

5 Experimentelle Grundlagen

5.1 Der UHV-Rezipient

Die nachfolgenden Messungen wurden in einem Edelstahlrezipienten im Ultrahochvakuum bei einem Basisdruck von 2×10^{-10} mbar durchgeführt. Den schematischen Aufbau des UHV-Systems mit den wichtigsten apparativen Bestandteilen zeigt Abb. 5.1. Dieses UHV-System wurde von M. Parschau [PAR96] speziell für RTM-Untersuchungen in Kombination mit anderen Standard-Analysetechniken konzipiert.

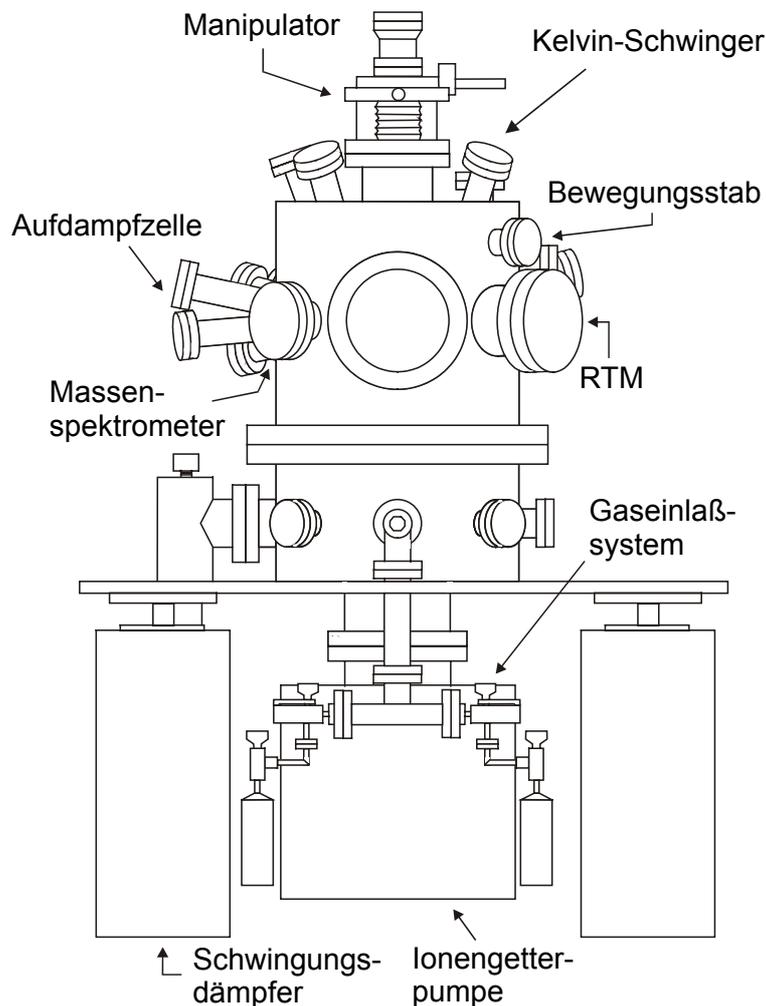


Abb. 5.1: Schematische Ansicht der RTM-UHV-Kammer

Der Edelstahlrezipient der Firma Vaccum Generators ist fest auf einer Aluminiumplatte verschraubt, die zur Vermeidung von Schwingungen während der RTM-Untersuchungen auf drei Hochleistungs-Schwingungsdämpfern (Newport – 2000 series) gelagert ist.

Das Pumpensystem, bestehend aus einer Ionengetterpumpe des Typs StarCell der Firma Varian mit einer Saugleistung von 400 l/s, einer Turbomolekularpumpe (TPU 240) der Firma Balzers mit einer Saugleistung von 240 l/s und einer Drehschieberpumpe der Firma Edwards, ist im unteren Teil des Rezipienten angebracht. Die Drehschieberpumpe dient einerseits als Vorpumpe der Turbomolekularpumpe, zum anderen wird das Manipulatorsystem von ihr differentiell gepumpt. Über ein Eckventil können die Turbomolekularpumpe und die Drehschieberpumpe während der RTM-Untersuchungen vom UHV-System zur Vibrationsverminderung ausgekoppelt und abgeschaltet werden.

Der mit diesem Pumpensystem erreichbare Enddruck beträgt 2×10^{-10} mbar. Die Überprüfung des erreichten Druckes erfolgte mittels eines Ionisationsmanometers (IGC 21) der Firma Vacuum Generators.

Die Probe ist am Manipulator, der sich auf dem axialen Flansch im Oberteil des UHV-Systems befindet, achsfern gehalten. Mit Hilfe des Manipulators lässt sich die Probe vor alle Komponenten des UHV-Systems bewegen. Der Manipulator verfügt zusätzlich über Vorrichtungen zum Heizen bzw. Kühlen der Probe und zur Temperaturmessung mittels eines Thermoelements, das direkt am Kristall angeschweißt ist. Je nach durchzuführender Messmethode wurde ein Manipulatorstab mit (CO-Untersuchungen) bzw. ohne (RTM) differentielle Pumpmöglichkeit verwendet.

Direkt neben dem Manipulatorstab befindet sich der Kelvin-Schwinger. Die Referenzelektrode des Schwingers besteht aus oxidiertem Tantal, das erfahrungsgemäß inert gegenüber Gasadsorption ist.

In der unteren Flanschebene ist das Gaseinlass-System installiert, bei dem der Gasrechen über ein Eckventil mit dem Rezipienten verbunden ist. Leak-Ventile erlauben die Dosierung der für die Probenpräparation notwendigen Gase (O_2 , H_2), sowie CO für die Titrationsversuche. Alle Gase besitzen einen sehr hohen Reinheitsgrad von $\geq 99,998$ %.

In der oberen Flanschebene ist eine Vier-Gitter-LEED-Optik mit Elektronenkanone montiert, die gleichzeitig als Gegenfeldanalysator zur Aufnahme von Auger-Spektren dient, ein UHV-RTM der Firma Danish Micro Engineering A/S (Rasterscope 3000), die Aufdampfquellen sowie das Massenspektrometer. Die Anordnung dieser Komponenten ist Abbildung 5.2 zu entnehmen.

Oberhalb des UHV-RTM befindet sich der Bewegungsstab (Huntington), mit dessen Hilfe die Probe zwischen RTM und Manipulator transferiert werden kann.

Für Untersuchungen der Thermodesorptionsspektroskopie ist es erforderlich, den Aufbau der UHV-Kammer zu erweitern. Dazu wird die Probe dicht vor eine kleine Öffnung eines spitz zulaufenden Edelstahlrohres mit einem Durchmesser von 0.5 mm (Tüte) positioniert. Dieses wurde über einen Flansch nach außen verlängert und enthält das differentiell gepumpte Quadrupolmassenspektrometer (QMS der Firma Balzers). Eine weitere Abbildung (Abb. 5.2) zeigt die schematische Aufsicht auf die obere Flanschebene mit der Erweiterung für TD-Untersuchungen.

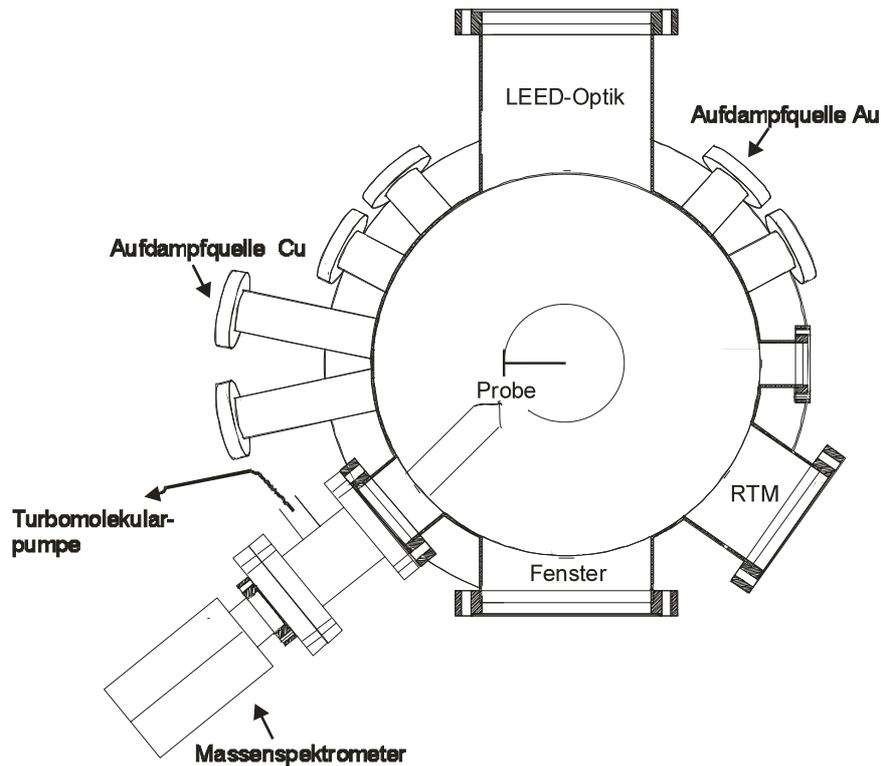


Abb. 5.2: Aufsicht auf die obere Flanschebene mit Erweiterung für TD-Messungen

5.1.1 Probenaufbau und Temperaturmessung

Zur Durchführung der RTM-Untersuchungen war es erforderlich, dass die Probe im UHV transportierbar war. Der eigentliche Probenträger war ein 0.8 mm starkes Tantalblech mit einer ca. 8 mm weiten Bohrung, in die der Kristall eingesetzt und mit Tantaldrähten festgeschweißt wurde. Der Probenträger selbst steckte in einer U-förmigen Halterung aus Tantal, die fest mit dem Manipulator verbunden war. An dieser Halterung befanden sich die Vorrichtungen zum Heizen sowie die Zuleitungen des Thermoelements. Je nachdem, ob RTM oder andere Untersuchungen, bei denen kein Proben transfer erfolgte, durchgeführt werden sollten, wurde das Thermoelement an der Probenhalterung oder direkt am Kristall befestigt. Mit einem Bewegungsstab konnte die Probe im Probenträger zum RTM transferiert werden. Im Manipulatorkopf befand sich dicht unter der Probe die Wendel zum Heizen. Die für die Präparation und Experimente erforderliche Probentemperatur wurde mit einer Elektronenstoßheizung erreicht. Mit dieser lassen sich Temperaturen bis zu 2400 °C erzielen. Da bei dem oben beschriebenen Probenaufbau keine direkte Heizung möglich war, wurde speziell für die Titrationsexperimente der Aufbau leicht modifiziert. Die U-förmige Halterung aus Tantal wurde durch zwei Molybdänstangen ersetzt, mit denen die Probe über Tantaldrähte fest verbunden war.

Die Bestimmung der aktuellen Kristalltemperatur erfolgte im gesamten Temperaturbereich von 100 bis 2300 K mit Hilfe eines W/Re-Thermoelementes der Zusammensetzung 97% Re /

3% W // 75% Re / 25% W. Dieses wurde, wie schon erwähnt, durch eine Kontaktstelle seitlich am Kristall bzw. im Falle der RTM-Messungen am Probenhalter angebracht. Die andere Kontaktstelle befand sich als Referenz im Eisbad. Die gemessene Thermospannung wurde mittels der herkömmlichen Thermoelementtabelle bzw. im Tieftemperaturbereich nach Sandstrom et al. [SAN77] in Kelvin umgerechnet. Zur Überprüfung der Temperatur im Tieftemperaturbereich wurde noch ein zweites Thermoelement NiCrNi am Probenhalter angebracht, welches an der maximal erreichbaren Mindesttemperatur annähernd im thermischen Gleichgewicht mit dem Kristall war.

5.1.2 Die Kühlung der Probe

Insbesondere für die Titrationsexperimente war es notwendig, bei möglichst tiefen Temperaturen zu arbeiten. Dazu wurde die Probe gekühlt, indem der differentiell gepumpte Manipulatorstab mit flüssigem Stickstoff gefüllt wurde. Über einen Saphirblock zwischen Manipulatorkopf und Probenhalter bestand bei gleichzeitiger elektrischer Isolierung thermischer Kontakt zum Manipulatorstab. Auf diese Weise konnten Probentemperaturen von bis zu 100 K erreicht werden.

5.1.3 Die Aufdampfquellen

5.1.3.1 Die Kupfer-Quelle

Die Kupferquelle bestand aus einer mit Wolframdraht umwickelten Keramik, in der sich das Kupfer befand. Eine Blende, die direkt vor der Keramik positioniert war, begrenzte den Emissionsstrom und fokussierte ihn auf den Kristall. Die Wolframwendel wurde direkt mit einem Strom-Spannungs-Regelgerät (Systron) geheizt. Bei konstanter Stromstärke wurde die Spannung auf einen bestimmten Wert eingestellt. Die Experimente zur Metalladsorption zeigten eine lineare Aufdampfrate und über Wochen eine gute Reproduzierbarkeit bei den eingestellten Parametern.

5.1.3.2 Die Gold-Quelle

Für die Verdampfung von Gold wurde ein UHV-Verdampfer des Typs EFM 3 der Firma Omicron benutzt. Das Wirkungsprinzip ist das gleiche wie das der Elektronenstoßheizung. Zwischen einer Glühkathode und dem Aufdampfmaterial liegt eine Hochspannung bis 1 kV an. Die durch Glühemission herausgelösten Elektronen werden auf das Aufdampfmaterial beschleunigt, so dass dieses erwärmt wird. Mittels eines Ionenkollektors, der sich am Austrittsspalt befindet, lässt sich bei gegebenem Emissionsstrom des Filaments und gegebener Hochspannung der Ionenstrom bestimmen, welcher dem Teilchenfluss des Aufdampfmaterials direkt proportional ist. Wie die Experimente zeigen, lässt sich mit dieser Regelung eine konstante und reproduzierbare Aufdampfrate erreichen. Wahlweise kann man

aus einem Tiegel bzw. bei hochschmelzendem Aufdampfmaterial direkt vom Draht verdampfen. Bei den nachfolgenden Experimenten wurde das Gold aus einem Molybdän-Tiegel verdampft. Die Aufdampfzelle wird umschlossen von einem wassergekühlten Kupferzylinder. Dadurch wird ein störender Druckanstieg während des Aufdampfens verhindert, was besonders bei Gasadsorptionsexperimenten vorteilhaft ist.

Beide Quellen wurden mit ultrareinen Materialien mit einem Reinheitsgrad von 99,99 % bestückt. Die Aufdampfzeiten betragen zwischen 5 und 6 min pro Monolage.

5.2 Der Rhenium-Kristall

Für die folgenden Untersuchungen wurden drei verschiedene Rhenium(0001)-Einkristalle (Probe 1 und 2 - \varnothing 8 x 2 mm, Probe 3 - \varnothing 8 x 1 mm) mit einer Reinheit von 99,999% verwendet. Die Kristalle wurden mit einer maximalen Fehlorientierung von $0,4^\circ$ entlang der (0001)-Oberfläche durch Funkenerosion geschnitten und mittels Diamantschleifpaste poliert. Aussagen der Herstellungsfirmer zu Folge sollten alle drei Kristalle eine mittlere Stufenbreite von ca. 400 - 800 Å aufweisen. Dies konnte jedoch bei zweien dieser Kristalle in eigenen rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen RTM-Aufnahmen der Kristalle 1 und 3 mit unterschiedlicher Auflösung.

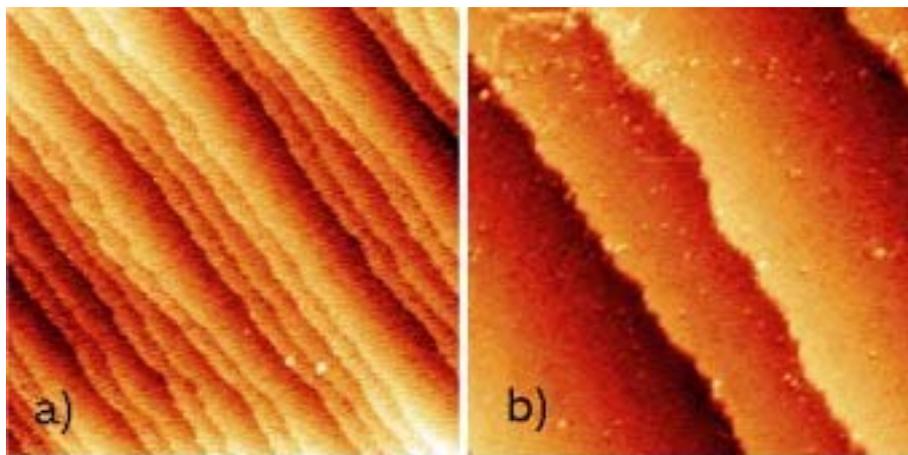


Abb. 5.3: RTM-Aufnahmen des reinen Re(0001)-Kristalls mit mittlerer Stufenbreite

a) $1261 \text{ \AA} \times 1192 \text{ \AA}$, $I = 0,30 \text{ nA}$, $U = 42 \text{ mV}$

b) $530 \text{ \AA} \times 530 \text{ \AA}$, $I = 0,21 \text{ nA}$, $U = 6 \text{ mV}$

Wie die RTM-Aufnahmen zeigen, weisen beide Kristalle eine erhebliche Anzahl von Stufen auf. Die Terrassenbreite des Kristalls mittlerer Stufenbreite (Abb. 5.3) beträgt etwa 50 – 300 Å, es befinden sich also etwa 20 bis 100 Atome zwischen zwei Stufen. Die Stufen sind monoatomar. Die Kanten der einzelnen Stufen sind leicht ausgefranst, woraus eine vergleichsweise große Anzahl von hochkoordinierten Kinkenplätzen resultiert. LEED-Aufnahmen (Abb. 3.2) zeigen jedoch ein scharfes hexagonales Gitter. Die Oberfläche des sehr stark gestuften Kristalls (Abb. 5.4) kann kaum noch mit “(0001)” bezeichnet werden. Sie

weist nur eine Stufenbreite von maximal 20 Å auf, d.h. im günstigsten Fall ist eine Stufe ca. 7 Substratome breit. Zwischen diesen Stufen befinden sich tiefe Furchen, die mehr als eine Atomlage betragen.

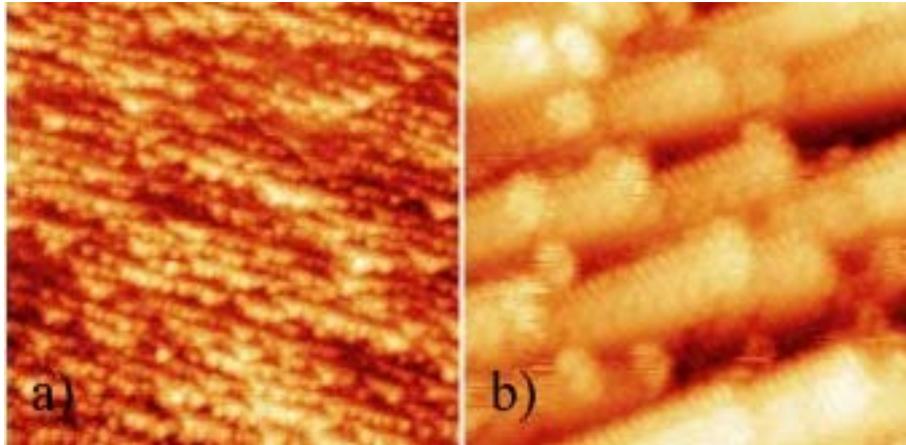


Abb. 5.4: RTM-Aufnahmen des reinen Re(0001)-Kristalls mit sehr kleiner Stufenbreite
 a) 372,7 Å x 372,7 Å; I = 0,34 nA; U = 1 mV
 b) 87,7 Å x 87,7 Å; I = 0,52 nA; U = 1 mV

Thermodynamische Untersuchungen von Edelmetallen an diesem stark gestuften Kristall [WAG02] zeigen ein abweichendes Adsorptionsverhalten im Vergleich zur Adsorption auf einer sehr gut orientierten Oberfläche mit Stufenbreiten bis zu 10000 Å. Dieses Verhalten ist auf die große Anzahl der Stufen bzw. Kantenplätze zurückzuführen, die mit zunehmender Stufung der Oberfläche für den Prozess der Keimbildung bzw. des Kristallwachstums immer mehr Gewicht bekommen. So ist die Ausbildung von sehr großen, frei auf den Terrassen befindlichen Inseln gehemmt. LEED- Aufnahmen zufolge ist diese gestufte Kristalloberfläche stark fehlorientiert. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde dieser Kristall für die weiteren Untersuchungen nicht mehr verwendet. Wie schon erwähnt ist der Kristall während der Probenpräparation Temperaturen bis 2000 °C ausgesetzt. Da der stark gestufte Kristall im Vergleich zu den anderen verwendeten Kristallen recht dünn war, sind die Gitterstörungen vermutlich auf temperaturbedingte Spannungen im Kristall zurückzuführen.

5.2.1 Probenpräparation

Die Verunreinigungen der Kristalloberfläche bestanden vorwiegend aus Kohlenstoff, Wasser und Sauerstoff, welche, wie aus LEED- und Auger-Messungen hervorging, mit nachstehend beschriebener Präparationsmethode sehr gut entfernt werden konnten.

Zur Kristallreinigung wird nach kurzem Erhitzen auf ca. 2200 K zunächst der Kohlenstoff zweimal durch Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{\text{Sauerstoff}} = 1 \times 10^{-7}$ mbar) bei 1800 °C oxidiert. Danach wurde die Probe jeweils erneut schnell auf ca. 2200 K geheizt. Anschließend wurde, um überschüssigen Sauerstoff zu entfernen, 10 min Wasserstoff mit einem Druck von 1×10^{-7} mbar in die Kammer geleitet. Zum Schluss wurde die Probe noch zwei weitere Male

kurzzeitig auf 2200 K erhitzt. Zur Verhinderung einer möglichen Readsorption wurde nach jedem Gaseinlass bzw. Hochheizen der Probe das Erreichen des normalen Kammerdrucks abgewartet. Diese Prozedur wurde am neu eingebauten Kristall über längere Zeit mehrmals täglich durchgeführt, später genügte täglich eine einmalige Durchführung dieser Präparationsmethode. Für die Titrationsexperimente mit Kohlenmonoxid wurde auf die Dosierung mit Wasserstoff verzichtet, da dieser schlecht abgepumpt wird und so Verunreinigungen durch Wasserstoff möglichst gering gehalten wurden.

Das Beugungsbild der präparierten Probe (Abbildung 3.2) zeigt sehr scharfe Grundgitterreflexe auf einem schwachen Untergrund, was auf eine chemisch reine und kristallographisch gut geordnete Oberfläche hinweist. Im AES-Spektrum der so präparierten Oberfläche sind keine Verunreinigungen erkennbar.

5.3 Aufnahme und Bearbeitung der Daten

Zur Aufnahme der TD-Spektren wurde die Thermospannung mit einem W/Re Thermoelement (97% Re / 3% W // 75% Re / 25% W), welches direkt am Kristall angebracht war, gemessen und im Herzregler, einem Spannungsregler (PID-Regler), verstärkt. Das verstärkte Spannungssignal wurde im Massenspektrometer eingelesen und über eine zuvor aufgenommene Eichkurve in die gemessene Thermospannung umgerechnet. Diese wurde anschließend zusammen mit dem Massenspektrometersignal als Computerfile ausgegeben. Die Thermospannung wurde mittels eines speziellen Computerprogramms in Kelvin umgerechnet und das gesamte Signal leicht geglättet.

Zur Bestimmung der Integralintensitäten wurden die Rohspektren verwendet.

Die Messungen zur Austrittsarbeitsänderung erfolgten mit einem X-Y-Schreiber. Für die Desorptionsmessungen wurden die Anfangs- und Endwerte der Thermospannung am Herzregler abgelesen. Ist die Heizrate linear, lässt sich mittels des Dreisatzes die Thermospannung über den gesamten Bereich bestimmen. Das erhaltene Spektrum wurde in den Computer eingelesen und digitalisiert. Anschließend wurde die gemessene Thermospannung in Kelvin umgerechnet. Gegebenfalls wurde der gemessene Untergrund abgezogen.