

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Experimente im Detail erläutert. Neben der Beschreibung des verwendeten fs-Lasersystems und der Ultrahochvakuum-Apparatur wird auf das konkrete Vorgehen bei den verschiedenen Desorptions- (und Oxidations-)Experimenten eingegangen. Der bei den SFG-Experimenten verwendete optische Aufbau, sowie die Erzeugung von fs-Pulsen im mittleren infraroten Spektralbereich ist in Abschnitt 6.2 (S. 109) dargestellt.

Die Beschreibung der Präparation der betrachteten Adsorbatsysteme sowie eine knappe Abhandlung über deren Oberflächenphysik und -chemie beschließen diesen eher technischen Teil.

3.1 Das Lasersystem

Zur Durchführung der Experimente wird ein, aufgrund der hohen Pulsenergie der Ausgangspulse nicht ganz gewöhnliches (kommerzielles) Lasersystem eingesetzt, welches im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurde. Die Erzeugung von fs-Laserpulsen in einem Oszillator bildet die Grundlage für den nachfolgenden Verstärkungsprozeß. Eine Charakterisierung der Pulse ist Voraussetzung für die Modellierung der physikalischen Zusammenhänge der durchgeführten Experimente.

3.1.1 Erzeugung von fs-Laserpulsen

Mit Blitzlampen lassen sich bestenfalls Lichtpulse von ns-Pulsdauer erreichen. Um kürzere Pulse zu erzeugen, macht man sich die Kohärenz des Laser-Prozesses zunutze, d. h. die Eigenschaft, daß eine Lasermode¹ mit einer Phase schwingt. Eine einzelne Mode bewirkt im zum Frequenzbild Fourier-transformierten Ortsbild eine kontinuierlich andauernde Schwingung der Grundfrequenz. Besitzt das Verstärkungsmedium des Lasers eine große spektrale Breite über der Laserschwelle, und befinden sich keine modenselektierenden Elemente im Resonator, so schwingen viele Moden an, jedoch ohne feste Phasenbeziehung, da es keine Wechselwirkung zwischen den Moden gibt. Im Fourier-transformierten Ortsbild ergibt

¹stehende Welle einer bestimmten Frequenz im Resonator

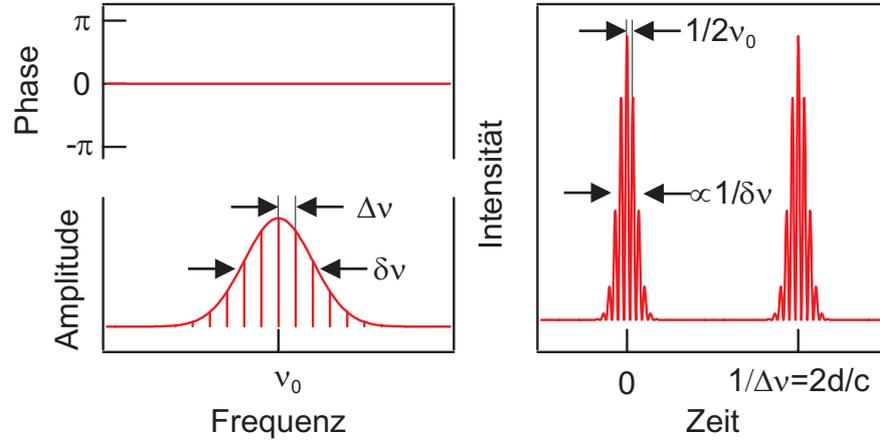


Abbildung 3.1: Die Modenkopplung zur Erzeugung von fs-Laserpulsen beruht auf einer Synchronisation der Phasen der spektralen Komponenten (links), die Fouriertransformation ergibt eine Pulssequenz, wobei die Pulsdauer von der spektralen Breite abhängt (rechts, für die Intensität).

sich aufgrund von Interferenz-Effekten eine zeitlich fluktuierende Intensitätsverteilung. Die Situation ändert sich jedoch, wenn alle Moden eine feste Phasenbeziehung haben, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Innerhalb der Laserbandbreite $\delta\nu$ schwingen $\delta\nu/\Delta\nu$ Moden, welche aufgrund der Resonanzbedingung den Abstand $\Delta\nu = 2d/c$ haben, wobei d die Resonatorlänge ist. Die Fourier-Transformation ins Ortsbild ergibt als zeitliche Intensitätsverteilung eine Pulssequenz mit dem zeitlichen Abstand $2d/c$, also der Resonatorumlaufzeit. Das elektromagnetische Feld schwingt mit der Grundfrequenz ν_0 . Die Pulsbreite wird von der Laserbandbreite bestimmt, das Zeit-Bandbreiten-Produkt hängt im Idealfall nur von der spektralen Form der Bandbreite ab („transform-limitiert“), in realen Systemen wird der Puls jedoch z. B. aufgrund von Materialdispersion noch zusätzlich verbreitert.

Um die Modenkopplung zu bewerkstelligen gibt es eine Reihe von aktiven Verfahren (z. B. akustooptische Modulatoren), mit denen jedoch keine fs-Pulse erreicht werden können. Hierfür findet die passive Modenkopplung bei Festkörperlaser (überwiegend Ti:Saphir) die verbreitetste Anwendung.² Sie wird durch den nichtlinearen Anteil des Brechungsindex des Verstärkungsmediums

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(t) \quad (3.1)$$

bewirkt, welcher zu einer Wechselwirkung zwischen den Moden führt.

Im Frequenzbild wirkt sich der Brechungsindex nach

$$\phi = \omega t - kz = \omega t - \frac{\omega n z}{c} = \omega \left(t - \frac{n_0 z}{c} \right) - AI(t) \quad \text{mit} \quad A = \frac{n_2 \omega z}{c} \quad , \quad (3.2)$$

²Es gibt auch Farbstoff-Laser mit Modenkopplung durch gegenläufige Pulse in einem Ringresonator, in dem ein sättigbarer Absorber Pulse gegenüber einer kontinuierlichen Intensitätsverteilung bevorzugt (CPM, „Collision Pulse Modelocking“).

auf die Phase des elektrischen Feldes aus (hier wurde die Dispersionsrelation $\omega/k = c$ verwendet), welche wegen

$$\omega = \frac{d\phi}{dt} = \omega_0 - \frac{AdI}{dt} \quad (3.3)$$

zu der benötigten Wechselwirkung zwischen Phasen der Moden und damit zur Modenkopplung führt, falls eine ausreichende Änderung der Intensität dI/dt vorliegt.³ Diese kann sowohl durch die statistische Fluktuation der Intensität als auch durch gezielte Störung des Resonators initiiert werden, bevor der entstehende Puls sie dann selbst sicherstellt. Im Ortsbild läuft dann ein Puls im Resonator hin und her, welcher bei jedem Durchgang durch das verstärkende Kerr-Medium in den Phasen gekoppelt wird. Da die Verstärkung von der Inversion und der Photondichte abhängt, wird der stärkste Puls bevorzugt verstärkt und die Inversion geht verloren, was den Umlauf nur eines Pulses sicherstellt.

Im Ortsbild bewirkt der nichtlineare Anteil des Brechungsindex eine der transversalen Mode entsprechende transversale Variation der Brechzahl, wodurch das Kerr-Medium zu einer Linse („Kerr-Linse“) wird, deren Brennweite von der Intensität abhängt. Wird diese in der Auslegung des Resonators berücksichtigt⁴, sei es durch Einführung einer Blende oder Einberechnung in die Resonatorgeometrie, so werden Pulse einer kontinuierlichen Intensitätsverteilung bevorzugt, was im Frequenzbild der Modenkopplung entspricht.

Ein mit Titan dotierter Saphirkristall (Al_2O_3), kurz Ti:Saphir, hat sich als Verstärkungsmedium durchgesetzt. Dies liegt einerseits an dem breiten Emissions- und damit Verstärkungsspektrum (600–1000 nm, Maximum bei 790 nm) sowie dem breiten Absorptionsspektrum (400–600 nm), welches das optische Pumpen mit mehreren Moden erlaubt, was aufgrund der langen Lebensdauer dieser angeregten Laserniveaus zu einer sehr hohen Inversion führt. Auf der anderen Seite bedingen die thermischen und mechanischen Eigenschaften dieses Kristalls eine sehr hohe Zerstörschwelle, welche die hohen Spitzenleistungen im Resonator und damit den erwähnten nichtlinearen Effekt erst ermöglicht.

Um fs-Pulse zu erzeugen, reicht die beschriebene Modenkopplung jedoch nicht aus, da die Dispersion n im verstärkenden Medium selbst, aber auch in der dielektrischen Beschichtung der Spiegel und in anderen Komponenten, zu einer Dispersion der Gruppengeschwindigkeit v_g führt (GVD, „group velocity dispersion“): [Dem98, Jac99]

$$\frac{dv_g}{d\omega} \quad \text{mit} \quad v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_0 = \left. \frac{d}{dk} (v_{\text{Ph}} k) \right|_0 = \left. \frac{d}{dk} \left(\frac{c}{n(k)} k \right) \right|_0 = \frac{c}{n + \omega \frac{dn}{d\omega}} \quad (3.4)$$

(mit der Phasengeschwindigkeit v_{Ph} und deren Dispersionsrelation $v_{\text{Ph}} = \omega/k = c/n$). Für normale lineare Dispersion ($dn_0/d\lambda < 0$) folgt eine höhere Gruppene-

³Die Verbreiterung des Spektrums beim Durchgang eines Pulses durch ein solches Kerr-Medium wird auch Selbstphasenmodulation genannt.

⁴die Kerr-Linse spielt dann die Rolle eines sättigbaren Absorbers

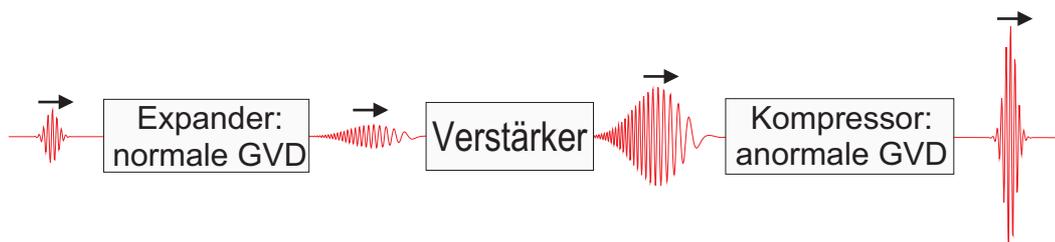


Abbildung 3.2: Zur Verstärkung werden die Pulse in einem Expander auf typ. 130 ps gechirpt, um die Spitzenleistungen im Verstärker herabzusetzen. Erst im Kompressor werden alle Frequenzkomponenten wieder zeitgleich übereinander gelegt um erneut fs-Pulse zu erreichen.

schwindigkeit der „rote“ als der „blauen“ Anteile. Der Puls läuft zeitlich auseinander, wobei sich die spektralen Komponenten zeitlich trennen, der Puls hat dann einen „Chirp“ (er „zwitschert“). Durch Einbringung eines Elementes mit variabler anormaler GVD in den Resonator läßt sich dieser Chirp kompensieren. Hierzu werden in der Regel geeignete Anordnungen aus Prismen oder Gittern verwendet. Deren Dispersion bewirkt für „rote“ Komponenten einen längeren optischen Weg als für „blaue“, was effektiv einer anormalen GVD entspricht. [Dem98]

Der verwendete Oszillator⁵ (Coherent Mira 900-F) wird durch einen Argon-Ionenlaser (Coherent Innova 420) mit 8 W (cw) gepumpt und liefert Pulse mit einer vollen Halbwertsbreite (FWHM, „full width at half maximum“) von 95 fs. Die spektrale Breite beträgt 12.2 nm um die Zentralwellenlänge von 790 nm und erlaubt eine weitere Komprimierung auf ca. 80 fs, die Ausgangspulse sind noch linear „gechirpt“. Die Pulsenergie beträgt 13 nJ und die Repetitionsrate 78 MHz.

3.1.2 Verstärkung von fs-Laserpulsen

Im Folgenden wird das verwendete Verstärkersystem (Quantronix Titan II, 1996) näher beschrieben. [Fu97] Um die Energie pro Puls zu erhöhen, läßt man die Pulse außerhalb des Resonators durch weitere verstärkende Medien (i. A. ebenfalls Ti:Saphir) zusätzlich Energie gewinnen. Aufgrund der Zerstörschwelle dieses Mediums darf jedoch eine maximale Leistungsdichte nicht überschritten werden. Dazu wird die Dauer der Pulse gezielt verlängert, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Ein Pulsexpander („Stretcher“) prägt dabei dem Puls durch seine normale GVD einen linearen Chirp auf. Diese Pulse von typischerweise einigen hundert ps Dauer werden verstärkt und anschließend durch einen Kompressor mit anormaler GVD wieder komprimiert. Ebenso kann durch den Kompressor der im Verstärkungsprozeß zusätzlich entstandene (lineare) Chirp kompensiert werden. Die Pulsdauer nach der Komprimierung ist unter anderem durch das Spektrum

⁵Der Oszillator wurde im Labor bereits als „Seed“-Laser für ein 200 kHz-Verstärkersystem (Coherent RGA 9000) eingesetzt, er wird nun zum Betrieb beider Verstärkersystem genutzt.

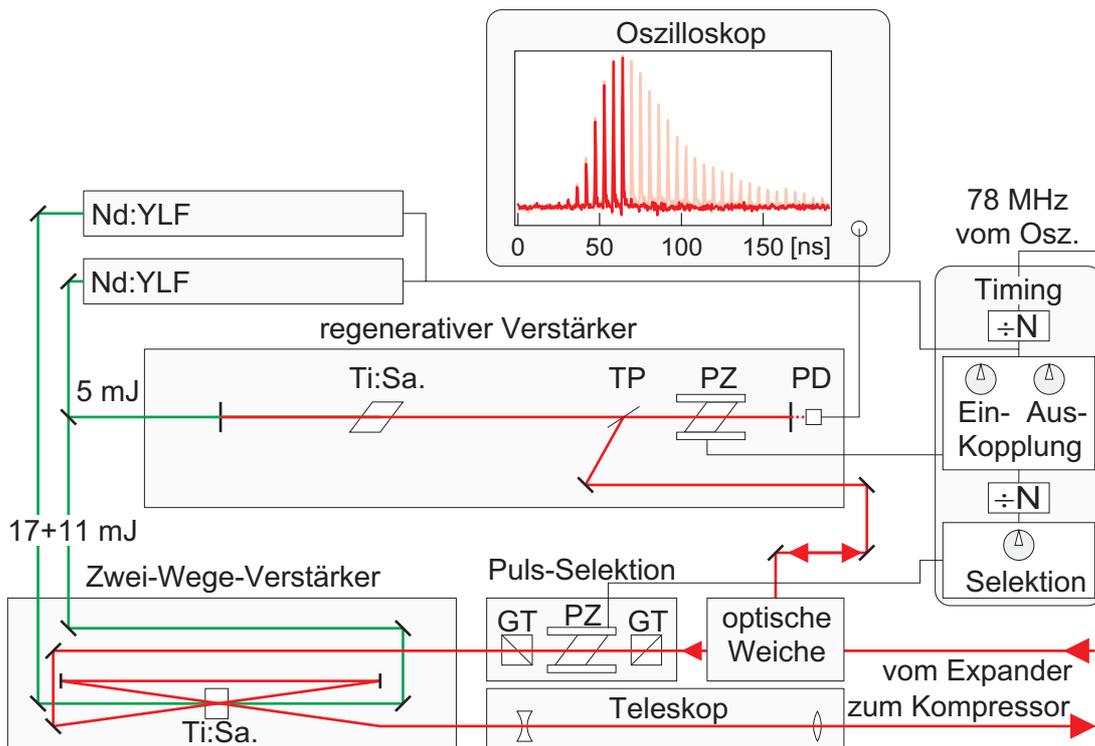


Abbildung 3.3: Das Verstärkersystem besteht aus einem regenerativen Verstärker und einem Zwei-Wege-Nachverstärker (siehe Text).

nach der Verstärkung und durch Anteile höherer Ordnung am Chirp bestimmt.

Die eigentliche Verstärkung findet in zwei Stufen statt, sie sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Pulse gelangen über eine optische Weiche in die erste Stufe, einen regenerativen Verstärker (“regenerative amplifier”, RGA, Quantronix 4810 Ti:Sa RGA). Die Weiche ist aus Filmpolarisatoren aufgebaut, durch Ausnutzung der unterschiedlichen Polarisationsrichtungen der Strahlen zum bzw. vom RGA werden unterschiedliche Wege je nach Durchlaufrichtung realisiert. Als Lasermedium befindet sich ein Ti:Saphirkristall im Resonator des RGA, welcher durch einen frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser⁶ (Quantronix Series 100) gepumpt wird. Eine Pockelszelle (PZ) öffnet dabei in Verbindung mit einem Filmpolarisator (TP) zunächst den Resonator für die Polarisation, die durch den Brewsterwinkel des Lasermediums festgelegt ist (“Cavity Dumper”). Die Kombination wirkt als Güteschalter, welche die Verstärkung spontaner Emission des Lasermediums verhindert. Aber auch für die zu verstärkenden Pulse ist der Resonator offen, sie werden ebenfalls nicht verstärkt. Die Pumplaser lassen sich synchron zum Oszillator zünden, jedoch mit einer in diesem Fall durch den Pumplaser bestimmten Repetitionsrate (typ. 400 Hz, max. 1 kHz). Das Timing wird dabei

⁶Ein mit Nd dotierter Yttrium-Lithium-Fluorit-Kristall welcher durch eine Blitzlampe gepumpt wird, Pulsdauer ca. 100 ns, Wellenlänge nach Verdopplung im Resonator 527 nm.

durch Teilung der Repetitionsrate des Oszillators gewonnen. Ist die maximale Inversion im Lasermedium erreicht, so wird der Resonator geschlossen. Dies geschieht mit Hilfe der Pockelszelle, welche eine durch die angelegte Spannung (einige kV) bestimmte Drehung der Polarisation bewirkt. Der Puls, der sich gerade im Resonator befindet, wird bei jedem Umlauf verstärkt. Dies kann mit Hilfe einer schnellen Photodiode (PD), welche durch Transmissionsverluste eines Endspiegels beleuchtet wird, auf einem schnellen Oszilloskop (Tektronix TDS620B) verfolgt werden (oberer Teil von Abbildung 3.3). Nach ca. 18 Umläufen erreicht der Puls seine maximale Energie, die Inversion ist aufgebraucht und Verluste führen zur Abschwächung des Pulses (in der Abbildung sind aufgrund der Detektionsschwelle nicht alle Umläufe zu sehen). Die Auskopplung aus dem Resonator erfolgt bei maximaler Verstärkung durch eine erneute Drehung der Polarisation mit Hilfe der Pockelszelle. Die Pulsenergie nach der regenerativen Verstärkung beträgt typischerweise 0.4 mJ.

Nach Durchgang durch die optische Weiche wird in einer Kombination aus gekreuzten Glenn-Thomson-Polarisatoren (GT) und einer weiteren Pockelszelle nur dieser verstärkte Puls selektiert. Dies ist notwendig, um in der darauf folgenden Nachverstärkungsstufe eine Verstärkung der vorangehenden bzw. nachfolgenden unverstärkten Pulse aus dem Resonator zu verhindern. Durch eine Teilung der Steuerfrequenz läßt sich zudem die Repetitionsrate verringern, ohne die auf 400 Hz optimierte Justage des RGA zu verlieren.

Die Nachverstärkung beruht auf dem zweifachen Durchgang durch einen weiteren Ti:Saphirkristall, welcher mit 28 mJ von zwei frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser gepumpt wird. Der zweite Durchgang ist dabei gesättigt, wodurch die Puls-zu-Puls-Schwankungen minimiert werden ($\pm 3\%$). Die Ausgangsleistung und das transversale Pulsprofil werden entscheidend durch den räumlichen Überlapp der beiden Pump-Strahlen mit den beiden Pulsdurchgängen bestimmt. Das Profil ist bei optimaler Justage des Zwei-Wege-Verstärkers fast ideal Gauß-förmig, es wird jedoch durch thermische Linseneffekte auf dem Gitter des nachfolgenden Kompressors etwas abgeflacht. Bevor der Puls zum Kompressor gelangt, wird er durch ein Teleskop im Durchmesser vergrößert, um die Leistungsdichte auf dem Gitter zu verringern.

Die typische Energie der Ausgangspulse des Systems beträgt 4.5 mJ. In Abbildung 3.4 ist das (Intensitäts-)Spektrum mit einer Breite von 9.3 nm (FWHM) dargestellt. Zur Charakterisierung der Pulse kann die (Intensitäts-)Autokorrelation

$$A_I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t')I(t' - t) \quad (3.5)$$

mit Hilfe eines Einzelschußautokorrelators (Light Conversion “Tilted Wave Front Autocorrelator”) gemessen werden. Nach Durchgang durch einen Strahlteiler und Verzögerung der beiden Teilpulse gegeneinander treffen diese in einem dünnen Verdopplungskristall (Kalium-Dihydrogen-Phosphat, KDP, KH_2PO_4) erneut unfokussiert aufeinander. Durch einen Winkel zwischen beiden Strahlengängen wird

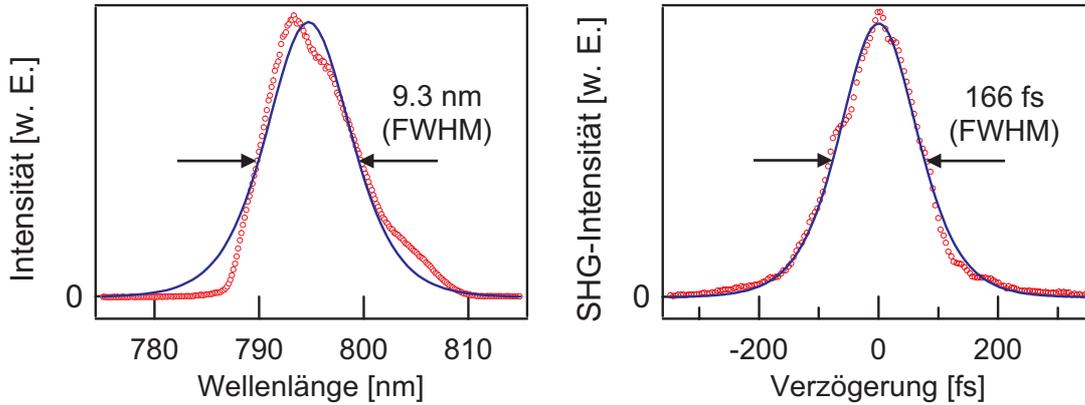


Abbildung 3.4: Spektrum und Autokorrelation der verstärkten Pulse. Die Auswertung der Autokorrelation ergibt eine Pulsdauer von 108 fs. Das Zeit-Bandbreiten-Produkt liegt beim 1.5-fachen der Transformlimitierung, was auf das asymmetrische Spektrum (verursacht durch den CPA-Prozeß) zurückzuführen ist.

die Verzögerung zwischen den Pulsen in einen transversalen Abstand in der Ebene beider Strahlengängen umgesetzt.⁷ Das frequenzverdoppelte Signal (SHG, “Second Harmonic Generation”, vergl. Abschnitt 6.1) kann durch eine CCD-Kamera detektiert werden, in Abbildung 3.4 ist der Schnitt durch das Kamerabild entlang der beschriebenen Achse dargestellt. Die Autokorrelationsbreite beträgt 166 fs (FWHM). Die Daten sind angepaßt unter der Annahme einer Secans-Hyperbolicus-artigen Funktion für die Intensität

$$I(t) = \frac{1}{2\tau} \operatorname{sech}^2\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{mit} \quad \operatorname{sech}(x) = \frac{1}{\cosh(x)} = \frac{2}{e^x + e^{-x}}. \quad (3.6)$$

Für die Pulsdauer wird durch die Entfaltung ein Wert von 108 fs (FWHM) ermittelt.⁸

Die maximale Leistung eines typischen Pulses am Ausgang des Systems beträgt 38 GW was bei einem Strahldurchmesser von 5 mm einer Leistungsdichte von 54 TW/m² entspricht.⁹ Aufgrund dieser hohen Leistungsdichte müssen alle optischen Komponenten, die sich nach der Kompression im Strahlengang befinden, sorgfältig ausgesucht werden, um einerseits die Zerstörung der Komponenten zu verhindern und andererseits eine Beeinflussung des Pulses durch nichtlineare optische Effekte in den Komponenten zu minimieren.¹⁰

⁷In die dazu orthogonale Richtung wird zusätzlich eine Verkippung der Wellenfront umgesetzt.

⁸Im Folgenden wird ein Gauß-förmiges zeitliches Pulsprofil angenommen, der Fehler hierdurch ist vernachlässigbar.

⁹Zur Veranschaulichung: nur geringe Fokussierung reicht aus, um in Luft ein Plasma zu zünden, indem ein Weißlichtkontinuum erzeugt werden kann.

¹⁰Beobachtet wurden in diesem Zusammenhang Selbstphasenmodulation, Frequenzverdopplung und Weißlichterzeugung, thermische Linseneffekte und Kerr-Linseneffekte bis zum Zu-

3.2 Vakuum-Apparatur

Die Experimente werden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, um eine Beeinflussung der Bedingungen an der Oberfläche während den Experimenten zu verhindern. So würde z. B. die Anwesenheit von Luft bei Atmosphärendruck (1×10^3 mbar) zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche (u. a. mit Wasser) innerhalb von 1×10^{-10} s führen. Erst im Ultrahochvakuum ($< 1 \times 10^{-10}$ mbar) bleibt die Oberfläche für die Dauer der Experimente nahezu unverändert. Die Edelstahlkammer (Spezialanfertigung, Vakuum-Anlagenbau VAB, 1996) wird durch eine Turbomolekularpumpe (Balzers TMU260, Saugleistung 220 l/s) evakuiert, welche zum Betrieb ein Vorvakuum von typ. 1×10^{-4} mbar benötigt. Dieses wird durch eine Turbomolekularpumpe mit "Drag"-Stufe (Balzers TMU065, Saugleistung 48 l/s) mit vorgeschalteter Membranpumpe (Balzers MZ2T, Saugleistung $2 \text{ m}^3/\text{h}$) sichergestellt. Der erreichbare Enddruck ist durch die Pump- und die unvermeidliche Leckrate bestimmt. Zur Leckrate zählen dabei auch an den Kammerwänden kondensierte Gase, die langsam abdampfen. Um diese schneller abzapfen zu können wird die Kammer für ca. 36 Stunden bei 160°C ausgeheizt, wodurch ein typischer Restdruck kleiner 1×10^{-10} mbar erreicht wird. Zur Messung des Druckes wird ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert, Bereich 1×10^{-10} – 1×10^{-4} mbar) verwendet. Die Zusammensetzung des Restgases kann mit einem Massenspektrometer (Balzers QMG 421, 1992) bestimmt werden und ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Der Partialdruck bei einer bestimmten Masse kann sich dabei aus verschiedenen Komponenten zusammensetzen. Außerdem werden manche Gase im Ionisator des Massenspektrometers dissoziiert und sind nur durch die entstehenden Bruchstücke im Restgasspektrum nachweisbar. Da das Pump-System weitestgehend frei von Öl ist, treten die bei Diffusionspumpen üblichen Spuren von Kohlenwasserstoffen im Restgasspektrum nicht auf.

Die Probe ist wie in Abbildung 3.6 dargestellt in der Kammer montiert. In ihr befinden sich oben und unten Schlitze, in die Montagedrähte aus Tantal (0.4 mm) eingepaßt sind. Dadurch wird ein guter thermischer Kontakt gewährleistet. Die Tantaldrähte sind an die Steher aus Wolfram (2 mm) punktgeschweißt, welche wiederum in Kontaktblöcke aus Kupfer eingepaßt und verschraubt sind. Um einerseits guten thermischer Kontakt zum Halter zu gewährleisten, welcher direkt mit einem Dewar verschraubt ist, und andererseits eine elektrische Isolation der Probe gegen die Kammer zu realisieren, sind beide Kontaktblöcke isoliert durch große Saphir-Scheiben gegen den Halter gepreßt. Die Kontaktblöcke sind dazu gegeneinander verschraubt, wobei Isolationsscheiben aus „Vespele“ elektrischen Kontakt verhindern. Auf diese Weise ist unter Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel im Dewar (Siedepunkt 77.4 K) eine Kühlung der Probe bis auf 90 K möglich. Um die Temperatur beliebig einzustellen, kann durch eine Wider-

sammenziehen des Strahls auf einen extrem kleinen Durchmesser bei Zerstörung der Komponente.

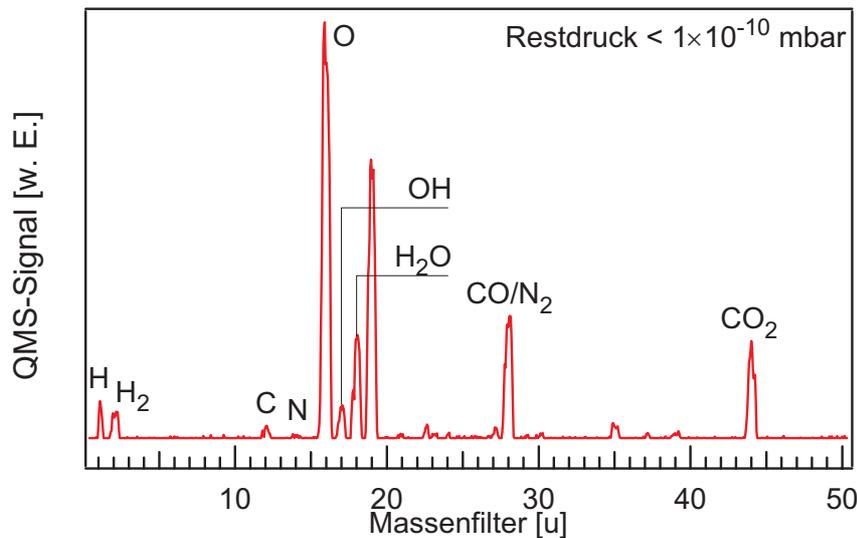


Abbildung 3.5: Restgasspektrum bei einem Kammerdruck $< 1 \times 10^{-10}$ mbar. Ein Großteil des Signals bei 16 u (O) sowie die Signale bei 19 u (F) und 35/37 u (Cl) sind Artefakte einer durch Elektronen stimulierten Desorption im Ionisator (u: atomare Masseneinheit, 1/12 der Masse des ^{12}C -Isotops).

standsheizung gegengeheizt werden. Eine zwischen den Kontaktblöcken angelegte Spannung und der dadurch fließende Strom (5–30 A, Strom- bzw. Spannungskonstanter von Deltaelektronik BV SM30-100D) bewirkt eine Erwärmung der Halteedrähte, und letztlich auch der Probe. Die Temperatur der Probe läßt sich über die Thermospannung eines Nickel-Chrom/Nickel-Kontaktes (Typ K) bestimmen, welcher seitlich auf die Probe punktgeschweißt ist. Der Schmelzpunkt dieses Thermoelements (ca. 1600 K) ist gleichzeitig die obere Grenze der mit dieser Anordnung zu realisierenden Proben­temperatur von typ. 1530 K (51 mV). Die Thermospannung wird im Computer linearisiert, d. h. in eine Temperatur umgerechnet. Um den Probenhalter mechanisch nicht zu extrem zu belasten, werden die hohen Temperaturen mittels einer Elektronenstoßheizung erzielt. Dazu befindet sich dicht hinter dem Kristall ein Filament, welches durch Glühemission (bei 1–3 A Filamentstrom) Elektronen liefert, welche durch eine zusätzlich angelegte Hochspannung (0.8–1.8 kV) zwischen Filament und Probe auf die Probe beschleunigt werden (Filament- und Hochspannungsversorgung, Elektronikwerkstatt des FHI). Der Strom energiereicher Elektronen heizt die Probe stark auf, es wurden Heizraten bis 150 K/s realisiert. Dabei läßt sich wahlweise entweder die Probe erden (Filament auf negativer Hochspannung), oder auf positive Hochspannung¹¹ setzen (Filament geerdet).¹²

¹¹Am Thermo­element liegt dann ebenfalls Hochspannung an, was einen Trennverstärker zur Messung der Thermospannung notwendig macht.

¹²Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Probe geerdet, was den Nachteil hat, daß die Elektro-

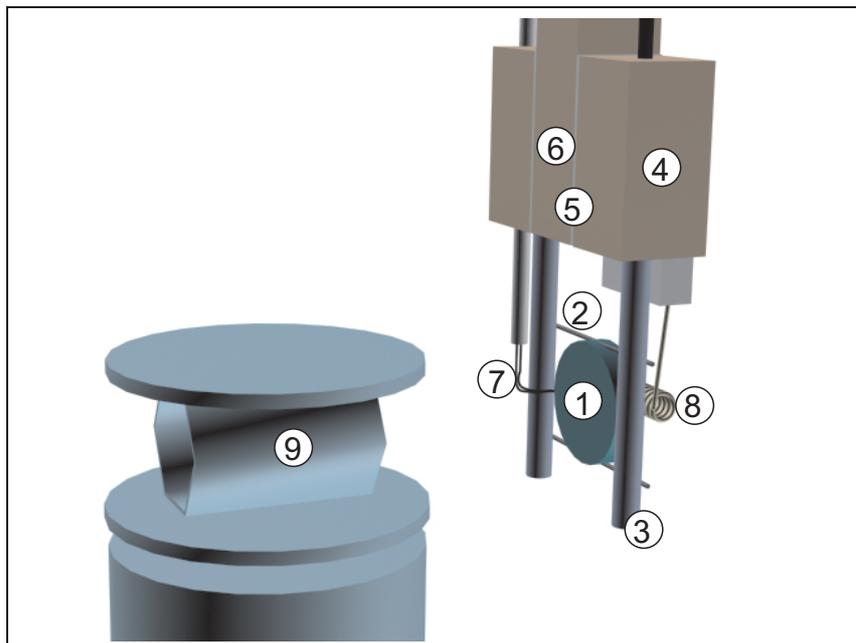


Abbildung 3.6: Die Halterung der Probe und die bei den Desorptionsexperimenten übliche Positionierung zum Massenspektrometer: ① Ru(001)-Kristall, ② Montagedrähte (Ta), ③ Steher (W), ④ Kontaktblöcke (Cu), ⑤ Isolationsscheiben (Saphir), ⑥ Halter (Cu), ⑦ Thermoelement (NiCr/Ni), ⑧ Filament (12V/50W), ⑨ Ionisationsvolumen des Massenspektrometers.

Die Kombination aus Dewar und Probenhalter ist von oben in die Kammer eingebaut, ein Manipulator erlaubt dabei die Positionierung der Probe in der Ebene innerhalb eines Kreises von 25 mm Durchmesser. Zusätzlich läßt sich die Kombination um 360° drehen (differentiell gepumpte Drehdurchführung) und um 10 cm anheben. Dadurch werden alle Ebenen der UHV-Apparatur zugänglich, welche in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Die unterste Ebene ist dabei die Meßebene, in ihr befindet sich das Ionisationsvolumen des Massenspektrometers (Seitenansicht siehe Abbildung 3.6) sowie die Fenster zur Ein- bzw. Auskoppelung der Laserpulse. Die verwendeten Kalzium-Fluorid-Fenster (CaF_2) haben eine Transmission von >90% bis zu einer Wellenlänge von $5 \mu\text{m}$ (>80% bis $7 \mu\text{m}$) und eignen sich so zum Einsatz bei der Schwingungsspektroskopie.¹³ Außerdem ist der nichtlineare Anteil des Brechungsindex geringer als bei üblichen Gläsern (für 800 nm), was Effekte wie Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation reduziert. Die Kammer ist in einen Ausschnitt des schwingungsgedämpften Laserti-

nen auch auf alle anderen geerdeten Komponenten zu beschleunigt werden und dabei durch Elektronen-stimulierte Desorption den Hintergrunddruck erheblich verschlechtern. Dies verhindert eine Abschirmung um das Filament, welche ebenfalls auf negative Hochspannung gelegt wird (nicht in der Abbildung).

¹³Alternativ können Zink-Selenit-Fenster (ZnSe) bis $15 \mu\text{m}$ eingesetzt werden, allerdings bei reduzierter Transmission (>70%).

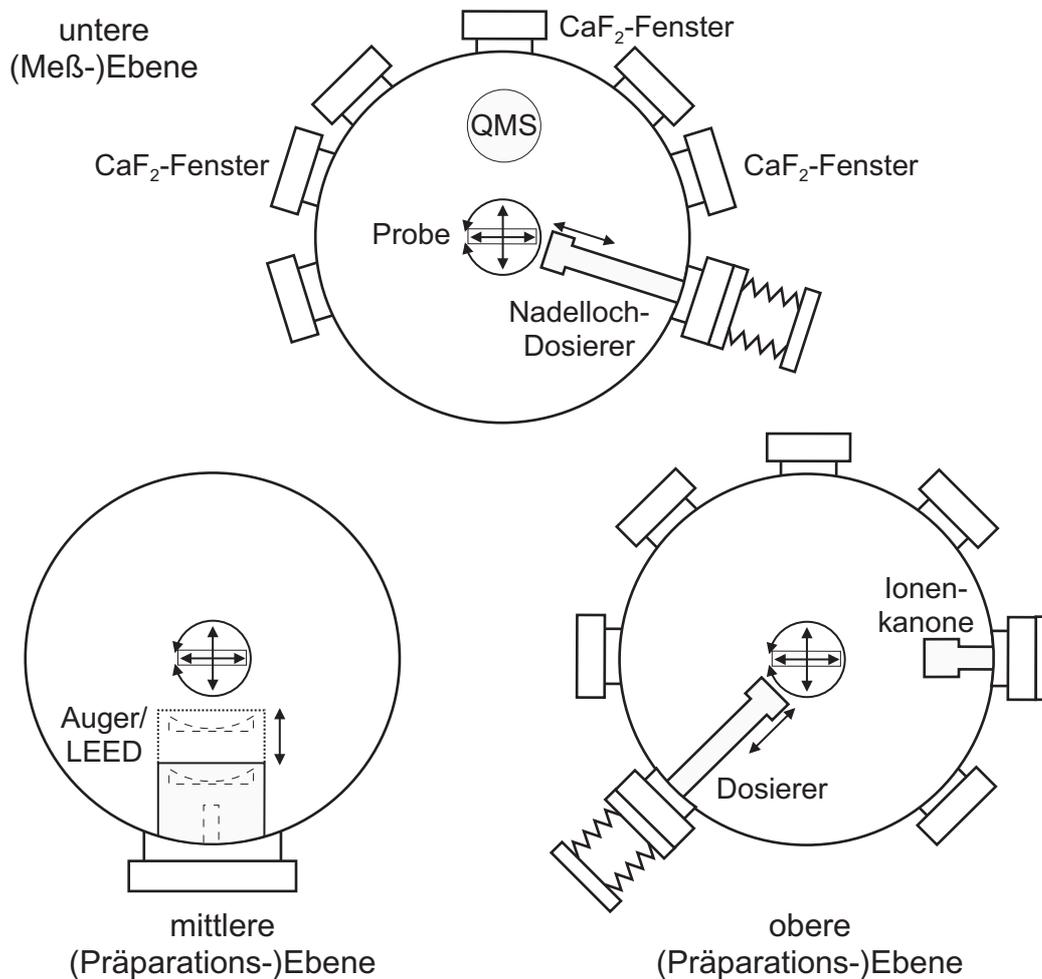


Abbildung 3.7: Die drei Ebenen der UHV-Apparatur in der Aufsicht. Die Stellung der Probe zum Massenspektrometer in der Meßebeine ist in Abb. 3.6 dargestellt. Diese Ebene ist auf die Höhe der Strahlengänge auf dem Lasertisch ausgerichtet und mit CaF_2 -Fenstern für optischen Zugang bis zu einer Wellenlänge von $7 \mu\text{m}$ ausgestattet. In den Präparationsebenen befinden sich eine Ionenkanone und eine kombinierte Elektronenoptik für LEED (Rückansicht) und AES. Zwei Dosierer unterschiedlicher Ausführung erlauben das Dosieren beliebiger Gase.

sches montiert und die Meßebeine befindet sich in der üblichen Höhe der optischen Komponenten (ca. 14 cm über dem Tisch). Dies erleichtert die Justage der Strahlengänge und ermöglicht einen über lange Zeit stabilen Meßbetrieb. Zusätzlich ist in der Meßebeine noch ein Nadellochdosierer eingebaut, mit dem Adsorbate auf die Oberfläche dosiert werden können. Er läßt sich über eine Linearversteller bis ganz an die Probe heranfahren und weit aus der Kammermitte zurückziehen. Die Präparation und Analyse der Oberfläche findet in den beiden oberen Ebenen statt. In der obersten Ebene ist dazu eine Ionenkanone angebracht, mit der die Oberfläche “gesputtert” werden kann (siehe Abschnitt 3.4.1). Ein weiterer Dosierer eignet sich durch ein zu regelndes Ventil eher zum indirekten Dosieren von Adsorbaten über ein Hintergrundgas. In dieser Ebene befinden sich außerdem Fenster, um Einblick in die Kammer zu gewähren. Zur Charakterisierung der Oberfläche mittels LEED (“Low Energy Electron Diffraction”, Beugung niederenergetischer Elektronen) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ist die Apparatur in der mittleren Ebene mit einer verschiebbaren Elektronenoptik (VSI ErLEED 100/150) ausgestattet (siehe Abschnitt 3.4). Die Turbomolekularpumpe sowie das Ionisationsmanometer und das Massenspektrometer sind am Boden der Apparatur montiert.

Beide Dosierer sind mit einem System zur einfachen Handhabung der Gase verbunden (nicht abgebildet).¹⁴ Es ermöglicht unter anderem die Mischung von Gasen in beliebigen Verhältnissen. Zur Reinhaltung kann das System mit Hilfe der Vorvakuumpumpe evakuiert werden.

3.3 Desorptionsmessungen

Bei den Messungen zur laserinduzierten Desorption befindet sich die Probe in der in Abbildung 3.6 gezeigten Stellung zum Ionisationsvolumen des Massenspektrometers, welches als Detektor dient. Die Laserpulse werden senkrecht auf die Oberfläche eingestrahlt, sowohl der einfallende als auch der reflektierte Strahl passieren dabei das Ionisationsvolumen.¹⁵ In Abbildung 3.8 sind der Aufbau und der Strahlengang für Zwei-Puls-Korrelationsmessungen dargestellt. Nach dem Strahlteiler passiert einer der Pulse eine Verzögerungsstrecke, während der andere durch ein Periskop in der Polarisation gedreht wird, bevor beide Pulse auf der Probe in Überlapp gebracht werden. Je nach der Zielsetzung des Experimentes wird der Strahlteiler durch einen Spiegel ersetzt, um die Probe mit einer Sequenz einzelner Pulse zu beleuchten. Ein mechanischer Verschluss ermöglicht eine genaue Bestimmung dieser Pulssequenz. Durch einen Klappspiegel können die Pulse auf den alternativen Referenzstrahlengang gebracht werden. Der Reflex von der Vorderseite einer Keilplatte beleuchtet eine CCD-Kamera um eine Registrierung des Bildes

¹⁴Aufgebaut aus Komponenten von Svagelock und VCR sowie unterschiedlichen Hähnen.

¹⁵Dabei dürfen die Pulse am Ionisator keine Desorption auslösen, was durch ein Flugzeitspektrum leicht zu überprüfen ist.

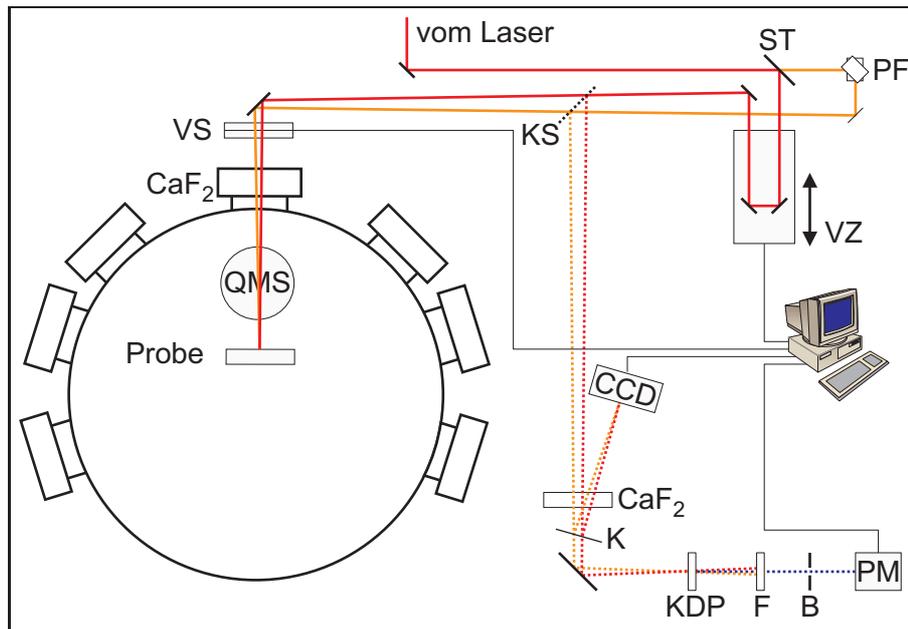


Abbildung 3.8: Experimenteller Aufbau für Desorptionsmessungen: Fenster und Referenzfenster (CaF_2), Strahlteiler (ST), Periskop zur Drehung der Polarisierung (PF), Verzögerungsstrecke (VZ), mechanischer Verschluss (VS), Klappspiegel (KS), Filter spektral neutraler optischer Dichte (Graufilter, ND), Keilplatte (K), Verdopplungskristall (KDP), Filter (F), Blende (B), Photodetektor mit SEV (PM).

des Pulsprofils im Rechner zu ermöglichen. Die Positionierung der CCD-Kamera entspricht dabei exakt der Stellung der Probe. Um Änderungen des Pulsprofils durch Selbstfokussierung beim Durchgang durch das Fenster der Vakuumapparatur zu berücksichtigen, befindet sich zusätzlich ein Referenzfenster an entsprechender Stelle im Referenzstrahlengang. Ein Autokorrelationsaufbau ermöglicht die Eichung des Nullpunkts der Verzögerungsstrecke (s. u.).

Um eine gewünschte Flächendichte der eingestrahnten Energie, die sogenannte Fluenz (Einheit J/m^2), zu realisieren, wird die Ausgangsleistung des Lasersystems durch Anpassung der Leistung desjenigen Nd:YLF-Lasers variiert, der ausschließlich den Zwei-Wege-Verstärker pumpt¹⁶. Dadurch wird jedoch aufgrund von thermischen Effekten auf dem Gitter des Kompressors auch der Durchmesser des Pulsprofils beeinflusst. Diese Änderungen werden in der Auswertung ebenso berücksichtigt, wie die Selbstfokussierung in den Fenstern (vergl. Abschnitt 4.1). Durch eine Dejustage des Teleskops vor dem Kompressor (Abbildung 3.3, S. 45) kann der Durchmesser des Pulsprofils über einen weiten Bereich eingestellt werden. In Abbildung 3.9 ist ein typisches Pulsprofil am Ort der Probe abgebildet.

Die Durchführung der Versuche sowie die Datenaufnahme erfolgt rechnerun-

¹⁶Der kritische regenerative Verstärkungsprozeß bleibt so unbeeinflusst.

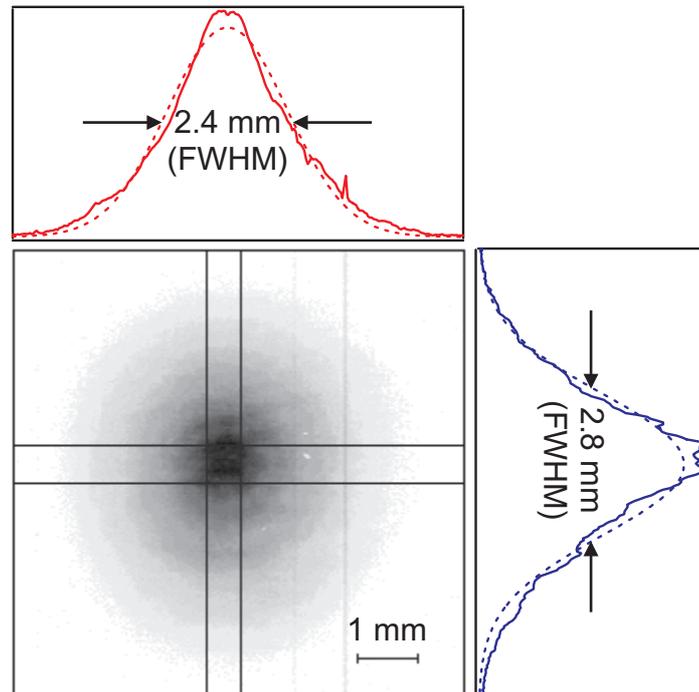


Abbildung 3.9: Ein bei den Desorptionsmessungen typisches Pulsprofil, aufgenommen am Ort der Probe mit der CCD-Kamera. Die Pulsenergie beträgt 2 mJ, die absorbierte, mit der Ausbeute gewichtete Fluenz $\langle F \rangle = 130 \text{ J/m}^2$ ($Y \propto F^n$, $n=4.5$, siehe Abschn. 4.1).

terstützt unter einer einheitliche Benutzeroberfläche (erstellt mit LabView, National Instruments). Im Folgenden soll das Verfahren für die verschiedenen Messungen erläutert werden.

Dabei kommen zwei unterschiedliche Techniken zur Bestimmung der eigentlichen Meßgröße, des Molekülstroms von der Oberfläche, mit Hilfe des QMS zur Anwendung. Im Einzelereignis-Modus liefert der niederohmig abgeschlossene Sekundärelektronenverstärker (SEV) des Ionendetektors einzelne Spannungspulse je Detektionsereignis (vergl. Abbildung 3.10). Dabei muß die Zählrate deutlich geringer sein, als die inverse Pulsdauer (20 ns) und Totzeit (ca. 10 ns) aller Komponenten, da sonst einige Ereignisse bei der Zählung unberücksichtigt bleiben. Eine derartige Sättigung tritt typischerweise ab einer Zählrate von $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ein. Die Zählrate läßt sich über einen weiten Bereich einstellen, da sie von der Ionisationswahrscheinlichkeit und damit vom Ionisationsstrom im Ionisator des Massenspektrometers abhängt. Durch eine Verringerung der Ionisationswahrscheinlichkeit geht jedoch Statistik verloren, so daß bei hohen Zählraten ein anderer Modus sinnvoller ist. In diesem sogenannten Ionenstrom-Modus wird der SEV hochohmig abgeschlossen und eine dem verstärkten Ionenstrom proportionale Spannung gemessen (vergl. Abbildung 3.12).¹⁷

Während jeder Messung wird die Pulsenergie bestimmt¹⁸ und unmittelbar danach ein Strahlprofil mit der CCD-Kamera (Lasercam, Coherent) aufgenommen und gespeichert¹⁹. Dadurch läßt sich die Fluenz nach dem später erläuterten Verfahren bestimmen (Abschnitt 4.1, S. 65).

Zu Beginn jeder Messung liegt eine definierte Ausgangsbedeckung vor. Dies wird in der Regel durch Dosierung über ein entsprechendes Hintergrundgas in der Kammer bewerkstelligt. Zwischen zwei Messungen wird solange gewartet, bis die Ausgangsbedeckung sich wieder eingestellt hat.

Messung der Flugzeit-Verteilung

Die Flugzeitverteilungen lassen sich im Einzelereignis-Modus in der in Abbildung 3.10 dargestellten Weise bestimmen. Die Spannungspulse werden mit einem Vielkanalzähler ("Multichannel Scaler", Stanford Research Systems SR430) gezählt. Ein Laserschuß startet die Datenaufnahme, alle 1.28 μs (interne Zeitbasis) wird in den nächsten Kanal gezählt und beim nächsten Laserpuls wieder bei Kanal Null begonnen. Die Kanäle entsprechen also der Zeitachse. Dabei werden immer nur die ersten Schüsse nach dem Öffnen des Verschlusses registriert, um eine Flugzeitverteilung der Ausgangsbedeckung zu erhalten. Die Prozedur wird wiederholt, bis ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht ist. Um alleine die Flugzeit von der Oberfläche bis zum Detektionsvolumen zu berücksichtigen, wird die massenabhängige Driftzeit der Ionen durch das Massenfilter abgezogen, welche durch laserinduzierte Desorption direkt am Ionisator zu bestimmen ist.

Im Ionenstrom-Modus kann die Flugzeitverteilung eines einzelnen Schusses direkt auf einem Oszilloskop dargestellt werden. Allerdings ist sie um die Zeitkonstante des RC-Gliedes aus Abschlußdynode und Abschlußwiderstand verbreitert, so daß die gewonnenen Daten nicht zur Analyse geeignet sind.

Die Daten werden über einen parallelen Bus ("General Purpose Interface Bus", GPIB oder IEEE488) an den Meßrechner (Schnittstellenkarte PCI-GPIB, National Instruments) übergeben und dort registriert.

Messung der Desorptionsausbeute

Zur Messung der Desorptionsausbeute eignen sich die beiden beschriebenen Modi, je nach Signalintensität ist der günstigere zu wählen. Im Einzelereignis-Modus läuft die Messung wie in Abbildung 3.11 dargestellt ab. Der Lasertrigger wird verwendet, um bei jedem Laserschuß mit Hilfe eines Pulsgenerators (Stanford Research Systems SR430) eine Folge aus zwei Trigger-Pulsen zu generieren: der

¹⁷Da die Spannung zwischen den Dynoden des SEV in diesem Modus deutlich geringer ist, bleiben bei nicht zu hohen Strömen auch Sättigungseffekte (z. B. Zusammenbruch der Beschleunigungsspannung) in der lawinenartigen Verstärkung im SEV aus.

¹⁸Die Energie eines Reflexes ist auf die Pulsenergie geeicht, so daß diese synchron zur Messung bestimmt werden kann.

¹⁹Video-Eingang der Graphikkarte unter Einbindung entsprechender Bibliotheken in LabView

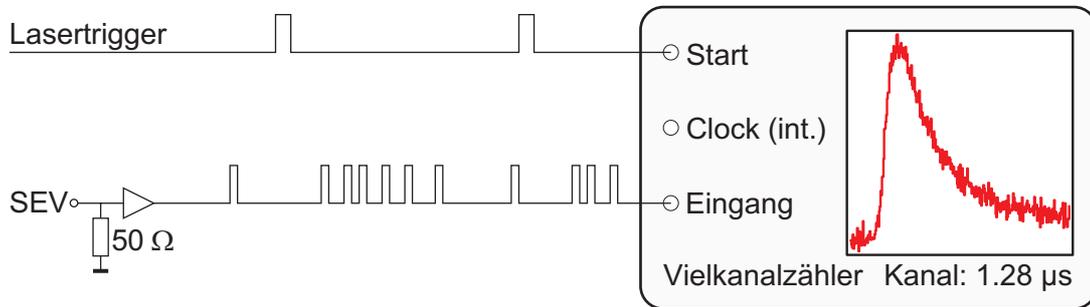


Abbildung 3.10: Zur Messung von Flugzeitverteilungen wird der SEV des Massenspektrometers niederohmig abgeschlossen (Einzelereignis-Modus) und die einzelnen Detektionsereignisse in einem Vielkanalzähler gezählt. Die Kanalfortschaltung erfolgt durch eine interne Zeitbasis und wird vom Laser gestartet.

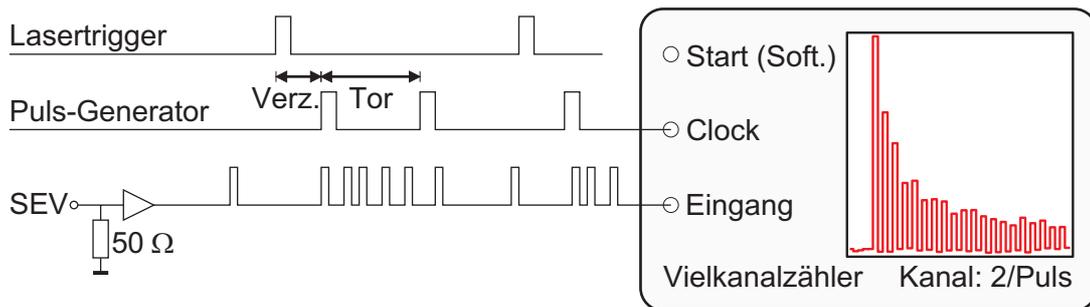


Abbildung 3.11: Um die Desorptionsausbeute eines Pulses zu bestimmen werden alle Ereignisse während einer Torzeit aufaddiert (Einzelereignis-Modus). Der Verschluß wird zu einer definierten Zeit während der Messung geöffnet.

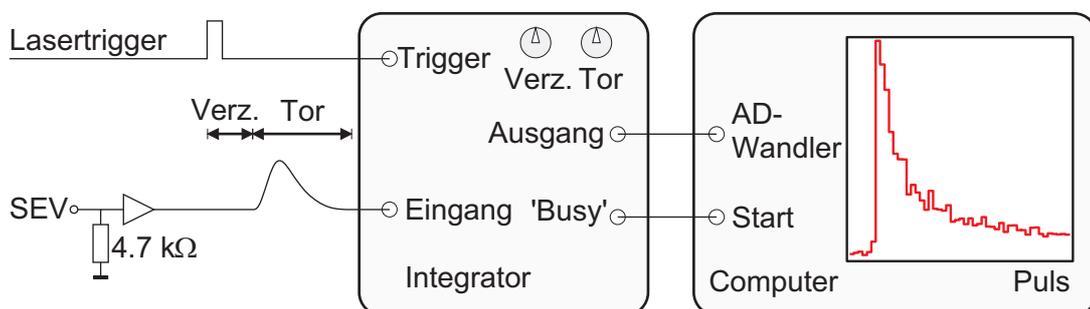


Abbildung 3.12: Alternativ kann der verstärkte Ionenstrom (SEV hochohmig abgeschlossen) während einer Torzeit integriert werden (Ionenstrom-Modus).

erste Puls wird nach einer einstellbaren Verzögerung erzeugt und der zweite bildet zusammen mit dem ersten ein Tor, während dessen die Detektion stattfinden soll und welches der Flugzeitverteilung angepaßt ist um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.²⁰ Diese Sequenz schaltet nun die Kanäle des Vielkanalzählers weiter, in jeden ersten Kanal werden dementsprechend die Ereignisse während der Torzeit gezählt, und in jeden zweiten zu verwerfende Hintergrundereignisse. Der Meßrechner startet die Datenaufnahme per Software und etwas verzögert dazu öffnet er den Verschuß²¹ (beides über digitale Steuerleitungen, Multifunktionskarte AT-MIO E10, National Instruments). Die Oberfläche wird beleuchtet und die Bedeckung durch die folgende Pulssequenz abnehmen.

Im Ionenstrom-Modus (Abbildung 3.12) wird ebenfalls eine Torzeit bei der Integration des verstärkten Ionenstroms berücksichtigt ("Gated Integrator and Boxcar Averager", Stanford Research Systems SR250). Diese ist ebenfalls an die Flugzeitverteilung angepaßt, jedoch ist hier die oben erläuterte Verbreiterung zu beachten. Die Analog-Digital-Wandlung findet im Meßrechner statt (Multifunktionskarte, 12 Bit Auflösung) nachdem der Integrator durch eine entsprechende Steuerleitung die Vollendung der Integration meldet. Das Öffnen des Verschlusses übernimmt wieder der Rechner, so daß eine Abklingkurve gemessen wird.

Zwei-Puls-Korrelationsmessungen

Die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen werden wie beschrieben durchgeführt (Abbildung 3.8). Zusätzlich zu beachten ist hier jedoch die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen durch eine servogetriebene Verzögerungsstrecke von 30 cm Länge (max. Verzögerung ± 1 ns, PI-535, Physikalische Instrumente) mit einer Positionierungsgenauigkeit von ca. $2\mu\text{m} \hat{=} 13$ fs). Die Ansteuerung erfolgt geregelt (PID) durch eine Motorsteuerungskarte im Meßrechner (C-842, Physikalische Instrumente). Der Nullpunkt, also der Punkt exakt gleicher Laufstrecken beider Teilpulse, wird durch eine Autokorrelationsmessung im Referenzstrahlengang bestimmt. Das SHG-Signal eines Verdopplungskristall (KDP) wird dazu gefiltert und mit Hilfe eines Photodetektors mit SEV als Funktion der Verzögerungszeit gemessen.

Abschließend sei angemerkt, daß es trotz orthogonaler Polarisation der beiden Teilpulse zueinander zu räumlichen Interferenzen auf der Probe kommt, die eine Modulation der Intensität von 10% bewirken.

²⁰Dies ist insbesondere dann nötig, falls sich ein Gas der zu detektierenden Moleküle zum Redosieren in der Kammer befindet.

²¹Die Zeitbasis dazu gibt der Laser vor, was den sowieso unwahrscheinliche Fall verhindert, daß der Verschuß den Laserpuls teilweise bedeckt.

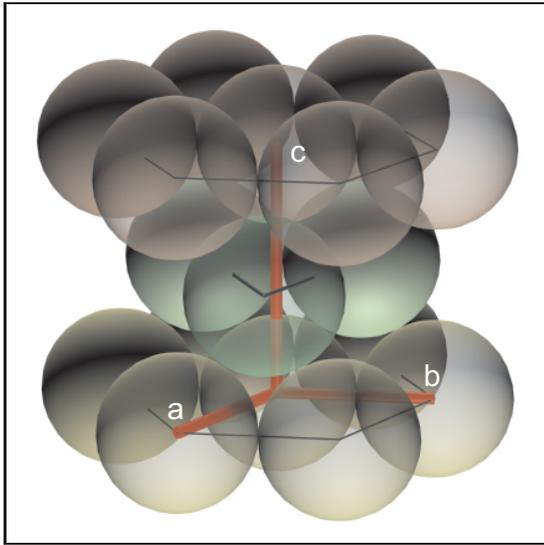


Abbildung 3.13: Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) von Ruthenium. Die primitive Einheitszelle wird von den Basisvektoren a , b und c aufgespannt ($a=b=2.71 \text{ \AA}$, $c=4.28 \text{ \AA}$ [Lan94]). Sie besitzt eine zweiatomige Basis ($(0,0,0)$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$). Drei primitive Einheitszellen bilden die Elementarzelle. Die (001)-Oberflächen weisen wie die Grundfläche eine hexagonale Struktur auf.

3.4 Probenpräparation

Die Definition der Bedingungen, unter denen die Experimente an Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum stattfinden, ist Grundlage des physikalischen Verständnisses der untersuchten Prozesse. Im Rahmen dieser Arbeit kann der interessante Teilbereich der Oberflächenphysik, der sich mit der Strukturbestimmung befaßt, jedoch nur ansatzweise beleuchtet werden. Auch hier sollen technische Aspekte im Vordergrund stehen.

3.4.1 Die (001)-Einkristalloberfläche von Ruthenium

Bei einer Kristallisationstemperatur von 2527 K bildet sich das Rutheniumgitter in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp, “hexagonal closed packed”), die Elementarzelle ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die (001)-Flächen weisen eine hexagonale Struktur auf.

Die verwendete Probe wurde aus einem gezogenen Einkristall-Stab mit ca. 8 mm Durchmesser geschnitten und poliert (kleinste Korngröße $0.25 \mu\text{m}$), die Ausrichtung der Oberfläche (besser 0.5°) wurde dabei mit Hilfe des Laue-Verfahrens vorgenommen (Kristalllabor des FHI). Die natürlichen Verunreinigungen von Ruthenium sind Schwefel und Kohlenstoff. Beide Elemente waren durch ein Auger-Elektronenspektrum direkt nach dem Einbau der Probe nachweisbar (Abbildung 3.14). Die Restrauhigkeit der Oberfläche nach dem Polieren ist durch intensive “Sputter”- und Ausheilzyklen zu beseitigen. Dazu wird die Probe abwechselnd mit hochenergetischen Ar^+ -Ionen beschossen (“gesputtert”, Energie 3 keV, Ionenstrom $5 \mu\text{A}$, bei 1000 K Oberflächentemperatur), und anschließend auf 1700 K geheizt (10 min). Bei derart hohen Temperaturen sind die Rutheniumatome sehr beweglich (der Kristall glüht rötlich weiß), wodurch sich

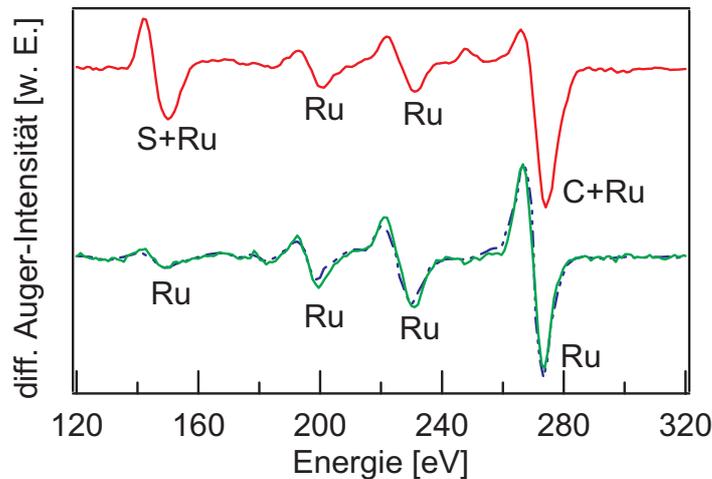


Abbildung 3.14: Differentielles Auger-Elektronenspektrum ($dI(E)/dE$) des Ru(001)-Kristalls vor (oben) und nach (unten) der Reinigungsprozedur. Die einzelnen Elemente lassen sich durch charakteristische Übergänge zwischen den Schalen identifizieren: S (LMM-), C (KLL-) bzw. Ru (MNN-Übergängen).^[Ert85] Im unteren Spektrum ist zusätzlich das Referenzspektrum eines reinen Rutheniumkristalls dargestellt (gestrichelte Linie).^[Dav82]

die Oberfläche ausgleicht (ausheilt) und Verunreinigungen bevorzugt an die Oberfläche diffundieren.²² Sauerstoff im Hintergrundgas (1×10^{-7} mbar) ermöglicht dabei die Oxidation und anschließende Desorption der S- und C-Verunreinigungen. Das Auger-Elektronenspektrum zeigt nach diesen Zyklen eine von Schwefel und Kohlenstoff befreite Oberfläche, die Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen ist jedoch gering.²³ Hinzu kommt, daß sowohl die Schwefel- als auch die Kohlenstoffübergänge mit Rutheniumübergängen überlappen.

Thermische Desorptionsspektren erweisen sich als deutlich empfindlicher auf Verunreinigungen. Nach Adsorption von Sauerstoff werden bei anschließendem Heizen der Probe die vornehmlich verbleibenden Kohlenstoffverunreinigungen bei ca. 800–1100 K oxidiert und desorbieren als CO. Der Sauerstoff desorbiert erst bei ca. 1300–1500 K. Erreicht die Fläche dieses Sauerstoffsignals im TDS ein konstantes Maximum, so kann von einer reinen Oberfläche ausgegangen werden, da die Sauerstoffbedeckung stark von Verunreinigungen beeinflusst wird. Die Adsorption von CO und anschließende TD-Spektroskopie ist ebenfalls sehr empfindlich auf die Qualität der Oberfläche. Ein Vergleich mit Referenzspektren ermöglicht die Beurteilung der Oberflächenqualität (vergl. Abbildung 3.18).

Die tägliche Präparation der Oberfläche erfolgt nach der folgenden Proze-

²²Das Ausheilen bei 1700 K war nur nach dem anfänglichen starken Sputtern nötig. Die über dem Schmelzpunkt des Thermoelements liegende Temperatur wurde mittels eines Pyrometers überwacht.

²³<1% (^[Lin94]) und bei dem verwendeten “Retarding-Field”-Analytator bestimmt geringer

dur[Mad75, Pfn84, Kos97]. Um die Oberfläche für die Adsorption von Sauerstoff vorzubereiten genügt i. A. kurzzeitiges Sputtern (120 s bei 500–1000 eV, 5 μ A). Das anschließende Ausheilen wird mit Sauerstoff-Adsorptions- (bei 1000 K über den Hintergrund) und Heizzyklen (bis 1500 K) kombiniert, wobei verbleibende Verunreinigungen oxidiert und desorbiert werden. Nach erfolgter Reinigung wird der Sauerstoff durch mehrmaliges Heizen auf 1530 K desorbiert, der Erfolg ist mit Hilfe von CO-TD-Spektren leicht zu überprüfen (vergl. Abbildung 3.18).²⁴

3.4.2 Das Adsorbatsystem CO/Ru(001)

Bei Adsorption von CO auf Ruthenium kommt es zur Bildung einer kovalenten Bindung, CO chemisorbiert auf Ruthenium. Die Bindung kann durch das Blyholder-Modell beschrieben werden,[Bly64, Ove96, Ove98] der Mechanismus ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Das höchste besetzte Molekülorbital (“highest occupied molecular orbital”, HOMO) des freien CO’s, das 5σ -Orbital hybridisiert bei Annäherung an ein Rutheniumatom der Oberfläche durch Wechselwirkung mit Bändern gleicher Symmetrie in das bindende 5σ und das antibindende $5\sigma^*$. Dabei geht Ladung des CO’s teilweise zum Metall über (“donation”). Aufgrund des Prinzips der Elektroneutralität ist das Metall bestrebt, keine Ladung aufzubauen. Es kommt zur Rückbindung (“back-donation”) durch Ladungstransfer vom Metall in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (“lowest unoccupied molecular orbital”, LUMO) des freien CO’s, das $2\pi^*$ -Orbital, welches ebenfalls hybridisiert. Beide Beiträge zur Bindung sind aufgrund der Elektroneutralität gekoppelt, man spricht von einem Donor-Akzeptor-Mechanismus (“donation/back-donation”, 5σ -Orbital ist Donor, $2\pi^*$ -Orbital ist Akzeptor). Da das $2\pi^*$ -Orbital des freien CO’s einen antibindenden Charakter bezüglich der innermolekularen C–O-Bindung hat, wird diese Bindung bei der Adsorption geschwächt, was mittels IR-Spektroskopie zu beobachten ist.[Cam90]

Sowohl das 5σ - als auch das $2\pi^*$ -Orbital haben eine großer Ladungsdichte auf der Seite des Kohlenstoffs, so daß CO mit dem Kohlenstoff zum Metall hin adsorbiert. Die Adsorptionsgeometrie erweist sich als abhängig davon, welcher Bindungsteil dominiert. Der Überlapp des 5σ -Orbitals mit dem Metall ist auf einem Rutheniumatom am größten (“on-top”), während der Überlapp der 2π -Orbitale mit dem Metall für höher koordinierte Plätze größer ist (wie Brücken- oder dreifach koordinierte (“hollow”-)Plätze). LEED-Untersuchungen (Beugung niederenergetischer Elektronen) ergeben für Bedeckungen $\leq 1/3$ ML eine “on-top”-Adsorptionsgeometrie mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur²⁵. [Ove93] Dies ist im oberen Teil von Abbildung 3.16 dargestellt.

Zunehmende Bedeckung führt zur Komprimierung dieser Struktur und aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten wird eine Sätti-

²⁴LEED-Bilder geben ebenfalls Aufschluß über verbleibenden Sauerstoff (vergl. Abb. 3.17).

²⁵Die maximale Bedeckung dieser Struktur (0.33 ML) sei kurz $\sqrt{3}$ -Bedeckung genannt.

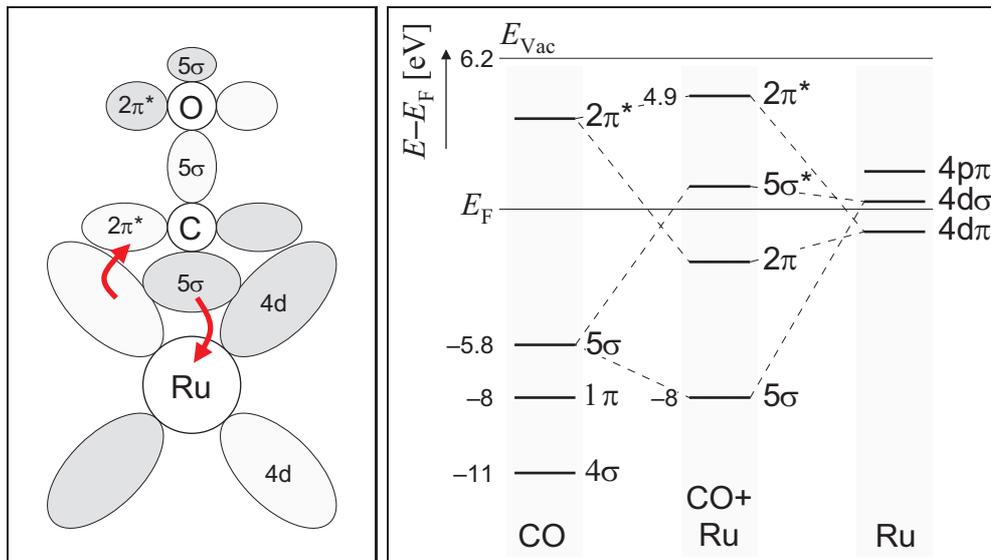


Abbildung 3.15: Chemisorption von CO/Ru nach dem Donor-Akzeptor-Mechanismus (Blyholder-Modell). Die beteiligten Molekülorbitale sind das normalerweise besetzte 5σ - (HOMO) und das normalerweise unbesetzte $2\pi^*$ -Orbital (LUMO). Die größere Ladungsdichte beider Orbitale am Kohlenstoff bedingt die Orientierung des adsorbierten CO's.

gungsbedeckung von ca. 0.68 ML erreicht. Im unteren Teil von Abbildung 3.16 ist das LEED-Bild dieser Bedeckung dargestellt. Hierfür wird eine Struktur mit einer Einheitszelle der Größe $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ vorgeschlagen, in der sich 50 CO-Moleküle befinden (0.66 ML). [Wil79, Bra97, Den99] Einige der Moleküle sitzen also nicht mehr auf den energetisch günstigsten Plätzen, sie sind schwächer gebunden. Im thermischen Desorptionsspektrum (Abbildung 3.18) wird dies aus der Bildung eines neuen Maximums bei niedrigeren Temperaturen ersichtlich.

Um die gewünschte Bedeckung bei den Desorptionsexperimenten sicherzustellen, bei denen das CO über ein Hintergrundgas dosiert wird, läßt sich die Probertemperatur für die $\sqrt{3}$ -Bedeckung auf 430 K regeln (Minimum im TDS), während sich bei 100–300 K die Sättigungsbedeckung einstellt.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die $5\sigma^*$ - und 2π -Resonanzen eher einen 4d-Charakter besitzen, im Gegensatz zu den 5σ - und $2\pi^*$ -Resonanzen, deren Charakter mehr durch den Molekülanteil bestimmt ist. Insbesondere die $5\sigma^*$ -Resonanz ist also im Metall lokalisiert, weshalb von einer sehr kurzen Lebensdauer auszugehen ist. [Joh77, Cam90] Trotz einer erleichterten Anregung durch heiße Substratelektronen ist aus diesem Grund kein nennenswerter Energieübertrag (durch elektronische Reibung bzw. DI(M)ET) über dieses Resonanz an das Adsorbat zu erwarten. Die am Adsorbat lokalisierte $2\pi^*$ -Resonanz zeigt hierfür deutlich bessere Voraussetzungen.

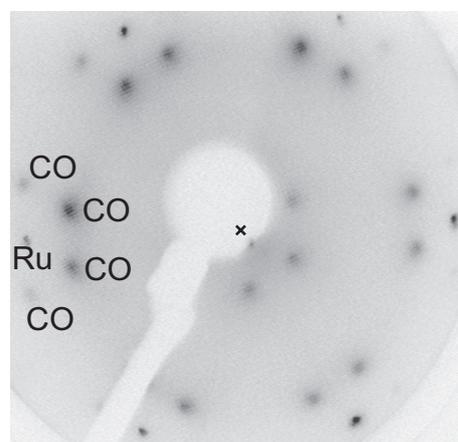
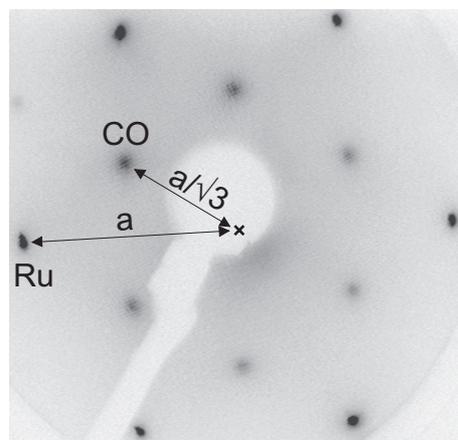
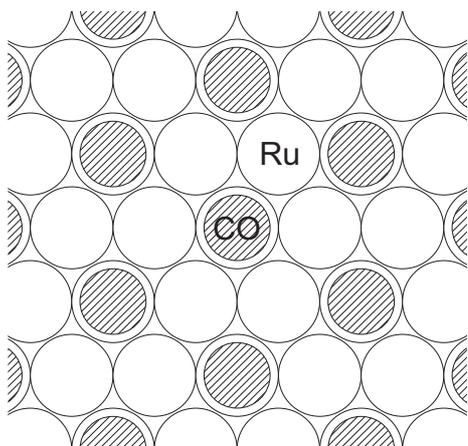


Abbildung 3.16: Adsorptionsstruktur von CO auf Ru(001). Oben: Strukturmodell und LEED-Bild (k -Raum) der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ CO-Bedeckung (0.33 ML). Weitere Adsorption von CO führt zur Komprimierung dieser Struktur bis zur CO-Sättigungsbedeckung (0.68 ML), deren LEED-Bild im unteren Teil dargestellt ist.

3.4.3 Das Koadsorbatsystem CO/O/Ru(001)

Sauerstoff adsorbiert dissoziativ, also atomar auf Ruthenium.[Ove98, Ove96] Die Bindungsenergie ist abhängig von der Bedeckung und beträgt für 0.5 ML pro Sauerstoffatom $E_B=4.9$ eV.[Ove98, Sta96] Die Adsorption erfolgt an dreifach koordinierten (hcp-“hollow”-)Plätzen. Im Folgenden soll nur die (2×1) O-Bedeckung (0.5 ML) bzw. die entsprechende Mischbedeckung mit CO diskutiert werden, da diese Ausgangspunkt der durchgeführten Experimente ist. Sie wird anhand von Referenzspektren präpariert, siehe hierzu Abbildung 3.18. Das LEED-Bild der (2×1) O-Bedeckung ist im rechten Teil von Abbildung 3.17 dargestellt, es zeigt eine (2×2) -Symmetrie da es über drei mögliche Ausrichtungen der (2×1) -Struktur gemittelt ist.

Die maximale CO-Bedeckung auf dieser O-Bedeckung beträgt ca. 0.2 ML, was einer (2×2) -Struktur entspricht. Für das Gesamtsystem werden zwei unterschiedliche Strukturen diskutiert.[Hof91, Kos92] Die sogenannte Honigwabenstruktur ist im linken Teil von Abbildung 3.17 dargestellt. Gegenüber einer (2×1) O-Struktur hat jedes zweite O-Atom einen Platzwechsel vollzogen, der auf der nur mit O-Bedeckten Oberfläche energetisch ungünstig wäre. Die Gesamtenergie der

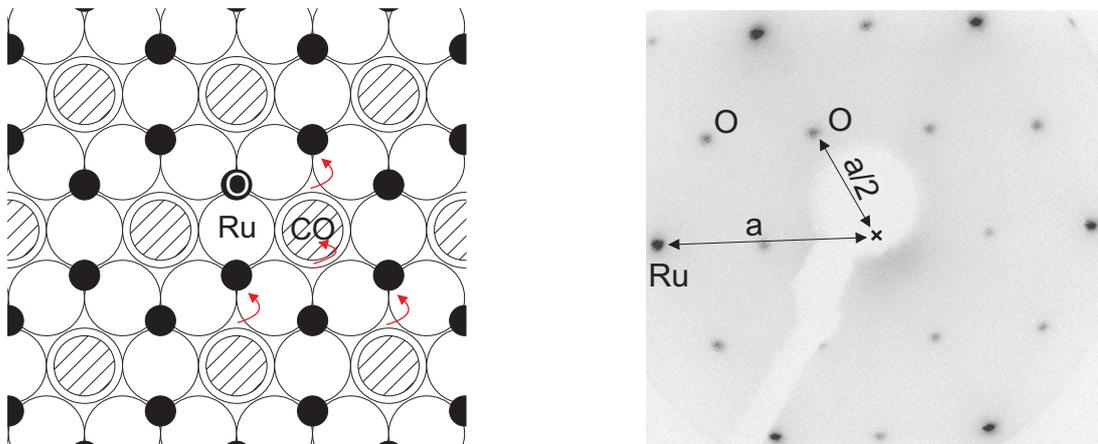


Abbildung 3.17: Adsorptionsstruktur des Koadsorbatsystems CO/O/Ru(001). Links: Die Pfeile im Strukturmodell veranschaulichen den Übergang von der (2×1)O-Struktur zur Honigwabenstruktur. Rechts: LEED-Bild der (2×1)O-Bedeckung (0.5 ML).

Mischbedeckung nimmt jedoch ab, da das CO auf einen “on-top”-Platz wechseln kann (Pfeile in Abbildung 3.17). Das CO ist im Vergleich zur Sauerstoff-freien Oberfläche deutlich schwächer gebunden, was aus den Maxima im TDS bei niedrigen Temperaturen ersichtlich ist. Die Aktivierungsenergie zur Desorption sei aus den beiden Maxima γ_1 ($\theta^{\max}=0.2$ ML, $E_a=0.9$ eV) und γ_2 ($\theta^{\max}=0.26$ ML, $E_a=0.5$ eV) mit $E_a=0.85$ eV abgeschätzt. [Hof91, Kos92]

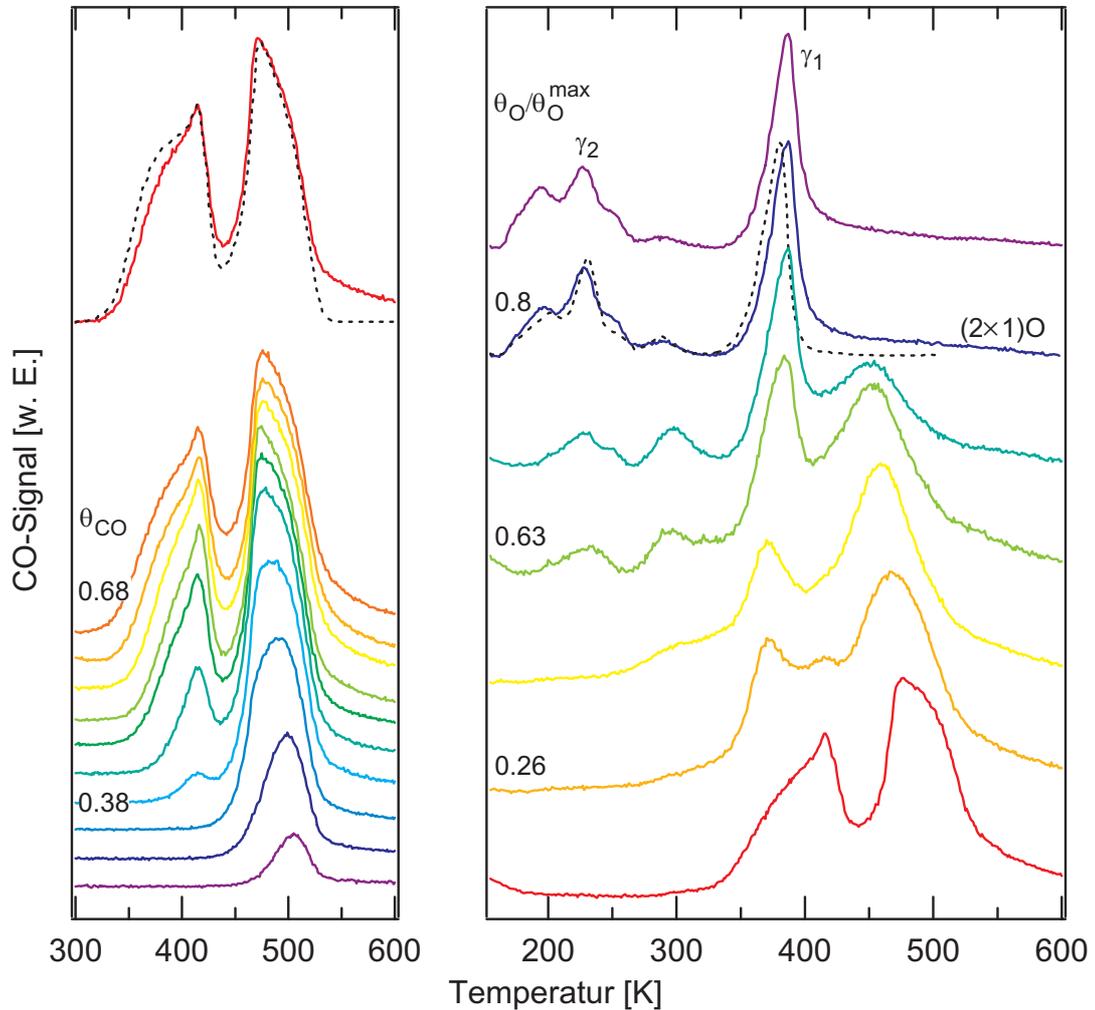


Abbildung 3.18: Thermische Desorptionsspektren von CO. **Links** auf Ru(001): Die angegebenen CO-Bedeckungen sind anhand von Referenzspektren bestimmt, für die Sättigungsbedeckung ist der direkte Vergleich dargestellt (gestrichelte Linie ist Referenz). [Pfn83] Ab 0.33 ML existieren schwächer gebundene Phasen. **Rechts** auf O/Ru(001): Angegeben ist die relative O-Bedeckung (nach Referenzspektren), alle Spektren wurden bei CO-Sättigungsbedeckung aufgenommen. Gestrichelt eingezeichnet ist das Referenzspektrum bei einer (2×1) O-Bedeckung (0.5 ML), [Kos92] welche die Ausgangsbedeckung der vorgestellten Experimente zur fs-laserinduzierten CO-Oxidation darstellt. Aufgrund der Empfindlichkeit des CO-TDS auf kleinste Sauerstoffbedeckungen (5%) eignet es sich zur Beurteilung der Reinheit der Oberfläche von Sauerstoff. (Alle Messungen bei einer Heizrate von 6 K/s.)