

Teil II

Experiment: Aufbau und Ergebnisse

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus drei Teilen: Einer UHV-Kammer, einem Femtosekundenlasersystem und einem Computer als zentrale Steuerungs- und Datenerfassungseinheit. Das Grundgerüst und einige Teile der UHV-Kammer wurden aus der Vorgängergruppe von Professor Matthias übernommen. Alle weiteren für das Photochemieexperiment benötigten Teile wurden im Rahmen dieser Arbeit komplett neu konstruiert:

- Probenhalter
- Probentransfersystem
- optischer Aufbau für die Extinktionsspektroskopie
- Probenpräparation:
 - Silbercluster
 - Gasdosiersystem
- Femtosekundenlasersystem
- Datenerfassung

In den folgenden Abschnitten wird eine kurze Beschreibung der wesentlichen Teile des Aufbaus gegeben.

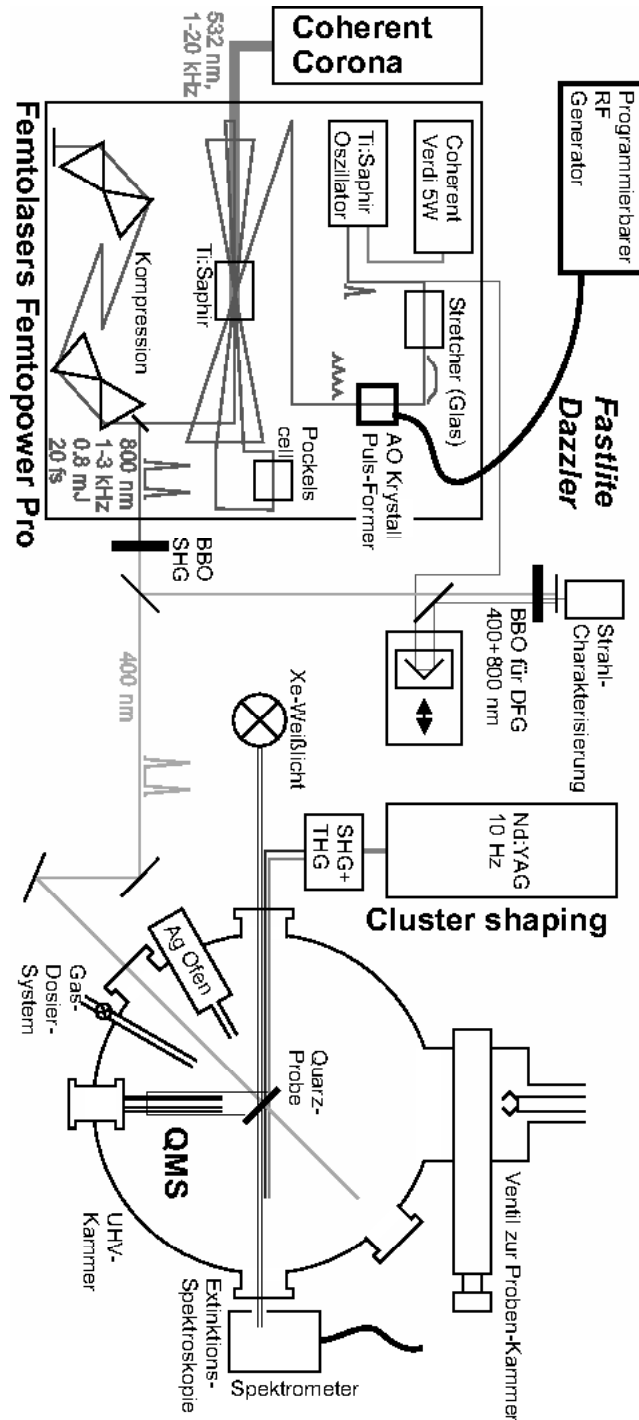


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

3.1 UHV-Kammer

Die UHV-Kammer besteht aus zwei Teilen: Einer Vorkammer und einer Hauptkammer. In der Vorkammer oder auch Proben- bzw. Transferkammer befindet sich ein Probenmagazin, in dem drei Proben gelagert werden können. Die Präparation der Proben sowie die eigentlichen Experimente finden in der Hauptkammer statt. Die Vorkammer wird von einer Turbomolekularpumpe gepumpt und erreicht einen Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. An der Hauptkammer befinden sich eine Turbomolekularpumpe, eine Ionengetterpumpe sowie eine Titan-Sublimationspumpe. Der Druck beträgt nach dem Ausheizen typischerweise $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Als Druckmeßgeräte stehen je eine Ionisationsdruckmeßröhre zur Verfügung.

3.1.1 Elektronenstoßverdampfer

Für die Clusterherstellung wurde ein Elektronenstoßverdampfer der Firma Omicron benutzt. In diesem werden Elektronen auf ein metallisches Material, in unserem Fall Silber, geschossen. Der Beschuß bewirkt eine Temperaturerhöhung und als deren Folge eine Verdampfung des Materials. Die Ofenwand wird mit Wasser gekühlt. Das sorgt dafür, daß außer dem Silber keine weiteren Teile im Ofen heiß werden. Somit bleibt der Druck in der Hauptkammer während des Verdampfens im 10^{-10} mbar-Bereich. An der Austrittsöffnung des Verdampfers befindet sich ein mechanischer Verschuß, der es ermöglicht, die Verdampfungszeit präzise einzustellen. Aufdampfraten von Submonolagen über Multilagen bis hin zu Filmen waren möglich. An dem Verdampfer wurde während des Bedampfens der Probe eine positive Spannung von 1,5 kV angelegt. Damit wurde verhindert, daß positive Silberionen mit hoher Geschwindigkeit auf die Quarzoberfläche treffen und zusätzliche Fehlstellen verursachen. Durch die erhöhte Fehlstellendichte entstanden hauptsächlich zahlreiche kleine Cluster. Die Plasmonenresonanzen dieser Cluster lägen selbst nach dem Laser shaping nicht bei den 400 nm des anregenden Femtosekundenlaserpulses.

3.1.2 Quarzwaage

Die Menge des aufgedampften Silbers wurde mit einer Quarzwaage der Firma Inficon gemessen. In der Quarzwaage befindet sich ein Quarzkristall, der mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt wird. Wenn Silber auf den Schwingquarz trifft, so ändert sich die Masse des Kristalls und seine Resonanzfrequenz verschiebt sich. Diese Frequenzänderung wird gemessen und ist proportional zur Schichtdicke des aufgedampften Materials.

3.1.3 Gasdosiersystem

Es wurden zwei verschiedene Systeme benutzt, um Adsorbate auf die Probe zu dosieren: Das eine System besteht aus einem $5 \mu\text{m}$ großem Pinhole und das andere aus einem Dosierventil (engl. leak valve). Der Vorteil des Dosierens über das Pinhole ist die Möglichkeit, den Druck hinter dem Pinhole im Rahmen der Meßgenauigkeit der Piranidruckmeßröhre relativ genau einzustellen, bevor das Ventil zur Hauptkammer geöffnet wird. Allerdings ist der erreichte Enddruck in diesem Gassystem nicht niedrig genug, um Substanzen mit einem sehr geringen Dampfdruck zu dosieren. Diese Klasse von Substanzen wie zum Beispiel $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde über das Dosierventil dosiert. Konstruktionsbedingt lassen sich beim Dosierventil die Dosierzeit und der Hintergrunddruck nicht mit der gleichen Genauigkeit einstellen wie beim Pinhole. Am Ausgang des Dosierventils bzw. des Pinholes ist ein Edelstahlröhrchen mit einem Innendurchmesser von 8 mm bzw. 6 mm befestigt. Diese Röhrchen können mit Hilfe von Verschiebeeinheiten bis auf weniger als einen Millimeter an die Probe herangeführt werden. Dadurch wird erreicht, daß die Adsorbate hauptsächlich auf die Probe dosiert werden und nicht z. B. auf Teile des Probenhalters. Gepumpt werden beide Gassysteme entweder mit einer Turbomolekularpumpe bei vergleichsweise harmlosen Substanzen wie Xenon, Benzol oder Wasser oder nur mit einer Drehschieberpumpe. Die Dichtungen und

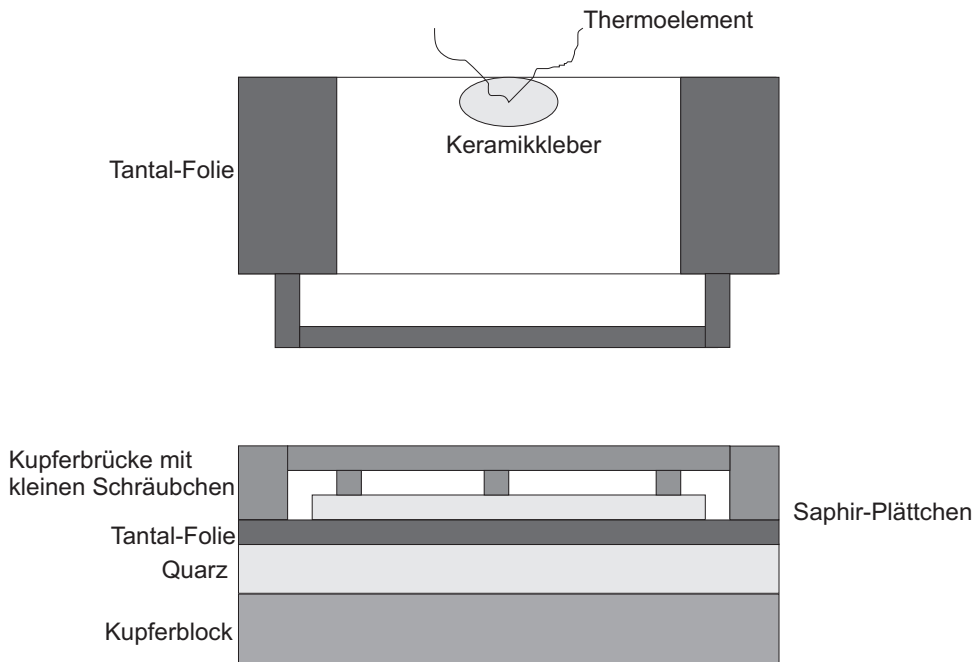


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Probenaufbaus

Schmiermittel einer Drehschieberpumpe sind nämlich wesentlich unempfindlicher gegenüber den korrosiven Eigenschaften der Carbonyle.

3.1.4 Probenaufbau

Eine Zeichnung des Probenaufbaus zeigt Abbildung 3.2. Das Grundgerüst besteht aus einem Halter aus Kupfer. Im folgenden wird dieser Shuttle genannt. Die Probe selber besteht aus einem dünnen Quarzplättchen (Einkristall (0001), $10 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$). Es hat direkten Kontakt mit dem Shuttle. An der oberen Mitte der Probe befindet sich ein Typ-K-Thermoelement, das mit Hilfe eines Keramiklebers fixiert ist. Am linken und rechten Rand liegt eine 0,025 mm dicke Folie aus Tantal auf der Probe. Die Tantalfolie dient als Widerstandsheizung und heizt die Probe auf bis zu 500 K hoch. Jeweils drei kleine Schraubchen pressen je eine kleine Saphirscherbe auf die Folie und somit auf den Quarz. Diese Art der Fixierung ist notwendig für einen ausreichend guten thermischen Kontakt zwischen der Probe und

dem Probenhalter. Der Probenhalter wird in einer weiteren Halterung aus Kupfer mit vier Schrauben fixiert. Diese Halterung ist an einen Kryostaten der Firma Janis geschraubt. Der Kryostat kann sowohl mit flüssigem Stickstoff als auch mit flüssigem Helium betrieben werden. Probertemperaturen von 40 K sind somit möglich. Eine lineare Heizrampe, wie sie bei TDS-Messungen (thermische Desorptionsspektroskopie) erforderlich ist, wird durch einen Temperaturcontroller der Firma Eurotherm sichergestellt. Der Kryostat sitzt auf einem (x,y,z) -Manipulator der Firma VG. Computergesteuerte Schrittmotoren sorgen für eine genaue Positionierung der Probe.

3.1.5 Extinktionsspektroskopie

Die Auswahl an Oberflächenuntersuchungsmethoden wie LEED, Auger, STM... ist bei Quarz beschränkt. Der Grund liegt in der nicht vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit und den damit verbundenen Aufladungseffekten der Probe. Die Silbercluster wurden deshalb mit Hilfe von Extinktionsspektroskopie charakterisiert. Als Lichtquelle wurde eine Xenon-Hochdruckbogenlampe benutzt. Dieses Weißlicht zeichnet sich durch ein breitbandiges Spektrum vom ultravioletten bis in den infraroten Bereich aus (250–1000 nm). Die Polarisation wird durch ein Glan-Thomson-Prisma auf parallel oder senkrecht zur Probeneinfallsebene Polarisation eingestellt.

3.1.6 Quadrupolmassenspektrometer

Zur Massendetektion steht ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Firma Hiden zur Verfügung. Die Geometrie ist linear. Die Ionen werden durch ein Channeltron nachgewiesen. Die Zählrate des Channeltrons steigt mit der angelegten Spannung an. In einem gewissen Spannungsbereich ist der Anstieg der Zählrate linear, bevor sie dann ein Plateau erreicht. Das QMS wurde in diesem Plateau-Bereich (2500–2600 V) betrieben. Die Nachweisempfindlichkeit des QMS wurde durch den Einsatz eines sogenannten Feulnercups [47], einer Umantelung aus Glas, erhöht.

Der Cup umschließt das Ionisationsvolumen des QMS und sorgt für eine höhere Verweildauer (ca. 10 ms) der Atome bzw. Moleküle. Durch die höhere Verweildauer steigt die Ionisationswahrscheinlichkeit und damit die Nachweisempfindlichkeit. Die verlängerte Aufenthaltsdauer bewirkt allerdings eine Verschlechterung der zeitlichen Auflösung, so daß keine Flugzeitspektren aufgenommen werden können. Das Massensignal selber wird direkt hinter dem Channeltron abgegriffen. Es werden einzelne Ionen gezählt. Die Signale sind ECL-Pulse (engl. Emitter Coupled Logik), die durch einen Wandler in einen TTL-Puls (Transistor-Transistor-Logik) überführt werden. Diese Pulse werden anschließend mit einer Counter-Karte (NI-PCI-6602) der Firma National Instruments aufgezeichnet. Auch die eingestellte Masse des QMS wird als Spannungssignal abgegriffen und in eine Analog/Digital-Karte (PCI-MIO-16E-4) ebenfalls von der Firma National Instrument eingelesen. Damit stehen zwei wichtige Meßgrößen direkt und ohne zeitlichen Umweg über die separate Kontrolleinheit des QMS zur Verfügung.

3.2 Das Lasersystem

3.2.1 Der Nd:YAG-Laser

Für das Laser shaping wird ein Quanta Ray GCR-150 Nd:YAG-Laser (Neodymium-Yttrium-Aluminium-Granat) der Firma Spectra Physics benutzt. Die Fundamentalwellenlänge von 1064 nm wird frequenzverdoppelt bzw. verdreifacht ($\lambda_2 = 532$ nm und $\lambda_3 = 355$ nm). Mit einer Repetitionsrate von 10 Hz werden der grüne und blaue Puls (Pulsdauer ca. 6 ns) auf die Probe geschossen. Die Pulsenergie beider Pulse liegt bei um die 10 mJ und wird mit einem Joulemeter gemessen. Der Durchmesser des Laserstrahls beträgt ca. 12 mm. Um sicherzustellen, daß die gesamte Probenfläche beleuchtet wird und man eine über die Probe homogene Größenverteilung der Cluster erhält, wird die Probe während des Shapings kontinuierlich durch den Strahl gefahren. Nach ungefähr 8 Minuten ist die Manipulation

abgeschlossen. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 4.1 vorgestellt.

3.2.2 Das Femtosekundenlasersystem

Für dieses Experiment wurde ein vollständig neues Femtosekundenlasersystem „FEMTOPOWER COMPACT PRO“ der Firma FEMTOLASERS aufgebaut [48]. Es wurde im Laufe der Zeit kontinuierlich selbständig weiter ausgebaut. Es folgt ein kurzer Überblick. Für eine ausführlichere Beschreibung wird auf [49] verwiesen.

Das Lasersystem besteht aus drei Teilen: Einem Oszillator, einem Verstärker und einem Kompressor. Der Oszillator besteht aus einem Titan-Saphir-Kristall. Gepumpt wird dieser mit dem frequenzverdoppelten Licht (532 nm) eines Neodymium Vandate ($\text{Nd} : \text{YVO}_4$) Dauerstrichlasers (Coherent Verdi). Die Frequenzverdopplung findet in einem Lithium Triborate (LiB_3O_5) Kristall statt. Die Oszillatorpulse haben eine Länge von 12 fs, eine Energie von 5 nJ, eine Repetitionsrate von 80 MHz und eine Zentralwellenlänge von 800 nm. Direkt hinter dem Oszillatorkonstrukt und direkt vor dem Verstärker besteht die Möglichkeit, die Pulse durch einen akusto-optischen Pulsformer (DAZZLER der Firma Fastlite) [50] zu schicken. Die Verstärkung der Pulse basiert auf dem „Chirped Pulse Amplification (CPA)“-Prinzip. Zuerst werden die Pulse zeitlich auf 11 ps aufgeweitet, um Schäden im Verstärkermedium oder anderen optischen Elementen auf Grund von zu hohen Spitzenintensitäten zu vermeiden. Anschließend werden sie insgesamt neun Mal durch einen Titan-Saphir-Kristall geschickt. Dieser wird unter Vakuum ($\approx 0,1$ mbar) auf 233 K gehalten. Gepumpt wird der Kristall mit der zweiten Harmonischen eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (Coherent Corona). Die Repetitionsrate des Coronas beträgt wahlweise ein, zwei oder drei kHz. Die Ausgangsleistung kann bis zu 75 W betragen bei einer Pulslänge von weniger als 160 ns. In den ersten vier Durchgängen durch den Verstärkerkristall werden noch alle 80 000 000 Pulse pro Sekunde verstärkt. Nach dem vierten Durchgang erfolgt eine Einzelpulsselektion durch eine Pokelszelle. Der selektierte Puls

durchläuft den Verstärker noch weitere fünf Mal. Abschließend findet in einem Prismenkompressor eine zeitliche Komprimierung des Pulses statt. Als Ausgangspuls liefert das FEMTOPOWER-System Pulse mit einer Repetitionsrate von 1–3 kHz, bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer Pulsdauer von bis zu 17 fs mit DAZZLER.

Die Pulse werden hinter dem Kompressor in einem 200 μm dicken BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, Beta Barium Borat) Kristall frequenzverdoppelt und anschließend an einem Strahlteiler aufgespalten. Ein Teil des Lichts wird über eine programmierbare Verschiebestrecke geführt. Danach werden beide Teile wieder zusammengebracht und in die Kammer auf die Probe fokussiert. Der Strahldurchmesser auf der Probe konnte zwischen 0,3–2 mm variiert werden. Im optischen Aufbau stehen außerdem zwei Photodioden und eine Kamera. Eine Photodiode mißt die Intensität des Lichts vor der Probe, die zweite dahinter. Dadurch ist es möglich, Schwankungen während einer Messung in der Puls-zu-Puls-Intensität festzustellen und das in der Auswertung zu berücksichtigen. Mit Hilfe der Kamera kann der exakte Strahldurchmesser auf der Probe vermessen werden. Eine schnell rotierende Schlitzscheibe, auch Chopper genannt, der Firma HMS taktet die 1 kHz Repetitionsrate auf 500 Hz herunter. Direkt vor der Kammer befindet sich eine Blende oder auch Shutter der Firma Uniblitz, die aus den 500 Laserschüssen pro Sekunde zeitlich wohl definierte Einzelschüsse macht.

3.3 Computer

Die zentrale Steuereinheit im Experiment ist ein normaler PC. In diesem befinden sich zwei PCI-Karten von National Instruments: eine Counter-Karte (NI-PCI-6602) und eine A/D-Karte (PCI-MIO-16E-4), über die sämtliche relevanten Apparaturen wie Schrittmotoren, Chopper, Shutter, Photodioden, Verschiebestrecke... angesteuert und ausgelesen werden. Die dazugehörige Software wurde in LabView geschrieben. Als sogenannten Mastertrigger, der Zeitnullpunkt, wurde in den ersten Experimenten das Triggersignal des Coronas benutzt. Es stellte sich jedoch heraus, daß der

zeitliche Jitter zu hoch ist. Daraufhin wurde das 80 MHz-Signal vom Oszillator genommen und elektronisch heruntergetaktet.