

# Kapitel 3

## Das Experiment

Die Messungen dieser Arbeit wurden an einem Ultrahochvakuum-System (UHV-System) durchgeführt. Die Adsorbatmuster auf der Oberfläche der Pt(110)-Probe wurden mit dem EMSI (*Ellipsomicroscope for Surface Imaging*) [103] abgebildet und mit Hilfe eines fokussierten Lasers beeinflusst, der über zwei computergesteuerte Spiegel frei auf der Probe positioniert werden konnte. In diesem Kapitel werden diese drei Teile des Experiments beschrieben.

### 3.1 Das Vakuumsystem

Das UHV-System ist in der Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die Anlage besteht aus zwei Vakuumkammern, der Präparations- und der Reaktionskammer, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt werden können. Die Präparationskammer wird durch eine Ionengetter-, eine Titansublimations- und eine Turbomolekularpumpe gepumpt. Die Reaktionskammer wird nur durch eine Turbomolekularpumpe gepumpt.

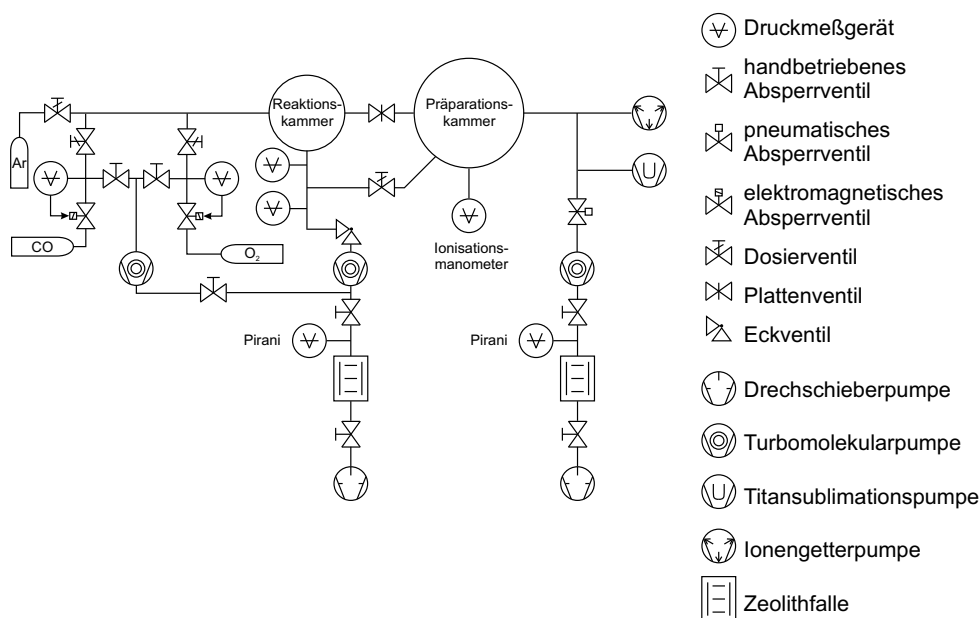
An die Präparationskammer sind eine Sputterkanone, ein LEED-Instrument, ein Ionisationsmanometer und zwei Massenspektrometer angeschlossen. An der Reaktionskammer befinden sich zwei Baratronen mit einem Meßbereich von  $1 \times 10^{-4}$  mbar bis 10 mbar sowie 0,1 mbar bis 1000 mbar. Des weiteren ist die Reaktionskammer mit mehreren Anschlußflanschen für Fenster ausgestattet. Zwei davon sind mit spannungsarmen Fenstern für das EMSI versehen. An einen dritten Flansch wird je nach Bedarf entweder ein IR-durchlässiges, ein weiteres spannungsarmes oder ein normales Fenster angebracht.

Bei normalen Reaktionsdrücken (ca.  $4 \times 10^{-4}$  mbar) wird das Plattenventil zwischen Reaktionskammer und Präparationskammer nicht geschlossen.

Nur bei Experimenten bei höheren Drücken wird von der Möglichkeit, beide Kammern zu trennen, Gebrauch gemacht. Im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente war dies aber nicht nötig.

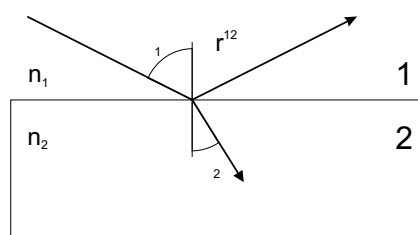
Die Gaszufuhr der beiden Gase CO und O<sub>2</sub> wird mit zwei Leckventilen getrennt geregelt. Zwei Gasdruckregler sorgen für einen konstanten CO- und O<sub>2</sub>-Druck im Gaseinlaßsystem, welches von einer dritten Turbomolekularpumpe gepumpt wird.

Die Probe ist an einem Manipulator befestigt, mit dessen Hilfe man sowohl den Transport der Probe zwischen Reaktions- und Präparationskammer als auch eine genaue Positionierung der Probe innerhalb beider Kammern bewerkstelligen kann.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Vakuumanlage ohne das differentiell gepumpte Massenspektrometer.

Um auch die Messungen aus Kapitel 10 durchführen zu können, wurde die Anlage etwas umgebaut, um ein differentiell gepumptes Massenspektrometer zur Verfügung zu haben, welches zum einen das Messen der Ausbeute von CO<sub>2</sub> während der Musterbildung bei Drücken in der Reaktionskammer von ca.  $4 \times 10^{-4}$  mbar erlaubt und zum anderen möglichst spezifisch die CO<sub>2</sub>-Moleküle nachweist, die in dem Bereich der Probe gebildet werden, welcher mit dem EMSI abgebildet wird (siehe auch Abbildung 3.7). Dazu wurde ein konusförmiges Metallstück, welches an der Spitze eine Öffnung mit einem Durchmesser von 4 mm hat, in den Flansch eingepaßt, der direkt vor der



**Abbildung 3.2:** Reflexion und Transmission an einer einzelnen Grenzfläche.

Probe positioniert ist. Am hinteren Ende des Metallstücks wurde wieder ein Fenster aufgeflanscht. An den Bereich vor dem Fenster wurde ein Massenspektrometer angeschlossen, welches mit Hilfe eines dünnen Rohres (nicht im Bild) differentiell gepumpt wurde. Dazu wurde die Turbomolekularpumpe verwandt, die vorher die Reaktionskammer pumpte. Eine Trennung der beiden Kammern unter Reaktionsbedingungen war also nach dem Umbau nicht mehr möglich.

## 3.2 Ellipsomicroscopy for Surface Imaging (EMSI)

Zur Abbildung der Adsorbatmuster auf der Oberfläche des Pt(110)-Einkristalls standen prinzipiell zwei optische Methoden zur Verfügung, zum einen die *Reflection Anisotropy Microscopy* (RAM) und zum anderen EMSI [104, 105]. Beiden ist gemeinsam, daß sie im Gegensatz zu anderen Methoden wie z.B. Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM) [106] bei hohen Drücken arbeiten können. Während EMSI hauptsächlich adsorbatsensitiv ist, ist RAM auch – zumindest in bestimmten Parameterbereichen – struktursensitiv [107]. EMSI hat gegenüber RAM für diese Arbeit den Vorteil, daß der Bereich direkt vor der Probe zugänglich bleibt und somit für die Optik benutzt werden konnte, die den Laser fokussierte, der zum lokalen Erwärmen der Probe benutzt wurde. Daher wurde in dieser Arbeit RAM nicht angewandt.

Das EMSI stellt eine Anwendung der Ellipsometrie dar, welche nicht primär die ellipsometrischen Größen  $\Psi$  und  $\Delta$  bestimmt, sondern die Tatsache ausnutzt, daß diese verschieden sind für die Bedeckung der Oberfläche mit verschiedenen Adsorbaten, um einen bildgebenden Kontrast zu erzeugen.

### 3.2.1 Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie im allgemeinen wird die Änderung der Polarisation von Licht, welches an einer Oberfläche reflektiert wird, gemessen. Für die Darstellung genügt es, ausschließlich den elektrischen Vektor  $\vec{E}^i$  des einfallenden Lichtes zu betrachten, welches unter dem Winkel  $\theta_1$  zur Flächennormalen auf die Grenzfläche trifft (siehe Abbildung 3.2).  $\vec{E}^i$  teilt sich wiederum auf in einen Anteil parallel ( $\vec{E}_p^i$ ) und einen Anteil senkrecht ( $\vec{E}_s^i$ ) zur Einfallsebene. Für die reflektierten Amplituden dieser beiden Anteile ( $E_p^r$  und  $E_s^r$ ) gelten die Fresnel-Formeln, in denen  $\theta_2$  der Winkel des transmittierten Lichtes zur Flächennormalen ist:

$$E_p^r = r_p E_p^i \quad \text{mit} \quad (3.1)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad \text{und} \quad (3.2)$$

$$E_s^r = r_s E_s^i \quad \text{mit} \quad (3.3)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}. \quad (3.4)$$

Die Größen  $n_1$  und  $n_2$  sind die im allgemeinen komplexen Brechungsindizes der beiden Medien 1 und 2, welche über das Snelliussche Brechungsgesetz mit dem Einfallswinkel  $\theta_1$  und dem Transmissionswinkel  $\theta_2$  verbunden sind:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2. \quad (3.5)$$

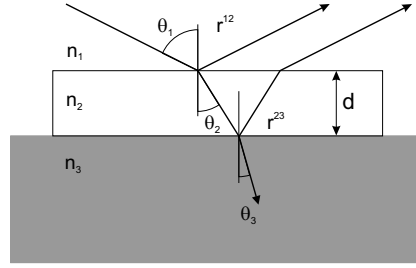
Da die Intensität einer Lichtwelle durch das Quadrat ihrer Amplitude gegeben ist, berechnet sich das Reflexionsvermögen  $\mathbf{R}$  aus dem Verhältnis der Quadrate der beiden Amplituden [108]:

$$\mathbf{R}_{p,s} = \frac{I_{p,s}^r}{I_{p,s}^i} = \frac{|E_{p,s}^r|^2}{|E_{p,s}^i|^2} = |r_{p,s}|^2. \quad (3.6)$$

#### Reflexion an zwei Grenzflächen

Oft ist allerdings die Annahme, daß man es nur mit einer Grenzschicht zu tun hat, zu einfach. Es existieren oft dünne Filme auf der zu untersuchenden Grenzschicht (siehe Abbildung 3.3). Innerhalb dieser Arbeit stellt eine Adsorbatschicht einen solchen dünnen Film dar. In diesem Fall werden die Gleichungen etwas komplizierter:

$$r_p = \frac{r_p^{12} + r_p^{23} \exp(-i2\beta)}{1 + r_p^{12} r_p^{23} \exp(-i2\beta)}, \quad (3.7)$$



**Abbildung 3.3:** Reflexion und Transmission an zwei Grenzflächen.

$$r_s = \frac{r_s^{12} + r_s^{23} \exp(-i2\beta)}{1 + r_s^{12} r_s^{23} \exp(-i2\beta)}, \quad (3.8)$$

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_2 \cos \theta_2, \quad (3.9)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist und  $r_{p,s}^{ij}$  der entsprechende Reflexionskoeffizient für die Grenzfläche zwischen Medium  $i$  und  $j$ . Das Reflexionsvermögen des Gesamtsystems berechnet sich analog zu Gleichung (3.6).

### Die ellipsometrischen Größen $\Psi$ und $\Delta$

In der Ellipsometrie werden nun die beiden Größen  $\Psi$  und  $\Delta$  gemessen, aus denen man die Brechungsindizes der beteiligten Medien berechnen kann. Diese stimmen natürlich nur, wenn das angenommene Schichtenmodell korrekt ist [109]. Man definiert die komplexe Größe  $\rho$ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}. \quad (3.10)$$

Die fundamentale Gleichung der Ellipsometrie ist dann:

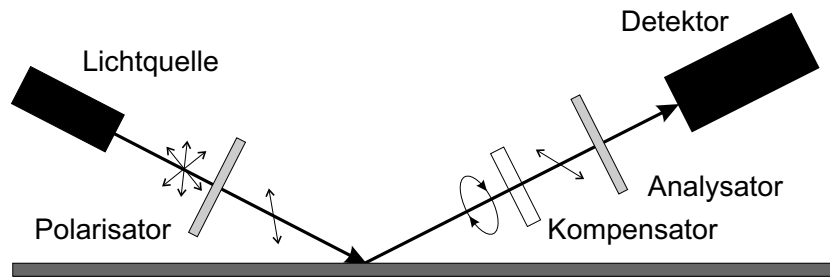
$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{oder} \quad \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}. \quad (3.11)$$

Man erkennt sofort, daß

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.12)$$

ist. Benennt man die Phasendifferenz zwischen  $\vec{E}_p^i$  und  $\vec{E}_s^i$  mit  $\delta_1$  und die zwischen  $\vec{E}_p^r$  und  $\vec{E}_s^r$  mit  $\delta_2$ , so erhält man für  $\Delta$  den Zusammenhang

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2. \quad (3.13)$$



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Nullellipsometers in der PSCA-Konfiguration.

Also gibt  $\Delta$  die Veränderung der Phasendifferenz zwischen der parallelen und senkrechten Komponente des einfallenden Lichtes an, die durch die Reflexion verursacht wird.

### Die Messung der Größen $\Psi$ und $\Delta$ – Das Nullellipsometer

Der konzeptionelle Aufbau eines Nullellipsometers ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Unpolarisiertes monochromatisches Licht wird durch einen Polarisator linear polarisiert. Nach der Reflexion an der Probenoberfläche ist es im allgemeinen elliptisch polarisiert. Mit einem  $\lambda/4$ -Plättchen wird wiederum linear polarisiertes Licht erzeugt. Mit dem zweiten Polarisator wird dann die Richtung der Polarisation gemessen, in dem die Intensität, die im Detektor gemessen wird, minimiert wird. Dieser Aufbau wird auch PSCA-Konfiguration genannt (Polarizer-Sample-Compensator-Analyser).

In der Praxis wird jedoch meist das  $\lambda/4$ -Plättchen vor der Probe eingesetzt (PCSA-Konfiguration) und auf einen festen Winkel eingestellt ( $45^\circ$ ). Der Polarisator und der Analysator werden dann so lange gedreht, bis wieder die minimale Intensität (Null) gefunden wird. Natürlich gibt es immer noch mehrere Kombinationen, für die das Instrument „genullt“ ist. Wenn man aber Redundanzen (Winkel, die sich um  $180^\circ$  voneinander unterscheiden) behebt und die Winkelbereiche des Polarisators ( $P$ ) und des Analysators ( $A$ ) einschränkt, kann man die verschiedenen Kombinationen auf zwei Zonen einengen:

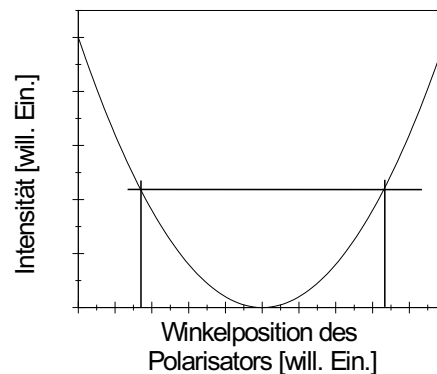
$$\begin{aligned} \text{Zone 1:} & \quad -45^\circ < P_1 < 135^\circ, & \quad 0^\circ < A_1 < 90^\circ, \\ \text{Zone 2:} & \quad -135^\circ < P_2 < 45^\circ, & \quad -90^\circ < A_2 < 0^\circ. \end{aligned}$$

Die Beziehung zwischen  $\Delta$  und  $\Psi$  zu den gemessenen Winkeln  $P$  und  $A$  dieser beiden Zonen ist gegeben durch [109]:

$$\begin{aligned} \text{Zone 1: } \Delta_1 &= 270^\circ - 2P_1 \quad \text{und} \quad \Psi_1 = A_1, \\ \text{Zone 2: } \Delta_2 &= 90^\circ - 2P_2 \quad \text{und} \quad \Psi_2 = -A_2. \end{aligned}$$

Falls die Kompensation der Phasenverschiebung durch das  $\lambda/4$ -Plättchen perfekt ist, kann man beide Zonen gleich gut benutzen, um die Werte von  $\Psi$  und  $\Delta$  zu bestimmen. Ist dies nicht der Fall, so hat man die Möglichkeit, die Werte in beiden Zonen zu ermitteln und dann den Mittelwert zu bilden.

Nahe der Nullstellung läßt sich die Funktion der detektierten Intensität in Abhängigkeit von der Polarisatorstellung  $P$  durch eine quadratische Funktion annähern. Da zum einen die Änderung der Intensität nahe der Nullstellung klein wird und zum anderen durch Rauschen weitere Störungen das Meßergebnis verfälschen können, wird die Nullstellung oft dadurch ermittelt, daß man zwei benachbarte Positionen gleicher Intensität aufzeichnet und dann den Mittelwert bildet (siehe Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5:** Die Nullposition kann akkurater bestimmt werden, wenn man die Winkel auf beiden Seiten der Null bestimmt, welche die gleiche Intensität aufweisen. Die Nullposition ergibt sich aus dem Mittelwert der beiden bestimmten Winkel.

### 3.2.2 Das EMSI – abbildende Ellipsometrie

Das EMSI beruht auf dem Nullellipsometer in der PCSA-Konfiguration [104]. Zusätzlich zu den beim Nullellipsometer vorhandenen Komponenten kommt noch eine Linse hinzu, die die Oberfläche der Probe auf die CCD-Kamera, die als Detektor fungiert, abbildet (siehe Abbildungen 3.6 und 3.7). Dadurch wird quasi jeder Punkt der abgebildeten Oberfläche gleichzeitig vermessen. Da die

Teile der Oberfläche, die hauptsächlich mit CO bedeckt sind, andere Einstellungen der Komponenten zum „Nullen“ des Instruments erfordern als die Teile, die hauptsächlich sauerstoffbedeckt sind, ergeben sich im aufgenommenen Bild. Wird z.B. das Instrument so eingestellt, daß es für sauerstoffbedeckte Flächen minimale Intensität aufweist, so werden diese im Bild dunkel und CO-bedeckte Flächen hell erscheinen. Definiert man eine Kontrastfunktion  $K$  als Beziehung zwischen den Intensitäten zweier Bereiche  $I_a$  und  $I_b$ ,

$$K = \frac{I_b - I_a}{I_b + I_a}, \quad (3.14)$$

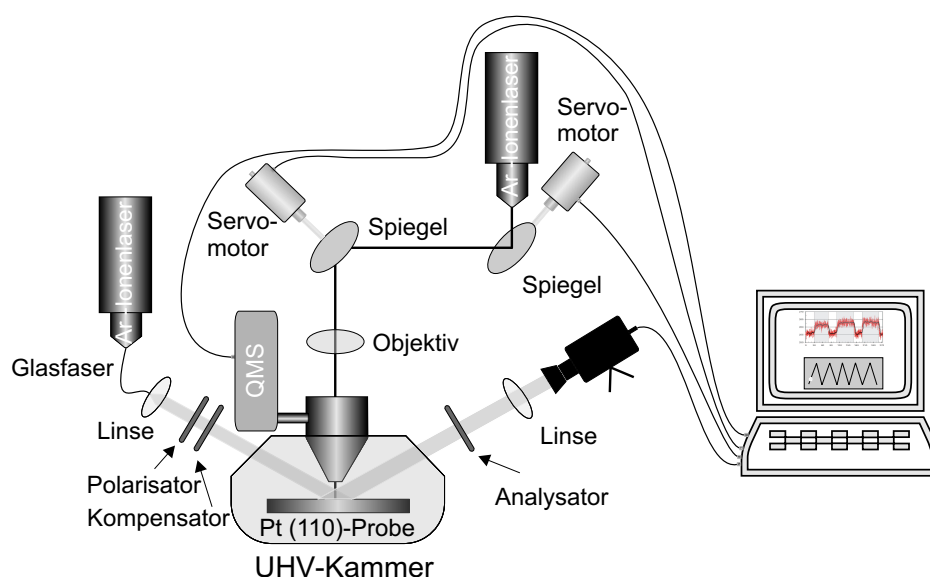
so stehen positive Werte von  $K$  dafür, daß  $I_b$  als hell abgebildet wird. Bei negativen Werten von  $K$  ist dementsprechend  $I_a$  der hellere Bereich.

Normalerweise würde  $|K|$  maximal werden, wenn eine der beiden Intensitäten verschwindet. Da aber die optischen Komponenten mit Fehlern behaftet sind, ist das im allgemeinen nicht der Fall. Das „reale“ Verhalten der optischen Komponenten wurde in mehreren Arbeiten diskutiert [110–113]. Ein vereinfachter Ansatz ist in der Doktorarbeit von Jan Heumann [103] nachlesbar, welcher hier nicht wiederholt werden soll. Es genügt, die wesentlichen Ergebnisse seiner Rechnung hier noch einmal zu präsentieren: Die Kontrastfunktion wird extremal für eine Stellung des Kompensators von  $-45^\circ$  bzw.  $45^\circ$  ermittelt, wobei die folgenden Werte für die Stellung des Polarisators ( $P$ ) und Analysators ( $A$ ) für eine Kompensatorstellung von  $-45^\circ$  gelten. Stellt man die minimale Intensität für die beiden Flächen einzeln ein, so erhält man die Werte  $P_{0,a}, A_{0,a}$  für die erste und entsprechend mit Index  $b$  für die zweite Fläche. Sei  $P' = P - (P_{0,a} + P_{0,b})/2$  und entsprechend  $A' = A - (A_{0,a} + A_{0,b})/2$ , so sind die Werte, bei denen  $K$  extremal wird,  $P' = 0, 148^\circ$  und  $A' = -0, 148^\circ$  für positiven Kontrast (CO-bedeckte Flächen erscheinen hell) und  $P' = -0, 148^\circ$  und  $A' = 0, 148^\circ$  für negativen Kontrast (sauerstoffbedeckte Flächen erscheinen heller). Der optimale Einstrahlwinkel beträgt  $77^\circ$ . Zur besseren Übersicht sind diese Werte auch noch einmal in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Einfallswinkel	Kompensator	Polarisator $P'$	Analysator $A'$
$77^\circ$	$-45^\circ$	$0, 148^\circ$	$-0, 148^\circ$

**Tabelle 3.1:** Einstellungen, um optimalen Kontrast mit dem EMSI zu erreichen. CO-bedeckte Oberflächen erscheinen unter diesen Einstellungen hell.



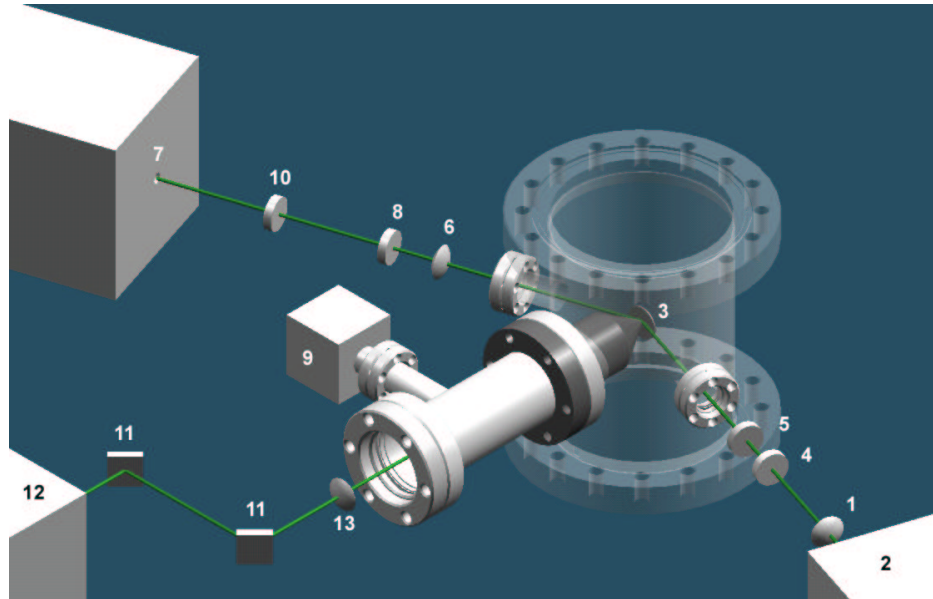


**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des Gesamtsystems. Der SHVS-Videorecorder, der die Ausgabe der CCD-Kamera aufzeichnet, fehlt.

### 3.3 Der Laser

Zur Beeinflussung der Musterbildung bei der CO-Oxidation auf Pt(110) wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ar-Ionen-Laser verwendet, welcher eine regelbare Ausgangsleistung zwischen 0,5 W und 6,5 W besitzt. Der Laserstrahl konnte durch zwei Spiegel, die vom Computer mit Hilfe des Programmes LabView gesteuert werden, innerhalb von 2 ms beliebig auf der Probe positioniert werden. Mittels eines Objektivs wurde er auf die Probe fokussiert. Näheres zur durch den Laser auf der Probe erzeugten Erwärmung wird im folgenden Kapitel besprochen.

Der optische Aufbau, welcher das EMSI und den Laserstrahlengang beinhaltet, ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Der gesamte Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.6 gezeigt. Dabei ist noch zu beachten, daß der Computer mit einer Framegrabber-Karte ausgestattet ist, so daß das aufgenommene EMSI-Bild direkt in LabView-Programmen benutzt werden konnte, um z.B. Feedback-Experimente durchzuführen. Als Standard wird in allen Experimenten die Ausgabe der CCD-Kamera mit einem SVHS-Videorecorder aufgezeichnet.



**Abbildung 3.7:** Darstellung des Strahlengangs des EMSI und des Lasers sowie des Anschlusses des differentiell gepumpten Massenspektrometers, welches hier durch einen kleinen Kasten (9) symbolisiert wird. Im Strahlengang des EMSI befinden sich eine Linse (1), die das aus dem Lichtleiter (2) tretende Laserlicht bündelt. Nachdem es einen Polarisator (4) und ein  $\lambda/4$ -Plättchen (5) passiert hat, fällt es auf den Kristall (3). Eine weitere Linse (6) bildet die Probenoberfläche auf die CCD-Kamera (7) ab. Der Analysator (8) vervollständigt das Ellipsometer in der PCSA-Konfiguration. Ein Filter (10) kann dazu benutzt werden, um das Streulicht des Ar-Ionen-Lasers (12) im Strahlengang des EMSI zu reduzieren. Über zwei computerkontrollierte Spiegel (11) wird dieser Laser (12) mit Hilfe eines Objektivs (13) auf die Probe fokussiert.