

## 4 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die experimentellen Details der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vorgestellt. Dazu wird in Abschnitt 4.1 zunächst der Aufbau der UHV-Apparatur und die Ru(001)-Einkristallpräparation diskutiert, bevor dann in Abschnitt 4.2 auf die Einzelheiten des verwendeten Lasersystems zur Erzeugung von fs-Pulsen bei 800 nm bzw. im Infrarot (IR) eingegangen wird. Anschließend wird der genaue Aufbau und die detaillierte Durchführung der Experimente dargestellt: Die Untersuchungen zur Wasserstoff-desorptionsdynamik in Abschnitt 4.3 und diejenigen zur Struktur des Adsorbatsystems Wasser/Ru(001) in Abschnitt 4.4. Abschnitt 4.5 gibt schließlich noch eine tabellarische Übersicht der zum Einsatz kommenden Geräte.

### 4.1 UHV-Apparatur und Ru(001)-Präparation

Um Experimente an atomar sauberen Adsorbatschichten auf Oberflächen durchzuführen, ist eine Ultra-Hochvakuum(UHV)-Umgebung für die Probe zwingende Voraussetzung. Dabei wird i.Allg. ein Druck  $\lesssim 1 \cdot 10^{-10}$  mbar in der Edelstahl-UHV-Kammer angestrebt. Dieser wird in den Experimenten der vorliegenden Arbeit nach dem Ausheizen der Kammer durch eine Vorpumpe, bestehend aus einer Membran-Vorpumpe und einer Turbo-Molekular-Pumpe mit Dragstufe (damit Vorvakuum von  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  mbar), und eine Hauptpumpe (Turbo-Molekular-Pumpe) realisiert<sup>1</sup>. Bei den erreichten  $\lesssim 1 \cdot 10^{-10}$  mbar sind die Restgasbestandteile dann im Wesentlichen die für derartige UHV-Kammern typischen H<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O-, CO- und CO<sub>2</sub>-Moleküle. Zur Druckmessung im UHV wird ein Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer mit einem Messbereich von knapp  $6 \cdot 10^{-11}$  bis  $10^{-4}$  mbar verwendet. Der gesamte UHV-Kammeraufbau befindet sich inkorporiert in den maßangefertigten, luftgefederten optischen Tisch des Lasersystems, um Messungen möglichst frei von störenden Vibrationseinflüssen zu ermöglichen.

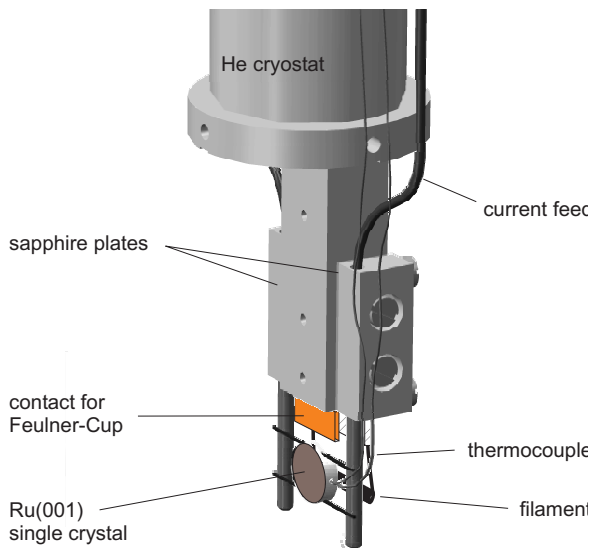
Im Folgenden werden detailliert die in den Experimenten im UHV zum Einsatz kommenden Techniken der Probenhalterung, -manipulation und -temperaturmessung (Abschnitt 4.1.1), der im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu entwickelte Massenspektrometernaufbau mit "Feulner-Cup" bei optischem Zugang (Abschnitt 4.1.3) sowie die Präparation des Ru(001)-Einkristalls (Abschnitt 4.1.2) diskutiert.

#### 4.1.1 Probenhalterung, -manipulation und -temperaturmessung

Der Ru(001)-Kristall ist, wie in Abb. 4.1 gezeigt, an einem Flüssig-Helium-Durchflusskryostaten angebracht (s. auch [Fun99]), um den für die Experimente erforderlichen Temperaturbereich von  $\sim 20$ -1530 K des Ru(001)-Kristalls zugänglich zu machen. Diese Probenhalterung erlaubt eine Temperaturregulierung des Einkristall durch die drei folgenden Methoden:

---

<sup>1</sup>Auf die UHV-Technik soll hier nicht näher eingegangen werden (s. z.B. [Lüt97] und die dortigen Referenzen).



**Abbildung 4.1:** Der Probenhalter ist oben direkt mit dem Flüssig-He-Kryostat verschraubt, wobei dessen Kaltkopf (die Anschraubfläche) temperaturstabilisiert werden kann. Er besteht aus UHV-Kupfer, wobei Saphirscheiben für eine elektrische Isolation der beiden seitlichen Kupferblöcke sorgen. In diese sind Wolfram-Steher ( $\varnothing 2$  mm) eingepasst, zwischen welchen der seitlich eingeschlitze Ru(001)-Kristall über angepunktete Tantal-Drähte ( $\varnothing 0.4$  mm) eingespannt ist.

Dieser Aufbau ist optimiert für möglichst freien optischen Zugang zur Oberfläche bei optimaler thermischer Ankopplung an den He-Kryostaten. Mit den beiden Heizmechanismen (Widerstands- und Elektronenstoß-Heizung) ist ein Temperaturbereich von  $\sim 20$ – $1530$  K für den Einkristall zugänglich (die Maximaltemperatur ist durch den Schmelzpunkt des NiCr/Ni-Thermoelements bei nur wenig höheren Temperaturen gegeben).

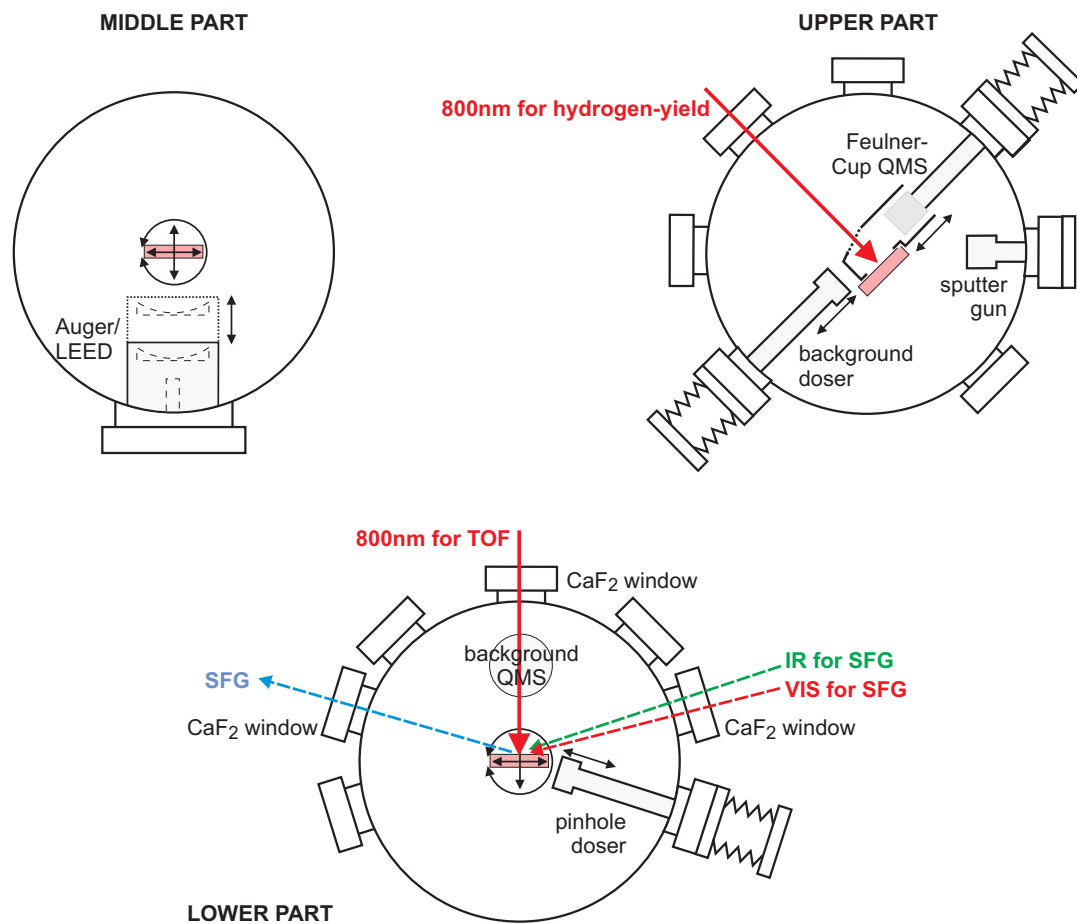
- Helium/Stickstoff-Kühlung: Der Durchfluss-Kryostat kann entweder mit Flüssig-Stickstoff oder mit Flüssig-Helium betrieben werden, wobei Stickstoff (mit 77 K) letztendlich zu einer Probentemperatur von  $\sim 85$  K führt, während mit Helium (mit 4.2 K) eine Temperatur der Probe von minimal  $\sim 20$  K erreicht werden kann. Die Temperatur an der Kontaktfläche zwischen Kryostat und eigentlichem Probenhalter kann über eine kleine, in den Kryostaten eingebaute Heizung zusätzlich noch stabilisiert werden (digital geregelt über den Lakeshore-Temperaturcontroller).
- Widerstandsheizung: Bei einem Stromfluss zwischen den beiden Kupferblöcken im Bereich von 5–30 A fällt der Großteil der Spannung an den relativ dünnen Tantaldrähten ( $\varnothing 0.4$  mm) ab, wodurch sich diese über einen Widerstandsheizungs-Mechanismus stark erhitzen und der Ru(001)-Kristall auf bis zu  $\sim 1000$  K erwärmt werden kann. Dieser Strom wird generell über den Lakeshore-Temperaturcontroller digital geregelt, sodass sich darüber bei gleichzeitiger Flüssig-He-Kühlung sehr konstante ( $< \pm 0.1$  K) beliebige Probentemperaturen zwischen  $\sim 20$ – $1000$  K einstellen und ebenfalls sehr konstante Heizrampen ( $< \pm 0.02$  K/s) im Bereich 0.05–3 K/s durchfahren lassen.
- Elektronen-Stoß-Heizung: Ein das Filament<sup>2</sup> durchfließender Strom (typischerweise 2.5–3 A) sorgt für Glühemission von Elektronen. Dabei führt die Strahlungsheizung des glühenden Filaments alleine zu einer Erwärmung des Kristalls auf einige 100 K. Um höhere Temperaturen zu erreichen, wird zusätzlich eine Hochspannung (typischerweise  $\sim 1$  kV) zwischen Filament und Kristall angelegt, wodurch die beschleunigten Elektronen die Kristallrückseite beim Auftreffen stark aufheizen. Dies erlaubt schnelle, große Änderungen der Kristalltemperatur, birgt jedoch den Nachteil großer elektrischer Felder in der UHV-Kammer und ist somit nur zum Einsatz für präparative Zwecke geeignet, nicht jedoch während Messungen.

<sup>2</sup>Das Filament ist eine handelsübliche 50 W/12 V Halogenbirne, deren Glasummantelung vorsichtig mit einer Diamantsäge entfernt wurde.

**Manipulations-Möglichkeiten in der UHV-Kammer** Der He-Kryostat und mit ihm der Ru(001)-Kristall ist über eine differentiell gepumpte Drehdurchführung und drei Linear-Manipulatoren in der Kammer frei drehbar und in alle Raumrichtungen beweglich. Dies ermöglicht ein optimales Positionieren des Kristalls sowohl für die verschiedenen durchgeführten Untersuchungen als auch die Probenpräparation.

- Präparationsverfahren

- Sputter-Kanone: Stark beschleunigte  $\text{Ar}^+$ -Ionen werden auf den Kristall geschossen, wo sie Oberflächenatome herauslösen und die Kristalloberfläche langsam abtragen. Dies erfordert i.Allg. eine Beschleunigungsspannung von 0.5-3 kV bei einem Ar-Hintergrunddruck von  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  mbar
- Hintergrund-Dosierer: Ein beliebiger Hintergrunddruck jedes gewünschten Gases in der Kammer kann über ein Leckventil ("Leak Valve") eingestellt werden.



**Abbildung 4.2:** Darstellung der drei Experimentierebenen der UHV-Kammer. Eingezeichnet ist auch der Strahlengang für die jeweiligen Laserpuls-Experimente: Für die fs-laserinduzierte Wasserstoffdesorption (Kap. 5) entweder in der unteren Ebene zur Flugzeitspektren-Messung bzw. der oberen Ebene zur Ausbeutemessung, sowie für die SFG-Experimente an Wasser (Kap. 6) in der unteren Ebene.

- Nadelloch–Dosierer: Der ”Pinhole Doser” besteht aus einer Blende von  $5\ \mu\text{m}$  in einem Dosierrohr im UHV, welches knapp den Durchmesser des Probenkristalls besitzt und direkt ( $\lesssim 1\ \text{mm}$ ) vor diesem positioniert werden kann. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit einem Gas in einigen 10 bis 100 s, ohne dabei den Kammerdruck um mehr als eine Größenordnung zu erhöhen.

Alle drei sind mit einem Gassystem (aufgebaut aus Swagelok und VCR–Komponenten; s. [Fun99]) verbunden, welches die Möglichkeit bietet, ein beliebiges von sechs angeschlossenen Laborgasen (dies sind für die vorgestellten Experimente in der Regel Ar, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, HD und D<sub>2</sub>) oder Dampf aus den beiden Wasserreservoirs H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O bei einem messbarem Dosier–Vordruck zwischen  $10^{-3}$  mbar und 2.5 mbar zur Verfügung zu stellen.

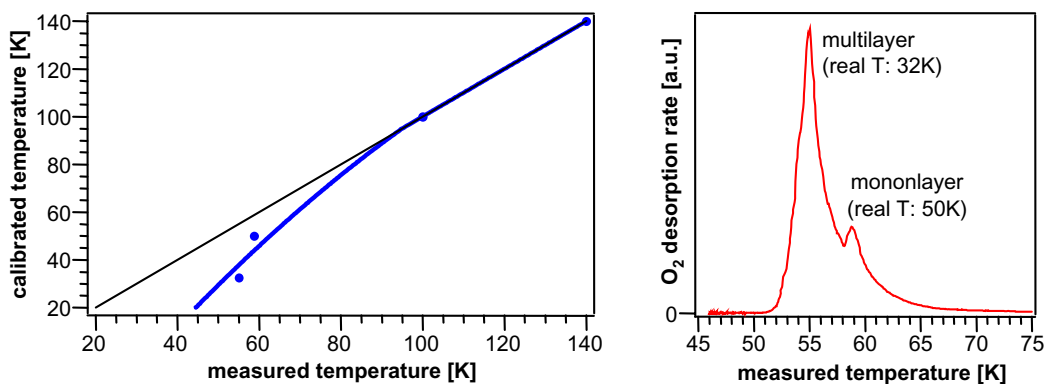
- Standard–Untersuchungsmethoden für Oberflächen im UHV
  - Rückansicht–LEED<sup>3</sup> und AES<sup>3</sup>: Aus Auger–Spektren können relativ starke Verunreinigungen des Kristalls anhand charakteristischer Linien im Spektrum bestimmt werden. Die Nachweisempfindlichkeit liegt nur bei ca. 1 %, wobei hohe Elektronenenergien (um 2–3 keV) nötig sind. Mittels LEED lässt sich bei wesentlich geringeren Elektronenenergien (Bereich um 100 eV) sehr gut die kristallographische Güte der Probenoberfläche anhand der Schärfe und Form der Beugungsreflexe überprüfen (s. Abb. 4.4). Zusätzlich können Adsorptionsstrukturen auf dem Kristall bestimmt werden, was ebenfalls einen Rückschluss auf die Oberflächengüte zulässt.
  - Hintergrund- und ”Feulner–Cup”–Quadrupol–Massenspektrometer (QMS): Ein QMS erlaubt die Massenanalyse von Gasen unter UHV–Druckbedingungen. Die beiden in der UHV–Kammer installierten QMS sind die Hauptdetektoren für die Messungen zur laserinduzierten Wasserstoffdesorption (Kapitel 5) und spielen auch in den Experimenten an Wasser/Ru(001) (Kapitel 6) eine wichtige Rolle. Ihre Charakteristika und Unterschiede werden in Abschnitt 4.1.3 detailliert diskutiert.

**Kalibrierung der Temperaturmessung bei sehr tiefen Temperaturen** Das zur Temperaturmessung seitlich am Ru(001)–Kristall angepunktete NiCr/Ni–Thermoelement (Typ K) erlaubt, rein von den Materialeigenschaften her, prinzipiell eine Temperaturmessung über den gesamten eingesetzten Experimentierbereich von  $\sim 20$ –1530 K. Jedoch wird die Steigung der mV/K–Kalibrierungskurve (also die Änderung der Spannung in mV pro Temperaturänderung in K; [Nat03]) für Temperaturen  $\lesssim 150\ \text{K}$  sehr klein ( $< 30\ \text{mV/K}$ ), was zu relativ großen Messfehlern in der Temperatur führen kann. Deshalb ist es insbesondere bei niedrigen Temperaturen im Bereich einiger 10 K unerlässlich, eine Kalibrierung der Temperatur durchzuführen. Dies lässt sich am einfachsten und dabei relativ genau über die Desorptionsmaxima physisorbierter Gase von der Ru(001)–Oberfläche realisieren.

In der vorliegenden Arbeit sind die Anforderungen an eine Kalibrierung der Temperatur gering, da sehr tiefe Temperaturen ( $< 140\ \text{K}$ ) nur für wenige Messungen zur Diffusion in Eisschichten zum Einsatz kommen (s. Abschnitt 6.4) und dabei Abweichungen von einigen Kelvin kaum eine Rolle spielen. Die in Abb. 4.3 gezeigte Temperaturkalibrierung über zwei ”Eichpunkte” aus dem thermischen Desorptionsspektrum von O<sub>2</sub>/Ru(001) ist für diese Zwecke mehr

---

<sup>3</sup>LEED  $\hat{=}$  ”Low Energy Electron Diffraction”, AES  $\hat{=}$  Auger–Elektronen–Spektrometer.



**Abbildung 4.3:** Temperaturkalibrierung durch das thermische Desorptionsspektrum von Sauerstoff. Anhand der beiden charakteristischen Desorptionsmaxima für die erste physisorbierte und die zweite physisorbierte Monolage Sauerstoff können durch Vergleich mit der Literatur [Sch90] zwei Eichpunkte für die gemessene Temperatur gewonnen werden. An diese ist links eine Kalibrierungsfunktion angepasst, für welche über den gesamten Temperaturbereich von einer absoluten Abweichung von  $\lesssim 10$  K von der realen Temperatur auszugehen ist.

als ausreichend. Für eine mit der ermittelten Kalibrierungsfunktion korrigierte, absolute Temperaturmessung ist dann über den gesamten für die Probe zugänglichen Temperaturbereich von einer maximalen Abweichung von  $\lesssim 10$  K gegenüber der realen Temperatur auszugehen.

#### 4.1.2 Präparation der Ru(001)-Oberfläche

Um eine atomar ebene und reine Oberfläche zu erhalten, werden Metall-Einkristalle üblicherweise so genannten Sputter-Heiz-Zyklen ausgesetzt [Sme00]. Das Reinigungsprocedere unterscheidet sich dabei jedoch stark zwischen Erstpräparation und der täglich vor jedweden Experimenten nötigen Reinigung der Oberfläche.

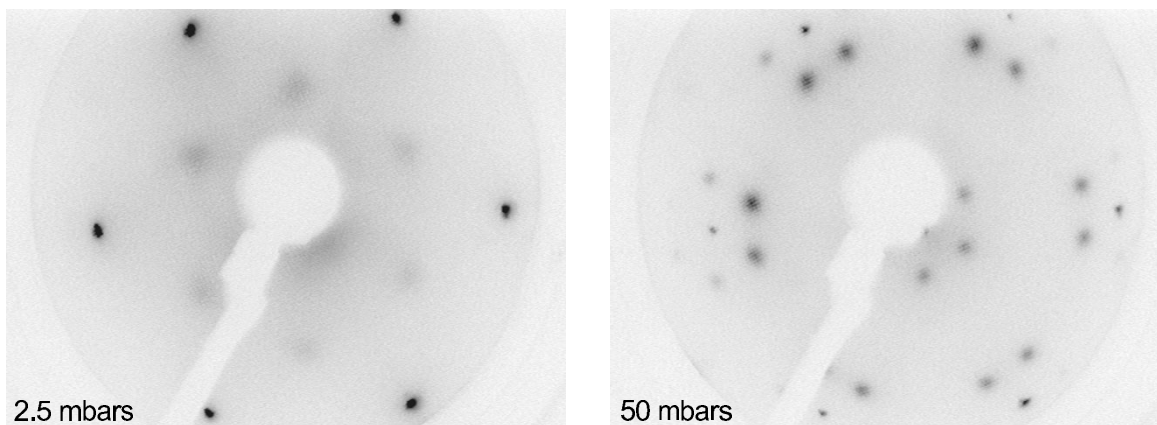
**Erstpräparation und Charakterisierung des Ru(001)-Einkristalls** Der Ru(001)-Einkristall (zylindrische Scheibe von 8 mm Durchmesser) wurde im FHI-Kristalllabor aus einem gezogenen Einkristallstab geschnitten und auf  $\leq 0.5^\circ$  Orientierungsgenauigkeit poliert (Korngröße der feinsten Diamant-Polierpaste  $0.25 \mu\text{m}$ ). Dabei bleiben jedoch Verunreinigungen durch die Polierpaste sowie die für Ruthenium typischen Volumenverunreinigungen Kohlenstoff und Schwefel zurück [Gra70, Mad74, Har86, Per93]. Diese makroskopischen Verunreinigungen werden in relativ intensiven Sputter-Heiz-Zyklen abgetragen. Dabei werden 5–9 Punkte auf dem Kristall mit der Sputter-Kanone beschossen (Probentemperatur 1000 K mittels Widerstandsheizung, Beschleunigungsspannung 3kV, Ionenstrom ca.  $5 \mu\text{A}$  entsprechend  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar Hintergrund-Argon-Druck, Dauer 2–3 Min. pro Punkt). Dadurch wird die Oberfläche abgetragen und aufgeraut. Beim darauffolgenden Heizen (mittels  $e^-$ -Stoß-Heizung auf ca.  $1700 \text{ K}^4$  in  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar O<sub>2</sub>-Atmosphäre, Dauer 15–20 Min.) heilt die Oberfläche durch die hohe Beweglichkeit der Atome aus. Zusätzlich sorgt die Sauerstoffatmosphäre für ein Abreagieren von Kohlenstoffverunreinigungen, die bei diesen Temperaturen vermehrt an die Oberfläche diffundieren, in Form von CO.

<sup>4</sup>Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers überwacht, da das NiCr/Ni-Thermoelement bei ca. 1600 K schmilzt und sich vom Kristall löst.

Eine erste Methode zur Charakterisierung starker Verunreinigungen des Rutheniums ist die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), jedoch ist deren Empfindlichkeit auf Verunreinigen selbst bei dafür optimierten Auger-Spektrometern selten besser als 1% ([Lin94]; hier wird der einfache "Retarding Field"-Analysator des LEED verwendet). In der vorliegenden Arbeit konnte bereits nach einigen der o.g. Reinigungszyklen mittels AES keine Verunreinigung des Ru(001)-Kristalls mehr festgestellt werden (s. auch [Den99]), weshalb auf andere Charakterisierungsmethoden zurückgegriffen werden muss, um eine wohldefinierte Ru(001)-Oberfläche sicherzustellen.

Thermische Desorptionsspektren erweisen sich als deutlich empfindlicher auf Verunreinigungen. Einen ersten Anhaltspunkt für eine relativ perfekte Ru(001)-Oberfläche gibt deren Fähigkeit, O<sub>2</sub> dissoziativ zu adsorbieren: Wird der Oberfläche Sauerstoff angeboten, der später wieder von der Oberfläche desorbiert werden kann (Desorptionstemperatur je nach Bedeckung im Bereich 1000 bis ca. 1530 K [Böt97]), so ist bereits von einer relativ sauberen Oberfläche auszugehen. Die genaueste Aussage über die Ru(001)-Oberflächengüte gelingt über CO-TPD-Spektren, wie sie in Abb. 4.7 dargestellt sind, da die Akzentuierung der relativ komplexen Desorptionsmaxima und -minima äußerst empfindlich auf geringe Oberflächenverunreinigungen ist [Kos92, Dec89, Pfn83] (ähnliches gilt für die Wasserstoff- und Wasser-TPD in Abb. 3.3 und 6.4 bzw. 6.5, welche jedoch etwas weniger stark akzentuierte Spektren aufweisen).

Darüber hinaus ist LEED eine ideale Untersuchungsmethode, um unabhängig von der etwas indirekten thermischen Desorption einen Nachweis für das Vorliegen einer hochperiodischen, atomar flachen Ru(001)-Oberfläche mit definierten Adsorbatplätzen zu erhalten. Die in Abb. 4.4 gezeigten LEED-Bilder der CO/Ru(001)-Oberfläche demonstrieren die Aussagekraft dieser Methode und gleichzeitig die hohe Güte des präparierten Adsorbat-Oberflächen-Systems.



**Abbildung 4.4:** LEED-Struktur für Ru(001) bei zwei CO-Bedeckungen (Energie 82 eV, Strom 3  $\mu$ A, 90-100 K; die dosierte CO-Menge ist als Vordruck  $\times$  Dosierdauer des Nadelloch-Dosierers angegeben). Auf beiden LEED-Bildern sind außen die Reflexe der hexagonalen Ru(001)-Oberfläche (Ru-Ru-Abstand 2.706 Å) zu erkennen. Bei sehr geringer CO-Bedeckung sieht man zunächst die Entwicklung der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Struktur (links), bei Sättigungsbedeckung die komplexe komprimierte  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Struktur mit der 0.81-fachen Periodizität im Vergleich zu Ru (rechts). Für eine genauere Diskussion s. [Den99].

**Tägliche Reinigungsprozedur der Ru(001)-Oberfläche** Um einen bereits einmal präparierten Ru(001)-Kristall von geringgradigen, adsorbierten Verunreinigungen zu säubern, wird die Probe vor Beginn von Experimenten zunächst bei einer Beschleunigungsspannung von nur 0.5 kV gesputtert, um größere Verunreinigungen der Oberfläche, z.B. an die Oberfläche diffundierter oder durch Dissoziation abgelagerter Kohlenstoff, zu entfernen. Es folgen drei Heizzyklen in  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar O<sub>2</sub>-Atmosphäre von 1000 K nach 1530 K (Dauer 2-3 Min. pro Zyklus), um noch verbliebene Kohlenstoff-Verunreinigungen der Oberfläche als CO abzureagieren und die Oberfläche auszuheilen. Nach dem Abpumpen muss der Kristall von atomarem Sauerstoff befreit werden, was durch dreimaliges, schnelles Heizen ("flashen") nach 1530 K und 10 s Halten dieser Temperatur bei Überwachung der Sauerstoff-Desorptionsrate erfolgt. Beim dritten "Flash" wird i.Allg. kein desorbierender Sauerstoff mehr beobachtet. Somit ist davon auszugehen, dass auch sämtlicher eventuell früher in die Oberfläche eingelagerter ("subsurface") Sauerstoff entfernt wurde [Böt99].

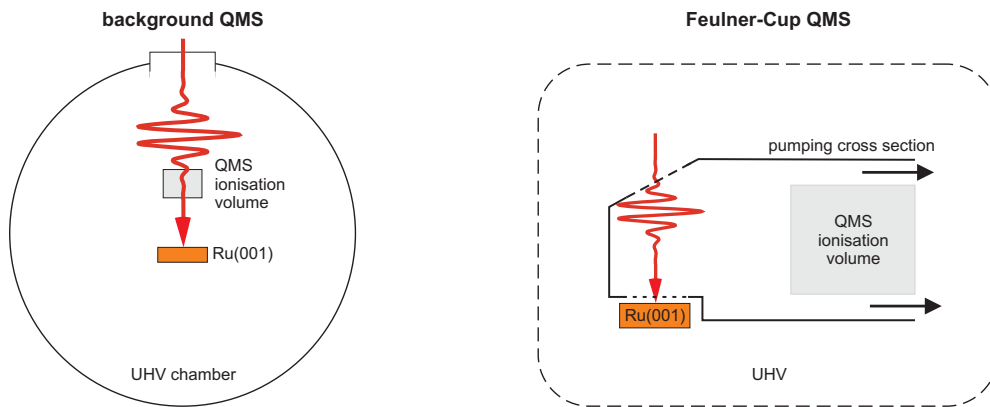
Anschließend wird der Kryostat eingekühlt (für die Experimente an Wasserstoff mit Flüssigstickstoff bzw. für diejenigen an Wasser mit Flüssig-Helium) und ein Wasserstoff- bzw. Wasser-TPD aufgenommen, welches mit einem Referenzspektrum verglichen wird, um das Vorhandensein eines möglichst perfekten Adsorbatsystems zu dokumentieren. Die Reproduzierbarkeit der verschiedenen Desorptions-Charakteristika ist bei sorgfältiger Probenpräparation sehr gut.

### 4.1.3 Massenspektrometrie mit "Feulner-Cup" bei optischem Zugang

Die thermische Desorptionsspektrometrie — bei geregelter, konstanter Heizrate auch als TPD für "Temperature Programmed Desorption" bezeichnet — ist eine relativ simple, seit den Anfängen der Oberflächenphysik bewährte Methode zur Charakterisierung eines Adsorbat-Substrat-Systems. Dabei wird i.Allg. die Desorptionsrate eines Adsorbates von einer Oberfläche als Funktion einer konstanten Heizrampe gemessen. In historisch frühen Experimenten wurde dazu einfach mithilfe eines Ionisationsmanometers der UHV-Hintergrunddruck als Funktion der Substrattemperatur aufgenommen [Yat85b], bevor dann zum Einsatz von Massefiltern wie Quadrupol-Massenspektrometern (QMS) übergegangen wurde. Mittels eines QMS können heutzutage durch ein ständiges, schnelles Umschalten (typischerweise mehrmals pro Sekunde) der detektierten Masse TPD-Spektren von mehreren desorbierenden Spezies quasi-simultan aufgenommen werden. Eine detaillierte Übersicht über die verschiedenen TPD-Messmethoden und deren Auswertung bieten [Jon90, Chr91].

I.Allg. sieht ein typischer, einfacher TPD-Aufbau wie in Abb. 4.5 links gezeigt aus: Die präparierte, adsorbatbedeckte Vorderseite der zu untersuchenden Probe wird möglichst nahe vor das Ionisationsvolumen des QMS gebracht, um möglichst viele der (meist in Kosinusförmigen Verteilungen senkrecht zur Oberfläche) desorbierenden Spezies in einem möglichst großen Raumwinkel direkt zu detektieren. Dieser Aufbau hat jedoch mehrere Schwächen:

- Außer auf das Ziel-Adsorbat ist der Aufbau auch auf desorbierende Spezies von z.B. den Heizdrähten, dem Probenhalter, der Kristall-Rückseite, dem Kryostaten usw. empfindlich, da letztendlich auch alle Gase im UHV-Restgas detektiert werden.
- Es geht relativ viel Signal verloren, da große Teile des desorbierenden Adsorbates nicht das Ionisationsvolumen passieren oder bei einem einfachen Durchgang nicht ionisiert werden und dann direkt in die UHV-Pumpe gelangen.



**Abbildung 4.5:** Vergleich eines typischen UHV-Hintergrund-TPD-Aufbaus (links) mit dem Feulner-Cup (rechts), jeweils mit optischem Zugang. Ein TPD-Spektrum wird in beiden Fällen durch Heizen des adsorbatbedeckten Ru(001)-Kristalls mit einer konstanten Heizrampe aufgenommen. Für laserinduzierte Desorptionmessungen ist im Falle des Feulner-Cup der optische Zugang durch ein dünnes Quarzfenster realisiert, das selbst für einen intensiven fs-Laserpuls keinerlei Modulations-Effekte verursacht; am Ionisationsvolumen des QMS vorbei befindet sich der Pump-Querschnitt ins UHV.

- Bei sehr stark winkelabhängiger Desorption kann das im Ionisationsvolumen detektierte Signal eventuell nicht repräsentativ für die gesamte winkelintegrierte Desorption sein.

Sämtliche dieser Probleme können durch den Einschluss des QMS-Ionisors in ein kleines Volumen ("Feulner-Cup"<sup>5</sup>) wesentlich verringert werden. Dabei schließt allgemein ein Behältnis mit einer Öffnung, vor die der Probenkristall zur Desorptionmessung direkt gebracht wird (s. Abb. 4.5 rechts), das Ionisationsvolumen des QMS ein. Wenn der Öffnungsdurchmesser dieses Feulner-Cups entsprechend auf den Probenkristall-Durchmesser abgestimmt ist, erfolgt nur die Desorption von der Proben-Vorderseite in das Volumen des Feulner-Cups, wodurch hier der Partialdruck wesentlich stärker ansteigt (im Vergleich zum Gesamtdruck in der deutlich größeren UHV-Kammer). Dies ist zum einen auf das kleine Volumen und zum anderen auch auf die im Idealfall totale Winkelintegration des Sammelvolumens zurückzuführen. Durch Reflexion an den Wänden durchlaufen die desorbierenden Spezies — so sie nicht sofort ionisiert werden — überwiegend mehrmals das Ionisationsvolumen, bevor sie den Feulner-Cup durch den Pumpquerschnitt verlassen. Verschiedene Umsetzungen dieses Prinzips (meist realisiert als eine Art umgekehrter Metalltrichter über dem Ionisationsvolumen) sind in der Literatur diskutiert [Feu80a, Feu80b, Gat84, Sme89, Sch93a, Sch93b, Lu 94] und generelle Aspekte in einem Review dargestellt [Yat98].

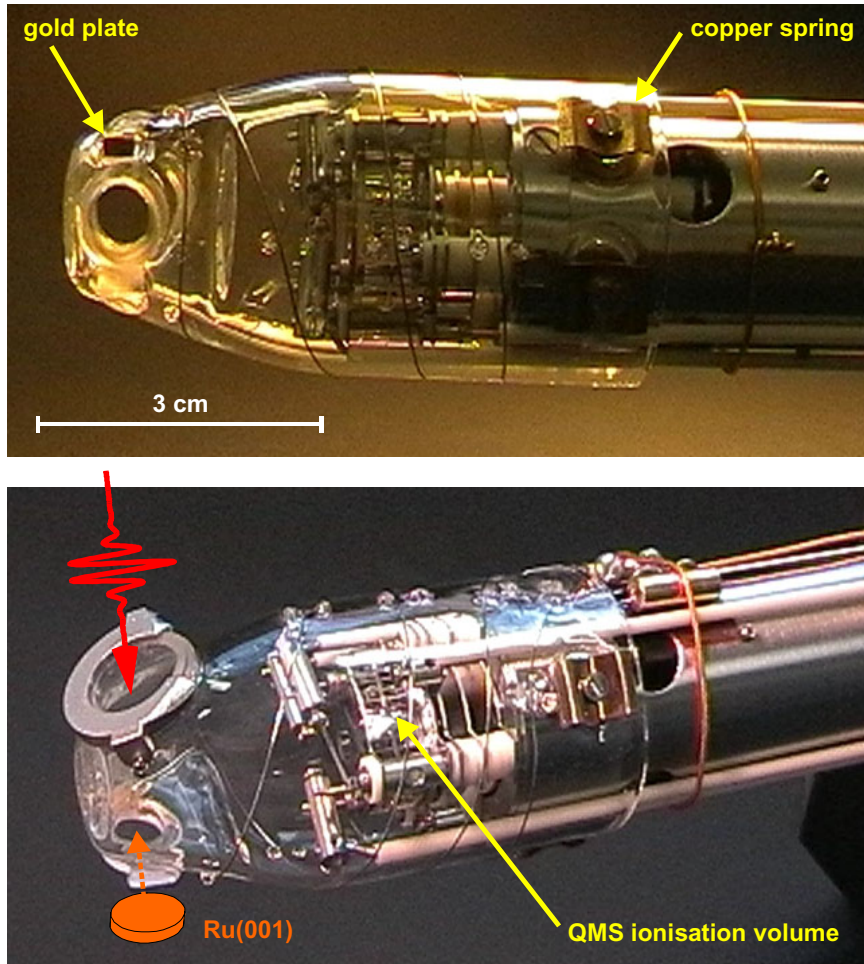
Bei dem im Rahmen dieser Arbeit konzipierten, ganz aus  $\sim 2$  mm dickem Quarzglas handgefertigten Feulner-Cup (s. Abb. 4.6) wurden zusätzlich mehrere Besonderheiten integriert, die in dieser Form noch nie zuvor implementiert wurden:

- Ein definierter, senkrechter optischer Zugang zur Probe, sodass neben besonders sensiblen TPD-Messungen auch gleichzeitig Messungen der fs-laserinduzierten Desorptionsausbeute möglich sind,

<sup>5</sup>Eine erste Veröffentlichung dieses Prinzips geht auf Peter Feulner zurück [Feu80b], weshalb in dieser Arbeit der das Ionisationsvolumen einschließende Glaskörper meist kurz mit Feulner-Cup bezeichnet wird.



- ein Heizdraht zur Desorption von eventuellen Verunreinigungen an den Wänden des Glaskörpers und
- ein definierter "Anschlag" für die Probe mit einem Gegenpart am Probenhalter knapp über dem Einkristall (s. Abb. 4.1), sodass durch eine einfache Leitfähigkeitsmessung von außerhalb der UHV-Kammer die Probe immer wieder identisch reproduzierbar vor die Öffnung des Feulner-Cups gebracht werden kann.



**Abbildung 4.6:** Der Feulner-Cup. Oben: Klar zu erkennen ist der Durchblick durch die beiden senkrecht übereinander liegenden Öffnungen, wovon der Laserstrahl-Eintritt mit einem durch eine Metallmaske gehaltenen Quarzfenster abgedichtet ist. Über der Probenöffnung, die im Durchmesser  $\sim 1\text{--}2\text{ mm}$  kleiner als der Probenkristall ist und somit von diesem komplett abgedeckt wird, sieht man rechteckig das als "Anschlag" aufgeklebte Goldplättchen. Unten: Verdeutlichung der Messgeometrie mit Feulner-Cup. Das Quarzfenster ist unter einem möglichst idealen Winkel angebracht, sodass (i) von der Probe ungefähr senkrecht desorbierende Moleküle von der Fenster-Innenfläche in Richtung Ionisator reflektiert werden und (ii) bei laserinduzierten Desorptionsmessungen Laserstrahl-Rückreflexe von der Probe diese nicht wiederholt treffen. Weiterhin erkennt man den um den Glaskörper gewickelten  $0.3\text{ mm}$  dicken Tantaldraht, der ein Ausheizen und damit Reinigen des Feulner-Cup vor einer Messung ermöglicht und zugleich den elektrischen Kontakt zum Goldplättchen darstellt.

Bei der Entwicklung der Geometrie des Feulner-Cup bestand eine große Herausforderung darin, dass die gesamte Konstruktion inklusive der Halterung des Quarzfensters und der elektrischen Zuleitungen für den Anschlag und Heizdraht zur Montage an der UHV-Kammer die durch ein Flanschrohr von nur 3.8 cm Durchmesser (auf einer Länge von  $\sim 10$  cm!) vorgegebenen Außenmaße einhalten musste. Die Lagerung des Feulner-Cup auf federnden Kupferplättchen — sodass eventuelle kleine Stöße das Glas nicht sofort zerstören — erfolgte über Adapterplatten unter einigen Schrauben der Ummantelung der Quadrupol-Stäbe des QMS. Das so modifizierte Feulner-Cup-QMS wurde schließlich auf einem Faltenbalg mit 10 cm Verschiebeweg montiert, sodass der Feulner-Cup nur für die jeweilige Messung direkt vor den Probenkristall gebracht und ansonsten weit zurückgezogen werden kann (s. Abb. 4.2).

### Berechnungen zur Dimensionierung des Feulner-Cups

Jede TPD-Messung beruht auf einem delikaten Gleichgewicht zwischen zu detektierender thermischer Desorptions- und Abpumprate. Nur bei einer diesbezüglich möglichst idealen Dimensionierung des Feulner-Cups kommt dessen Leistungsfähigkeit voll zum Tragen: Ist die Abpumprate durch den Pumpquerschnitt zu groß, wird der Sinn des Ganzen unterminiert, ist sie zu klein, verfälscht eine zu lange Verweildauer des desorbierenden Gases im Glasvolumen das Messergebnis. Für die genaue geometrische Konzeption des Feulner-Cups sind also zunächst Berechnungen zu den Druckverhältnissen im Inneren nötig, um möglichst optimale Bedingungen bei für TPD-Messungen typischen Desorptionsraten zu erreichen. Die folgenden Darstellungen orientieren sich dabei weitgehend an den Ausführungen in [Feu80a].

Die Saugleistung  $S$  einer Pumpe ist definiert als  $S = dV/dt$  oder, anders ausgedrückt, durch eine charakteristische Pumpzeit  $t_p = V/S$  [Hol74]. Mit dem idealen Gasgesetz  $pV = Nk_B T$  ergibt sich also für eine Teilchenzahländerung  $dN/dt$  (in einem Volumen  $V$ , das bei einem Basisdruck  $p_0$  mit einer Saugleistung  $S$  gepumpt wird) eine Partialdruckänderung  $dp/dt$  von [Feu80a]

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= S \cdot \frac{p - p_0}{kT} + \frac{V}{k_B T} \cdot \frac{dp}{dt} \\ \Leftrightarrow \frac{k_B T}{V} \cdot \frac{dN}{dt} &= \frac{1}{t_p} \cdot (p - p_0) + \frac{dp}{dt}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Eine im Verhältnis zum Volumen hohe Saugleistung führt bei langsamer Heizrate zu einem kleinen  $dp/dt$ , womit unter diesen Bedingungen der letzte Term in Gl. (4.1) vernachlässigt werden kann. Man erhält also für die Druckänderung  $\Delta p = (p - p_0)$  im System

$$\Delta p \approx t_p \cdot \frac{k_B T}{V} \frac{dN}{dt},$$

was z.B. folgende Abschätzung für ein Hintergrund-TPD bei einem Kammervolumen von  $\sim 25$  l und einer charakteristischen Pumpzeit von  $\sim 0.1$  s ergibt:

$$\Delta p \approx \frac{0.1 \text{ s}}{25 \text{ l}} \cdot k_B T \frac{dN}{dt} = 4 \cdot 10^{-3} [\text{s/l}] \cdot k_B T \frac{dN}{dt}. \quad (4.2)$$

Der neu konstruierte Feulner-Cup wurde (ähnlich dem in [Feu80a] spezifizierten) mit einem Volumen von  $40 \text{ cm}^3$  bei einem Innendurchmesser von  $\sim 3.3$  cm und einer Länge von  $\sim 7$  cm so

konzipiert, dass

$$\Delta p \approx 0.7 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ s}}{0.041} \cdot k_B T \frac{dN}{dt} = 9 \cdot 10^{-2} [\text{s/l}] \cdot k_B T \frac{dN}{dt}, \quad (4.3)$$

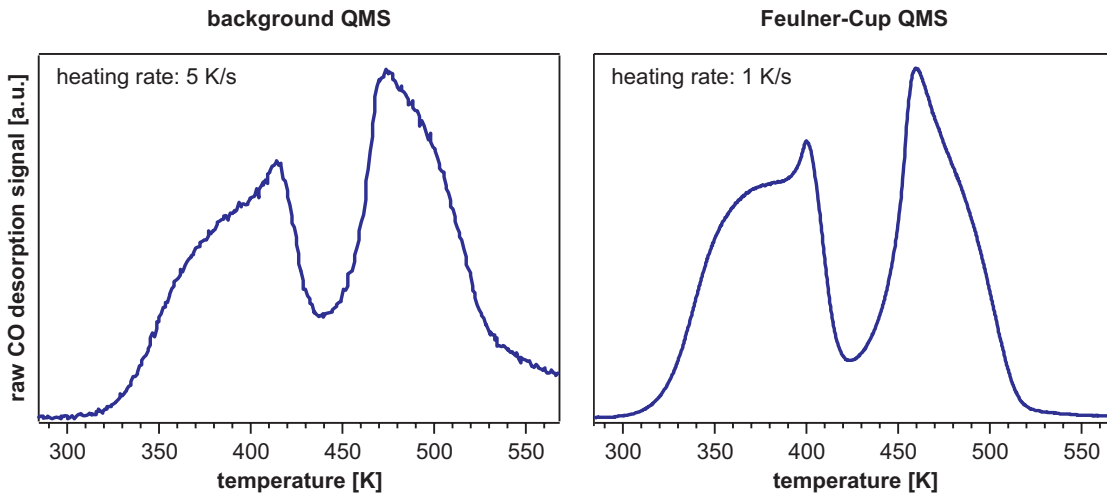
wobei der Faktor von 0.7 berücksichtigt, dass im Vergleich zum Hintergrund-TPD nur  $\sim 70\%$  der Kristalloberfläche zum Druckanstieg beitragen (der Rest wird von der Feulner-Cup-Öffnung verdeckt); dabei ist die Saugleistung  $S$  gleich dem Leitwert  $U$  gesetzt (unter Vernachlässigung der Auswirkungen eines Druckanstiegs [Feu80a]) und hierfür die Beziehung  $U=ANW$  mit Pumpquerschnittsfläche  $A$ , Auftreffrate  $N$  (s. [Hol74], Abschnitt 1.4.1) und Leitwahrscheinlichkeit  $W = 0.3$  (tabelliert für den Pumpquerschnitt zweier ineinandergeschobener Zylinder in [Hol74], Tab. 1.19) benutzt worden.

Der Vergleich von Gl. (4.3) mit (4.2) zeigt, dass im konzipierten Feulner-Cup bei gleicher Desorptionsrate (Heizrate) mit einem um  $\sim 1-2$  Größenordnungen höheren Druckanstieg gegenüber einem Hintergrund-TPD zu rechnen ist, womit dieser Feulner-Cup im gleichen Rahmen liegt wie der in [Feu80a] mit anderer Geometrie konstruierte. Die oben berechneten Werte sind dabei oft nur Näherungswerte, da eine Vielzahl der Parameter nur ungenau bekannt ist und auf Schätzungen beruht (z.B. hat die Pumpquerschnittsfläche des Feulner-Cup aufgrund dort verlaufender Zuleitungen alles andere als eine exakte Zylinder-Ring-Geometrie, s. Abb. 4.6).

### Vergleich von Hintergrund- und Feulner-Cup-QMS

**TPD-Messungen** Genauere Informationen über die tatsächliche Leistungsfähigkeit des nach den oben geschilderten Berechnungen konstruierten Feulner-Cups bekommt man durch experimentellen Vergleich eines TPD mit dem Feulner-Cup zur reinen Hintergrund-TPD-Messung. Abb. 4.7 zeigt zunächst den Einfluss des Feulner-Cup anhand eines CO-TPD — dem wichtigsten Standard-Charakterisierungsmerkmal für eine Ru(001)-Oberfläche (s. Abschnitt 4.1.2).

Auf den ersten Blick erkennbar ist ein um mindestens eine Größenordnung besseres Signal/Rausch-Verhältnis im TPD mit dem Feulner-Cup — trotz der um einen Faktor 5

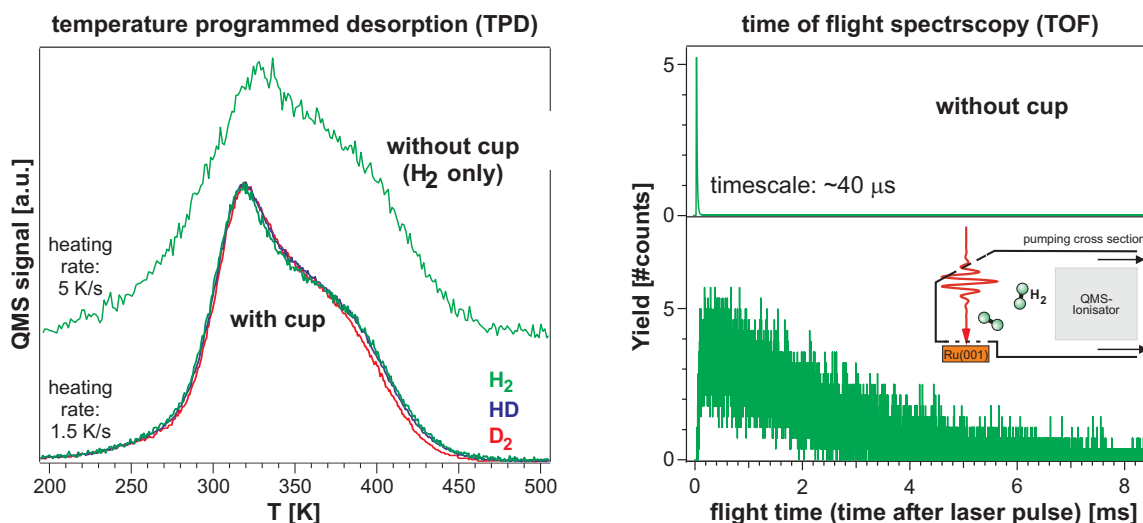


**Abbildung 4.7:** Vergleich eines TPD von der mit CO gesättigten Ru(001)-Oberfläche aufgenommen mit dem Hintergrund-QMS (links) und dem Feulner-Cup-QMS (rechts); gezeigt sind jeweils die gemessenen Rohdaten.

geringeren Heizrate (also auch einer absolut  $5\times$  geringeren Desorptionsrate) im Vergleich zum Hintergrund-TPD. Weiterhin kommen die einzelnen Merkmale der TPD-Kurve im Feulner-Cup-TPD deutlich akzentuierter zur Geltung, was auf die ausschließliche Detektion von CO-Molekülen von der präparierten Oberfläche zurückzuführen ist; z.B. ist das ohne Feulner-Cup noch bei hohen Temperaturen ( $\geq 550$  K) beobachtete CO-Desorptionssignal auf eine nennenswerte CO-Desorption von anderen Oberflächen wie dem Probenhalter oder Kryostaten zurückzuführen. Im Feulner-Cup-TPD hingegen fehlen derartige Anteile völlig, weshalb auch der beobachtete relative Einbruch in der Desorptionsrate zwischen den beiden Maxima um  $\sim 425$  K deutlich stärker ausfällt (die relative Tiefe dieses Einbruchs ist ein wichtiges Charakterisierungsmerkmal für eine vollkommen Sauerstoff-freie, atomar ebene Ru(001)-Oberfläche [Kos92]). Das in Abb. 4.7 rechts gezeigte Feulner-Cup-TPD-Spektrum ist dabei dem Vergleich mit den aussagekräftigsten CO-TPD in der Literatur [Pfn83, Dec89, Kos92] mehr als gewachsen.

Noch deutlicher wird die durch den Feulner-Cup stark gesteigerte TPD-Sensitivität in der Detektion schwierig nachzuweisender Moleküle wie z.B. Wasserstoff. Im Vergleich zu CO verbringen von der Oberfläche desorbierende Wasserstoffmoleküle bei gleicher Desorptionstemperatur (identischer kinetischer Energie) aufgrund des Massenverhältnisses von  $m_{\text{CO}}:m_{\text{H}_2} \hat{=} 28:2$  und damit des Geschwindigkeitsverhältnisses von  $v_{\text{CO}}/v_{\text{H}_2} = \sqrt{m_{\text{CO}}/m_{\text{H}_2}}$  nur ungefähr ein Viertel der Zeit im Ionisationsvolumen. Darüber hinaus liegt die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit für  $\text{H}_2$  mit  $\sim 0.41$  [Sum69] wesentlich niedriger als die von CO mit  $\sim 1.05$  [Sum69]. Zusammen führt dies zu einem im Vergleich zu CO relativ schlechten Signal/Rausch-Verhältnis in den TPD in Abb. 4.8 links.

Im Vergleich zum Hintergrund-TPD zeigt sich jedoch erneut die weit überlegene Sensitivität



**Abbildung 4.8:** Links:  $\text{H}_2$ -TPD von der Wasserstoff-gesättigten Ru(001)-Oberfläche zwischen Hintergrund-QMS (bei Dosierung von reinem  $\text{H}_2$ ) und Feulner-Cup-QMS (bei Dosierung von reinem HD; die Messung erfolgte simultan auf den drei Massen  $m=2,3,4$  amu entsprechend  $\text{H}_2$ , HD und  $\text{D}_2$ ). Dargestellt sind jeweils die gemessenen Rohdaten. Rechts: Vergleich von Flugzeitmessungen der laserinduzierten  $\text{H}_2$ -Desorption von der H-gesättigten Ru(001)-Oberfläche für das Hintergrund- und Feulner-Cup-QMS (s. Text).

des Feulner-Cup-TPD: Bei wiederum geringerer Heizrate ergibt sich selbst bei einer simultanen Messung auf drei Massen (also jeweils nur einem Drittel der Messzeit pro Masse) abermals insgesamt ein um deutlich mehr als eine Größenordnung besseres Signal/Rausch-Verhältnis als für das Hintergrund-TPD.

**Messungen der laserinduzierten Desorptionsausbeute** Wirkliche Flugzeitmessungen, bei denen die mittlere kinetische Energie der desorbierten Moleküle aus der Flugzeit zwischen Laserpuls-induzierter Desorption und Ionisationsnachweis bestimmt wird, sind prinzipbedingt mit dem Feulner-Cup-QMS nicht möglich, da das Ionisationsvolumen und die Oberfläche nicht entlang der Oberflächennormalen angeordnet sind und die Erhöhung der Gesamtdetektionswahrscheinlichkeit auf dem multiplen Durchgang durch den Ionisator beruht. Allerdings ist für die in Kapitel 5 vorgestellten Experimente zumeist nicht die Flugzeit, sondern die absolute Ausbeute der fs-laserinduzierten Desorption von herausragendem Interesse und die entscheidende Messgröße.

Im Einzelionen-Nachweismodus<sup>6</sup> besitzen typische QMS-Sekundärelektronenvervielfacher eine Signalbandbreite von  $\sim 1\text{-}10$  MHz, im Falle der beiden eingesetzten QMS beträgt diese jeweils  $\sim 5$  MHz. Beim Molekülionen-Nachweis mit einer zeitlichen Separation zweier Ereignisse von weniger als  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  s treten also Sättigungseffekte auf, d.h. die Anzahl der verstärkten Einzelionen-Pulssignale ist nicht mehr proportional zur Anzahl der ionisierten Moleküle. Da dies natürlich unerwünscht ist, wird im Rahmen dieser Arbeit für Einzelionen-Nachweismessungen i.Allg. der Ionisationsstrom (also die Ionisationseffektivität des QMS) so weit gesenkt, dass die Detektionsrate auch im Maximum der Flugzeitverteilung knapp unter dieser kritischen Zählrate bleibt. Dies führt jedoch dazu, dass im Falle sehr schneller Moleküle, wie z.B. Wasserstoff, ein typisches Flugzeitspektrum (aufgenommen mit dem Hintergrund-QMS) unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit nur  $\sim 40$   $\mu\text{s}$  umfasst (s. Abb. 4.8 oben rechts) währenddessen maximal  $40 \cdot 10^{-6} \text{ s} / 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \approx 200$  Desorptionereignisse detektiert werden können (in der Realität liegt dieser Wert aufgrund der zeitlichen Signalverteilung sogar noch niedriger). Diese kleine Zählrate macht Flugzeitmessungen für Wasserstoff relativ ungenau, was man an der relativ starken Streuung der Daten in Abb. 5.2 erkennt.

Eine derartige Messung mit Feulner-Cup führt dagegen zu dem ebenfalls in Abb. 4.8 rechts gezeigten, auf mehrere Millisekunden zeitlich gestreckten "Pseudo-Flugzeit"-Spektrum, da ja nun keine direkt von der Oberfläche, sondern ausschließlich von den Feulner-Cup-Wänden reflektierten (und damit zeitlich verteilten) Moleküle nachgewiesen werden. Weil jedoch die maximale Zählrate identisch zu der oben genannten ist, bedeutet die zeitliche Streckung des Desorptionssignals ( $\sim 4$  ms gegenüber  $\sim 40$   $\mu\text{s}$ ) für Messungen der Ausbeute (also der Fläche unter einer derartigen "Pseudo-Flugzeit"-Kurve) eine um rund zwei Größenordnungen bessere Statistik. Nur der Einsatz dieser experimentellen Technik, also von laserinduzierten Desorptionmessungen durch ein QMS mit Feulner-Cups bei optischem Zugang, ermöglicht überhaupt die in Abschnitt 5.2 vorgestellten Experimente zur kollektiven Reaktionsdynamik der Wasserstoffbildung.

---

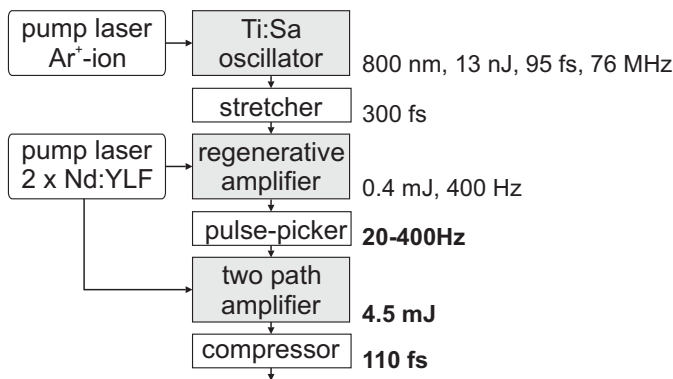
<sup>6</sup>Welcher bei niederohmigem Abschluss des Sekundärelektronenverstärkers (SEV) und SEV-Hochspannungen im Bereich von 2-3 kV i.Allg. für Flugzeitmessungen mittels Massenspektrometern eingesetzt wird.

## 4.2 Lasersysteme

Diese Arbeit beruht im Wesentlichen auf Messmethoden mit ultrakurzen Laserpulsen. In den Wasserstoff-Reaktionsdynamik-Experimenten (Kapitel 5) kommen die intensiven 800 nm-fs-Laserpulse des Verstärkersystem (s. Abschnitt 4.2.1) direkt zum Einsatz, während für die SFG-Messungen an Wasser (Kapitel 6) dem Verstärkersystem noch ein optisch-parametrischer Verstärker zur Erzeugung ultrakurzer Infrarotpulse nachgeschaltet ist (s. Abschnitt 4.2.2).

### 4.2.1 Erzeugung der intensiven 800 nm-fs-Laserpulse

Die Erzeugung der intensiven, ultrakurzen Laserpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm basiert im Wesentlichen auf einem Coherent-Mira-fs-Oszillator (gepumpt durch einen Argon-Ionen-Laser) mit nachgeschaltetem Quantronix-Titan-II-Verstärkersystem. Abb. 4.9 zeigt den schematischen Aufbau dieses Lasersystems, welches  $\sim 110$  fs-lange Laserpulse bei 800 nm mit einer Repetitionsrate im Bereich 20–400 Hz und einer Pulsenergie von bis zu 4.5 mJ erzeugt.



**Abbildung 4.9:** Schematischer Aufbau des Lasersystems. Der fs-Oszillator liefert niederenergetische, kurze Pulse mit hoher Repetitionsrate. Diese werden durch ein zweistufiges System bei niedriger Repetitionsrate verstärkt.

Nach jedem Systemteil sind die geänderten Charakteristika des Laserpulses rechts angegeben, wobei die typischen Ausgangsdaten des Lasersystems **fett** gedruckt sind. Eine genaue Liste der Bezeichnungen der einzelnen Komponenten findet sich in Abschnitt 4.5.

Das Lasermedium sowohl im fs-Oszillator als auch den beiden Verstärkungsstufen ist dabei Ti:Sa (Titan-Saphir, ein mit 0.05–0.25 Gewichtsprozent  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen dotiertes Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Gitter), welches für diese Zwecke besonders geeignet ist<sup>7</sup>. Ein breites, langlebiges (Lebensdauer  $\sim 3.2 \mu\text{s}$  bei Raumtemperatur [Mou92]) vibronisches Fluoreszenzband ermöglicht die Laseraktivität im Bereich 650–1130 nm [Fre95], wobei das Verstärkungsmaximum bei 800 nm liegt. Die große Bandbreite ermöglicht einerseits eine gewisse Durchstimmbarkeit des Lasers und andererseits die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse. Die spektral vollständig separierte, ebenfalls sehr breitbandige Absorption (Absorptionsmaximum um  $\sim 500$  nm) erlaubt den Einsatz verschiedenster Pumpquellen wie Diodenlaser, frequenzverdoppelter Festkörperlaser (Nd:YLF, Nd:YAG) oder Dauerstrich-Gaslaser (z.B.  $\text{Ar}^+$ -Ionen). In den folgenden Absätzen werden die physikalisch-technischen Grundlagen der einzelnen Teilstufen des Lasersystems kurz erläutert.

**Pulserzeugung im Laseroszillator** Ein frei laufender Laserresonator der Länge  $L$  bildet über das gesamte Verstärkungsspektrum des Lasermediums mit Brechungsindex  $n$  stehende Resonatormoden aus, wobei für deren Wellenlänge gilt:  $\lambda = 2nL/i$  (mit  $i \hat{=}$  positive ganze Zahl).

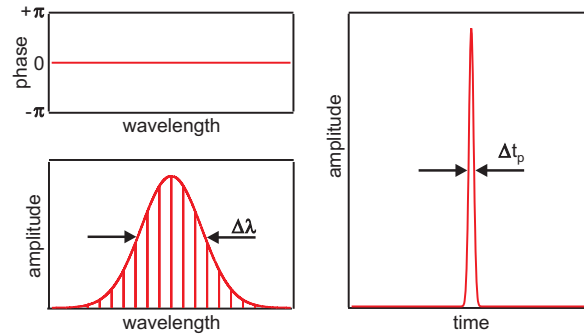
<sup>7</sup>Neben den außergewöhnlichen spektralen Charakteristika hat Ti:Sa zudem besonders geeignete thermische und mechanische Eigenschaften [Koe96, Bac97]. Insgesamt bedingt dies im Vergleich zu anderen Materialien eine hohe optische Zerstörschwelle, gute Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Energiespeicherdichte.

Zwischen diesen Moden besteht zunächst keinerlei Phasen- oder Amplitudenbeziehung. Erzwingt man aber eine feste Phasenbeziehung zwischen diesen Moden, entstehen ultrakurze Laserpulse (s. Abb. 4.10).

**Abbildung 4.10:** Spektrum und Amplitude für den Fall idealer Modenkopplung.

Die spektrale Intensitätsverteilung ist ein Gauß, während die spektrale Phasenverteilung konstant gleich 0 ist. In der Zeitdomäne (Fourier-transformierte) ergibt dies einen ebenfalls gaußförmigen Puls.

Das hier verwendete Coherent-System mit einer Resonatorlänge von ca. 2 m besitzt bei 800 nm- und 100 fs-Pulsen ca. 50000 gekoppelte Moden.



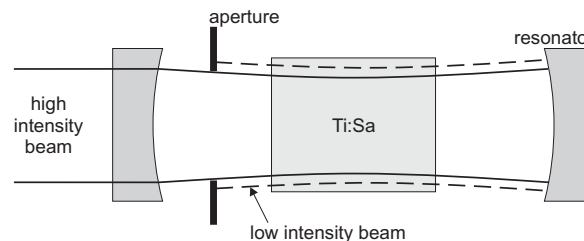
Die Modenkopplung kann aktiv z.B. durch akusto-optische Modulatoren erfolgen, einfacher ist jedoch die so genannte passive Modenkopplung, mit der sich kürzere Pulsdauern bis zu 6.5 fs [Jun97] erzeugen lassen. Im Ti:Sa-Lasermedium sorgt der optische Kerr-Effekt (OKE) in Zusammenspiel mit einer Blende für diese passive Modenkopplung. Der OKE bezeichnet die Wirkung des nichtlinearen Anteils des Brechungsindex  $n_2$ , welcher bei sehr hohen Intensitäten  $I$  zu einem intensitätsabhängigen Brechungsindex der Form

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(\omega, t)$$

führt. Der intensitätsabhängige Brechungsindex führt dann räumlich zu einem höheren Brechungsindex in den intensiveren Bereichen des Laserstrahlzentrums als in den Randbereichen. Die so entstehende Brechungsindex-Verteilung ist ähnlich der einer Linse ("Kerr-Linse") und bewirkt eine räumliche Fokussierung des Laserstrahls (Selbstfokussierung). Zusätzlich ist der Brechungsindex über die Intensität des Laserpulses zeitabhängig: Die zeitlichen Pulsflanken werden weniger stark gebrochen als die Pulsspitze mit der höheren Intensität. Bringt man eine Blende geschickt im Resonator an, führt dies zu einer Diskriminierung der zeitlichen Pulsflanken niederer Intensität (s. Abb. 4.10). Dadurch wird der Laserpuls bei jedem Umlauf im Resonator kürzer, und zwar so lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Pulsverkürzung<sup>8</sup>, Dispersionsverbreiterung und "gain narrowing" des Lasermediums einstellt.

**Abbildung 4.11:** Schema der Kerr-Lens-Modenkopplung.

Die weniger intensiven, zeitlichen Pulsflanken besitzen eine schwächere Selbstfokussierung, weshalb sie von der Blende absorbiert werden, was zu einem kürzeren Puls führt.



Der hier verwendete Laseroszillator liefert typischerweise gaußförmige Pulse mit einer Halbwertsbreite (FWHM — "full width at half maximum") 95 fs bei einer spektralen FWHM von 12.2 nm um die Zentralwellenlänge bei 800 nm. Die Pulsenergie beträgt dabei 13 nJ mit einer Repetitionsrate von 76 MHz.

<sup>8</sup>Im Frequenzbild entspricht dies der Erzeugung zusätzlicher gekoppelter Moden durch Selbstphasenmodulation.







zu realisieren, indem die Pockelszelle über einen Taktteiler angesteuert wird, was Repetitionsraten im Bereich von 20-400 Hz ermöglicht.

Die zweite Verstärkungsstufe im Quantronix-Titan-System ist ein linearer Zweibege-Durchgangs-Verstärker. Dessen Aufbau ist im Vergleich zu einem RGA relativ einfach: im Wesentlichen wird ein Ti:Sa-Kristall von zwei Nd:YLF-Lasern (wiederum synchronisiert und frequenzverdoppelt; 1053 nm, 100 ns-Pulse) mit Pulsenergien von 17.5 mJ und 11 mJ gepumpt. Den Bereich des Ti:Sa-Kristalls mit der so erzielten Besetzungsinversion durchquert der aus dem regenerativen Verstärker kommende Puls zweimal, wobei er jeweils weiter verstärkt wird. Dabei ist insbesondere die Justierung aller Strahlen im Kristall kritisch, da der Überlapp der beiden Pumpstrahlen mit den beiden Durchgängen des vorverstärkten 800 nm-Strahls die Verstärkungsleistung und auch das räumliche Pulsprofil am Ausgang festlegt.

Typischerweise werden in diesem zweistufigen Nachverstärker von Quantronix die Pulse aus dem regenerativen Verstärker von  $\sim 0.4$  mJ auf  $\sim 4.5$  mJ/Puls nach der zeitlichen Rekompensation auf typischerweise  $\sim 110$ – $130$  fs verstärkt. Eine genaue Charakterisierung der Ausgangspulse findet sich im folgenden Abschnitt.

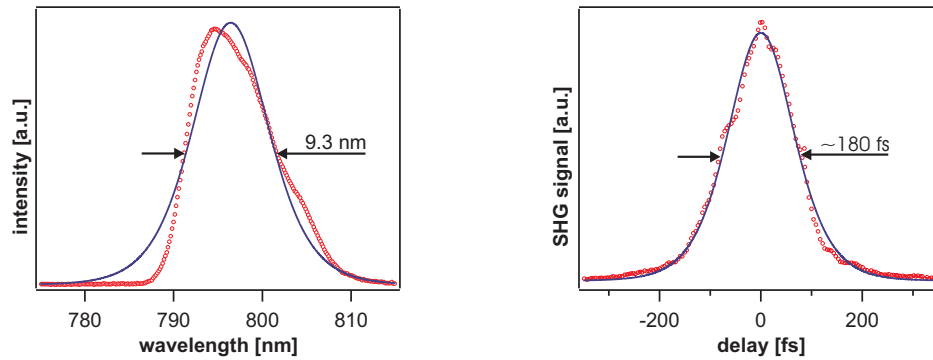
**Charakteristika der verstärkten 800 nm-fs-Laserpulse** Die spektrale und zeitliche Charakteristik der 800 nm-fs-Laserpulse des Verstärkersystems ist in Abb. 4.13 gezeigt. Dabei wurde das Pulsspektrum mit einem relativ einfachen, kommerziellen Gitterspektrographen gemessen, in den eine optische Fiber einen Rückreflex der Laserpulse einkoppelt. Die zeitliche Pulsform wurde mithilfe eines kommerziellen Einzelschuss-Autokorrelators bestimmt, in welchem ein Strahlteiler aus dem einfallenden fs-Laserpuls zwei Teilpulse erzeugt, die gegeneinander verzögert in einem dünnen KDP-Kristall (Kalium-Dihydrogen-Phosphat) aufeinander treffen und ein gemeinsames frequenzverdoppeltes Signal erzeugen. Dabei wird keine direkte zeitliche Intensitäts-Autokorrelation nach

$$A_I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t')I(t' - t)$$

gemessen, sondern, da die beiden Strahlen den Kristall unter einem Winkel treffen, die Zeitachse in einen transversalen Abstand in der Ebene der einfallenden Strahlen umgesetzt: Für zeitliche längere Pulse wird das frequenzverdoppelte Signal räumlich breiter. Dieses wird mit einer CCD-Kamera detektiert und kann über eine Eichung der Verzögerung der beiden Pulse in die Zeitdomäne zurückgerechnet werden.

Wie man in Abb. 4.13 erkennt, sind die 800 nm-fs-Laserpulse näherungsweise  $\text{sech}^2$ -förmig. Für  $\text{sech}^2$ -Pulse beträgt das Verhältnis zwischen der vollen Halbwertsbreite der Pulslänge und der Autokorrelation<sup>10</sup> 1:1.543 [Fre95], womit sich die Pulslänge für die dargestellte Messung zu  $\sim 120 \pm 20$  fs ergibt. Das Zeit-Bandbreiten-Produkt [Fre95, Koe96] beträgt somit das  $\sim 1.6$ -fache des transformlimitierten von 0.315, was auf das aufgrund frequenzselektiver Verstärkung asymmetrische und nicht optimal dispersionskompensierte Spektrum (s. Abb. 4.13) zurückzuführen ist. Im täglichen Betrieb können die Pulsdauer und spektrale Breite durch Justageänderungen um bis zu  $\pm 20\%$  schwanken. Die in Kapitel 5 vorgestellten experimentellen Daten wurden beispielsweise durchweg bei einer typischen Pulsdauer um  $\sim 130$  fs aufgenommen.

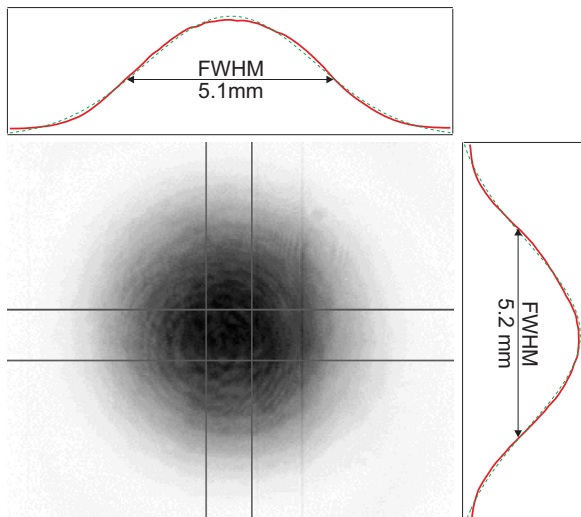
<sup>10</sup>Auf eine Diskussion der im Vergleich zum Messfehler geringen Unterschiede der Autokorrelation für verschiedene Pulsformen (insbesondere Gauß und  $\text{sech}^2$ ) wird hier verzichtet (s. z.B. [Fre95, Koe96, Dem98]).



**Abbildung 4.13:** Ausgangssignal des Lasersystems (Spektrum und zeitliche Pulsform). Bei Annahme sech<sup>2</sup>-förmiger Pulse (Linien) ist die spektrale FWHM 9.3 nm bei einer FWHM in der Autokorrelation von  $\sim 180$  fs.

Das typische räumliche Strahlprofil eines Einzelpulses am Ort der Probe wurde in der Regel kurz vor und nach jedem Laserschuss auf die Probe durch Einklappen eines Spiegels in den Strahlengang über eine triggerbare CCD-Kamera aufgenommen. Um eventuelle nichtlineare optische Effekte im CaF<sub>2</sub>-Eintrittsfenster der UHV-Kammer mit zu berücksichtigen, wurde dabei ein Referenzfenster am entsprechenden Ort im Strahlengang zur CCD-Kamera positioniert. Letztlich wurde der Rückreflex dieses Laserpulses an der Vorderseite einer optischen Keilplatte durch Graufilter weiter abgeschwächt und dann über die CCD-Kamera aufgenommen (s. Abb. 4.18). Das typische räumliche Pulsprofil am Ort der Probe zeigt Abb. 4.14.

Zur Bestimmung der zugehörigen Pulsenergie wurde nach der Strahlprofilmessung mit einem pyroelektrischen Messkopf die mittlere Energie eines einzelnen Laserpulses im Strahlengang zur CCD-Kamera gemessen. Da die maximalen Schuss-zu-Schuss-Schwankungen der Pulsenergie des Lasersystems mit typischerweise  $\leq 10\%$  wesentlich größer als der Messfehler sind, ergeben diese  $\leq 10\%$  gleichzeitig auch den typischen Fehlerbalken für die Energie eines Einzelpulses bzw. dessen (mithilfe des räumlichen Strahlprofils abgeleiteten) Fluenz.



**Abbildung 4.14:** Räumliches Pulsprofil eines typischen fs-Laserpulses zur Photodesorption.

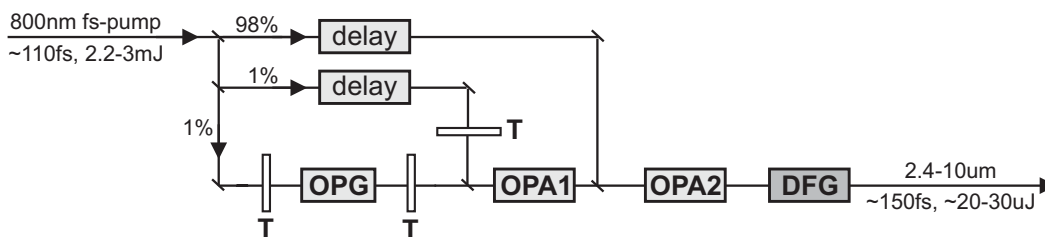
Die CCD-Kamera wurde über einen "Framegrabber" synchronisiert ausgelesen, sodass ein Vollbild ("progressive scan") eines einzelnen Laserpulses mit einer Auflösung von  $732 \times 288$  Pixeln aufgenommen werden konnte. Um das relativ große Laserprofil vollständig auf den  $1/2$ "-Chip der CCD-Kamera zu bekommen, wurde an dieser eine  $f=75$  mm-Linse fest angebracht. Der resultierende Skalierungsfaktor für das Strahlprofil wurde durch kontrolliertes Verschieben der Kamera mittels einer Mikrometerschraube bzgl. des Beugungsmusters zweier Drähte bestimmt. Das horizontale und vertikale Profil sind jeweils gemittelte Schnitte im eingezeichneten Bereich. Gauß-Fits (gestrichelte Linie) der angegebenen Halbwertsbreite beschreiben die Schnitte sehr gut.

### 4.2.2 Optisch-parametrische Erzeugung der ultrakurzen IR-Pulse

Zur Erzeugung der ultrakurzen IR-Laserpulse ist dem im vorangegangenen Abschnitt diskutierten 800 nm-fs-Verstärkersystem ein optisch-parametrischer Verstärker nachgeschaltet. Dieser basiert auf den nichtlinearen optischen Prozessen der optisch parametrischen Erzeugung und Verstärkung (OPG und OPA — "optical parametric generation" und "amplification"), wie sie in einem nichtlinearen optischen Kristall durch Anregung mit dem verstärkten 800 nm-fs-Laserpuls getrieben werden können. OPA ist ein nichtlinearer optischer Prozess zweiter Ordnung, der entsprechend  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  zwei optische Wellen mit den Frequenzen  $\omega_1$  ("Signal") und  $\omega_2$  ("Idler",  $\omega_1 > \omega_2$ ) erzeugt. Zum Einsatz kommt dabei das kompakte, kommerzielle System TOPAS ("Travelling-wave optical parametric amplifier of superfluorescence") der Firma Lightconversion.

In Abb. 4.15 ist qualitativ und stark vereinfacht die Funktionsweise des TOPAS zur Erzeugung von ultrakurzen Pulsen im mittleren Infrarot (2.4–10  $\mu\text{m}$ ) illustriert<sup>11</sup>. Sie kann im Wesentlichen in drei Stufen unterteilt werden, wobei die OPG/OPA-Prozesse in einem BBO( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ )-Kristall und die DFG-Stufe in einem AgGaS<sub>2</sub>-Kristall ablaufen:

**OPG-Prozess** Die hart fokussierten 1% des ursprünglichen Pumplichts  $\omega_3$  treiben zunächst einen OPG-Prozess, beruhend auf der so genannten Superfluoreszenz. Dabei bringen Quantenfluktuationen und spontane Emission der durch den Pump-Puls erzeugten Besetzungsinversion die Dipole im BBO-Kristall in eine feste Phasenbeziehung, welche eine kollektive, kohärente Abstrahlung mit einer relativ großen Bandbreite zur Folge hat [She84, Dan93]. Auf die Erzeugung dieses "Seed"-Pulses folgen zwei OPA-Prozesse, welche nach der Phasenanpassungsbedingung im Kristall  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$  genau für zwei Photonenenergien  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ablaufen. Bei hoher Verstärkung können diese OPG/OPA-Prozesse ohne einen Resonator in einfacher Abfolge ablaufen ("travelling-wave" OPG; [Dan93]). Die Phasenanpassung kann aufgrund von Doppelbrechung durch den Kristallwinkel geändert werden, sodass hierdurch "Signal" und "Idler" im Bereich von  $\sim 1.1$ –1.6 bzw.  $\sim 1.6$ –2.1  $\mu\text{m}$  gewählt werden können.



**Abbildung 4.15:** Schema der optisch parametrischen Erzeugung und Verstärkung von fs-IR-Pulsen im TOPAS. Die einzelnen Prozesse OPG, OPA1 und OPA2 laufen in einem BBO-Kristall ab und erzeugen Strahlung im nahen IR, welche dann mittels eines DFG-Prozesses in einem AgGaS<sub>2</sub>-Kristall ins mittlere IR überführt werden kann. Der TOPAS wird ausschließlich bei einer Repetitionsrate von 400 Hz betrieben. Legende: T  $\hat{=}$  Teleskop und "delay"  $\hat{=}$  Verzögerungsstrecke.

<sup>11</sup>Der wirkliche physische Aufbau ist sehr komplex und diagrammatisch nur schwer darstellbar, da die OPG- und OPA-Prozesse in demselben nichtlinearen Kristall geschehen, weshalb der reale Strahlverlauf mehrfach gefaltet in verschiedenen Ebenen verläuft [Lig02].

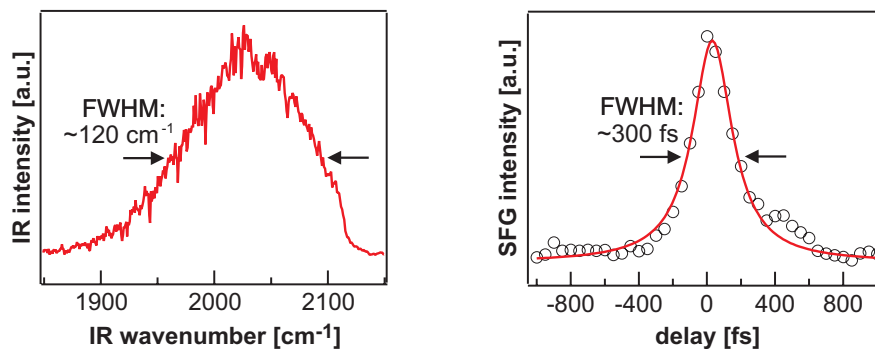
**OPA–Verstärkungs–Stufen** In zwei weiteren, zunehmend stärker gepumpten OPA–Stufen (OPA1 und OPA2 in Abb. 4.15) werden die "Signal"- und "Idler"-Pulse dann drastisch verstärkt. Der letzte OPA–Prozess ist dabei stark gesättigt, wodurch der Einfluss von Puls–zu–Puls–Schwankungen des OPG–Seed–Pulses erheblich reduziert wird [Dan93]. Die Konversionseffizienz hinsichtlich der Erzeugung von "Signal" und "Idler" beträgt insgesamt beinahe 25% und beide Pulse sind nahezu bandbreitenlimitiert [Dan93, Dan96].

**DFG–Prozess** Um von "Signal" und "Idler" aus dem nahen Infrarot um  $1.6\ \mu\text{m}$  in das mittlere Infrarot zu gelangen, wird in der letzten Stufe die Differenz zwischen "Signal" und "Idler" in einem DFG–Prozess  $\omega_{\text{IR}} = \omega_1 - \omega_2$  erzeugt. Im verwendeten  $\text{AgGaS}_2$ –Kristall ist dabei eine effektive Phasenanpassung in einem Bereich möglich, der schließlich IR–Photonen von  $2.4\text{--}10\ \mu\text{m}$  erlaubt.

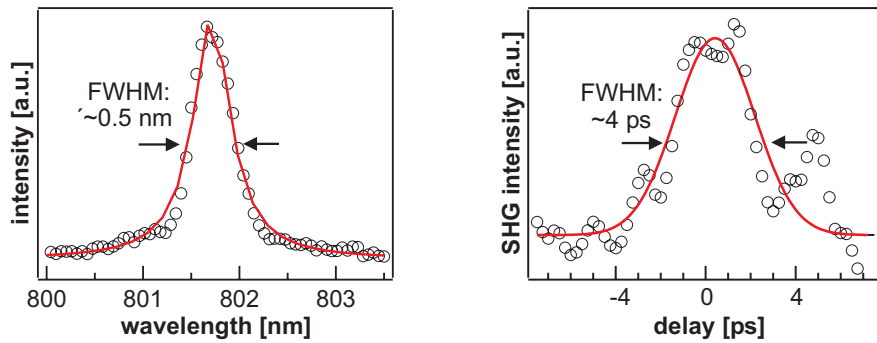
Die im TOPAS erzeugten IR–Pulse werden durch einen ZnSe–Filter und ein Ge–Plättchen (unter dem Brewster–Winkel) von darüber liegenden Komponenten anderer Mischprozesse befreit (s. Abb. 4.21). Die typischerweise erreichbare Pulsenergie der IR–Photonen im in der vorliegenden Arbeit relevanten Wellenlängenbereich zwischen  $3500\text{--}5000\ \text{nm}$  beträgt nach der Filterung  $\sim 30 \pm 10\ \mu\text{J}$  mit Puls–zu–Puls–Schwankungen von  $\lesssim 10\%$  bei einer Pulslänge von  $\sim 150\ \text{fs}$  [Dan96]. Eine detaillierte Charakterisierung der IR–Ausgangspulse (Pulslänge und ein typisches Spektrum) findet sich im folgenden Abschnitt.

**Charakteristika der IR- und VIS–Laserpulse** Die IR–Pulse besitzen eine typische spektrale FWHM von  $\sim 120\ \text{nm}$  mit einer Zentralfrequenz je nach TOPAS–Einstellung (s. Abschnitt 4.2.2) im Bereich von  $\sim 2000\text{--}5500\ \text{nm}$  ( $\sim 1900\text{--}5000\ \text{cm}^{-1}$ ). Abb. 4.16 zeigt links das typische Spektrum eines um  $2020\ \text{cm}^{-1}$  ( $\sim 5\ \mu\text{m}$ ) zentrierten IR–Pulses. Das Spektrum wurde direkt mithilfe des Gitterspektrographen (Gitter:  $1201/\text{mm}$ , "blaze"-Wellenlänge  $5\ \mu\text{m}$ ) und eines flüssig–Stickstoff–gekühlten MCT–Detektors ("Mercury Cadmium Telluride") aufgenommen. Bei Annahme bandbreitenlimitierter IR–Pulse entspricht dem gezeigten Spektrum eine untere Schranke für die IR–Pulsdauer von  $\sim 120\ \text{fs}$ .

In Abb. 4.16 rechts ist das SFG–Signal einer Kreuzkorrelation eines typischen fs–IR–Pulses mit  $\sim 110\ \text{fs}$ – $800\ \text{nm}$ –Puls aus dem Ti:Sa–Verstärkersystem (s. Abschnitt 4.2.1) dargestellt



**Abbildung 4.16:** Typisches Spektrum (links) und Kreuzkorrelation zwischen dem fs–IR–Puls und einem  $\sim 120\ \text{fs}$ – $800\ \text{nm}$ –Puls (rechts) der in den SFG–Messungen verwendeten fs–IR–Pulse (nach [Hes02a]).



**Abbildung 4.17:** Typisches Spektrum (links) und Kreuzkorrelation zwischen dem VIS-Puls und einem  $\sim 120$  fs-800 nm-Puls (rechts) des in den SFG-Messungen verwendeten schmalbandigen 800 nm-VIS-Aufkonversions-Pulses mit einer Pulsenergie von  $\sim 7.5 \mu\text{J}$  (nach [Hes02a]).

[Hes02a]. Dabei wurde das SFG-Signal in einer nichtkollinearen Anordnung durch Fokussierung der IR- und 800 nm-Pulse (mit Linsen der Brennweiten  $f=250$  bzw.  $1000$  mm) in einem  $\text{LiIO}_3$ -Kristall der Dicke  $1.5$  mm erzeugt und als Funktion der Puls-Puls-Verzögerung gemessen. Aus der gaußförmigen Kreuzkorrelation mit  $\text{FWHM} \sim 320$  fs ergibt sich durch Entfaltung des  $\sim 110$  fs-800 nm-Pulses eine IR-Pulsdauer von knapp  $300$  fs (FWHM). Diese so bestimmte Pulsbreite stellt allerdings lediglich eine obere Schranke der tatsächlichen Pulsbreite dar, da wegen des relativ dicken  $\text{LiIO}_3$ -Kristalls und den endlichen Spotgrößen mit einer zu groß gemessenen Pulsdauer zu rechnen ist<sup>12</sup>. Aus Messungen des freien Induktionszerfalls der CO-Streckschwingung auf Ru(001) ergibt sich mit  $\sim 150$  fs [Hes02a, Hes02b] ein plausibler Wert für die typische IR-Pulsdauer, der zwischen der unteren Schranke von  $\sim 120$  fs aus der Transformation des IR-Spektrums und der oberen Schranke der Kreuzkorrelation von  $\sim 300$  fs liegt.

Die für den SFG-Prozess darüber hinaus notwendigen, schmalbandigen VIS-Pulse werden in einem Puls-Former (s. Abb. 4.21) aus den beim OPA-Prozess nicht konvertierten Anteilen des 800 nm Pump-Lichtes erzeugt, welche dem TOPAS über einen dielektrischen Spiegel entnommen werden. Im Puls-Former werden die  $\sim 120$  fs-800 nm-Pulse mit einer Bandbreite von  $\sim 9$  nm (FWHM; s. Abb. 4.13) in schmalbandige VIS-Aufkonversions-Pulse konvertiert. Wie schematisch in Abb. 4.21 dargestellt, werden dazu die einfallenden fs-Pulse durch ein Gitter ( $20001/\text{mm}$ , "blaze"-Wellenlänge 800 nm) räumlich dispergiert und mit einer Zylinderlinse auf einen Spalt fokussiert. Beim Durchlaufen des Spalts ( $0.1$ – $2$  mm) wird das Spektrum beschnitten und läuft nach Reflexion an einem Spiegel auf demselben Weg bei leicht anderer Höhe zurück. Eine solche Anordnung macht es möglich, das Puls-Spektrum einzuengen und dabei die räumliche Trennung verschiedener spektraler Komponenten ("spatial chirp") weitgehend zu vermeiden. Durch Variation der Spaltbreite kann somit die Bandbreite der VIS-Aufkonversions-Pulse eingestellt werden, wobei eine größere Spaltöffnung sowohl eine größere Pulsenergie als auch eine größere Bandbreite und damit eine geringere spektrale Auflösung (s. Abschnitt 2.4.2) zur Folge hat. Für die SFG-Messungen wurden die in Abb. 4.17 charakterisierten, schmalbandigen VIS-Pulse mit einer Pulsenergie von  $\sim 7.5 \mu\text{J}$  und FWHM von  $\sim 0.5$  nm

<sup>12</sup>Prinzipiell könnte unter Verwendung eines dünneren  $\text{LiIO}_3$ -Kristalls und einer optimierten Geometrie eine deutlich genauere Messung erzielt werden. Allerdings geht dies auf Kosten der Intensität und Stabilität des SFG-Signals, sodass die dargestellte Messung einen Kompromiss darstellt.

bei einer Zentralfrequenz um  $\sim 800$  nm eingesetzt. Das Spektrum wurde analog den SFG-Spektren (s. Abschnitt 4.4.2) mit dem Gitterspektrograph und der CCD-Kamera aufgenommen [Hes02a]. In Abb. 4.17 rechts ist das SHG-Signal einer Kreuzkorrelation des schmalbandigen VIS-Pulses mit  $\sim 120$  fs–800 nm-Pulsen aus dem Ti:Sa-Verstärkersystem (s. Abschnitt 4.2.1 und Abschnitt 4.2.1) dargestellt. Das SHG-Signal wurde in einer nichtkollinearen Anordnung durch Fokussierung der VIS- und 800 nm-fs-Pulse (mit Linsen der Brennweiten  $f=250$  bzw. 1000 mm) in einem KDP-Kristall (Kalium-Dihydrogen-Phosphat) der Dicke 0.5 mm erzeugt und als Funktion der Puls-Puls-Verzögerung gemessen. Die FWHM von  $\sim 4$  ps der gaußförmigen Kreuzkorrelation wird im Rahmen der Messgenauigkeit nur durch die Pulsdauer des VIS-Aufkonversions-Pulses bestimmt. Für das Zeit-Bandbreiten-Produkt ergibt sich ca. der doppelte Wert transformlimiterter Pulse.

Zusammenfassend werden für die SFG-Messungen also sowohl fs-IR-Pulse mit einer Zentralwellenlänge im Bereich von  $1900$ – $2800$   $\text{cm}^{-1}$  einer FWHM von  $\sim 120$   $\text{cm}^{-1}$ , einer Pulsenergie von  $\sim 30$   $\mu\text{J}$  und einer Pulsdauer von  $\sim 150$  fs, als auch schmalbandige VIS-Aufkonversionspulse mit einer Zentralwellenlänge um  $\sim 800$  nm,  $\sim 0.5$  nm FWHM,  $\sim 7.5$   $\mu\text{J}$ ,  $\sim 4$  ps bei jeweils 400 Hz benutzt, wobei sämtliche Strahlen (IR, VIS und somit auch das SFG-Signal)  $p$ -Polarisation bezüglich der Strahlebene aufweisen.

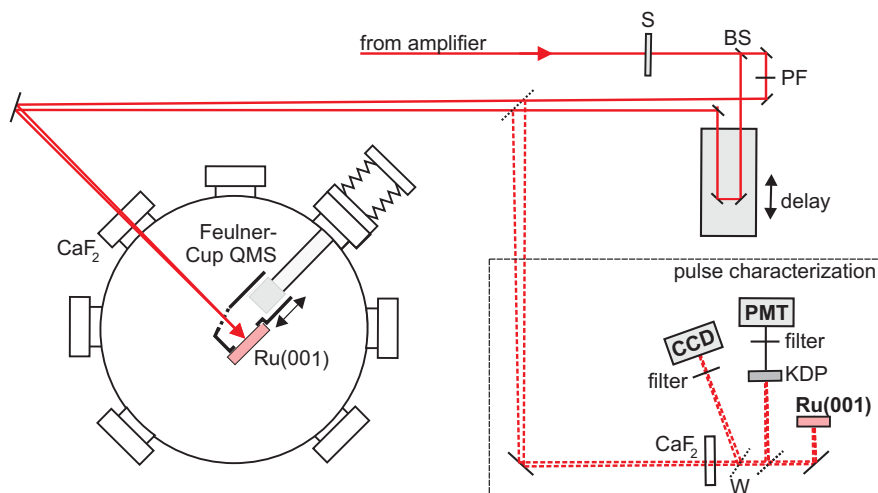
## 4.3 Messungen zur Wasserstoff-Reaktionsdynamik

In diesem Abschnitt werden zunächst in Abschnitt 4.3.1 der Experimentaufbau zur laserinduzierten Photodesorption vorgestellt und wichtige Aspekte bezüglich des Massenspektrometer-Nachweises und der Laserfluenz-Charakterisierung diskutiert. Abschnitt 4.3.2 beschreibt dann schrittweise die experimentelle Durchführung der Photodesorptionsexperimente.

### 4.3.1 Experimentaufbau und Datenerfassung

Der grundlegende Aufbau des Photodesorptionsexperiments war Teil früherer Doktor- [Fun99] und Diplomarbeiten [Den99]. Er wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit vielfach modifiziert und im Hinblick auf die Experimente an Wasserstoff auf Ru(001) optimiert, insbesondere durch Einführung der Einzelschuss-Nachweisteknik und gleichzeitiger Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit mittels Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) um mehrere Größenordnungen durch das neue Feulner-Cup-QMS (s. Abschnitt 4.1.3). Der prinzipielle Aufbau der Photodesorptionsexperimente ist in Abb. 4.18 skizziert (die UHV-Technik ist ausführlich in Abschnitt 4.1, die fs-Laserpulserzeugung in Abschnitt 4.2.1 sowie die einzelnen zum Einsatz kommenden kommerziellen Geräte in Abschnitt 4.5 beschrieben). Im Folgenden werden die wesentlichen experimentellen Details der Photodesorptionsexperimente selbst geschildert.

Sämtliche Messungen finden im Einzelschussmodus statt, d.h. es wird immer genau ein Laserpuls (bzw. Doppelpuls im Falle der 2PK-Messung) auf die Oberfläche eingestrahlt und über das QMS im Einzelionen-Nachweisbetrieb die Desorptionsausbeute der zu analysierenden Desorpti-



**Abbildung 4.18:** Experimenteller Aufbau zur Messung der fs-laserinduzierten  $H_2$ -Photodesorptionsausbeute (schematisch). Abhängig von der Art der Messung werden entweder ein einzelner oder (nach Strahlteilung) zwei kontrolliert gegeneinander verzögerbare und senkrecht zueinander polarisierte Laserpulse durch den optischen Zugang des Feulner-Cup-QMS senkrecht auf den Ru-Einkristall gestrahlt. Ausgewertet wird das QMS-Einzelionen-Signal ("Pseudo-Flugzeit"-Spektrum in Abb. 4.8). Zu jeder Messung wird das Strahlprofil am Ort der Probe mit der CCD-Kamera aufgenommen (weitere Details im Text). Es bezeichnet: S ≙ "Shutter", BS ≙ Beamsplitter (Strahlteiler), PF ≙ Polarisationsflipper, delay ≙ Verzögerungsstrecke, CCD ≙ triggerbare CCD-Kamera, W ≙ "Wedge" (optischer Keil), KDP ≙ Kalium-Dihydrogen-Phosphat-Kristall zur Frequenzverdopplung, PMT ≙ Photomultiplier; gestrichelte Optiken werden bei Bedarf in den Strahlengang geklappt.

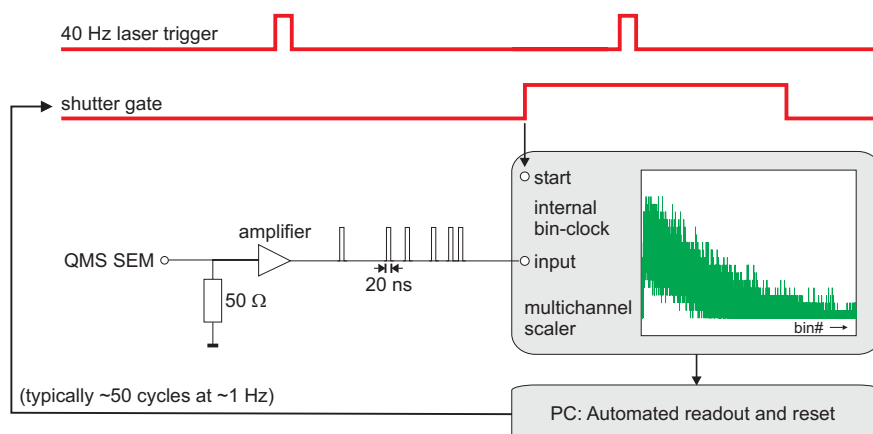


Abbildung 4.19: Schema der automatisierte Messung der Einzelschuss-”Pseudo-Flugzeit”-Spektrren.

onsmasse gemessen. Dazu wird an den QMS-Sekundärelektronenverstärker (ein Channeltron) eine Spannung von typischerweise 3 kV angelegt und dessen niederohmig abgeschlossener Ausgang auf einen synchronisierten Vielkanalzähler (”multichannel scaler”) gegeben, welcher die Desorptionsereignisse über der Zeit aufnimmt. Dies führt bei einer Messung mit dem Feulner-Cup-QMS zu dem so genannten ”Pseudo-Flugzeit”-Spektrum (vgl. Diskussion in Abschnitt 4.1.3).

Für jede Messung wird auf der Oberfläche eine frische Adsorbatschicht präpariert und dann automatisiert (über die Synchronisation von Shutter, Vielkanalzähler und Auslesen der Daten über den GPIB-Bus) die o.g. ”Pseudo-Flugzeit”-Spektrren aufgenommen. Dieses Vorgehen ist schematisch in Abb. 4.19 dargestellt: Der Puls-Picker im Lasersystem (s. Abschnitt 4.2.1) wird mit 40 Hz betrieben, und der zugehörige elektronische Trigger von der DAQ-Karte (”Data-acquisition”-Karte mit A/D-Eingängen, D/A-Ausgängen sowie Zählern/Timern) des PC eingelesen. Synchronisiert hierzu wird nach einem Software-Start-Trigger der mechanische Shutter geöffnet (”shutter gate”) und gleichzeitig der Vielkanalzähler aktiviert, sodass nun ein Laserpuls die Oberfläche trifft und das zugehörige ”Pseudo-Flugzeit”-Desorptionsspektrum aufgenommen wird. Unmittelbar nach dem Laserpuls wird der Shutter wieder geschlossen und das Einzelschuss-”Pseudo-Flugzeit”-Spektrum aus dem Vielkanalzähler in den PC ausgelesen.

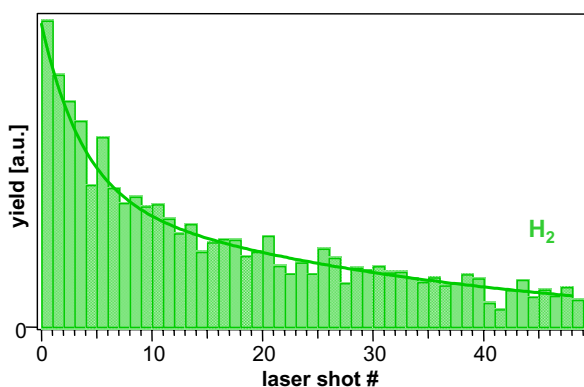


Abbildung 4.20:  $H_2$ -Desorptionsausbeute als Funktion der Laserschussnummer bei Anregungsbedingungen wie in Abb. 2.8. Aus derartigen Datensätzen wurde jeweils der eigentlich interessante Messwert der Desorptionsausbeute im ersten Schuss (”first-shot yield”) der frisch präparierten Oberfläche extrahiert. Dabei wird der Wert der dargestellten Anpassung eines (doppelt-)exponentiellen Abfalls an die Daten aller Schüsse für die Ausbeute des ersten Laserpulses benutzt (s. auch Abschnitt 5.1.3), um so Effekte der Schuss-zu-Schuss-Schwankungen des Lasersystems (in der Intensität  $\leq 10\%$ ) auf die Ausbeute bestmöglich zu kompensieren.



Insbesondere für die Experimente an Isotopenmischungen wurde der o.g. Zyklus für typischerweise 50 Einzelpulse mit einer Messfrequenz von  $\sim 1$  Hz wiederholt, um Schwankungen der Laserintensität zu kompensieren. Trägt man die Fläche unter den einzelnen, nacheinander erhaltenen "Pseudo-Flugzeit"-Spektren als Funktion der Laserschussnummer auf, bekommt man eine Abklingkurve der Ausbeute, wie sie Abb. 4.20 zeigt. Daraus kann durch Extrapolation die eigentlich interessante Messgröße, die teilweise um Schwankungseffekte bereinigte Ausbeute des ersten Laserschusses, extrahiert werden. Für jede solche Einzelschuss-Sequenz wird vor und nach der Messung ein Referenz-Strahlprofil eines einzelnen Laserpulses mit der auf den Laser getriggerten CCD-Kamera aufgenommen und die Einzelpulsenergie gemessen.

**Messung von Flugzeitspektren** Um die Translationsenergie der desorbierenden Spezies zu bestimmen, wurden neben den Ausbeutemessungen mit dem Feulner-Cup-QMS auch "echte" Flugzeitspektren (TOF-Spektren — "time of flight") über das Hintergrunddruck-QMS aufgenommen (das Hintergrund-QMS ohne Feulner-Cup weist zunächst nur solche Spezies nach, die den Ionisator auf der direkten Flugbahn passieren). Dies geschieht im Prinzip identisch zu dem in Abb. 4.18 und 4.19 gezeigten Vorgehen, nur eben auf der unteren Messebene der UHV-Kammer, sodass der Ionisator des Hintergrund-QMS sich direkt auf der Oberflächennormalen des Ru(001)-Kristalls befindet (s. Abb. 4.2).

**Isotopen-Nachweisempfindlichkeiten** Von größter Bedeutung bei allen Einzelionen-Messungen durch ein QMS ist die sorgfältige Vermeidung jeglicher Sättigungseffekte im Messprozess. Dies betrifft im Einzelionen-Nachweismodus eines QMS in erster Linie den Sekundärelektronen-Verstärkungsprozess bei hohen Verstärkungsspannungen um  $\sim 3$  kV, wobei die in Massenspektrometern typischen Channeltron- oder Multiplier-Ausführungen in der Regel Bandbreiten der Größenordnung einiger MHz zulassen. Für die in dieser Arbeit verwendeten QMS (dem Feulner-Cup- und auch dem Hintergrund-QMS) ergeben Kalibrierungsmessungen der Einzelionen-Zählrate als Funktion des statischen Hintergrunddrucks jeweils, dass im Mittel höchstens alle 150 ns ein Zählereignis auftreten darf, bevor der Verstärkungsprozess zu sättigen beginnt, also der Zählratenanstieg nicht mehr proportional zum Druckanstieg ist. Wie man aus der in Abb. 4.19 angegeben, typischen Einzelpulsbreite von  $\sim 2$  ns erkennt, ist diese Bandbreitenbegrenzung nicht Doppelereignissen (Wahrscheinlichkeit bei 2 ns breiten, im Mittel 150 ns separierten Signalpulsen  $\lesssim 1\%$ ), sondern vielmehr einem Zusammenbrechen der Verstärkungsspannung im Sekundärelektronenvervielfacher zuzuschreiben. Das QMS-Signal in Form der einzelnen Spannungspulse des Einzelionen-Nachweismodus ist also nur bis zu einer maximalen Zählrate von  $1/150 \text{ ns}^{-1}$  zur Anzahl der Gasmoleküle im Ionisationsvolumen proportional. Im Folgenden wird die Emissionsstromskalibrierung und Bestimmung der Isotopen-Nachweisempfindlichkeit für das Feulner-Cup-QMS vorgestellt; das Vorgehen für das Hintergrund-QMS erfolgte analog.

Um auch im Maximum der ("Pseudo"-)Flugzeitverteilung unter diesem Wert zu bleiben, wird jeweils der Emissionsstrom des QMS so weit erniedrigt, bis durch Absinken der Ionisierungsrate als erstem Prozess im QMS-Nachweis der mittlere zeitliche Abstand der Signalpulse in der Spitze der Verteilung unter die kritische Zählrate fällt. Für die Messungen mit hoher Dynamik der Wasserstoff-Ausbeute mit dem Feulner-Cup-QMS ergibt sich aus Messungen bei konstantem Hintergrunddruck die in Tab. 4.1 gegebene Kalibrierung zwischen den drei

**Tabelle 4.1:** Relative Nachweisempfindlichkeiten des Feulner-Cup-QMS als Funktion des Filamentstroms.

Emissionsstrom [Skalenteile]	10.0	1.0	0.7
relative Nachweisempfindlichkeit	1	0.142	0.072

verwendeten Filamentstromwerten und der absoluten Nachweisempfindlichkeit (die entsprechenden Korrekturen sind bereits in allen vorgestellten Datensätzen berücksichtigt).

Des Weiteren ist zum Vergleich von QMS-Ausbeuten verschiedener Isotope generell eine Kalibrierung der Empfindlichkeit des QMS-Nachweises für die verschiedenen Isotopenmassen notwendig. Da neben der Ionisierungswahrscheinlichkeit sich v.a. auch die Trajektorien im Quadrupol-Stabsystem des QMS unterscheiden, ist eine Isotopenabhängigkeit besonders bei großen relativen Massenunterschieden stark ausgeprägt, also insbesondere gerade für Wasserstoff, bei dem das D<sub>2</sub>-Isotop die doppelte Masse des H<sub>2</sub>-Isotops besitzt. Tab. 4.2 zeigt einen Vergleich der relativen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Wasserstoff-Isotope in typischen Ionisationsmanometern [Sum69] zusammen mit der für das Feulner-Cup-QMS experimentell ermittelten Gesamtnachweisempfindlichkeit. Letztere wurde durch mehrfachen Vergleich der Ausbeuten in TPD-Spektren von der rein mit HD gesättigten Oberfläche gewonnen<sup>13</sup> (s. Abb. 3.3). Sämtliche in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Datensätze der Wasserstoffdesorptionsausbeuten wurden mit den in Tab. 4.2 gegebenen Werten korrigiert.

**Tabelle 4.2:** Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Wasserstoffisotope und deren Gesamtnachweisempfindlichkeiten im Feulner-Cup-QMS (s. auch Fußnote am Seitenende).

	Gas	H <sub>2</sub>	HD	D <sub>2</sub>
Ionisierungswahrscheinlichkeit (relativ zu N <sub>2</sub> ) [Sum69]		0.41	0.38 <sup>a</sup>	0.35
Gesamtempfindlichkeit Feulner-Cup-QMS (relativ zu H <sub>2</sub> ; aus TPD)		1	1.17	1.36

<sup>a</sup>Wert interpoliert zwischen H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>.

**Bestimmung einer "effektiven" absorbierten Fluenz für ein bestimmtes Pulsprofil** Die absorbierte Fluenz des Laserpulses ist ein essentieller Parameter der laserinduzierten Ausbeutemessungen. Da ein reales Pulsprofil (s. Abb. 4.14) nicht genau einen Fluenzwert, sondern eine gaußartige räumliche Verteilung der verschiedensten Fluenzen besitzt, und sich dieses auch zwischen verschiedenen Messungen (z.B. durch andere Justage des Verstärkersystems oder bei Variation der Fluenz durch Selbstfokussierungseffekte) ändert, muss eine Art "effektive" Fluenz für den betrachteten Prozess bestimmt werden, anhand derer die Experimente vergleichbar werden. Dies ist die mit der Desorptionswahrscheinlichkeit gewichtete absorbierte Fluenz  $\langle F \rangle$ , welche die Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  von der eingestrahlenen Fluenz

<sup>13</sup>Die Kalibrationsmethode über den HD/Ru(001)-TPD-Vergleich ist am genauesten, da aufgrund der Statistik dann jeweils 25% der desorbierenden Moleküle H<sub>2</sub> bzw. D<sub>2</sub> sowie 50% HD erwartet werden und alle Stufen des Nachweisprozesses mit eingeschlossen sind: Vom Abpumpverhalten innerhalb des Feulner-Cups, über die Ionisierung und Transmission im Stabsystem bis zur Umwandlung in ein elektronisches Signal. Die Kalibrierung wurde noch durch Konsistenzprüfungen über Hintergrunddruck-Messungen bestätigt, bei denen jeweils der durch die Ionisierungswahrscheinlichkeit korrigierte gleiche absolute Druck der verschiedenen Wasserstoff-Gase in der UHV-Kammer eingestellt und die QMS-Zählraten verglichen wurden.

$F$  durch eine Wichtungszprozedur berücksichtigt. In den vorliegenden Experimenten kommt dabei eine Parametrisierung  $P_{\text{des}} \propto F^n$  zur Anwendung (also eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit der Desorption für  $n \neq 1$ ). Dazu wird jede im Pulsprofil auftretende Fluenz, also die Helligkeit eines jeden Kamerapixels  $i$  in Abbildung 4.14, mit der anteilig von ihr verursachten Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  als statistischem Gewicht  $p_i$  berücksichtigt [Str96]:

$$\langle F \rangle \equiv \frac{\sum_i p_i F_i}{\sum_i p_i} = \frac{\sum_i Y_i F_i}{\sum_i Y_i} = \frac{\sum_i F_i^{n+1}}{\sum_i F_i^n}. \quad (4.4)$$

Dabei ergibt sich die Potenz  $n$  aus der selbstkonsistenten Anpassung der Beziehung  $Y \propto \langle F \rangle^n$  an eine Messung der Fluenzabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit, wie sie Abb. 5.5 mit  $n \sim 3$  für die Wasserstoffdesorption zeigt. Um  $\langle F \rangle$  bestimmen zu können, ist die Messung einer Fluenzabhängigkeit der entsprechenden laserinduzierten Oberflächenreaktion unerlässlich.

### 4.3.2 Durchführung der Desorptionsexperimente

Für die Experimente wird zunächst sichergestellt, dass die 800 nm-fs-Laserpulse die in den Wasserstoffdesorptionsexperimenten typische Pulsdauer von  $\sim 130$  fs besitzen, wobei die für die jeweilige Messung gewünschte Ausgangsleistung/Fluenz dann durch Regulierung der Pumpleistung des nur den Zweiwege-Nachverstärker pumpenden Nd:YLF-Laser (s. Abb. 4.2.1) eingestellt wird. Gleichzeitig wird die Ru(001)-Einkristalloberfläche präpariert, d.h. zu Beginn jedes Messtages zunächst durch den routinemäßigen Sputter-Zyklus gereinigt (s. Abschnitt 4.1.2) und der Durchflusskryostat mit Flüssig-Stickstoff eingekühlt, sodass die Proben temperatur auf jeden Wert zwischen 90–1000 K digital geregelt werden kann (s. Abschnitt 4.1.1). Jede einzelne Messung läuft dann wie folgt ab:

- (i) Kurzes Heizen des Probenkristalls auf 1530 K für  $\sim 10$  s ("flashen"), um jegliche aus dem Kammer-Restgas adsorbierten Verunreinigungen zu entfernen.
- (ii) Sofort bei Erreichen von 170 K (Dosier- als auch Experimentiertemperatur; die Proben temperatur bleibt von (ii)-(v) auf diesen Wert geregelt) erfolgt die Adsorption des jeweiligen Wasserstoff-Isotops durch Dosierung über dem Kammerhintergrund. Zur Präparation der Wasserstoff-Sättigungsbedeckung wurden  $\sim 45$  L Wasserstoff, also  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar für  $\sim 100$  s ( $\text{H}_2$ ) bzw.  $\sim 120$  s ( $\text{D}_2 \sim 100$  s) angeboten (unterschiedlich wegen der Kompensation der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten; s. Tab. 4.2), zur Dosierung von Teilbedeckungen entsprechend weniger.

Für die Experimente an Isotopenmischungen bei Sättigungsbedeckung wird zunächst eine Teilbedeckung H oder D präpariert und der Kristall anschließend durch HD gesättigt, um so eine perfekte statistische Isotopenverteilung in der Adsorbatschicht sicherzustellen.

- (iii) Die Probe wird in die Messposition gebracht, in der Regel, wie in Abb. 4.18 gezeigt, direkt vor die Öffnung des Feulner-Cups (lediglich die Messung der "echten" Flugzeitspektren geschieht mit der Probe in der Kammermitte senkrecht vor dem Ionisationsvolumen des Hintergrund-QMS; s. Abb. 4.2). Dann wird der zunächst mit einer Laserdiode "markierte" Strahlengang des 800 nm-fs-Pulses zentral und senkrecht auf den Ru(001)-Kristall justiert, indem einfallender Strahl und Rückreflex vom Kristall außerhalb der Kammer praktisch zum Überlapp gebracht werden (somit ist auch sichergestellt, dass die vom

Ru(001)–Kristall reflektierten Anteile des fs–Laserpulses die UHV–Kammer wieder definiert verlassen und nicht an anderen Oberflächen störende Desorptionssignale erzeugen).

- (iv) Vor der eigentlichen Messung werden die 800 nm–fs–Pulse charakterisiert und dabei die fs–Pulsenergie auf den für die Messung gewünschten Wert eingestellt. Dies geschieht durch Messung der Pulsenergie und Aufnahme und sofortige Analyse des Laserpuls–Strahlprofils (eine zusätzliche Referenzerfassung geschieht darüber hinaus meist noch direkt nach der eigentlichen Messung).
- (v) Zur eigentlichen Messung wird ein einzelner fs–Laserpuls oder eine automatisierte Sequenz der fs–Laserpulse auf die Oberfläche gestrahlt und die Desorptionsausbeute im Einzelionen–Nachweismodus des QMS über den Vielkanalzähler aufgenommen (s. Abb. 4.19). Für die einzelnen Messungen ergeben sich dabei folgende Besonderheiten:

**Flugzeitmessungen** Hier wird jeweils nur das "echte" Flugzeitspektrum des ersten Schusses über das Hintergrund–QMS aufgenommen.

**Zwei–Puls–Korrelation** Es wird ein Doppelpuls auf die Probe gegeben, wobei der zeitliche Abstand der beiden Einzelpulse über eine Verzögerungsstrecke zwischen den Messungen variiert wird. Der zeitliche Überlapp am Ort der Probe (gemeinsamer Zeitnullpunkt der beiden Pulse) wird vor jeglichen 2PK–Experimenten über den Frequenzverdopplungskristall und Photomultiplier–Aufbau außerhalb der Kammer definiert (s. Abb. 4.18).

**Fluenz–Abhängigkeit** Zwischen den Messpunkten wird die Laserfluenz variiert.

**Ausbeute–Messungen** (Bedeckungsabhängigkeit und Isotopen–Mischungen) Es wird immer eine automatisierte Sequenz der "Pseudo–Flugzeit"–Verteilungen der ersten  $\sim 50$  Laserschüsse aufgenommen, um Ausbeuteschwankungen aufgrund von Laserschwankungen bestmöglich zu kompensieren.

Dabei erfolgen alle Messungen (außer natürlich der Fluenz–Abhängigkeit) unter denselben Anregungsbedingungen, die sich nach Analyse der Daten zu einer absorbierten, mit der Desorptionswahrscheinlichkeit gewichteten Fluenz  $\langle F \rangle \sim 60 \text{ J/m}^2$  ergibt (diese entspricht bei dem typisch vorherrschenden Strahlprofil des Verstärkersystems einer Pulsenergie im Bereich von  $\sim 2.2 \text{ mJ}$ ).

- (vi) Nach der Photodesorptionsmessung erfolgt in der Regel die Aufnahme eines TPD–Spektrums mit dem Feulner–Cup–QMS von 170–600 K bei 1.5 K/s simultan auf allen Wasserstoff–Isotopenmassen ( $m=2,3,4 \text{ amu}$ ), um so zum einen sicherzustellen, dass die Oberfläche wirklich sauber präpariert wurde, bzw. zum anderen für die Bedeckungsabhängigkeits- und Isotopenmisch–Experimente überhaupt die Bedeckungsverhältnisse zu charakterisieren (der Laserpuls leuchtet nur einen kleinen Teil der gesamten Kristalloberfläche aus und darüber hinaus ist die absolute Menge an photodesorbiertem Wasserstoff sehr gering, weshalb in makroskopischen TPD–Messungen selbst nach 50 Laserschüssen keine Abnahme der Wasserstoff–Menge im TPD zu beobachten ist).

## 4.4 Messungen zur Wasser–Grenzflächenstruktur

In diesem Kapitel wird das experimentelle Vorgehen für die thermischen Desorptionsmessungen (Abschnitt 4.4.1) und insbesondere der Aufbau und die schrittweise Durchführung der SFG–Schwingungsspektroskopie an Wasser auf Ru(001) (Abschnitt 4.4.2) vorgestellt.

### 4.4.1 Thermische Desorptionsmessungen

Wie in Abb. 4.2 gezeigt, ist die UHV–Kammer mit zwei Quadrupol–Massenspektrometern (QMS) ausgestattet, wobei eines den mittleren Hintergrunddruck im UHV analysiert, während das andere mit einem so genannten Feulner–Cup ausgestattet ist, welcher besonders sensitive Desorptionsmessungen erlaubt (s. Abschnitt 4.1.3). Einzelheiten des experimentellen Aufbaus der UHV–Kammer sowie das detaillierte Vorgehen zur Präparation einer sauberen Ru(001)–Einkristall–Oberfläche sind in Abschnitt 4.1 erläutert.

**Reinheit der Wasser–Isotope** Für jegliche Messungen an Wasser auf Ru(001) ist aufgrund der Isotopeneffekte (vgl. Abschnitt 3.4.1) eine möglichst hohe Isotopenreinheit des Adsorbatsystems erforderlich. Durch die starke Haftung von Wasser auf Edelstahl — welche ja auch erst das aufwändige Ausheizen von UHV–Apparaturen bedingt — stellt die Sicherstellung einer möglichst minimalen Isotopen–Verunreinigung (vor allem des D<sub>2</sub>O) während des Dosiervorganges eine große Herausforderung dar.

Um sicherzustellen, dass das D<sub>2</sub>O (kommerzielles D<sub>2</sub>O der Isotopen–Reinheit >99.9%, Sigma–Aldrich) nicht schon beim Befüllen des Dosier–Reservoirs aufgrund seiner starken hygroskopie für H<sub>2</sub>O durch Wasserdampf in der Luft verunreinigt, werden die noch verschlossenen D<sub>2</sub>O–Glasampullen zusammen mit einem Metallzylinder in das Dosier–Reservoir gelegt und dieses zunächst evakuiert. Erst unter Vorvakuumbedingungen wird die D<sub>2</sub>O–Glasampulle geöffnet, was sich durch Zerstörung der Ampulle durch den Metallzylinder bei mechanischem Schütteln erreichen lässt. Das H<sub>2</sub>O (zu ~99.9% Isotopen–reines, dreifach destilliertes H<sub>2</sub>O) kann hingegen einfach unter Umgebungsbedingungen nachgefüllt werden. Vor Beginn jedes Experiments werden Verunreinigungen z.B. durch Lecks im Gassystem durch Einfrier–Auftau–Zyklen beseitigt: Taucht man das Wasserreservoir in einen Flüssig–Stickstoff–Dewar, friert das Wasser aus und das Gassystem kann zunächst komplett leer gepumpt werden. Während des Wiederauftauens bleibt das gesamte System so lange gepumpt, bis der Dampfdruck des Wassers zu groß wird und sich ein Druck von ~0.5 mbar im Gassystem einstellt. Durch dieses Vorgehen kann zum einen das Gas–Dosiersystem komplett leergepumpt und zum anderen eventuell sich im Wasser lösende Verunreinigungen mit einem höheren Dampfdruck eliminiert werden [Bro96a].

Das Wasser wird durch den zurückziehbaren Nadelloch–Dosierer (s. Abb. 4.2) auf den Ru(001)–Einkristall dosiert. Pro Tag werden nur Experimente mit einem Isotop gemacht, um eine höhere Reinheit durch möglichst geringen Isotopen–Austausch an den Wänden des Edelstahl–Dosiersystems und der UHV–Kammer sicherzustellen. Das Dosiersystem und die UHV–Kammer werden über den Nadelloch–Dosierer<sup>14</sup> ab ca. 1 Stunde vor den Experimenten

<sup>14</sup>Aufgrund des kleinen Nadelloch–Durchmessers von nur 5 µm führt dies bei einem Vordruck im Dosiersystem im mbar–Bereich nur zu einem transienten Druckanstieg in der Kammer in den Bereich von ~10<sup>−8</sup> mbar und verschlechtert somit den Kammer–Hintergrunddruck bei kurzem Spülen von einigen Minuten nicht dauerhaft.

wiederholt mit dem jeweiligen Isotop gespült. Währenddessen kann durch eine Kontrollmessung mit dem Hintergrund-QMS ein unteres Limit für die tatsächlich dem Probenkristall angebotene Isotopen-Reinheit ermittelt werden. Bei Annahme eines Dissoziationsanteils des Wassers in Hydroxyl- und Wasserstoff-Fragmente (z.B.  $D_2O \rightarrow OD+D$ ) von  $\sim 23-28\%$ <sup>15</sup> im Ionisationsprozess des QMS-Nachweises ergibt sich für die Experimente eine minimale  $D_2O$ -Isotopenreinheit von  $>95\%$  im Restgas der UHV-Kammer, sodass das direkt aus nächster Nähe aus dem Nadelloch-Dosierer auf den Probenkristall adsorbierende Wasser, welches keine Gelegenheit hat, sich mit Wasser an den UHV-Kammer-Wänden auszutauschen, eine noch deutlich höhere Isotopenreinheit aufweisen sollte<sup>16</sup>. Bei Experimenten mit dem  $H_2O$ -Isotop lässt sich hingegen selbst im Restgas der UHV-Kammer leicht eine Isotopen-Reinheit von  $>99\%$  erreichen.

**Durchführung der thermischen Desorptionsmessungen** Wie in Abschnitt 4.1 detailliert dargestellt, wird die Proben temperatur über eine Widerstandsheizung als Gegenpart zum Flüssig-Helium-Kryostaten digital geregelt und kann auf jeden beliebigen Wert zwischen  $\sim 20-1000$  K eingestellt werden. Weiterhin sind damit sehr konstante Temperaturrampen mit  $0.05-3.3$  K/s bei einer typischen Genauigkeit von  $<0.05$  K/s möglich. Während der gesamten Experimente stabilisiert eine zweite Kontrollschleife den Kryostaten-Kaltkopf auf 18 K, sodass die sich ändernde thermische Last am Kryostaten während der TPD-Messungen nicht zu einer Verfälschung der Daten durch Desorption von Gasen führt, welche auf dem Probenhalter oder Kryostaten physisorbiert sind<sup>17</sup>. Vor jeder Messung mit dem Feulner-Cup-QMS wird der Glas-Zylinder über den um ihn gewickelten Tantaldraht durch Widerstandsheizungen ausgebacken (s. Anh. 4.1.3), um so jeweils gleiche Bedingungen an den Glaswänden unabhängig von der jüngsten Historie des UHV-Kammer-Restgases sicherzustellen.

Nach Abschluss der Vorarbeiten zur Probenpräparation und Sicherstellung der Isotopen-Reinheit werden die eigentlichen TPD-Messungen immer streng nach folgendem Schema durchgeführt, um damit eine möglichst ideale Reproduzierbarkeit zu gewährleisten:

- (i) Kurzes Heizen des Probenkristalls auf 1530 K für  $\sim 10$  s ("flashen"), um jegliche aus dem Kammer-Restgas adsorbierten Verunreinigungen zu entfernen.
- (ii) Sofort bei Erreichen der Dosiertemperatur von 140 K wird das jeweilige Wasser-Isotop über den Nadelloch-Dosierer aufgewachsen. Dabei wird auf eine langsame Wachstumsrate von  $<0.05$  BL/s geachtet, was kristallines Wachstum sicherstellt [Kim01a]. Der typische UHV-Druck vor und kurz nach dem Dosiervorgang beträgt  $\sim 1 \cdot 10^{-10}$  mbar.

<sup>15</sup>Der Wert von  $\sim 23-28\%$  ergibt sich aus typischen Dissoziationsmustern von Wasser bei  $e^-$ -Ionisation [Wil74, Bal02, Hid03, NIS03] und wird bestätigt von eigenen Messungen der Fragmentationsverhältnisse von  $H_2$  (wobei letztere mit  $\sim 25-28\%$  eher am oberen Ende des angegebenen Bereichs liegen).

<sup>16</sup>In der Regel wird bei allen QMS-Messungen immer eine simultane Aufnahme der Massen  $m=17$  (OH), 18 ( $H_2O + OD$ ) und 20 amu ( $D_2O$ ) durchgeführt. Dies schafft zusätzliche Sicherheit im Hinblick auf die Isotopen-Zusammensetzung des  $D_2O$ , da ständig auch  $m=17$  amu überwacht wird, welches nur das Dissoziationsprodukt OH aus  $H_2O$  sein kann. Bei weniger als einigen Prozent  $H_2O$ -Verunreinigung des  $D_2O$  kann kein OH mehr nachgewiesen werden, womit das  $D_2O$  als hinreichend Isotopen-rein ( $>95\%$ ) angesehen wird.

<sup>17</sup>18 K ist dabei ein idealer Wert, da die wichtigsten Bestandteile des UHV-Restgases, wie vor allem  $H_2$ , erst bei kleineren Temperaturen physisorbieren [Sch90], der Kryostat bei dieser Temperatur aber noch eine effektive Kühlfalle für größere Moleküle (dabei insbesondere Wasser) ist.

(iii) Die eigentliche TPD–Messung wird dann über eines der beiden QMS durchgeführt:

**Feulner–Cup–QMS:** Der Probenkristall wird direkt reproduzierbar vor der Öffnung des Feulner–Cup–QMS positioniert (s. Abb. 4.6 und 4.2). Das Wasser–TPD wird dann simultan auf den Massen  $m=17, 18, 19, 20$  amu mit einer Heizrate von  $0.5$  K/s durchgeführt, typischerweise bis  $230$  K. Für die Messungen des nach der kompletten Wasserdesorption eventuell auf der Oberfläche zurückbleibenden Wasserstoffs wird direkt im Anschluss ein TPD von  $230$ – $550$  K auf den Wasserstoff–Isotopenmassen  $m=2,3,4$  amu mit einer Heizrate von  $2$  K/s durchgeführt.

**Hintergrund–QMS:** Hier wird der Probenkristall lediglich in der Kammermitte so positioniert, dass das Ionisationsvolumen des Hintergrund–QMS auf der Oberflächennormalen liegt. Je nach Messung werden dabei Heizraten im Bereich  $0.05$ – $3$  K/s benutzt. Dieses weniger sensitive Verfahren wird vor allem für dicke Schichten bzw. auch simultan zur Schwingungsspektroskopie in Abschnitt 6.2 eingesetzt.

#### 4.4.2 Aufbau des SFG–Experiments

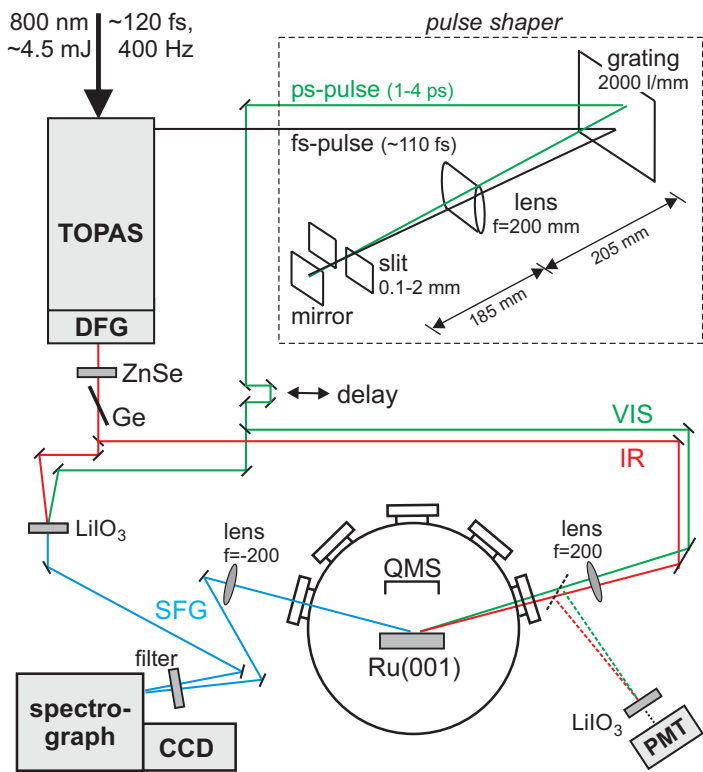
Abb. 4.21 zeigt den schematischen Aufbau des SFG–Experiments. Das SFG–Signal wird durch zeitlichen und räumlichen Überlapp der fast kollinear unter  $\sim 75^\circ$  bezüglich der Ru(001)–Oberflächennormalen einfallenden, fokussierten fs–IR- sowie schmalbandigen  $800$  nm–VIS–Pulse erzeugt (die genauen Charakteristika der in den TOPAS/DFG–Prozessen erzeugten ultrakurzen IR–Pulse und der im Puls–Former generierten schmalbandigen VIS–Aufkonversions–Pulse werden in Abschnitt 4.2.2 diskutiert). Wegen Impulserhaltung ergibt sich somit für das abgestrahlte SFG–Signal ein ähnlicher Winkel. Der zeitliche Überlapp zwischen IR- und VIS–Puls wird über eine Verzögerungsstrecke im VIS–Strahlengang erreicht. Während der VIS–Strahlengang über dielektrische Spiegel läuft, kommen für den IR–Strahlengang Goldspiegel zum Einsatz, um so Wellenlängen–unabhängig möglichst geringe Verluste sicherzustellen. Die Fenster der UHV–Kammer für den SFG–Strahlengang sind aus Calciumfluorid (CaF<sub>2</sub>), was die erforderliche hohe IR–Transmission in das UHV erlaubt.

Das SFG–Signal bei  $\lambda_{\text{SFG}}=(1/\lambda_{\text{IR}}+1/\lambda_{\text{VIS}})^{-1}\sim 655$ – $690$  nm (für  $\lambda_{\text{VIS}}=800$  nm und  $\omega_{\text{IR}}$  typischerweise im Bereich von  $2000$ – $2800$   $\text{cm}^{-1}$ ) wird zunächst gefiltert<sup>18</sup> und dann durch einen computergesteuerten Gitterspektrographen<sup>19</sup> (SPEX 270M, Gitter mit  $1800$  l/mm und "blaze"–Wellenlänge  $750$  nm) auf eine intensivierete CCD–Kamera (Princeton Instruments, IC–CD 576 G/PE–E) dispergiert. Die Kamera ist Peltier–gekühlt und besitzt einen Bildverstärker ("micro-channel array"), welcher nach dem Prinzip der Sekundärelektronenverstärkung arbeitet und somit Photomultiplier–Empfindlichkeit (Quanteneffizienz  $\sim 30\%$ ) für jeden der  $576\times 384$  Pixel besitzt. Zusätzlich lässt sich die Kathodenspannung pulsen, sodass die Detektion nur während typischerweise  $40$  ns erfolgt und sonstiger Hintergrund unterdrückt wird.

Die instrumentelle Auflösung dieses experimentellen Aufbaus wurde durch den Vergleich zeitaufgelöster Messungen der CO–Streckschwingung mit stationären FTIR–Daten zu  $\sim 5$   $\text{cm}^{-1}$

<sup>18</sup>Aufgrund der geringen Konversionseffizienz im SFG–Prozess auf der Oberfläche wird das SFG–Signal von nichtkonvertierten Photonen des räumlich kaum separierten  $800$  nm–VIS–Pulses dominiert. Deshalb wird das SFG–Signal durch eine Kombination aus zwei breitbandigen dielektrischen Spiegeln mit  $R\sim 99\%$  für  $450$ – $750$  nm und zwei Notch–Filtern mit einer Diskriminierung von  $>10^{-4}$  und  $>10^{-6}$  gegenüber  $800$  nm–Photonen gefiltert.

<sup>19</sup>Dabei wird das SFG–Signal mit einer Linse von  $f=100$  mm auf den Spalt des Spektrographen fokussiert; die Spaltbreite beträgt für alle Messungen  $0.2$  mm.



**Abbildung 4.21:** Schematischer Aufbau des SFG-Experiments.

Die im TOPAS (s. Abschnitt 4.2.2) erzeugten IR-Pulse werden durch einen ZnSe-Filter und ein Ge-Plättchen (unter dem Brewsterwinkel) von daraufliegenden Komponenten anderer Mischprozesse befreit. Im Puls-Formier werden beim OPA-Prozess nichtkonvertierte Anteile der 800 nm-Pump-Pulse über einen Gitter-Spalt-Aufbau spektral beschnitten und so der schmalbandige VIS-Aufkonversions-Puls erzeugt.

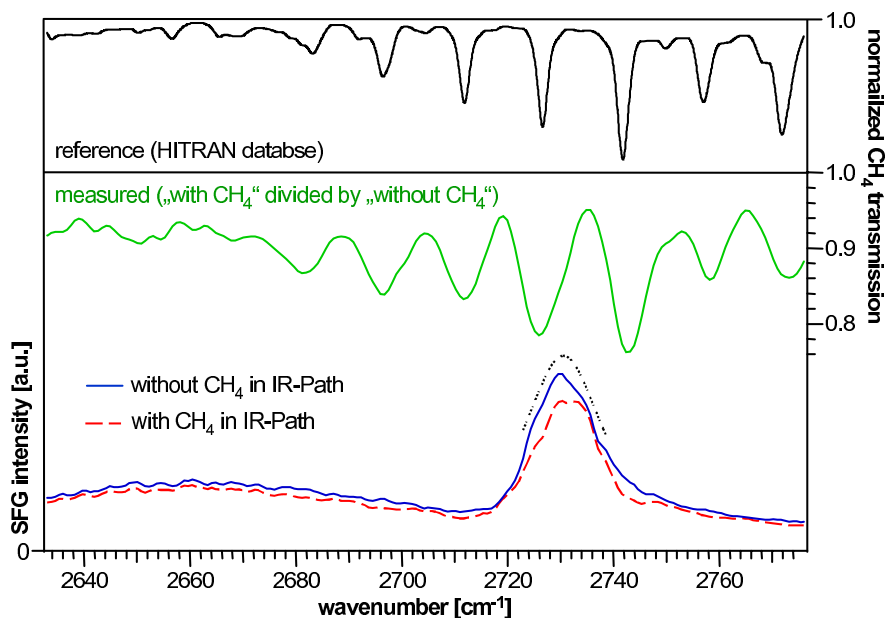
Um zeitlichen und räumlichen Überlapp zwischen IR- und VIS-Pulsen auf der Probe sowie korrekte Parameter des Detektions-Aufbaus sicherzustellen, sind an zwei Stellen LiIO<sub>3</sub>-Kristalle vorhanden, in denen ein Referenz-SFG-Signal im Volumen erzeugt und mit der CCD-Kamera bzw. einem Photomultiplier (PMT) detektiert wird.

bestimmt (für IR-Wellenzahlen  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ; [Hes02a]). Dies spielt jedoch bei den z.T. spektral sehr viel breiteren Schwingungsresonanzen im Falle von Wasser auf Ru(001) in der vorliegenden Arbeit keine große Rolle und soll hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

#### 4.4.3 Frequenz-Eichung

Um aus dem SFG-Signal ein geeichtes IR-Schwingungsspektrum zu erhalten, könnte man bei genauer Kalibrierung des Gitterspektrographen und sehr genau bestimmter Wellenlänge des konstanten VIS-Aufkonversionspulses im Prinzip einfach auf die IR-Wellenlänge zurückrechnen. Da i.Allg. aber diese beiden Parameter nicht ohne weiteres hinreichend genau bekannt sind und schon kleine Ungenauigkeiten der Wellenlängen-Bestimmung im Sichtbaren bei der Rückrechnung zu großen Verschiebungen der IR-Wellenzahl führen würden, müssen bekannte IR-Frequenzen zur Frequenz-Eichung herangezogen werden und zusammen mit dem zu eichenden Spektrum aufgenommen werden. Für den Frequenzbereich um  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  bieten sich hier zunächst die Gase N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> an [Rod03, HIT03]. Letzteres stellt sich bei genauerer Betrachtung jedoch als wesentlich günstigeres "Eichgas" heraus, da es im relevanten Frequenzbereich mehrere spektral scharfe Resonanzen zeigt, während diese für N<sub>2</sub>O sehr breit sind. In Abb. 4.22 unten erkennt man SFG-Spektren der freien OD-Streckschwingung mehrerer Bilagen D<sub>2</sub>O/Ru(001) (analog Abb. 2.15), aufgenommen mit einer Gaszelle im IR-Strahlengang, die entweder mit Umgebungsluft oder mit CH<sub>4</sub> gefüllt war. Aus diesen beiden SFG-Spektren lässt sich per Division das relative CH<sub>4</sub>-Absorptionsspektrum errechnen, welches dann mit dem in Abb. 2.15 oben dargestellten, wohlbekannten Literaturspektrum vergli-





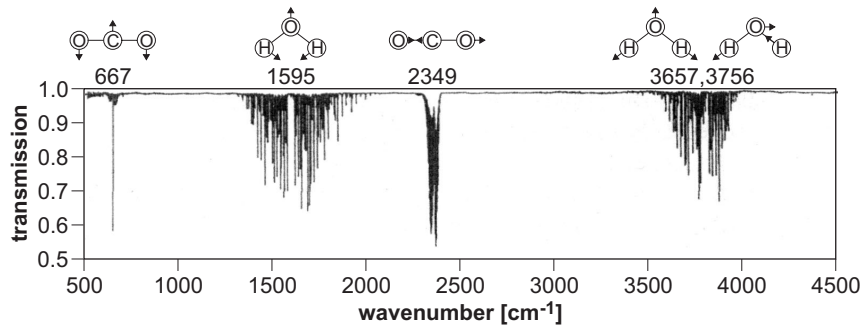
**Abbildung 4.22:** Absolute Kalibrierung der freien OD–Streckfrequenz. Oben: Absorptionsspektrum von  $\text{CH}_4$  in Luft (nach [Rod03, HIT03]). Unten: SFG–Spektren von mehreren Bilagen  $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$  ohne (durchgezogen) und mit (gestrichelt)  $\text{CH}_4$  in einer Gaszelle im IR–Strahlengang. Das relative  $\text{CH}_4$  Absorptionsspektrum darüber erhält man durch Division der beiden Datensätze.

chen werden kann. Dabei werden die Absorptionspositionen und relativen Intensitäten sehr gut wiedergegeben, es liegt lediglich eine Linienverbreiterung in den SFG–Spektren vor, die zum einen auf die instrumentelle Auflösung von  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abschnitt 4.4.2) und zum anderen auf Druckverbreiterung durch einen relativ hohen  $\text{CH}_4$ –Druck von mehreren Bar in der Gaszelle zurückzuführen ist. Anhand dieser Frequenz–Eichung wird das absolute Intensitätsmaximum<sup>20</sup> der freien OD–Streckschwingung mehrerer Bilagen  $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$  zu  $2730.5 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Dies wird im Weiteren zur Eichung sämtlicher  $\text{D}_2\text{O}$ –SFG–Spektren im Frequenzbereich um  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  benutzt, indem i.Allg. dem Intensitätsmaximum des freien OD SFG–Signals eine Lorentz–Funktion angepasst und dieser eine Zentralfrequenz von  $2730.5 \text{ cm}^{-1}$  zugewiesen wird (dunkle gestrichelte Kurve in Abb. 4.22).

Für die rotverschobenen Wasserstoff–verbrückten OD–Schwingungen im Bereich  $\sim 2300$ – $2500 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich eine Frequenz–Eichung aus der Umgebungsluft, durch die der IR–Strahl außerhalb des UHV geführt wird: Wie Abb. 4.23 zeigt, findet sich in Luft bei  $2349 \text{ cm}^{-1}$  eine starke Absorption durch die asymmetrische  $\text{CO}_2$ –Streckschwingung, die zwar Messungen um  $2349 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  unmöglich macht, dafür aber für alle SFG–Spektren, die diesen Bereich mit abdecken, eine intrinsische Frequenz–Eichung zur Verfügung stellt (s. z.B. Abb. 6.16).

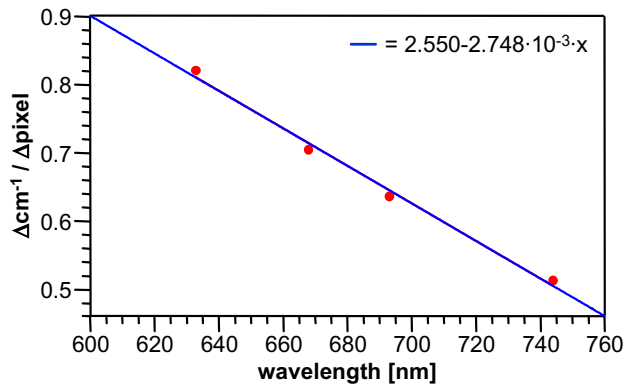
Durch die bisher beschriebene Frequenz–Eichung wird für ein SFG–Spektrum zunächst nur eine Frequenz absolut festgelegt. Die relative Frequenz–Eichung bezüglich dieses Referenzpunktes für das restliche Spektrum erfolgt über die Bestimmung der Frequenzänderung pro Kamerapixel des Gitterspektrograph/CCD–Kamera–Systems. Dazu wur-

<sup>20</sup>Aufgrund der relativen Phase der Schwingungsresonanz gegenüber dem nichtresonanten Hintergrund ist das absolute Intensitätsmaximum des SFG–Signals *nicht* identisch mit der Linienposition (s. Abschnitt 2.4.3).



**Abbildung 4.23:** Typisches IR-Transmissions-Spektrum von atmosphärischer Luft unter Normalbedingungen (die Abb. wurde [Gün96] entnommen und modifiziert; die oben angegebenen Frequenzen der Normalschwingungen für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , jeweils für den Q-Zweig, stammen aus [Hak03]).

de das Gitterspektrograph/CCD-Kamera-System durch Spektrallinien einer Neon-Lampe (667.83 nm, 692.95 nm, 743.89 nm) und eines He-Ne-Lasers (632.8 nm) kalibriert (s. Abb. 4.24). Die Ausgleichsgerade folgt dabei der Beziehung  $y [\text{cm}^{-1}/\text{Pixel}] = 2.550 - 2.748 \cdot 10^{-3} \cdot x [\text{nm}]$ .



**Abbildung 4.24:** Kalibrierung des Detektionssystems aus Gitterspektrograph und CCD-Kamera.

Aufgetragen ist der Zusammenhang zwischen Frequenzänderung und Pixelzahländerung für das in den SFG-Messungen benutzte Gitter (18001/mm, "blaze"-Wellenlänge: 750 nm). Die Eichpunkte stammen von Spektrallinien einer He-Lampe und eines He-Ne-Lasers und werden gut durch die eingezeichnete Ausgleichsgerade beschrieben.

Somit ergibt sich zur Frequenz-Eichung eines SFG-Spektrums im Bereich  $\sim 2000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ , das zunächst über der Pixelzahl der CCD-Kamera vorliegt, folgendes Vorgehen:

- (i) Je nach Frequenzbereich wird entweder die Pixelnummer des Intensitätsmaximums des freien OD oder die Mitte (Q-Zweig) der asymmetrischen CO-Streckschwingung bestimmt und ihr die Wellenzahl  $2730.5 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2349 \text{ cm}^{-1}$  zugewiesen.
- (ii) Für die am Gittermonochromator eingestellte, absolute SFG-Wellenlänge (bei SFG an  $\text{D}_2\text{O}$  im Bereich von 655-690 nm) wird dann ausgehend von dem Referenzpunkt aus (i) nach der Ausgleichsgeraden von Abb. 4.24 Pixel für Pixel die IR-Wellenzahl errechnet.

Auf diese Weise wurden die IR-Frequenzachsen für sämtliche im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Schwingungsspektren bestimmt. Der absolute Frequenzfehler beträgt dabei bei sehr konservativer Abschätzung über alle Frequenzen höchstens wenige Wellenzahlen (wobei die Abweichung im Bereich um die freie OD-Streckschwingung aufgrund der sorgfältigen Eichung mit  $\text{CH}_4$  auf weniger als eine Wellenzahl geschätzt wird, was die Messungen weitaus frequenzpräziser macht als vergleichbare SFG-Experimente; vgl. z.B. [Su 98, Mir98, Kub02]).

#### 4.4.4 Durchführung der SFG–Messungen

Für die Experimente wird zunächst die Wellenlänge der im TOPAS erzeugten IR–Pulse nach dem zu messenden Frequenzbereich gewählt (s. Abschnitt 4.2.2). Dann muss der zeitliche und räumliche Überlapp am Ort der Probe zwischen IR- und VIS–Pulsen ermittelt werden. Dies geschieht in der Praxis zunächst durch SFG–Erzeugung im Volumen eines  $\text{LiIO}_3$ -Kristall, dessen Position außerhalb der Kammer der Probenposition im UHV entspricht (s. Abb. 4.21), und Optimierung dieses SFG–Signals hinsichtlich des zeitlichen und räumlichen Überlapps der beiden Pulse. Für die eigentlichen SFG–Experimente an  $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$  wird dann bei flüssig–Helium–gekühltem, auf 18 K Temperatur–stabilisiertem Kryostaten–Kaltkopf wie folgt vorgegangen:

- (i) Durchführung von Wasser–"Spülzyklen", wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben, zur Sicherstellung einer möglichst großen Isotopen–Reinheit ( $>95\%$ ) des  $\text{D}_2\text{O}$ .
- (ii) Kurzes Heizen des Probenkristalls auf 1530 K für  $\sim 10$  s ("flashen"), um jegliche aus dem Kammer–Restgas adsorbierten Verunreinigungen zu entfernen.
- (iii) Sofort bei Erreichen der Dosiertemperatur von 140 K erfolgt die Adsorption von  $\sim 3$ –10 BL  $\text{D}_2\text{O}$  bei einer Bedeckungsrate von  $<0.05$  BL/s über den Nadelloch–Dosierer, wodurch kristallines Eis in der  $I_c$ –Phase auf dem  $\text{Ru}(001)$ –Einkristall aufwächst (s. Abschnitt 6.1.1). Der typische UHV–Druck vor und kurz nach dem Dosieren beträgt  $\sim 1 \cdot 10^{-10}$  mbar.
- (iv) Die Probe wird in die Messposition in der Kammermitte senkrecht vor dem Ionisationsvolumen des Hintergrund–QMS gebracht (s. Abb. 4.2). Dann wird der mit einer Laserdiode "markierte" Strahlengang des VIS–Pulses<sup>21</sup> durch Nachjustieren der Spiegel zwischen UHV–Kammer und Detektionseinheit auf den durch Blenden festgelegten Strahlengang gebracht, welcher den Spalt des Spektrographen senkrecht trifft (s. Abb. 4.21).
- (v) IR- und VIS–Puls werden auf die Probe geschickt (Charakteristika s. Abschnitt 4.2.2), und das von der CCD–Kamera detektierte SFG–Signal optimiert, indem der zeitliche und räumliche Überlapp zwischen IR- und VIS–Puls leicht nachjustiert wird.
- (vi) Die eigentliche Messung der SFG–Spektren und  $\text{D}_2\text{O}$ –Desorptionsrate über der Temperatur erfolgt dann simultan während einer sehr langsamen, mit der Widerstandsheizung geregelten Probenheizrampe von 0.05 K/s (3 K/min), i.Allg. von 140–230 K (s. Abb. 6.12).
- (vii) Von der nach Abschluss der Heizrampe wasserfreien Probe wird bei  $\sim 230$  K (und um sicherzugehen, dass keinerlei Resonanzen etwaiger Verunreinigungen eine Rolle spielen, nochmals nach einem "flashen" auf 1530 K) ein SFG–Spektrum des nichtresonanten Hintergrundes aufgenommen, welches, wie in Abschnitt 2.4.3 diskutiert, gerade die spektrale IR–Intensität  $I_{\text{IR}}(\omega_{\text{IR}})$  während der gesamten Messung repräsentiert.

Da somit sowohl SFG–Spektren wie auch die zugehörige  $\text{D}_2\text{O}$ –Desorptionsrate als Funktion der Temperatur vorliegen, können die SFG–Spektren durch eine Kalibrierung des TPD–Spektrums auch als Funktion der Wasserbedeckung  $\theta$  aufgetragen werden<sup>22</sup>, wobei der Fehler in der Bedeckung dabei auf  $\pm 10\%$  geschätzt wird (s. Abschnitt 6.2.2).

<sup>21</sup>Aufgrund der Beinahe–Kollinearität von IR- und VIS–Puls ist das mit bloßem Auge unsichtbare, sehr schwache SFG–Signal durch die Reflexion des VIS–Strahles von der Probe zunächst hinreichend genau markiert.

<sup>22</sup>Die so für die einzelnen Bedeckungen ermittelten SFG–Spektren sind identisch mit denen der jeweiligen Bedeckung bei 140 K, die Temperatur–Änderung führt also nur zu einer Bedeckungsänderung.

## 4.5 Geräte–Liste

Im Folgenden sind die wichtigsten der eingesetzten apparativen Komponenten aufgeführt. Dabei sind Standard–Laborgeräte (Netzteile, Oszilloskope, etc.) und Geräte im Eigenbau nicht genannt.

### UHV–Komponenten

- UHV–Kammer: Spezialanfertigung Vakuum–Anlagen–Bau, Elmshorn, 1996.
- "Leak valve": Variable leak valve model 951-5106, Varian Vacuum Products, Lexington/MA, USA.
- Ionisationsmanometer: UHV–24 Ionization Gauge, Varian Vacuum Products, Lexington/MA, USA.
- Sputter–Kanone: IQE 10/35, SPECS Gesellschaft zur Oberflächenanalytik und Computertechnologie, Berlin.
- Gassystem: Eigenbau mit Swagelok VCR–Komponenten.
- Netzteil Widerstandsheizung: SM30-100D, Delta Elektronik, Zierikzee, Niederlande.

### Optische Komponenten

- Argon–Ionen–Laser: Coherent Innova 420 (1991), Coherent Laser Products Division, Hauppauge/NY, USA.
- Laseroszillator: Coherent Mira Model 900-F (1994), Coherent Laser Group, Santa Clara, USA.
- Titan–II–Verstärkungs–System (1996): Quantronix Corp., Hauppauge/NY, USA.
  - Nd:YLF–Laser: Quantronix Series 100
  - Stretcher: Quantronix 4823
  - regenerativer Verstärker: Quantronix 4810 Ti:Sa RGA
  - Mehrfach–Durchgangs–Verstärker und Kompressor, Sonderanfertigung
- "Travelling–wave optical parametric amplifier" (TOPAS), Light Conversion Ltd, Vilnius, Litauen.
- Verzögerungs–Strecke: PI M-535, Physik Instrumente, Waldbronn.  
Ansteuerung über zugehörige ISA–Interfacekarte C-842.

## Detektion

- Autokorrelator: Tilted Front Pulse Autocorrelator, Light Conversion, Litauen.
- LEED: ErLEED 100/150, Vacuum Science Instruments, Bad Schwalbach.
- Hintergrund-QMS: Model QMG 421, Balzers, Liechtenstein.
- Feulner-Cup-QMS: Spectra Windows Satellite 200 D mit single ion counting und regelbarem Emissionstroms, MKS Instruments UK Ltd., 1 Anchorage Court, Caspian Road, Altrincham, Großbritannien.
- Monochromator: ISA/Spex 270M, Edison/NJ, USA.  
Ansteuerung über IEEE-Interface.
- Ungetriggerte CCD-Kamera: Lasergauge, Coherent Laser Group, Santa Clara, USA.  
Ausgelesen über den Video-In der PC-Grafikkarte.
- Triggerbare "progressiv scan" CCD-Kamera: Panasonic GP-MF622E/C, The Imaging-Source, Sommerstraße 36, 28215 Bremen. Ansteuerung über proprietären DFG/BW1 Framegrabber.
- Gegatete, intensivierte CCD-Kamera zur SFG-Detektion: Princeton Instruments ICCD 576 G/PE-E, Roper Scientific Inc., 3660 Quakerbridge Road, Trenton, NJ 08619, USA.  
Ansteuerung über proprietäre PCI-Karte.

## Elektronik und Datenverarbeitung

- Temperatur-Controller: Lakeshore 340, Lake Shore Cryotronics Inc., 575 McCorkle Blvd, Westerville, OH 43082, USA.
- Multichannel Scaler: Model SR430, Stanford Research Systems, Sunnyvale/CA, USA.
- Boxcar: Model SR250 gated Integrator and Boxcar Averager, Stanford Research Systems, Sunnyvale/CA, USA.
- Pulsgenerator: Model DG535, Stanford Research Systems, Sunnyvale/CA, USA.
- Computer: Intel Pentium III 600 MHz, 512 MB RAM unter Windows 2000.  
Datenerfassungssteuerung programmiert unter LabVIEW 6.01, National Instruments, Austin/TX, USA.
- Messkarte: NI AT-MIO E10, National Instruments, Austin/TX, USA.  
IEEE-Interface: PCI-GPIB, IEEE 488.1, National Instruments, Austin/TX, USA.

