlinse werden im Tandembetrieb eingesetzt. Zusammen erzeugen sie ein achtfach vergrößertes Zwischenbild, welches durch die *Projektivlinse* noch um

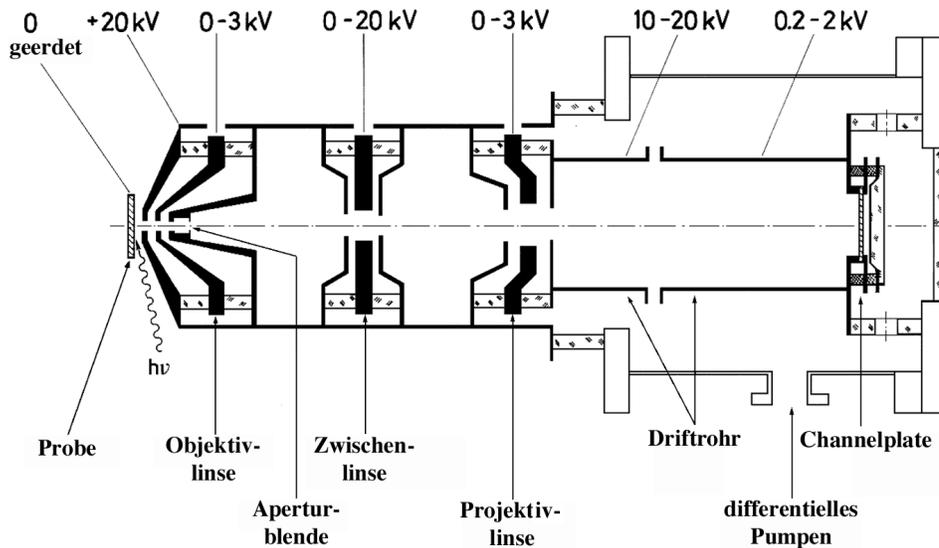


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) (aus [90]).

den Faktor 14 vergrößert wird. In dieser Linse durchlaufen die Elektronen zusätzlich zur 3-Elektrodenlinse noch eine Rohrlinse, innerhalb der die Elektronen auf Energien um 1,2 keV abgebremst werden. Bei dieser Energie weist die Empfindlichkeit des Channelplates, auf das die Elektronen anschließend treffen, ihr Maximum auf. So werden die Elektronen um einen Faktor zwischen 600 und 1200 verstärkt. Die aus dem Channelplate austretenden Elektronen werden durch ein Phosphorschirm in ein Photonenbild umgewandelt. Dieses Bild wird schließlich mit einer Videokamera aufgenommen und auf Videokassetten abgespeichert.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde eine analoge CCD-Videokamera verwendet, um die Daten dann auf S-VHS-Bänder abzuspeichern. Später wurden die Messungen digital mit einer 3-Chip-CCD-Kamera aufgenommen und abgespeichert. Der Vorteil besteht darin, daß sich so die Aufnahmen schon in einem digitalen Format befinden, was die weitere Analyse deutlich erleichtert.

Mit diesem Aufbau lassen sich mikroskopische Aufnahmen der lokalen Austrittsarbeiten einer Probenoberfläche von etwa 600 μm Durchmesser erzeugen. Die räumliche Auflösung liegt bei 1 - 0,5 μm , was für das hier untersuchte System völlig ausreichend ist. Die zeitliche Auflösung ist durch die Aufnahmetechnik gegeben. Die Kameras nehmen mit einer Frequenz von 25 Bildern/sec auf, was für unser Auge "Echtzeit" bedeutet.

Wie in Kap. 2 schon angesprochen, ergeben sich Änderungen der Austrittsarbeiten während der CO-Oxidation auf Pt(110) durch Änderungen der Adsorbatbedeckung. Deshalb lassen sich mit Hilfe von PEEM-Bildern Aussagen über die lokalen Adsorbatbedeckungen machen. Da die freie Pt(110)-Fläche, verglichen mit den homogen bedeckten O- und CO-Zuständen,

die niedrigste Austrittsarbeit besitzt, werden für diesen Systemzustand am meisten Photoelektronen emittiert. Dies resultiert in der höchsten Bildintensität. Dementsprechend erscheinen CO-bedeckte Flächen etwas dunkler; O-Flächen sind am dunkelsten. Durch Anwendung der D-Entladungslampe wird ein hoher Kontrast für das zu untersuchende System gewährleistet. Denn dieser ist am größten, wenn die *relativen* Intensitätsunterschiede von unterschiedlich bedeckten Probenoberflächen besonders groß sind. Da die Austrittsarbeit von O-bedecktem Pt(110) am oberen Ende des D-Lichtspektrums liegt, wird nur eine vernachlässigbar kleine Zahl an Photoelektronen von diesen Bereichen emittiert. Der relative Unterschied zu den anderen Bereichen tritt, trotz der geringen absoluten Unterschiede, dadurch besonders deutlich hervor.

Eine *direkte* Übertragung von PEEM-Helligkeiten auf Adsorbatbedeckungen ist nicht möglich. Zum einen ist dies durch die experimentellen Begebenheiten gegeben, da das Spektrum der Entladungslampe zwar kontinuierlich, aber nicht konstant ist (s. Abb. 3.3). Deshalb geben Unterschiede in der Bildhelligkeit nicht allein die Unterschiede in den Austrittsarbeiten wieder. Stattdessen stellt das resultierende PEEM-Bild eine Faltung von Lampenspektrum und lokalen Austrittsarbeiten dar. Zum anderen resultiert eine sukzessive Erhöhung der Oberflächenbedeckung nicht zwangsläufig in einem gleichmäßigen Abfall der PEEM-Helligkeit (z. B. bei einer Veränderung der Dipolmomente aufgrund einer Umstrukturierung der Adsorbatschicht). Hinzu kommt, daß die Adsorbatbedeckung unter Reaktionsbedingungen eine Mischphase aus CO-Molekülen und O-Atomen darstellt. Die PEEM-Helligkeit kann dementsprechend nicht eindeutig auf die exakte CO- bzw. O-Bedeckung zurückgeführt werden. Da jedoch sowohl für den Fall der CO-Bedeckung (s. Abb. 3.5 links) als auch der O-Bedeckung (rechts), ein monotoner Zusammenhang zwischen Adsorbatbedeckung und PEEM-Helligkeit besteht, lassen sich Veränderungen in den PEEM-Helligkeiten qualitativ eindeutig auf eine Zu- bzw. Abnahme der lokalen Bedeckungen zurückführen.

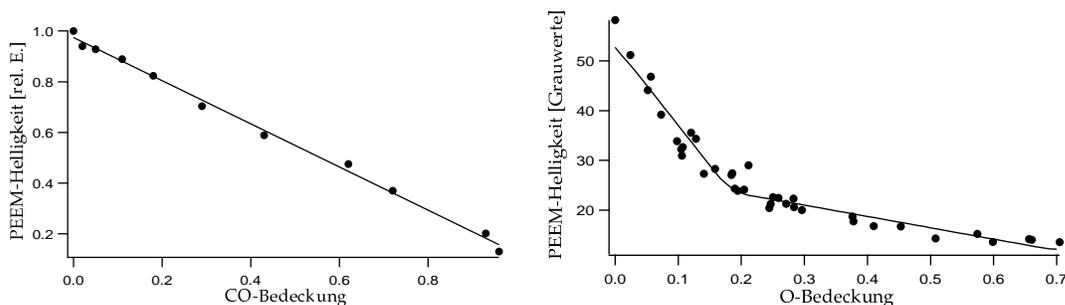


Abb. 3.5: Verhältnis zwischen PEEM-Helligkeit und der CO- bzw. O-Bedeckung (aus [92]).