

# Kapitel 3

## Experimentelle Grundlagen

### 3.1 Probenaufbau

Die für die Messungen verwendete Probe (Pt-Einkristall) wurde mit zwei Schrauben auf einem Saphir-Träger montiert. Saphir wurde aufgrund seiner günstigen thermischen Eigenschaften für diese Anwendung ausgewählt. Die Probe kann entweder mittels einer Wolframdrahtschleufe oder Klemmen aus Platinblech befestigt werden. An die Probe ist ein Ni/CrNi (Typ K) Thermoelement durch Punktschweissen angebracht. Zwei weitere Schrauben dienen zur Kontaktierung dieses Thermoelements. Der Saphir-Träger mit montiertem Platin-Einkristall ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Träger hat ein Loch in der Mitte (im Foto durch die Probe verdeckt), durch das es möglich ist, die Probe von hinten mit Elektronenbeschuß zu heizen. Alternativ kann auch der Wolframdraht als Widerstandsheizung benutzt werden. Die beiden oberen Löcher im Saphir-Träger ermöglichen

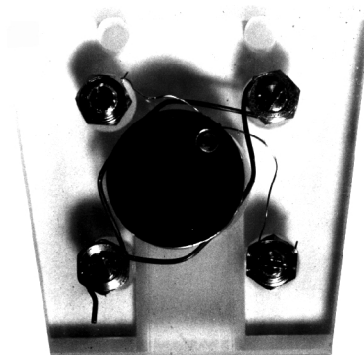


Abbildung 3.1: Foto des Saphir-Trägers mit montiertem Platin(111)-Einkristall. Die Schrauben links unten und rechts oben dienen zur Befestigung des Kristalls, die anderen beiden zur Kontaktierung des Thermoelements.

den Transfer der Probe. Die Kühlung der Probe wurde durch thermischen Kontakt zu einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kupferblock realisiert. In diesen Kupferblock waren jeweils die Filamente für die Elektronenstoßheizung sowie die elektrischen Kontakte zu den Schrauben im Manipulator integriert.

## 3.2 Die UHV-Kammern

Die hier präsentierten Messungen wurden in drei verschiedenen UHV-Kammern durchgeführt. Die photoelektronenspektroskopischen Messungen wurden in einer im Labor stehenden Kammer („PS-Kammer“) durchgeführt. Die NEXAFS-Adsorptionsmessungen wurden in einer anderen Kammer („NEXAFS-Kammer“) an der Synchrotron-Quelle BESSY I am Strahlrohr HE-TGM-2<sup>36</sup> gemacht, während die gezeigten NEXAFS-Messungen der sauberen Proben sowie die Gasphasen-NEXAFS-Spektren an einer 3. Kammer („in situ-Kammer“) gemessen wurden. Diese erlaubt auch Untersuchungen unter höherem Druck und liefert simultan Gasphasenspektren. Diese Messungen wurden an der Synchrotron-Quelle BESSY II am U49/1-SGM<sup>37</sup> und U56/2-PGM-1<sup>38</sup> durchgeführt.

Die Probenpräparation (vgl. Kapitel 5) fand jeweils in der PS- bzw. NEXAFS-Kammer statt, ohne daß die Proben Atmosphärendruck ausgesetzt waren. Im Gegensatz dazu wurden die Proben für die in situ-Kammer ebenfalls in der PS-Kammer präpariert und dann nach Transfer durch die Luft am Synchrotron in diese eingebaut.

### 3.2.1 PS-Kammer<sup>25</sup>

Die PS-Kammer bestand aus zwei durch ein Plattenventil voneinander getrennten UHV-Kammern, der Meßkammer und der Hochdruck-Kammer. Die Meßkammer hatte einen Basisdruck von  $5 \times 10^{-11}$  mbar. Die Druckmessung erfolgte mittels einer Bayard-Alpert-Glühkathoden-Meßröhre. Alle angegebenen Drücke sind je nach Gaszusammensetzung aufgrund unterschiedlicher Ionisierungswahrscheinlichkeiten, korrigiert.<sup>39</sup> Für die Probenpräparation besaß sie eine  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Quelle zum Beschuß der Probe („Sputter-gun“) und einen Eisen- und einen Kaliumverdampfer. Beim Eisenverdampfer wurde ein Wolframdraht, um den ein Eisendraht gewickelt war durch Anlegen eines Stroms geheizt. Dies führt zu Sublimation des Eisens. Die Aufdampftrate wurde bereits früher bestimmt.<sup>25</sup> Zum Aufdampfen des Kaliums wurden kommerzielle SAES-Quellen verwendet. Weiterhin war ein Gaseinlaßsystem vorhanden. Hier konnte Sauerstoff, Ethylbenzol, Styrol und Wasser eingelassen werden. Die Flüssigkeiten wurden durch einige

Pump-Einfrier-Auftauzyklen entgast und vor jedem Dosieren wurden die Leitungen des Dosiersystems evakuiert, um eventuell angesammelte Verunreinigungen in der Gasphase zu entfernen. In der Meßkammer war ein Massenspektrometer vorhanden, um die Gaszusammensetzung im Vakuum zu kontrollieren. Die Heiz- und Kühleinrichtungen waren in den Manipulator integriert.<sup>40</sup>

Zur Kontrolle der geometrischen Struktur sowie der Defektkonzentrationen der präparierten Oberflächen wurde ein hochauflösendes LEED-System verwendet (SPALEED<sup>41</sup>). Mit diesem war es auch möglich Linienprofile der Beugungsreflexe aufzunehmen.

Für die photoelektronenspektroskopischen Messungen wurden eine kommerzielle Helium-Lampe ( $h\nu=21.2$  eV (HeI),  $h\nu=40.8$  eV (HeII)) sowie eine Röntgenquelle ( $h\nu=1253.7$  eV (Mg),  $h\nu=1486.7$  eV (Al)) verwendet. Als Elektronenenergieanalysator diente ein Doppelpass-Zylinderspiegelanalysator (PHI). Die Einstrahlrichtung des Lichts war hier senkrecht zur Analysatorachse und  $30^\circ$  zur Oberflächennormale der Probe. Die resultierenden Spektren, waren deswegen über einen großen Emissionwinkelbereich gemittelt.

Die Hochdruckzelle hatte einen Basisdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar. Durch eine Halogenlampe und einen geeigneten Parabolspiegel war hier die Probenpräparation unter erhöhtem Sauerstoffdruck (bis zu 10 mbar) möglich. Der Transfer zwischen der Meßkammer und der Hochdruckzelle erfolgte über einen Magnettransferstab.

### 3.2.2 NEXAFS-Kammer<sup>42</sup>

Die NEXAFS-Kammer bestand aus drei durch Plattenventile voneinander getrennten UHV-Kammern, der Meßkammer, der Präparationskammer und der Schleuse. Die Basisdrücke von Meß- und Präparationskammer waren  $2 \times 10^{-10}$  mbar während die Schleuse einen Basisdruck von  $< 10^{-9}$  mbar hatte.

Die NEXAFS-Kammer war mit den gleichen Präparationseinrichtungen wie die PS-Kammer ausgerüstet. Es waren ebenfalls eine Röntgenquelle ( $h\nu=1253.6$  eV (Mg),  $h\nu=1486.7$  eV (Al)) und ein Massenspektrometer vorhanden. Als Elektronenenergieanalysator wurde ein hemisphärisches Modell (CLAM 2, VG) verwendet. Ein konventionelles Backview-LEED-System diente zur Kontrolle der geometrischen Struktur der präparierten Oberflächen. Als NEXAFS-Detektor wurde ein eigenkonstruierter Elektronenausbeutedetektor<sup>42</sup> (Partial Yield (150 V)) verwendet.

### 3.2.3 in situ-Kammer<sup>43</sup>

Die in situ-Kammer bestand aus zwei durch ein röntgenlichtdurchlässiges Fenster voneinander getrennten Kammern, einer UHV-Kammer und der Hochdruck-Reaktions-Kammer. Beide Kammern haben einen Basisdruck von  $5 \times 10^{-9}$  mbar. Die UHV-Kammer dient zu Ankopplung der Reaktionskammer an das Synchrotronstrahlrohr. Dadurch, daß die Reaktionskammer durch ein Fenster vom UHV-System abgetrennt ist, sind Messungen unter höheren Drücken möglich. Der limitierende Faktor im Druck ist hier die Absorption des Röntgenlichts durch die Gasphase, so daß Messungen nur im Bereich bis max. 10-20 mbar durchgeführt werden können.

Das Detektorsystem besteht aus mehreren hintereinander stehenden unterschiedlichen Platten und Netzen, durch deren Zentrum das Röntgenlicht auf die Probe trifft. Je nach Entfernung der einzelnen Detektorelemente zur Probe werden Totalelektronenausbeute-Signale aufgezeichnet, die unterschiedliche Anteile an Proben- und Gasphasensignal enthalten. Die Datenanalyse ist detailliert in der Literatur<sup>35</sup> beschrieben.

Die auf einen Manipulator montierte Probe konnte mittels eines Bornitrid-Heizers bis auf 720 K geheizt werden. Die Temperaturkontrolle erfolgte ebenfalls mit einem Ni/NiCr-Thermoelement. Eine Kühlung der Probe war nicht möglich. Die Gas-Dosierung erfolgte entweder massenflußgeregelt bzw. über Dosierventile. Es wurden hier die gleichen Reinigungsprozeduren angewendet, wie oben beschrieben.

Ein Massenspektrometer zur Kontrolle der Gaszusammensetzung in der Reaktionskammer war angeschlossen.