CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

# NO-Adsorption und laserinduzierte Adsorbatplatzänderungen an Platin-Nanopartikeln und Aufbau einer STM-UHV-Kammer

Von der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene

Dissertation

von Herrn

Robert Buchwald

geboren am 28. Juli 1974 in Wolfsburg

Gutachterin: K. Al-Shamery
Zweitgutachter: T. Klüner

Tag der Disputation: 18. März 2013

# Inhaltsverzeichnis


**1. Einleitung** **1**

**2. Kammeraufbau** **3**

2.1. Einleitung . . . 3
2.2. Die Basiskammer . . . 4
2.3. Erweiterungskonzept . . . 5
2.4. Parkstation . . . 8
2.5. Probenhalter und Transfersystem . . . 12
2.6. Schleuse . . . 19
2.7. STM . . . 21
2.7.1. Grundsätzlicher Aufbau . . . 21
2.7.2. Wobblestick . . . 22
2.7.3. Stage . . . 23
2.7.4. Verschiebeeinheit . . . 23
2.7.5. Scannerkopf und dessen Grobannäherung . . . 27
2.7.6. Mechanische Entkopplung des Scannerkopfes . . . 29
2.7.7. Spitzenwechselmagazin . . . 29
2.7.8. Elektrische Kontaktierung . . . 30
2.7.9. Deckelflansch mit Kühlung . . . 31
2.7.10. Laserspiegel . . . 32
2.8. REMPI . . . 33
2.9. Laserjustierer . . . 35
2.10. Abschließende Bemerkungen . . . 35

**3. Messmethoden** **37**

3.1. FT-IRAS . . . 37
3.2. TDS . . . 38
3.2.1. TDS-Anordnung . . . 38
3.2.2. Theorie . . . 39
3.2.3. Auswertung . . . 41
3.3. LEED . . . 44
3.3.1. Aufbau . . . 44
3.3.2. Interpretation des LEED-Bildes . . . 44

**4. Probenpräparation** **47**

4.1. Sputtern . . . 47

4.2. Ausheilen . . . 48
4.3. Oxidieren . . . 48
4.4. Clusterpräparation . . . 49
4.4.1. Elektronenstrahlverdampfer . . . 49
4.4.2. Partikelwachstum . . . 50
4.4.3. Charakterisierung der Platin-Nanopartikel . . . 51

**5. Adsorption von Stickstoffmonoxid an Platinoberflächen 54**
5.1. NO als Adsorbat, Infrarotspektroskopie . . . 54
5.1.1. NO auf Pt(111) . . . 55
5.1.2. NO auf Pt(110) . . . 55
5.1.3. NO auf Pt(100) . . . 56
5.1.4. NO auf Pt(112) . . . 57
5.1.5. NO auf Pt(533) . . . 58
5.1.6. Zusammenfassung der IR-Absorptionsbanden . . . 59
5.2. NO als Adsorbat, Thermische Desorptions-Spektroskopie . . . 62
5.2.1. NO auf Pt(111) . . . 62

**6. Versuchsergebnisse und Diskussion 63**
6.1. Experimentelle Vorbemerkungen . . . 63
6.1.1. Infrarotspektroskopie . . . 64
6.1.2. Thermische Desorptions-Spektroskopie . . . 65
6.1.3. Begasung mit NO . . . 71
6.1.4. Kühlung des Stickstoffmonoxid und CO-Verunreinigung . . . 72
6.1.5. Aufdampfen von Platin . . . 73
6.2. Adsorption an Platinpartikeln, die 300 K-Präparationen . . . 75
6.2.1. Thermische Desorption von 300 K-Partikeln . . . 75
6.2.2. Infrarotspektren der 300 K-Partikel . . . 76
6.2.3. Defektstellenadsorption . . . 77
6.2.4. Zwei- und dreifachgebundenes NO auf 300 K-Präparationen . . . 78
6.2.5. Zuordnung von TDS- und IRRAS-Signalen . . . 80
6.2.6. Verschiebung der atop-Bande . . . 82
6.3. Adsorption an Platinpartikeln, die 85 K-Präparationen . . . 84
6.3.1. Thermische Desorption von 85 K-Partikeln . . . 84
6.3.2. Infrarotspektren der 85 K-Präparationen . . . 85
6.3.3. Zuordnung von TDS- und IRRAS-Signalen . . . 89
6.4. Gegenüberstellung der 85 K- und der 300 K-Präparationen . . . 92
6.4.1. Zusammenfassung Adsorption an 85 K-Pt-Partikeln . . . 92
6.4.2. Zusammenfassung Adsorption an 300 K-Pt-Partikeln . . . 94
6.5. Konkurrenz von Kohlen- und Stickstoffmonoxid als Adsorbat . . . 94
6.6. Vergleiche mit Einkristalloberflächen . . . 97
6.7. Laserexperimente . . . 100

**Literaturverzeichnis** **106**

**A. Anhang** **115**

A.1. Abkürzungen . . . . . 115
A.2. Patentierbarkeit Laserjustierer . . . . . 116
A.3. Ausblick, Ideen und Verbesserungsvorschläge . . . . . 116
A.3.1. STM, mechanische Schwingungen . . . . . 116
A.3.2. STM, elektronische Schwingungen . . . . . 117
A.4. Begasung und IR . . . . . 117
A.5. Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . . 118
A.5.1. Temperaturmessung . . . . . 118
A.5.2. Ausschluss von CO-Koadsorption . . . . . 119
A.5.3. REMPI als Detektor . . . . . 120
A.5.4. NO-Fragmentierung . . . . . 120
A.6. Lebenslauf . . . . . 122

## Kurzzusammenfassung

Diese Dissertation widmet sich sowohl der Messtechnik und Peripherie als auch den wissenschaftlichen Ergebnissen zum Adsorptionsverhalten von Stickstoffmonoxid an nanostrukturierten Platinoberflächen.
Im technischen Teil wird zum einen der Aufbau und das Konstruktions- bzw. Erweiterungskonzept eines Ultra-Hochvakuummessplatzes erläutert mit einigen zu beachtenden Details, der Vorgehensweise bei Aufbau und Inbetriebnahme und Beschreibungen von benutzten (Probenhalter, Schleuse, Parkstation, Elektronenstrahlverdampfer, FT-IRAS, TDS, LEED) und weiteren Systemkomponenten (STM, REMPI, ns-Laser). Zum anderen wird detailiert auf messtechnische Schwierigkeiten und Besonderheiten bei den verwendeten Messmethoden eingegangen; besonders die Fragmentierung von NO im Quadrupolmassenspektrometer wird untersucht.
Der wissenschaftliche Teil beschreibt die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von NO und zu Adsorbatplatzänderungen durch Laserbestrahlung auf verschiedenen Präparationen von Platinpartikeln auf einer Aluminiumoxidunterlage. Die Variation der Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses des Platinmaterials ergibt Partikel, die sich in ihren Eigenschaften bezüglich der Adsorbatplatzverteilung, Sensitivität gegenüber Laserstrahlung und vermutlich auch ihrer Morphologie unterscheiden. Auf die Eigenschaften der Adsorbatplätze wurden aus Infrarotspektren und thermischen Desorptionsexperimenten mit jeweils unterschiedlichen Belegungen durch NO gemeinsam mit Literaturdaten geschlossen.

## Abstract

This doctoral thesis deals with the measuring technology and peripheral equipment as well as with the scientific results regarding the adsorption behaviour of nitrogen monoxide on nanostructured platinum surfaces.
On the one hand the technical part describes the design respectively the extension concept of an ultra-highvacuum test site with respect to some details to be considered, the procedure for setup and operation, and the description of implemented (sample holder, load lock system, sample storage, PVD, FT-IRAS, TPS, LEED) and further components (STM, REMPI, ns-Laser). On the other hand some difficulties in the measuring technology and special features of the techniques used are discussed in detail; specifically the fragmentaion of NO in the quadrupole mass spectrometer is analysed.
The scientific part describes the experiments on the adsorption behaviour and on the adsorbate site change due to laser irradiation for different preparations of platinum particles on alumina support. Variations in the substrate temperature during the platinum evaporation process yield nano particles differing in properties like adsorbate site distribution, sensitivity for laser irradiation, and presumably their morphology. The characteristics of the adsorbate sites are obtained from TPD and IRRAS experiments each with different NO dosing as well as data from literature.

## Danksagungen

Danken möchte ich:

- Frau Prof. Dr. K. Al-Shamery für die ständige Diskussionsbereitschaft, die sie während meiner Zeit an der Universität und besonders auch danach darbot, und für die äußerst gute Betreuung während der gesamten Ausbildung in der Physikalischen Chemie.
- Herrn Prof. Dr. T. Klüner für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.
- der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I der Carl-von-Ossietzky-Universität für die stets nette Arbeitsatmosphäre.
- besonders den Kollegen Herrn Dipl. Chem. Drs. Dirk Hoogestraat und Herrn Dr. Alaa Mohammed Jabbar Al-Shemmary für die sehr gute Zusammenarbeit, Hilfe und Freundschaft.
- stellvertretend für sämtliche Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Mechanischen Werkstätten der Universität Oldenburg Herrn Dipl. Ing. Ralf Nustedt für Reparatur und Herstellung von Bauteilen ebenso wie Beratung und Hilfestellung zu Konstruktion und Fertigung.
- meinen Eltern, die mir das Studium gerne finanziert haben und seit vielen Jahren den Abschluss dieser Arbeit erwarten.
- ganz besonders meiner Liebsten, Dipl.Päd. und Master of Education Marlen Brüggemann, für die stetige Aufmunterung zur Weiterarbeit, dem zeitlichen Freiraum zum Schreiben, ihre Liebe und die Tatsache, nicht noch selbst eine Promotion angefangen und in der Konsequenz eher fertiggestellt zu haben.
- meiner Tochter Edda, die seit fast zwei Jahren mit Ihrer guten Laune Belohnung ist für alles.

# 1. Einleitung

Dass Stickoxide ein wesentlicher Faktor der Umweltbelastung sind und durch den Abgaskatalysator im heute wichtigsten $NO_x$-Produzenten, den Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotoren, reduziert werden, ist hinlänglich bekannt[1]. Die Probleme der kommenden Jahrzehnte werden aber auch die Rohstoffverknappung von Edelmetallen beinhalten und damit den reaktiven Bestandteil dieser Katalysatoren, das Platin, betreffen. Platin als heterogener Katalysator ist auch in der Technischen Chemie weit verbreitet und wird nicht nur als Autokatalysator verwendet.
Die drohende Rohstoffverknappung rechtfertigt den Aufwand, der zur Effizienzsteigerung der Katalysatoren getrieben wird. Es ist sicherlich richtig und wichtig, Platin aber auch andere Metalle und Seltene Erden aus (Elektronik-)Schrott zurück zu gewinnen. Die einzusetztenden Mengen zu reduzieren, eben beispielsweise durch Nanotechnologie, muss parallel dazu auch mitgedacht werden, um nicht weitere kuriose Ideen wie die Gewinnung von Rohstoffen aus dem Weltraum (z.B. Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Rh oder gar $H_2O$ als extraplanetarer Treibstoff für die interplanetare Raumfahrt[2]) als alleinige Lösungen stehen zu lassen.
Die hohe Konzentration von Stickoxiden in Städten und deren Zerstörungskraft[1] rechtfertigen die Anstrengung, die zu deren Reduzierung unternommen wird, die auch teils recht Kurioses, wie photokatalytisch wirksame Straßenpflasterung, hervorbringt[3] (hier wird allerdings $TiO_2$ genutzt).
Aber auch die technische Umsetzung von NO zur weiteren Verarbeitung nutzt Katalysatoren. In der heterogenen Katalyse sind die Mengen eingesetzten Katalysators nur mittelbar von Bedeutung, vielmehr deren Oberfläche, an der die jeweilige Reaktion stattfindet. Geht man von makroskopischen Gebilden über zu nanostrukturierten Aggregaten, so vergrößert sich stark die reaktive Oberfläche; dies ist ein positiver Aspekt der Nanowissenschaften. Für die heterogene Katalyse ist neben der eher quantitativen Eigenschaft „Oberfläche“ vor allem auch die Natur der Bindung der Reaktanden an den Katalysator von entscheidender Bedeutung. Aus der Organometallchemie existieren einige hochselektive Katalysatoren mit Platin als reaktivem Zentrum zur Reaktionssteuerung mit genau definierbaren Eigenschaften[4]. Als Katalysatoren werden häufig Komplexverbindungen benutzt, die mit teils erheblichem synthetischen Aufwand hergestellt werden müssen; über die Liganden kann dann die elektronische Struktur und damit die selektive katalytische Aktivität des Zentralatoms gesteuert werden.
Mit der Größe der eingesetzten Platin-Nanopartikel ändert nun nicht nur die Größe der reaktiven Oberfläche (*Quantität*), sondern auch die elektronische Umgebung eines jeden Platinatomes. Mit der elektronischen Umgebung ändert sich die Natur einer chemischen Bindung und damit auch die *Qualität* des Katalysators. Über die Substrattemperatur während der Platinabscheidung kann noch dazu die Morphologie der Partikel bestimmt werden, was – wie in dieser Arbeit

[1] Sämtliche $NO_x$ belasten den Menschen bei der Atmung, und in Verbindung mit (Regen-)Wasser bildet sich der in den achtziger Jahren bekannt gewordene „Saure Regen“, der große Zerstörungskraft auch für Wald und Natur (*Waldsterben*), aber vor allem für historische und aktuelle Gebäude in Städten besitzt.

gezeigt wird – ebenfalls die Eigenschaften der Partikel im Hinblick auf das Adsorbatverhalten von Gasen bestimmt.
Es ist zugegebenermaßen die Präparation solcher Nanopartikel keine völlig triviale Aufgabe, gerade wenn es sich um eine strikt limitierte Umgebung handelt, die jegliche Atmosphären- und Verunreinigungseinflüsse auszuschließen versucht; doch das prinzipiele Vorgehen (Metallabscheidung auf einem Substrat) ist ein einzelner Arbeitsschritt, der noch dazu ohne weitere Ingredienzen oder Aufarbeitungen wie Lösungsmittel oder Reinigungsprozesse auskommt. Außerdem ist die Herstellung von nanostrukturierter Materie unter Reinstbedingungen in heutigen Tagen ja schon industrieller Standard geworden, wenn man beispielsweise die Solar-, Medizin- oder Computerbranche betrachtet.
Wie im folgenden Abschnitt 2.1 auch angemerkt wird, ist eine genaue Charakterisierung der Partikel im Hinblick auf Größe und Morphologie wichtig. Um dies zu erreichen wurde ein Messplatz konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen, der ein Rastertunnelmikroskop (STM) beinhaltet, und neben IRRAS, TDS, LEED, PVD auch die etwas seltenere Messmethode REMPI zulässt; all dies findet in einer UHV-Kammer[2] statt, sodass eine Atmosphärenexposition der Probe vermieden wird. Die Messmethoden REMPI und STM bzw. deren Peripherie werden für weitere Experimente in der Zukunft mit aufgebaut, in der vorliegender Arbeit jedoch nicht genutzt.

[2]Eine Liste der verwendeten Abkürzungen ist im Anhang, Seite115 zu finden.

# 2. Kammeraufbau

## 2.1. Einleitung

Vorangegangene Versuche zur Morphologieveränderung von Palladium-Partikeln durch Laserbehandlung[5] zeigten eine Aufrauhung von ursprünglich kristallinen Nanopartikeln, wenn bestimmte Adsorbatverteilungen vorher realisiert wurden. Diese interessanten morphologischen Veränderungen der Partikel wurden bis dahin nur indirekt über Fourier-Transform-Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektren (FT-IRRAS) von CO-Adsorbaten belegt. Bildliche Darstellungen der Partikel sind neben der Anschaulichkeit auch wesentlich besser und direkter zu interpretieren. Wille et al. hatten lediglich aus IR-Signalen auf Adsorbatplatzänderungen des CO geschlossen, und daraus wiederum auf die Veränderungen an den Partikeln.
Ein Rastertunnelmikroskop (STM von engl.: Scanning Tunneling Microscope) zur Untersuchung solcher Partikel würde nötige und wertvolle, ergänzende Daten liefern können. Es sollte an der Ultra-Hochvakuum-Anlage (UHV-Anlage) direkt angebaut sein, um eine Exposition der z.T. hochempfindlichen Proben gegenüber Atmosphäre und Staub zu vermeiden. Dazu muss ein UHV-Messplatz zur Oberflächenuntersuchung mit einem STM ausgerüstet sein.
Ein von Leist an der Universität Harvard entwickelter und auch dort gefertigter STM-Aufbau nach dem Besocke-Beetle-Prinzip sollte verwendet werden. Dieser Aufbau ist auf den in der Arbeitsgruppe verwendeten Probenhalter[6] angepasst und war in Oldenburg vorhanden mit drei zusätzlichen Probenhaltern.

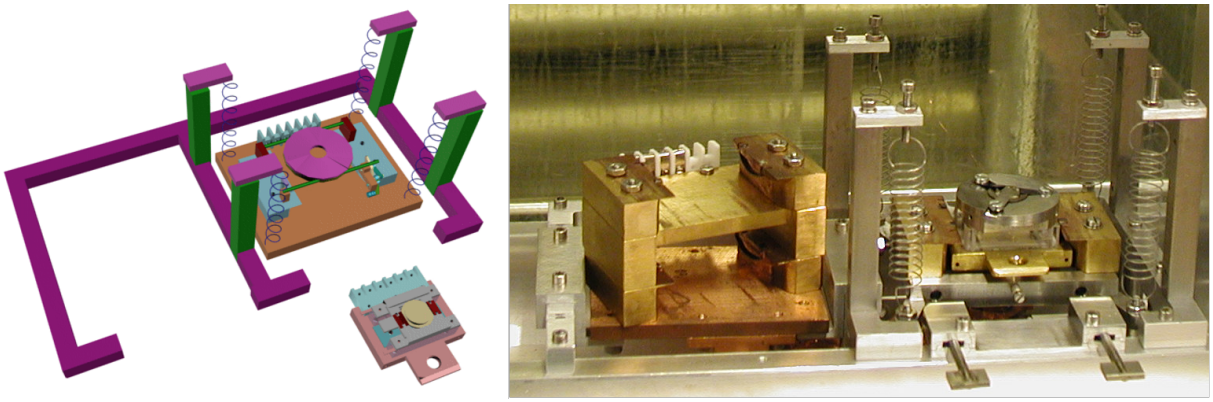

**Abbildung 2.1.:** STM-Aufbau aus Harvard, links schematisch, rechts gefertigt mit Parkboxen

Die Firma CreaTec Fischer & Co. GmbH[1] lieferte testweise neben der Elektronik zur Steuerung und der Software auch den passenden Scannerkopf zu diesem Aufbau. Erste Versuche an Luft mit diesem Aufbau schienen erfolgreich zu sein.
Im folgenden wird zunächst die damals vorhandene Kammer und der Harvard-STM-Aufbau kurz vorgestellt, das Erweiterungskonzept erläutert und dann die einzelnen Erweiterungskomponenten

[1] http://www.sps-createc.com

mit den aufgetauchten Problemen und deren Lösungsansätzen beschrieben.

## 2.2. Die Basiskammer

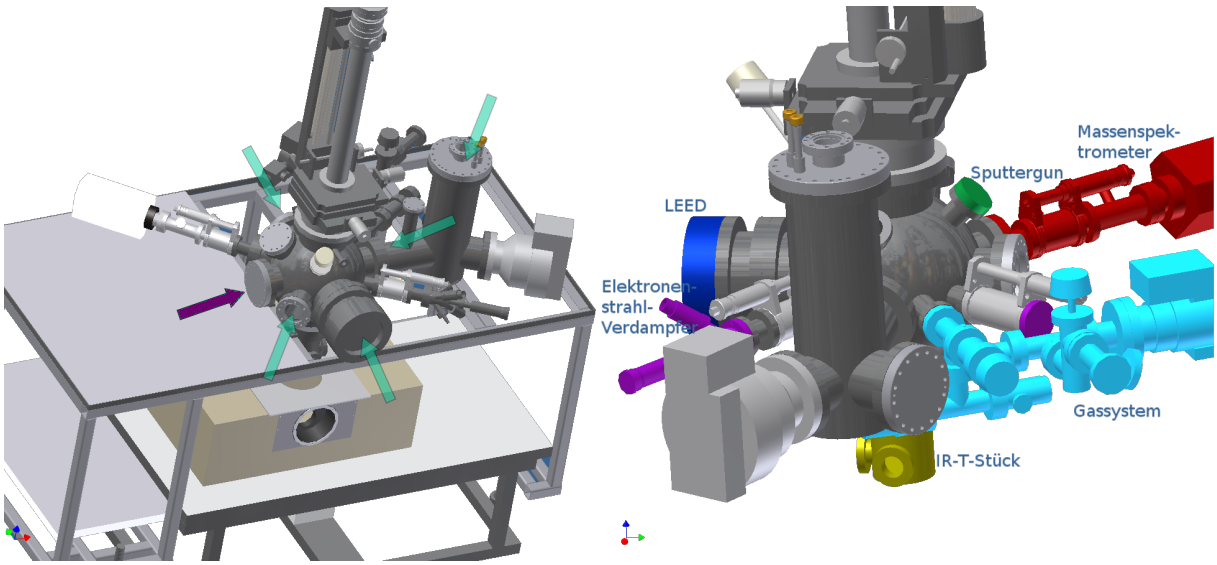


**Abbildung 2.2.:** Ursprüngliche Basiskammer: rechts schematisch, links mit Rahmengestell und IR-Spektrometer darunter. Die Pfeile kennzeichnen die möglichen Stellen zur Erweiterung, der lilafarbene die letztendlich auserwählte Position.

Ein Oberflächenuntersuchungsmessplatz aus einer Standard-UHV-Kammer mit einem Elektronenstrahlverdampfer (Fa. tectra, Model EBV20, engl. Physical Vapor Deposition, PVD) mit Schwingquarz-Schichtdickenmonitor (oder auch Quarzmikrowaage, QMW), niederenergetischer Elektronenbeugung (Fa. SpeCs, Model ErLEED1000-A, engl. Low Energy electron Deflection, LEED) und einer Ionenquelle zum sogenannten *Sputtern* [7] sollte so erweitert werden, dass ein STM-Messplatz integriert werden kann. Die Probe, ein Nickel-Aluminium-Einkristall in (110)-Orientierung, war fest installiert an einem Kühlfinger zur Flüssigstickstoffkühlung. Die Kammer verfügt über eine PID-Regler-gesteuerte Probenheizung, um eine lineare Temperaturrampe für thermische Desorptionsspektren zu erhalten. Diese werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer, Prisma200) aufgenommen.
Ein unter dem Kugelrezipienten angebrachtes T-Stück mit Kalziumfluoridfenstern ragt in ein Fouriertransform-Infrarotspektrometer (Bruker, ifs66) hinein, sodass Adsorbat-IR-Spektren in streifender Reflektion aufgenommen werden können. Zusätzlich zu den beiden $CaF_2$-Fenstern ist senkrecht zum IR-Strahl ein Fenster aus Magnesiumfluorid angebracht. Dieses auf $\lambda$-zehntel polierte $MgF_2$-Fenster dient dazu, möglichst ohne Veränderung der Pulsdauer auch Femtosekundenlaserpulse in die Kammer einzukoppeln.
Ein separat gepumpter Teil der Anlage ist als Gassystem durch eine Mikrometerblende von der Hauptkammer getrennt, damit eine Begasung der Probe in 0,1-Langmuir-Schritten erfolgen kann; angeschlossene Gase sind Stickstoff- und Kohlenstoffmonoxid sowie Sauerstoff und Argon zur Probenpräparation.
Der alte, ungekühlte Elektronenstrahlverdampfer wurde bald gegen einen OmniVac-Nachbau des Omicron-EFM3-Verdampfers ausgetauscht. Durch den Einsatz eines Kühlkörpers fluktuiert die

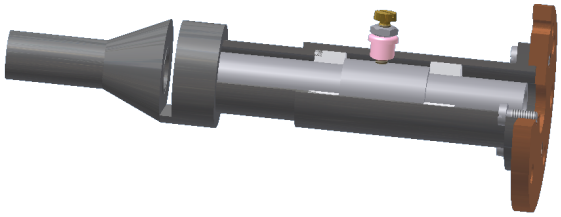

**Abbildung 2.3:** Neu installierte Verdampferdüse mit im Ausschnitt sichtbarem Fluxmonitor und isolierter Kontaktschraube.

Aufdampfrate weniger und durch eine recht lange Düse wird der Verdampfungskegel signifikant eingeschränkt. Die lange Düse hat ein elektrisch isoliertes, konzentrisches Rohr integriert, welches als *Fluxmonitor* dient.
Der Fluxmonitor misst einen Strom im Nanoampere-Bereich, induziert durch die teilweise Ionisierung des verdampften Metalls. Dieser Strom stellt ein Maß für die Verdampfungsmenge dar. In den Einschnitt vorne an der Düse kann man über einen extern bedienbaren Hebelmechanismus eine Blechplatte einschieben und den Materialstrom nach der gewünschten Aufdampfzeit unterbrechen.

## 2.3. Erweiterungskonzept

Da das zu adaptierende STM nicht an der fest installierten Probe messen und nur den vorgesehenen Probenhalter aufnehmen kann, muss diese zunächst einmal transferierbar gehaltert werden. Dazu ist lediglich das Kupferendstück des Kühlfingers auszutauschen gegen eines, das den mobilen Probenhalter aufnehmen kann. Weiterhin muss ein neuer, schwingungsentkoppelter und schwingungsgedämpft aufgehängter Rezipient gefertigt werden.

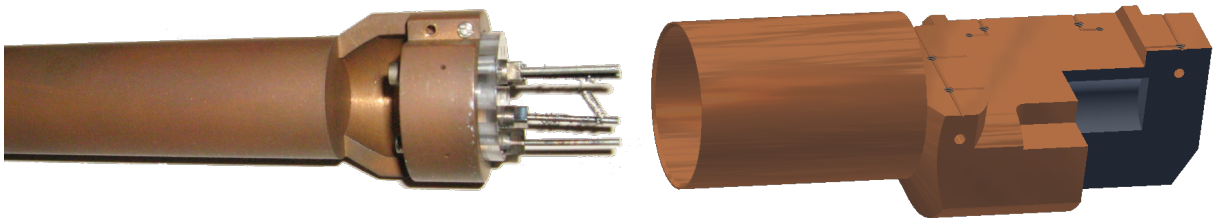

**Abbildung 2.4.:** links: Kühlfinger für festen Probenaufbau; rechts: Kühlfinger älterer Version für mobilen Probenhalter.

Diese bestehende Anlage zu erweitern war an mehreren Stellen möglich; diese sind in Abbildung 2.2 mit grünen Pfeilen gekennzeichnet. Den wenigsten Aufwand bedeutete die Erweiterung am DN100CF-Blindflansch (lilafarbener Pfeil links im Bild, Abb.2.2)), da so weder die Pumpen umgesetzt werden mussten noch die auf den Femtosekundenlaser (fs-Laser) justierte Anlage verrückt werden musste (siehe Abb.2.5). Außerdem war in dieser Richtung noch genügend Platz auf dem großzügig bemessenen Tragrahmen der Kammer vorhanden, und in anderen Richtungen wären bauliche Maßnahmen im Labor zu treffen gewesen (Entfernung einer Laborzeile, siehe Abbildung 2.5).
Die Erweiterung der Kammer sollte zusätzlich noch eine Probenhalter-Parkstation und eine Schleuse beinhalten. Eine Schleuse ist üblich und sehr nützlich für UHV-Kammern mit mobilem Probenhaltersystem, um einen leichten Probenwechsel zu ermöglichen, ohne das Vakuum in

der Hauptkammer zu unterbrechen. Werden Experimente gemacht ohne an Atmosphäre (z.B. Nasschemisch) präpariert werden zu müssen, ist eine Parkstation sinnvoll, die verschiedene Proben im UHV vorhält, so das Anpumpen einer Schleuse umgeht und diese so noch schneller zur Verfügung stellt.

Die erste Idee (siehe Abbildung 2.6), einen Hybridrezipienten aus Parkstation, Schleuse und STM zu konstruieren, wurde fallengelassen, da in den eigentlichen Messrezipienten ein gutes Vakuum herrschen muss, um die Proben nicht zu kontaminieren. Diese Entscheidung war auch im Nachhinein ein großer Vorteil, da so eine weitere Idee verwirklicht werden konnte und an den STM-Rezipienten noch ein weiterer Rezipient für REMPI-Messungen[2] angebaut wurde.

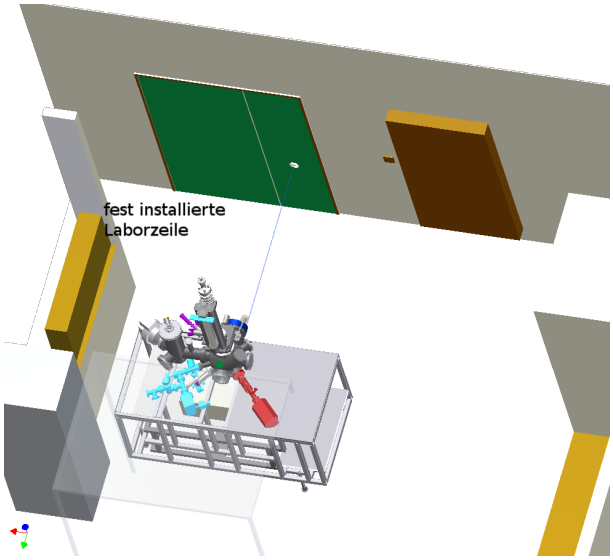


**Abbildung 2.5.:** Position der Basiskammer im Labor, justiert auf den Femtosekundenlaserstrahl (grün dargestellt aus der grünen Tür).

Die Gesamtkonstruktion wurde auf bereits vorhandenen Bauteilen und Geräten ausgelegt. Es waren drei Turbopumpen (Pfeiffer TMH521 DN150CF, Pfeiffer TMH071 DN63CF, Varian V300HT DN100CF), drei Längenmanipulatoren oder *Z-Shifts* DN40CF, einige CF-Drehdurchführungen, eine Ionengetterpumpe (Varian VacIon Plus 75, StarCell, DN100CF) zwei UHV-Druckmessröhren (Pfeiffer ColdCathodeGauge und Pfeiffer FullRange) und zwei Plattenventile oder *Shutter* (DN63CF) als wesentliche Bauteile aus alten Beständen vorhanden, sowie diverse CF-Kleinbauteile. Ein Manipulator (VG Omniax DN100CF) und ein REMPI-Aufbau wurden später hinzugefügt.

Für die Fertigung der Rezipienten, Halterungen und der meisten Bauteile konnten die UHV-Erfahrungen der Mechanischen Werkstätten der Universität genutzt werden.[3] Die Bauteile kamen nach Absprache heliumleckgeprüft aus den Werkstätten.

Um einer langen Unterbrechung der Messzeit an der Kammer entgegenzuwirken, wurde an dem zur Erweiterung auserkorenen DN100-Flansch (lilafarbener Pfeil in Abb. 2.2) ein Shutter angebaut, sodass der Anbau der Parkstation erfolgen konnte, ohne die Hauptkammer zu belüften.

An die Kammer anschließen sollte zunächst die Parkstation und weiter entlang der Transferlinie sollte sich dann der STM-Rezipient befinden. Die Schleuse sollte senkrecht zur Haupttransferlinie montiert werden, damit nicht ein Probentransfer von einem Teil der Kammer in einen anderen die Schleuse mit dem 'schlechteren' Vakuum[4] passieren muss. Auch verkürzt dies den nötigen Hub der Transferstange. Eine Transferstange mit wesentlich mehr als 1000 mm Hub braucht ein

[2] REMPI: Abkürzung für resonance enhanced multiphoton ionisation; Erläuterung der Technik siehe [8].

[3] Es ist beispielsweise das UHV-taugliche Wolfram-InertGas-Schweißen (WIG) eine äußerst wichtige Technik und bedarf viel Sorgfalt und Erfahrung. So darf die Wolframelektrode nicht in das Schweißbad eintauchen, die Naht muss möglichst ohne Absetzen gezogen werden, die Werkstücke müssen vorher gereinigt werden, es wird Formiergas verwendet und es muss vakuumseitig, spalt- und riefenfrei durchgeschweißt werden. Danach muss mit Beizen, Reinigen und Glasperlenstrahlen eine saubere Oberfläche mit geringer spezifischer Oberfläche hergestellt werden.

[4] Diese Schleuse erreicht aufgrund einer Vitondichtung nur minimal $5 \cdot 10^{-9}$ mbar

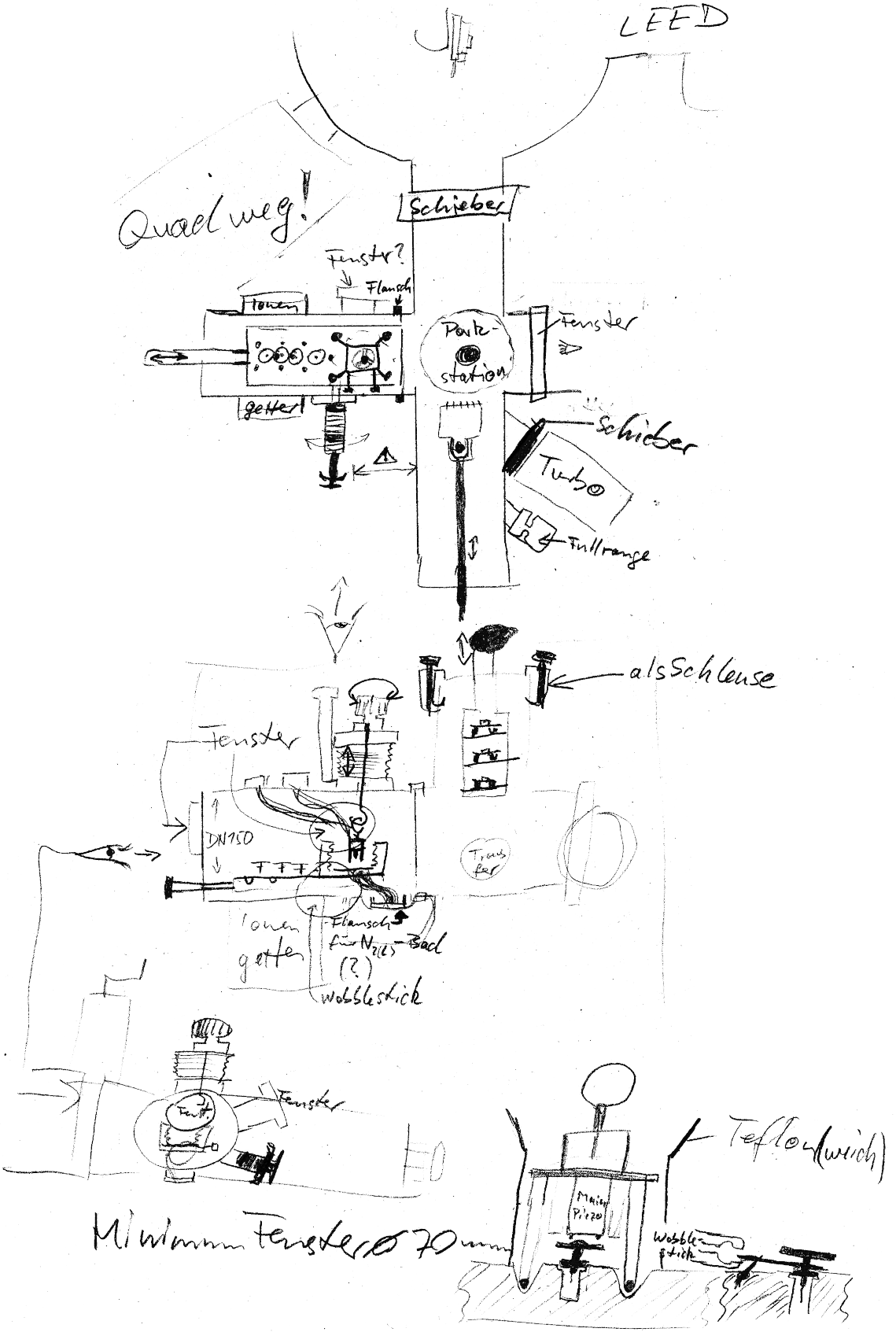


**Abbildung 2.6.:** Konzeptzeichnung der ersten Ideen der Kammererweiterung als Hybridrezipient aus Parkstation, Schleuse und STM

weiteres Linearlager und einen verstärkten Arm, da dieser sonst durchhängt und auf den relativ kleinen DN63CF-Flanschstutzen ein großes Drehmoment wirken kann. Neben den mechanischen Nachteilen führt das auch zu einem deutlich höheren Preis dieses Bauteils. Damit wurden zwei Nachteile einer anderen großen UHV-Anlage ([9], siehe Abbildung 2.7) beachtet und nicht ein zweites Mal in Kauf genommen.

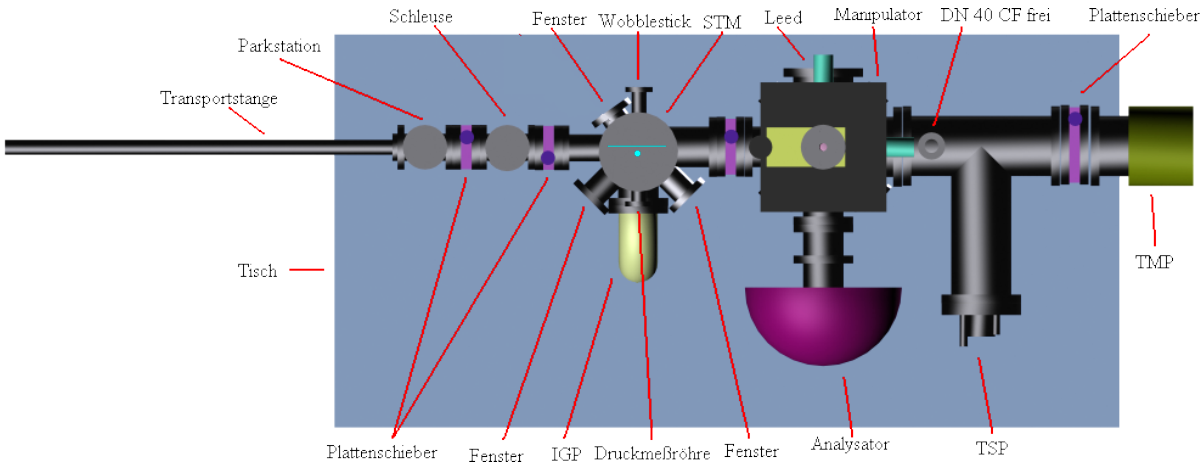


**Abbildung 2.7.:** Ursprüngliche Konstruktionszeichnung einer linear aufgebauten UHV-Anlage nach U.Leist, Veränderungen wurden nachträglich vorgenommen.

Grundsätzlich sollten bei diesen Neukonstruktionen nun die Turbomolekularpumpen lotrecht hängend montiert werden. Dies ist für den Betrieb selbst bei magnetgelagerten Pumpen, deren Einbaulage bei vielen aktuellen Modellen beliebig ist, wesentlich schonender. Es erfordert allerdings – besonders auch wegen der mobilen Probenhalter – den Einsatz eines Partikelschutzes für den Turbinenrotor.

## 2.4. Parkstation

Die Parkstation sollte folgenden Anforderungen genügen:

- Es sollten drei Probenhalter aufgenommen werden können.
- Es sollte ein gutes Ultrahochvakuum herrschen, um nicht beim Wechsel des Probenkristalls eine neue Grundreinigung erforderlich zu machen.
- Die Turbopumpe sollte gleichzeitig die anschließende STM-Kammer pumpen, denn die STM-Kammer sollte um Schwingungen zu vermeiden ohne mechanische Pumpen betrieben werden.
- Diese Erweiterung sollte mit dem vorhandenen Rahmengestell gehalten werden und zum Rest der Anlage kompatibel sein.
- Es sollten in der Zukunft der STM-Rezipient linear und die Schleuse senkrecht zur Transferlinie angebaut werden.

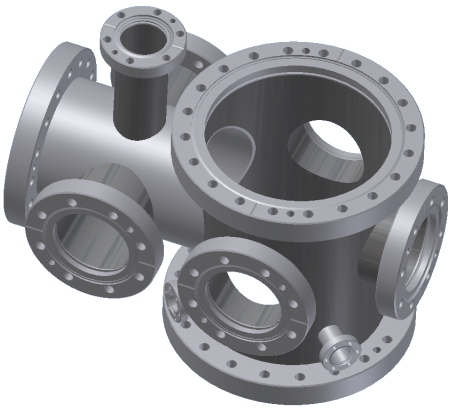

**Abbildung 2.8.:** Rezipient der Parkstation

Gewählt wurde ein T-förmiger Rezipient aus zwei Rohren. Ein Rohr mit großem Durchmesser (154 x 2)[5], das das eigentliche Parkmodul und die Turbopumpe ohne Verminderung des Leitungsquerschnittes aufnimmt, steht lotrecht. Daran angeschlossen ist ein 104 x 2 Rohr, das die Distanz zur Hauptkammer überbrückt und an den DN100-Shutter angeflanscht wird. Um für eventuelle weitere Anbauten gerüstet zu sein, wurden auf diesem Rohrstück noch zwei horizontale DN63-Flansche und ein vertikaler DN40-Flansch vorgesehen. Drei jeweils senkrecht zueinander stehende DN63-Flansche auf Höhe der Transferlinie am Hauptrohr stehen für ein Sichtfenster, den Anschluss der Schleuse sowie den Anschluss des STM-Rezipienten zur Verfügung. Zwei DN16-Flansche wurden unten am Hauptrohr vorgesehen. Einer wird für den Anschluss einer Druckmessröhre genutzt, aus Platzgründen über ein 90°-Winkelstück. Der andere ist blindgeflanscht und soll die Möglichkeit offen lassen, das Quadrupolmassenspektrometer der Hauptkammer, welches sich in räumlicher Nähe zu diesem Flansch befindet, differentiell zu pumpen.

Das Parkmodul besteht aus drei Ebenen, den sogenannten *Parkboxen* oder *Rackelementen*, die jeweils einen Probenhalter aufnehmen können. Eine Einlauffase soll die Aufnahme des Probenhalters in die jeweilige Box erleichtern. Auf einen Endanschlag in den Parkboxen wurde verzichtet, damit auch längere Probenhalter (siehe Seite 30) benutzt werden können. Stattdessen wird ein Probenhalter mit einem Druckfederstift (Gutekunst GN615 M4) in der Mitte jeder Ebene leicht geklemmt. In der Mittellinie einer Probenhaltergrundplatte ist keine Bohrung vorhanden, in der dieser einrasten könnte. Der Druckfederstift ist mit einer Mutter auf der Unterseite der Parkbox gekontert, um auf seiner Position zu bleiben. Eine Parkbox ist aus fertigungstechnischen Gründen aus der Grundschiene und rechter und linker Haltebacke aufgebaut. Eine zur Entlüftung senkrecht zur Achse durchbohrte Distanzhülse separiert die Ebenen und stellt den Höhenplatzbedarf eines Probenhalters dar. Über M4-Gewindestangen sind die Parkboxen miteinander verbunden und über einen Ring, dem Rackflansch, an einem stabilen Rohr befestigt.

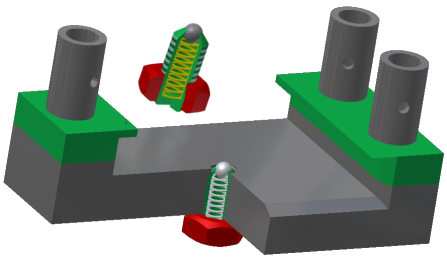

**Abbildung 2.9.:** Einzelne Parkbox

Dieses Rohr ist drehbar auf einem DN63-Z-Shift gelagert. So kann jede der im 90°-Winkel zueinander feststehenden Transferstangen jede Probe aus ihrer Parkbox greifen. Der Z-Shift ist in den universitären Werkstätten konstruiert[6] und gefertigt worden. Lediglich der Balg muss aus einzelnen Edelstahllamellen sehr dünner Wandstärke (hier t = 0,13 mm) lasergeschweißt werden und wurde zugekauft[7]. Die Hubeinrichtung besteht aus zwei stabilen Führungsschienen (⌀ =

[5]Rohre werden bemaßt, indem Außendurchmesser x Wandstärke in Millimeter angegeben werden; lies:"hundertvierundfuffzig kreuz zwei"
[6]Konstruktion: Dipl. Ing. R. Nustedt
[7]UHV-Balgherstellung: Firma Mewasaflex, D-34317 Habichtswald

24 mm) in zwei Gleitbuchsen und einer Tr16-Spindel[8], die die zwei Balgklemmen gegeneinander verschiebt. Darauf montiert ist ein Rohrstück, das die Gleitlagerbuchse für das Rohr aufnimmt. Diese Buchse[9] besteht aus eloxiertem Aluminium mit einer gesinterten Schicht welche die Gleiteigenschaften sicherstellt. Materialgleiche jedoch kleinere Lager (siehe Seite 25) wurden zuvor zunächst im Hochvakuum auf Ausgasen getestet und anschließend in einen Flanschstutzen mit Heizband eines Fensters an einer UHV-Anlage gelegt und mit ausgeheizt; ein guter Enddruck dieser Anlage und übliches Restgasspektrum zeigten, dass diese Produkte UHV-tauglich sind. Der große Durchmesser (40 mm) und die Ausführung als Rohr stellen sicher, dass trotz des langen Hebels die Parkboxen nicht durch den Druck des Einführens eines Probenhalters nachgeben und wegkippen (siehe Abbildung 2.10).

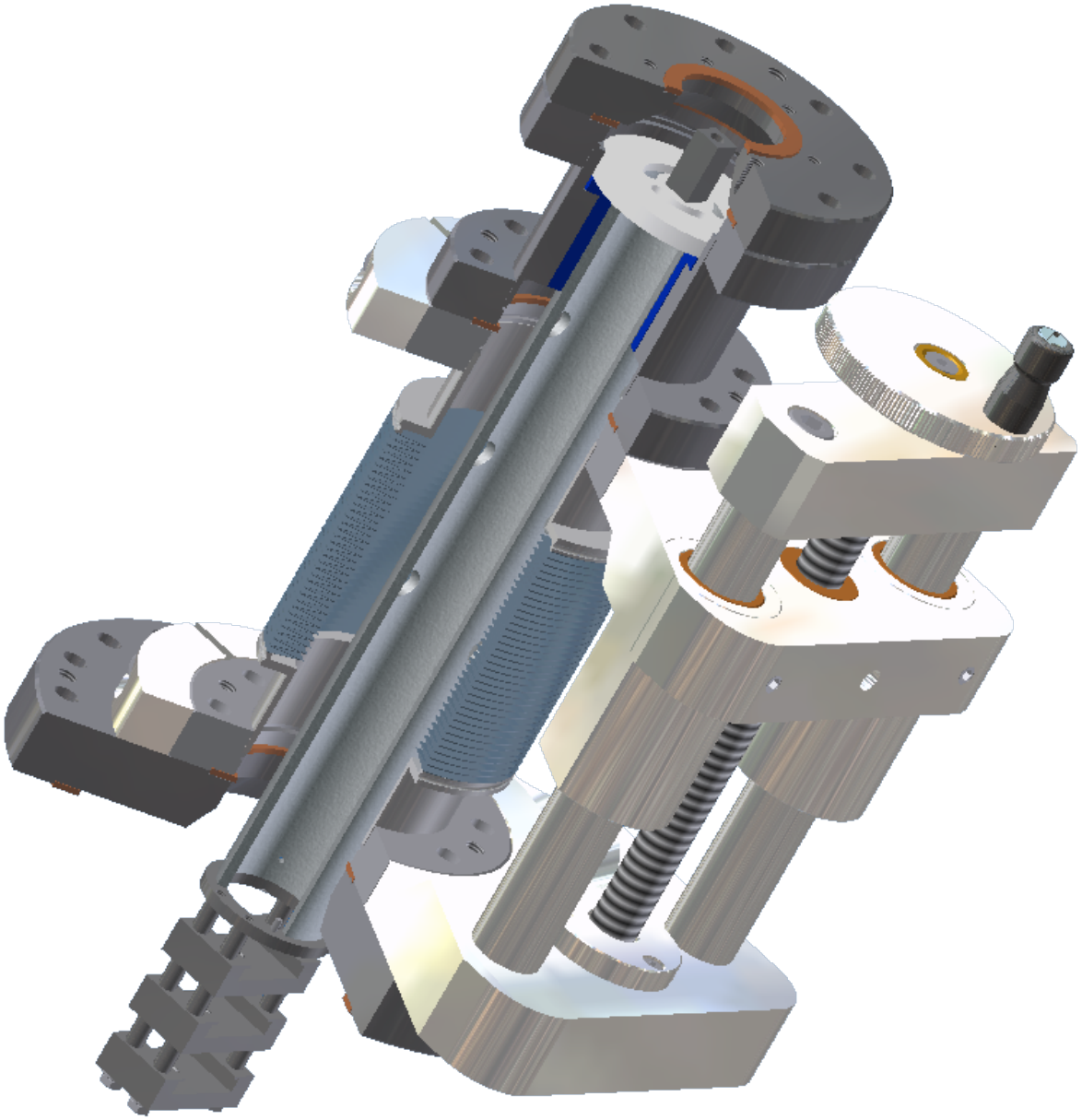

**Abbildung 2.10.:** Z-Shift der Parkstation mit Führungsrohr im Schnitt

[8] Tr16 bezeichnet das Gewinde: ein Trapezgewinde mit 16 mm Durchmesser; im Gegensatz zu Schrauben verwendet für Automation, nicht zur Fixation

[9] PSFM 4050-40, Firma Pacific Bearing, Roscoe, Illinois, USA

Die Rotation des Parkmoduls wird über eine der einfachen Drehdurchführungen realisiert. Auf die Achse der Drehdurchführung ist ein Vierkant geschraubt, der in eine Aufnahme des Rohres ragt und so die Drehverbindung herstellt. Diese Vierkantaufnahme ist auf das Rohr aufgeschweißt und nachträglich plangedreht als Auflage auf dem Gleitlager. Neben der Vierkantöffnung sind drei weitere große Öffnungen in diese Aufnahme mit einem Wasserstrahlschneider geschnitten worden, um das Volumen zwischen Drehdurchführung und Rohr zu evakuieren. Dieses Volumen wäre sonst nur über den Aufnahmespalt des Vierkantes und der Reibfläche der Lagerung gepumpt worden, was so ineffizient sein kann, dass ein permanentes virtuelles Leck geschaffen worden wäre.
Zum Halten der Parkstation auf dem sehr mächtig ausgelegten Rahmen musste dieser ein wenig modifiziert werden. Eine Querstrebe wurde vor Ort entfernt und zwei neue Querstreben dafür angeschraubt. An diesen werden Klemmen justierbar befestigt, die jeweils an den Enden der Kammer die Flansche umschließen. Die Kammer wurde nach Fertigstellung zunächst nur mit

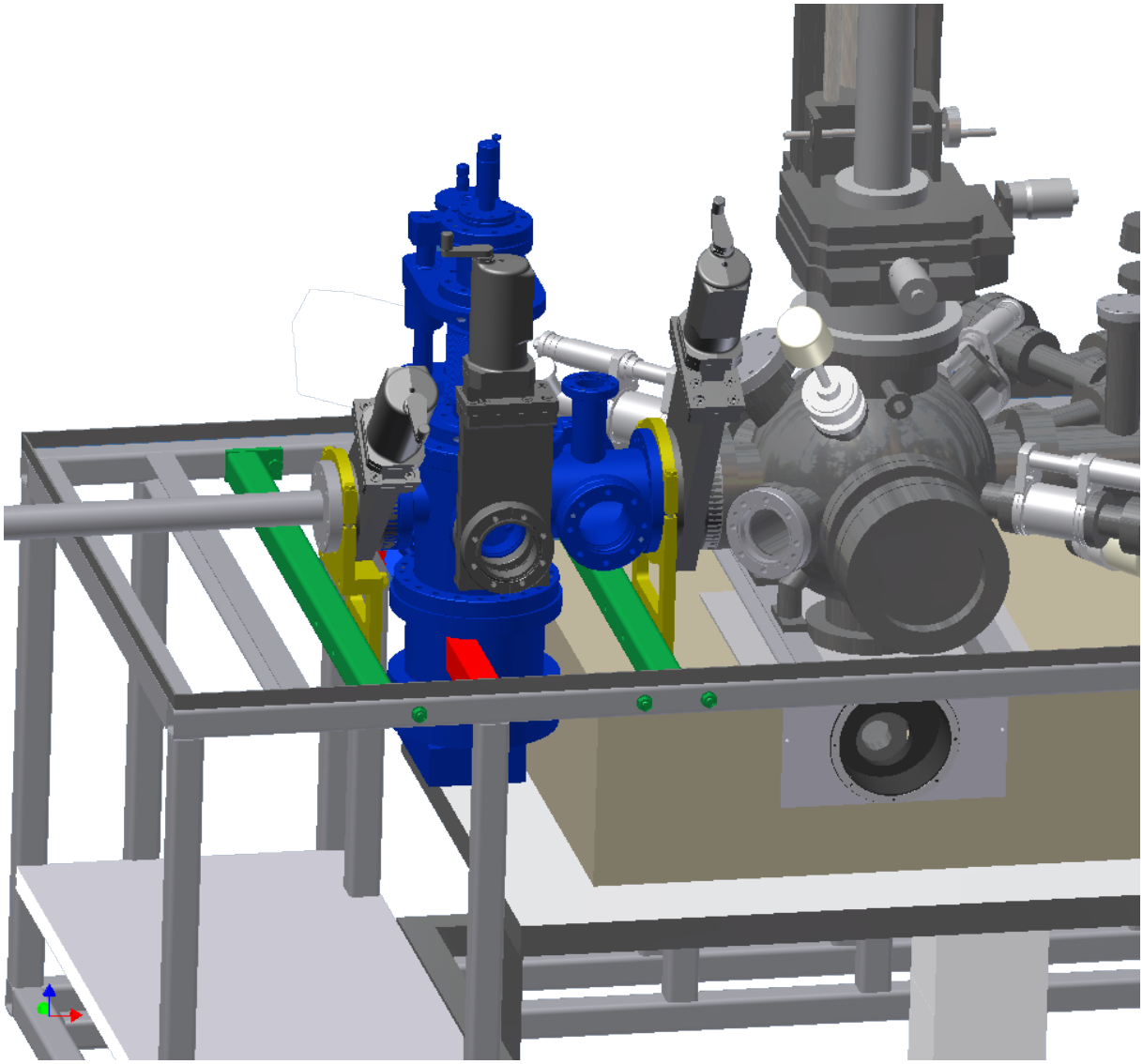

**Abbildung 2.11.:** Anbau der Parkstation: entfernte Strebe in rot, hinzugefügte Streben grün, Parkstation blau, Klemmen gelb

Fenstern, Shuttern, Druckmessröhre und Turbopumpe versehen und sonst blindgeflanscht und

anschließend angepumpt und ausgeheizt. Dabei konnte an einer Schweißnaht ein Leck lokalisiert werden, das aufgrund der geringen Leckrate ohne Ausheizen nicht detektierbar war. Diese Naht wurde erneut geschweißt und erfolgreich ein weiterer Helium-Lecktest durchgeführt.
Wegen der diesmal mit angebauten Transferstange wurde auch gleich ein weiterer Probenhalter mit eingesetzt, um den Transfer zu testen. Probleme, die sich hier ergaben, und deren Lösungen werden im nächsten Kapitel beschrieben.
Die zusätzlich angebrachten Flansche stellten nun eine Möglichkeit dar, auch noch nachträglich eine ausreichende Sichtbarkeit auf das Transfergeschehen zu ermöglichen. Es wurde ein Spiegel drehbar auf einen Z-Shift montiert, der damit in die Transferlinie hinein- und herausgefahren werden konnte. So ist dann auch die notwendige Seitenansicht auf Probenhalter und Parkbox während des Einschleusens in die Parkstation gewährleistet, siehe Abbildung 2.12.

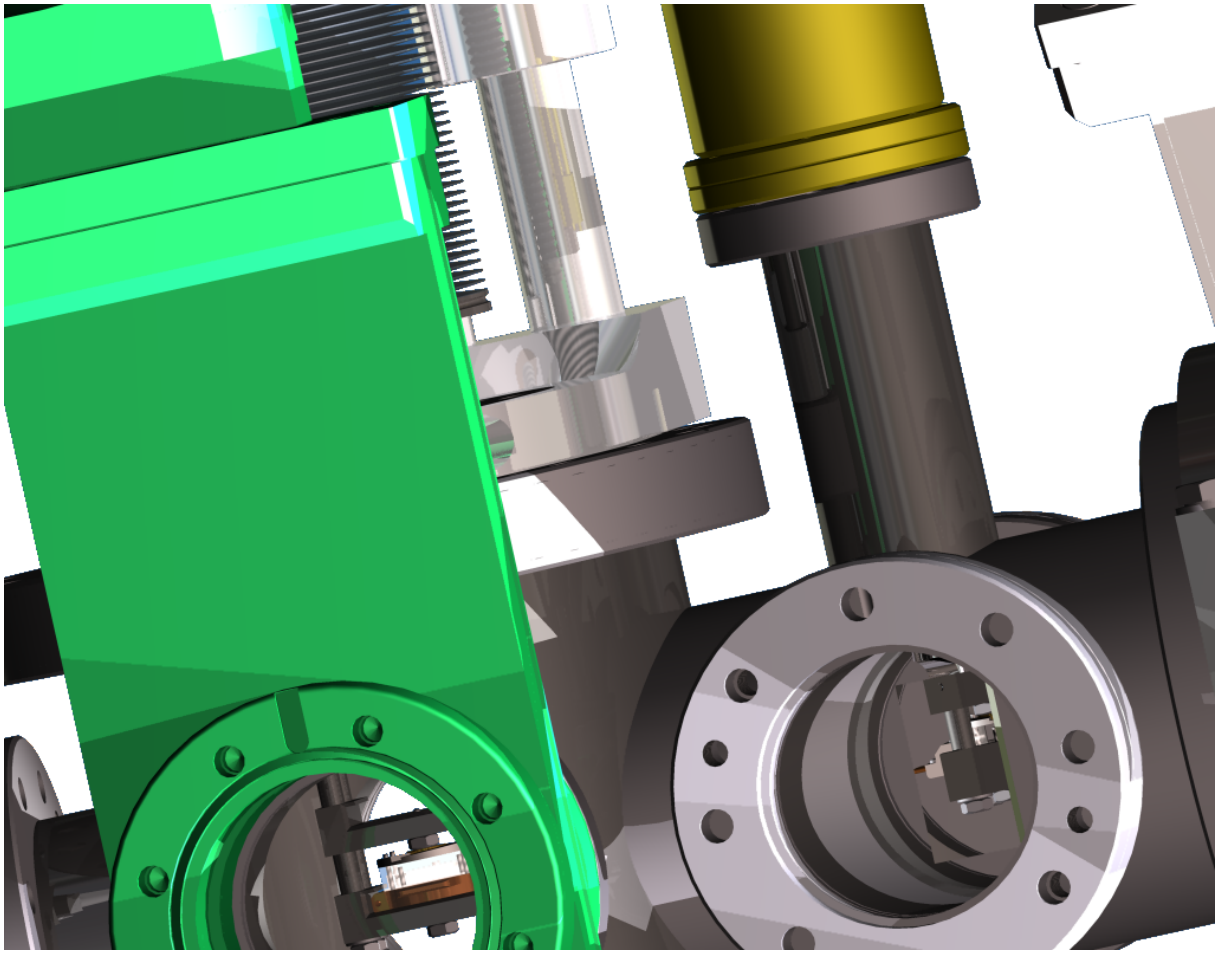

**Abbildung 2.12.:** Sicht auf die Parkbox während des Einschleusens über den Spiegel am gelb dargestellten Z-Shift. Die Sichtbarkeit durch das Plattenventil (grün) ist nur zur Veranschaulichung in dieser Darstellung gegeben, nicht im Original, da sich hier die Schleuse befindet.

## 2.5. Probenhalter und Transfersystem

Ein starres Probenhaltersystem (siehe Abb.2.13) wurde zugunsten eines neuen und mobilen erneuert.
Das auf Leist et al.[6] zurückgehende Probenhaltersystem wurde seit seiner Entwicklung 2002

mehrfach verändert, da sich im Betrieb verschiedene Probleme ergaben.

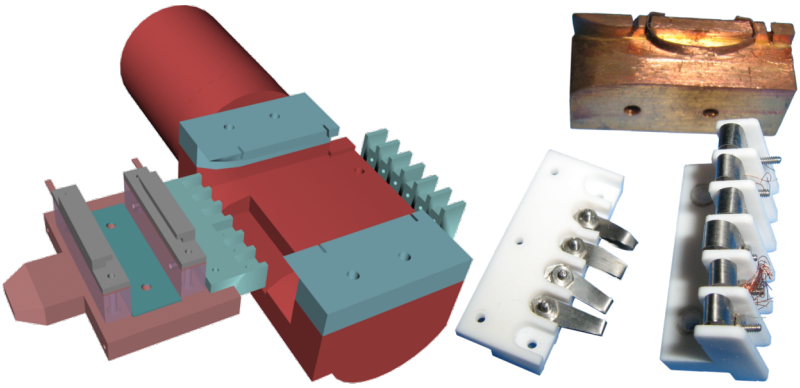

**Abbildung 2.14.:** Probenhaltersystem in der ursprünglichen Version nach [6], links als 3D-StudioMax-Modell, rechts die Kontaktleisten mit Blechlaschen

Das erste Problem war die elektrische Kontaktierung über Blechlaschen, die durch unvorsichtige Bedienung und schlechte Justage der Laschen ständig verbogen waren. Auch das Auftreten von starken Temperaturveränderungen machten diese Art der elektrischen Verbindung unzuverlässig. Die Elastizität des Materials ging verloren. Eine Lösung für die Filament- und Probenmassekontakte wäre ein Wechsel des Materials zugunsten von vorgeglühtem Federstahl oder einer Kupfer-Beryllium-Legierung gewesen. Dies konnte jedoch keine Lösung für die Thermoelementkontaktierung sein, da an dieser Stelle noch signifikante Temperaturgradienten auftreten, die in verschiedenen Metallen eine Thermospannung generieren. An Stromdurchführungen ohne Temperaturgradienten kann auf die Verwendung von besonderen Thermoelementlegierungen verzichtet werden (siehe auch Seite 30).

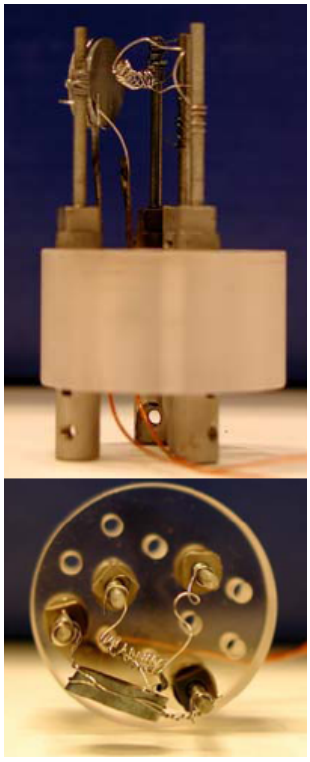

**Abbildung 2.13.:** Alter, fester Probenaufbau auf Saphirzylinder

Das Kontaktierungssystem wurde grundlegend zu einem Stiftsteckersystem verändert, das in Abbildung 2.15 zu sehen ist. Kontaktstifte sind am Probenhalter fixiert und ragen in eine konische Bohrung eines federgelagerten Zylinders herein. Über die federnde Lagerung wird ein permanenter Kontakt sichergestellt. Nachteilig ist ein sehr viel größerer Fertigungsaufwand mit strengen Toleranzen, vorteilhaft ist die freie Wahl des Materials der Kontaktbauteile[10] und natürlich die verbesserte Zuverlässigkeit. Die Aufnahmen der männlichen und weiblichen Kontakte sind jeweils aus der UHV-tauglichen und spanend[11] bearbeitbaren Keramik Macor® gefertigt. Diese ist elektrisch isolierend, allerdings auch recht spröde und zerbrechlich. An beiden Steckerseiten werden die Kabel über eine Schraubverbindung geklemmt. Der Hub der federnd gelagerten, weiblichen Kontaktbuchse auf Seiten des Kühlfingers wird durch eine ovale Aussparung begrenzt, in der eine Schraube als Führung läuft, die so auch die Buchse

[10] Federndes Material ist nicht nötig, es kann Thermoelementhalbzeug zur Fertigung verwendet werden. Das ist sinnvoll, da hier Temperaturgradienten auftreten und so bei Verwendung anderer Materialien verfälschend Thermospannungen auftreten würden.

[11] d.h.mit herkömmlichen Mitteln einer Mechanik- oder Feinmechanikwerkstatt

an der Rotation hindert. Zusätzlich soll durch den Federmechanismus der Probenhalter an die Kühlkontaktfläche des Kühlfingers gepresst werden, doch dazu sind die Federn zu schwach.

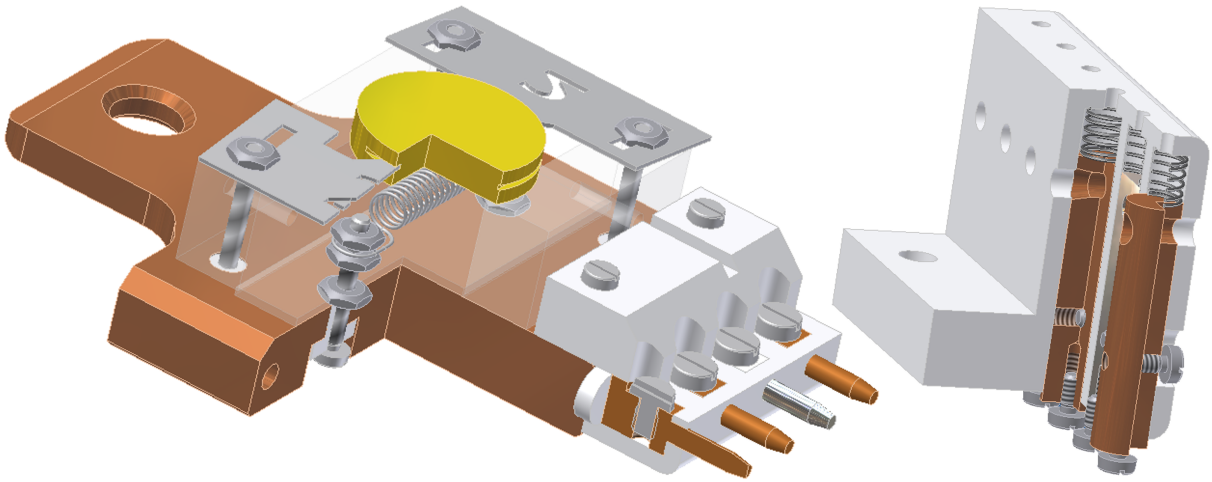

**Abbildung 2.15.:** Probenhalter und Kontaktleiste in Schnittdarstellungen

Dieses Anpressen auf die Fläche wurde ursprünglich über den einfach aufgebauten Mechanismus einer Blattfeder realisiert (siehe Abbildung 2.14). Leider trat zum einen auch hier das Problem auf, dass diese Blattfeder ihre Flexibilität verlor, und zum anderen war der Anpressdruck nur schwer justierbar. Ein zu hoher Druck machte das Einführen unmöglich, ein zu niedriger Druck ließ den Probenhalter nur ungenügend fixiert und der Wärmeübergang war unzureichend. Abhilfe wurde dadurch geschaffen, dass die Grundplatte mit einer 1x45°-Fase versehen wurde und die Aufnahme im Kühlfinger mit zwei M3-Bohrungen im selben Winkel, in denen ein Druckfederstift (Gutekunst GN615.1) sitzt und so den Probenhalter auf die Kühlkontaktfläche presst (siehe Abbildung 2.16 links). Die ursrüngliche Position des Federstiftes (rot) nah an der Kontaktleiste sollte den geringen nutzbaren Hub (der Kugel des Druckfederstiftes) ausgleichen, indem so dieses Federelement näher am Angelpunkt des Hebels ansetzt (lila Linien in Abbildung 2.16 links). Bei genauer Justage des Druckstiftes ist dies jedoch nicht nötig, und durch eine Positionierung weiter in der Mitte des Probenhalters (grün) erreicht man eine sicherere Klemmung und auch effizientere Kühlung. Diese zusätzliche Bohrung an den Haltebacken war einfach nachträglich zu fertigen, jedoch zwei Druckfederstifte je Seite einzusetzen erfordert eine sehr geduldige Justage derselben.

Dass durch häufige Reibung an der Druckfläche eine leichte Rotation des Federstiftes induziert wurde, führte leider dazu, dass dieser seine Position veränderte, indem er hinein- bzw. herausgeschraubt wurde; durch ein leichtes Zerstören des Gewindes mit einem Seitenschneider (Aufweiten und Abflachen der Gewindeflanken) konnte dies jedoch unterbunden werden. Den Stift mit einer M3-Mutter zu kontern und so zu fixieren hätte einen größeren Aufwand bedeutet, dies war eine schnelle, preiswerte und einfache Lösung.

Eine deutliche Verbesserung der Kühlleistung wird erreicht durch das Vergolden der Kontaktflächen. Zum einen ist eine polierte, galvanisch aufgebrachte Goldoberfläche glatter als die spanend bearbeitete OFHC-Oberfläche[12], die Kupferbauteile sind vor Korrosion geschützt und die Wärmeleitung zwischen zwei Goldflächen ist wesentlich besser als die von teils anoxidierten

[12]OFHC: Oxygen-free high thermal conductivity copper, hochreines Kupfer u.A. zur UHV-Anwendung.

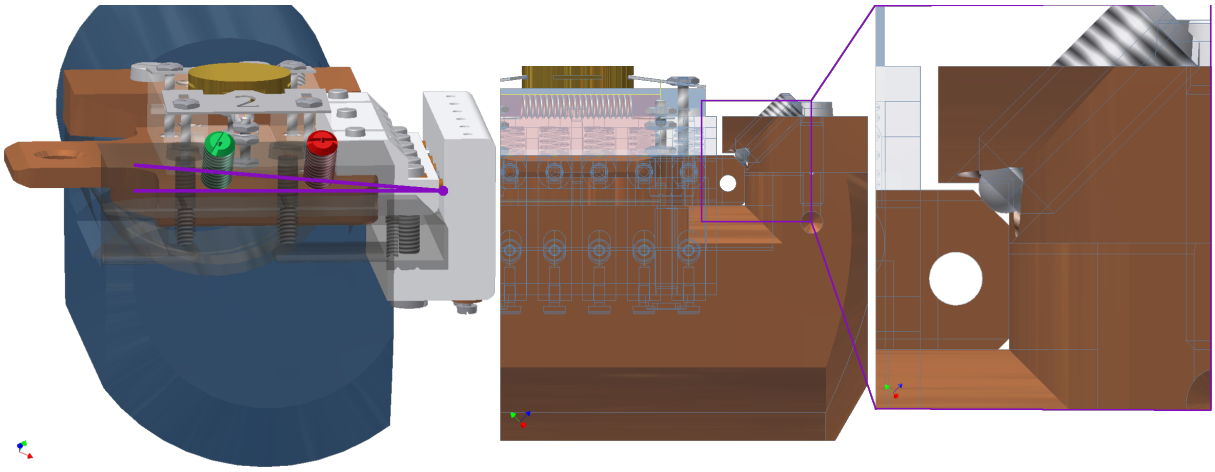

**Abbildung 2.16.:** Probenhalter im Kühlfinger. Zur besseren Anschaulichkeit wurden links die vorderen Kupferbauteile blautransparent dargestellt, mittig: Sicht auf den Druckfederstift, rechts: vergrößerter Ausschnitt

Kupferflächen. Allerdings reibt sich diese Goldschicht bei mechanischer Beanspruchung ab.

An der Probenhalterkontaktleiste sind zwei Nuten ausgefräst worden, um die Kabel vom Kontaktstift zur Schraube des Heizfilamentes durch die Bohrungen des Saphirblockes legen zu können. Unverändert zum Prototypen des Probenhalters werden Saphirblöcke genutzt, um die gute Wärmeleitung dieses Materials bei tiefen Temperaturen für eine gute Kühlleistung auszunutzen, physikalisch nicht ganz korrekt wird von einer *guten Kälteleitung* gesprochen. Nicht in dieser Wärmeleitungseigenschaft, sondern der besseren thermischen Stabilität ist der Grund zu suchen, warum die Isolierplatte unter dem Heizfilament aus Saphir besteht. Das vorher verwendete Macor® ist nur mit Spitzentemperaturwerten von ca. 1270 K belastbar, und schon das Ausheilen des hier eingesetzten Nickel-Aluminium-(110)-Einkristalls nach der Reinigung erfordert für mehrere Minuten eine Oberflächentemperatur von 1220 K. Dies kann für die Umgebung des Filamentes auf der Kristallrückseite eine wesentlich höhere Temperatur bedeuten, was erstens zu einer Zerstörung des Probenhalters führen kann und zweitens durch das Verdampfen des Macormaterials zu einer Kontamination des UHV's.

Die Halterung der Probe über eine massive Tantalplatte erwies sich als ungünstig, da diese aufgrund der großen Masse eine viel zu hohe Wärmekapazität aufweist. Die Kühlleistung war zu groß gegenüber der Heizleistung des Filamentes. Zunächst wurde der Kristall mit Drahtschlaufen an den Schrauben befestigt; dies ist allerdings recht aufwändig und je nach Montagegeschick auch nicht besonders zuverlässig. Beim einfachen Probenhalteraufbau wird nun der Kristall von zwei dünnen (t = 0,2), verschiebbaren Tantalblechen eingeklemmt und auf die Saphirblöcke gedrückt. Um außer dem Kontakt mit den Saphiren den Kristall thermisch möglichst gut von dem Probenhalter zu isolieren, sind die Bleche mit dünnen Spitzen versehen, die nur geringen oder sogar punktförmigen Kontakt gestatten. Diese greifen in die 0,3 mm breiten Nuten des Kristalles. Da die meisten Einkristalle gleich aussehen, insbesondere wenn man sie ausschließlich durch UHV-Fenster betrachtet, wurden aus den Tantal-Halteblechen Zahlen ausgeschnitten, um die Probenhalter mit den verschiedenen Kristallen innerhalb der Kammer unterscheiden zu können.

Um diesen Probenhalter zu warten oder zusammenzubauen hat sich ein einfaches Hilfsmit-

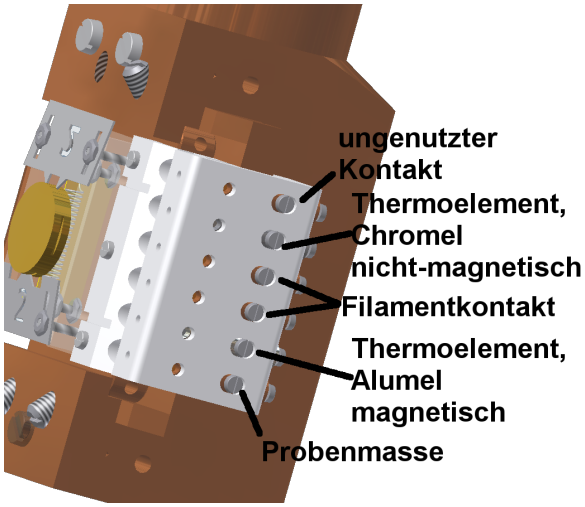


**Abbildung 2.18:** Kontaktschema des Probenhalters, Probenmasse und ungenutzter Kontakt könnten zur Direktstromheizung genutzt werden.

tel, das sogenannte *Mountingboard*, bewährt. Auf eine Aluminiumplatte mit Bohrungen in der Anordnung der Schrauben wird der Probenhalter geklemmt. Durch Gummistöpsel werden die Schlitzköpfe der Schrauben durch Reibung an der Rotation gehindert, sodass zur Montage der einzelnen Komponenten beide Hände benutzt werden können. Diese Gummistöpsel sind die Ausstanzungen einer herkömmlichen Lochzange aus einer Gummimatte. Das Verdrehen der Metallstifte in der Kontaktleiste während der Montage wird durch eine weitere Gummileiste behoben.

Eine weitere Möglichkeit des Probenhalters wird bis dato nicht genutzt: gemeint ist die Möglichkeit der sogenannten Direktstromheizung. Dabei wird der elektrische Widerstand der Probe selbst ausgenutzt, durch den sich bei einer angelegten Spannung ein Stromfluss durch die Probe ergibt und diese aufheizt. Die beiden äußeren Kontakte könnten dazu genutzt werden, da diese voneinander unabhängig die Probe über die Tantal-Haltebleche kontaktieren könnten. Diese Kontakte werden zur Zeit ausschließlich als von der Kammermasse unabhängige Probenmasse genutzt.

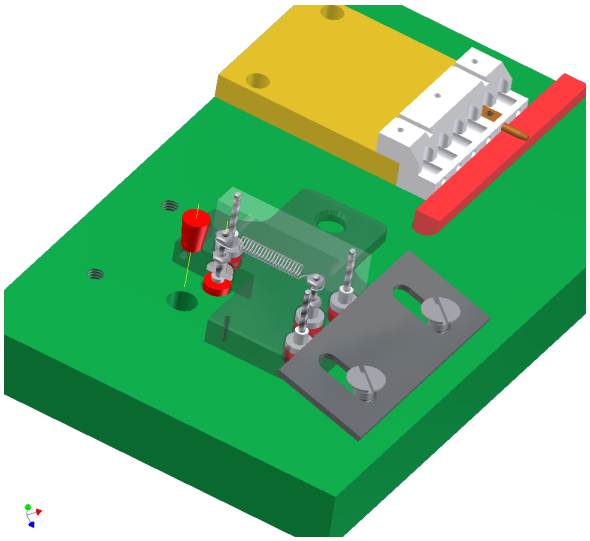

**Abbildung 2.17.:** Probenhalter-Werkzeug mit transparentem Probenhalter

Diese Möglichkeit steht allerdings nicht zur Verfügung bei dem Probenhalter mit dem sogenannten *Frühstücksbrettchen*[13]-Aufbau. Das Frühstücksbrettchen meint einen kleineren Probenhalter, wie er als Standard von Omicron und anderen Firmen benutzt wird. Es handelt sich hierbei um eine 1 mm starke Tantalplatte mit einer Haltelasche, an der ein entsprechender Probengreifer ansetzen kann. In der in Oldenburg verwendeten Version ist auf diesem Tantalplättchen ein Paar Thermoelement-Kontaktbuchsen in einer Saphiraufnahme angebracht, in die zwei entsprechende Stifte auf dem übergeordneten Probenhalter greifen. Das Plättchen selbst wird zwischen zwei Führungsschienen auf den Saphirblöcken geschoben. Um auch diese Version des Probenhalters in der hier beschrie-

[13] Diese blumige Art der Namensgebung hat auch in der Industrie Einzug gefunden, hier wird dieser Standard *Stullenbrett* genannt[10].

benen Kammer nutzen zu können, muss wegen seiner deutlich größeren Bauhöhe eine Box in der Parkstation vergrößert werden.

Um diese Probenhalter innerhalb der UHV-Anlagen zu greifen, steht an einer anderen Anlage ein sehr komfortabel anmutender, kommerziell erhältlicher Mechanismus an der Transferstange zur Verfügung (Abbildung 2.20). Wird der Probenhalter in die halbrunde Aufnahme gesteckt, so greift bei einer Kraft von ca. 5 N der Hakenhebel in die Bohrung des Probenhalters und verriegelt diesen am Greifarm. Nach dem Einführen des Probenhalters in den Kühlfinger wird mit einem erneuten Druck mit ca. 5 N die Sperrklinke wieder gelöst und der Hakenhebel klappt in die Ausgangsstellung; der Probenhalter ist vom Greifmechanismus abgekoppelt. Diese Funktion ist mit einem Kugelschreiber vergleichbar. Problematisch hierbei ist jedoch, dass die Kraft zum Einführen in den Kühlfinger die Kraft der Sperrklinke übersteigen kann, denn dann löst sich diese früher und der Probenhalter fällt innerhalb der UHV-Kammer herunter.

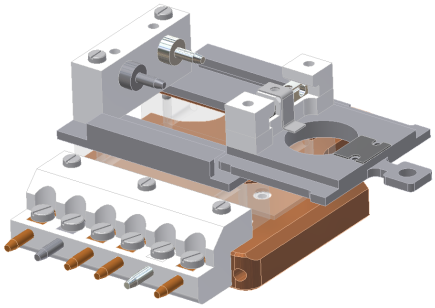

**Abbildung 2.19.:** Probenhalter mit *Frühstücksbrettchen*, dem Omicronstandard

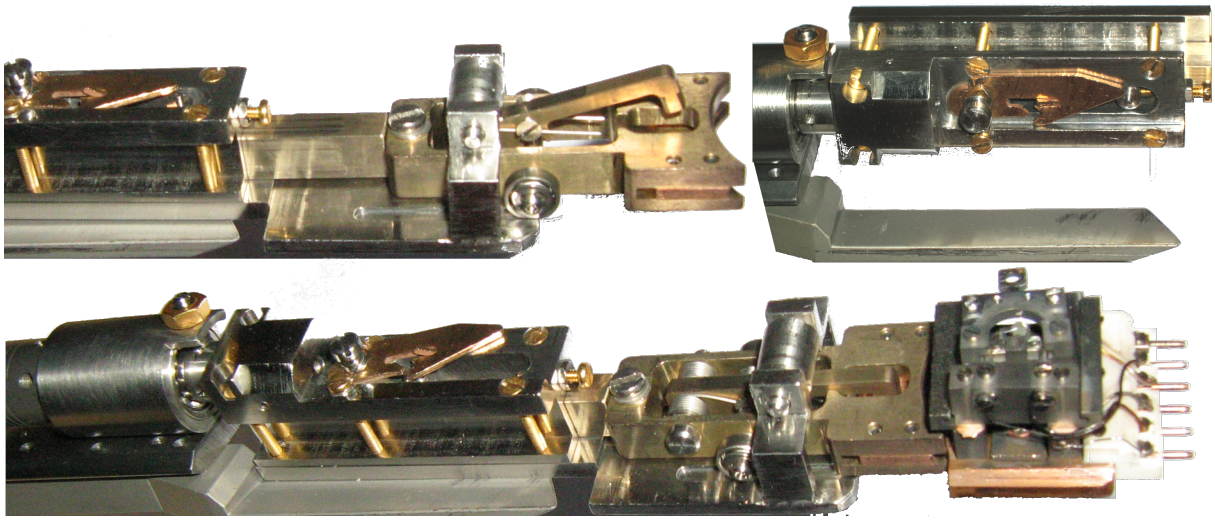

**Abbildung 2.20.:** Kommerziell erhältlicher Probenhaltergreifer, oben rechts: mit geöffnetem Hakenhebel, oben links: Detailansicht der gekippten Sperrklinke, unten: mit arretiertem Probenhalter.

Der an der hier beschriebenen Anlage verwendete Greifer (siehe Abbildung 2.21) mutet primitiver an, ist aber nicht nur verlässlicher, sondern auch flexibler und kostengünstiger; er benötigt jedoch einen weiteren Manipulationsfreiheitsgrad – die unabhängig rotierbare Spindel. Durch die Rotation der M6-Spindel wird die Mitnehmerscheibe aus Kupfer-Beryllium gegen die Lagerung der beiden Greifzangenarme verschoben, und diese werden über den Winkel geöffnet und geschlossen. Dieser Mechanismus ist völlig unabhängig von der Kraft, die benötigt wird, um den Probenhalter in eine vorgesehene Aufnahme einzuführen. Die Mitnehmerscheibe ist frei auf der Spindel rotierbar. Damit diese nicht über Reibung die fixierende M3-Imbusschraube (rot) lösen kann, wird zunächst eine normale Unterlegscheibe (gelb) als Reibanschlag aufgesetzt und zur Fixierung dieser eine Fächerscheibe DIN 6798A2 (in Abbildung 2.21 flach und grün dargestellt).

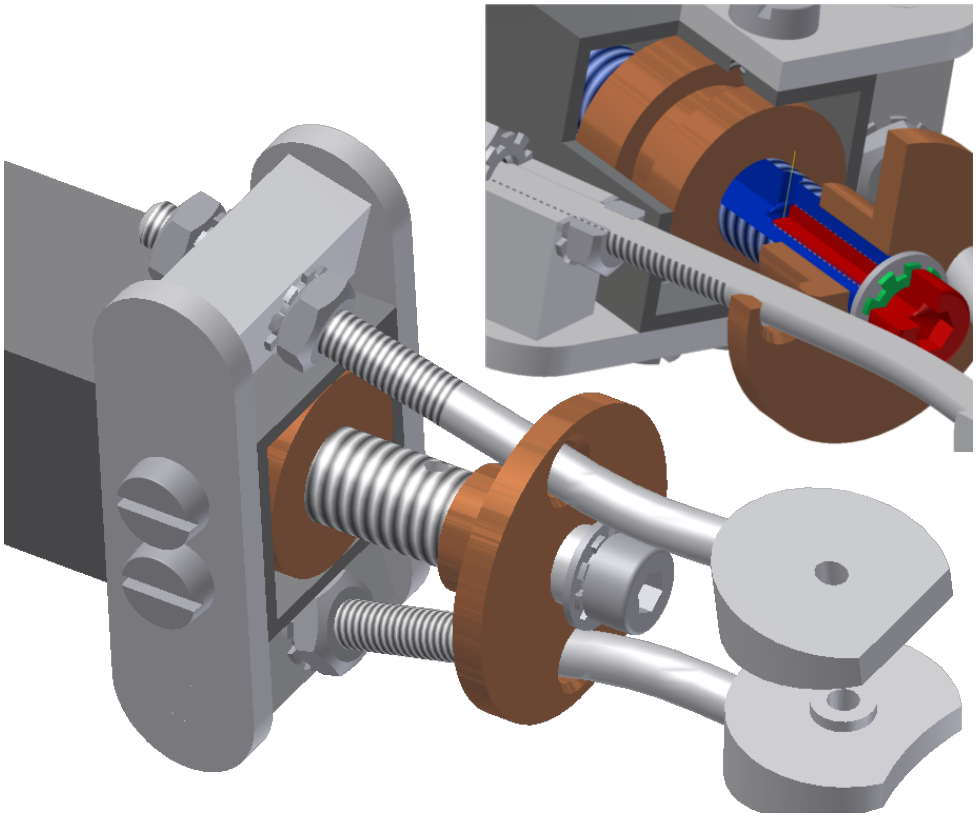

**Abbildung 2.21.:** Hier verwendeter Probenhaltergreifer

Die Imbusschraube muss sehr fest angezogen werden. Die Spindel sollte dazu mit einer Welle (z.B. ein Imbusschlüssel) über die Entlüftungsbohrung (gelbe Achse) gehalten werden, um nicht deren Gewinde zu beeinträchtigen.

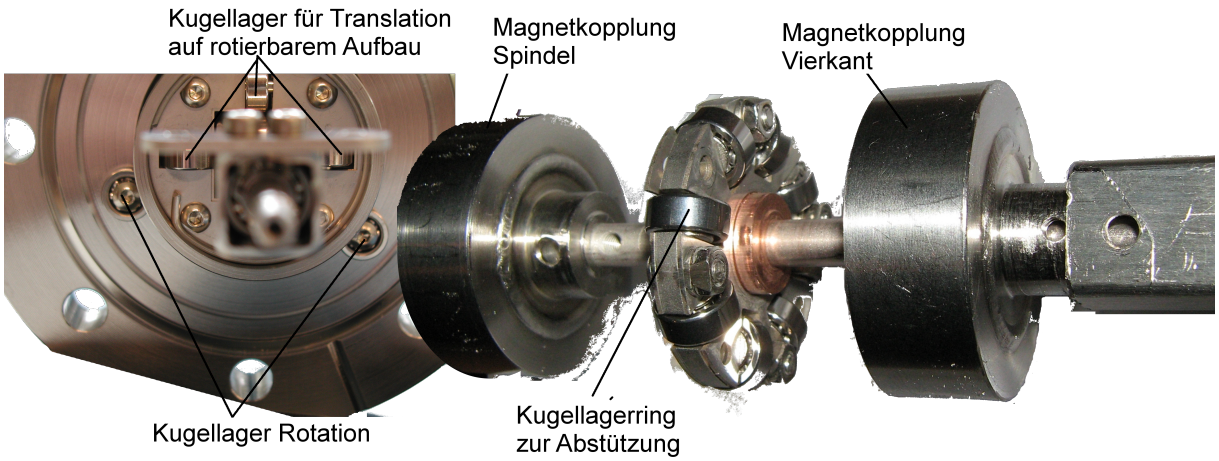


**Abbildung 2.22.:** Aufbau der Transferstange, links: Rotations- und Translationslager, rechts: Kaftkopplung innerhalb des UHVs.

Der □15-Vierkant ist verschiebbar und rollt auf vier Kugellagern ab. Dieser Kugellageraufbau selbst ist nach eigenen Vorschlägen hin rotierbar am DN63Cf-Flansch der Transferstange montiert (Abbildung 2.22 links), ebenfalls mit Kugellagern. Die Kraftkopplung dieser Bewegungen von Atmosphäre in das Vakuum war ohnehin für Translation und Rotation gleichermaßen nutzbar. Sie erfolgt über Kobalt-Samarium-Magnete, sogenannte *Supermagnete*. Außen sind jeweils

acht Magnete in einen Stahlring eingeklebt, der auf dem Rohr läuft. Innerhalb des Vakuumrohres sind die entsprechenden Magnete in einem sehr dünnwandigen (t = 0,2 mm) Edelstahlzylinder gekapselt (Abbildung 2.22 rechts), denn deren Material ist nicht UHV-tauglich. Diese Zylinder sind auf den jeweiligen Achsen befestigt, zum einen auf der Spindel und zum andern an dem Vierkant. Zwischen den beiden Magnetkopplungen stützt sich der innere hintere Teil des Armes auf einem rotierbaren Kugellagerring ab, die Spindel wird in einer Kupfer-Beryllium-Buchse geführt. In dieser magnetischen Kopplung ist auch ein Nachteil dieses Bauteiles zu finden: Zum einen ist die Magnetkraft sehr begrenzt und kann abreißen, und zum anderen muss die Spaltbreite zwischen innerem und äußerem Magnetmitnehmer sehr gering gehalten werden, denn die Kraftwirkung zwischen den Magneten verringert sich quadratisch, also sehr schnell, mit deren Abstand. Diese geringen Spaltbreiten und Wandstärken machen diese Transferstangen sehr empfindlich für zu hohe Ausheiztemperaturen. Die spezifizierte Ausheiztemperatur von 250 °C[11] ist in der Praxis viel zu hoch und sollte 150 °C nicht überschreiten.

Die angesprochene höhere Flexibilität des letzteren Transfer- und Greifsystems liegt in der unterschiedlichen Ausführung der Greifteller der beiden Zangenenden. Der Prototyp der kupfernen Probenhaltergrundplatte weist einen einfacher zu fertigenden Griffansatz mit geradem Absatz auf. Der erstens beschriebene Greifmechanismus (vgl. Abb.2.20) hingegen erfordert an der Probenhalterunterseite einen Radius, über den sich der Probenhalter positioniert. Eine Rotation der Greifzange um 180° lässt die jeweils andere Version der Probenhaltergrundplatte passen. So konnten einfach auch die ursprünglich gefertigten Probenhalter weitergenutzt werden und die in der neuen Version erstellten ebenso; der Wert eines einzelnen Probenhalters wurde immerhin mit mehr als 3800 Euro beziffert[14].

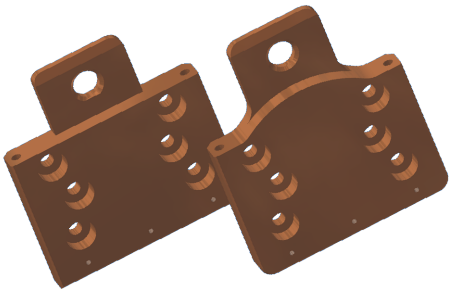

**Abbildung 2.23.:** Probenhaltergrundplatten: links alt und rechts neu

Der einfache Aufbau dieses Greifers ließ auch die großzügigen Fertigungstoleranzen der Transferstangenherstellerfirma[15] erdulden.

Da nun der Probenkristall nicht mehr länger frei hängend an Tantalstehern mit Draht festgeklemmt wird (siehe Abb.2.13), sondern auf einem sehr kompakten Probenhalter (siehe 2.5, Abb.2.15 bis Abb.2.19), ist es leicht möglich, dessen elektrische Kontakte durch wiederholtes Aufdampfen einer Metallschicht kurzzuschließen bzw. zumindest einen endlichen Widerstand untereinander zu schaffen. Solch ein Auftreten von *Leckströmen* wäre allgemein ein Nachteil und würde vor allem die Nutzung des Heizfilamentes als Elektronenemitter zur Elektronenstoßheizung unmöglich machen.

## 2.6. Schleuse

Das beschriebene Greifersystem wird auch an der Schleuse verwendet. Hier ist die Transferstange (blau) gleich mit einem dreipunktaufgehängten Wellbalg geliefert worden, um die Stange justie-

[14] Laut Anlagenkostenberechnung vom 24.05.2007 der C.v.O. Universität Oldenburg, Beleg-Nr.: 10130564 f., Anlagen-Nr.: 601493 f.

[15] Mausz Glas und Metall, Linz, Österreich

ren zu können. Das Verschlusssystem geht auf Dipl. Ing. Heinz Böttcher zurück. Es beinhaltet eine hinterschnittene Nut, in der ein 110x5-O-Ring aus Viton®[16] sitzt; der Deckel ist eine plangedrehte Scheibe mit kleinem Absatz als Zentrierhilfe, das Profil mit gedrücktem O-Ring ist in Abbildung 2.25 als Schnittbild sichtbar. Dieser Deckel wird in der Art eines Iso-Klammerflansches mit drei Schraubklemmen fixiert, Flügelmuttern erleichtern hier die Handhabung.

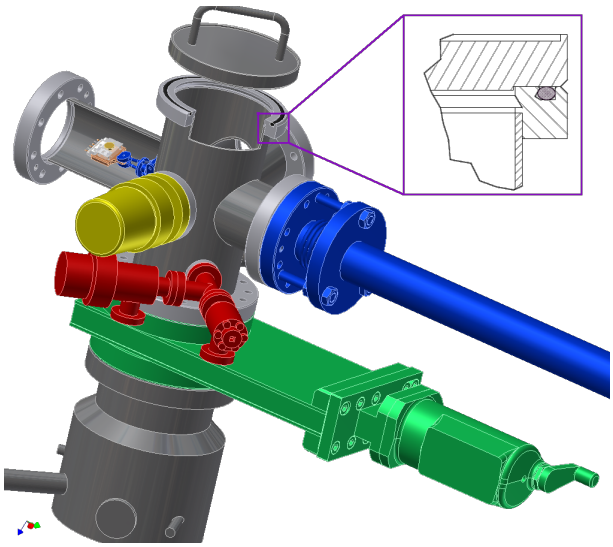

**Abbildung 2.25.:** Aufbau der Schleuse, teils im Schnitt, rechts oben: Dichtungssystem im Schnitt mit geschlossenem Deckel.

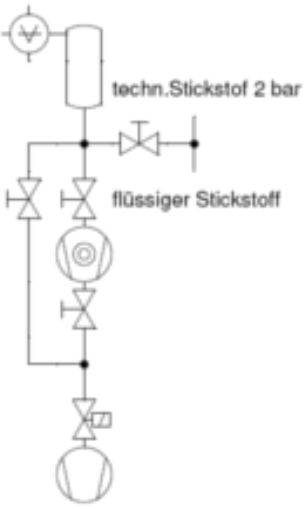


**Abbildung 2.24.:** Vakuumschema der Schleuse

Wieder vertikal hängend ist unter der Schleuse eine Varian V300HT Turbomolekularpumpe über einen DN100-*Shutter* angeflanscht. Gesichert ist auch diese mit einem Splitterschutz. Eine kombinierte Druckmessröhre aus Pirani und Kaltkathode deckt den gesamten Bereich von $1 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^{-9}$ mbar ab. Die Transferstange ist differentiell gepumpt, das bedeutet, dass am Ende des Rohres eine Bypassleitung mit dem Rezipienten der Schleuse verbunden ist, um lange Abpumpzeiten der Schleuse durch den geringen Pumpquerschnitt an der Lagerung des Vierkantes zu vermeiden. Die Belüftung der Schleuse erfolgt über ein DN16Cf-Ventil. Daran angeschlossen ist parallel ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff und eine Leitung mit technischem Stickstoff in leichtem Überdruck (vgl. Abb.2.24). So wird die Schleuse nicht mit feuchter Umgebungsluft geflutet und es gelangt weniger Wasser in die Kammer. Der Überdruck soll einen Gegenstrom erzeugen, während der Deckel geöffnet ist. Das auch schon für geringen Überdruck sehr empfindliche Fenster wird dadurch geschützt, dass der Stickstoffüberdruck mit dem offenen Dewargefäß parallel geschaltet ist. Der Überdruck ist also durch die Füllhöhe der Flüssigkeit bestimmt: ist die Schleuse belüftet aber noch geschlossen, so blubbert überschüssiges Gas durch den Flüssigstickstoff und der Rezipient und damit das Fenster sind überdruckentlastet.

[16] Viton ist ein Warenname von DuPont, allgemein Fluor-Polymer-Kautschuk (FPM). Es ist relativ gasundurchlässig und Hitzebeständig, jedoch für UHV-Anwendungen nicht ausreichend. Es solltte jedoch nicht mit Aceton in Berührung kommen! O-Ringe werden angegeben in Innendurchmesser x Schnurquerschnitt(-sdurchmesser).

Während des Schleusevorgangs kann die Turbopumpe weiterlaufen, da sie hoch- und vorvakuumseitig verschlossen werden kann; das ist schonend für Lager, Rotor und Motor.
Die Schleuse ist so konzipiert, dass auch weitere Zusatzgeräte angeschlossen werden können: ein UHV-Flüssigkeitsdosierer, Transportkoffer und eine Plasmaquelle sind in Abbildung 2.26 aufgeführt. Es können Probenhalter (oder STM-Spitzen, siehe Kapitel 2.7.7) manuell eingeschleust werden oder über den Transportkoffer, der einen Kontakt der Probe mit der Atmosphäre verhindern soll. Dieser Transportkoffer kann dann zum Beispiel in einer Glovebox geöffnet werden um die Probe dort unter Sauerstoffausschluss oder anderer definierter Atmosphäre zu präparieren.

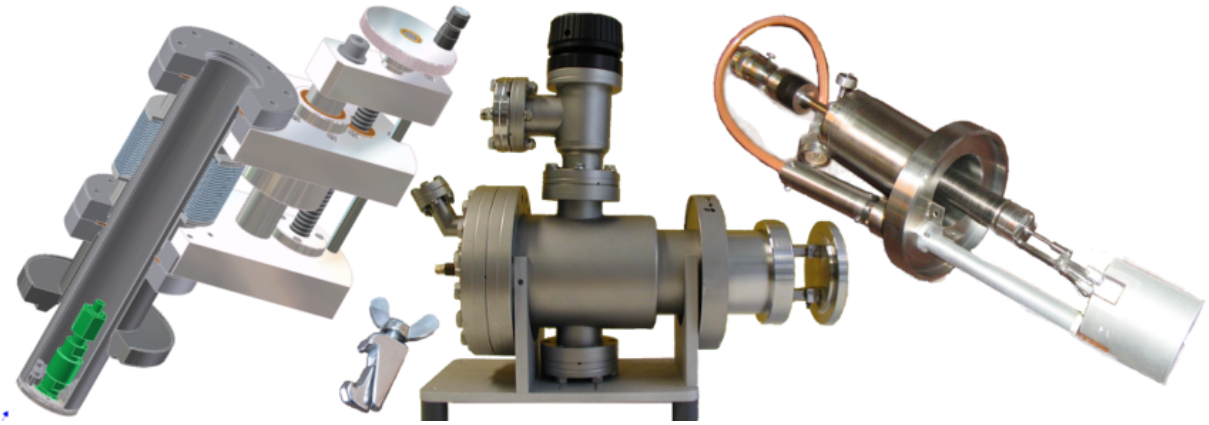

**Abbildung 2.26.:** Zubehörgeräte für die Schleuse: Flüssigkeitsdosierer mit Pulsventil (grün), Transportkoffer und Plasmaquelle; dazwischen eine handelsübliche Klemmschraube für ISO-Flansche.

## 2.7. STM

### 2.7.1. Grundsätzlicher Aufbau

Der in Abbildung 2.1 auf Seite 3 gezeigte Aufbau wurde so umfangreich modifiziert, dass eine Neufertigung aus jetziger Sicht sinnvoller erscheint. Beispielsweise wäre ein ganz triviales Problem, die nicht-metrische, amerikanische Dimensionierung, nicht aufgetaucht. Der ursprünglichen Idee, dieses STM allein als UHV-Kammer zu betreiben, stand entgegen, dass die Proben umfangreich in einer Standard-UHV-Kammer präpariert werden mussten, siehe Abschnitt 4. Folgende Ansprüche wurden an die Konstruktion des STM-Rezipienten gestellt:

- Der Transfer eines Probenhalters von der Hauptkammer in das STM musste möglich sein.
- Der Scannerkopf musste exakt positioniert werden auf der Rampe zur Grobannäherung der Spitze und danach mechanisch mit der Anlage unverbunden sein.
- Der gesamte Rezipient des STM musste an der laufenden UHV-Kammer schwingungsfrei gelagert werden.
- Die Probe – und auch der Scannerkopf – mussten elektrisch kontaktiert werden.
- Die Probenaufnahme oder *Stage* musste arretierbar sein.
- Wenn möglich sollte die Probe temperiert werden können.

- Die Bedienung der Mechanik und die Grobannäherung müssen sichtbar sein.
- Der Ultrakurzpulslaser soll in der STM-Messposition die Probe bestrahlen können.
- Der Rezipient musste natürlich an die vorhandene Kammer passen und ein gutes UHV stellen.

Der Harvard-Aufbau wurde dazu auf einen Schlitten gesetzt, der bei Bedarf in die Transferlinie zur Hauptkammer gefahren werden kann. In der Messposition des STMs befindet sich die *Stage* direkt unter dem Scannerkopf und der Schlitten gibt die Transferlinie frei.
Um den Rezipienten auf Ultrahochvakuum zu halten, kommt die Saugleistung hauptsächlich von der Turbopumpe der Parkstation. Eher unterstützend wirkt die kleine Ionengetterpumpe direkt am STM-Rezipienten. Die Felder der Permanentmagneten schwächen sich im Raum schnell genug ab, um den Scannerkopf nicht zu beeinträchtigen. Im übrigen schafft die große Masse der Ionengetterpumpe ein erhöhte Trägheit des gesamten Rezipienten gegenüber dem Rest der vibrierenden Anlage. Zum Evakuieren des Rezipienten nach dessen Belüftung ist eine kleine Turbopumpe angebracht, die allerdings im Messbetrieb durch ein Plattenventil abgetrennt und ausgeschaltet wird. Insbesondere deren Vorvakuumwellschlauch ist dabei zu demontieren, um mechanische Schwingungen der Scroll-Vorpumpe zu unterbinden.

### 2.7.2. Wobblestick

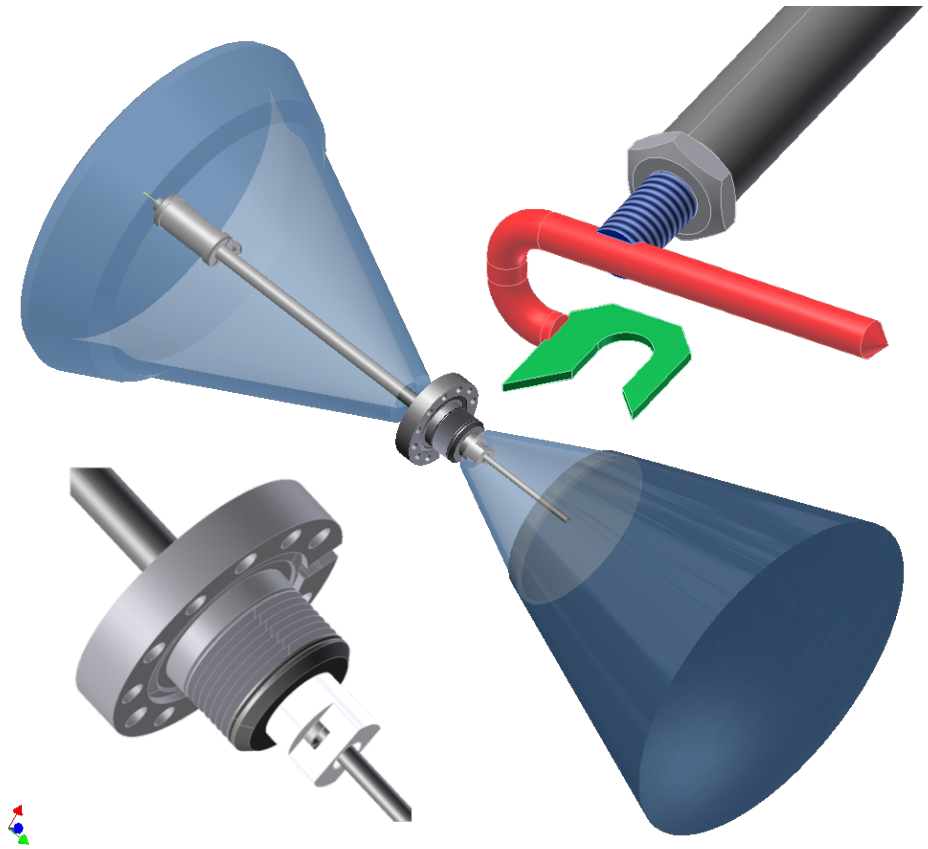

**Abbildung 2.27.:** Wobblestick, links unten in Vergrößerung, rechts oben das angebaute Werkzeug, transparent dargestellt das Bewegungsausmaß.

Die Bedienung der STM-Mechanik (Spitzenwechsel, Stage-Arrettierung etc.) erfolgt über einen sogenannten *Wobblestick*. Das englische Wort *wobble* meint eigentlich den sonst unerwünschten Axialschlag einer Welle; in der UHV-Anwendung stellt ein Wobblestick die Möglichkeit dar, einen größeren Raum innerhalb des Rezipienten in freier Bewegung zu erreichen, ohne auf Bewegungslinien festgelegt zu sein wie bei einem Z-Shift oder Manipulator. Der Bewegungsspielraum ist in Abbildung 2.27 transparent-blau dargestellt, der Nutzraum davon dunkelblau-transparent. Ein sehr flexibler kleiner Membranbalg macht diese Wobblebewegung um ca. 20° um einen Punkt möglich, die Angularbewegung. Der andere Freiheitsgrad, die axiale Expansion oder Z-Richtung, wird bei den meisten Wobblesticks auch über einen Membranbalg ermöglicht. In diesem Fall muss „gegen das Vakuum“, also gegen die Atmosphärendruckdifferenz, gearbeitet werden. Dies ist sehr kraftaufwändig und macht eine feinmotorische Bedienung bei ungenügender körperlicher Disposition unmöglich. Der hier verwendete Wobblestick von der schweizer Firma Ferrovac ist, wie auch schon die Transferstange, magnetisch gekoppelt für die axiale Translation. Das macht die vor allem genau auszuführenden feinen Bewegungen wesentlich einfacher, da kein großer Kraftaufwand nötig ist, um diese auszuführen. Häufig ist an einem Wobblestick ein zangen- oder pinzettenartiger Greifer angebracht, um Proben zu fassen (vgl. Abbildung 2.26, Plasmaquelle). In diesem STM-Aufbau konnte aufgrund einfacher Mechanik auf diesen zusätzlichen Freiheitsgrad verzichtet werden. Es reicht als Werkzeug das in Abbildung 2.27 rechts oben gezeigte aus. Der Schaft des Sticks verfügt über eine axiale M3-Bohrung an dessen Spitze, damit wird das Werkzeug fixiert. Dieses Werkzeug hat zwei Seiten: die eine ist nur ein Stift, der in entsprechende Bohrungen greifen oder Flügelschrauben drehen kann, die andere Seite ist eine Gabel, mit der die Spitzenhalterung des Scannerkopfes aufgenommen werden kann, siehe 2.7.7.

### 2.7.3. Stage

*Stage* meint den Teil des Aufbaus, der die Probe aufnimmt und an dem die eigentliche Messung stattfindet (in Abb.2.28 gelb dargestellt). Insbesondere die Stage muss frei von Schwingungen sein. *Frei* meint, dass die Amplitude der Schwingung kleiner sein muss als ein bestimmter Wert; genannt werden in einschlägiger Fachliteratur 1 pm [12] beziehungsweise 0,1 pm [13].
Um sie von Restschwingungen der Kammer zu entkoppeln, ist die Stage an vier Zugfedern aufgehängt. Die Federn haben englische, also geschlossene Ösen, die in kleinen durchbohrten Schrauben hängen; damit ist die Stage in der Höhe justierbar aufgehängt. Die Höhe ist so justiert, dass die Stage beladen mit einem Probenhalter auf Höhe der Arretierungsstifte hängt. Zum Einschieben des Probenhalters muss sie arretiert sein, ebenso zur Justage der dreiteiligen Rampe.
Zur Arretierung der Stage dienen zwei verriegelbare Stifte (blau in Abbildung 2.29). Der Stift des Werkzeuges am Wobblestick greift in die Bohrung und kann die Verriegelung betätigen.

### 2.7.4. Verschiebeeinheit

Um den Probenhalter in die Stage einzusetzen, muss der gesamte Aufbau aus Abb.2.1 in die Transferlinie gebracht werden, da die Transferstange – neben einer leichten und fest eingestellten Verkippung – sich nur axial bewegen lässt. Die arrettierte Stage wird danach wieder zurückgefahren auf die Messposition am Ende des Verschiebeweges. Der Schlitten der Verschie-

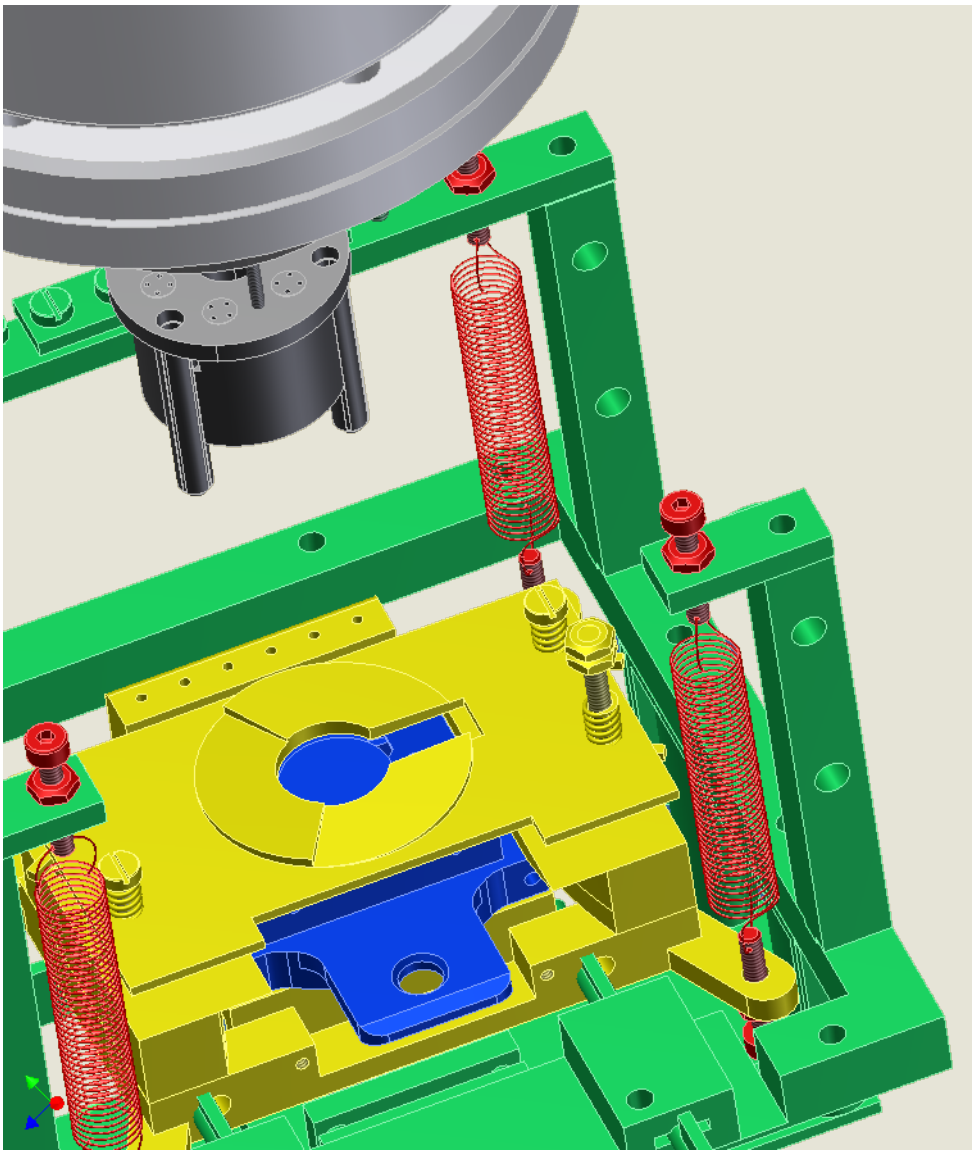

**Abbildung 2.28.:** Stageaufhängung an Zugfedern (rot), Stage mit Rampe (gelb), Probenhalter (blau), Scanenrkopf (schwarz) und Harvard-Aufbau (grün).

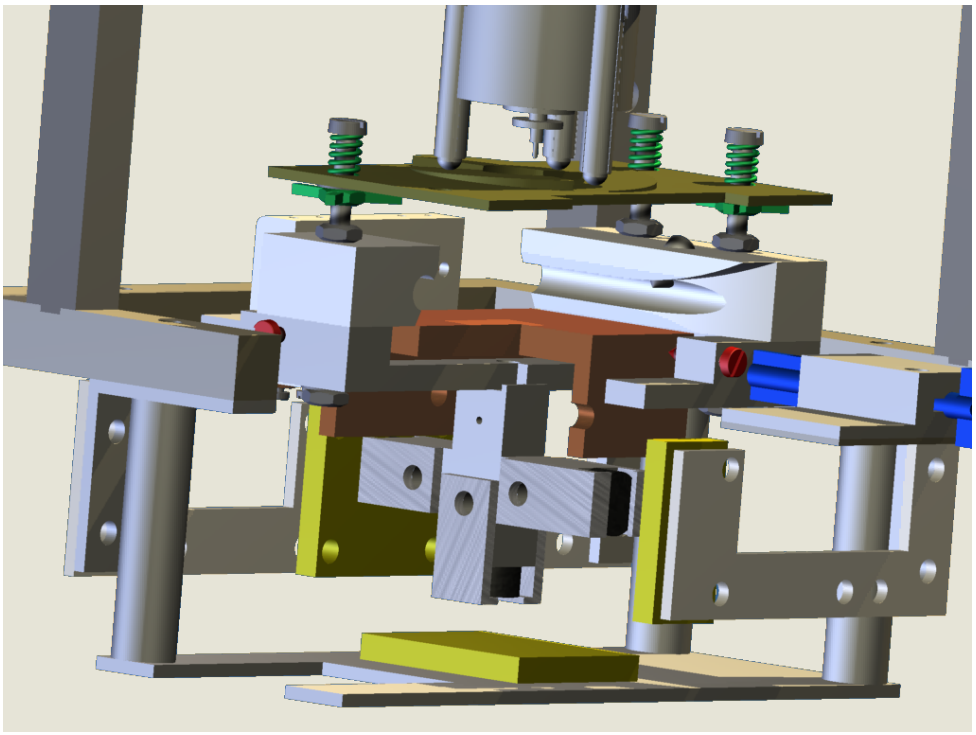

**Abbildung 2.29.:** Stage im Schnitt, die Federaufhängung ist nicht dargestellt, Arretierung (blau), Kupferplatten (gelb), Rampenverstellung(grün), Fixierung Kühlplatte (rot)

beeinheit ist aus einem Stück hartem Aluminium (AlCuMg1) gefertigt. Diese Aluminiumlegierung lässt zu, dass geschnittene Gewinde nicht ausreißen, wie es bei einfachem Aluminium möglich wäre. Die Massivbauweise ist zwar deutlich materialintensiver, sie reduziert jedoch die auftretenden Toleranzen durch einen Zusammenbau. Das ist nötig, um einen leichten Lauf auf dem Führungsschienensystem zu gewährleisten. Diese bestehen aus D=8mm Edelstahlstangen. Die Lager sind in die Schlittenplatte in passende Buchsenbohrungen eingesetzt und mit Madenschrauben fixiert. Verwendet wurden hier ebenfalls Gleitlager der Firma Pacific Bearing (siehe 2.4), die sich als UHV-tauglich erwiesen hatten.

Um den Harvard-Aufbau zu platzieren wurde eine rechteckige Aussparung im Schlitten vorgesehen. Die Ausführung des Schlittens als Gabel hätte sowohl den Materialeinsatz als auch den Fertigungsaufwand reduzieren können, jedoch besteht hierbei die Gefahr, dass das gesamte Bauteil (ähnlich einer Stimmgabel) leicht hätte in stabile Schwingungsmoden angeregt werden können.

Zur Bewegung des Schlittens im UHV dient eine Tr8-Spindel aus Edelstahl. *Tr8* ist die Gewindebezeichnung, *Tr* steht dabei für *Trapez*, 8 bezeichnet den Nenndurchmesser in mm. Entgegen einem metrischen Spitzgewinde[17] mit dreieckigem Gewindeflankenprofil sind hier die Flanken trapezförmig mit einem Flankenwinkel von 30°. Trapezgewinde werden für Antriebsspindeln benutzt, da die Gewindeflanken hier weiter senkrecht zur Bewegungsrichtung, also zum Kraftangriff, stehen. Die passende Gewindebuchse aus Kupfer-Beryllium ist ein ersetztes Bauteil aus der Mechanik zum Verschieben einer alten LEED-Optik. Die Buchse ist nur lose mit dem Schlitten verschraubt, um auftretende Winkelversätze gegenüber den Führungsschienen und einen

[17] Das herkömmliche Gewinde, das bei Befestigungs- oder sog. Maschinenschrauben Verwendung findet, hat einen Gewindeflankenwinkel von 60°. Es wird auch für amerikanische Normschrauben verwendet.

Wellenschlag der Spindel ausgleichen zu können. Von der ursprünglichen Idee, die Spindel gleich als eine Führungsstange mitzubenutzen, wurde abgewichen: Führung und Antrieb sollte man voneinander getrennt lassen; der Wellenschlag ist hier als ein mögliches Problem aufgeführt. Am flanschseitigen Ende der Spindel ist eine Klauenkupplung angebracht.

Die Führungsschienen und Spindel sind an deren Enden in Lagerungsblöcke geklemmt, die Spindel auch hier wiederum in einem Gleitlager; um eine axiale Bewegung zu unterbinden jedoch in geflanschter Ausführung. So verbunden bildet auch das Führungssystem eine Einheit. Diese Einheit kann zusammen mit dem Schlitten und allen weiteren Aufbauten über den DN150-Cf-Flansch als ganzes zu Wartungs- oder Justagezwecken aus dem Rezipienten genommen werden. Die flanschseitige Klemmtraverse der Führungsstangen ist aus Polyetheretherketon (PEEK), einem nichtleitenden UHV-tauglichen Kunststoff ausgeführt[18]. Dieser ist mit Gewindebohrungen versehen, mit denen die elektrische Kontaktierung der Stage für den Probenhalter realisiert wird, die zu Wartungszwecken leicht zu lösen ist (siehe Abschnitt 2.7.8).

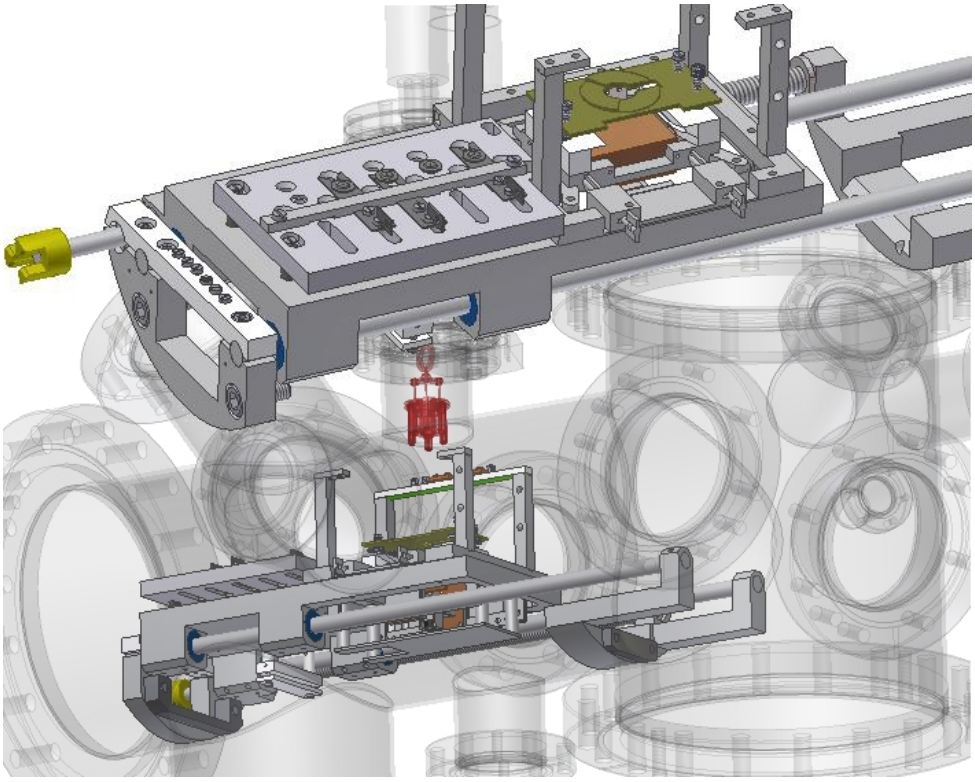

**Abbildung 2.30.:** Verschiebeeinheit des STM, Ansicht von unten im transparent dargestellten Rezipienten.

### Motorisierung

Der lange Verschiebeweg und die geringe Spindelsteigung machen die Bedienung der Verschiebeeinheit mühsam und zeitaufwändig. Abhilfe schafft in diesem Fall ein extern angeklemmter Gleichstrom-Motor, der zum Ausheizen der Kammer entfernt werden kann. Dies ist in Abbildung 2.35 links dargestellt. Die exzentrische Lagerung des Motors[19] ist nicht unbedingt erforderlich,

[18] Vorsicht bei Laserexperimenten! PEEK ist wie viele Kunststoffe gegen UV-Strahlung unbeständig.
[19] Der Motor eines alten Audio-Kassettendecks wurde verwendet, der Antriebsriemen kann z.B. ein O-Ring sein.

wenn man verschiedene Antriebsriemen auswählen kann, um zwischen suffizientem Reibungskraftschluss und Verformung durch zu hohe Spannung des Riemens auszutarieren.

### 2.7.5. Scannerkopf und dessen Grobannäherung

Der Scannerkopf (siehe Abb.2.31) steht auf drei Piezoröhrchen mit jeweils einer Saphirkugel als Fuß. Diese empfindlichen Röhrchen sind in die Grundplatte eingeklebt. Außen sind diese Röhrchen in vier gleichmäßigen Segmenten metallisch bedampft, innen durchgehend. Diese Metallschicht bildet jeweils eine Elektrode, die durch Anlegen einer Hochspannung über den Piezoeffekt das Röhrchen verbiegt. Ebenso segmentiert ist das zentrale Piezoröhrchen des Scannerkopfes, das etwas dicker und kürzer ist. Durch diese Anordnung der Elektroden bilden die Keramikröhrchen Aktoren für die x-, y- und z-Richtung im Nanometerbereich. Ein Magnet unten am Zentralpiezo trägt den Spitzenhalter. Grundsätzlich kann dieser Scannerkopf die Abtastbewegungen (x,y und Nachführung in z) sowohl mit den äußeren Beinchen als auch mit dem zentralen Piezo durchführen, üblich für Messungen ist allerdings die Verwendung des zentralen Piezos.
Um die Spitze oder Tip des STM soweit an die Probe anzunähern, dass ein Tunnelkontakt entsteht, reicht die Elongation der Piezoröhrchen nicht aus. Die Nadel muss im Bereich eines Millimeters *grob* angenähert werden. Dazu dient bei Rastertunnelmikroskopen nach dem Besocke-Beetle-Prinzip eine dreigeteilte runde Rampe, auf denen der Scannerkopf mit seinen drei Beinchen oben steht und sich durch Rotation herunterschrauben kann. Durch geschickte Ansteuerung der äußeren Elektroden der Scannerbeinchen wird eine Rotation des gesammten Scannerkopfes erreicht (slip-stick piezo actuator).
Die Annäherungsprozedur kann in der STM-Software eingestellt werden: Nach einer Anzahl von Annäherungsschritten mit einstellbarer Sägezahnspannung wird der Zentralpiezo maximal ausgelenkt und auf Tunnelkontakt geprüft; ist dieser nicht vorhanden so wird wiederum die Anzahl Annäherungsschritte ausgeführt, geprüft usw..
Die ursprüngliche Version, dass die dreigeteilte Rampe direkt auf dem Probenhalter montiert ist (siehe Abb.2.32), wurde aus verschiedenen Gründen aufgegeben. Erstens ist die Rampe als Bauteil, das in direktem Kontakt mit dem Kristall steht, zu massiv als dass dieser noch effizient geheizt werden könnte. Zweitens wäre der Kristall nur über Klemmbleche auf der Rampe fixiert und dies zerstört die Kristalloberfläche und steht bei anderen Messmethoden (TDS, IRRAS) im Weg. Drittens liegt der Kristall unter der Ebene der Rampe, was die Messung von IR-Spektren in streifender Reflexion unmöglich macht. Viertens ist dieser Aufbau schlicht zu groß für die Aufnahme im Kühlfinger.
Die dreigeteilte runde Rampe wurde also auf die Stage direkt montiert, der Probenhalter wird darunter geschoben. Auch diese Konstruktion birgt Nachteile: so muss erstens die Spitze durch die Rampe hindurch ragen, um den Kristall im Tunnelkontakt zu erreichen; das verringert durch den langen Hebel, den die lange Spitze bildet, die x-,y-Genauigkeit der Scanbewegung.
Soll zweitens ein Probenhalter mit deutlich größerem Kristall verwendet werden, so muss diese Rampenplatte angehoben werden, damit dieser darunter geschoben werden kann. Es sind dazu die Justagemuttern mit kleinen Nippeln versehen, damit diese mit dem Wobblestick verstellt werden können, ohne die Kammer zu belüften (vgl. Abschnitt 2.7.10). Dies ist allerdings recht

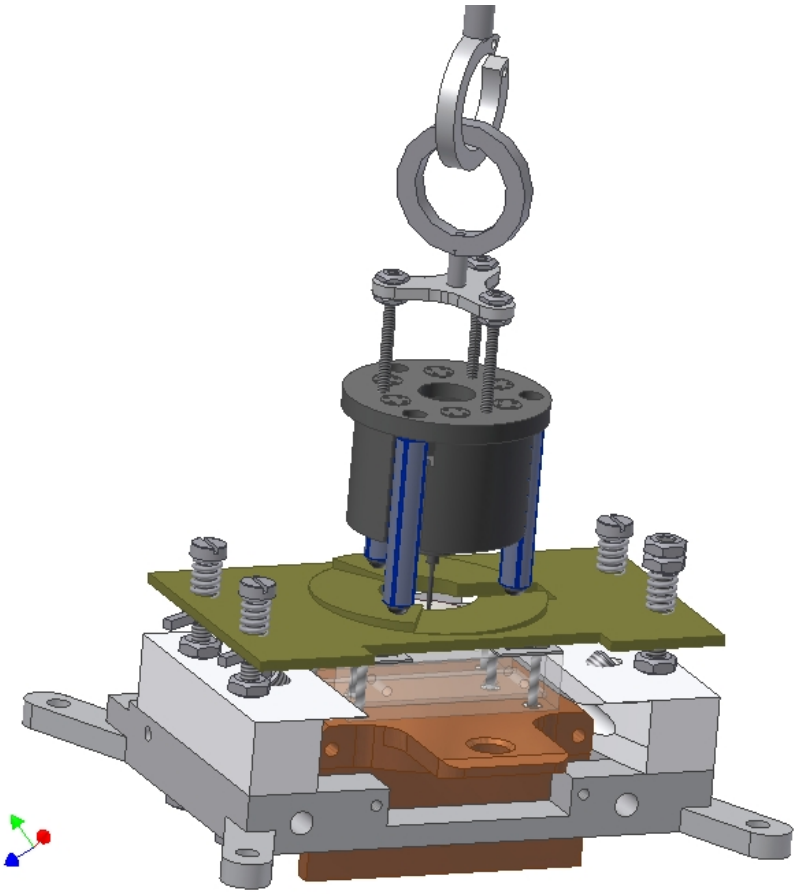

**Abbildung 2.31.:** Scannerkopf auf der Rampe der Stage zur Grobannäherung.

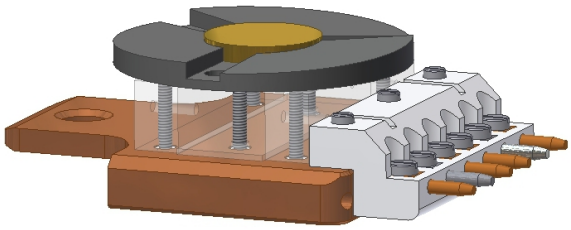

**Abbildung 2.32:** Probenhalter in ursprünglicher Version mit fester Rampe

mühselig zu bewerkstelligen und soll nur das noch wesentlich aufwändigere Öffnen und zwingend folgende Ausheizen der Kammer verhindern.

### 2.7.6. Mechanische Entkopplung des Scannerkopfes

Der Scannerkopf muss zunächst auf der dreiteiligen Rampe abgesetzt werden, dies erfordert mechanischen Kontakt zu der Kammer. Ein drehbarer Haken an einem Z-Shift greift in die große Öse oben am Scannerkopf und kann diesen so anheben und auch drehen. Senkt man nach dem Absetzen auf der Rampe den Haken weiter ab, so ist der Sanner mechanisch von dem Rest der Kammer entkoppelt, bis auf die Haarkabel für die elektrische Ansteuerung. Diese Kabel sind spiralförmig vom Scanner nach oben geführt, sodass deren (geringe) Steifigkeit die Scannerbewegung möglichst wenig behindert. Der Scannerkopf steht so ungehindert auf der Stage.

### 2.7.7. Spitzenwechselmagazin

Als Abtastnadel, STM-Spitze oder Tip dient bei Rastertunnelmikroskopen häufig ein Platin-Iridium-Draht. Dieser Draht wird entweder durch spezielle Verfahren zu einer sehr dünnen Spitze geätzt oder durch elektrolytische Abscheidung und gleichzeitiger langsamer Bewegung aus dem Elektrolytbad heraus geschaffen, oder es wird der Draht mit einem Seitenschneider und einer gleichzeitigen Zugbewegung abgerissen, sodass sich das Metall zu einer Spitze auszieht. Um einer idealerweise einatomigen Spitze näher zu kommen, wird dann über die STM-Steuerungssoftware ein elektrisches Wechselfeld an die Spitze angelegt, das sogenannte Tip-forming. Diese und auch kommerziell erhältliche Spitzen sind äußerst empfindlich und vertragen keinerlei mechanischen Kontakt. Diese Drähte werden in ein Drehteil aus (magnetischem) Edelstahl geklemmt, dem Spitzenhalter.
Das schnelle Unbrauchbarwerden solch einer Spitze erfordert es, dass sie ausgetauscht werden müssen; das Arbeiten im UHV wiederum erfordert langwierige Ausheizprozeduren oder besserenfalls Ein- und Ausschleuse-Vorgänge. Das somit gebotene Vorhalten mehrerer Spitzen wird durch ein Spitzenwechselmagazin realisiert, das linear zum Verschiebemechanismus auf der Verschiebeeinheit angeordnet ist. Fünf fertige Spitzen liegen hier lose in einer Vertiefung, arettiert mit einer Gabel, die mit dem Wobblestick zurückgezogen werden kann. Ist eine STM-Spitze verbraucht, wird der Scannerkopf angehoben, die Verschiebeeinheit betätigt und auf die Position eines freien Spitzenhalterplatzes gefahren. Der Scannerkopf wird in die Aufnahmebohrungen für die Beinchen abgesenkt, dadurch liegt der Spitzenhalter genau in der Vertiefung. Die Gabel arettiert diesen Spitzenhalter, und durch Anheben des Kopfes überwindet man die magnetische Haftung der Spitze am Zentralpiezo. Durch Verfahren der Verschiebeeinheit, Absenken des

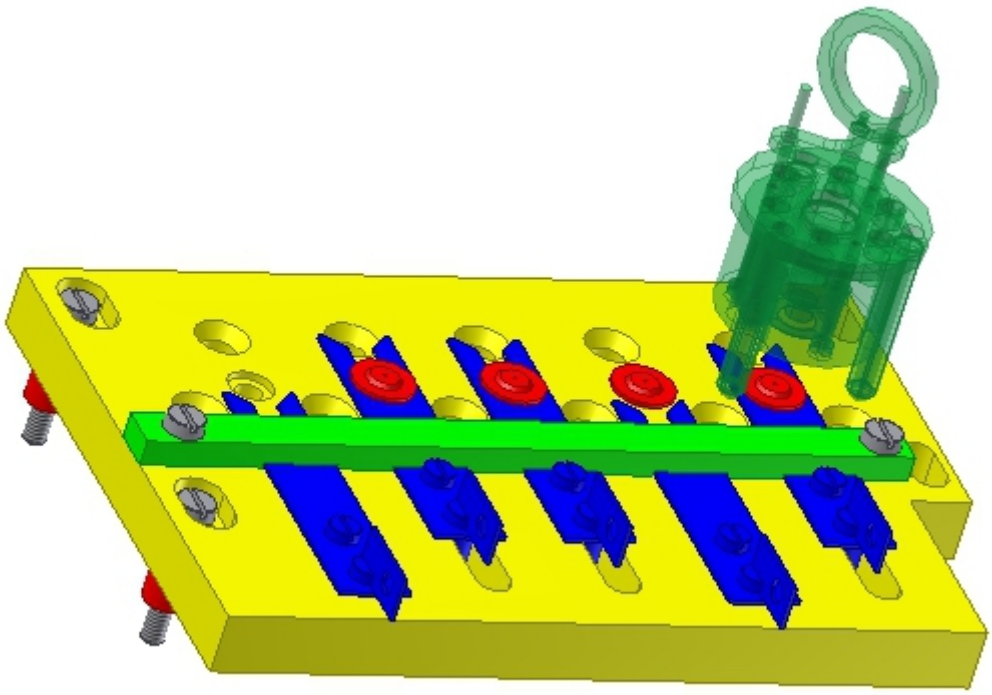

**Abbildung 2.33.:** Spitzenwechselmagazin mit Scannerkopf

Scanners und Lösen der entsprechenden Gabel wird eine frische Spitze am Scannerkopf befestigt. Um neue Spitzen in das STM einzuschleusen, steht ein besonderer Probenhalter zur Verfügung, der vier Spitzenhalter aufnehmen kann (Abb.2.34). Mit diesem können bei Bedarf neu gefertigte Spitzen ein- und alte aus dem Wechselmagazin ausgeschleust werden.

### 2.7.8. Elektrische Kontaktierung

Eine 2-fache 25-polige Sub-D-Stecker Stromdurchführung aus dem Standardprogramm der Firma Allectra[20] auf einem DN63CF-Flansch wurde benutzt, um einerseits den Scannerkopf anzuschließen und mit dem freien Sub-D-Steckerplatz andererseits wurde die elektrische Verbindung des Probenhalters realisiert. Dazu wurden für jeden der beiden Filamentkontakte jeweils fünf Pins des Sub-D-Steckers parallel angeschlossen, um für die hohen Heizströme von bis zu 4 A haltbar zu sein; ein einzelner Pin ist mit 1 A belastbar. Auf zwei gesonderte Pins in der Ausführung mit Thermoelementmaterial für das „Typ K“-Thermoelement wurde aus Kostengründen verzichtet; die Mehrkosten solch einer Sonderanfertigung sind in keiner Weise gerechtfertigt, da eine möglicherweise auftretende Thermospannung an dieser Stelle durch sehr geringe Temperaturgradienten weit unter der Toleranz des gesamten Temperaturmesssystems läge.

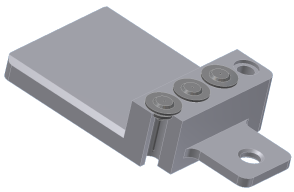

**Abbildung 2.34.:** Spitzenwechselprobenhalter

Während der Scannerkopf auf seiner Position lediglich auf und ab bewegt wird (und rotiert) und die Verkabelung fest ist, so müssen die Kabel zur Probenkontaktierung so lang bemessen

[20] www.allectra.com

sein, dass sie den gesamten Weg der Verschiebeeinheit durchlaufen können. Von der Sub-D-Durchführung führen herkömmliche UHV-Kabel zunächst an die flanschseitige Führungsstangenaufnahme und werden dort über eine Schraubverbindung geklemmt. Ebenfalls herkömmliche UHV-Kabel führen nun in einer Schlaufe zum Verschiebeschlitten und sind dort wiederum fixiert. Die Schlaufe ragt in den Flansch der Ionengetterpumpe hinein und bildet die Längenreserve, um den Schlitten verschieben zu können. Eine weitere Schraubverbindung an einer Traverse der Stageaufhängung löst nun die relativ steifen Kabel ab, zur endgültigen Kontaktierung der Stage werden Büschel von Haarkabeln verwendet, um die mechanische Kopplung gering zu halten und so Schwingunen, die auf das Messsystem einwirken können, gering zu halten.

### 2.7.9. Deckelflansch mit Kühlung

Die Kühlung der Probe ist nicht besonders effizient möglich, da lange Wege der Wärmeleitung notwendig sind. Um aber wenigstens leicht reduzierte Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur zu ermöglichen, wurde doch nicht darauf verzichtet.

Der DN150-Deckel des STM-Rezipienten (Abb.2.35) beinhaltet ein Sichtfenster, Drehdurchführung und einen Rohransatz, in den flüssiger Stickstoff eingefüllt werden kann. Ein kommerziell erhältlicher Standardblindflansch wurde bearbeitet: für Drehdurchführung und Sichtfenster sind in Ausfräsungen (DN16 und DN40) CF-Flansche eingeschweißt worden. Die Drehdurchführung trägt das Gegenstück der Klauenkupplung, die die Tr8-Spindel antreibt. Für die Kühlung sind zwei konzentrische Rohre eigesetzt, sodass die gegen Atmosphäre abschließende Verbindung außerhalb des Rezipienten liegt. Das hat den Vorteil, dass nicht das massive Bauteil des Blindflansches sofort die gesamte Kälte des flüssigen Stickstoffes abführen kann. Aufgrund guter Erfahrungen mit dieser Art Verbindung ist UHV-seitig ein Kupferblock an das stickstofführende Rohr mit Silberlot angelötet. Der massive Kupferblock dient als Kältereservoir, daran angeklemmt ist ein breites Kupfergeflechtkabel[21]. Diese Kälteleitung liegt parallel zur elektrischen Kontaktierung in einer Schlaufe und endet als Geflecht an einer Klemmtraverse unter der Spitzenwechselplatte. Danach ist das Kabel entflochten (und ausgedünnt) und ist als lockeres Büschel an die Kupferplatte der Stage geklemmt, ebenfalls um mechanische Schwingungen zu reduzieren.

Vorteilhaft ist es, die Klemmkontakte der Kupferleitung elektrolytisch zu vergolden, da so die Wärmeleitung einer Klemmverbindung verbessert werden kann. Wärmeleitpaste würde zwar einen noch wesentlich besseren Kontakt herstellen, kann allerdings nicht im UHV verwendet werden! Zum Vergolden von Kupfer wird die Oberfläche zunächst poliert, dann (ebenfalls elektrolytisch) eine Nickelschicht aufgetragen und diese abschließend vergoldet[22]. Eine lang ausgeführte Klemmplatte am Kupferblock sichert zu, dass das Cu-Geflechtkabel durch die Führungsstangenaufnahme hindurchragt und diese nicht berührt.

[21] Ein Massekabel aus der Automobilindustrie wird dazu verwendet und zuvor gründlich durch Aceton- und Methanolbäder und Ultraschall gereinigt.

[22] Anmerkung: Beim Vergoldungsschritt sollte das Bauteil etwas tiefer eingetaucht werden, damit die Nickelschicht vollständig mit Gold überdeckt ist. Obwohl Nickel grundsätzlich ein UHV-taugliches Metall darstellt, kann nie sichergestellt werden, dass nicht Rückstände aus der Elektrolytlösung oder anderes auf der Oberfläche haften.

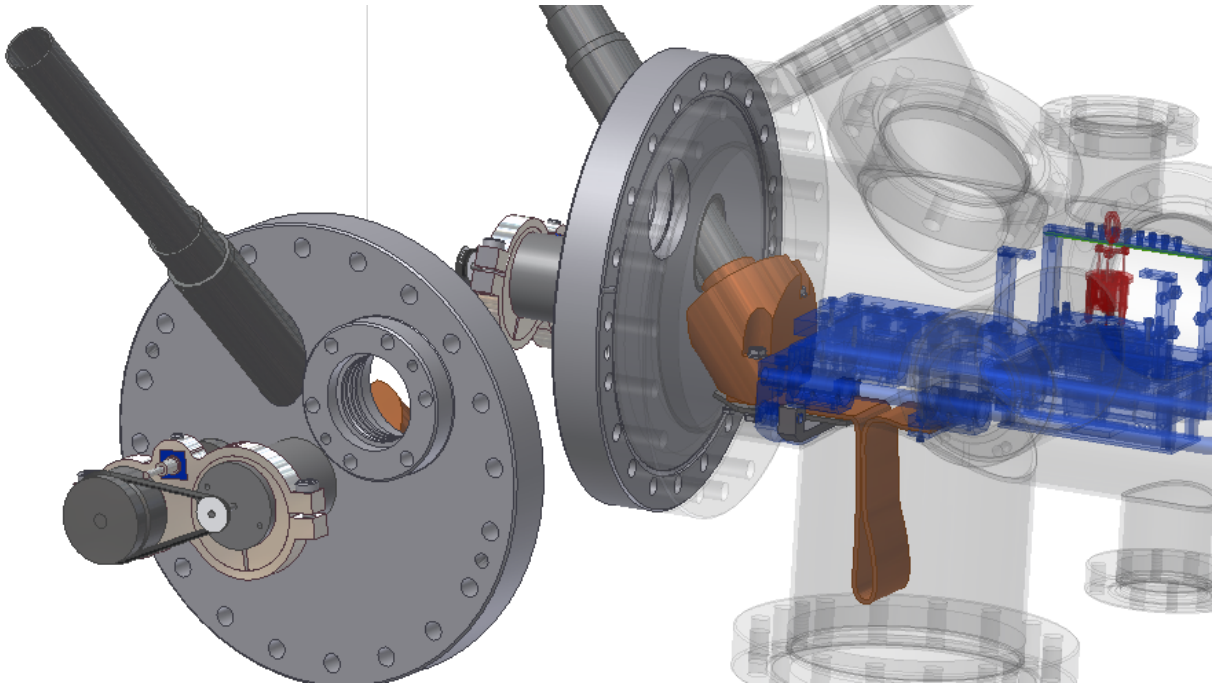

**Abbildung 2.35.:** Deckelflansch des STM-Rezipienten mit Kühlung und Spindelmotorisierung; Peripherie transparent dargestellt.

### 2.7.10. Laserspiegel

Um für Laserexperimente zwischen den STM-Messungen gerüstet zu sein, soll es möglich sein, Laserstrahlen auf den Kristall in der STM-Messposition zu leiten. Dies erfordert neben einem Lasereintrittsfenster und freiem Weg zur Probe einen justierbaren Spiegel innerhalb der Kammer. Grundsätzlich sollte dieser Spiegel während einer Wartungs- oder Aufbauphase bei belüfteter Kammer justiert werden; die Konstruktion ist jedoch darauf ausgelegt, auch im evakuierten Zustand eine Nachjustage zu ermöglichen.

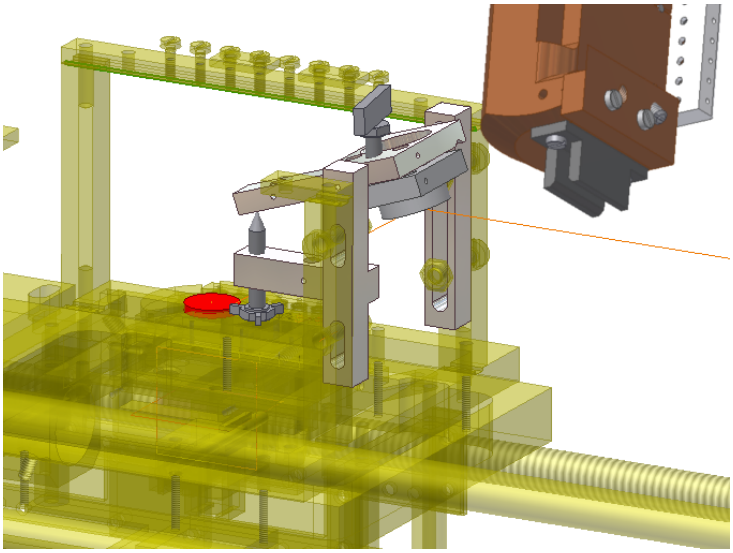

**Abbildung 2.36.:** Laserspiegel am STM, Optische Achse des Lasers orange dargestellt, Probe rot, Peripherie transparent; oben rechts: Werkzeug am REMPI-Kühlfinger zur Nachjustage des Spiegels.

Zur Nachjustage ist die Schraube zur Verstellung in x-Richtung mit Nippeln versehen, die durch

den Wobblestick bewegt werden können. Die Stellschraube zur y-Manipulation trägt einen Balken, der auch entweder mit dem Wobblestick, oder aber auch mit der Unterseite des Kühlfingers für den REMPI-Aufbau bedient werden kann (siehe oben rechts in Abb. 2.36).

## 2.8. REMPI

Eine Messmethode, die Aussagen über die Quantenzustände desorbierender Moleküle treffen kann, ist die Resonant verstärkte Mehrphotonen-Ionisation (REMPI[23]). Da von anderer Stelle die dazu nötige Hardware[8] (UHV-Manipulator, Pumplaser, Farbstofflaser, Detektoraufbau, Messgeräte und HV-Netzteile) vorhanden war, sollte die Kammer auch für diese Messmethode vorbereitet sein. Die großen (DN150-CF) Flansche des STM-Rezipienten nehmen dazu den weiteren Manipulator und einen weiteren Kammerteil auf. Weil der Detektoraufbau aus einer alten Kammer fertig aufgebaut war, inclusive Phosphorschirm zur zweidimensionalen Analyse desorbierender Moleküle, und an dieser Kammer ein Achsversatz von etwa 50 mm bestand, musste dieser vom neu zu fertigenden Rezipiententeil ausgeglichen werden; dies erklärt die ungewöhnliche abgewinkelte Form. Auf Detektionshöhe sind vier DN40-CF-Flanschstutzen vorgesehen für den jeweiligen Ein- und Austritt von Desorptions- und Detektionslaser (vgl. Abb. 3.5 aus [14]). Weitere Flansche sind für Druckmessung, Gaseinlass und Sichtfenster vorgesehen und ein DN63-CF, um optional anstatt des REMPI-Aufbaus ein weiteres Quadrupol-Massenspektrometer anbauen zu können.
Das letztgenannte Detail erlaubt es auch, eine Turbomolekularpumpe dort zu betreiben, die eine separate UHV-Kammer und damit einen separaten REMPI-Messplatz ermöglicht. Diese Anordnung ist gezeigt in Abb.2.38.

[23] Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation

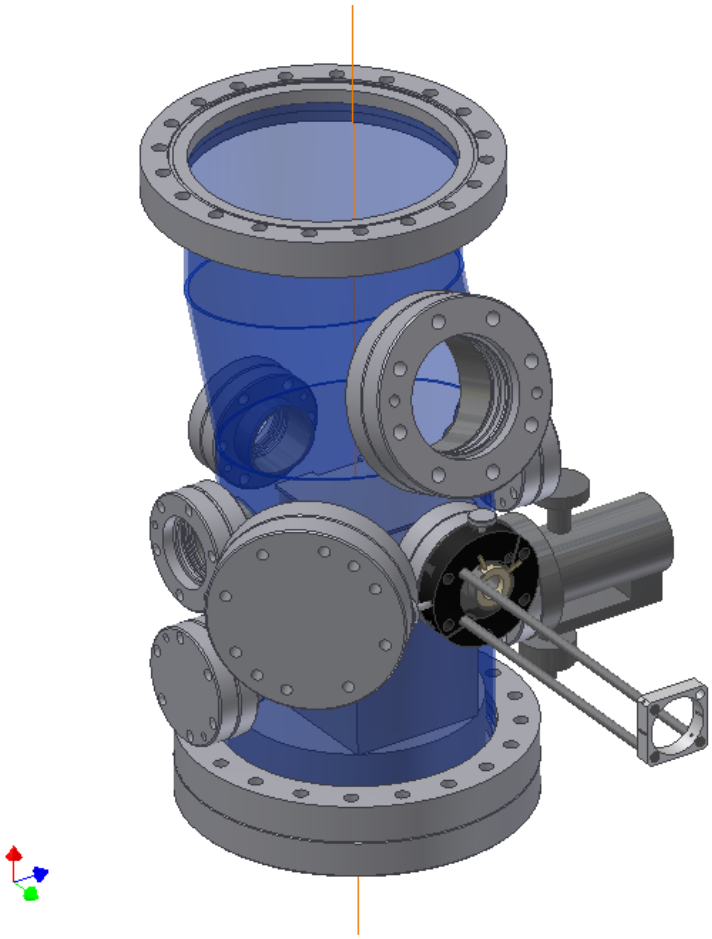

**Abbildung 2.37.:** REMPI-Rezipient mit angebautem Laserjustierer gemäß Abschnitt 2.9, Rezipiententeile transparent dargestellt.

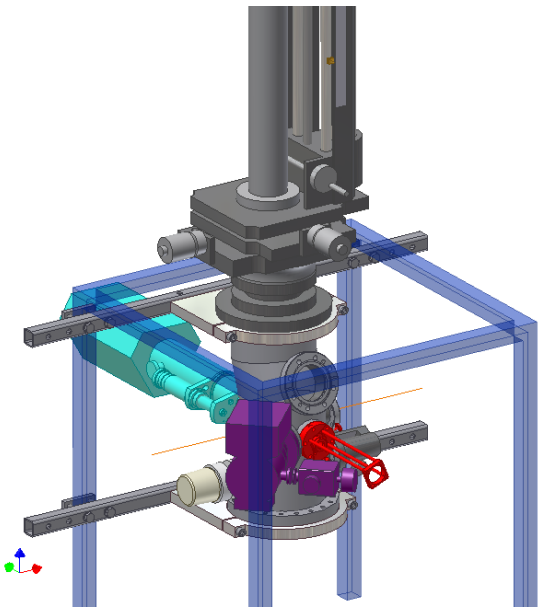

**Abbildung 2.38:** Provisorischer Aufbau, um REMPI an einer separaten Kammer durchzuführen. Darstellung: Laserjustierer für Desorptinslaser (vgl.A.2) in rot, Turbopumpe in lila, Massenspektrometer in cyan, optische Achse Nachweislaser in orange, Gaseinlass in blau

## 2.9. Laserjustierer

Für Versuche mit Lasern, die innerhalb der Kammer auf die Probe treffen sollen, muss der Strahl genau positioniert sein. Die Probe kann (in Einschränkungen, siehe Seite 70) mit dem Manipulator genau auf einen Punkt gefahren werden, die Laseranlagen müssen z.T. im Labor neu aufgestellt oder der Strahl aus einem angrenzenden Raum gekapselt ausgeschleust werden; in jedem Fall ist eine tägliche Neupositionierung eines jeden Strahles erforderlich.

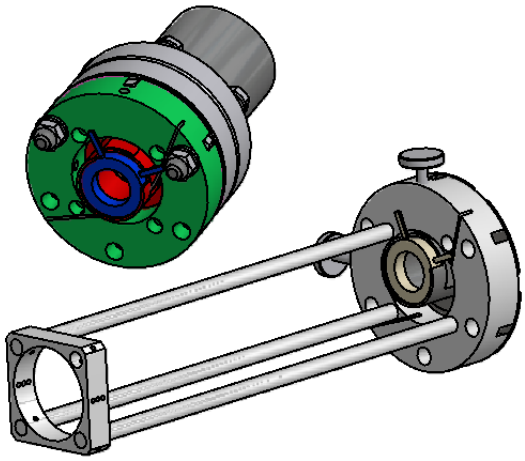

**Abbildung 2.39:** Laserjustierer, oben links schematisch dargestellt; angebaut siehe Abb.2.38

Ein Laserpositionierer wurde konstruiert[24], der auf einem kommerziellen Optik-Standard[25] basiert, sodass weitere optische Elemente (Linsen etc.) nicht mit neu zu konstruierenden Halterungen angebaut werden müssen. Dieser Positionierer kann direkt außen an die Sicht- bzw. Laserfenster (DN40 CF) geschraubt werden. Eine Irisblende direkt am Fenster lässt sich parallel zur Fensterebene in x- und y-Richtung einstellen und eine weitere – etwa 140 mm davor – definiert so eindeutig den eintretenden Laserstrahl.

## 2.10. Abschließende Bemerkungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hätten grundsätzlich auch lediglich mit der Hauptkammer und dem alten, stationären Probenhalter gewonnen werden können, der verbesserte Verdampfer (Abb.2.3) war als einziges zwingend notwendig, um die Proben zu präparieren. Ohne Schleuse und Parkstation wäre es allerdings nicht möglich gewesen, die Ergebnisse aus [15] in vertretbarer Zeit zu erhalten. Es steht nach wie vor noch aus, das Rastertunnelmikroskop mit Übersicht, technischem und physikalischem Verständnis und Geduld in Betrieb zu nehmen. STM-Aufnahmen von Nanopartikeln konnten bis heute nicht an dieser Kammer gemacht werden. Dass aber prinzipiell der Einsatz möglich ist, zeigt eine Beispiel-Aufnahme (Abb. 2.40), die eindeutig Strukturen zeigt, die nicht auf Artefakte wie mechanische oder elektrisch eingekoppelte Schwingungen zurückzuführen sind. Zu beachten ist, dass zunächst mit bekannten Strukturen (wie z.B. HOPG oder einer Si(111)7x7-Rekonstruktion) das Rastertunnelmikroskop zu kalibrieren ist: es werden probeweise Aufnahmen gemacht, bis eine bekannte Struktur erkennbar ist, und anhand dieser werden die Piezokonstanten in der Software des STM so angepasst, dass die Skalierung

[24] siehe dazu auch Anhang A.2
[25] Mikrobank von Fa. LINOS: □30 x ⌀6 für (üblicherweise) 1-Zoll-Optiken

der STM-Aufnahme zu den bekannten Dimensionen der Struktur passt.

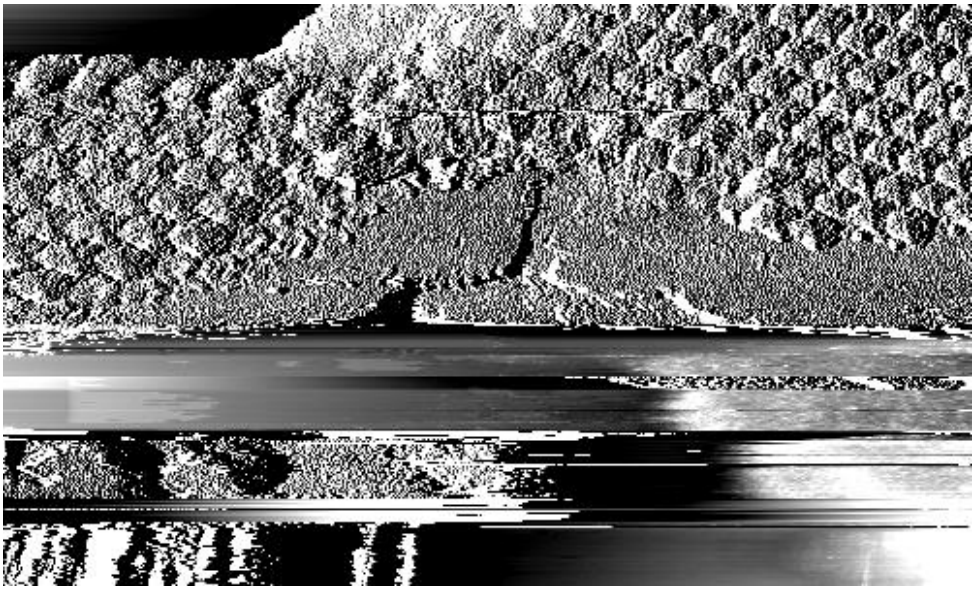

**Abbildung 2.40.:** Ausschnitt einer STM-Aufnahme von Graphit mit dem hier beschriebenen Aufbau, Ausschnitt etwa 400 x 200 nm, jedoch mit unkalibrierten Piezokonstanten.

# 3. Messmethoden

## 3.1. FT-IRAS

IRAS ist die Abkürzung für die Messmethode der Infrarot Reflektions-Absorptions-Spektroskopie[1]; FT bedeutet Fourier Transformation, ein mathematisches Verfahren zur Berechnung einer komplex aufgebauten Welle. Da die Anwendung der FT nur durch den hohen Rechaufwand begrenzt wurde, sonst aber eine bessere Auflösung und ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis liefert, arbeiten alle üblichen neuen IR-Spektrometer – dank rechenstarker Computer und neuartiger Algorithmen – mit Fourier-Analyse.
Im Gegensatz zur herkömmlichen Transmissions-Absorptions-Spektroskopie wird hier die Strahlung zwar auch absorbiert, jedoch in streifender Reflektion auf der Probenoberfläche. Mit der dünnen Oxidschicht auf dem NiAl-Kristall hat dieser eine ausreichende Reflektion, im Gegensatz zu oxidischen Einkristallen.
Untersucht wird hier die Streckschwingung von Stickstoffmonoxid, die sich abhängig von der Stickstoff–Substrat-Bindung ändert: eine stärkere Substrat–Stickstoff-Bindung erniedrigt die N–O-Bindungsstärke aufgrund von Elektronendichteverschiebungen aus den N–O-Molekülorbitalen in die $\pi$-Rückbindung vom Stickstoff zum (Pt-)Substrat. Je nach elektronischer Umgebung des Adsorptionsplatzes ist diese Rückbindung stärker oder schwächer. Aus der Erniedrigung der N–O-Bindungsenergie folgt eine Verlängerung des Atomabstandes und eine Erhöhung der resonanten Vibrationswellenlänge $\lambda$ (gleichbedeutend mit einer Erniedrigung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ mit $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$, die die gängige Größe im Infraroten ist). In gewissen Grenzen kann über die Absorption bei einer bestimmten Wellenzahl im Spektrum der Adsorptionsplatz zugeordnet werden[2], über die Breite der Absorptionsbande die Verteilung der elektronischen Umgebung des Platzes. Allerdings werden Bild-Dipole im Substrat induziert[3], und über Dipol-Dipol-Kopplungen auch mit Nachbarmolekülen wird – teilweise erheblich – die spektrale Lage verschoben und auch die Halbwertsbreite der einzelne Bande verschmälert. Direkte Rückschlüsse von Signalbreite, -lage und/oder -intensität auf die Bindungsstärke, Adsorbatplatzverteilung und/oder Adsorbatbedeckung können nicht gezogen werden; solche Schlüsse sind lediglich als Hinweise zu werten und durch weitere Indizien oder natürlich theoretische Berechnungen zu verifizieren. Generell gilt jedoch als Faustregel: je niedriger die Frequenz desto stärker die NO–Substrat-Bindung und je breiter das IR-Signal desto heterogener die elektronische Struktur der Umgebung des Adsorbatplatzes.
Die Messungen werden durchgeführt mit einem handelsüblichen FT-IR-Spektrometer (Bruker IFS 66). Der Strahlengang wurde so verändert, dass statt Transmissionsmessungen nun auch Messungen durch streifende Reflektion durchgeführt werden können. Der Strahl infraroten Lich-

[1] Auch IRRAS oder RAIRS: reflection-absorption-infrared-spectroscopy
[2] Zuordnung siehe Abb. 5.6
[3] Die Bild-Dipole ergeben sich aus den freien Elektronen in den metallischen Nanopartikeln.

tes trifft in einem Winkel von 6–7° zur Oberflächenparallelen die Probe. Die IR-Strahlung gelangt auf die im UHV befindliche Probe durch spezielle Kalziumfluorid-($CaF_2$)-Fenster, die für infrarotes Licht durchlässig sind. Diese sind auf einem T-Stück montiert; der T-Balken ist im entsprechenden Winkel konstruiert, ein weiteres Fenster am Ende des senkrechten T-Striches lässt die Laserstrahlung senkrecht auf die Probe treffen. Das T-Stück ragt in den Detektionsraum des Spektrometers herein, das unter die UHV-Kammer geschoben wird (Abb.2.2). Dieser wird zusätzlich lichtundurchlässig abgedichtet und mit getrockneter Luft gespült. Das verhindert zum einen Streulichtsignale des Tageslichts und soll Hintergrundsignale durch IR-Absorption von Wasserdampf reduzieren. Ein positiver Nebeneffekt ist die trockene Atmosphäre für die leckanfälligen und hygroskopischen KBr-Fenster.
Detektierbar sind grundsätzlich nur Adsorbate, deren Dipolmoment mindestens einen anteiligen Vektor senkrecht zur polarisierten IR-Strahlung steht. Desweiteren sind verbotene Übergänge nicht mit IR-Spektroskopie zu erfassen; (HR)EELS kann hier die Analyselücke schließen, ist aber deutlich aufwendiger, zeit- und peripherieintensiver.

## 3.2. TDS

Die *Thermische Desorptionsspektroskopie* (TDS[4]) nutzt die Temperaturabhängigkeit des *Bedeckungsgrades* $\theta$ einer Probe. Mit zunehmender Probentemperatur T wird die Adsorbat-Substrat Bindung bis zur Desorption thermisch angeregt. Die desorbierenden Teilchen werden meist mit einem Massenspektrometer nachgewiesen, aber auch andere Detektionsmethoden wie laserinduzierte Fluoreszenzsignale oder andere schnelle Spektroskopieverfahren sind denkbar und in Gebrauch[16]. Mit TDS lassen sich Aussagen über die Aktivierungsenergie (Desorptionsenergie $E_{Des}$) und die Kinetik der Desorption treffen.

### 3.2.1. TDS-Anordnung

Seitlich an der Probe befindet sich ein Typ K Thermoelement (NiCr-Ni), das die Thermospannung $U_T$ an der Probe im Vergleich zu der von Eiswasser als Referenz misst. Diese Eiswasser-Referenz wird im Temperatur-Controller der Firma BestTec wie fast immer bei kommerziellen Thermoelement-Anzeigen wie z.B. auch einem einfachen Multimeterdurch eine interne und stabile Spannungsquelle realisiert. Die Thermospannung (hier ca. -9 bis +40 mV) wird intern im Controller umtransformiert und über den Ausgang des Temperatur-Controllers *current temperature* an den Analogeingang des Quadrupolmassenspektrometers als lineares Signal von ±10 V übergeben. Ein einfacher 1:1-Spannungsteiler im SubD-Stecker des Kabels zwischen BesTec und QMS ergibt die am Analogeingang geforderten ±5 V Eingangssignalspannung.
Die Probe wird mit einem $N_2$(l)-Kryostaten auf bis zu 80 K gekühlt. Zur Übertragung der Wärme der Probe an die vergoldeten Kupferbauteile mit $N_2$(l)-Temperatur (77 K) werden zwei Saphirblöcke benutzt, die bei tiefen Temperaturen eine bessere Wärmeleitfähigkeit haben, als bei hohen[5]. Die Temperierung der Probe erfolgt über ein Wolfram-Filament, das sich mit einem geringen Abstand elektrisch isoliert hinter der Probe befindet und über Strahlungswärme die Probe aufheizt (siehe Abb.2.15 links).

[4] auch TPD, engl.: Temperature Programmed Desorption
[5] Man spricht daher von „guter Kälteleitfähigkeit“ des Saphirs

Im Verlauf einer TDS-Messung wird die Probe mit einer linearen Heizrate $\beta = \mathrm{dT/dt}$ mit $\mathrm{T} = \mathrm{T_0} + \beta\mathrm{t}$ erwärmt. Diese Heizrate (hier $\beta = 1$ K/s) wird vom PID-Regler der Firma Eurotherm der Heizsteuerung vorgegeben. Ein PID-Regler (Parametrisch-Integraler-Differentieller Regler) gleicht die aktuelle Thermospannung mit deren Sollwert ab und reguliert entsprechend die am Filament anliegende Heizspannung. Zu beachten ist, dass hier nicht nur eine lineare Thermospannungsrampe erzielt wird, sondern eine lineare Temperaturrampe, da von der Heizsteuerung die Thermospannungs-Temperatur-Konversion realisiert wird.

Die desorbierenden Teilchen werden von einem Quadrupolmassenspektrometer (Pfeiffer Prisma QMS 200) detektiert. Ein spitz zulaufendes Rohr ("der Schnorchel"bzw. "Feulner-Cup"[6]) mit einer Öffnung, die der Probengröße entspricht, deckt den Ionisations- und Detektionsraum ab; diese Öffnung wird mit einer Linearverschiebung (Z-Shift) unmittelbar vor den Kristall gefahren, sodass im Idealfall nur die von der Probe desorbierenden Teilchen nachgewiesen werden. Das QMS befindet sich an der Hauptkammer und wird differentiell über einen Wellschlauch gepumpt. Dies stellt sicher, dass erstens das Messsignal am Channeltron des QMS nicht durch den steigenden Gesamtdruck in der Kammer und insbesondere im Detektionsraum des QMS verfälscht wird, und dass zweitens die desorbierenden Teilchen aufgrund der Druckdifferenz eine Vorzugsrichtung in das Detektionsvolumen bekommen.

An einem Filament werden die Teilchen ionisiert und durch eine Quadrupolanordnung (vier parallele Metallstäbe) hindurch auf den Channeltrondetektor beschleunigt. Am Quadrupol liegt eine Gleichspannung U an, die mit einer hochfrequenten Wechselspannung $V \cdot \cos(\omega t)$ überlagert ist. Ein Ionenstrahl im Inneren des Stabsystems wird durch das Hochfrequenzfeld zu Schwingungen angeregt, die massenabhängig sind. Nur für Ionen einer bestimmten Masse bleibt die Schwingungsamplitude so klein, dass sie das System passieren und zum Detektor gelangen können. Andere Ionen treffen auf die Stäbe und werden entladen. Durch Variation der Gleich- und Wechselspannung können im MID-Modus (Multiple Ion Detektion) einzelne Massen selektiv durchgelassen und detektiert werden[17].

Zusätzlich zu den Massen wird in jedem Datenabfrageintervall am Analogeingang des Prisma-QMS die Temperatur ausgelesen.

Eine andere Ionisationsmethode als *EI*, die Elektronische Ionisation mittels eines elektronenemittierenden Glühfilamentes, wäre wünschenswert, da das NO am heißen Filament sich auch zum Teil zersetzt (NO-Zerfall bei T > 430°C[18]). Auf diese Problematik wird zum Teil näher eingegangen im Abschnitt 6.1.2 dieser Arbeit oder Kapitel 7.2.2.2 in [8].

### 3.2.2. Theorie

Teilchen aus der Gasphase können an Oberflächen unterschiedlich adsorbieren. Unterschieden wird nach Physisorption und Chemisorption. Der Bezeichnung nach gehen chemiesorbierte Teilchen eine "echte"chemische Bindung ein, also halten sich die Elektronen von Substrat und Adsorbat in gemeinsamen Orbitalen auf. Die Elektronenverteilung innerhalb des adsorbierten Moleküls

[6] Benennung nach dem häufig zitierten Oberflächenwissenschaftler Dr.P.Feulner

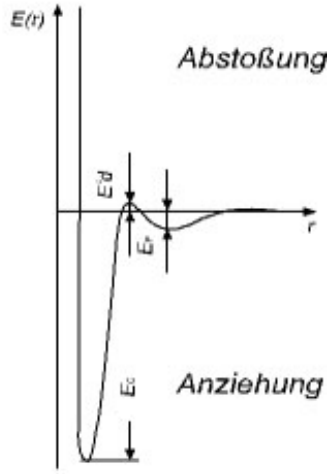


**Abbildung 3.1.:** Energiediagramm zur Chemi- und Physisorption[19]

ändert sich deutlich[7], nicht selten kommt es auch zur Dissoziaton des Adsorbats[8].
Bei physisorbierten Teilchen ist die Translation durch van-der-Waals-Kräfte eingeschränkt. Die Elektronenverteilung ändert sich weit weniger drastisch als im Chemisorbat, da die Bindung nur über fluktuierende Dipolmomente aufrechterhalten wird. Edelgase und Multilagen sind typischerweise physisorbiert.
Unterschieden werden die Spezies durch die Adsorptionswärmen ($E_C \approx 5$ eV bzw. $E_P \approx 0,3$ eV).
Zu der betrachteten Desorptionsreaktion $NO_{ads} \xrightarrow{k} NO_{(g)}$ gehört das Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d\theta}{dt} = k \cdot \theta^n \tag{3.1}$$

n ist die Reaktionsordnung, $\theta$ bezeichnet den Belegungs- oder Bedeckungsgrad der Probe und ist definiert als der Quotient aus der Anzahl adsorbierter Teilchen und der Anzahl Moleküle in einer dicht gepackten monomolekularen Schicht: $\theta = N/N_{mono}$[9]. Die Geschwindigkeitskonstante k ist nach der Arrheniusgleichung temperaturabhängig:

$$k = \nu_n \cdot \exp\left(\frac{-E_{Des}}{RT}\right) \tag{3.2}$$

Durch Einsetzen von (Gl.3.1) in (Gl.3.2) erhält man die Polanyi-Wigner-Gleichung:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \cdot \theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_{Des}}{RT}\right) \tag{3.3}$$

Die Reaktionsordnung n ist abhängig vom Reaktionsweg. Ist der Desorption eine Rekombination der eventuell dissoziierten Desorbate vorgelagert, so ist (bei "einfachem"Reaktionsweg) das Geschwindigkeitsgesetz der Desorption quadratisch von der Bedeckung abhängig (n=2).[10] Ist die betrachtete Desorption eine Elementarreaktion so ist die Abhängigkeit von $\theta$ linear (n=1).

[7] z.B. CO an Pd: durch Bindung an das Pd wird die Elektronendichte aus der C-O-Bindung erniedrigt, die Bindung "gelockert"oder "verlängert", was eine Änderung der Streckschwingung von 2143 $cm^{-1}$ ($CO_{(g)}$) zu beispielsweise 1830 $cm^{-1}$ ($CO_{ads}$ dreifach verbrückt) an Pd(111)[20] nach sich zieht

[8] z.B. $H_2^{(g)} \longrightarrow 2H^{(ads)}$ an Übergangsmetallen[21].

[9] N bezeichnet nicht die Anzahl sondern die Bedeckung der Probe in Teilchen pro $cm^2$, die Normierung auf die Probenfläche A kürzt sich in diesem Fall heraus

[10] Man sollte dann streng genommen statt von der Desorptionsenergie $E_{Des}$ (Gl.3.2) von der Reaktionsenergie sprechen.

Im Fall einer Multilagendesorption ($\theta > 1$) ist -d$\theta$/dt = k, also n=0. Diese Tatsache kann für eine Kalibrierung der Temperaturerfassung ausgenutzt werden, indem z.B. Edelgase wie Xenon oder auch Kohlenwasserstoffe in Multilagen auf der Probe adsorbiert werden und ein TD-Spektrum davon aufgenommen wird. Über deren bekannte Sublimationsenergie, die im Fall einer Multilagendesorption der Desorptionsenergie gleichgesetzt ist, kann die Richtigkeit der Temperaturerfassung aus der errechneten Desorptionsenergie verifiziert werden. Siehe dazu Kapitel 2.3.4 in [8], ausführlicher [22]. Versuche mit Xenon-Multilagen erfordern eine sehr tiefe Temperatur von deutlich unter 80 K, die mit dem hier verwendeten mobilen Probenhalter auch mit Gasphasenabsaugung des $N_2$(l) im Kryostaten nicht erreicht werden kann.
Aufgezeichnet wird bei der Messung der am Channeltron ausgelöste Ionenstrom $I_X$, der eine Funktion des jeweiligen Partialdruckes $p_X$ des Desorbates X ist. Diese Funktion ist abhängig von den Gegebenheiten des QMS. Interessant ist jedoch die Desorptionsrate d$\theta$/dt bei der aktuellen Temperatur $T_g$.[11] Die Desorptionsrate steht über folgende Formel mit dem Druckanstieg P (im Vergleich zum Hintergrund) in Verbindung[23]:

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\frac{V}{Ak_BT_g}\right) \cdot \left(\frac{dP}{dt}\left(\frac{S_{eff}}{V}\right) \cdot P\right) \tag{3.4}$$

V bezeichnet das Rezipientenvolumen, $S_{eff}$ das effektive Saugvermögen (d.h., das um die Leckrate L korrigierte Saugvermögen S des Pumpsystems), $k_B$ die Boltzmannkonstante und A die Adsorptionsfläche. Diese Formel wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da Saugvermögen und Leckrate nicht bestimmt werden können: zum einen wird das QMS differentiell gepumpt und zum anderen wird die Probe möglichst dicht vor dem sog. Schnorchel platziert, jedoch nicht auf den Mikrometer genau reproduzierbar; der entstehende Spalt von > 0,2 mm beeinflusst in erheblichem Maß die in Betracht zu ziehende Saugleistung (sichtbarer Hintergrunddruckabfall beim Annähern der Probe an den Schnorchel, vgl. Gaseinlasssystem über eine Mikrometerblende: sehr geringe Öffnungsänderungen haben große Auswirkungen auf die Gasströmung).
Der Ionenstrom ist auch noch komplexer vom Partialdruck des Desorbates abhängig, als in der Formel 3.4 angegeben, denn wie in Kapitel 6.1.2 ausgeführt wird, ist auch das Fragmentierungsverhalten von NO druckabhängig.

### 3.2.3. Auswertung

Zur Auswertung wird also nicht die absolute Signalhöhe sondern allein die Lage des Maximums und die Bandenform genutzt. Von computersimulierten TD-Signalen bei verschiedenen Reaktionsordnungen (Abb.3.2) wird auf die Reaktionsordnung der realen TD-Spektren geschlossen[24]. Aus den Abbildungen ist zu erkennen, dass die abfallende Flanke von Desorptionsbanden nullter Ordnung unendlich steil abfällt, bei erster Ordnung ist sie steiler als die Anstiegsflanke und bei Desorption zweiter Ordnung sind die Flanken symmetrisch. Die Deduktion von der Bandenform auf die Reaktionsordnung ist allerdings auch wieder nur bedingt möglich, da auf dem Weg zum Detektor die Desorbate mit der Edelstahlwand des Schnorchels wechselwirken. Dieses Ad- und Desorptionsgleichgewicht hat ein Tailing der Signalbande zur Folge, da sich die Ankunft der Desorbate am Detektor dadurch verzögert; der Detektor wird – einem virtuellen Leck

[11] Genauer: bei der aktuellen Gastemperatur; es wird allerdings davon ausgegangen, dass Adsorbat und Adsorbens bei sinnvollen TDS-Heizraten $\beta < 10K/s$ im thermischen Gleichgewicht stehen, anders als bei laserinduzierter Desorption (LID).

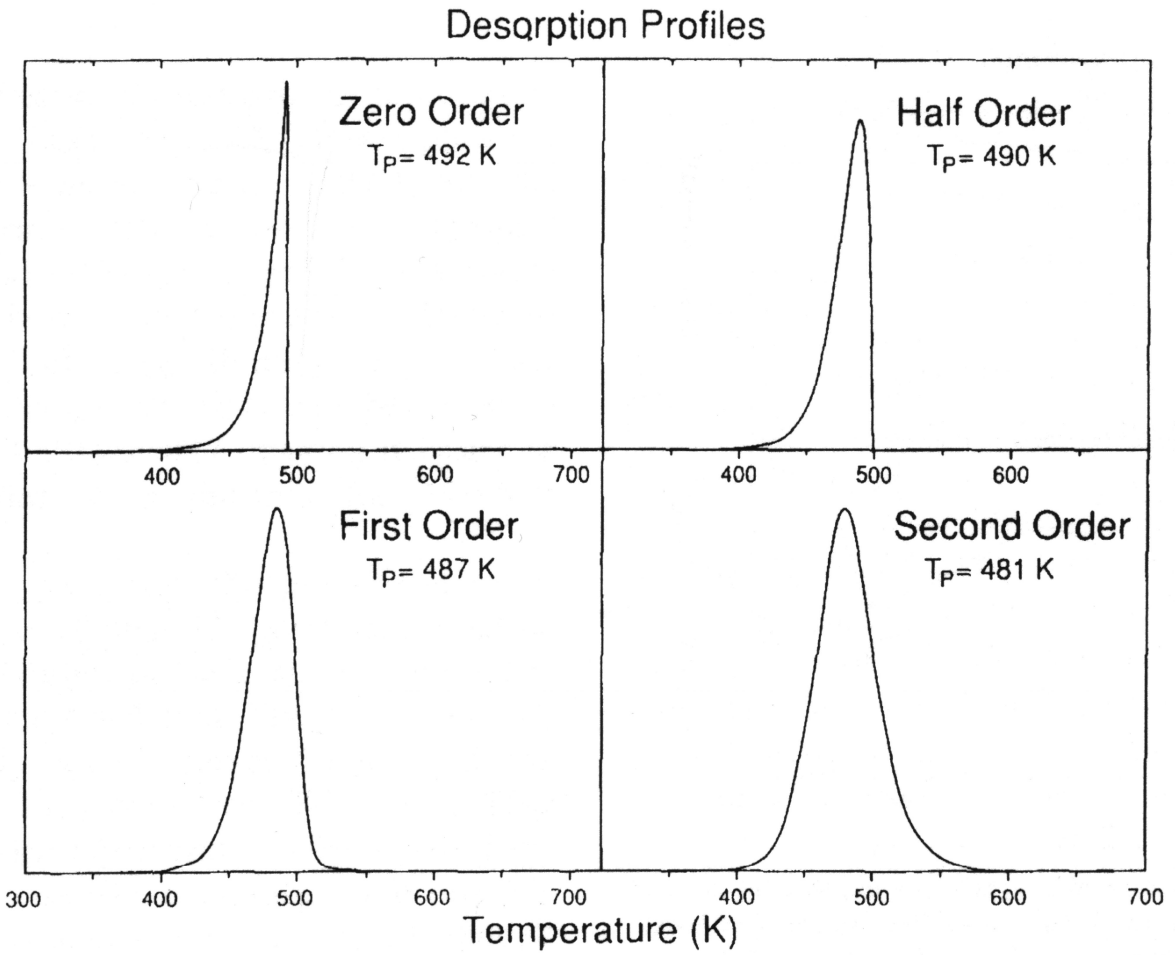


**Abbildung 3.2.:** Simulierte TD-Spektren mit Desorptionsmaxima bei $T_g$. $E_{Des} = 30\frac{kcal}{mol}$, $\beta = 5K/s$, 1 ML[24].

vergleichbar – nachbegast, wenn die eigentliche Desorption von der Probe schon abgeschlossen ist.

### Redhead-Methode

Die Desorptionsenergie $E_{Des}$ bestimmt man aus der Temperatur eines Signalmaximums, das hinreichend weit von anderen Maxima entfernt liegen muss, um Überlagerungen verschiedener Desorptionskanäle ausschließen zu können. Im Maximum gilt:

$$\frac{d\left(\frac{-d\theta}{dt}\right)}{dT} = 0.$$

Ist die Maximumtemperatur $T_{max}$ von der Bedeckung unabhängig, so erhält man mit der Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl.3.3):

$$\frac{E_{Des}}{RT_{max}^2} = \frac{n \cdot \nu_n}{\beta} \cdot \theta^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Des}}{RT_{max}}\right) \tag{3.5}$$

Mit n=1 ergibt sich aus (Gl.3.5):

$$\frac{E_{Des}}{RT_{max}^2} = \frac{n\nu_1}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Des}}{RT_{max}}\right) \tag{3.6}$$

Als Näherung für diesen Fall einer Desorption erster Ordnung gilt nach Redhead[25]:

$$E_{Des} = RT_{max}\left(\ln\left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta}\right) - 3,64\right) \tag{3.7}$$

Der Frequenzfaktor $\nu_1$ wird angenähert durch $1 \cdot 10^{-13}\ s^{-1}$[23, 24, 25].

### Arrhenius-Plot

Um die Reaktionsordnung n genauer als nur nach der Bandenform zu bestimmen werden die Daten als Arrhenius-Plot aufgetragen. Dazu wird

$$\ln\left(\frac{d\theta}{dt}\right) - n \cdot \ln(\theta) \text{ vs. } 1/T \text{ für } n = 0, 1, 2 \text{ und } n \in \mathbb{Q} \tag{3.8}$$

aufgetragen. Für die tatsächliche Desorptionsordnung n ergibt sich eine Gerade. Diese Methode begründet sich in der Umstellung von (Gl.3.3) zu

$$\frac{\frac{d\theta}{dt}}{\nu_n \cdot \theta^n} = \exp\left(\frac{-E_{Des}}{RT}\right) \tag{3.9}$$

und schließlich:

$$\ln\left(\frac{d\theta}{dt}\right) - n \cdot \ln(\theta) = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{-E_{Des}}{R}\right) + \ln \nu_n \tag{3.10}$$

$\nu$ wird als unabhängig von $\theta$ betrachtet. Die Bedeckung der Probe wird nach dem Startmaximum, das als Multilagendesorption gedeutet wird, gleich eins gesetzt. Das bedeutet, an diesem Punkt des Spektrogramms ist eine vollständige und maximale Belegung der Probe mit Adsorbatmolekülen auf jedem möglichen Adsorptionsplatz gegeben. Das Verhältnis von vorhandenen zu besetzten Adsorptionsmöglichkeiten, nämlich $\theta$, ist eins. Der Kurve wird eine Basislinie unterlegt und die Fläche unter der Kurve wird als vollständige Desorption gedeutet, d.h. nach diesem

Maximalsignal ist $\theta = 0$. $\theta$ wird durch Integration des TDS-Signals, das ja $d\theta/dt$ entspricht, nach dT erhalten; da $T = \beta t$ unterscheidet sich dieses Integral nur durch einen konstanten Integrationsfaktor vom realen $\theta$. Mit bekannter Saugleistung, Leckrate, Adsorptionsoberfläche und QMS-Signal-zu-Partialdruck-Konversion könnte aus dem Achsenabschnitt der resultierenden Geraden über (Gl.3.4) und (Gl.3.10) $\nu_n$ und aus deren Steigung $E_{Des}$ bestimmt werden. Diese Daten sind allerdings unbekannt, sodass die Skalierung der y-Achse nahezu willkürliche Einheiten darstellt und die Arrhenius-Plots nur qualitativ ausgewertet werden können.

## 3.3. LEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) ist eine Analysemethode, die die periodische Anordnung der Oberflächenatome darstellt. Auf der Probenoberfläche auftreffende Elektronen werden am zweidimensionalen Kristallgitter der Oberfläche elastisch gestreut und die Interferenzmuster werden auf einem Phosphorschirm sichtbar.

### 3.3.1. Aufbau

Eine Elektronenkanone emittiert Elektronen mit einer konstanten Energie von 20–1000 eV. Diese werden thermisch erzeugt von einem kompakten Filament[12] und mit einer regelbaren Spannung $U_B$ auf die Probe beschleunigt. Vor Auftreffen auf der Probe passieren sie ein fokussierendes System elektronischer Linsen (negativ geladene Ablenkplatten). Der fokussierte Strahl monoenergetischer Elektronen trifft die geerdete Probe senkrecht. An der Probe werden die Elektronen gestreut und passieren vor Auftreffen auf den Fluoreszenzschirm ein Gittersystem. Das erste Gitter auf Proben- also Erdpotential sorgt für einen feldfreien Raum, damit die Elektronen nicht abgelenkt werden. Gitter zwei und drei sind getrennt regelbar, erzeugen zusammen eine Gegenspannung $U_G$ und bremsen die Elektronen sukzessive so ab, dass nur Elektronen passieren können, die annähernd dieselbe Energie haben, wie die eingestrahlten, also nur elastisch gestreute. Das vierte Gitter (geerdet) sorgt für einen feldfreien Raum für die gefilterten Elektronen. Am Schirm liegt wieder eine Hochspannung (4–6 kV) an, denn nur hochenergetische Elektronen lösen dort Fluoreszenz und damit einen sichtbaren Lichtpunkt aus.

### 3.3.2. Interpretation des LEED-Bildes

An regelmäßigen Atomgitterstrukturen wird ein Elektronenstrahl mit einer Wellenlänge zwischen 0,4 und 3 Å gebeugt, da sich die Gitterkonstanten ebenfalls in diesem Bereich befinden. Die deBroglie-Wellenlänge $\lambda_e$ der Elektronen (Masse: $m_e$) hängt von deren Geschwindigkeit $v_e$ ab: $\lambda_e = h \cdot (m_e v_e)^{-1}$. Werden die Elektronen mit u Volt beschleunigt ist $\lambda_e = (\sqrt{u})^{-1} \cdot 12,3 \cdot 10^{-10} m$. Die Interferenzmaxima (Spots auf dem Schirm) stellen die Anordnung der Atome im reziproken Raum dar. Der Realraum wird durch drei Gittervektoren $\vec{a_i}$ (i=1–3) aufgespannt, der reziproke Raum ebenfalls durch drei Vektoren $\vec{z_i}$, die auf denen des Realraumes senkrecht stehen. Das bedeutet anschaulich, dass große Abstände im Realraum kleine Abstände im reziproken sind (siehe Abb.3.4). Ebenso stellt die Breite der Spots ein Maß für die Reichweite der Oberflächenordnung

[12] Thorium-Iridium- oder Lanthan-Hexaborid-Kristall auf dünnen Stehern, die bei zu schneller Erhitzung sehr leicht verbiegen und so den Elektronenstrahl stark defokussieren. Daher ist es wichtig, das Filament langsam(!) aufheizen.

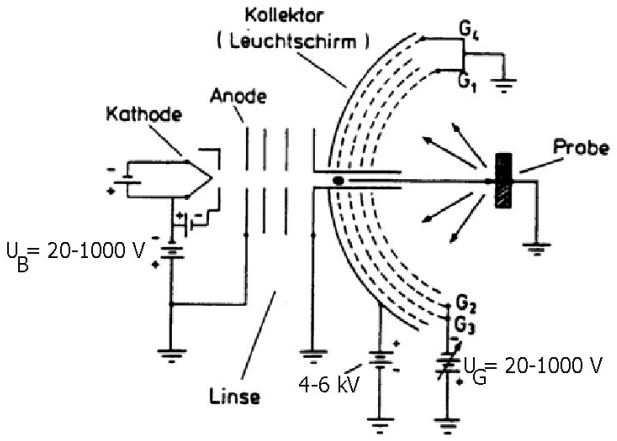


**Abbildung 3.3.:** Schematischer Aufbau der LEED-Optik nach[26].

dar: nadelfeine Lichtpunkte signalisieren eine weitreichende "gute"Oberflächenordnung auf der Fläche des Elektronenstrahls und umgekehrt. Da die niederenergetischen Elektronen nur eine geringe Eindringtiefe in den Kristall von ca. 10 Å haben, wird nur die Ordnung der Oberfläche abgebildet und nicht die des Kristallkörpers.
Fotos der charakteristischen LEED-Bilder von NiAl und $Al_2O_3$ sind in Abb.3.5 zu sehen. Die rechte Seite zeigt den ca. 5 Å dicken $Al_2O_3$-Film auf dem NiAl-Kristall, dessen Beugungsmuster noch mit aufgenommen werden. Diese LEED-Bilder entsprechen gut den Literaturergebnissen, die mit Filmcharakterisierung als erstes in [27] erschienen.

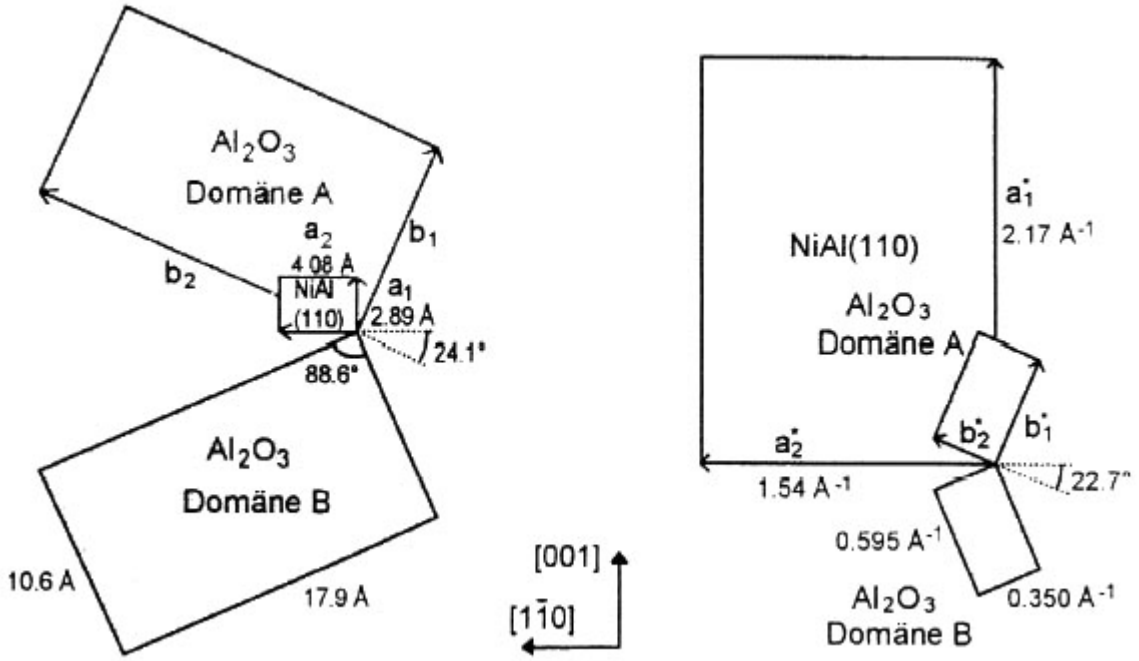


**Abbildung 3.4.:** Aluminiumoxid auf NiAl, schematisch dargestellt mit Maßen für den Realraum (links) und den reziproken Raum (rechts)[27].

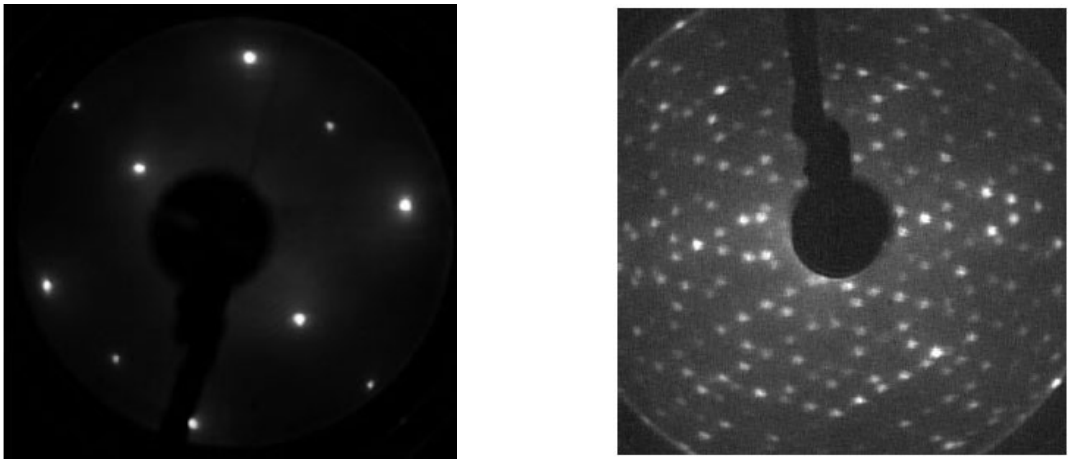

**Abbildung 3.5.:** LEED-Aufnahmen von NickelAluminium(110) (links,[28]) und Aluminiumoxid auf NiAl (rechts,[29]).

# 4. Probenpräparation

Die nanostrukturierte Probe auf oxidischem Träger besteht aus einem Nickel-Aluminium-(110)-Einkristall[1]. Nach der Oberflächenreinigung wird er oxidiert und mit Edelmetall bedampft, welches sich nanopartikulär anordnet. Sämtliche Vorgänge finden unter Ausschluss der Atmosphäre im UHV statt.

## 4.1. Sputtern

Das sogenannte *Sputtern* als Reinigungsvorgehen kann man sich anschaulich als "molekulares Sandstrahlen"vorstellen: Ein Edelgas wird an einer *Ionenquelle (Sputtergun)* ionisiert und durch eine Hochspannung zwischen der Quelle und der Probe beschleunigt. Durch Impulsübertragung wird die Oberfläche der Probe mit ihren Verunreinigungen abgetragen.
Das Sputtergas (hier Argon mit $p_{Ar} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) wird an einem Wolfram-Filament ionisiert; ganz üblich heizt ein Strom den dünnen Draht, sodass die Austrittsarbeit der Elektronen verringert wird. Dieser dünne Draht bildet eine einfache Schlaufe um einen Drahtzylinder, zwischen denen eine Hochspannung anliegt. In dem Zwischenraum fließt nun ein Emissionsstrom (Regler *Emission Current*) von Elektronen, die das Betriebsgas somit ionisieren. Dieser Aufbau befindet sich in einem Tantal-Zylinder mit einer ca. 10 mm großen Öffnung in Richtung der Probe. Durch das regelbare positive Potential dieses Zylinders (Repeller) werden die generierten und relativ schweren Ionen mit einer Spannung von etwa 0,9–1,5 kV auf die Probe beschleunigt. Die Ionen als Ladungsträger bilden einen elektrischen Strom von einigen $\mu$A zwischen der Ionenquelle und der Probe. Trennt man die gesondert kontaktierte und von der Kammer elektrisch isolierte Probe von der Erdpotentialschiene und schließt ein feines Strommessgerät in Reihe dazwischen, ist dieser Strom messbar; daran lässt sich ablesen, ob der Ionenstrahl effizient die Probe trifft. Mit dieser Hilfe sollte die Probe auch im 45°-Winkel vor der Ionenquelle positioniert werden, mit möglichst wenig Abstand. Das Gas wird über ein Leckventil günstigerweise direkt am Flansch der Sputtergun eingeleitet und über ein Keramikröhrchen in den Ionisationsraum geleitet, es ist aber auch möglich, das Gas an anderer Stelle in die Kammer zu leiten. Alte Bauweisen einer Sputtergun besitzen solch einen Gaseinlass nicht oder nur als separates Anbauteil. Gesputtert wird der NiAl(110)-Kristall üblicherweise für etwa eine Stunde.
Um die Oberflächenatome leichter lösen zu können wird während des Sputterns die Probe erwärmt.
An dieser Stelle soll auf eine mögliche Fehlerquelle für die Menge des enthaltenen Edelmetalls hingewiesen werden, denn Platin segregiert in das Material des NiAl-Kristalls bei hohen Temperaturen. Dies könnte den Einkristall verunreinigen und demnach verändert sich zum einen über die Stöchiometrie dessen Ordnung und damit auch die Ordnung der (Aluminiumoxid-)Oberfläche

[1] Kristall von der Firma MaTeK, poliert am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin (FHI)

und als Konsequenz das Partikelwachstum auf dieser Trägerschicht. Zum anderen reichert sich Platin im Kristallkörper an und ist möglicherweise schon ohne Aufdampfen – wenn auch nur in geringer Menge – auf der frisch präparierten Oxidoberfläche als Defektstelle vorhanden, und kann dort als Folge als Nukleationszentrum für die auftreffenden Platinatome fungieren, was die Reproduzierbarkeit der Probenpräparation evtl. beeinträchtigt.

## 4.2. Ausheilen

Die Oberfläche der Probe ist durch das Abtragen der oberen Atomlagen nicht nur stark *aufgeraut*, sondern durch die effizientere Impulsübertragung auf leichtere Atome ist auch die *Stöchiometrie* des Kristalls verändert. Das nicht einmal halb so schwere Aluminium wird eher aus dem Gitter entfernt als Nickel. Die Stöchiometrie und eine geordnete Oberfläche wird dadurch wieder hergestellt, dass der Kristall stark aufgeheizt wird. Die Atome sind bei diesen Temperaturen mobiler und können sich wieder an ihrem bevorzugten Platz im Gitterverbund einfinden.
Die "Rezepte"für die Dauer des Ausheilens und die erforderliche Temperatur sind von Arbeitsgruppe zu Arbeitsgruppe verschieden. In der AG Al-Shamery an der Uni Oldenburg wird traditionellerweise der Kristall erst 20 min. auf 1000 K und anschließend 10 min. auf 1300 K gehalten. Den Erfolg des Reinigungs- und Ausheilvorgangs kann man am LEED-Bild (siehe Abschnitt 3.3.2, Abb.3.5) erkennen. Es entstehen charakteristische Punktmuster, deren Spots mit zunehmender Ordnung kleiner werden. Ein frisch polierter oder länger an Luft gelagerter Kristall ist meist so stark verschmutzt, dass er mehrere Tage Sputter- und Ausheilzyklen über sich ergehen lassen muss.
Auch nach der Oxidation des Kristalls wird ausgeheilt; da der Oxidfilm jedoch nur sehr dünn ist, reicht eine kurze Erwärmung (3-5 min.) der Oberfläche auf 1000–1300 K aus.

## 4.3. Oxidieren

Um den Edelmetallclustern eine möglichst inerte Oberfläche anzubieten und einem realen Katalysator möglichst nahe zu kommen, wird der gereinigte, geordnete NiAl-Kristall oxidert. Das geschieht direkt im Anschluss an den Ausheilprozess, damit die Restgase im Rezipienten (besonders CO und $H_2O$) die frische Oberfläche nicht verunreinigen. Der NiAl-Kristall wird dazu einer Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 0,4$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar) ausgesetzt und auf ca. 530 K erwärmt, um die Reaktivität zu erhöhen Das unedlere Aluminium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu einem ungeordneten Aluminiumoxidfilm, Nickel verbleibt im Festkörper. Dadurch und durch das selektive Sputtern wird der Kristall an der (makroskopischen) Oberfläche mit Nickel angereichert und muss in Abständen mechanisch poliert werden, wenn das LEED-Bild nicht mehr die NiAl-Ordnung in ausreichendem Maße darstellt. Meist sind allerdings massive mechanische Beschädigungen durch Unfälle bei Probentransfers oder beim Experimentieren der Grund, dass makroskopische Kratzer entstehen und ein (mechanisches) Polieren des Kristalls erfordern.
Der $\approx 5$ Å dicke, $O^{2-}$-terminierte[30] $Al_2O_3$-Film wird danach ausgeheilt und am LEED-Bild (siehe Abschnitt 3.3.2, Abb.3.5) die Ordnung verifiziert. Diese besteht aus zwei gegeneinander um 48° verdrehte Rotationsdomänen, gegen die NiAl-Symmetrie um je 24° verdreht (Abb.4.1). Die Einheitszellen dieser Struktur sind an den Antiphasengrenzen parallel gegeneinander verschoben.

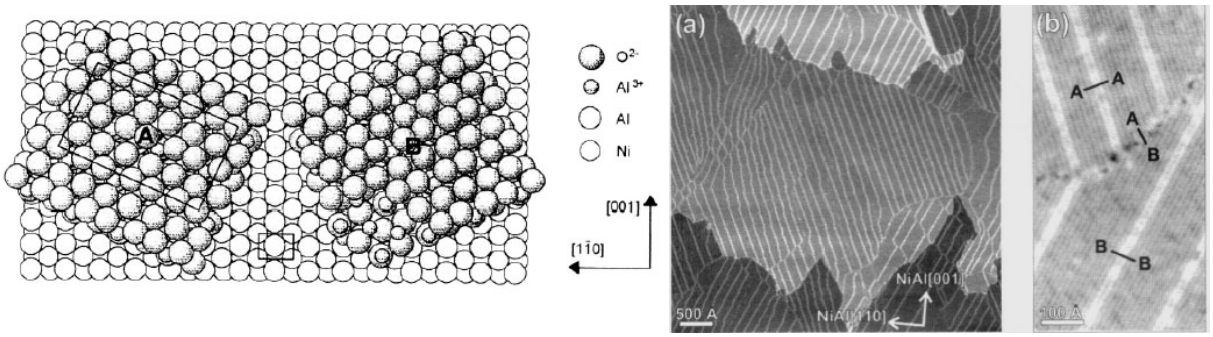


**Abbildung 4.1.:** $Al_2O_3$-Film, links schematisch[30], rechts STM-Aufnahmen[31] mit Rotationsdomänengrenze A–B und Antiphasengrenzen A–A und B–B.

Ein sauber präparierter $Al_2O_3$-Film adsorbiert NO erst bei Temperaturen unter 70 K[14]. Diese Tatsache kann daher vernachlässigt werden, da diese kryogenen Temperaturen hier nicht erreicht werden können. Lediglich das von M.Kampling als $\delta$-Spezies bezeichnete Desorptionssignal von NO bei 100 K im TD-Spektrum ist relevant. Diese $\delta$-Spezies ist ein Adsorbat an $Al_2O_3$-Defektstellen und geht im jeweiligen Spektrum ohnehin im sogenannten *Anschaltpeak* (siehe Kap. 6.1.2) unter.
Vorversuche zur Adsorption von NO bzw. CO am oxidischen Träger sind gemacht worden, obwohl die Systeme bereits von den Vorgängern eingehend untersucht waren.
Der Aluminiumoxidfilm hat gegenüber $Al_2O_3$-Einkristallen den Vorteil, dass er eine höhere Reflektivität für infrarotes Licht hat und außerdem als sehr dünner Film die elektrische Leitfähigkeit des Probenaufbaus erhält, sodass es nicht zu Aufladungseffekten (z.B. bei 2PPE[2], LEED und anderen Elektronenspektroskopiemethoden.) kommt.

## 4.4. Clusterpräparation

### 4.4.1. Elektronenstrahlverdampfer

Das Edelmetall Platin wurden mit einem Elektronenstrahlverdampfer (siehe 2.2, Abb.2.3) auf dem Oxidfilm deponiert. In diesem ist ein Platindraht, $\varnothing = 1$ mm als Verdampfungsgut eingesetzt. Ein Filament heizt das Target einersets durch Strahlungswärme, was selten ausreicht, um die Verdampfungstemperatur des Metalls zu erreichen. Daher wird an den Draht (Target) eine Hochspannung (+0,8–1,5 kV) angelegt und durch Elektronenbeschuss aus dem emittierenden Filament wird das Target erhitzt. Das Metall verdampft nicht nur, sondern es wird auch teilweise ionisiert. Zwischen Target und einer Elektrode an der Öffnung des Verdampferofens (in der ursprünglichen Form) bzw. einem konzentrischen Röhrchen in der Verdampferdüse (in der hier verwendeten revidierten Verdampferversion) fließt dadurch ein Strom (einige nA bis $\mu$A); gemessen mit einem *Fluxmonitor* ist er ein ungefähres Maß für die *Verdampfungsrate*. Diese wird mit einer *Quarzmikrowaage* (siehe unten) regelmäßig kalibriert.
Diese generierten Ionen werden allerdings ebenso auf die Probe beschleunigt, wenn diese auf Erdpotential liegt, und können dort durch Impulsübertragung ($E_{kin}$ der Ionen je nach Hochspannung und Atomgewicht bis zu einigen keV!) den $Al_2O_3$-Film beschädigen (vgl.Sputtern).
Um diese Ionen abzubremsen kann an die Probe eine entsprechende Gegenspannung angelegt

[2] 2PPE=Zwei-Photonen PhotoEmission

werden[3]. Diese Technik wurde zum Teil in zurückliegenden Versuchen (während der Diplomarbeit) auch mit Palladium als Verdampfungsgut angewendet, führte jedoch nicht zu abweichenden Ergebnissen.
Um die deponierte Menge Metall zu ermitteln wird eine sogenannte *Quarzmikrowaage* benutzt. Einem wassergekühlten Quarzkristall wird eine bestimmte Schwingungsfrequenz aufgezwungen. Je nach aufgetragener Menge des Deponats (und dessen individueller Dichte und akustischer Impedanz) ändert sich diese Frequenz. Diese Frequenzänderung stellt ein genaues Maß für die deponierte Metallmenge als Schichtdicke dar.
Auffallend ist, dass das LEED-Bild des Aluminiumoxidfilms schon bei sehr geringer aufgedampfter Platinmenge nicht mehr erkennbar ist.

### 4.4.2. Partikelwachstum

Die Angabe einer Schichtdicke geht davon aus, dass das Deponat in homogenen Lagen aufwächst, anschaulich vergleichbar mit dem Auftragen einer Lackschicht aus einer idealen AirBrush-Pistole. Jedoch ist das Aufbringen von Metallen auf die Oberfläche in diesem Größenbereich komplexer zu betrachten; die Ausbildung von Partikeln ist ja auch ausdrücklich erwünscht.
Die Benetzung der Oxidschicht durch das Metall aus der Gasphase kann mit der Benetzung einer Oberfläche durch Flüssigkeiten verglichen werden. Für Flüssigkeiten gilt[21]:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg}\cos(\alpha) \tag{4.1}$$

Die Indices der Grenzflächenspannungen $\sigma_{ij}$ bezeichnen die Aggregatzustände der jeweiligen Grenzfläche, $\alpha$ ist der Randwinkel des Tropfens mit der Oberfläche (siehe Abb.4.2). Auf Metalldeposition im UHV übertragen entspricht die flüssige Phase dem Metall oder Adsorbat (A), die feste dem Substrat (S) und die gasförmige dem Restgas im (UH-)Vakuum. (Gl.4.1) lässt sich somit umschreiben zu:

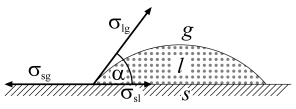

**Abbildung 4.2.:** Grenzflächenenergie und Benetzung[32]

$$0 = \sigma_A\cos(\alpha) + \sigma_{AS} - \sigma_S \tag{4.2}$$

Ist der Randwinkel $\alpha$ klein, so wird die Oberfläche benetzt (Schicht- oder Lagenwachstum, *Frank-van-der-Merwe-Wachstum*), ist $\alpha$ groß wird die Oberfläche nicht benetzt, d.h. es bilden sich Tröpfchen bzw. Inseln von Metall aus (Insel- bzw. *Volmer-Weber-Wachstum*). Da $\sigma$ für Metalle bis zu fünffach größer ist als für Oxide und die zwischen Oxiden und Metallen geringe Wechselwirkung auch $\sigma_{AS}$ klein lässt, ist (Gl.4.2) nur erfüllt, wenn $\cos(\alpha)$ klein ist, also wenn $\alpha$ um 90° oder höher liegt. Konkret formuliert[30]:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &< 0 &&\Rightarrow \text{Lagenwachstum} \\ \Delta\sigma &> 0 &&\Rightarrow \text{Inselwachstum} \\ \text{mit } \Delta\sigma &= \sigma_A + \sigma_S - \sigma_{AS} \end{aligned}$$

Platin aggregiert aus der Gasphase am oxidischen Trägermaterial gleichmäßig, das heißt, es lagert sich – anders als z.B. Palladium – nicht primär an Domänengrenzen an[33]. Es bilden

[3] Es ist zu beachten, dass damit auch das Thermoelement auf HV-Potential liegt und evtl. Messverstärker zerstört werden können!

sich auch hier zunächst Kristallisationskeime von wenigen Atomen. Weitere auf der Oberfläche diffundierende Metallatome lagern sich dort an und bilden so die Cluster. Diese Art der Partikelbildung nennt sich *homogene Nukleation*. Die bei niedriger Temperatur eingeschränkte Mobilität der Atome führt zu vermehrter Keimbildung und so bei gleicher Menge Deponat zu kleineren Partikeln und höherer Inseldichte. Ab einer bestimmten mittleren Aufdampfmenge (0,5 ML bei 300 K Aufdampftemperatur[33]) ist die Keimbildung abgeschlossen, d.h. die Inselgröße wächst zulasten der Inseldichte. Diese Aufdampfmenge, ab der eher homogenes Wachstum stattfindet, entspricht einer gewissen Clustergröße und wird kritische Clustergröße genannt.
Eine geringe Mobilität begünstigt auch eine hohe Aggregationswahrscheinlichkeit[34]. Atome nehmen bei hoher Abscheidungswahrscheinlichkeit auch nicht-ideale Kristallpositionen ein, was zu amorphen Partikelformen führt. Für mobile Atome hat ein nicht-idealer Platz eine zu geringe Haftwahrscheinlichkeit, und eine Deponierung bei hohen Temperaturen führt zu eher kristallinen oder wohlgeornete(re)n Partikeln. Dass hohe Aufdampftemperaturen geordnete, kristalline Partikel und niedrige Temperaturen amorphe ergeben, ist zwar allgemein gültig[35], jedoch sind die Temperaturen je nach Substrat und Deponat unterschiedlich, sodass die experimentell einfach zugänglichen von 85 K und Raumtemperatur nicht unbedingt diese beiden Partikelmorphologien ergeben, wie es beispielsweise für Palladium der Fall ist[28][36].
Auch im Falle zweidimensionalen Wachstums soll hier von *kristallinen* Partikeln gesprochen werden, obwohl dies dem widerspricht, dass das Charakteristische eines Kristall ist, dreidimensional aufgebaut zu sein. Sicher ist, dass der hier als *amorph* bezeichnete gegenteilige Fall allgemein kleinere Partikel aufweist. Um von einer geordneten Struktur überhaupt sprechen zu können, muss eine gewisse Anzahl zu ordnender Elemente vorhanden sein.

### 4.4.3. Charakterisierung der Platin-Nanopartikel

Zur Partikelcharakterisierung wird vornehmlich Literatur herangezogen, da das angebaute Rastertunnelmikroskop noch nicht einsatzfähig war. In [15] werden Ergebnisse gezeigt, die Raster-Kraftmikroskop-Aufnahmen (AFM, *Atomic Force Microskop*) nutzen, die an Luft gemacht wurden. Dazu wurde an dem hier verwendeten UHV-Messplatz täglich eine Probenpräparation durchgeführt, ausgeschleust, mit dem AFM vermessen und abends wieder eingeschleust. Detailliert ausgewertet wurden jedoch lediglich Raumtemperatur-Präparationen, da die AFM-Messungen der 85 K-Präparationen stark abweichende Ergebnisse aufwiesen; die gesicherte Erkenntnis hier besagt aber, dass die Partikel der 85 K-Präparation wesentlich kleiner sind als die bei Raumtemperatur präparierten. Explizite Morphologieuntersuchungen zu Platinaggregaten, die bei 85 K oder vergleichbaren Temperaturen aufgewachsen sind, sind nicht vorhanden, lediglich die Aussage in [35] (S.196 unten), dass diese Pt-Cluster ebenfalls ungeordnet seien. Ebendort wird zwar auch eine kristalline Struktur der Pt-Cluster erst ab einer Aufdampftemperatur von $> 500$ K postuliert, jedoch wird auch hier auf einige Faktoren hingewiesen, die das Aufwachsverhalten stark beeinflussen wie z.B. die Qualität der $Al_2O_3$-Oberfläche und das Vorhandensein von Gasen während des Aufdampfprozesses. Da hier der Aufdampfprozess im Vergleich zu Experimenten anderer Wissenschaftler recht lange dauerte (vgl. Abschnitt 6.1.5), werden solche verändernden Faktoren noch mehr zu gewichten sein. Weil auch Klimenkov et al. 300 K-Partikelpräparationen als kristallin charakterisieren und ebenso meine Ergebnisse auf

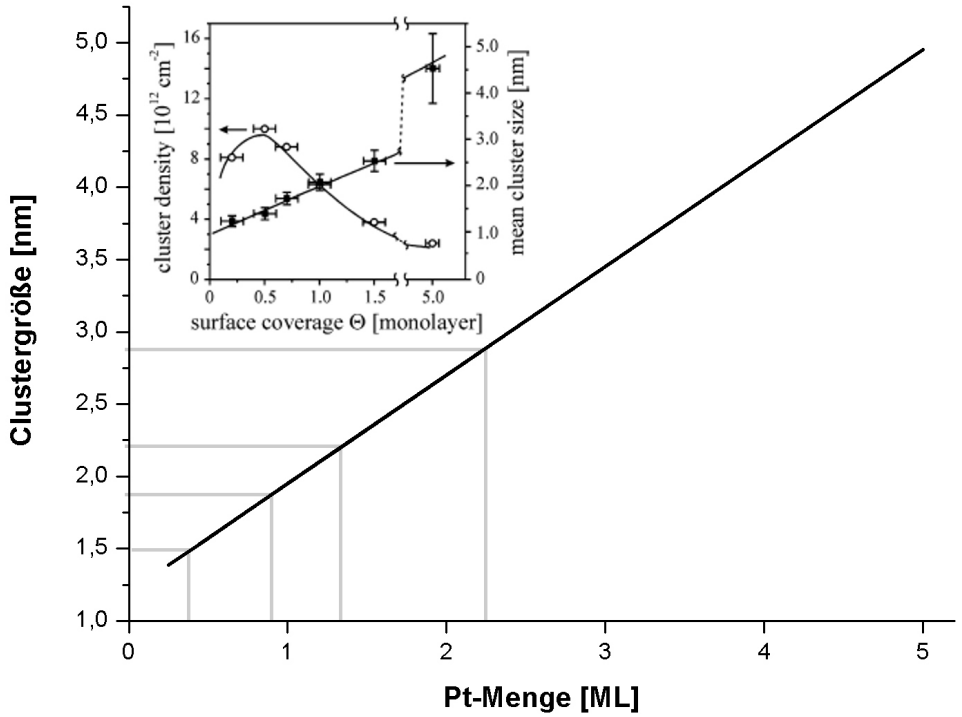


**Abbildung 4.3.:** Extrapoliertes Diagramm der Inselgröße nach Aufdampfmenge Platin. Originaldiagramm nach [33] als Inlet.

deutliche Morphologieunterschiede zwischen beiden Aufdampftemperaturen hinweisen, werden die Partikel der 300 K-Präparatinen hier als kristallin bzw. wohlgeordnet bezeichnet.

Die Größe von Pt-Nanopartikeln auf $Al_2O_3$/NiAl(110) für eine Deposition bei Raumtemperatur wurde am TEM eingehend von Klimenkov et al. untersucht[37] und eine Größen- und Dichteverteilung der Cluster aufgenommen. Bis zu einer Depositionsmenge von 0,2 ML bilden sich zunächst zweidimensionale flache Inseln aus, danach wachsen die Partikel teilweise in der Höhe und bilden erst beim Auftragen mehrerer Monolagen ($> 6$ ML) einen geschlossenen Film. Diese kristallinen Partikel zeigen eine (111)-Orientierung[38].

Bis zu einer Aufdampfmenge von $\theta = 5$ ML wächst die Clustergröße linear an. Aus der aufgenommenen Dichte- und Größenverteilung lässt sich für die hiesigen Präparationen (bei 300 K) die Clustergröße gemäß Abb.4.3 ablesen.

Die Platincluster verschwinden bei erhöhten Temperaturen von der $Al_2O_3$-Oberfläche. Mit Ionenstreuungsspektroskopie[4] wurde festgestellt, dass ab $> 800$ K schließlich kein Platin mehr auf der Oberfläche vorhanden ist[39]. Da das Platinsignal der ISS-Versuche schon ab $< 560$ K deutlich reduziert ist, sind sicherlich die Partikel schon bei weit geringerer Temperatur verändert (siehe auch Kap.6.1.2). Nach Nepijko et. al.[33] bleiben Pt-Partikel auf Aluminiumoxid ohne NiAl-Unterlage (gemessen bis bis 600 K) unverändert, bestimmend für die strukturellen Ver-

[4] (niederenergetische) Ionenstreuungsspektroskopie oder (low energy) ion scattering spectroscopy, ISS oder LEIS, in [39] $He^+$-Ionen mit 500 eV, oberflächenanalytische Methode zur (stöchiometrischen) Elementaranalyse der oberen Atomlagen.

änderungen ist hier also die NiAl-Unterlage. Da schon geringe Mengen aufgedampftes Platin das LEED-Bild des $Al_2O_3$-Films stören, die Struktur des Films im STM allerdings unverändert erscheint[39], geht man davon aus, dass nicht die Morphologie des Oxidfilmes durch die Pt-Cluster verändert wird, sondern die elektronische Struktur. Oder es ändert sich die NiAl-Oxid-Grenzfläche, was erklären könnte, dass die Partikel auf dem reinen Aluminiumoxid (ohne NiAl-Unterlage) stabil bleiben. Diese Abhängigkeit von der Temperatur und der Unter-Unterlage der Partikel kann ein Hinweis sein auf die starke Streuung der Ergebnisse für die Charakterisierungsversuche der 85 K-Präparationen.

# 5. Adsorption von Stickstoffmonoxid an Platinoberflächen

## 5.1. NO als Adsorbat, Infrarotspektroskopie

Als Adsorbat wurde Stickstoffmonoxid vielfach auf Platin-Einkristallen untersucht, vornehmlich in der (111)- und (110)-Orientierung[40], vereinzelt auch an gestuften Einkristallen. Die Adsorption von Stickstoffmonoxid auf Platin-Nanopartikeln wurde bisher nicht mit Infrarotspektroskopie (IRRAS oder RAIRS) untersucht. Ergänzend dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit Thermische Desorptionsspektren (TDS) aufgenommen.
NO kann durch seine multivalente Elektronenkonfiguration mit dem einfach besetzten $2\pi\star$-Orbital verschiedene Adsorptionsplätze besetzen. Das sind – neben dem nicht-chemisch gebundenen Physisorbat – einfach gebundenes (single bond, atop oder on top, unverbrückt), zweifach gebundenes (two fold, bridge oder verbrückt) und auch dreifach gebundenes (three fold, hollow site oder Muldenplatz) NO. An diese Adsorptionsplätze sind die Moleküle in der gegebenen Reihenfolge im allgemeinen mit aufsteigender Bindungsstärke gebunden, was im TDS einer höheren Desorptionstemperatur entspricht. In erster Näherung könnte dies auch für die Signale der Infrarotabsorption gelten: eine stärkere Adsorbat-Substrat-Bindung entzieht der N-O-Bindung Elektronendichte und schwächt diese, sodass dessen Resonanzfrequenz sinkt. Demnach reduziert sich auch die Anregungsfrequenz des zugehörigen IRRAS-Signals des jeweiligen NO-Adsorbates mit der Wertigkeit der Substratbindung. Letzteres gilt zwar nur in gewissen Grenzen, da weitere Effekte das IRRAS-Signal beeinflussen (siehe Kapitel IR-Spektroskopie), kann jedoch als Faustformel verwendet werden.
Gardner et.al. unterscheiden noch zwischen linear und gewinkelt adsorbiertem NO, wie sie auch in Nitrosylkomplexen vorkommen[41]. Die Absorptionsbande der N-O-Streckschwingung des einfach gebundenen, abgewinkelten NO liegt bei niedrigeren Anregungsfrequenzen als die der linearen NO-Adsorbate.
Weiterhin können NO-Adsorbate an Oberflächendefekten lokalisiert sein, wie sie jeder Einkristall zu einem gewissen Grad aufweist, je nach Erfolg der Probenpräparation oder Kristallherstellung. Diese Defektplätze können in ihrer elektronischen Struktur variieren, sodass kein allgemeiner Trend der Bindungsstärke dazu angegeben werden kann.
Auf der geordneten Aluminiumoxid-Oberfläche haftet NO nicht bei Temperaturen größer als 80 K. Der $Al_2O_3$-Film weist allerdings ebenfalls Defektstellen auf, und an diesen kann das NO auch bei höheren Temperaturen adsorbieren. Dieses – von M. Kampling als $\delta$-Spezies bezeichnete – Adsorbat ergibt im TDS ein Signal zwischen 100 K - 130 K[14], welches natürlich nur bei entsprechender Kühlung erkennbar ist. Am defektfreien Aluminiumoxidfilm sind keine adsorbierenden NO-Moleküle in der hier vorliegenden Versuchsanordnung mit Infrarotlicht detektierbar.
Freies Stickstoffmonoxid schwingt mit 1876 $cm^{-1}$.

### 5.1.1. NO auf Pt(111)

NO-Adsorbate an der Oberfläche eines Platin-Einkristalles in der (111)-Orientierung sind nur ein- oder zweifach gebunden oder sie haften an Defektstellen[42] [43] [44] [45] [46]. Ziemlich übereinstimmend ordnen die Autoren in der Literatur die on-top-Plätze Schwingungen im Bereich 1690 - 1720 $cm^{-1}$ zu und die verbrückenden Plätze 1475 - 1515 $cm^{-1}$. Ibach und Lewald [46] ordnen ihr IRRAS-Signal bei 1718 $cm^{-1}$ einem $(NO)_2$-Dimer zu. Agrawal und Trenary finden noch Defektplatzadsorbate mit Signalen von 1609 - 1634 $cm^{-1}$ und 1820 - 1840 $cm^{-1}$[43].

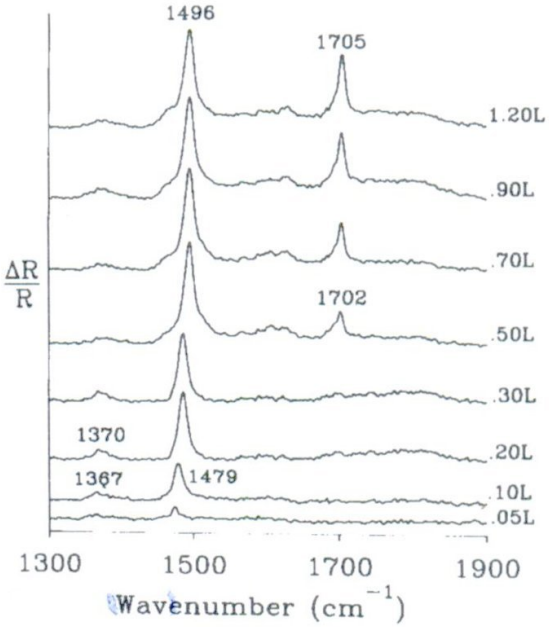


**Abbildung 5.1.:** Infrarotspektren einer NO-Belegungsserie auf der Platin(111)-Oberfläche mit geringer Defektstellendichte nach [43].

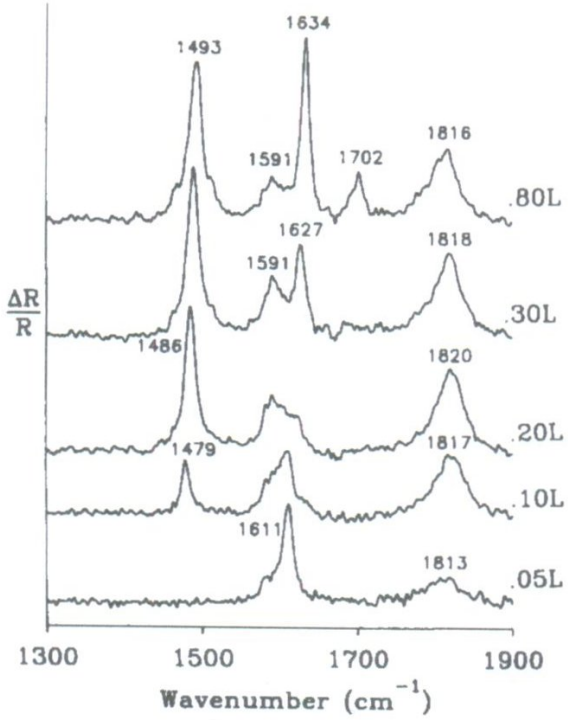


**Abbildung 5.2.:** Infrarotspektren einer NO-Belegungsserie auf der Platin(111)-Oberfläche mit hoher Defektstellendichte nach [43].

### 5.1.2. NO auf Pt(110)

Auf der Platin(110)-Oberfläche finden Brown und King [47][48] ebenfalls ein- und zweifach gebundenes NO. Bei niedrigen NO-Belegungen bis etwa 2,5 L entsteht dazu noch dreifach gebundenes NO bei 1350 $cm^{-1}$ und auch Defektplatzadsorbate bei 1670 $cm^{-1}$. Nach [49] weisen zweifach gebundene NO-Adsorbate Infrarotstrahlung bei 1610 $cm^{-1}$ und einfach gebundene bei 1760 $cm^{-1}$ auf; diese Signalbanden sind allerdings nicht mit IRRAS sondern mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl. electron energy loss spectroscopy) gemessen worden (siehe Abb.5.5).

Die erstgenannten Autoren differenzieren hier zwischen der (1x1)- und der (1x2)-Rekonstruktion der Oberfläche. Zum einen wird durch NO- oder auch CO-Adsorption die Oberflächenrekonstruktion von der (1x2)- zur (1x1)-Modifikation ab einer Temperatur von $> 230$ K ermöglicht, da die Adsorbate die Energie der Oberflächenatome und somit deren Mobilität erhöhen. Zum anderen wird diese Rekonstruktion der Oberfläche durch die verschiedenen Absorptionsbanden von NO detektiert: ein- und zweifach gebundene NO-Adsorbate auf der (1x2)-Oberfläche absorbieren

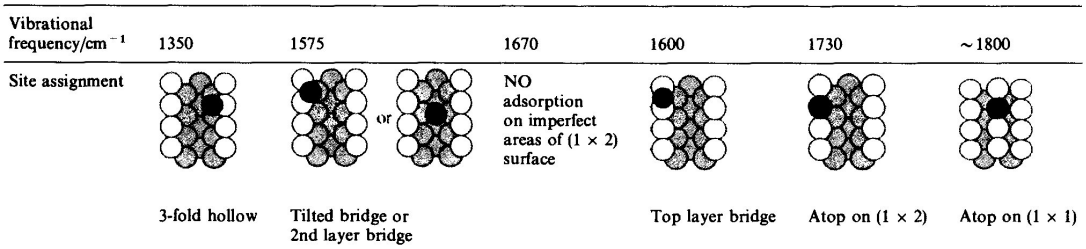


**Abbildung 5.3.:** Übersicht und Darstellung der verschiedenen Adsorptionsplätze von NO auf der Pt(110)-Oberfläche[47].

bei 1730 bzw. 1575 $cm^{-1}$, auf der (1x1)-rekonstruierten Oberfläche ergeben diese NO-Spezies entsprechend Signale bei 1800 und 1600 $cm^{-1}$. Das Signal bei 1600 $cm^{-1}$ tritt jedoch nur bei Adsorption von geringen NO-Mengen und bei Temperaturen über 230 K auf.

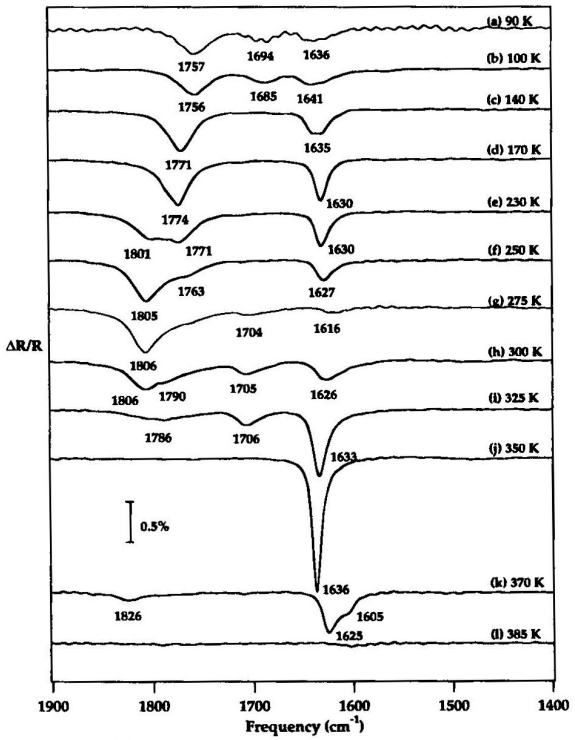


**Abbildung 5.4.:** Infrarotspektren einer NO-Sättigungsbelegung auf der Platin(110)-Oberfläche nach steigenden Temperaturen[48]; die Rekonstruktion der Oberfläche findet bei 230 K statt.

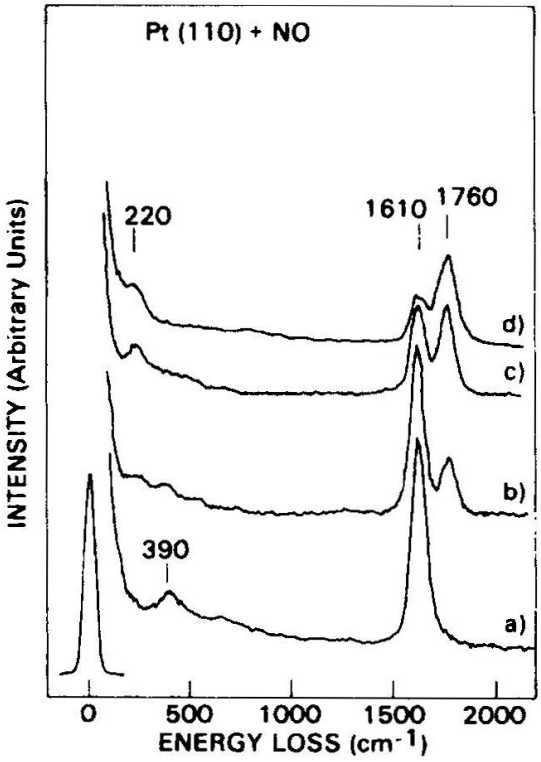


**Abbildung 5.5.:** EEL-Spektren einer NO-Belegungsserie auf der Platin(110)-Oberfläche: a)0,5 L, b)1,0 L, c)1,4 L, d)3,0 L[49].

### 5.1.3. NO auf Pt(100)

Ebenso benutzten Gardner et al. [41] die NO-IRRAS-Signale als Indikatoren für die Rekonstruktion der Platin-(100)-Oberfläche. Alle Signale ordnen sie einfach gebundenen NO-Spezies zu. Auf der unrekonstruierten (1x1)-Oberfläche liegen die ontop-NO-Signale bei 1596 $cm^{-1}$ bei niedriger Bedeckung und es verschieben sich die Signale mit steigender NO-Belegung zu 1641 $cm^{-1}$.

Bei noch weiterer Belegung entsteht eine Bande bei 1680 $cm^{-1}$. Auf der Rekonstruktionsoberfläche (hex) entsteht das erste, sich jedoch nicht verschiebende Signal bei 1680 $cm^{-1}$, bei steigender Belegung treten zusätzlich weitere, breite Signale bei höheren Wellenzahlen und ein ausgeprägteres bei 1640 $cm^{-1}$ auf. Soweit in Übereinstimmung mit den IR-Banden von atop-NO-Adsorbaten auf anderen Platinoberflächen um 1650 bis 1800 $cm^{-1}$ ([50]), aber auch die Signale zwischen 1596 $cm^{-1}$ und 1641 $cm^{-1}$ sind terminal gebundenem, jedoch abgewinkeltem NO zugeordnet. Diverse NO-Signale um 1700 $cm^{-1}$ tauchen ausschließlich bei Bedeckungsgraden von 0,38< $\theta$ <0,5 auf und werden nicht weiter zugeordnet; vermutlich finden sich unter diesen verbrückte NO-Spezies, die aus sterischen Gründen bei weiterer Belegung der Oberfläche zu einfach gebundenen konvertieren.

### 5.1.4. NO auf Pt(112)

Die NO-Adsorption auf der gestuften (112)-Oberfläche des Platin ist laut [51] [52] je nach Temperatur unterschiedlich. Es adsorbiert das NO bei tiefen Temperaturen (90 K) zunächst brückengebunden an Stufenkanten (1593 $cm^{-1}$), mit steigender Bedeckung auch als einfach gebundenes NO an den (100)-artigen Stufen (1794 $cm^{-1}$). Bei noch weiter steigender Belegung der weiterhin gekühlten Oberfläche erscheinen die Signale von einfach- und brückengebundenem NO auf den (111)-Terrassen bei 1700 $cm^{-1}$ respektive 1440 $cm^{-1}$. Diese Signalzuordnungen stehen in guter Übereinstimmung zu denen der jeweiligen Einkristalle. Aufgrund der geringen Ausdehnung der (111)-Terrassen von nur 3 Atomen und der einzeiligen Ausführung der "(100)-Fläche", also der (100)-Stufe, differieren die Signale leicht von denen, die auf den reinen Oberflächen gefunden werden.
Dieselbe Platinoberfläche wird von Mukerji et al.[53][52] mit (211) nicht nur anders bezeichnet, sondern es werden für NO-Adsorbate auch andere Infrarotabsorptionsbanden detektiert. Unterstützt durch DFT-Berechnungen ordnen sie die Banden den Adsorptionsplätzen zu. Die Adsorbatsignale bei 120 K-Belegung sind zwar den DFT-berechneten Signalen für $(NO)_2$-Dimere sehr nahe, jedoch wird für ebendiese auch eine sehr geringe Stabilität berechnet[53]; die Zuordnung erfolgt daher übereinstimmend mit Yates et al. und ungestuften Einkristalldaten zu atop-Terrassen- und verbrückten Stufenplätzen für 1620 $cm^{-1}$ beziehungsweise 1688 $cm^{-1}$.
Komplexer ist die Interpretation bei Raumtemperaturadsorption. Das 1609 $cm^{-1}$-Signal ist noch unschwer brückengebundenem NO an Stufen zuzuordnen. Alle Frequenzunterschiede zur 120 K-Adsorption, (100)-Daten, anderen Autoren und zu den geringen Anfangsbelegungen von nur 0,05 L lassen sich mit Adsorptionsdichteunterschieden und der daraus resultierenden Dipolkopplung erklären. Die bei weiter steigender Belegung der Probe gemeinsam auftretenden Signale bei ca. 1580 und 1800 $cm^{-1}$ erklären sich nur bei der Annahme einer bei 307 K vorangehenden NO-Dissoziation. Diese dissoziative Adsorption wird für viele gestufte Platinkristalle angenommen [54][55][56][57], beim Platin (112)-Kristall jedoch erst ab höheren Temperaturen (483 K [55]) oder gar nicht [58]. Diese Dissoziation habe zur Folge, dass Stickstoffatome die Terrassenplätze okkupieren und verbleibende Sauerstoffatome sich vornehmlich an Stufenplätzen anlagern. Über diese Sauerstoffvorbelegung bindet nun NO an die Oberfläche, und das Signal um 1800 $cm^{-1}$ wird mit einer O-NO-Spezies erklärt. Dieses Sauerstoffatom aus der Dissoziativadsorption wird auch für den starken Frequenzshift der brückengebundenen NO-Moleküle während der Belegungsserie

und zum DFT-berechneten Signal bei 1586 $cm^{-1}$ verantwortlich gemacht. Dieser Störeinfluss des O-Atoms ist mit dessen 'Absättigung' durch die Bildung der O-NO-Spezies eliminiert worden, und das gleichzeitig auftretende Signal bei 1580 $cm^{-1}$ wird so ebenfalls einem verbrückenden Adsorptionsplatz an Stufenkanten zugeordnet, nun nicht mehr gestört durch den atomar adsorbierten Sauerstoff. Diese Erklärung wird nicht nur von mir, sondern auch von Ellen Backus in ihrer Dissertation [59] angezweifelt (s.S.81).

### 5.1.5. NO auf Pt(533)

In ihrer Dissertation [59] betrachtet E. Backus unter anderem auch die gestufte (533)-Platinoberfläche. Eine dissoziatiove NO-Adsorption konnte sie unter 400 K nicht verzeichnen, und gestützt auf eigene DFT-Berechnungen weist sie dem von ihr gefundenen Signal von 1815 $cm^{-1}$ auf diesem gestuften Platinkristall eine lineare NO-on-top Spezies an Stufen zu. Auch an Stufen lokalisiert, jedoch entweder gewinkelt-einfach- oder brückengebunden, ist die NO-Spezies mit dem IRRAS-Signal von 1594 - 1607 $cm^{-1}$. Die Terrassenadsorbate ergeben Signale von 1480 - 1484 $cm^{-1}$ (dreifach gebunden), 1688-1702 $cm^{-1}$ (stufennah, evtl. gewinkelt) und 1619-1634 $cm^{-1}$ (abgewinkelt einfach gebunden).

### 5.1.6. Zusammenfassung der IR-Absorptionsbanden

In der Abbildung 5.6 sind die Absorptionsbanden der NO-Adsorbate auf den verschiedenen Platinoberflächen zusammenfassend mit verschiedenen weiteren NO-Spezies aufgetragen. In diesem Schema sind die verschiedenen Adsorptionsplatzzuordnungen farblich unterschieden:

| Farbe | Bedeutung |
|---|---|
| rot | einfach gebunden |
| grün | zweifach- oder brückengebunden |
| orange | dreifach gebunden (Muldenplatz) |
| blau | Defektplätze bzw. näher erläutert |
| lila | einfachgebunden, abgewinkelt |
| gelb | NO-Dimer |
| schwarz | (noch) nicht zugeordnet |

Literaturnachweis der Daten und ergänzende Angaben zu den jeweiligen Einträgen der Grafik 5.6 werden zeilenweise in nachstehender Tabelle aufgeführt.

| Platinsubstrat | Quelle und Erläuterung |
|---|---|
| Pt(111) | [42] |
| | [43], blau: Defektplätze |
| | [44] |
| | [45] |
| | [46] |
| Pt(110) | [49] |
| | [40] (1x2)-Oberfläche |
| | [40] (1x1)-Rekonstruktion |
| Pt(112) | [51] [58] (100)-Stufen der Oberfläche |
| | [51] [58] (111)-Terrassen der Oberfläche |
| | [53] [52] bei 300 K, blau: Pt–O–NO |
| | [53] [52] bei 120 K, blau: Pt–O–NO, nur beim Aufheizen ab 230 K |
| Pt(100) | [41] Mischformen der Adsorptionsplätze |
| | [60] 300 K, dort Zuordnung fraglich |
| | [60] 120 K, dort Zuordnung fraglich |
| Pt(997) | [61] 1385 $cm^{-1}$: an Stufenkanten, 1385 $cm^{-1}$: an Terrassen, Dimer nur bei 11 K[62] |
| Pt(533) | [59], S.79 |
| Pt(410) | [63] |
| Nitrosylkomplexe | [64] |
| Pt-Partikel bei 85 K | eigene Messungen |
| Pt-Partikel bei 300 K | eigene Messungen, Verschiebung der mittleren Signalbande bei steigender Belegung |
| freies NO | [65] |

| Farbe | Bedeutung |
|---|---|
| rot | einfach gebunden |
| grün | zweifach- oder brückengebunden |
| orange | dreifach gebunden (Muldenplatz) |
| blau | Defektplätze bzw. näher erläutert |
| lila | einfachgebunden, abgewinkelt |
| gelb | NO-Dimer |
| schwarz | (noch) nicht zugeordnet |

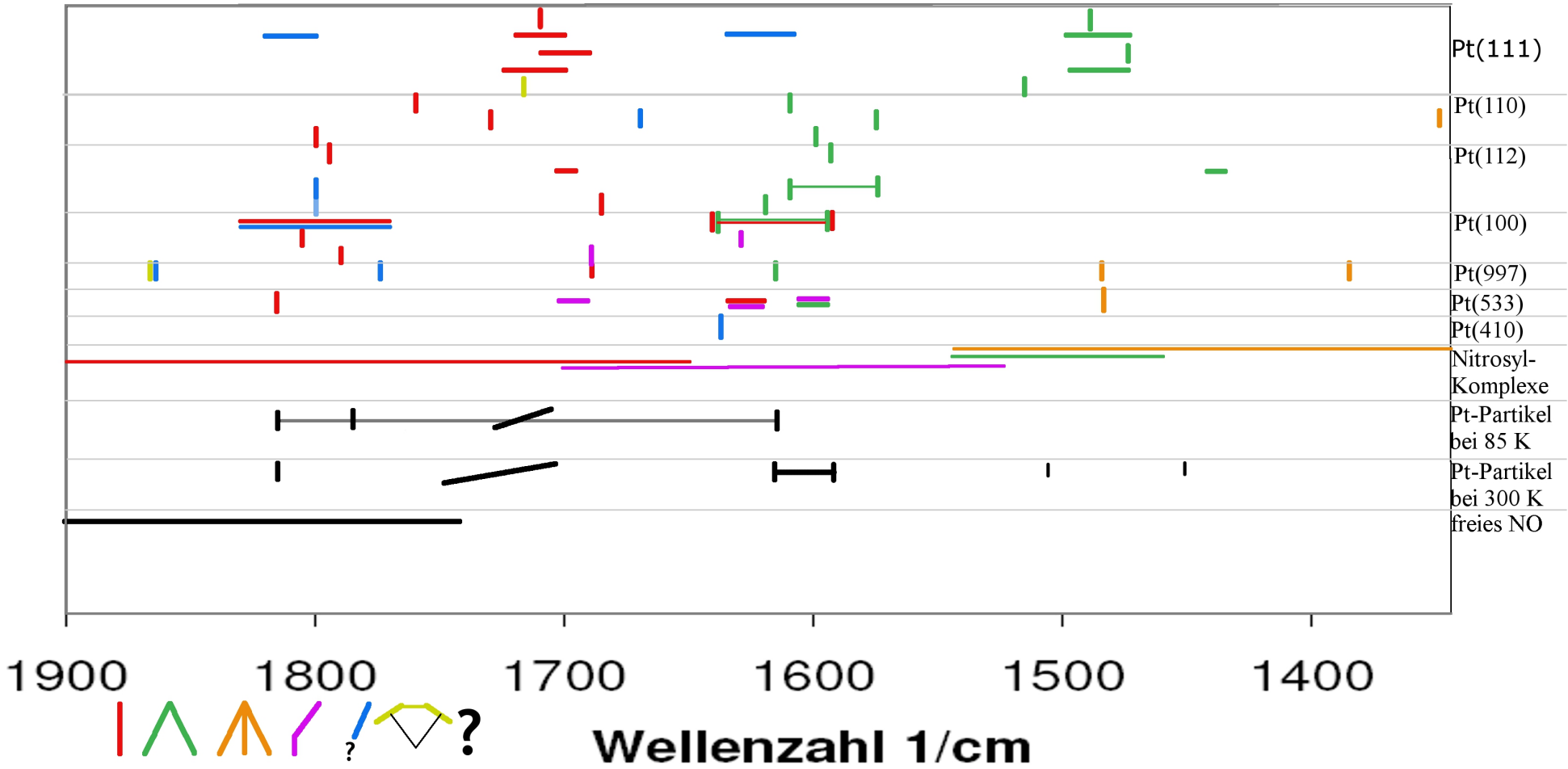


**Abbildung 5.6.:** Übersicht der IR-Absorptionsbanden und Zuordnung der verschiedenen Adsorptionsspezies (siehe Text)

## 5.2. NO als Adsorbat, Thermische Desorptions-Spektroskopie

### 5.2.1. NO auf Pt(111)

Spektren der Thermischen Desorption von der Platin-(111)-Oberfläche sind vielfach in den frühen Achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts aufgenommen worden[66][67][68][69][70]. Trotz desselben Untersuchungsgegenstandes NO/Pt(111) ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse. Allen gemein ist (mindestens) ein Signal bei ca. 350 K, und meist auch bei ca. 200 K, je nach Menge dosierten NO's. Neben unterschiedlich guter Auflösung in der Datenerfassung, verschiedener Heizrampen, Spektrometer, Temperaturerfassung oder Kammergeometrien, und ebenso aufgrund zu großzügigem Glätten der Messkurven, sind auch die Oberflächenqualitäten und die damit verbundene Dichte und Art von Defektstellen ein Grund für die Unterschiede in den Spektren. Je höher die Temperatur, desto höher ist die Bindungsordnung des Adsorbates zum Substrat. Während Buntin[69] das Desorptionssignal bei 200 K jedoch als gesonderte Adsorbatspezies betrachtet und die gemessenen zwei Signale bei 340 K und 380 K als verbrückte und einfach gebundene Art identifiziert[1], erklären sich andere die deutlichen Signaltrennungen als einfach (200 K) bzw. verbrückt gebundene Adsorbate.

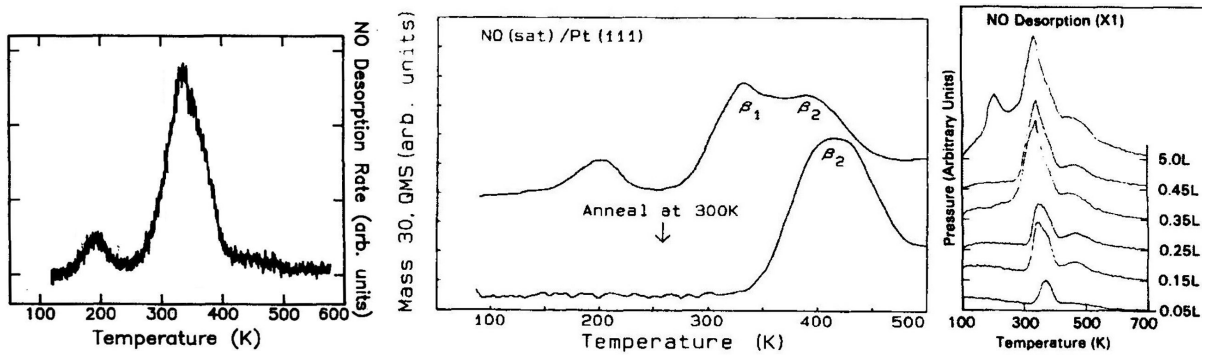


**Abbildung 5.7.:** NO-TD-Spektren eines Pt(111)-Kristalls mit Sättigungsbelegung (links und Mitte) bzw. angegebenen NO-Mengen (rechts) nach [69], [68] und [70]. Lediglich für die Daten von [70] war eine Heizrampe von 4,75 K/s angegeben.

[1] Die Trennung der Signale zwischen 300 K und 400 K ist nur bei niedriger NO-Bedeckung der Probe bzw. Temperung der hier abgebildeten Sättigungsbelegung erkennbar.

# 6. Versuchsergebnisse und Diskussion

### Einleitung

Es werden Partikelpräparationen bei niedriger (85 K) und bei Raumtemperatur (300 K) betrachtet. Variiert wird weiterhin die Menge des aufgedampften Platins, angegeben in nomineller Schichtdicke in Ångström (Å). Die Schwierigkeiten und Probleme bei den Präparations- und Messmethoden, die sich natürlich auf die Qualität und Verlässlichkeit der Ergebnisse auswirken, sind in den jeweiligen Unterkapiteln 'Experimentelle Vorbemerkungen' genauer beschrieben (siehe auch Diskussionen in [15]).

Die Menge des aufgedampften Platins wird hier in Å Schichtdicke angegeben, die Quarzmikrowaage gibt als Einheit Nanometer (bzw. Zehntel von Nanometern) aus. In der Literatur wird dazu auch die Einheit *ML* verwendet, das steht für „monolayer“ (oder natürlich „Monolage“) des jeweils aufgedampften Metalls. Gemeint ist damit die Menge Platin, die die Oberfläche mit einer monoatomaren Schicht bedecken würde, wenn die Oberfläche ideal benetzt wäre. Mit dem Platin-Atomradius von 1,373 Å[18] kann man noch nicht direkt auf die Stärke einer Monolage schließen, da sich die Atomabstände von der Aufdampfschicht zur Unterlage verändern, um die energetisch günstigste Anordnung zu erreichen[71]; dies ist wiederum von der Unterlage abhängig, die unter Umständen dadurch ebenfalls verändert wird. Die Stärke einer Monolage Platin auf einer Aluminiumoxidschicht auf NiAl(110) wird von [33] mit 0,226 nm also 2,26 Å angegeben. Damit lässt sich die hier verwendete theoretische Schichtdicke leicht umrechnen.

Es werden im wesentlichen sechs verschiedene Partikelpräparationen betrachtet: zwei und drei Ångström Platin, aufgedampft bei Raumtemperatur, und ein, zwei, drei und fünf Ångström bei eingekühltem Kristall; weiterhin vereinzelt Präparationen mit geringerer Platinmenge. Zur Vereinfachung verwende ich folgende Nomenklatur: beispielsweise *2A/85K* (oder auch *2Å/85K*) bezeichnet eine Probe, auf dessen Aluminiumoxidschicht auf dem NiAl(110)-Einkristall zwei Ångström nomineller Schichtdicke Platin bei 85 K[1] aufgedampft wurden.

## 6.1. Experimentelle Vorbemerkungen

Hier werden die diversen Probleme bei den verschiedenen Mess- und Präparationsmethoden erläutert. Damit sind die gemessenen Spektren in ihrer Reproduzierbarkeit und Aussagekraft einzuordnen.

[1] Die tatsächlich am Kristall gemessene Temperatur schwankte um +8/-5 K; zur besseren Übersicht wird dies alles aber mit '85 K' bezeichnet. Unterschiede in der Morphologie der präparierten Probe sind durch diese Abweichungen nicht zu erwarten, bzw. werden diese im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar. Die Präparationen bei Raumtemperatur fanden bei 300 ± 1 K statt, da hier ein PID verlässlich regelte.

### 6.1.1. Infrarotspektroskopie

Mit IRRAS wird die N–O-Streckschwingung, deren Anregungsenergien im Infraroten liegen, detektiert. Mit hochaufgelöster Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (HREELS) können auch die Schwingungen von NO gegen das Substrat und die Substrat-NO-Biegeschwingung im Bereich von unter 500 $cm^{-1}$ aufgenommen werden[60]. Mit IRRAS diese Banden aufzunehmen ist nur mit entsprechender Ausrüstung möglich (Polyethylenfenster, passender Beamsplitter, Germaniumdetektor), die hier nicht zur Verfügung stand. Im vorliegenden Aufbau ist die Probe im UHV gegen das in der Atmosphäre befindliche Spektrometer durch IR-durchlässige Fenster abgetrennt. Übliche IR-durchlässige Materialien sind dafür die Alkali- und Erdalkalihalogenide, mit Einschränkungen kann auch bestimmtes IR-Glas, sogenanntes "Fused Silica, IR-grade", verwendet werden. Über die mechanischen und hygroskopischen Eigenschaften für die Vakuumtechnik anwendbar ergeben sich Kalzium- und Magnesiumfluorid, deren Transmissionskurven in Abb.6.1 dargestellt sind. Ein typisches Hintergrundspektrum (Abb.6.2) zeigt, dass Wellenlängen unter etwa 1000 $cm^{-1}$ am Detektor kein Signal mehr ergeben, da hier die Fenster nur noch eine geringe Transmission aufweisen.

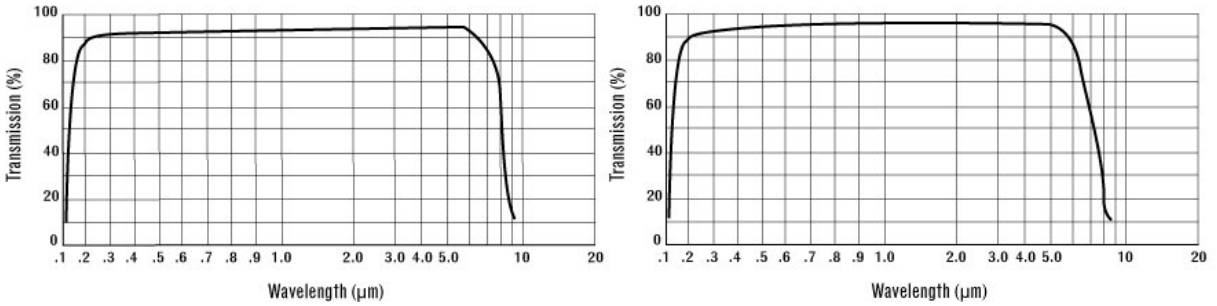


**Abbildung 6.1.:** Darstellung der Transmissionskurven der IR- und UHV-tauglichen Werkstoffe $CaF_2$ (links) und $MgF_2$ (rechts).

NO hat eine etwa zehnfach geringere Oszillatorstärke der Streckschwingung gegenüber dem weit verbreiteten Probegas Kohlenmonoxid, das vermutlich daher wesentlich häufiger Gegenstand von Adsorptionsuntersuchungen ist.

Ein weiterer Nachteil ist die NO-Signallage mitten im Bereich des Wasser(dampf)-Rotationsschwingungsspektrums. Obwohl das verwendete Bruker-FT-IR-Spektrometer ifs66 mit getrockneter Luft permanent und mit konstantem Fluss gespült wird und dazu noch Silicagel im Probenraum ausgebracht wurde, sind die Spektren mit dem Rotationsschwingungsspektrum von Wasserdampf (siehe Abb.6.2) in veränderlicher Intensität überlagert. Diese Banden sind jedoch durch manuelle – meist allerdings nicht hundertprozentig erfolgreiche – Subtraktion entfernbar, wobei häufig im Ergebnis kein glatter Untergrund im Adsorbatspektrum hinterlassen wird.

Durch den veränderlichen Füllstand des flüssigen Stickstoffes im Kühlfinger verändert sich auch dessen Länge und damit die Probenposition. Im Extremfall (vollständig durchgekühlter bzw. komplett aufgetauter Kühlfinger) ist das dünnwandige Rohr mindestens um geschätzte 15 mm in Z-Richtung verschoben. Mögliche Inhomogenitäten der Materialzusammensetzungen des Rohres lassen auch eine Torsion der Probenhalteraufnahme wahrscheinlich werden. Diese wäre zwar sehr gering, aber durch die hohe Sensitivität der Signalstärke auf den Probenwinkel sicherlich von Bedeutung. Ohnehin wird der Probenwinkel zwar bogenminutengenau über den Nonius der

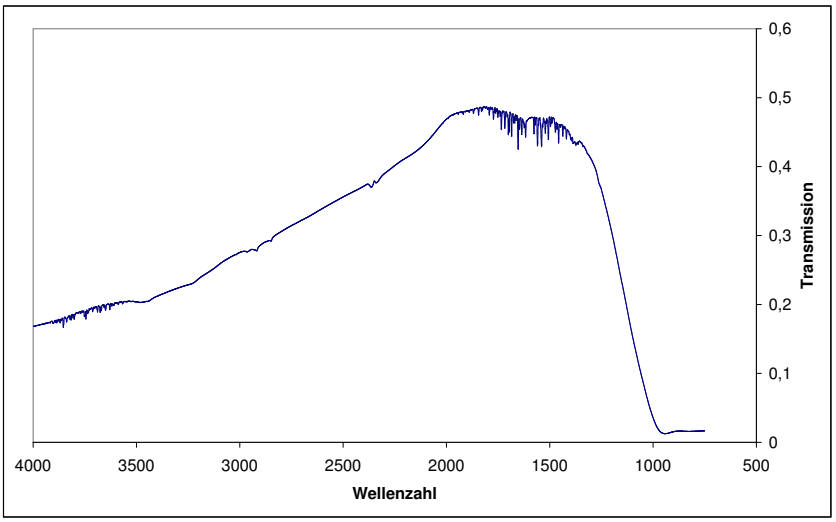


**Abbildung 6.2.:** Typisches IRRA-Hintergrundspektrum des verwendeten Messaufbaus mit Rotations-Schwingungs-Spektrum von Wasser(-dampf) im Schwingungsgrundzustand (1400-1800 $cm^{-1}$) und angeregten Zustand (3600-3900 $cm^{-1}$) und die $CO_2$-Doppelbande bei mittig 2349 $cm^{-1}$ aus der Luft.

Stellschraube eingestellt, aber auch dies ist nicht reproduzierbar möglich, da das Spektrometer selbst im Rahmen dieser Genauigkeit nicht als ortsfest betrachtet werden kann. Da bei Aufnahme jeden IRRAS-Spektrums über eine große Anzahl von Pt-Partikeln gemittelt wird, ist die NO-Signallage davon unabhängig, der Hintergrund allerdings betroffen, da die $\approx 5$Å starke, für die hohe Reflektivität wichtige $Al_2O_3$-Schicht aufgrund des steilen Ein- und Ausfallswinkels mehr oder weniger durchdrungen wird vom IR-Strahl. Dieselben Überlegungen für die Winkelreproduzierbarkeit des Kühlfingers durch $N_2$(l)-Füllstand gelten über mögliche thermische Biegung des Rohres auch für die x- und y-Positionierung der Probe. Siehe dazu auch Abb.6.7.

### 6.1.2. Thermische Desorptions-Spektroskopie

#### Stickstoffmonoxidsignal

Vorversuche zu der TD-Spektrenaufnahme haben gezeigt, dass das Signal des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses m/z = 30 als resultierendes Signal von NO während der Desorption nur sehr schlecht messbar ist aufgrund dessen geringer Intensität. Daher wurden neben m/z = 30 als Signal für Stickstoffmonoxid auch m/z = 14 und m/z = 16 aufgenommen, entsprechend dem Fragmentierungsmuster, das für die verwendete Apparatur in Abb.6.4 zu sehen ist. Tatsächlich hängt die Fragmentierung von NO von der konkreten Elektronenstoßionisation (EI) ab. In den TDS-Experimenten erfolgt die Ionisation bei 90 eV. Standarisierte Massenspektren werden in der Regel mit einer Ionisationsenergie von 70 eV aufgenommen[2]. Das standarisierte Spektrum der Literatur sieht deutlich einfacher aus (vgl.Abb.6.3) und weist hauptsächlich das Molekülsignal und nur leichte Fragmentierung auf. Auch bei Verwendung einer Ionisationsenergie von 70 eV fragmentiert NO im hier verwendeten Aufbau erheblich. Die deutliche Abweichung von den

[2]Wird eine andere Ionisationsenergie benutzt, dann wird diese angegeben [72][73].

Literaturdaten kann also nur durch die starke Druckabhängigkeit der Fragmentierung erklärt werden, und nicht allein durch die Ionisationsenergie.

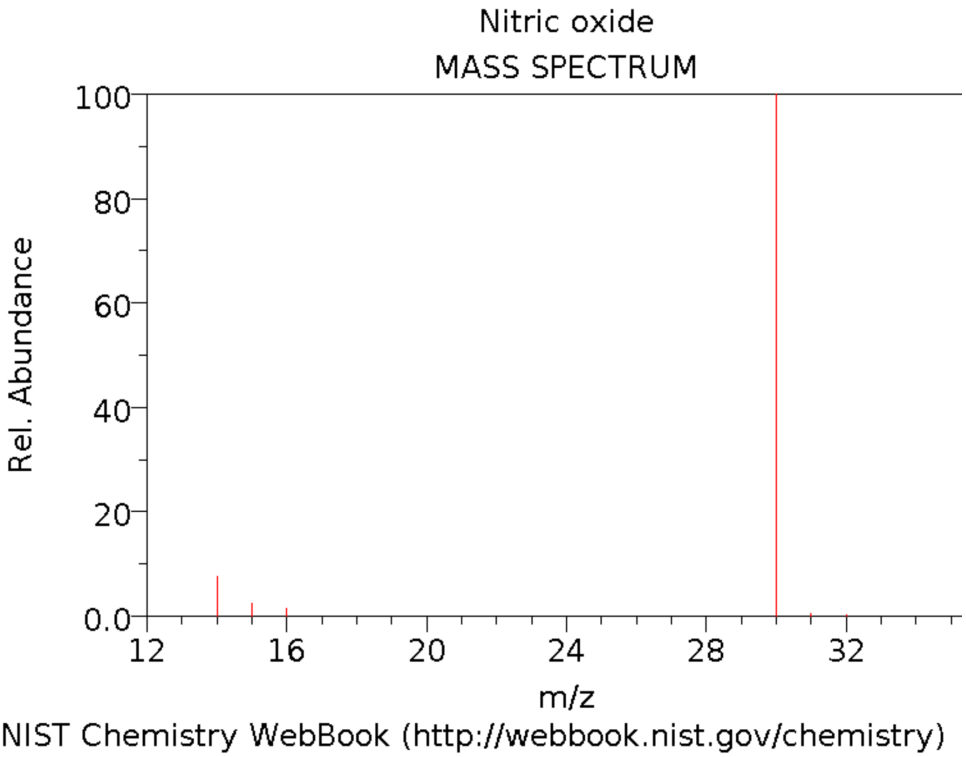


**Abbildung 6.3.:** Stickstoffmonoxid-Massenspektrum nach [74]. Ionisation standardmäßig mit 70 eV

Neben den Fragmenten m/z = 14 (Stickstoff) und m/z = 16 (Sauerstoff) zeigten sich sogar Signale mit m/z = 7 und m/z = 8, die sich nur durch die Annahmen doppelt ionisierter Teilchen, nämlich $N^{2+}$ und $O^{2+}$, erklären lassen, da diese Signale nicht in herkömmlichen Restgas-Massenspektrogrammen auffindbar sind. Je niedriger der Druck des eingeleiteten NO desto größer ist der relative Anteil der Fragmentsignale im Vergleich zu m/z = 30. So ist das Verhältnis der Ionenströme von m/z = 30 zu m/z = 14 bei einem hohen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar NO mit ca. 87 Prozent etwa doppelt so groß wie das Verhältnis bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar; hier beträgt es 44 Prozent. Die angegebenen Verhältnis-Werte ergeben sich aus mehreren Messdurchläufen mit ungespülten bzw. gespülten Zuleitungen auf der Hochdruckseite des Gaseinlasssystems der Kammer. Die Anteile der Verunreinigungen im Gas bei ungespülter Leitung liegen allerdings bei unter zwei Prozent, da während der Ruhezeiten die Leitungen permanent abgesaugt werden; somit werden an dieser Stelle Verunreinigungen als vernachlässigbar betrachtet.

Statt zwei diskreter Werte wurden in einem weiteren Versuch die Signale der betreffenden Masse-Ladungs-Verhältnisse 14, 16 und 30 aufgenommen, während NO aus dem Reservoir für die Hintergrundbegasung mit verschiedenen Saugleistungen[3] abgepumpt wurde. Diese Abbildung (6.5) zeigt, dass das Signal für m/z = 30 schneller abnimmt als dasjenige für m/z = 14 und m/z = 16, dass also bei sinkendem Druck der Fragmentierungsanteil von NO steigt. Verdeutlicht wird dies noch einmal durch die Auftragung des Signals gegen das Signal von m/z = 30 in

[3]Die verschiedenen Saugleistungen wurden durch schrittweises Öffnen des Ventils realisiert. So konnte NO relativ langsam abgepumpt und so der Datenaufnahmegeschwindigkeit des Massenspektrometers angepasst werden.

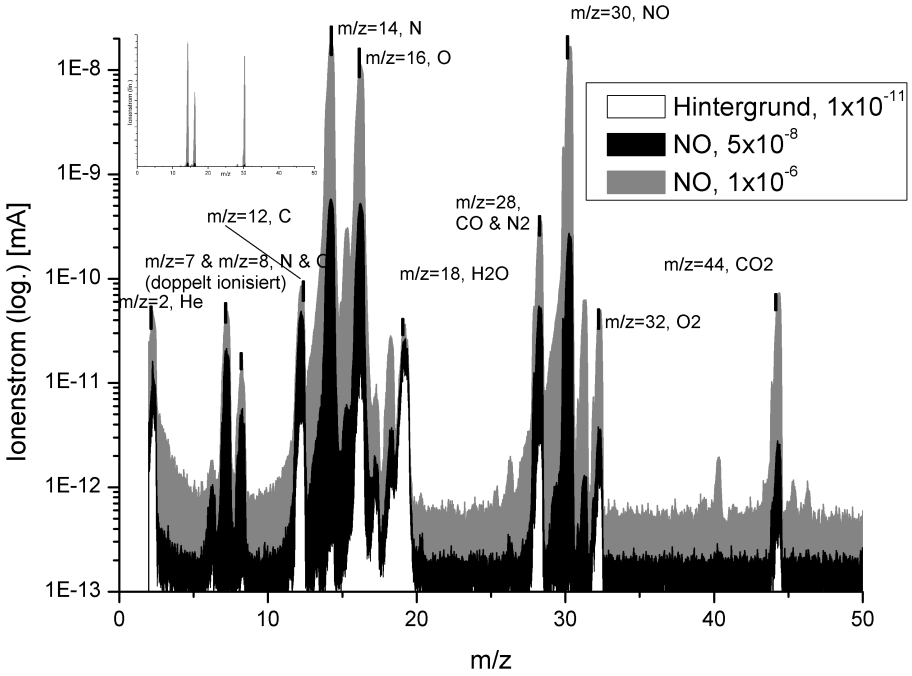


**Abbildung 6.4.:** Stickstoffmonoxid-Massenspektrogramm und Hintergrund der hier verwendeten UHV-Kammer bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar NO, Hintergrund bei $9 \cdot 10^{-11}$ mbar. Ionisation mit 70 eV. Lineare Auftragung derselben Daten als Inlet oben links.

Abbildung 6.6: je niedriger das m/z = 30-Signal auf der x-Achse, also je niedriger der NO-Partialdruck, desto höher ist der Anteil der Signale der Fragmentionen $N^+$ und $O^+$.

Da bei der thermischen Desorption (im Idealfall) lediglich das Signal der gerade eben von der etwa einen Quadratzentimeter großen Probe desorbierenden Moleküle gemessen wird, also der Partialdruck des am Detektor vorhandenen NO's noch wesentlich geringer sein wird, sollte demnach auch der fragmentierte Anteil noch größer sein. Dies rechtfertigt die Vernachlässigung des m/z = 30-Signals.

Als Signal für desorbierendes Stickstoffmonoxid werden abschließend lediglich diejenigen Stellen im TDS betrachtet, bei denen m/z = 14 und m/z = 16 gemeinsam Signale geben. Somit kann ausgeschlossen werden, dass Signale von m/z = 14 oder m/z = 16 auf andere Desorbate als NO zurückzuführen sind. Diese Einschränkungen in der Interpretation der Signale lassen die herkömmlichen Methoden der TDS-Auswertung nicht zu, da hier weder eine bestimmte Bandenform auszumachen ist (Redhead) noch eine Belegung von $\theta_{NO} = 1$ (Arrheniusplot) aus dem Gesamtintegral einer einzelnen m/z-Kurve abzuleiten ist und außerdem CO coadsorbiert.

Genauere Untersuchungen zum Verhalten von NO im Massenspektrometer würden neben einer frisch ausgeheizten, kleineren und weniger verwinkelten UHV-Kammer eine genau zu kalibrierende Druckmess-Einrichtung für UHV-Anwendungen[4], ein verlässlicheres Massenspektrometer und die Verwendung von sehr teurem, isotopenreinem $N^{15}O$ erfordern; letzterer Versuchsvorschlag dient zur Unterscheidung von den Signalen bei m/z = 28, die meist CO, möglicherweise aber auch $N_2$ zuzuordnen sind (und eventuell m/z = 14 für $CO^{2+}$).

[4]Beispielsweise ein Reibungs-Vakuummeter

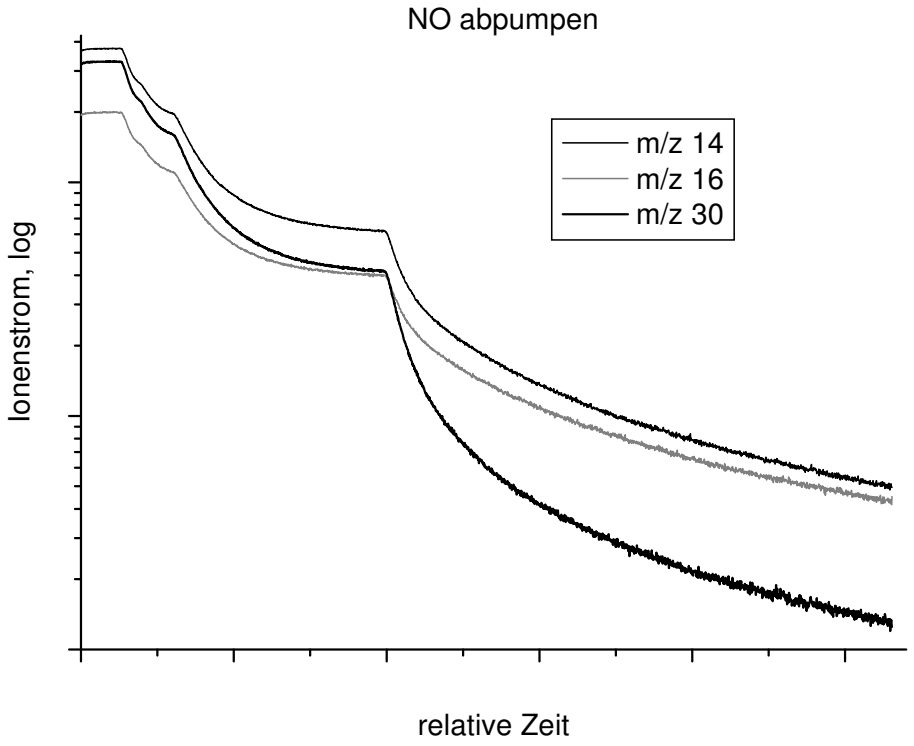


**Abbildung 6.5.:** Abpumpen von NO aus der Kammer mit verschiedenen Saugleistungen (Unstetigkeiten im Graphenverlauf), logarithmische Auftragung des Ionenstromes der einzelnen Fragmente gegen die Zeit

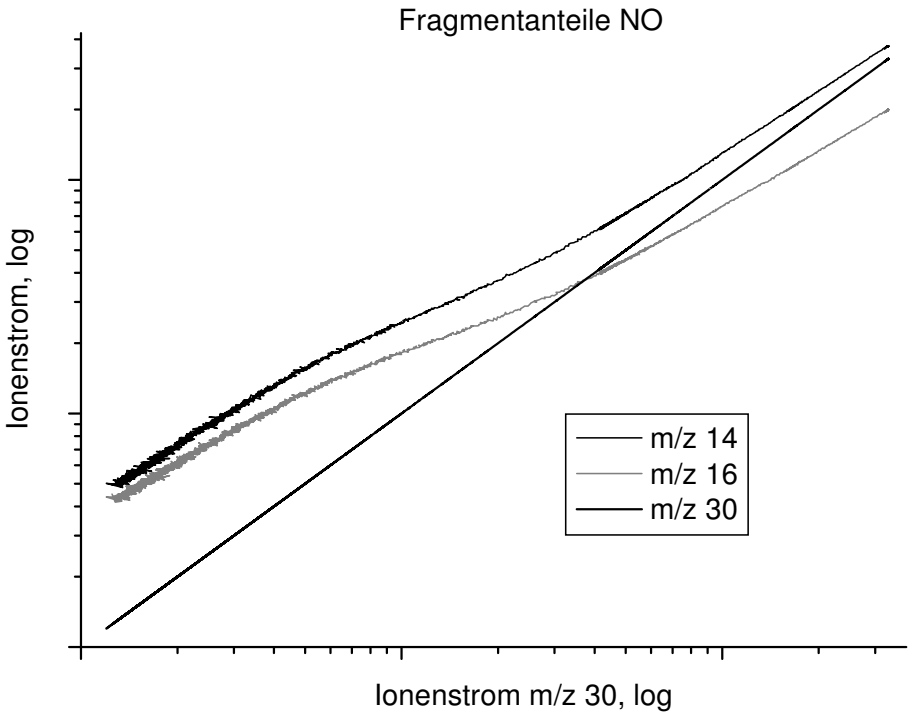


**Abbildung 6.6.:** Logarithmische Auftragung des Ionenstromsignals gegen dasjenige von m/z = 30

### CO im TD-Spektrum der Partikelpräparationen

Allen weiter unten diskutierten TD-Spektren der hier betrachteten Platinpartikelpräparationen ist gemein, dass sehr deutliche Signale um 470 K bei 300 K-Partikeln bzw. um 500 K bei den 85 K-Präparationen zu sehen sind, und zwar für ausschließlich m/z = 16, m/z = 28 und m/z = 12. Diese Ausschließlichkeit und die Tatsache, dass die Signale bei *allen* TD-Spektren auftreten, lässt nur den Schluss eines systematischen Fehlers bzw. Problems zu. So wird sicherlich während der langwierigen Probenpräparation während des Aufdampfens des Platins und des Aufwachsens der Partikel das latent vorhandene CO aus der Kammer am Pt adsorbiert und in die Partikel mit eingeschlossen. Da bekannt ist[39], dass Platinatome ab einer Temperatur von 600 K durch den Aluminiumoxidfilm in den NiAl-Kristall eindringen (segregieren), ist davon auszugehen, dass während der TD-Spektrenaufnahme beim Heizen der Probe die Partikel schon bei wesentlich geringeren Temperaturen teilzerstört werden oder sich zumindest massiv umordnen, und dass das zunächst eingeschlossene CO wieder freigesetzt wird. In welcher Form dort dieses CO freigesetzt wird, ist spekulativ. Al-Shemmary hat Kohlenmonoxid auf denselben Platinpartikeln untersucht und dabei sehr ähnliche Ergebnisse in den TD-Spektren gefunden[15], sodass davon auszugehen ist, dass die stark gebundene CO-Spezies auch regulär auf den Partikeln adsorbiert. Ob dieses Hintergrund- oder Verunreinigungs-CO die reguläre NO-Adsorption beeinflusst, kann hier leider nicht geklärt werden. Weitere Ausführungen inklusive IR-Spektren finden sich dazu in Kapitel 6.5. Das Verhältnis $\frac{m/z16}{m/z12}$ liegt bei etwa $1,3 \pm 0,2$, wenn ausschließlich von CO als Quelle der Signale von m/z = 16 und m/z = 12 ausgegangen wird.

### Interpretationslimit der Signalintensitäten

Durch die Positionierung der Probe vor dem Feulner-Cup des Massenspektrographs in einem bestimmten Winkel soll gesichert werden, dass ausschließlich die von der Probe desorbierenden Teilchen in den MS-Detektionsraum gelangen. Positioniert wird die Probe mit Hilfe der Skalen des Manipulators, der Massenspektrograph wird dann mit dem Z-Shift an die Probe angenähert bis auf elektrischen Kontakt[5], der Z-Shift wird anschließend um einen festen Wert (etwa 0,5 mm, eine volle Umdrehung der Stellschraube des Z-Shifts) zurückgezogen. Diese Art der Positionierung ist im Millimeterbereich reproduzierbar; die Anzahl der mechanischen Manipulationsfreiheitsgrade (x-, y-, z- und Winkel der Probe, zusätlich der Z-Shift des Spektrographen) und wahrscheinliche Geometrieveränderungen des Probenaufbaus (vgl. Abb 6.7) verursachen leichte Veränderungen des Spaltes zwischen Probe und Schnorchel im sub-Millimeterbereich.
Dies lässt Vergleiche der Signalintensitäten von zwei TD-Spektren nicht mehr zu, da solche Spaltmaße im Bereich molekularer Strömung von Bedeutung sind. Selbst innerhalb eines Spektrendurchlaufes mit unveränderter Positionierung wird sich durch die thermische Ausdehnung während des Heizens dieser Spalt verändern[6].
Daher wird von einer strengen quantitativen Auswertung der TDS-Signalintensitäten insbesondere zwischen verschiedenen Spektren dringend abgeraten, obwohl dies theoretisch bei gleichbleibender Versuchsanordnung möglich wäre. Diese Limitierung gilt jedoch nicht für die oben

[5] Elektrischer Kontakt zwischen der Probe und der Kammermasse wird mit einem Ohmmeter verfolgt.
[6] Es kommt vor, dass im Verlauf einer TDS-Messung ein elktrischer und damit mechanischer Kontakt zwischen Probe und Schorchel auftritt, was ein völlig unkontrolliertes Signal am Detektor zur Folge hat und die Messung unbrauchbar macht.

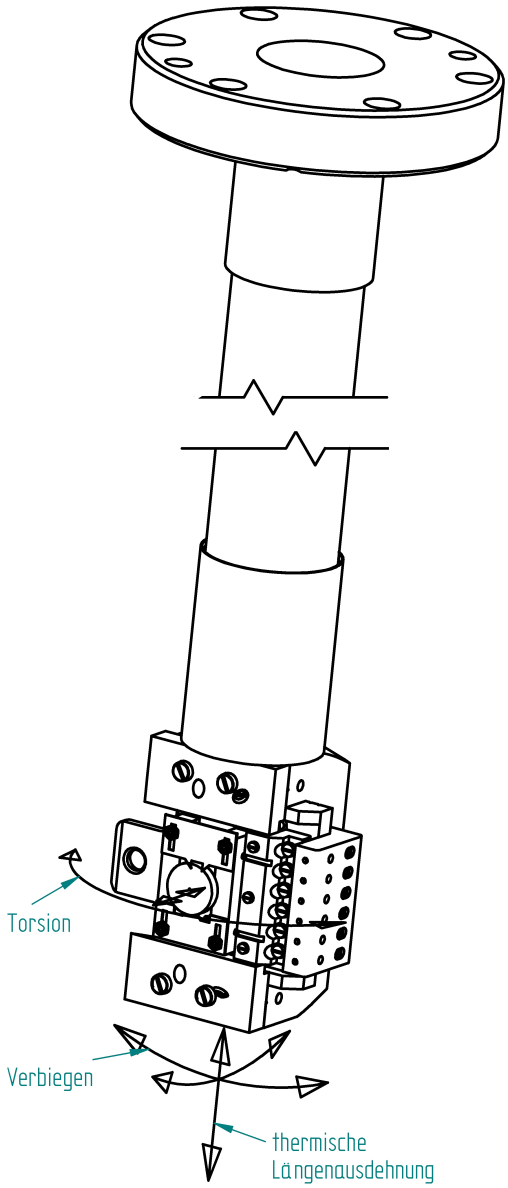


**Abbildung 6.7:** Kühlfinger mit ausgezeichneten Veränderungen der Position aufgrund von thermischen Inhomogenitäten.

gezeigten quantitativen Vergleiche der Fragmentanteile, da es sich um Verhältnisse innerhalb einer Messung handelt. Für die Untersuchung allein der Restgaszusammensetzung in der Kammer sind die genannten Positionsunterschiede der Probe ebenfalls unerheblich.

### Weitere Artefakte der TD-Spektren

Wird die auf etwa 85 K abgekühlte Probe mit Hilfe des PID-Reglers und einer linearen Heizrampe von beispielsweise 1 K/s und einem Filament als (Strahlungs-)Heizung temperiert, so sind zu Beginn jeder Heizrampe sehr hohe Heizströme zu erwarten. Das Heizfilament glüht kurz auf und desorbiert unspezifisch große Mengen Gas. Durch das Programmieren einer vorgeschalteten Heizrampe mit einer geringeren Steigung bis etwa 5 K über der tatsächlichen jeweiligen Kryotemperatur lässt sich dies etwas abdämpfen jedoch nie ganz vermeiden. Der auswertbare Teil der TD-Spektren beginnt daher jeweils erst ab 100 K.

Bei 100 K finden manche Authoren ein TDS-Signal von NO durch Adsorption an $Al_2O_3$-Film-Defektstellen; bei M.Kampling ist dies als $\delta$-Spezies bezeichnet [14]. Adsorptionsversuche von NO sowie auch CO am reinen $Al_2O_3$-Film konnten hier allerdings diese Substrat-Adsorbate nicht eindeutig nachweisen. Potentielle Fehlstellenadsorbatsignale gehen vermutlich unter im angesprochenen Signal zu Beginn jeder Messung. Zu beachten ist, dass Unterschiede in der Temperaturmessung wie etwa der Lokalisation, Art oder Befestigung des Thermoelementes, die Signallage verschieben können.

### 6.1.3. Begasung mit NO

Ein weiterer experimenteller Nachteil des NO neben der reduzierten IRRAS- und TPD-Aufnahmequalität und dem CO-Partialdruck im Hintergund ist auch das Begasungsverhalten. Während Kohlenstoffmonoxid das einem Rechteck entsprechende Begasungsprofil ergibt, sinkt der Druck in der Kammer im Falle des Stickstoffmonoxids langsamer und eher exponentiell ab.

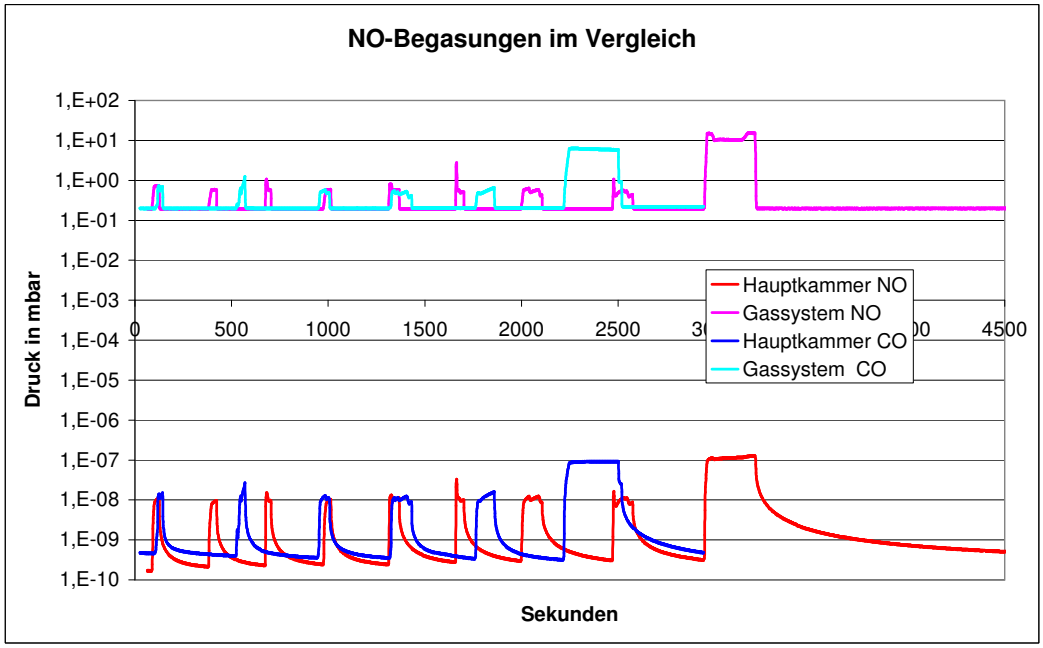


**Abbildung 6.8.:** Druckverläufe im Gasreservoir und in der Hauptkammer bei der Begasung mit NO (rote Farben) respektive CO (blaue Farben).

Realisiert wird die Begasung über ein kleines Gasreservoir von ca. einem Viertel Liter Inhalt. Dieser Teilrezipient wird separat von einer kleinen Turbomolekularpumpe mit Vakuum versorgt, die über ein Handventil zugeschaltet wird. Aus dem Gasrechen wird über ein Leckventil ein gewisser Vordruck[7] des Adsorptionsgases eingelassen, und dieses Gas gelangt über eine Mi-

[7] Der Druck im Gasreservoir liegt bei zugeschalteter Pumpe deutlich unter dem hier angegebenen von 0,2 mbar, da lediglich mit einem unkalibrierten Pirani-Drucksensor gemessen wird, dessen Messbereich bei $2 \cdot 10^{-1}$ mbar endet. Die Kenntnis des absoluten Drucks ist hier zur Gasdosierung auch unerheblich.

krometerblende (D = 20$\mu$m)[8] in die Hauptkammer. Dort wird es mit einem Rohr (ID = 15 mm) direkt auf die Probe geleitet, um eine vorherige Ausbreitung im gesamten Volumen der Kammer zu reduzieren[9]. Durch konstante Saugleistung in der Hauptkammer stellt sich schnell ein Gleichgewicht zwischen abgesaugtem und aus dem Gasreservoir nachströmendem Gas ein. Ein bestimmter Vordruck (Bereich 0,1 bis 10 mbar) im Reservoir entspricht also einem sich einstellenden Druck in der Hauptkammer (von $1 \cdot 10^{-9}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ mbar). Vorteil dieser relativ komplizierten und materialintensiven Anordnung ist zum einen die gute Handhabbarkeit und genaue Dosierungsmöglichkeit. Zweitens wird durch das Arbeiten mit relativ hohem Druck in dem Gasreservoir der Einfluss von kleinen Verunreinigungen reduziert.

Das jeweilige Druckanstiegsverhalten im Gasreservoir (Vordruck) der beiden Gase zeigt sich auch unterschiedlich, jedoch nur haptisch bei der (manuellen) Bedienung des Leckventiles: es muss weiter geöffnet werden zum Einlass des selben Vordruckes in das Gasreservoir; NO diffundiert also deutlich langsamer durch den entstehenden Spalt im Leckventil zwischen dessen Saphir-Auflage und Kupferdichtring.

Auch der Hintergrunddruck der Kammer bestimmt mit, wieviel des dosierten Gases tatsächlich an der Oberfläche der Probe vorhanden ist. Der Hintergrunddruck der Kammer ist zwar mit ca. $2 \cdot 10^{-10}$ mbar um zwei bis drei Größenordnungen geringer als der Druck während der Begasung, er steigt jedoch im Laufe der Experimente an und wird damit als Faktor wichtiger.

Da die Dosis-Einheit *Langmuir*[10] auch durch die Begasungszeit definiert ist, ist auch die manuelle Zeitnahme ein weiterer Ungenauigkeits- oder gar Fehlerfaktor.

Als Konsequenz bleibt festzuhalten, dass es große Unwägbarkeiten gibt in der tatsächlich dosierten NO-Menge, und daher die Begasungsangaben in Langmuir nicht zwischen verschiedenen Experimenten verglichen werden können[11]. Meist ist auch die Sättigungsbelegung bei etwa fünf Langmuir schon erreicht, und nur um sicher eine Sättigungsbelegung erhalten zu haben, wurden dazu jeweils dreißig Langmuir dosiert. Es darf auch die Angabe einer NO-*Belegung* (in L) nicht mit einer NO-*Bedeckung* $\theta$ gleichgesetzt werden.

### 6.1.4. Kühlung des Stickstoffmonoxid und CO-Verunreinigung

Die Befürchtung, dass NO im Gaseinlasssystem $NO_2$ bilden könnte, wurde nicht bestätigt. Um dieser befürchteten Reaktion entgegenzuwirken, wurde die NO-Zuleitung zu einer Spirale aufgewickelt, die in ein Dewar-Gefäß hineinragt. Bei der Kühlung des Gases ist darauf zu achten, dass nicht direkt mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, da dessen Temperatur (-196 °C) unter dem Siede- und auch Schmelzpunkt (-152 °C bzw. -164 °C) des NO's liegt. Durch Verflüssigen oder gar Gefrieren von Gasen in Zuleitungssystemen können schnell Unfälle durch plötzlichen Druckanstieg beim Wiederauftauen geschehen. Bewährt hat sich zur NO-Kühlung eine Kühlspirale, die von (fast) festem Ethanol umgeben ist. Alkohol (technischer A. bzw. Spiritus) wird in einem Dewargefäß, in dem sich die zur Spirale gewickelte NO-Zuleitung befindet, vorgelegt, und dieser wird dann mit flüssigem Stickstoff bis zur starken Zähflüssigkeit (ca. -114 °C) heruntergekühlt.

[8] Eine gebrauchte Mikrometerblende eines Elektronenmikroskopes reicht hier aus.

[9] Meist findet jedoch die Begasung statt, während sich die Probe im IR-T-Stück befindet, was den Vorteil dieses Rohres natürlich hinfällig macht; Weiteres dazu siehe Abschnitt A.4.

[10] $1L = 1torr \cdot \mu s \approx 133Pa \cdot 10^{-6}s = 1,33 \cdot 10^{-6}mbar \cdot s$

[11] Beispielhaft hierfür ist die Abbildung 6.18 auf Seite 82.

Ein $NO_2$ entsprechendes Signal von m/z = 46 wurde jedoch zu keiner Zeit beobachtet.
Auch der thermodynamisch gebotene Zerfall von NO in die Elemente müsste einen gleichmäßigen Anstieg der Signale von m/z = 28 *und* m/z = 32 ergeben. Es steigt aber lediglich m/z = 28 beim NO-Einlass signifikant an, was auf Verunreinigungen mit CO zurückgeführt wird, da dieselben Zuleitungen für alle angeschlossenen Gase genutzt werden[12].
Diese angesprochene mögliche Verunreinigung des Adsorbatgases NO durch Kohlenmonoxid scheint zunächst kritisch zu sein, da CO auch und noch dazu wesentlich stärker an Oberflächen und besonders an Platin adsorbiert. Da dies allerdings auch besonders für Edelstahl gilt und die Kammerwände aus selbigem bestehen, ist leider durch ein permanentes dynamisches Ad- und Desorptionsgleichgewicht zu jeder Zeit das Vorhandensein von CO in der UHV-Kammer zu erwarten, sobald Versuche mit CO-Begasung in der Kammer stattgefunden haben; lediglich bei frisch ausgeheizter Kammer ist ein „CO-freies“ Ultra-Hochvakuum zu erwarten. Die angesprochene CO-Freiheit ist allerdings ebenfalls nur eingeschränkt gültig, da Kohlenmonoxid nicht nur an den Stahlwänden adsorbiert, sondern ebenso aus dem verwendeten Edelstahlmaterial (1.4571, sog. V4A-Stahl) selbst freigesetzt wird, obwohl der Kohlenstoffgehalt nur 0,08% beträgt.
Da die Messungen im wesentlichen innerhalb von zwei bis drei Stunden bei einem Hintergrunddruck von etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt wurden, ist jedoch das Vorhandensein von CO in den vorliegenden Mengen in der Kammer unerheblich. In den IR-Spektren wurde während normaler Messungen kein CO-Signal gefunden, obwohl dessen IR-Detektierbarkeit um eine Größenordnung besser ist. Dass es allerdings messbar wäre, zeigt ein Versuch, bei dem die Pt-Partikel-präparierte Probe 24 Stunden in der UHV-Kammer bei etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar verweilte und anschließend ein deutliches CO-Signal bei 2060 $cm^{-1}$ zu messen war, ohne dass explizit mit CO begast wurde. Weitere Ausführungen dazu sind in Abschnitt 6.5 nachzulesen.

### 6.1.5. Aufdampfen von Platin

In der Literatur (z.B.[33]) werden Aufdampfraten für Platin angegeben, die bei 0,3 $\frac{ML}{min}$ ($\approx$ 0,07 $\frac{nm}{min}$) liegen. Der hier verwendete Verdampfer (siehe Abb.2.3) lässt leider keine feste Aufdampfrate zu, sondern muss für jedes Experiment neu kalibriert werden.
Die hier erreichbare Aufdampfrate betrug maximal 0,02 $\frac{nm}{min}$(1 Å in 5 min.). Aus Sicherheitsgründen verdampften wir langsamer, denn bei zu starkem Heizen des Platindrahtes bildete sich ein Tropfen, der das Verdampferfilament zerstört hat.
Das Verhalten der Aufdampfrate gibt auch einige Rätsel auf: ist nämlich das erste Ångström Schichtdicke innerhalb von etwa 8 Minuten auf der Quarzmikrowaage gemessen worden, so benötigen 2 Ångström Schichtdicke etwa 25 Minuten. Warum hier ein nicht-lineares Verhalten vorliegt ist nicht zu klären gewesen. Vermutlich ist ein komplexerer Zusammenhang der Schwingungsänderung des Quarzkristalls eine Erklärung, als die zur Berechnung verwendete Formel nahelegt. Ein komplexes Aufwachsverhalten durch das Vorhandensein von Gasen wie CO wird auch von Bäumer und Freund[35] angenommen. Dies kann zur Folge haben, dass sich die bereits vorhandene Pt-Schicht, auf die Pt aufgedampft wird, während des Aufdampfens selbst verändert und so auch ihre akkustischen Eigenschaften.

[12] Tatsächlich steigt m/z = 28 bei mit NO vorgespülter Leitung weniger stark an als bei ungespülter, also potentiell CO-kontaminierter, Zuleitung.

Es wurde zur Probenpräparation jeweils der Mittelwert derjenigen Aufdampfzeit gewählt, die dreimal nach dem Bedampfen der Quarzmikrowaage die entsprechende Schichtdicke ergab; der Verdampfer-Flux und der Emissionsstrom wurden in ihren Grenzen konstant gehalten ($\Delta_{Flux} \approx$ 3 nA, $\Delta_{I_E} \approx$ 1mA).

## 6.2. Adsorption an Platinpartikeln, die 300 K-Präparationen

Die Adsorption von Stickstoffmonoxid an Platinpartikeln, die bei 300 K auf der Aluminiumoxidschicht aufgewachsen sind, mutet etwas einfacher an im Vergleich zur NO-Adsorption bei Partikeln, die bei tieferen Temperaturen erzeugt wurden (85 K-Präparationen), denn es findet sich hier im Infrarotspektrum (beispielhaft in Abbildung 6.9 gezeigt) zunächst lediglich ein Signal zwischen 1700 und 1750 $cm^{-1}$.

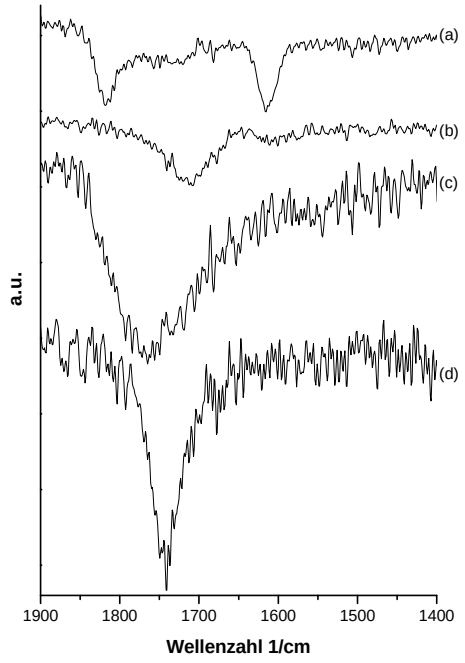


**Abbildung 6.9:** Beispiele für Infrarotspektren der Präparationen 3 Å Platin bei 300 K und bei 85 K mit Anfangs- und Sättigungsbelegung: (a) 0,5 L NO, 3 Å/85 K (b) 0,5 L NO, 3 Å/300 K (c) 30 L NO, 3 Å/85 K (d) 30 L NO, 3 Å/300 K

### 6.2.1. Thermische Desorption von 300 K-Partikeln

Abbildung 6.10 zeigt TD-Spektren einer Sättigungsbelegung mit NO (30 L) auf einer Präparation von 2 Å $Pt/Al_2O_3/NiAl(110)$ für verschiedene Masse-zu-Ladungsverhältnisse, wie Fragmente von NO und m/z = 12. Beobachtet wird eine Spezies bie T = 112 K und eine bei etwa 165 K. Ein starkes Tailing des Signals lässt vermuten, dass das verbleibende NO auf der Partikeloberfläche stärker gebunden ist und im Verlauf des TD-Spektrums ein langsam abfallendes Signal für NO ergibt. Im weiteren Verlauf des TD-Spektrums ist ab 390 K ein Signal mit Maximum bei 420 K erkennbar für das Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z = 14. Für weitere Ladungsteilchen, die einen Hinweis auf den Ursprung geben könnten, tritt jedoch kein Signal auf. Vorsichtig möchte ich an dieser Stelle auf die dissoziative Desorption von NO schließen. *Vorsichtig*, weil das Signal nur atomarem Stickstoff zugeordnet werden kann, üblicherweise desorbiert aber Stickstoff molekular als $N_2$. Ein gleichzeitiger Anstieg von m/z = 28 kann als Schulter des massengleichen CO-Signals bei 485 K beobachtet werden; eine Fragmentierung im QMS muss demnach auch von $N_2$ stattfinden. Der verbleibende Sauerstoff desorbiert gemäß dieser Vermutung dann gemeinsam mit diesem obligatorischen Kohlenmonoxiddesorbat, wie es im TD-Spektrum einer jeden Parti-

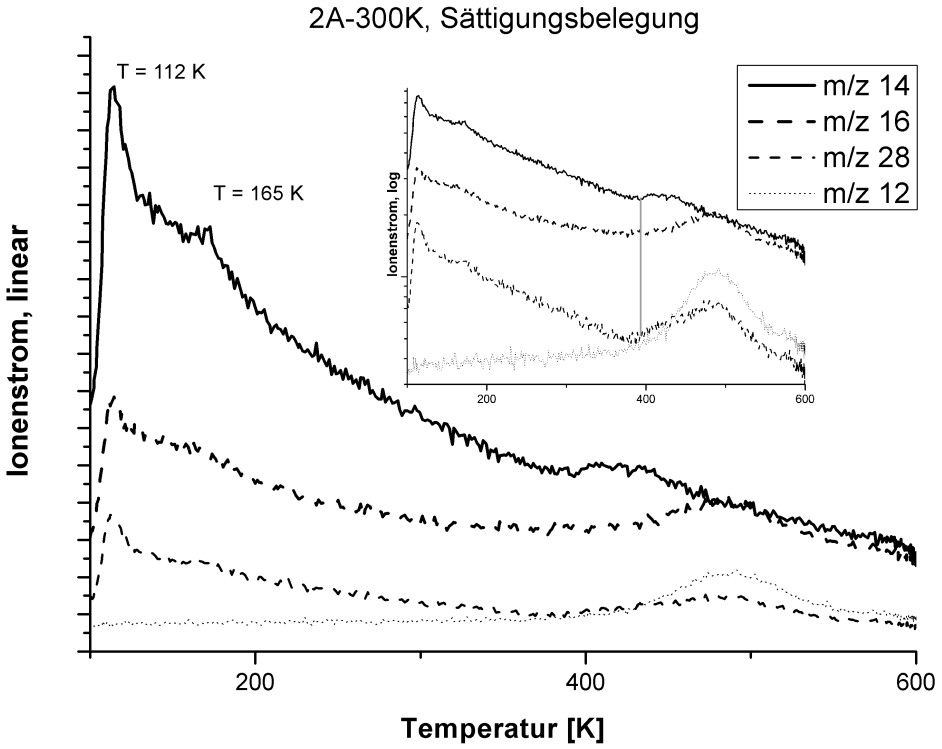


**Abbildung 6.10.:** Thermisches Desorptionsspektrum (linear) der Präparation 2 Å Platin bei 300 K mit Sättigungsbelegung NO (30 L), dieselben Daten als Inlet in logarithmischer Auftragung.

kelpräparation auftritt (siehe Abschnitt 6.1.2), und fragmentiert ebenfalls (zu m/z = 16). Das Verhältnis $\frac{m/z16}{m/z12}$ liegt im Maximum des Signals hier tatsächlich bei zwei, und nicht wie üblich bei etwa $1,3 \pm 0,2$ (siehe Seite 69); dies gilt als Indiz für $O_2$-Desorption mit NO als weiterer Quelle neben CO.

### 6.2.2. Infrarotspektren der 300 K-Partikel

Im vorangegangenen Abschnitt zur thermischen Desorption wurde eine stärkere Bindung des verbleibenden NO an die Oberfläche bei sinkender Adsorbatdichte postuliert, erkennbar beim Hauptsignal genannten Maximum bei 165 K. Dies ist auch im IR-Spektrum erkennbar, das in Abbildung 6.11 und 6.12 für eine 2 Å- bzw. 3 Å-Präparation als Funktion der Bedeckung gezeigt wird; beobachtet wird eine Bande. Die Verschiebung des Signals von 1745 $cm^{-1}$ bei Sättigungsbelegung bis herunter zu 1705 $cm^{-1}$ bei sehr geringer Belegung von beispielsweise 0,25 L legt nahe, dass eine geringere Menge NO stärker an das Substrat gebunden ist. In Abschnitt 3.1 ist dies über die $\pi$-Rückbindung vom Stickstoff zum (Pt-)Substrat näher erläutert. Mit der höheren Adsobatdichte gleicher oder mindestens sehr ähnlicher Spezies ist auch ein stäkeres Auftreten induzierter Bild-Dipole möglich, die allgemein zu einer Verschärfung der IR-Absoptionsbande führen, was auch in diesem Fall sichtbar ist. Wie dort erläutert kann diese Dipol-Dipol-Kopplung ebenso zu einer spektralen Verschiebung der Absorptionsbande führen, deren Richtung (rot- oder blauverschiebend) erst durch genauere theoretische Berechnungen des Systems belegt werden kann. Beobachten lässt sich hier jedoch, dass eine größere Anzahl gleich-

artiger Bindungsplätze eine Verschiebung zu höheren Frequenzen bedingt, wenn man die 2Å- und die 3Å-Präparation vergleicht.
Hier bei den Partikeln der 300 K-Präparationen sind morphologisch größere Flächen mit gleicher elektronischer Struktur zu erwarten und damit eine erhöhte Anzahl gleichartiger Adsorptionsplätze. Sind die Adsorptionsplätze hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur aber homogener verteilt, so gilt dies auch für die jeweiligen Adsorbate und ihre Anregungsfrequenzen im infraroten; dies resultiert ebenfalls in einer Bandenverschärfung.

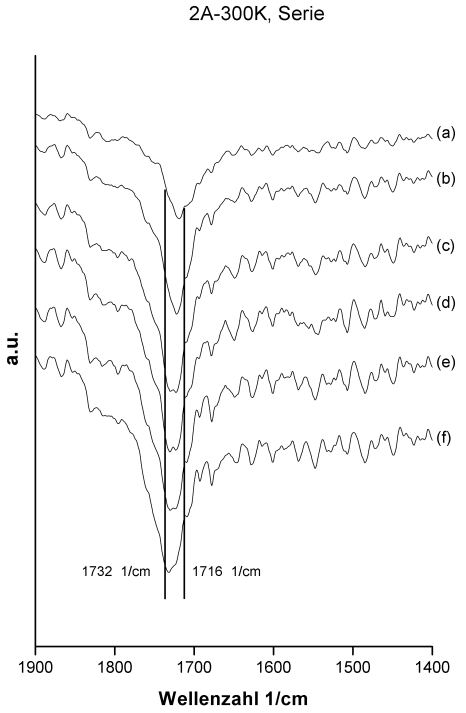


**Abbildung 6.11.:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 300 K, Belegungsserie: (a) 0,5 L NO (b) 1 L NO (c) 1,5 L NO (d) 2 L NO (e) 3 L NO (f) 30 L NO

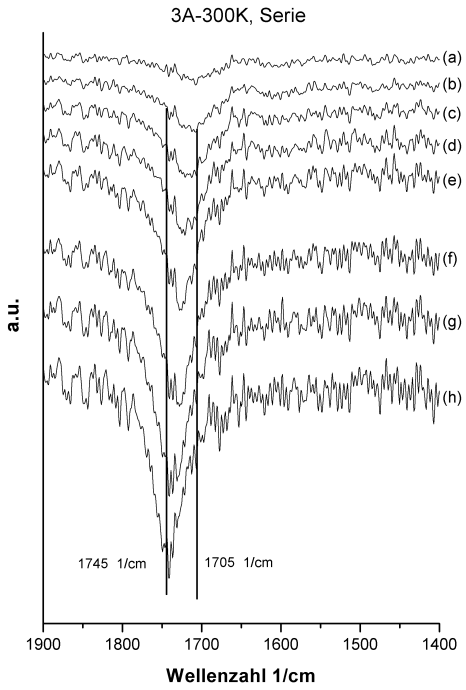


**Abbildung 6.12.:** Infrarotspektren der Präparation 3 Å Platin bei 300 K, Belegungsserie: (a) 0,25 L NO (b) 0,5 L NO (c) 0,75 L NO (d) 1 L NO (e) 1,5 L NO (f) 2 L NO (g) 3 L NO (h) 30 L NO

### 6.2.3. Defektstellenadsorption

Das gelegentliche Auftreten eines Signals um 1815 $cm^{-1}$ – wie in Abb. 6.11 als Schulter erkennbar – ist auf die NO-Adsorption an Defektstellen des Partikels zurück zu führen. Eine Entsprechung im TDS kann das Signal um 390 K sein (siehe dazu Abschnitt 6.2.5). Vornehmlich tritt dieses IR-Signal bei Präparationen auf, die auf einem Oxidfilm realisiert wurden, dessen LEED-Bild nicht ideal war. Bei einer *sehr guten* Präparation mit idealen Bedingungen für das Partikelwachstum treten keine Partikel-Defektstellen auf, und damit auch keine Defektstellenadsorption von NO. Werden die Partikel jedoch beispielsweise aufgeheizt, so kann es sein, dass sich die Partikel solchermaßen verändern, dass NO neue Bindungsplätze findet, die als Defektstellen charakterisiert werden (siehe Abschnitt6.2.5).

### 6.2.4. Zwei- und dreifachgebundenes NO auf 300 K-Präparationen

Auf den Partikeln der 300 K-Präparationen werden bei Belegungsserien nur vereinzelt die Signale von zweifachgebundenem NO (1615 $cm^{-1}$) gefunden. Dass diese Adsorptionsplätze aber vorhanden sind und auch populiert werden, wurde in einem Experiment mit nur sehr geringer NO-Begasung nachgewiesen (Abb.6.13). Es ist nur ein sehr kleiner Bereich der NO-Belegung, der zweifachgebundenes NO im IR darbietet. Genau diese Menge NO anzubieten ist schwierig und erfordert sehr kleine Abstufungen der Begasung. Dafür zeigen sich gemäß Abb.6.13 zusätzlich Signale bei 1510 $cm^{-1}$ und 1450 $cm^{-1}$, die als erstes auftreten und bis etwa 1 L konstant bleiben, während diejenigen für ein- und zweifachgebundenes NO zunehmen. Diese Signale unter 1550 $cm^{-1}$ können entweder als dreifachgebundenes NO oder zweifach gebunden, abgewinkelt adsorbiertes oder an Partikelkanten am Übergang zum Aluminiumoxidsubstrat haftendes Stickstoffmonoxid charakterisiert werden.
Die TDS-Daten zu diesem Experiment mit geringer NO-Belegung zeigt Abbildung 6.14. Ein sehr starkes Signal von m/z = 14 bei 158 K wird beobachtet und deutet auf massive Desorption einfachgebundenen NO's hin. In diesem Experiment stammt es allerdings nicht (nur) von NO, sondern zum großen Teil von $CO^{2+}$, was durch das gemeinsame Signal von m/z = 28 belegt wird[13]. Bei dieser Belegung in kleinen Schritten mit insgesamt nur 0,7 L NO ist zwar auch einfachgebundenes NO auf der Probe adsorbiert, viele freie Adsorbatplätze werden jedoch von latent vorhandenem CO okkupiert (siehe auch die Ausführungen im Abschnitt 6.5 und 6.1.2). Wiederum zeigt sich CO mit Maximum bei 485 K mit dem üblichen $\frac{m/z16}{m/z12}$-Verhältnis (hier 1,2). Auch das Vorhandensein weiterer NO-Adsorbate zeigt nur das IR-Spektrum (Abb. 6.13). Im TDS ist lediglich ein recht breites Signal zwischen 200 und 350 K erkennbar, keine explizit getrennten Desorptionsmaxima. Der Grund, warum weitere NO-Adsorbate im TDS nicht einzeln auftreten, können Umlagerungen während des Heizens, viel zu geringe Desorptionsmengen (durch die geringe NO-Belegung) oder ähnliche Desorptionsenergien der verschiedenen Spezies sein, die zu dem gemeinsamen und breiten Signal beitragen.

[13]Im Gegensatz zum TDS der Sättigungsbelegung solch einer Präparation (Abb. 6.10) steigt hier parallel auch m/z = 12 an, was ein Beleg ist, dass es sich um ein CO-Signal handeln muss. Dass hier m/z = 16 *nicht* mit ansteigt ist ein weiteres Indiz, das *gegen* ein NO-Signal spricht.

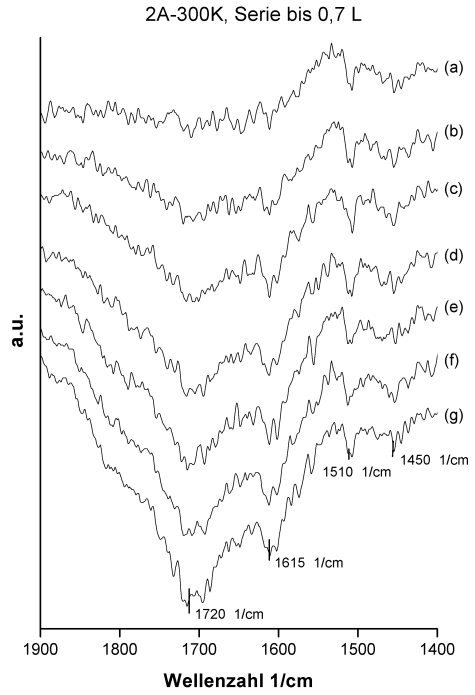


**Abbildung 6.13:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 300 K, kleinstufige Belegungsserie nur bis 0,7 L NO: (a) 0,1 L NO (b) 0,2 L NO (c) 0,3 L NO (d) 0,4 L NO (e) 0,5 L NO (f) 0,6 L NO (g) 0,7 L NO

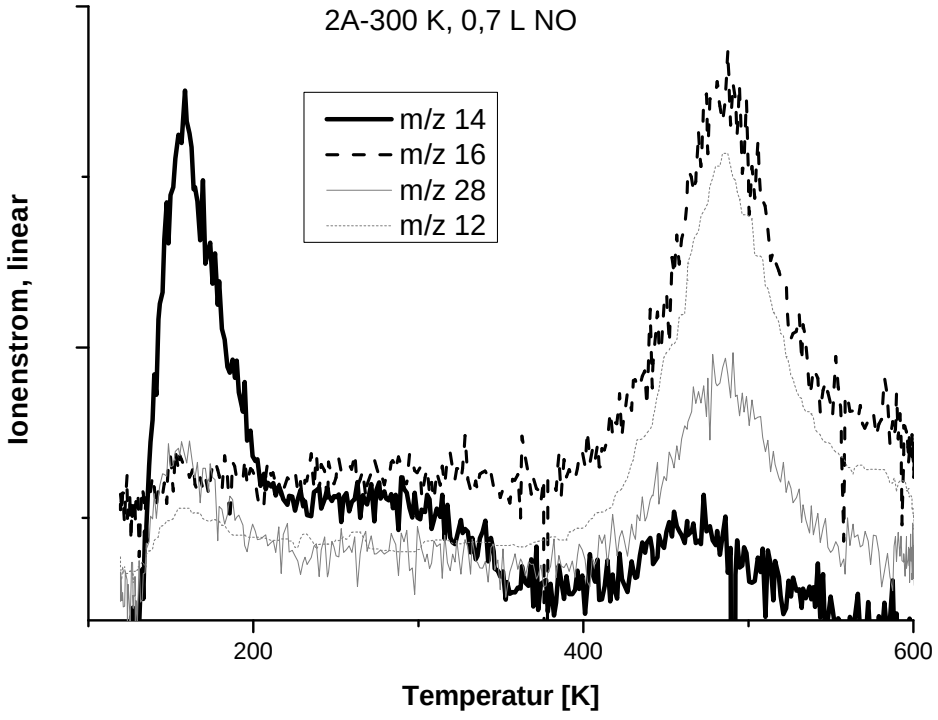


**Abbildung 6.14.:** Thermisches Desorptionsspektrum der Präparation 2 Å Platin bei 300 K mit nur 0,7 L NO (die Kurve von m/z = 12 ist geglättet dargestellt).

### 6.2.5. Zuordnung von TDS- und IRRAS-Signalen

Um die TDS- und die IRRAS-Signale einander zuordnen zu können, wurden Heiz- oder Temperexperimente durchgeführt. Dazu wurde eine beispielhafte Präparation (2Å/300 K) zunächst bis zur Sättigung (30 L) mit NO belegt und mit IRRAS vermessen. Diese Probe wurde mit der üblichen Heizrampe (1 K/s) bis zu ausgewählten Temperaturen geheizt und danach wiederum mittels IRRAS erfasst. Die TDS-Signale wurden während des Aufheizens aufgenommen und sind in Abb. 6.15 für m/z = 14 und m/z = 30 aufgetragen.
Tempern bis 150 K führt zu einer Signalverschiebung im IR (Abb. 6.16) von 1744 $cm^{-1}$ auf 1708 $cm^{-1}$ (Kurve(c)), auch die Signalintensität verringert sich. Hierbei handelt es sich um die NO-atop-Spezies. Die verbleibende NO-Bedeckung besteht nun aus vereinzeltem (nicht-Dipolkoppelnden) atop-NO und zweifachgebundenem NO. Im nächsten Temperschritt bis 270 K erkennt man wiederum NO-Desorption. Die zurückbleibende atop-NO-Spezies lagert sich aufgrund des Platzangebotes teilweise um zu zweifachgebundenem, das Signal ist verschoben auf 1590 $cm^{-1}$. Kurve (d) lässt dazu auch das Defektstellenadsorbatsignal bei 1815 $cm^{-1}$ deutlicher erkennbar werden. Möglich ist auch, dass hier neue Bindungsplätze geschaffen werden durch thermische Veränderung der Partikel.
Aufheizen bis 465 K entfernt nun restlos das NO von den Partikeln, auch ein Defektstellensignal, dessen TDS-Entsprechung bei 390 K vermutet wurde, ist nun nicht mehr erkennbar. Im anschließenden TD-Spektrum bis 600 K ist ein NO-Desorptionssignal nicht mehr eindeutig erkennbar. Die Kurven (e) und (f) sind nur der Vollständigkeit halber mit aufgetragen; von weiteren Interpretationen sollte abgesehen werden[14].

[14]Siehe dazu auch Abschnitt 6.5 und die Ausführungen in Abschnitt 6.1.2 und 6.1.1 zur Probenpositionierung.

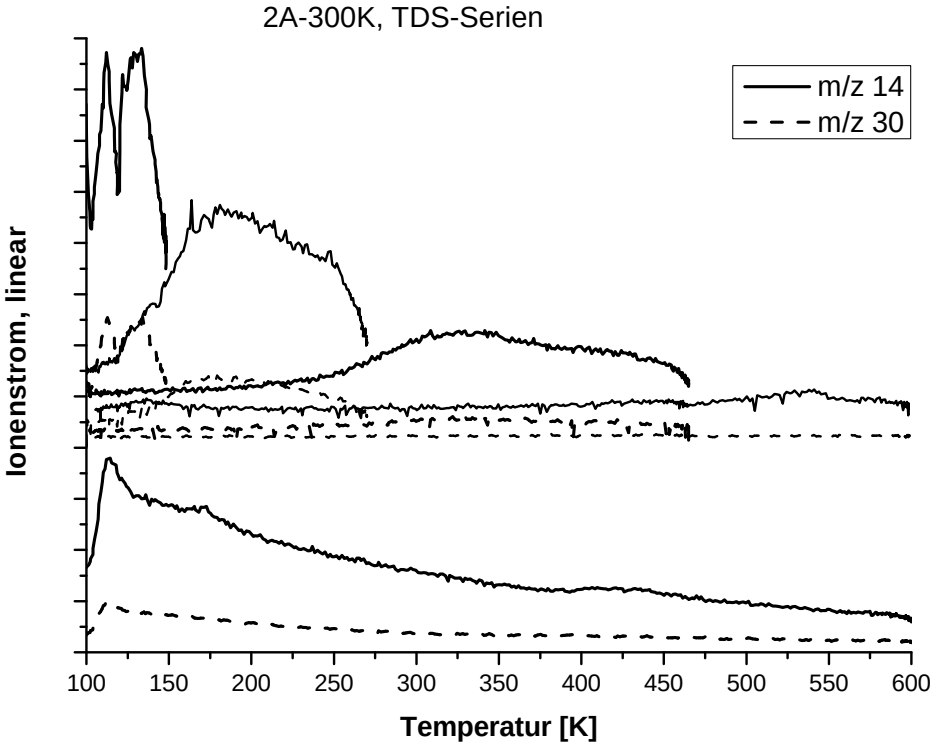


**Abbildung 6.15.:** Thermische Desorptionsspektren der Präparation 2 Å Platin bei 300 K mit Sättigungsbelegung NO (30 L) bis zu ausgewählten Temperaturen. unten: thermisches Desorptionsspektrum vergleichbarer Präparation ohne Unterbrechung, vertikal verschoben.

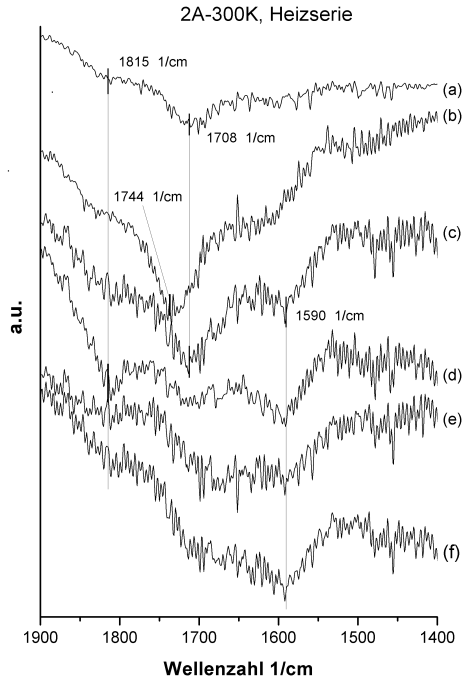


**Abbildung 6.16:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 300 K, Temperexperiment: (a) 0,5 L NO (b) 30 L NO (c) getempert auf 150 K (d) getempert auf 270 K (e) getempert auf 465 K (f) getempert auf 600 K

### 6.2.6. Verschiebung der atop-Bande

Die Belegungs-Sättigung der Probe mit NO hat zur Folge, dass auch die Signalverschiebung der atop-Bande sättigt. Dasselbe gilt auch für die Signalintensität, eine Auswertung dieser ist wegen der Hintergrundstörungen jedoch im Allgemeinen weniger verlässlich. Eine Präparation, die diese Auswertung zuließ (siehe Abb.6.12), wurde in Abbildung 6.17 dahingehend analysiert und zeigt ebenfalls den exponentiellen Zusammenhang.

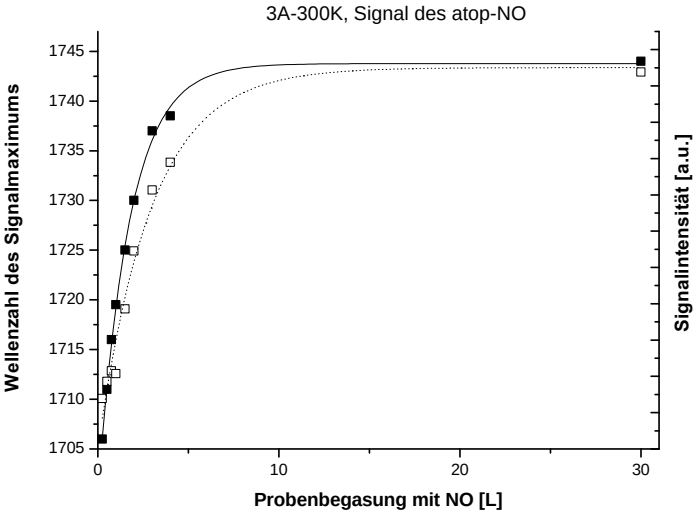


**Abbildung 6.17:** Signalverschiebung und Signalintensität der atop-Bande für die Belegunsserie der 3Å/300 K-Präparationen (Vgl. Abb.6.12): gefüllte Quadrate Signnallage, offene Quadrate Signalintensität.

Abbildung 6.18 zeigt die Streuung der experimentellen Werte, die im Kontext mit der Genauigkeit der Dosierung steht (vgl. Abschnitt 6.1.3).
Im Gegensatz zu den IR-Banden anderer Adsorbatspezies ist die Bande der einfachgebundenen abhängig von der Partikelgröße. Abbildung 6.19 zeigt, dass bei NO-Sättigung die Absorptionsbande der 3 Å-Partikel bei 1744 $cm^{-1}$ und die für 2 Å-Partikel bei $\approx$ 1730 $cm^{-1}$ liegt.

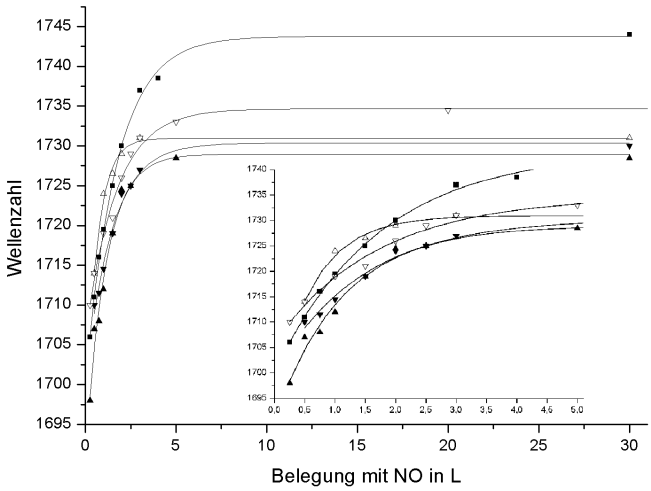


**Abbildung 6.18:** Streuung der Signale und der Signalverschiebung bei Belegungsserien für verschiedene Größen der 300 K-Präparationen: Quadrate 3 Å, Dreiecke 2 Å. Als Inlet der Begasungsbereich bis 5 L.

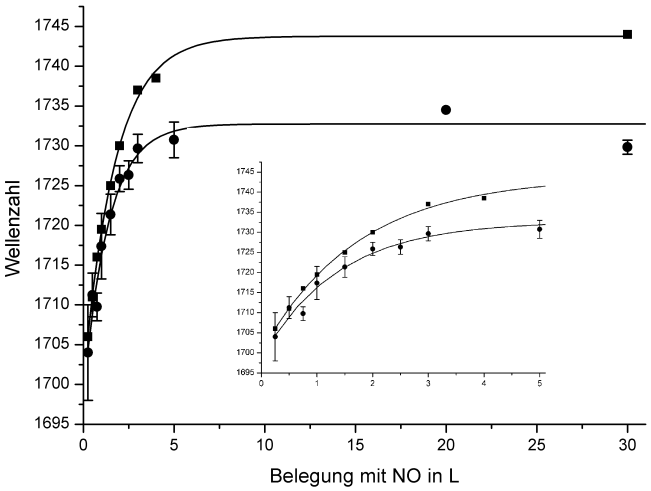


**Abbildung 6.19:**
Signalverschiebung der atop-Bande bei Belegungsserien für verschiedene Größen der 300 K-Präparationen: Quadrate 3 Å, Kreise 2 Å. Als Inlet der Begasungsbereich bis 5 L.

## 6.3. Adsorption an Platinpartikeln, die 85 K-Präparationen

Partikelpräparationen bei 85 K zeigen etwas komplexere IR-Spektren als die der 300 K-Partikel. Dies lässt schon vermuten, dass es mehr Adsorptionsplätze mit unterschiedlicher elektronischer Umgebung geben könnte.

### 6.3.1. Thermische Desorption von 85 K-Partikeln

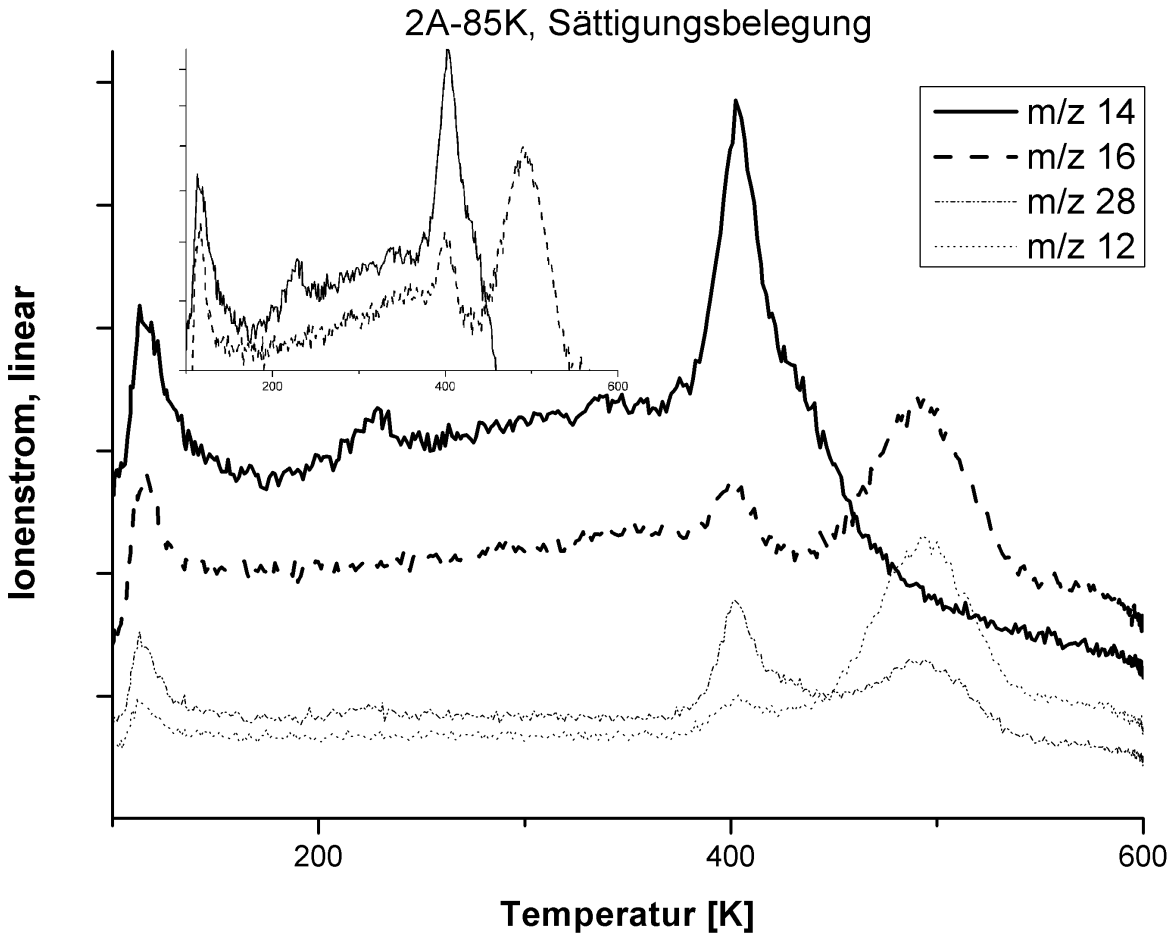


**Abbildung 6.20.:** Thermisches Desorptionsspektrum der Präparation 2 Å Platin bei 85 K mit Sättigungsbelegung NO (hier 40 L). Das Inlet zeigt die Kurven von m/z = 14 und m/z = 16 in logarithmischer Skalierung.

Abbildung 6.20 zeigt für m/z = 14 drei klar erkennbare Maximalstellen bei Temperaturen von 115 K, 230 K und 400 K; bis auf das 230 K-Maximum folgt das m/z = 16-Signal diesem Kurvenverlauf. Auch im Bereich von 260 K bis 380 K verlaufen die Signalkurven m/z = 14 und m/z = 16 annähernd parallel, wie es die logarithmische Darstellung der beiden Kurvenverläufe (das Inlet in Abb.6.20) etwas deutlicher zeigt. Auch bei allen 85 K-Präparationen (wie schon für die 300 K-Experimente gesehen) finden sich bei 500 K im TD-Spektrum Maxima für m/z = 28, m/z = 16 und auch m/z = 12, die der CO-Desorption zuzuordnen sind (siehe Abschnitte 6.1.2 und 6.2.1).

### 6.3.2. Infrarotspektren der 85 K-Präparationen

Da für die Partikelpräparationen bei niedriger Temperatur eine weniger egalisierte Größenverteilung der Partikel zu erwarten war als für 300 K-Präparationen, wurden mehr Versuche mit verschiedenen Aufdampfmengen von Platin durchgeführt, nämlich mit eins, zwei, drei und fünf Ångström nomineller Schichtdicke Platin.

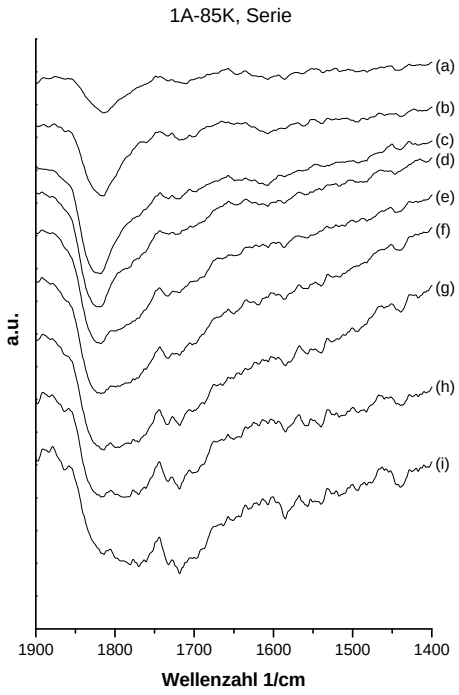


**Abbildung 6.21.:** Infrarotspektren der Präparation 1 Å Platin bei 85 K, Belegungsserie:(a) 0,25 L NO (b) 0,5 L NO (c) 0,75 L NO (d) 1 L NO (e) 1,5 L NO (f) 2 L NO (g) 3 L NO (h) 5 L NO (i) 30 L NO

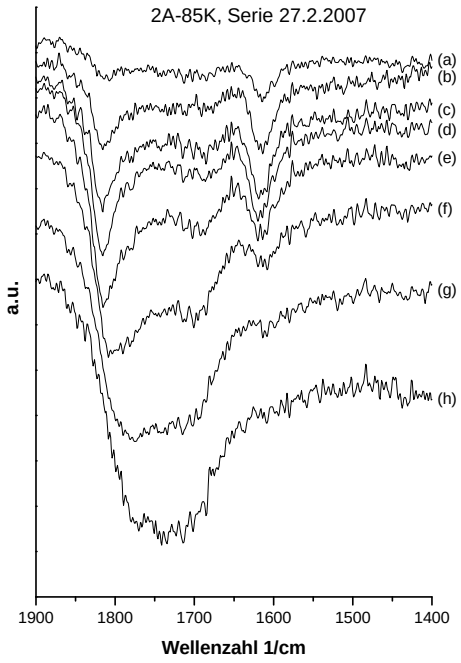


**Abbildung 6.22.:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 85 K, Belegungsserie: (a) 0,25 L NO (b) 0,5 L NO (c) 0,75 L NO (d) 1 L NO (e) 1,5 L NO (f) 2 L NO (g) 3 L NO (h) 20 L NO

#### 1-Ångström-Partikel

Die IRRA-Spektren der 1-Ångström-Präparation bei 85 K (siehe Abb.6.21) zeigen bei niedriger NO-Exposition (Kurven (a) bis (d)) zunächst fast ausschließlich ein Signal bei 1815 $cm^{-1}$. Dieses gehört zu Defektstellenadsorbaten (siehe Abschnitt 6.2). Bei steigender NO-Begasung (schon ab Kurve (c) erkennbar als Signalverbreiterung) erwächst ein Signal mit Maximum bei etwa 1780 $cm^{-1}$, welches nicht bei den 300 K-Partikeln auftritt, sondern nur bei denen der kalten Präparationen. Wieder bei beiden Präparationstemperaturen anwesend ist das als nächstes (ab Kurve (d)/(e)) auftretende Signal bei etwa 1710 $cm^{-1}$. Dies gehört zu einfach gebundenem NO, allerdings ist bei der 1Å/85 K-Präparation keine Signalverschiebung erkennbar.
Banden mit Maxima bei 1585 $cm^{-1}$, 1440 $cm^{-1}$ und eventuell auch 1550 $cm^{-1}$ (Kurven (g) bis (i)) sind sehr schwach im Vergleich zum Signal-zu-Rauschen-Verhältnis und nicht eindeutig zuzuordnen. Deren Auftreten erst bei höherer NO-Begasung und noch dazu bei kleinen Partikeln

spricht gegen mehrfachgebundene NO-Adsorbate, die Signallage aber dafür. Da die Intensität der Signale sehr gering ist und Erklärungsansätze nur sehr spekulativ seien können, wird hier nur das Phänomen beschrieben, nicht aber interpretiert.

### 2-Ångström-Partikel

Die IRRA-Spektren in Abbildung 6.22 einer 2 Ångström-Partikelpräparation zeigen Signale bei 1815 $cm^{-1}$, und ab gewissen NO-Mengen[15] die Signale bei 1710 $cm^{-1}$ (ab Kurve (c)) und 1780 $cm^{-1}$ (ab Kurve (f)).
Ein wesentlicher Unterscheid zur 1 Ångström-Präparation ist das sofortige Vorhandensein des Signals bei 1615 $cm^{-1}$ bei geringer NO-Begasung. Dieses Signal nimmt mit wachsendem Signal des einfach gebundenem NO's ab (Kurve (d) zu Kurve (e)), bis es schließlich verschwunden ist (Kurve (g)). Die Signallage bei niedriger Frequenz von 1615 $cm^{-1}$ deutet auf ein stärker (bzw. mehrfach) gebundenes Adsorbat hin (verglichen mit dem einfach gebundenem bei 1710 $cm^{-1}$). Gemeinsam mit der konkurrierenden Ablösung durch das Signal einfach gebundenen NO's lässt dies den Schluss zu, dass es sich um zweifachgebundenes NO handeln muss. Denn mit steigendem Platzbedarf des NO auf den Partikeln durch steigende NO-Begasung entsteht ein Zwang, Adsorptionsplätze für weiteres NO freizugeben. Ermöglicht wird es dadurch, dass sich NO vom stärker (zweifach) gebundenen umlagert zu schwächer (einfach) gebundenem, und so freie Plätze schafft, die sogleich vom weiteren NO-Angebot besetzt werden.
Kurve (b) aus Abbildung 6.21 der 1 Ångström-Präparation lässt bei 1615 $cm^{-1}$ ebenfalls ein Signal vermuten. Bei den kleineren Partikeln (1 Å/85 K) sind also zweifachgebundene NO-Spezies nur sehr vereinzelt möglich aufgrund des verminderten Platzangebotes und daher ist das Signal dort nur sehr schwach ausgeprägt.
Ein weiterer deutlicher Unterschied zur 1Å/85 K-Belegungsserie ist der Endzustand der Belegungsserie, das Spektrum der Sättigungsbelegung (Kurve (h)). In Abbildung 6.21, Kurve (i), fallen die beiden Signale mit hohen Frequezen (1815 $cm^{-1}$ und 1780 $cm^{-1}$) zusammen zu einem gemeinsamen breiten mit vergleichbaren Intensitäten. Das dritte Signal bei 1700 $cm^{-1}$ ist als einzelnes daneben erkennbar. In Abbildung 6.22 sind die zwei Signale mit niedrigen Frequenzen (1700 $cm^{-1}$ und 1780 $cm^{-1}$) gerade noch als einzelne erkennbar und übersteigen weit die Intensität desjenigen bei 1815 $cm^{-1}$, sodass dieses nur noch als leichte Schulter des 1780 $cm^{-1}$-Signals erkennbar bleibt (Kurven (g) und (h)).
Wie in Abschnitt 6.2 festgestellt wurde, erfolgt durch Dipol-Dipol-Kopplung des NO-Oszillators an die freien Elektronen der Pt-Partikel eine Verschiebung der Bandenlage zu höheren Wellenzahlen, die um so größer ist, je mehr gleichartige Adsdorptionsplätze direkt benachbart sind. Bei den oben betrachteten (kleinen) 85 K-Partikeln der 1Å/85 K-Präparation dominieren die Defektstellen-Adsorptionsplätze. Damit ist auch die Anzahl von atop-Plätzen an geordneten Flächen, die direkt benachbart und verbunden sind, reduziert; dementsprechend ist auch die Signalverschiebung aufgrund von Dipol-Dipol-Wechslewirkungen gleicher Oszillatoren geringer ausgeprägt. Die heterogene Verteilung der einzelnen atop-Adsorptionsplätze in Bezug auf ihre Nachbaradsorptionsplätze und elektronische Struktur führt auch zu einer Verbreiterung

[15] Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Begasungsmengen in Langmuir nicht vergleichbar sind zwischen zwei Experimenten. Anderenfalls könnte hier eine Abschätzung erfolgen über die (relative) Anzahl der verschiedenen Adsorbatplätze bei den verschiedenen Partikelpräparationen.

der Absorptionsbande im IR-Spektrum. Breite Signale erschweren es wiederum, eine mögliche Signalverschiebung zu erkennen. Versuche, diese Bereiche der Spektren durch die Summe einzelner Signale zu simulieren, scheiterten aufgrund des komplexen Hintergrundes (Wasserdampf, Veränderung der Basislinie und Probenposition etc.).

### 2-Ångström-Partikel mit geringer NO-Belegung

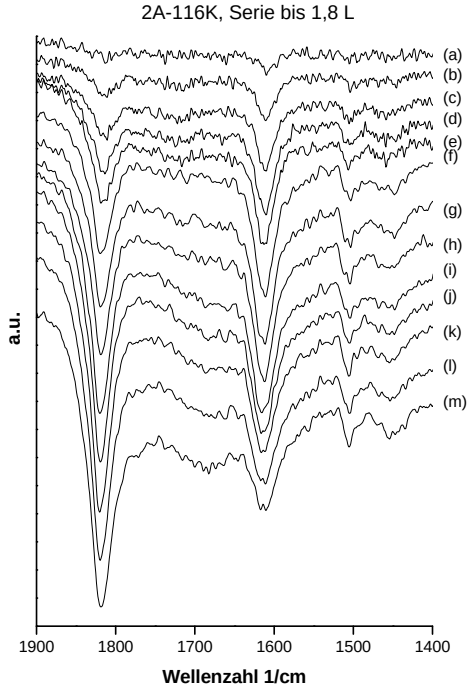


**Abbildung 6.23:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 116 K, Belegungsserie: (a) bis (h): 0,1 bis 0,8 L NO in Schritten von 0,1 L; (h) bis (m): 0,8 bis 1,8 L NO in Schritten von 0,2 L.

Um möglicherweise vorhandene Adsorptionsplätze mit Mehrfachbindung zum NO genauer herauszuarbeiten, wurden Experimente gemacht mit niedriger NO-Belegung in kleinen Schritten.
Aufgrund von insuffizientem Wärmeleitkontakt des Probenhalters bei diesem Experiment, wurde die Kryotemperatur von 85 K nicht erreicht. Daher besteht natürlich die Möglichkeit, dass diese Partikelpräparation morphologisch etwas von den sonstigen abweicht.
Andererseits liegt das Desorptionssignal von einfachgebundenem NO mit $T_{Des} = 115$ K im TDS am niedrigsten, und es wird daher die Adsorption von einfachgebundenem NO erschwert[16]. Da vermutet wurde, dass mehrfachgebundene NO-Adsorbate von einfachgebundenem verdrängt werden bzw. sich umlagern, kann also diese leichte Temperaturerhöhung dazu beitragen, dass die mehrfachgebundenen Adsorbate bevorteilt sind.
Wie es Abbildung 6.23 zeigt, treten tatsächlich Signale bei 1510 $cm^{-1}$ und 1450 $cm^{-1}$ auf. Wie auch diejenigen Signale beim vergleichbaren Experiment mit 300 K-Partikeln (siehe Abschnitt 6.2.4) werden diese Resonanzfrequenzen mehrfachgebundenem, abgewinkelt adsorbiertem NO oder an Partikel-Substrat-Übergängen lokalisiertem NO zugeordnet.

[16] Wegen der heterogenen Verteilung der Bindungsstärken und der Breite des Desorptionssignal wird die Adsorption dadurch nicht *verhindert*, sondern nur erschwert und das Gleichgewicht von Ad- und Desorption verschoben.

Im Unterschied zur 300 K-Präparation werden hier diese Plätze erst *nach* den Defektplätzen und denjenigen für zweifachgebundenes NO besetzt und danach gemeinsam weiter populiert (siehe Kurve (b) bzw. (c)).

Überlagert man aufeinanderfolgende Spektralkurven paarweise miteinander (beispielhaft in Abb 6.24 dargestellt für die Kurven (j) und (i) aus Abbildung 6.23), so kann man erkennen, dass ab Kurve (i) das Signal mit 1620 $cm^{-1}$ für zweifach gebundenes NO sättigt und ab Kurve (j) sogar wieder abnimmt zugunsten der ab hier auftretenden Signale für einfachgebundenes NO (1700 $cm^{-1}$, das Signal bei 1780 $cm^{-1}$ erscheint erst ab Kurve (k) und ist in dieser Darstellung nicht zu sehen). Die Signale 1510 $cm^{-1}$ und 1450 $cm^{-1}$ bleiben ab ihrer Sättigungskurve(i) zumindest bis 1,8 L NO konstant, ebenso das für Defektstellenadsorbate (1820 $cm^{-1}$).

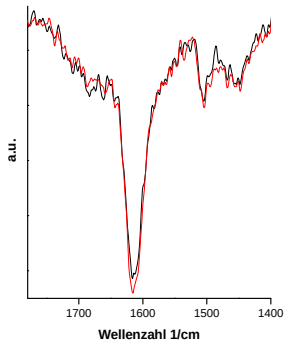


**Abbildung 6.24:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 116 K, Kurven (i) und (h) aus Abb.6.23 überlagert: (nach unten verschobene) Kurve (i) 1,0 L NO in rot, Kurve (j) 1,2 L NO in schwarz dargestellt.

Das zugehörige TD-Spektrum (Abb. 6.25) zeigt erwartungsgemäß nur ein kleines Signal unter 200 K für die einfachgebundenen Adsorbate. Dafür ist ein breites NO-Desorptionssignal von etwa 250 k bis 400 K auffällig, das den mehrfachgebundenen NO-Spezies zugeordnet wird. Der große Unterschied zu Abbildung 6.20, dem vergleichbaren Experiment mit Sättigungsbelegung, ist vor allem, dass das Signal von m/z = 14, das immer bei NO-Desorption vorhanden ist, *unter* demjenigen für m/z = 16 verläuft. Dies belegt, dass nur eine geringe Menge NO auf der Probe adsorbiert ist, denn die verbleibenden Adsorbatplätze werden von CO besetzt; auf diesen Umstand wird jedoch in Abschnitt 6.5 näher eingegangen.

### 3- und 5-Ångström-Partikel

Die IRRA-Spektren der 3 Å- und der 5 Å-Präparation (Abb. 6.26 und 6.27) unterscheiden sich nur wenig von denen der 2 Å-Präparation: wie auch dort zeigen sich als erstes die Signale bei 1620 $cm^{-1}$ und 1815 $cm^{-1}$, die dann von den Signalen bei 1700 $cm^{-1}$ abgelöst werden (1620 $cm^{-1}$) oder im 1780 $cm^{-1}$-Signal untergehen (1815 $cm^{-1}$).

Die konkurrierende Ablösungsprozess des 1620 $cm^{-1}$-Signals durch das 1700 $cm^{-1}$-Signal ist hier bestenfalls in Abbildung 6.27, Kurve (e)-(f), erkennbar: das eine Signal wächst während das andere sich verringert. In Abbildung 6.26, Kurve (g), ist das niederfrequente Signal eher plötzlich verschwunden. Die Spektren reagieren sehr empfindlich auf die jeweilige tatsächlich adsorbierte Menge NO. Diese Entwicklungen der Bedeckung sind im vorangegangenen Abschnitt mit kleinen Belegungsschritten ersichtlich.

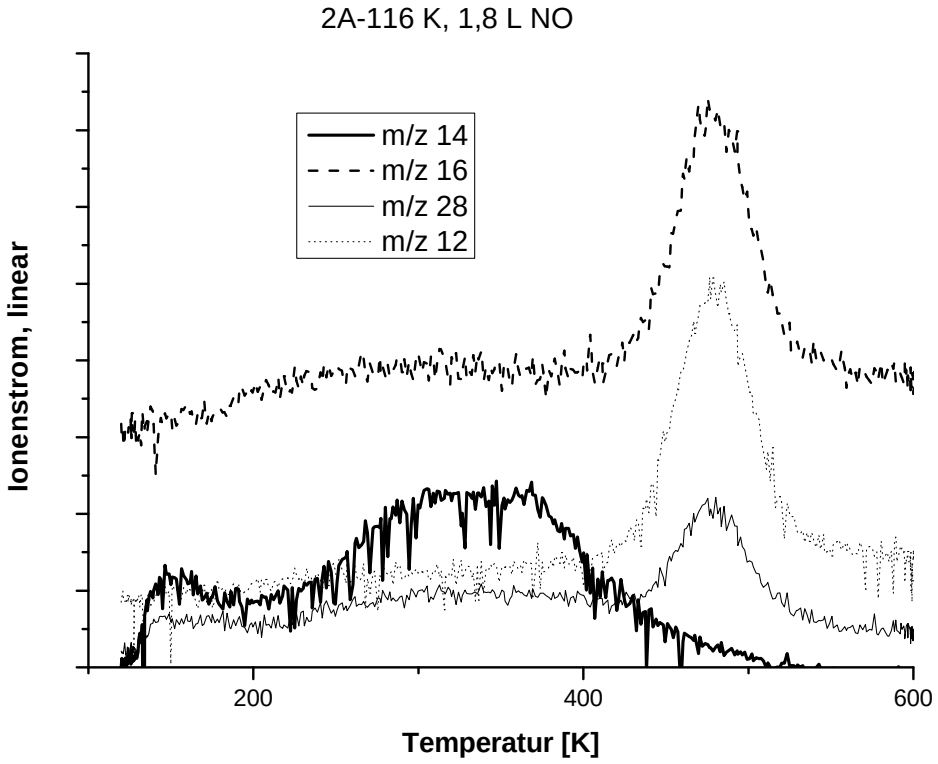


**Abbildung 6.25.:** Thermisches Desorptionsspektrum der Präparation 2 Å Platin bei 85 K mit geringer NO-Belegung von 1,8 L.

### 6.3.3. Zuordnung von TDS- und IRRAS-Signalen

Das Experiment wurde für die 85 K-Partikel genau wie in Abschnitt 6.2.5 beschrieben durchgeführt, die beispielhafte Präparation war 2 Å/85 K.

Abbildung 6.28 zeigt ein Thermisches Desorptionsspektrum von einer Sättigungsbelegung NO auf Platinnanopartikeln auf $Al_2O_3$ (2Å/85K), das sukzessive nach Tempern auf 160 K, 270 K und 440 K aufgenommen wurde. Im Vergleich ist darunter das TDS zu sehen, das mit einer linearen Heizrampe von 1 K/s aufgenommen wurde. Abbildung 6.29 zeigt die für jeden Temperschritt aufgenommenen IRRA-Spektren dazu.

Genau wie beim eingangs beschriebenen Versuch der 300 K-Präparation desorbiert auch hier zunächst die atop-Spezies. Eine Verschiebung des IR-Signals (wie beim 300 K-Experiment erkennbar war, Abschnitt 6.2.5) kann man allerdings in diesem Experiment nicht erkennen, da das Signal – falls überhaupt noch vorhanden – im Hintergrundrauschen nicht eindeutig erkennbar ist.

Verschoben ist jedoch das Signal des Defektstellenadsorbates von 1815 $cm^{-1}$ auf 1800 $cm^{-1}$, nachdem die Probe mit Sättigungsbelegung auf 270 K geheizt wurde. Diese Defektstellen werden in ihrer elektronischen Struktur verändert worden sein, und nicht durch massive thermische Umformung erst entstanden. Sieht man von einer Hintergrundfaltung[17] ab, so zeigt Kurve (d) ein sehr ähnliches Spektrum wie Kurve (a), der Anfangsbelegung mit 0,75 L NO. Das Signal bei

[17] Veränderung des Hintergrundes durch lange Experimentgestaltung

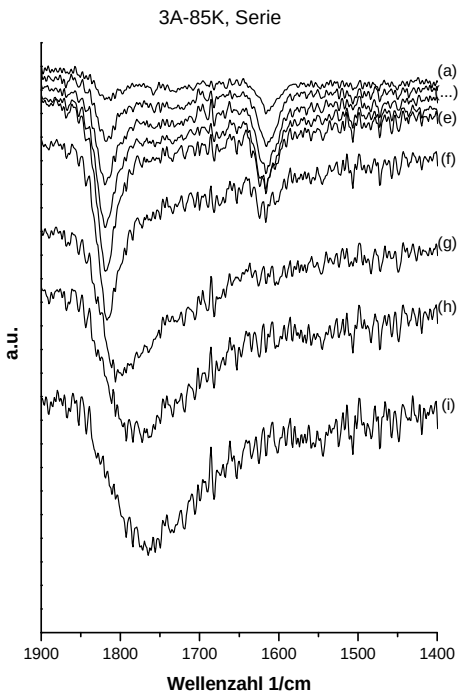


**Abbildung 6.26.:** Infrarotspektren der Präparation 3 Å Platin bei 85 K, Belegungsserie: (a) 0,25 L NO (b) 0,5 L NO (c) 0,75 L NO (d) 1 L NO (e) 1,5 L NO (f) 2 L NO (g) 3 L NO (h) 5 L NO (i) 30 L NO

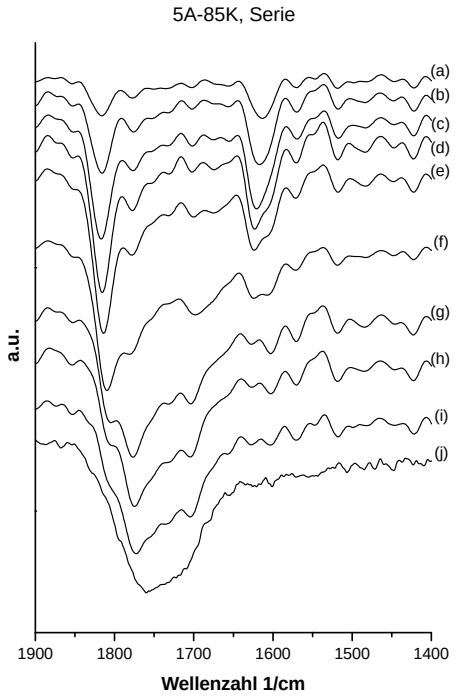


**Abbildung 6.27.:** Infrarotspektren der Präparation 5 Å Platin bei 85 K, Belegungsserie: (a) 0,25 L NO (b) 0,5 L NO (c) 1 L NO (d) 1,5 L NO (e) 2 L NO (f) 3 L NO (g) 4 L NO (h) 5 L NO (i) 6 L NO (j) 30 L NO, Spektren über 7 Messpunkte geglättet.

1780 $cm^{-1}$, das nur bei sehr kleinen Partikeln als einzelnes, getrennt vom atop-NO erkennbar ist, fällt hier mit den Defektstellen zusammen als breitere Absorptionsbande.

Betrachtet man ein durchgehendes TD-Spektrum, so desorbiert bis 270 K das zweifachgebundene NO mit einem alleinstehenden Signal. Für dieses Temperexperiment gilt jedoch dasselbe wie für das der 300 K-Präparation (Abschnitt 6.2.5): durch die langwierige Experimentgestaltung kann sich das adsorbierte NO umlagern, und natürlich kann CO aus dem Restgashintergrund der Kammer adsorbieren und freie Plätze belegen. Dadurch wird das sukzessiv aufgenommene TD-Spektrum gegenüber dem kontinuierlichen stark verändert.

Die im Vergleich der Kuven (a) und (c) der Abbildung 6.29 erkennbare Signalverschiebung des zweifachgebundenen NO von 1620 $cm^{-1}$ auf 1590 $cm^{-1}$ ist so auch im Heizexperiment der 300 K-Partikel beobachtet worden. Dies legt eine dem Ausheilen vergleichbare Morphologieveränderung schon durch die Aufheizstufe bis 160 K nahe.

Der folgende Teil des Heizexperimentes, ein TDS bis 440 K, zeigt ein Desorptionssignal, das bei etwa 300 K beginnt und deutlich breiter ist, als dasjenige des durchgehenden TD-Datensatzes (unten in Abb. 6.28) – ein weiterer Beleg für die Veränderung der Partikel während des Temperexperimentes, wie es gleichsam für Abschnitt 6.2.5 diskutiert wurde.

Es gilt leider auch hier die sehr eingeschränkte Interpretierbarkeit der letzten beiden Kurven (e) unf (f); diese können nicht einmal die vollständige NO-Adsorbatfreiheit der Probe belegen.

Das Signal für die letztdesorbierende zweifachgebundene NO-Spezies ist aber schon bei Kurve (e) mindestens stark reduziert.
Ein Hinweis auf das IR-Signal bei 1780 $cm^{-1}$sowie die beiden mit 1510 $cm^{-1}$ und 1450 $cm^{-1}$ und deren Zugehörigkeit zu Desorptionssignalen konnte nicht gefunden werden.

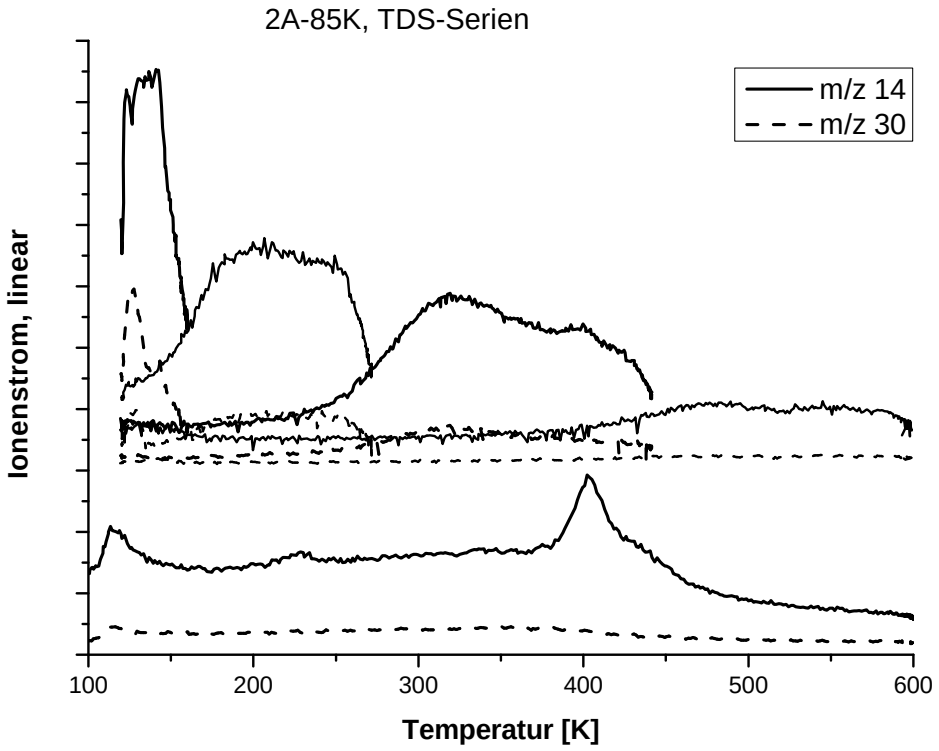


**Abbildung 6.28.:** Thermische Desorptionsspektren der Präparation 2 Å Platin bei 85 K mit Sättigungsbelegung NO (30 L) bis zu ausgewählten Temperaturen. unten: thermisches Desorptionsspektrum vergleichbarer Präparation ohne Unterbrechung, vertikal verschoben.

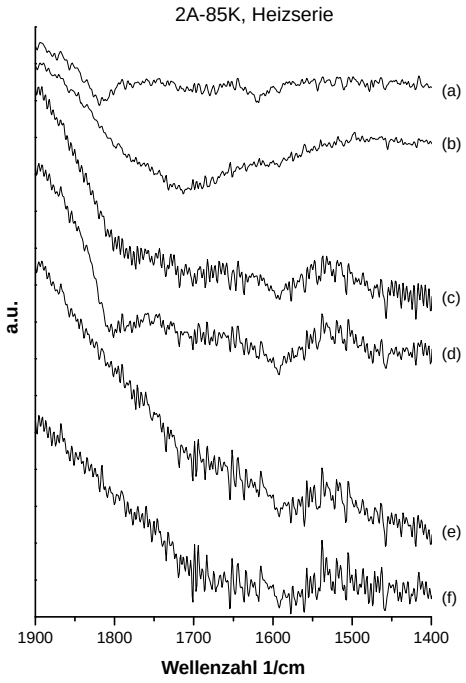


**Abbildung 6.29:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 85 K, Temperexperiment: (a) 0,75 L NO (b) 30 L NO (c) getempert auf 160 K (d) getempert auf 270 K (e) getempert auf 440 K (f) getempert auf 600 K

## 6.4. Gegenüberstellung der 85 K- und der 300 K-Präparationen

Zum Vergleich der Partikelpräparationen bei 85 K und bei Raumtemperatur zeigen die beiden folgenden Abbildungen einmal die IRRAS-Spektren der jeweiligen Anfangsbelegungen der verschiedenen Präparationen und als zweites die Sättigungsbelegungen. Letztere sind jeweils nach Begasung mit 30 L NO aufgenommen und die Anfangsbelegungen mit entweder 0,25 L oder 0,5 L; die Vergleichbarkeit bleibt aber erhalten.

### 6.4.1. Zusammenfassung Adsorption an 85 K-Pt-Partikeln

Die 85 K-Präparationen der Pt-Partikel adsorbieren Stickstoffmonoxid zunächst an Defektplätzen (1815 $cm^{-1}$) und – bei Pt-Mengen ab 2 Å aufwärts – zweifachgebunden (1615 $cm^{-1}$); bei weiterem NO-Angebot einfachgebunden (1700 $cm^{-1}$ bis 1725 $cm^{-1}$) und auf einem weiteren Adsorptionsplatz mit noch zu klärender Natur ($\approx 1780\ cm^{-1}$).
Thermisch desorbiert das einfachgebundene NO mit einem Maximum bei 130 K, zweifachgebundenes bei 230 K und Defektstellenadsorbate des NO bei etwa 400 K. Diese Temperaturangaben gelten jedoch nur für eine Datenaufnahme mit konstanter und durchgehender Heizrate von 1 K/s, da sonst Umlagerungesprozesse der Adsorbate und Koadsorption von CO verfälschend wirken. Allen TD-Spektren – gleich ob durchgehend oder unterbrochen aufgenommen, ob 85 K- oder 300 K-Präparation – ist gemeinsam, dass bei einer Sättigungsbelegung zwischen 150 K und 350 K ein kontinuierliches NO-Signal[18] messbar ist mit weniger expliziten Maxima. Dies ist zurückzuführen auf entweder Umlagerungen und/oder Reorganisation des verbleibenden NOs oder auch auf eine stetige Änderung der Bindungsstärke an den Partikel.

[18] m/z = 14 und m/z = 16 parallel verlaufend

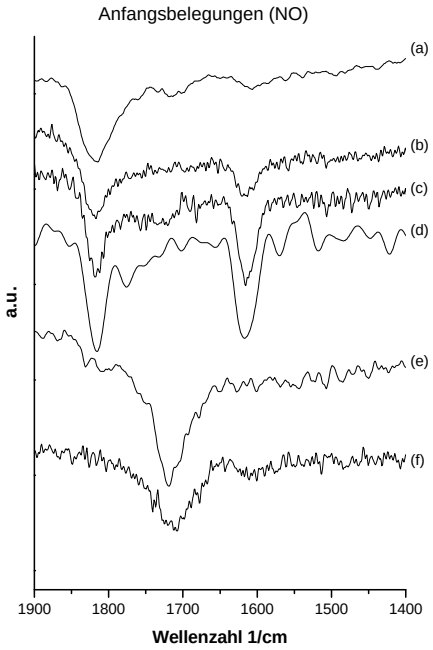


**Abbildung 6.30.:** Infrarotspektren der verschiedenen Präparation mit anfänglichen NO-Bedeckungen:(a) 1Å/85 K (b) 2Å/85 K (c) 3Å/85 K (d) 5Å/85 K (e) 2Å/300 K (f) 3Å/300 K

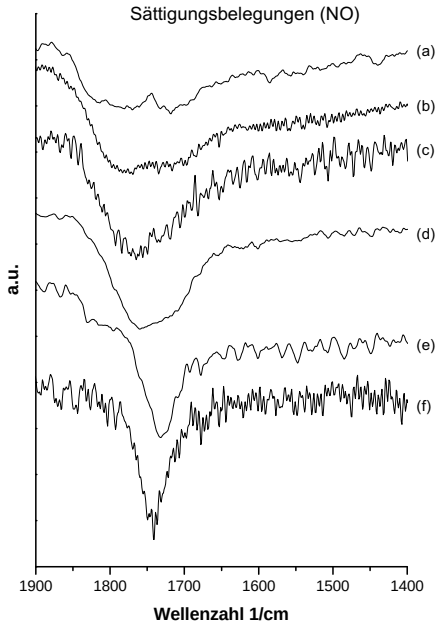


**Abbildung 6.31.:** Infrarotspektren der verschiedenen Präparation mit Sättigungsbelegungen:(a) 1Å/85 K (b) 2Å/85 K (c) 3Å/85 K (d) 5Å/85 K (e) 2Å/300 K (f) 3Å/300 K

Die Defektstellendesorption tritt am stärksten auf im TD-Spektrum, im IR ist einfachgebundenes NO dominierend. Es darf vermutet werden, dass einfachgebundenes NO schon gemeinsam mit der physisorbierten Spezies bei unter 130 K desorbiert und dessen Signal untergeht im obsoleten Signal zu Beginn jeder Messung.

### Verschiebung der atop-Bande

Bei der 300 K-Präparation verschiebt sich mit der NO-Belegung die Signallage der atop-Spezies (siehe Abschnitt 6.2.6). Aufgrund der Überlagerung mit anderen IR-Signalen ist die Auswertung, so wie sie für die 300 K-Präparationen stattfand, für die 85 K-Präparationen nicht möglich. Dass aber auch hier dieser Trend bestehen könnte, dass mit steigender Partikelgröße die Bandenlage zu höheren Wellenzahlen schiebt, deutet Abb.6.31, Kurven (a) bis (d) an. Der breite Absorptionsbereich beginnt jeweils bei demselben Wert für die Defektstellen, er endet allerdings schon bei höheren Frequenzen, je größer die aufgedampfte Platinmenge ist; die rechte Signalflanke ist zu höheren Frequenzen verschoben. Durch die heterogene Verteilung der Adsorptionsplätze der 85 K-Präparationen und damit auch der IR-Resonanzfrequenzen sind scharf getrennte Signal nicht zu erwarten, lediglich eine Verteilung über die möglichen Frequenzen. Verschiebt sich nun diese Verteilung, ist dies nicht unbedingt an deren Maximum erkennbar, weil diese noch überlagert ist mit dem Signal für die Defektstellenadsorbate. Daher ist nur die – zugegeben nur schwach erkennbare – Verschiebung der Signalflanke ein Hinweis auf den genannten Trend der Signalverschiebung.

### 6.4.2. Zusammenfassung Adsorption an 300 K-Pt-Partikeln

Grundsätzlich sind auch bei den Partikeln der 300 K-Präparationen Defektplätze möglich, an denen NO mit IR-Absorption ebenfalls bei 1815 $cm^{-1}$ adsorbieren könnte; diese treten jedoch seltener auf. Auch die verbrückenden oder zweifachbindenden Adsorptionsplätze (1615 $cm^{-1}$) sind vorhanden, wurden aber in den Spektren der Präparationen nur vereinzelt gefunden. Meist ist das Signal nicht messbar, weil einfachgebundenes NO das zweifachgebundene schnell verdrängt. Adsorption an den 300 K-Partikeln findet vornehmlich an den atop-Plätzen statt, die zugehörige IR-Wellenzahl erhöht sich mit steigender NO-Bedeckung von 1708 $cm^{-1}$ auf bis zu 1745 $cm^{-1}$. Die bei sehr kleinen Belegungen messbaren IR-Signale bei 1510 $cm^{-1}$ und 1450 $cm^{-1}$ für mehrfachgebundenes NO sind wie auch bei den kälter präparierten Pt-Partikeln (85 K-Präparation) nur bei geringen NO-Belegungen erkennbar.
Die Maxima der thermischen Desorptionsspektren liegen bei ähnlichen Werten wie bei den 85 K-Präparationen: 115 K für einfachgebundenes, 170 K für zweifachgebundenes und etwa 420 K für die Defektstellenadsorbate, welche in deutlich geringerer Anzahl auftreten. Auch hier gilt, dass sich im Bereich zwischen 150 K und 350 K mehrere Desorptionssignale kontinuierlich überlagern und nur im Einzelfall ein erkennbares Maximum ausbilden.

## 6.5. Konkurrenz von Kohlen- und Stickstoffmonoxid als Adsorbat

Wie bereits angemerkt, steht das hier untersuchte Adsorbens NO durch verschiedene Gegebenheiten (siehe Abschnitt 6.1.2) in Konkurrenz mit CO, das mit wesentlich geringerem Partialdruck, allerdings höherem Haftkoeffizienten an Platin und höherer Detektierbarkeit im IR, latent vorhanden ist. Dieser Abschnitt zeigt, dass CO aus dem Hintergrund zwar adsorbieren kann, jedoch durch das mit weit höherem Partialdruck angebotene NO verdrängt wird.
Die Experimente aus den Abschnitten 6.2.5 und 6.3.3 sollten dort die Korrelation von TDS- und IR-Signalen klären. In den hier betrachteten IRRA-Spektren (Abbildungen 6.32 und 6.33) dieser Temperexperimente wurden für zwei repräsentative Partikelpräparationen von jeweils 2 Å Pt bei 85 K und 300 K Belegungsserien mit NO aufgenommen bis zur 30 L-Sättigungsbelegung; gezeigt ist hier nur der für adsorbiertes Kohlenmmonoxid interessante Frequenzbereich von 2300 $cm^{-1}$ bis 1900 $cm^{-1}$. Die Proben wurden hintereinander auf bestimmte Temperaturen geheizt. Dieses Tempern geschah mit einer linearen Heizrampe von 1 K/s, währenddessen die üblichen Ionensignale mit dem Massenspektrographen und der Probe in TDS-Position aufgenommen wurden. Es wurden also TD-Spektren bis zu diesen Temperaturen aufgezeichnet, die dann zusammengesetzt theoretisch ein TD-Spektrum mit bis 600 K durchgehender Heizrampe ergeben sollten. Die gewählten End-Temperaturen dieser Experimente stellen die vermuteten Signalgrenzen der vorherigen, durchgehenden TD-Spektren dar. Zu sehen sind die TDS-Daten in den Abbildungen 6.15 und 6.28 auf den Seiten 81 bzw. 91.
Betrachtet man nun den für CO-Adsorbate charakteristischen Bereich von 2000 bis 2100 $cm^{-1}$, so stellt man fest, dass mit steigender NO-Belegung ein negatives CO-IR-Absorptionssignal wächst[19]. Das negative CO-IR-Signal soll kurz erläutert werden: die Probe wird nach dem Auf-

[19] In den Abbildungen ist mit den Kurven (a) und (b) jeweils nur der Anfangs- und Endzustand der Belegungsserie aufgetragen und nicht die gesamte Serie.

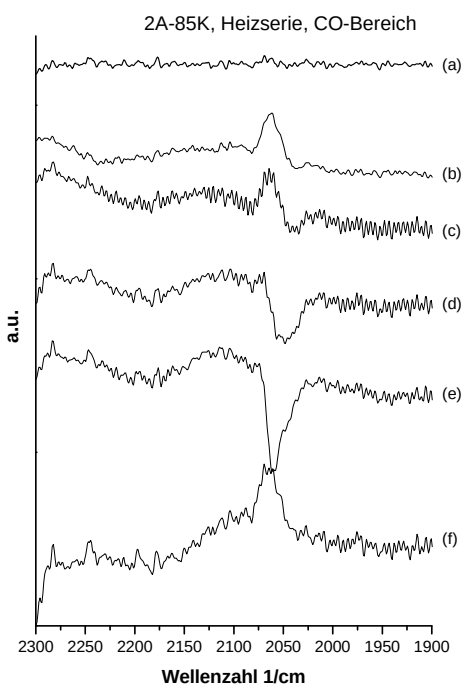


**Abbildung 6.32.:** IRRA-Spektren aufgenommen im CO-Streckschwingungsmessbereich der Präparation 2 Å Platin bei 85 K, Temperexperiment: (a) 0,25 L NO (b) 30 L NO (c) getempert auf 160 K (d) getempert auf 270 K (e) getempert auf 440 K (f) getempert auf 600 K

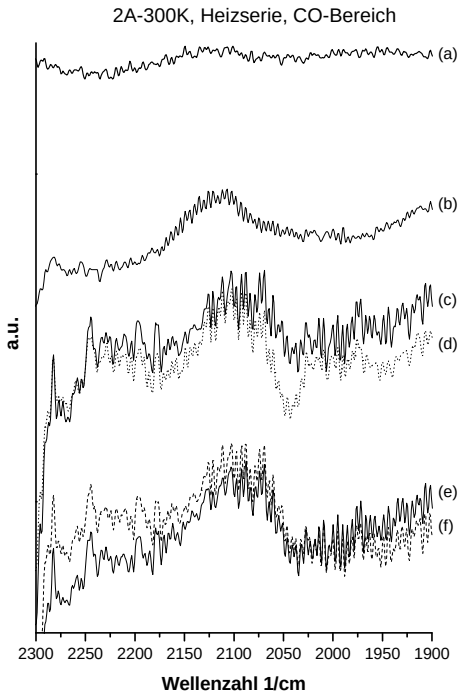


**Abbildung 6.33.:** IRRA-Spektren aufgenommen im CO-Streckschwingungsmessbereich der Präparation 2 Å Platin bei 300 K, Temperexperiment: (a) 0,5 L NO (b) 30 L NO (c) getempert auf 160 K (d) getempert auf 260 K (e) getempert auf 460 K (f) getempert auf 600 K.

dampfen im oberen Teil der UHV-Kammer in das IR-T-Stück abgesenkt und verweilt somit für einige Zeit im nach der Präparation mit etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar schlechten und CO-haltigen UHV; währenddessen kann CO adsorbieren und die vermeintlich frisch präparierten Partikel werden bereits mit CO belegt, und das IR-Hintergrundspektrum nimmt bereits das Signal des CO-Adsorbates mit auf[20]. Durch den automatischen, obligatorischen Hintergrundabzug aus den IR-Spektren stellt sich die Abnahme des CO-Signals dann als negative Adsorption dar[21]. Kohlenmonoxid ist also bei geringer NO-Belegung schon auf den Partikeln vorhanden und verschwindet bis zur NO-Sättigungsbelegung, was sich als negatives CO-IR-Signal zeigt.

Im Verlauf der Temperexperimente musste die Probe immer wieder aus der unteren IR- in die obere TDS-Position und zurück bewegt werden. Dies und das notwendige, z.T. lang andauernde Abkühlen auf annähernd 90 K gab dem CO jeweils wieder Zeit und die Möglichkeit zur Adsoption.

Durch das Aufheizen wird, wie erwartet, NO von den Partikeln thermisch desorbiert. Dadurch werden freie Adsorbatplätze geschaffen, die sogleich vom CO okkupiert werden. Die Kurven (c) zeigen das Auftreten eines (positiven) CO-IR-Signales bei 2030 $cm^{-1}$ gemeinsam neben dem

[20] Dies ist auch in Abbildung 6.14 erkennbar: bei nur geringer NO-Dosierung ist deutlich ein CO-Desorptionssignal erkennbar.

[21] Die jeweils nötige manuelle Subtraktion des Wasserdampf-Rotations-Schwingungsspektrums macht die alleinige Darstellung des Hintergrundspektrums unmöglich.

fehlenden (negativen) CO-IR-Signales bei 2055 $cm^{-1}$. Die Signale koppeln nicht, es werden also *vereinzelte* oder *disjunkte* freie Adsorptionsplätze durch CO besetzt.
In [15] wird berechtigterweise die Wellenzahl des IR-Signals einer bestimmten Bedeckung mit CO zugeordnet: eine hohe CO-Belegung ergibt eine hohe Wellenzahl. Weil dort zum einen nur 300 K-Präparationen, nicht-getemperte Partikel und vor allem das reine System der CO-Adsorbate betrachtet wird, wird dies hier nur qualitativ und nicht quantitativ als Maß für eine CO-Belegung in Betracht gezogen: die niedrigere Wellenzahl deutet auf eine geringere Bedeckung mit CO hin; eine Quantifizierung der CO-Belegung wäre in diesem Fall eine klare Überinterpretation der Beobachtungen. Auch lassen die Unterschiede der Oszillatorstärken von CO und NO, die Komplexität des Systems und die zeitliche Dauer dieser Temperexperimente keinerlei Rückschlüsse auf Adsorbatmengen etc. durch Vergleichen der jeweiligen IR-Signalintensitäten zu.
Weitere (thermische) NO-Desorption lässt weitere CO-Belegung der getemperten Probe (die Kurven (d)) zu. Bei der 85 K-Präparation verschärft sich das positive Signal (Kurve (e), getempert bis 440 K) und schiebt zu höherer Wellenlänge (mehr CO-Adsorbat). Die Partikel sind nun nach den Temperexperimenten weitaus höher CO-belegt als es die vermeintlich frisch präparierte Probe aus Kurve (a) war. Die Spektren (e) und (f) der 300 K-Präparation sind leider stark verrauscht und durch den Wasserdampfhintergrund gefaltet und lassen diese Rückschlüsse weder bestätigen noch widerlegen.
Die Kurven (f) zeigen jeweils die Spektren adsorbatloser bzw. teilzerstörter Partikel.
Da CO-Adsorption in diesem Versuchsaufbau messbar nur dann stattfindet, wenn ein *schlechtes* UHV zu Grunde liegt und entsprechend viel CO im Restgas vorhanden ist, oder aber das latent vorhandene CO lange (etwa über einige zehn Minuten) auf die Probe einwirken kann, ist der Einfluss von CO auf die Experimente generell als gering einzuschätzen. Es ist ein Experiment durchgeführt worden, bei dem eine Probe (2 Å/85 K) mit 0,2 L NO belegt wurde, ein IRRAS gemessen wurde und nach 24 Stunden ein weiteres. Die Spektren dazu zeigt Abbildung 6.34. Kurve (c) zeigt ein sehr starkes CO-Signal und eine starke Veränderung des Hintergrundes. Letzteres verhindert Aussagen zum Vorhandensein der NO-Adsorbate.
Um den Einfuss von CO weiterhin als gering einstufen zu dürfen, muss sichergestellt sein, dass die Experimente *direkt* nach der Präparation der Probe durchgeführt werden und stets ein Ultra-Hochvakuum im unteren $10^{-10}$ mbar-Bereich gegeben ist. Daneben muss die NO-Begasung ebenfalls mit vergleichsweise hohem Druck stattfinden, damit der NO-Partialdruck den von CO um ein Vielfaches übersteigt. Die Dosierung von einem Langmuir kann einerseits erhalten werden, indem die Probe eine Sekunde mit $10^{-6}$ mbar NO begast wird, oder aber auch 10 Sekunden bei $10^{-7}$ mbar oder 100 Sekunden bei $10^{-8}$ mbar. Drücke darunter sollten nicht zur Dosierung gewählt werden, da in diesem Falle die Begasungszeit sich derart stark verlängert, dass die CO-Coadsorption aus dem Restgas wieder in relevante Bereiche gelangen kann. Anderenfalls ist zumindest der Frequenzbereich für CO-Adsorbate zu beachten. In allen in der vorliegenden Arbeit gezeigten Experimenten sind, neben denen mit entsprechendem Hinweis aus diesem Abschnitt, keine nennenswerten CO-Signale (weder positiv noch negativ) im IR erkennbar gewesen, wie auch schon in Abschnitt 6.1.4 (s.S.72) erwähnt wurde. Lediglich bei einigen Laserexperimenten ist vereinzelt ein CO-Signal mit geringer Intensität beobachtet worden.

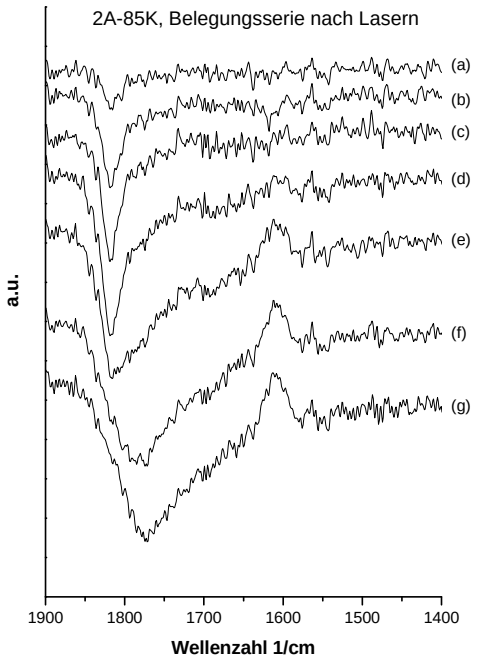


**Abbildung 6.34:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 85 K, Belegung mit 0,2 L NO und Restgasadsorption über 24 Stunden: (a) 0,1 L NO (b) 0,2 L NO (c) 0,2 L-Belegung nach 24 Stunden mit gleitendem Durchschnitt über 17 Datenpunkte als starke Linie.

## 6.6. Vergleiche mit Einkristalloberflächen

### Infrarotspektroskopie

Die in Abb. 5.6 dargestellten IR-Signalbereiche passen mit den hier gefundenen Ergebnissen am ehesten überein, wenn man die (110)-, (100)- oder (112)-Einkristalle betrachtet. Auch gestufte Kristalle haben insbesondere für die Angabe von Frequenzen der mehrfachgebundenen NO-Adsorbate ähnliche Asborptionsbanden wie die Partikel.
Abweichungen bestehen dagegen zu den Literaturwerten der (111)-Oberfläche, wie es aus der Übersicht in Abbildung 6.35 hervorgeht. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der Aussage von Klimenkov et.al.[37], die durch LEED genau diese (111)-Orientierung der Partikeloberflächen (jedenfalls für 300 K-Präparationen) proklamieren. Demnach sollten die Partikel auch ähnliche Absorptionsbanden für die entsprechende Adsorbatspezies aufweisen.

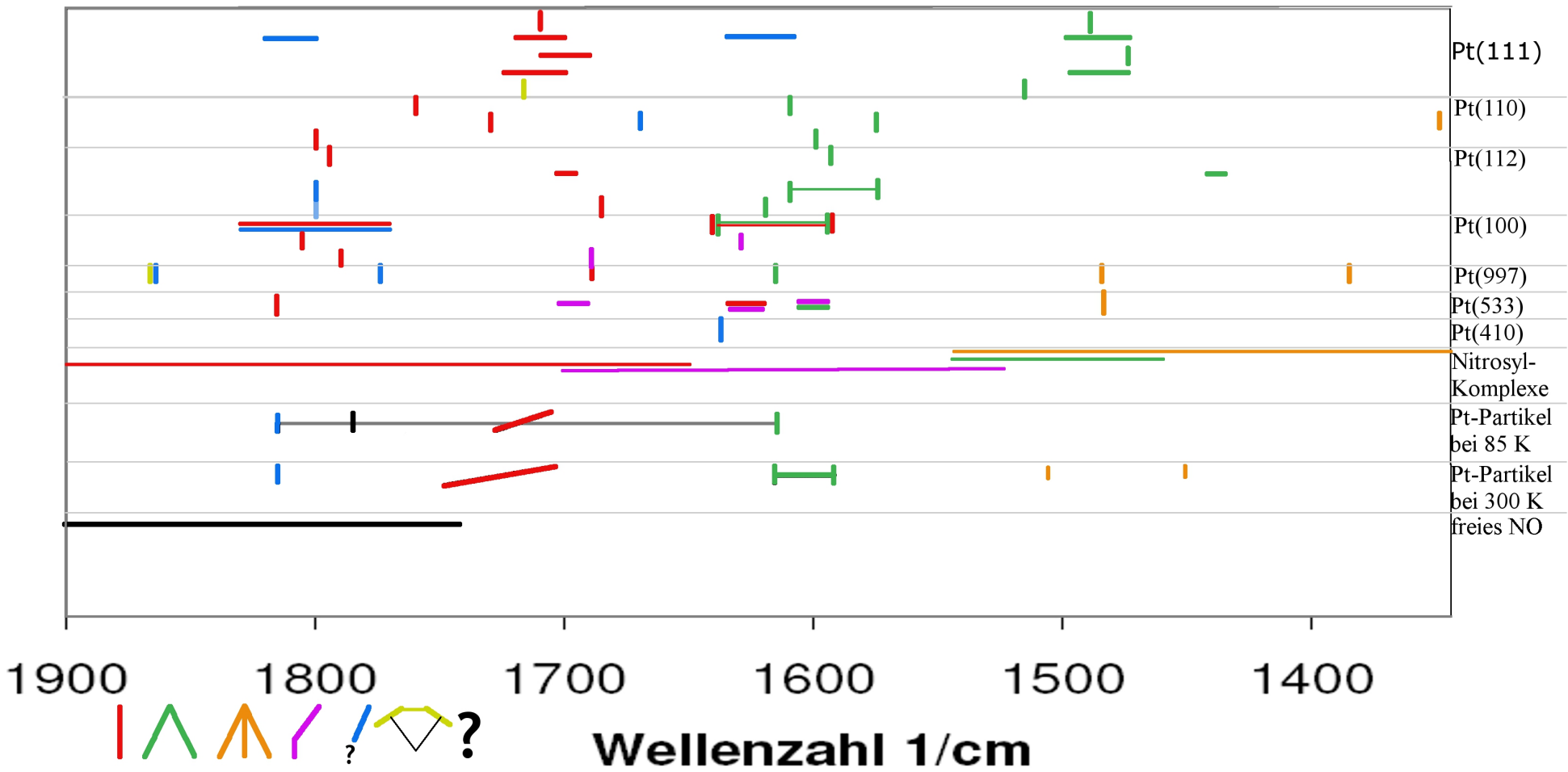


**Abbildung 6.35.:** Übersicht der IR-Absorptionsbanden und Zuordnung (Farbcodierung) der verschiedenen Adsorptionsspezies, nun auch für die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Absorptionsbanden (siehe Text und Tabelle Seite 60, Literaturzuordnung siehe Tabelle auf Seite 60)

Während einfachgebundenes (IR-Absorption um etwa 1700 $cm^{-1}$) und defektplatzadsorbiertes (größer als 1800 $cm^{-1}$) NO in den Bandenlagen noch übereinstimmt, absorbiert aber zweifachgebundenes NO nach Literaturdaten bei 1500 $cm^{-1}$ und niedriger, hier wurde das 1620 $cm^{-1}$-Signal jedoch als zweifachgebundenes NO auf den Partikeln identifiziert. Agrawal und Trenary[43] identifizieren auch die Absorption bei 1620 $cm^{-1}$ als Defektplätze.
Natürlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass in der vorliegenden Arbeit eine Fehlinterpretation der Daten stattgefunden hat. Allerdings ergeben sowohl die Temperexperimente als auch die Tatsache, dass sehr kleine Partikel *keine* zweifachgebunden-Signale aufweisen, belastbare Indizien für die Richtigkeit der Interpretation.
Da die IR-Bandenlage durch die elektronische Struktur des Substrates (hier gemeint ist der Pt-Partikel und nur sekundär das Trägermaterial $Al_2O_3$) bestimmt wird, sind Abweichungen durchaus möglich, da sich kleine Nanopartikel völlig anders verhalten können als Volumenmaterial. Lehrbücher zur Festkörperphysik erklären, dass elektronische Atomzustände im (theoretisch endlos) ausgedehnten Körper zu Bändern entarten, die Symmetrieeigenschaften im Kristallverbund spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Dies ist bei Nanopartikeln nicht der Fall, da sie für die Entartung zu klein sind, und teilweise auch keine kristalline, sondern eine amorphe Struktur aufweisen.
Die Einkristalldaten weisen auch wesentlich schärfere Banden auf, was wiederum daran liegt, dass die elektronische Struktur einer Partikel-Adsorptionsplatzklasse (ein- oder zweifachgebunden etc.) differiert: Plätze am Rand eines Partikels haben weniger Nachbaratome als in der Mitte, und damit verändert sich schon der elektronische Zustand des einzelnen Platzes; diese ergeben in der Summe eine statistische Verteilung und verbreitern so die Absorptionsbande im Infraroten. Deutlich wird dies beispielsweise angesichts der Abb. 5.2: dort ergeben selbst verschiedene, eng benachbarte Defektstellen auf dem Pt(111)-Einkristall getrennte und scharfe Signale, während die Defektplätze auf den Partikeln einen Bereich von etwa 100 $cm^{-1}$ beanspruchen.

### Thermische Desorptions-Spektroskopie

Die hier gefundene Eigentümlichkeit in den thermischen Desorptionsspektren, dass die Signale von N und O (atomar, also m/z = 14 und m/z = 16) nicht immer parallel verlaufen, wird z.T. auch in der Literatur[70] berichtet (Abb.6.36). Hier finden sich jedoch Molekülsignale (also m/z = 28 und m/z = 32), die als Interpretation nur dissoziative Desorption des NO erlauben[22]. Nirgends konnten jedoch Hinweise auf Fragmentierungen des NO gefunden werden, wie ich sie im Abschnitt 6.1.2 erläutert habe. Falls überhaupt Angaben zur Datenaufnahme des TDS gemacht wurden, so ist lediglich m/z = 30 als NO-Signal betrachtet worden. Die NO-Fragmentierung im Massenspektrometer bei der Desorption von Platin-Nanopartikeln ist ein Phänomen, das sich lohnt, noch genauer untersucht zu werden (siehe Anhang A.5.4).

[22] Eine[70] anzweifelnde aber mögliche Interpretation wäre hier auch die fehlerhafte Detektion von CO anstatt von $N_2$, und $O_2$-Abgabe aus anderen Quellen, weil dieses dort erst bei sehr hohen Temperaturen (900 K) und in sehr geringen Mengen auftritt (x20).

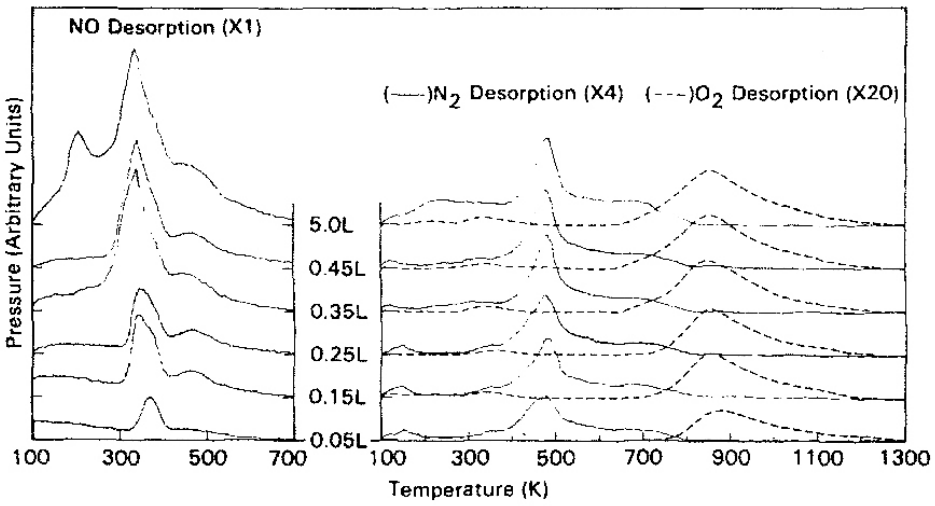


**Abbildung 6.36.:** Thermisches Desorptinsspektrum nach [70] von einem Pt(111)-Einkristall, rechts im Bild aufgeschlüsselt nach den Stickstoff- und Sauerstoff-Desorptionssignalen vom NO-belegten Pt(111)-Einkristall.

## 6.7. Laserexperimente

Die Laserexperimente wurden mit einem IR-Kurzpuls-Laser ausgeführt, der einen Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall als Lasermedium benutzt, ein Nd:YAG-Festkörperlaser. Die Emissionslinie von 1046 nm wurde mit einem BBO-Kristall[23] frequenz-verdreifacht auf 355 nm benutzt mit einer Energie von 5 mJ pro Puls, ca. 10 ns Pulsdauer und einer Repetitionsrate von 10 Hz, wenn nichts Anderes im Text beschrieben wird. Eine ausführliche Beschreibung dieses Lasersystems liefert [75]. Nach der Probenpräparation wurde eine Belegungsserie bis zur Sättigung mit NO aufgenommen, danach wurde die Probe in IR-Messposition mit dem Laser bestrahlt und jeweils wieder mit IRRAS untersucht. Für die Zukunft wären hier Experimente mit einem Femtosekundenlasersystem (beschrieben in [76]) interessant, und durch den Einsatz des planparallel geschliffenen (sogenannten *Femtosekundenlaser-*)Fensters am IR-T-Stück auch möglich.

### Einfluss auf die Partikel

Um auszuschließen, dass die Bestrahlung mit dem Laser lediglich die Partikel verändert oder gar zerstört und so Veränderungen in den Spektren hervorruft, wurde eine Partikelpräparation ohne vorherige Belegung mit NO 75 Minuten lang bestrahlt ($4,0 \cdot 10^{20}$ Photonen) und danach eine Belegungsserie aufgenommen, die in Abbildung 6.37 gezeigt ist.
Die deutlich sichtbare Abweichung zu den Spektren ohne vorangegangene Laserbestrahlung[24], nämlich die negative Absorption bei 1615 $cm^{-1}$ (Kurve (e)), soll hier kurz erläutert werden. Schon vor der Aufnahme des IR-Hintergrundes nach den Laserexperimenten wurde irrtümlicherweise eine geringe Menge NO dosiert. Gemäß oben gezeigter Ergebnisse adsorbiert dieses NO zunächst auf den Plätzen zweifachgebundenen NO's und (fast) gleichzeitig auf Defektplätzen (vgl. Kurve (a) und (b), Abb. 6.23). Es lagert sich dann bei weiterer Begasung um zu ein-

[23] BBO: Beta-Bariumborat
[24] Beispielsweise die in den Abbildungen 6.22, 6.26 und auch 6.23 gezeigte IRRA-Spektren.

fach gebundenem, die Defektplatzadsorbate bleiben bestehen. Da das zweifachgebundene NO im Hintergrund aber schon als Absorptionssignal enthalten ist, erscheint es negativ bei dessen Verschwinden aus dem Spektrum durch den Umlagerungsprozess. Ebenso ist im Hintergrundspektrum auch das anfängliche Signal der Defktplatzadsorbate enthalten. Da diese aber keiner Umlagerung unterliegen, bleibt das IR-Signal im Verlauf der Belegungsserie jedoch erhalten, und die im Hintergrund bereits enthaltene Absorption verringert nur gering die Signalintensität bei 1815 $cm^{-1}$. Im Endeffekt entsprechen also diese Spektren einer Belegungsserie, wie sie für diese Präparation auch ohne Laserbehandlung üblich ist. Ein Einfluss der vorangegangenen Laserbestrahlung der unbegasten Probe kann also ausgeschlossen werden.

Im zulässigen Umkehrschluss heißt dies, dass die Laserstrahlung *nach* der Begasung mit NO mit den Adsorbaten oder auch dem komplexen Gebilde aus Adsorbaten und Partikel wechselwirken muss.

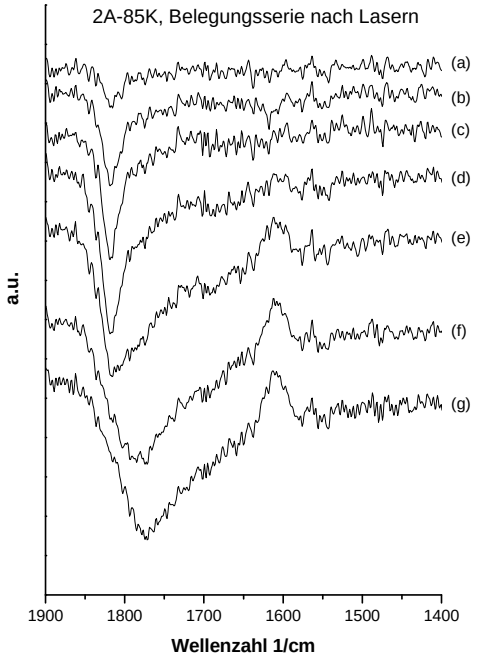


**Abbildung 6.37:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 85 K, Belegungsserie *nach* Laserbestrahlung ($\lambda$ = 355 nm, $4,0 \cdot 10^{20}$ Photonen): (a) 0,5 L NO (b) 0,75 L NO (c) 1,0 L NO (d) 1,5 L NO (e) 2,0 L NO (f) 3,0 L NO (g) 30 L NO. wichtige Erläuterungen dazu im Text bitte beachten!

Ist die Pulsenergie jedoch wesentlich höher, muss davon ausgegangen werden, dass die Partikel zerstört werden können. Daher ist die alleinige Wirkung der Laserstrahlung auf die Adsorbate bei starker Strahlung so nicht nachweisbar. Abbildung 6.38 zeigt, dass schon nach einem einzelnen Puls mit hoher Energie (50 mJ $\widehat{=}$ 9 $\cdot 10^{16}$ Photonen) ein Großteil der NO-Adsorbate auf Defektplätzen adsorbiert. Al-Shemmary[15] zeigt, dass Platinpartikel auf Aluminiumoxid durch Bestrahlung mit einer Fluenz von mehr als 19 $mJ \cdot cm^{-2}$ bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO-Adsorbaten nachhaltig verändert werden. Dieser Aspekt ist wichtig, da CO-Adsorption hier nicht ausgeschlossen werden kann. Bei einer Laserfluenz nur von 30 $mJ \cdot cm^{-2}$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm eines vergleichbaren Lasers kann die Erhöhung der Oberflächentemperatur auf

$\Delta_T$ = 120 K berechnet werden[77]. Hier wird zwar eine polykristalline Platinfolie[25] und eine andere Laserwellenlänge benutzt[78], aber die Größenordnung lässt eine Vernachlässigung eines thermischen Effektes erst recht bei 50 mJ nicht mehr zu.
Bei weiterer Bestrahlung ändert sich nur noch wenig im IR-Spektrum, außer dass der Hintergrund sich verändert und das Spektrum von Defektplätzen dominiert wird. Es ist daher davon auszugehen, dass durch die hohe Laserfluenz die Partikel selbst verändert werden. Daher wurden die Experimente mit nur 5 mJ·cm$^{-2}$ durchgeführt.

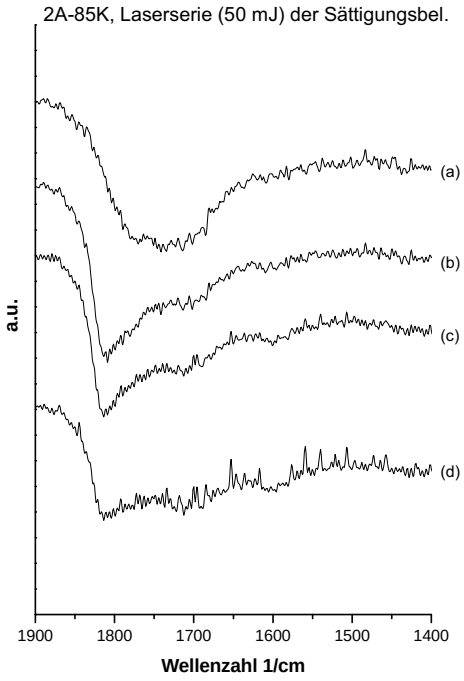


**Abbildung 6.38:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 85 K, Laserserie mit 50 mJ: (a) Sättigungsbelegung mit 30 L NO (b) 1 Puls, 9 ·10$^{16}$ Photonen (c) 9 ·10$^{17}$ Photonen (d) 9 ·10$^{18}$ Photonen.

### 300 K-Präparation

Werden Sättigungsbelegungen von Platinpartikel-Raumtemperaturpräparationen mit dem Nd:YAG-Laser bestrahlt, nimmt das IRRAS-Signal von einfachgebundenem NO ab, wie es die Abbildungen 6.39 und 6.40 zeigen; es desorbiert NO, was durch einen leichten Druckanstieg (um ungefähr $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) und IR-Daten belegt wird. Im IR wird defektplatzadorbiertes NO (Absorption bei 1815 cm$^{-1}$) sichtbar (Kurve (d), Abb. 6.40). Ist das Signal für Defektplätze schon bei der Sättigungsbelegung der unbehandelten Probe vorhanden, so bleibt dieses lediglich in gleicher Intensität erhalten (Abb.6.39); es gibt also eine maximale Anzahl von möglichen Defektplätzen auf den Partikeln der 300 K-Präparationen.
Mit der Bestrahlung trat auch eine Temperaturerhöhung um bis zu 8 K auf. Verglichen mit den Temperexperimenten (siehe Abschnitt 6.2.5) muss die Neubildung von Defektplätzen jedoch laserinduziert sein, da diese erst beim Heizen bis auf 270 K ($\Delta_T$ > 180 K) auftreten (vgl. Kurve (d), Abb. 6.16), falls dort überhaupt welche neu entstehen (Ausführungen auf Seite 80).

[25]Sicher ist die Wärmekapazität unterschiedlich und die Wärmeenergieverteilung und -ableitung in der Folie

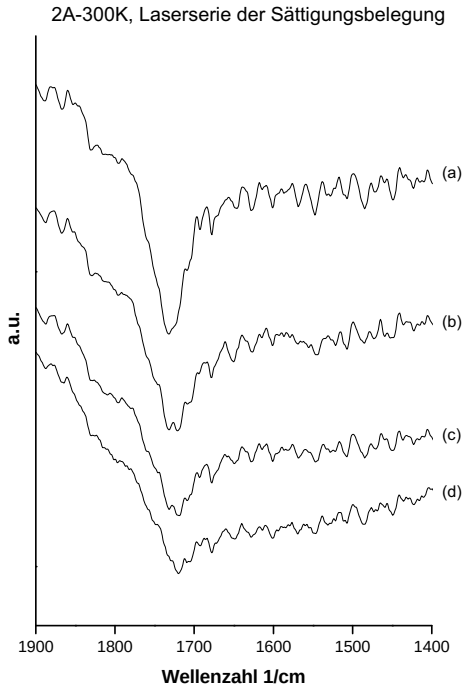


**Abbildung 6.39.:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 300 K, Laserserie ($\lambda$ = 355 nm, Pulsenergie 5 mJ, 10 Hz): (a) Sättigungsbelegung, 30 L NO (b) 9 $\cdot 10^{18}$ Photonen (c) 9 $\cdot 10^{19}$ Photonen (d) 3,2 $\cdot 10^{20}$ Photonen.

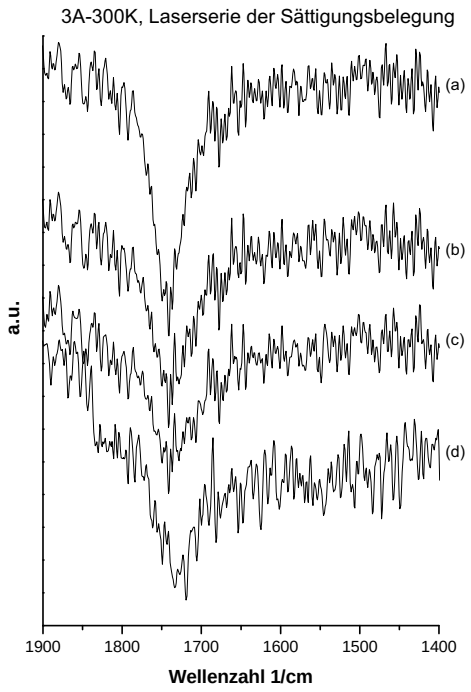


**Abbildung 6.40.:** Infrarotspektren der Präparation 3 Å Platin bei 300 K, Laserserie ($\lambda$ = 355 nm, Pulsenergie 5 mJ, 10 Hz): (a) Sättigungsbelegung, 30 L NO (b) 9 $\cdot 10^{18}$ Photonen (c) 9 $\cdot 10^{19}$ Photonen (d) 3,2 $\cdot 10^{20}$ Photonen.

### 85 K-Präparation

Die eher geringen Effekte bei Raumtemperaturpräparationen sind bei den 85 K-Präparationen ausgeprägter. Deutlich werden nach Laserbestrahlung die Defektplätze vom NO okkupiert und die regulär einfachgebundenen dafür verlassen. Abbildung 6.41 zeigt, dass das Signal einfach gebundenen NO's (um 1710 $cm^{-1}$) abnimmt und das Signal bei 1820 $cm^{-1}$ intensiviert wird.
Bei Partikeln ab 2 Å Pt sind zweifachgebundene Adsorbate des NO auch bei 85 K-Präparationen möglich[26]. Bei laserinduzierter (355 nm, 5 mJ) Desorption des einfachgebundenen NO werden diese wieder besetzt. Da IR-Signalintensitäten auf die Quantität der jeweiligen Adsorbate keine Rückschlüsse zulassen, kann leider nicht geklärt werden, ob neue Defektplätze entstehen. Sicher ist, dass einfach gebundenes NO teilweise desorbiert und dadurch die zweifachgebundenen Plätze wieder populiert werden. Dadurch werden auch die Defektplatzadsorbate wieder erkennbar, da sie nicht mehr vom Signal des einfachgebundenen NO überlagert werden. Bei der 5 Å-Präparation wird nicht genügend desorbiert, sodass die Bande bei 1780 $cm^{-1}$ dominierend bleibt und das Signal bei 1820 $cm^{-1}$ noch überlagert ist.

schlechter als im Volumen des Kristalls.

[26] Bei den kleineren Partikeln der 1 Å-Präparation tauchen zweifachgebundene NO-Adsorbate nicht oder nur sehr vereinzelt auf, siehe Seite 86 in Abschnitt 6.3.2.

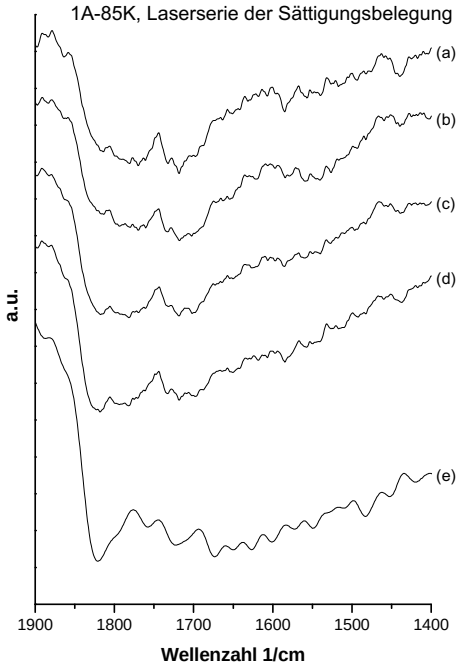


**Abbildung 6.41.:** Infrarotspektren der Präparation 1 Å Platin bei 85 K, Laserserie ($\lambda$ = 355 nm, Pulsenergie 5 mJ, 10 Hz): (a) Sättigungsbelegung, 30 L NO (b) 9 $\cdot 10^{18}$ Photonen (c) 1,8 $\cdot 10^{19}$ Photonen (d) 9 $\cdot 10^{19}$ Photonen (e) 3,2 $\cdot 10^{20}$ Photonen.

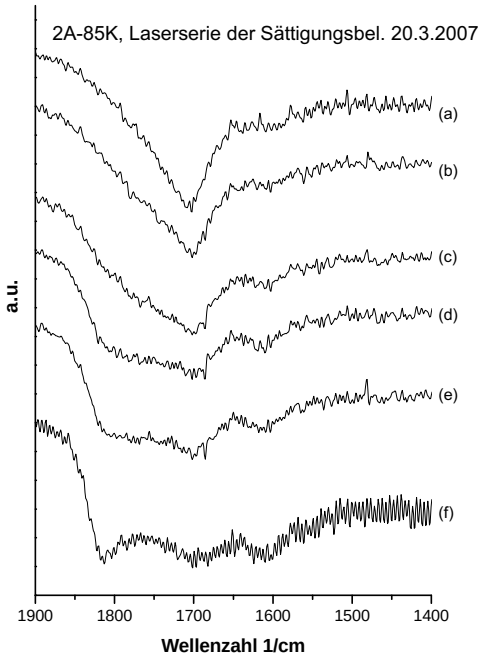


**Abbildung 6.42.:** Infrarotspektren der Präparation 2 Å Platin bei 85 K, Laserserie ($\lambda$ = 355 nm, Pulsenergie 5 mJ, 10 Hz): (a) Sättigungsbelegung, 30 L NO (b) 9 $\cdot 10^{17}$ Photonen (c) 9 $\cdot 10^{18}$ Photonen (d) 4,5 $\cdot 10^{19}$ Photonen (e) 9 $\cdot 10^{19}$ Photonen (d) 3,2 $\cdot 10^{20}$ Photonen.

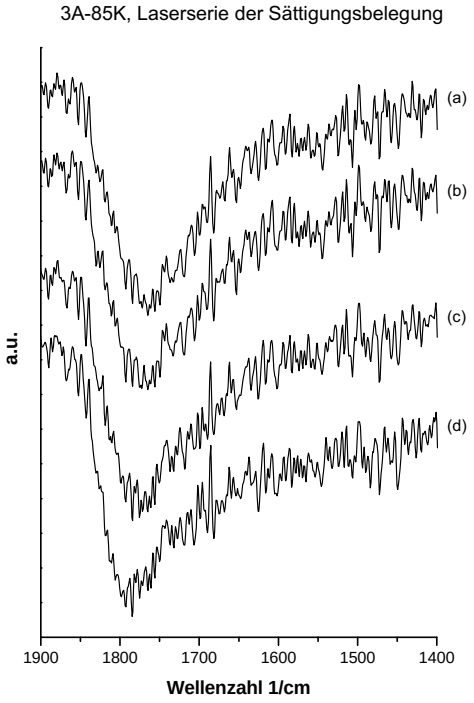


**Abbildung 6.43.:** Infrarotspektren der Präparation 3 Å Platin bei 85 K, Laserserie ($\lambda$ = 355 nm, Pulsenergie 5 mJ, 10 Hz): (a) Sättigungsbelegung, 30 L NO (b) 9 $\cdot 10^{18}$ Photonen (c) 9 $\cdot 10^{19}$ Photonen (d) 3,2 $\cdot 10^{20}$ Photonen.

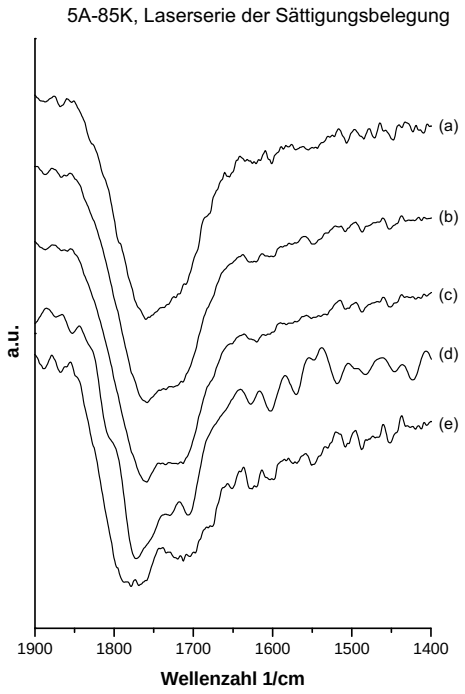


**Abbildung 6.44.:** Infrarotspektren der Präparation 5 Å Platin bei 85 K, Laserserie ($\lambda$ = 355 nm, Pulsenergie 5 mJ, 10 Hz): (a) Sättigungsbelegung, 30 L NO (b) 9 $\cdot 10^{17}$ Photonen (c) 9 $\cdot 10^{18}$ Photonen (d) 9 $\cdot 10^{19}$ Photonen (e) 3,2 $\cdot 10^{20}$ Photonen.

# Literaturverzeichnis


[1] M. Klimczak: *Entwicklung und Anwendung einer Technologie zur Untersuchung der chemischen Desaktivierung von SCR-Katalysatoren durch anorganische Gifte.* Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt (2010)

[2] P. Trechow: *Gute Mine im All.* VDI nachrichten, **21** (2012):S.3

[3] ime/ber: *Nanotechnologie: Saubere Luft durch Pflastersteine.* VDI nachrichten, **32/33** (2010):S.12

[4] V. Morawsky: *Langzeitverhalten chiral modifizierter Platinkatalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat.* Doktorarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2002)

[5] A. Wille, R. Buchwald & K. Al-Shamery: *Adsorbate-induced roughening of nanosized palladium particles after coherent laser excitation.* Appl.Phys., A, **78**(2) (2004):205–211

[6] U. Leist, A. Winkler, J. Büssow & K. Al-Shamery: *Mobile sample holder applying multiple heating systems with a variable heating and cooling rate.* Rev.Sci.Instrum., **74**(11) (2003):4772–4778. ISSN 0034-6748

[7] U. Leist: *Spektroskopische Untersuchung zur Adsorption und Photochemie von Wasser an geordneten Eisenoxid-Filmen.* Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (1999)

[8] R. Buchwald: *Ultrakurzpulsexperimente an Adsorbaten auf nanostrukturierten Oberflächen.* Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2004)

[9] M. Necke: *Zersetzungsverhalten neuartiger, kohlenstofffreier Gold-Precursoren für den Einsatz in elektronenstrahlgestützten additiven Strukturierungverfahren zur direkten Abscheidung von Metallen.* Doktorarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2008)

[10] http://www.ferrovac.com. Ferrovac GmbH, Thurgauerstrasse 72, CH 8050 Zürich

[11] VTS J.Schwarz GmbH, 76437 Rastatt, vts.js@t-online.de

[12] D. A. Bonnell, Hg.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy.* 2 Aufl. (2000)

[13] R. Wiesendanger: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications.* University Press, Cambridge (1994)

[14] M. Kampling: *Untersuchung laserinduzierter Prozesse von Adsorbaten an dem Modellkatalysatorsystem $Pd/Al_2O_3$.* Doktorarbeit, CP, FHI Berlin (2000)

[15] A. M. J. Al-Shemmary: *Model studies on photocatalysis: Laser induced CO desorption from platinum nanoparticles at an alumina support.* Doktorarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2010)

[16] D. S. King, D. A. Mantell & R. R. Cavanagh: *NO thermally desorbed from a saturation coverage on Pt(111): Internal state distributions.* J.Chem.Phys., **82**(2) (1985):1046–1048

[17] E. Hoffmann, J.Charette & V.Stroobant: *Mass Spectrometry, Principles and Applications.* Masson Editeur, Paris (1996)

[18] Hollemann & Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* de Gruyter, Berlin, 101 Aufl. (1995)

[19] C. Edelmann: *Wissensspeicher Vakuumtechnik.* VEB Fachbuchverlag, 1 Aufl. (1985)

[20] A. Wille: *Oberflächenspektroskopische Untersuchungen zur Photochemie von Adsorbaten an nanostrukturierten Festkörperoberflächen.* Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2000)

[21] G. Wedler: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie.* Wiley-VCH, Weinheim, 4 Aufl. (1997)

[22] H. Schlichting & D. Menzel: *Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum.* Rev. Sci. Instrum., **64**(7) (1993)

[23] D. King: *Thermal Desorption from Metal Surfaces: A Review.* Surface Science, **47** (1975):384–402

[24] D. Parker, M. Jones & B. Koel: *Determination of the Reaction Order and Activation Energy for Desorption Kinetics using TPD Spectra.* Surface Science, **233** (1990):65–74

[25] P. Redhead: *Thermal Desorption of Gases.* Vakuum, **12** (1962):203–229

[26] U. Leist: *Untersuchung zur Adsorption und Photochemie von Wasser an geordneten Eisenoxid-Filmen als Modellsystem von Elementarprozessen der Atmosphärencheie an Staubpartikeln.* Doktorarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2002)

[27] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, T. Bertrams, H. Neddermeyer & K. Müller: *Structure and defects of an ordered alumina film on NiAl(110).* Surf. Sci., **318** (1994):61–73

[28] A. Wille: *Untersuchungen zu laserinduzierten Adsorptionsplatzänderungen im Modellkatalysatorsystem CO/Pd/Al2O3.* Doktorarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2004)

[29] C. Rakete: *Photoemission und Photodesorption von NO auf NiO und Silberclustern mit Femtosekunden-Laserpulsen.* Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin (2003)

[30] H.-J. Freund: *Adsorption von Gasen an komplexen Festkörperoberflächen.* Angew. Chem., **109** (1997):445–468

[31] M. Frank & M. Bäumer: *From atoms to crystallites: adsorption on oxide-supported metal particles.* Phys. Chem. Chem. Phys., **2** (2000):3723–3737

[32] C. Lenz: KaiserWG, private Grafikerstellung nach Vorgabe

[33] M.Klimenkov, H.Kuhlenbeck & S.A.Nepijko: *Growth mode of Pt clusters deposited on $\gamma$-$AL_2O_3$(111)/NiAl(110): a TEM study.* Surf. Sci., **539** (2003):31–36

[34] M. Mechelhoff: *Phänomene des diffusionsgesteuerten Wachstums* (2004). Examensarbeit

[35] M. Bäumer & H.-J. Freund: *Metal deposits on well-ordered oxide films.* Progress in Surface Science, **61**(78) (1999):127 – 198. ISSN 0079-6816. doi:10.1016/S0079-6816(99)00012-X

[36] K. H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lægsgaard, M. Bäumer, H.-J. Freund, F. Besenbacher & I. Stensgaard: *Palladium Nanocrystals on $Al_2O_3$: Structure and Adhesion Energy.* Phys. Rev. Lett., **83** (1999):4120–4123. doi:10.1103/PhysRevLett.83.4120

[37] M.Klimenkov, S.Nepijko, H.Kuhlenbeck, M.Bäumer, R.Schlögl & H.-J. Freund: *Structure of Pt-aggregates on a supported thin aluminium oxide film in comparison with unsupported alumina: a transmission electron microscopy study.* Surf. Sci., **391** (1997):27–36

[38] J.Libuda, M.Bäumer & H.-J.Freund: *Structural characterization of platinum deposits supported on ordered alumina films.* J.Vac.Sci.Technol.A, **12(4)** (1994):2259–2264

[39] Th.Betrams, F.Winkelmann, Th.Uttich, H.-J.Freund & H.Neddermeyer: *Structural characterization of a model catalyst: $Pt/Al_2O_3$/NiAl(110).* Surf.Sci., **331-333** (1995):1515–1519

[40] W.A.Brown & D.A.King: *NO Chemisorption and Reactions on Metal Surfaces: A New Perspective.* J.Phys.Chem.B, **104** (2000):2578–2595

[41] P. Gardner, M. Tüshaus, R. Martin & A. Bradshaw: *The adsorbate-induced removal of the Pt(100) surface reconstruction Part I: NO.* Surf.Sci., **240** (1990):112–124

[42] J. L.Gland & B. A. Sexton: *Nitric oxide adsorption on the Pt(111) surface.* Surf. Sci., **94** (1980):355

[43] V. Agrawal & M. Trenary: *An infrared study of NO adsorption at defect sites on Pt(111).* Surf.Sci., **259** (1991):116

[44] J.Yoshinobu & M.Kawai: *Adsorption and Dimer Formation of Nitrogen Monoxide on Pt(111) at Low Temperature.* Chem.Lett., **7** (1995)

[45] B. Hayden: *An infra-red reflection absorption study of the adsorption of NO on Pt(111).* Surf.Sci., **131** (1983):419

[46] H.Ibach & S.Lehwald: *Analysis of adsorption processes and surface reactions by vibration spectroscopy: adsorption of no on Pt(111).* Surf.Sci., **76** (1978):1

[47] W.A.Brown, R.K.Sharma, Q.Ge & D.A.King: *Multilayer influences of the monolayer structure for NO on Pt(110)-1x2).* Phys.Chem.Chem.Phys., **1** (1999):1995–2000

[48] W.A.Brown, R.K.Sharma & D.A.King: *Site Switching and Surface Restructuring Induced by NO Adsorption on Pt(110).* J.Phys.Chem.B, **102** (1998):5303–5308

[49] R.J.Gorte & J. L. Gland: *Nitric Oxide Adsorption on the Pt(110)-surface.* Surf.Sci., **102** (1981):348

[50] F.A.Cotton & G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry.* Wiley, New York, 3 Aufl. (1972)

[51] U.Heiz, J.Xu, W.Gadzuk & J.T.Yates (Jr.): *NO electronic desorption processes from step sites on Pt(112): a comparison between photo- and electron-stimulated desorption.* J.Chem.Phys., **101**(5) (1994):4373–4378

[52] R.J.Mukerji, A.S.Bolina & W.A.Brown: *An investigation of the effect of pre-dosed O atoms on the adsorption of NO on Pt(211).* Surf.Sci., **547** (2003):27–44

[53] R.J.Mukerji, A.S.Bolina, W.A.Brown, Z.-P.Liu & P.Hu: *The Temperature dependence of the Adsorptin of NO on Pt(211): A RAIRS and DFT Investigation.* J.Phys.Chem.B, **108** (2004):289–296

[54] J.L.Gland: *Adsorptin and decomposition of nitric oxide and ammonia on a stepped platinum single crystal surface.* Surf.Sci., **71** (1978):327–350

[55] T.Sugisawa, J.Shiraishi, D.Machihara, K.Irokawa, H. C.Kodama, T.Kuriyama, T.Kubo & H.Nozoye: *Adsorption and decomposition of NO on Pt(112).* Appl. Surf. Sci., **169-170** (2001):292–295

[56] J.M.Gohndrone & R.I.Masel: *A TPD study of nitric oxide decomposition on Pt(100), Pt(411) and Pt(211).* Surf.Sci., **209** (1989):44–56

[57] Y.O.Park, K. Stolt & R.I.Masel: *An XPS study of carbon monoxide and nitric oxide adsorptin on Platinum (410): unusual dissociation activity.* Surf.Sci., **131** (1983):L385–L389

[58] U.Heiz, J.Xu & J.T.Yates (Jr.): *Electron stimulated desorption of NO from step sites on Pt(112): The role of chemisorption site geometry on the cross section.* J.Chem.Phys., **100**(5) (1994):3925–3929

[59] E. Backus: *Driving and probing surfaces with light.* Doktorarbeit, Leiden University (2005)

[60] G.Pirug, H.P.Bonzel, H.Hopster & H.Ibach: *Vibrational spectra of nitric oxide chemisorbed on Pt(100).* J.Chem.Phys., **71**(2) (1979):593–598

[61] N.Tsukahara, K.Mukai, Y.Yamashita, Y.Yoshinobu & H.Aizawa: *Adsorption states of NO on the Pt(111) step surface.* Surf.Sci., **600** (2006):3477–3483

[62] N.Tsukahara, K.Mukai, Y.Yamashita & Y.Yoshinobu: *Search for adsorption potential energy minima of NO on Pt(997) at 11 K.* Surf.Sci., **600** (2006):3560–3563

[63] W.F.Banholzer, R.E.Parise & R.I.Masel: *Adsorption and interaction of CO and NO on Pt(410) II: infrared studies.* Surf.Sci., **155** (1985):653–666

[64] W. Colton: *Advanced Inorganic Chemistry.* Wiley, 3 Aufl. (1972)

[65] ANSYCO Analytische Systeme und Componenten GmbH: `http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=124&show=288`. Zuletzt abgerufen am 25.02.2013, 20:30 Uhr

[66] D.Burgess (Jr.), D.A.Mantell, H.Kuhlenbeck, R.R.Cavanagh & D.S.King: *Dynamics of the laser-induced thermal desorption of nitric oxide from a platinum foil.* J.Chem.Phys., **85**(5) (1986):3123–3124

[67] D.Burgess (Jr.), R.R.Cavanagh & D.S.King: *Laser-induced desorption: Thermal and nonthermal pathways.* J.Chem.Phys., **88**(10) (1988):6556–6569

[68] A.R.Burns, E.B.Stechel, D.R.Jennison & T.M.Orlando: *Effects of coadsorbed atomic oxygen on the electron-stimulaed desorption of neutral NO fromPt(111).* Phys.Rev.B, **45**(3) (1992):1373–1385

[69] S.A.Buntin, L.J.Richter, D.S.King & R.R.Cavanagh: *State reesolved evidence for hot carrier driven surface reactions: Laser-induced desorption of NO from Pt(111).* J.Chem.Phys., **91**(10) (1989):6429–6446

[70] J. Gland & B. Sexton: *Nitric Oxide Adsorption on the Pt(111) Surface.* Surf.Sci., **94** (1980):355–368

[71] M.C.Escaño, H.Nakanishi & H.Kasai: *First-principles investigation on the atomic structureand stability of a Pt monolayer on Fe(001).* J. Phys.: Condens. Matter, **19** (2003):482002–482009

[72] M. Hesse, H. Meier & B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.* Georg Thieme Verlag (1995)

[73] E. Schröder: *Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen.* Springer, Berlin (1991)

[74] National Institute of Standards and Technology: *http://webbook.nist.gov/chemistry/*

[75] D. Hoogestraat: *Ultrakurzpulsdynamik laserinduzierter Prozesse an Einkristalloberflächen.* Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2005)

[76] D. Hoogestraat: *Echtzeituntersuchungen von Energiedissipationsprozessen an Grenzflächen zwischen Halbleitern und nanostrukturierten Systemen.* Doktorarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2013, in Vorbereitung)

[77] D.Burgess (Jr.), P.C.Stair & E.Weitz: *Calculations of the surface temperature rise and desorption temperature in laser induced thermal desorption.* J. Vac. Sci. Technol.A, **4** (1986):1362–1366

[78] D.Burgess (Jr.), D.A.Mantell, R.R.Cavanagh & D.S.King: *Dynamics of the laser-induced thermal desorption of nitric oxide from a platinum foil.* J.Chem.Phys., **85(5)** (1986):3123f

[79] M. Jäckel & M. Dörr: Kurs: *"Vakuumphysik und -technik".* Regelmäßiges Kursangebot der TU Dresden, Kontakt über D.Hansel@eipos.de

[80] U. Leist & A. Winkler: Europäische Patentschrift EP 020231759, EP-Veröffentlichungsnummer 0001411527

[81] D. Fenske: *Adsorptionsuntersuchungen kleiner Moleküle aus der Fischer-Tropsch- Synthese an PtCo-Legierungsoberflächen.* Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2005)

[82] P. Nickut: *Oberflächenspektroskopische Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von Gold auf Graphit.* Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2003)

[83] M. Schieck: *Grenzflächen von Metall-Halbleiter-Hybridmaterialien: Wachstumsverhalten und chemische Reaktivität von Ag-Nanopartikeln auf ZnO.* Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (2004)

# Abbildungsverzeichnis


2.1. STM-Aufbau Harvard, original . . . 3
2.2. Basiskammer . . . 4
2.3. Verdampferdüse mit Fluxmonitor . . . 5
2.4. Kühlfinger . . . 5
2.5. UHV-Kammerposition im Labor . . . 6
2.6. erstes Konzept Kammererweiterung . . . 7
2.7. Konstruktionszeichnung linear gebaute UHV-Kammer . . . 8
2.8. Rezipient der Parkstation . . . 9
2.9. Einzelne Parkbox . . . 9
2.10. Z-Shift der Parkstation . . . 10
2.11. Anbau der Parkstation . . . 11
2.12. Spiegelsicht . . . 12
2.14. Probenhaltersystem nach [6] . . . 13
2.13. Alter, fester Probenaufbau auf Saphirzylinder . . . 13
2.15. Probenhalter und Kontaktleiste . . . 14
2.16. Probenhalter im Kühlfinger . . . 15
2.18. Kontaktschema Probenhalter . . . 16
2.17. Probenhalter-Werkzeug . . . 16
2.19. Probenhalter mit *Frühstücksbrettchen* . . . 17
2.20. vermeintlich komfortabler Probenhaltergreifer . . . 17
2.21. Hier verwendeter Probenhaltergreifer . . . 18
2.22. Aufbau Transferstange . . . 18
2.23. Probenhaltergrundplatten . . . 19
2.25. Schleuse . . . 20
2.24. Vakuumschema der Schleuse . . . 20
2.26. Zubehörgeräte für die Schleuse . . . 21
2.27. Wobblestick . . . 22
2.28. Stageaufhängung . . . 24
2.29. STM-Stage im Schnitt . . . 25
2.30. Verschiebeeinheit des STM . . . 26
2.31. Scannerkopf auf Rampe . . . 28
2.32. Probenhalter mit Rampe . . . 29
2.33. Spitzenwechselmagazin . . . 30
2.34. Spitzenwechselprobenhalter . . . 30
2.35. STM-Deckelflansch . . . 32

2.36. Laserspiegel am STM . . . 32
2.37. REMPI-Rezipient . . . 34
2.38. Provisorischer REMPI-Aufbau . . . 34
2.39. Laserjustierer . . . 35
2.40. STM-Aufnahme . . . 36

3.1. Energiediagramm zur Chemi- und Physisorption . . . 40
3.2. Simulierte TD-Spektren . . . 42
3.3. Leedoptik . . . 45
3.4. $Al_2O_3$ auf NiAl, schematisch im realen und reziproken Raum . . . 46
3.5. LEED-Bilder von NiAl und $Al_2O_3$ . . . 46

4.1. $Al_2O_3$-Film, schematisch und STM-Bild . . . 49
4.2. Grenzflächenenergie und Benetzung[32] . . . 50
4.3. Pt-Inselgröße . . . 52

5.1. IR-NO-Serie Pt(111) nach [43] . . . 55
5.2. IR-NO-Serie Pt(111) nach [43] . . . 55
5.3. Übersicht Adsorptionsplätze NO/Pt(110)[47] . . . 56
5.4. IR-NO-Heizserie Pt(110) nach [48] . . . 56
5.5. EELS-NO-Serie Pt(110) nach [49] . . . 56
5.6. Übersicht der NO-IR-Absorptionsbanden . . . 61
5.7. TDS von Pt(111) nach [69], [68], [70] . . . 62

6.1. Transmissionskurven $CaF_2$ und $MgF_2$ . . . 64
6.2. IR-Hintergrundspektrum . . . 65
6.3. NO-Standard-Massenspektrum . . . 66
6.4. NO-Scan des hiesigen Messplatzes . . . 67
6.5. NO abpumpen . . . 68
6.6. NO-Fragmentierung . . . 68
6.7. Kühlfinger, Positionsveränderung . . . 70
6.8. NO- und CO-Begasungsverhalten . . . 71
6.9. IR, 3 Å/300 K und 85 K, jeweils 0,5 L und Sättigung mit NO . . . 75
6.10. TDS, 2 Å/300 K, Sättigungsbelegung . . . 76
6.11. IR, 2 Å/300 K, Belegungsserie . . . 77
6.12. IR, 3 Å/300 K, Belegungsserie . . . 77
6.13. IR, 2 Å/300 K, Belegungsserie bis 0,7 L NO . . . 79
6.14. TDS, 2 Å/300 K, 0,7 L NO . . . 79
6.15. TDS, 2 Å/300 K, Temperexperiment . . . 81
6.16. IR, 2 Å/300 K, Temperexperiment . . . 81
6.17. IR, Signalintensität der atop-Bande . . . 82
6.18. IR, Streuung der Signalverschiebung . . . 82
6.19. IR, Signalverschiebung der atop-Bande . . . 83
6.20. TDS, 2 Å/85 K, Sättigungsbelegung . . . 84

6.21. IR, 1 Å/85 K, Belegungsserie . . . . . 85
6.22. IR, 2 Å/85 K, Belegungsserie . . . . . 85
6.23. IR, 2 Å/116 K, Belegungsserie bis 1,8 L NO . . . . . 87
6.24. IR, 2 Å/116 K, überlagerte Kurven . . . . . 88
6.25. TDS, 2 Å/85 K, 1,8 L NO . . . . . 89
6.26. IR, 3 Å/85 K, Belegungsserie . . . . . 90
6.27. IR, 5 Å/85 K, Belegungsserie . . . . . 90
6.28. TDS, 2 Å/85 K, Temperexperiment . . . . . 91
6.29. IR, 2 Å/85 K, Temperexperiment . . . . . 92
6.30. IR, versch.Präparationen, Anfangsbelegungen . . . . . 93
6.31. IR, versch.Präparationen, Sättigungsbelegungen . . . . . 93
6.32. IR, 2 Å/85 K, Temperexperiment, CO-Bereich . . . . . 95
6.33. IR, 2 Å/300 K, Temperexperiment, CO-Bereich . . . . . 95
6.34. IR, 2 Å/85 K, 0,2 L NO nach 24 h . . . . . 97
6.35. interpretierte Übersicht der NO-IR-Absorptionsbanden . . . . . 98
6.36. TDS von Pt(111) nach [70] . . . . . 100
6.37. IR, 2 Å/85 K, Belegungsserie nach Laserbestrahlung . . . . . 101
6.38. IR, 2 Å/85 K, Laserserie mit 50 mJ . . . . . 102
6.39. IR, 2 Å/300 K, Laserserie . . . . . 103
6.40. IR, 3 Å/300 K, Laserserie . . . . . 103
6.41. IR, 1 Å/85 K, Laserserie . . . . . 104
6.42. IR, 2 Å/85 K, Laserserie . . . . . 104
6.43. IR, 3 Å/85 K, Laserserie . . . . . 105
6.44. IR, 5 Å/85 K, Laserserie . . . . . 105

# A. Anhang

## A.1. Abkürzungen

| | |
|---|---|
| BBO | $\beta$ Bariumborat |
| $CaF_2$ | Kalziumfluorid |
| CF | ConFlat |
| CO | Kohlenstoffmonoxid |
| EI | Elektronenstoßionisation |
| FHI | Fritz-Haber-Institut, Berlin |
| fs | Femtosekunde |
| FT | Fourier Transformation |
| HV | Hochspannung (high voltage) |
| HV | auch Hochvakuum ($10^{-3}$ mbar >p >$10^{-7}$ mbar[79]) |
| IR | Infrarot |
| IRA | Infrarot-Absorptions- |
| IRAS | Infrarot Reflektions-Absorptions-Spektroskopie |
| IRRAS | Infra*r*ot Reflektions-Absorptions-Spektroskopie |
| ISS | ion scattering spectroscopy oder Ionenstreuungsspektroskopie |
| L | Langmuir |
| LEED | Low Energy Electron Diffraction |
| LID | Laserinduzierte Desorption |
| MCP | Multi Channel Plate |
| $MgF_2$ | Magnesiumfluorid |
| MS | Massenspektrometrie |
| Nd | Neodym |
| nm | Nanometer = $10^{-9}$ Meter |
| NO | Stickstoffmonoxid |
| $NO_x$ | Sammelbegriff für alle Stick(stoff)oxide |
| ns | Nanosekunde = $10^{-9}$ Sekund |
| OFHC | Oxygen-free high thermal conductivity (hochreines Kupfer) |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PID | Proportional-Integral-Differential |
| pm | Pikometer = $10^{-12}$ Meter |
| PVD | Physical Vapor Deposition (Elektronenstrahlverdampfung) |
| QMS | Quadrupolmassenspektrometer |
| QMW | Quarzmikrowaage |
| RAIRS | Reflection-Absorption Infraredspectroscopy |

| | |
|---|---|
| REMPI | Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation |
| STM | Scanning Tunneling Microscope |
| t | Blechstärke |
| TDS | Thermische Desorptionsspektroskopie |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| UV | Ultraviolett |
| WIG | Wolfram-Inertgas |
| YAG | Yttrium-Aluminium-Granat |

## A.2. Patentierbarkeit Laserjustierer

Die Konstruktion des Laserjustierers in Abschnitt 2.9, Abbildung 2.39, wäre vor dieser Veröffentlichung grundsätzlich patentierbar gewesen. Dies verleiht zwar einem Konstrukteur einen gewissen guten Ruf, denn er darf sich damit *Erfinder* nennen (vgl. U. Leist[6][80]), ist aber auch recht kostenintensiv. Aufgrund der inselhaften Verwendung in der UHV-Technik- *und* lasernutzenden Grundlagenforschung wurde auf eine Patentierung erstens seitens der Universität und zweitens von mir verzichtet.

## A.3. Ausblick, Ideen und Verbesserungsvorschläge

Im Folgenden soll eine Reihe von möglichen künftigen Arbeiten skizziert werden.

### A.3.1. STM, mechanische Schwingungen

Da auch kleinste mechanische Schwingungen STM-Messungen unmöglich machen, ist hier noch etwas Verbesserungspotential für die Eigenkonstruktion des STMs. Die Aufhängung des gesamten Rezipienten an Luftfedern ist zu bewerten, ob diese Federung tatsächlich ausreichend von externen Schwingungen entkoppelt. Ebenso ist zu prüfen, ob die Lagerung auf vier Punkten (mit jeweils unterschiedlichen Gewichtskräften) sinnvoll ist, denn der Rezipient sollte waagerecht ausgerichtet sein, was bei drei Lagerungspunkten einfacher ist. Gleiches gilt für die Aufhängung der Stage an vier (kurzen) Federn. Außerdem könnten bei der Verwendung von vier (statt drei) Federn neue Resonanzmoden auftreten. Bei einer damit einhergehenden Neukonstruktion ist darauf zu achten, dass vorhandene Bauteile nach amerikanischer Norm gefertigt sind und eine metrisch dimensionierte Neufertigung ggf. praktikabler ist.
Grundsätzlich können die mechanische Schwingungen mit einem Beschleunigungssensor detektiert werden, wie er heutzutage in jedem Smartphone integriert ist. Dessen Detektionsgenauigkeit reicht natürlich nicht aus, allerdings sind genauere Sensoren z.B. in der Akustik-Arbeitsgruppe der Physik der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg vorhanden, die mit dem dazugehörigen Know How entleihbar sind. Ein Vergleich der Schwingungen an Kammergestell und/oder Hauptkammer mit denen am STM-Rezipienten wäre sinnvoll.
Eine weitere Idee, um mechanische Schwingungen zu detektieren, könnte der Einsatz eines Positionierungslasers sein. Am Rezipienten müssten kleine Spiegel befestigt werden für alle drei Raumebenen. Stellt man den Laser dann geschickt und nahe am Rezipienten auf, so ist die Größe

des Labors eventuell nutzbar, um durch einen langen optischen Hebel mechanische Schwingungen kleiner Amplitude zu erkennen. Ähnliches sollte (mit Einschränkungen durch die Kapselung durch die Kammerwände) für die Stage möglich sein, da die Probenkristalle ohnehin eine polierte Oberfläche besitzen und damit spiegeln.

### A.3.2. STM, elektronische Schwingungen

Die sehr kleinen Tunnelströme werden mit einem Vorverstärker (Fabr.: Femto, Typ: DLPCA-200) mit einem Faktor von bis zu $10^{11}$ verstärkt. Obwohl das Kabel sowohl im UHV als auch atmosphärenseitig gut abgeschirmt ist, werden immer wieder elektrische Störsignale eingekoppelt. Das BNC-Anschlusskabel ist sehr kurz, die Kammer, sämtliche Netzteile und Computer sind sternförmig geerdet oder gar abgeschaltet worden und zusätzlich ist die Erdpotentialschiene z.T. an die PE-Leitung des 230 V-Netzes angeschlossen worden, und dennoch wurde ausgangsseitig am (natürlich geerdeten) Tunnelstromverstärker das charakteristische 50 Hz-Netzbrummen gemessen und eine weitere, nicht zuzuordnende 20 Hz-Schwingung. (Eine weitere 60 kHz-Schwingung kann einem Röhrenmonitor zugeordnet werden.)

## A.4. Begasung und IR

Um die Experimente etwas weniger manuell arbeitsintensiv zu gestalten, möchte ich eine Idee ins Spiel bringen, die Begasung zu automatisieren. Ein Pulsventil, ähnlich dem, wie es zur Flüssigkeitsdosierung genutzt wird (siehe Abbildung 2.26), könnte zwischen das Gasreservoir und die Hauptkammer geschaltet werden. Ist im Gasreservoir ein bestimmter Druck eines Gases manuell eingestellt worden, so könnte über die Anzahl der Öffnungspulse des Ventils eine Begasungsmenge realisiert werden. Eine Steuersoftware kann vorgegebene Mengen jeweils dosieren und an das Spektrometer einen Impuls senden, der eine Messung startet. Eine Quittierungsmeldung des Spektrometers an die Software startet sodann den nächsten Dosierungsschritt usw.. Durch die von D.Hoogestraat entwickelte Auslesesoftware der Druckanzeige wird die tatsächliche Gasdosierung in der Hauptkammer mitverfolgt, was zum einen die Datenqualität verifiziert und zum anderen Sicherheit in die Automatisierung bringen kann, wenn eine Sofortabschaltung der Begasung vorgesehen wird, falls durch einen Defekt der Druck oder Druckanstieg in der Hauptkammer zu groß sein sollte; in diesem Fall sollte das Gasreservoir sofort evakuiert werden.
Um eine Belegungsserie mit IRRAS noch weiter zu optimieren, könnte am IR-T-Stück ein kleiner DN16-CF-Flanschstutzen neu angebracht werden. Dies wäre von der Geometrie her möglich, es muss nicht zwingend auf der Ebene der Fenster sein. So würde weniger Gasmenge in die Kammer eingebracht werden bei derselben Gasmenge, die die Probe erreicht. Dies ist vergleichbar mit der Begasung der Probe in der Hauptkammer über das Rohr, wie es in Abschnitt 6.1.3 beschrieben wurde. Stören könnte hier nur die Abdeckung des IR-Spektrometers, die verhindern soll, dass Raumluftgase das Spektrum beeinflussen (hier insbesondere $CO_2$ und $H_2O_{(g)}$).
Die Spektrometerabdeckung, die den Detektionsraum gegen die Raumumgebung abdichtet, ist eine gute Idee, doch ist darauf zu achten, dass der Druckwechsel-Adsorptionstrockner für die Luftversorgung nicht immer suffizient arbeitet und einer regelmäßigen Wartung bedarf. Dieser soll die Luft entfeuchten und zusätzlich auch noch $CO_2$ entfernen, damit zum einen nicht das Spektrum gestört wird durch Absorptionen, aber vor allem auch, um die stark hygroskopischen

Materialien (Alkali- und Erdalkalihalogenide) der IR-Optiken nicht zu zerstören. Mit der Luft wird nicht nur das Spektrometer gespült, sondern auch der Schlitten des beweglichen Interferometerarmes gelagert. Daher ist der Druck und der Volumenfluss der Luft genau einzustellen und konstant zu halten. Sicher wäre es von Vorteil für NO-IRRA-Spektren, die evakuierbare Spektrometerversion ifs66/v nutzen zu können, da hier das Wasser-Rotations-Schwingungs-Spektrum nicht zu erwarten ist. Bevor hier aber Umbauten an der Kammer getätigt werden (Demontage des T-Stückes zum Anbringen des Spektrometerdeckels) sollte aber genauestens kontrolliert werden, ob das baulich etwas größere ifs66/v-Spektrometer überhaupt in den Tragrahmen unter der Kammer passt.

## A.5. Thermische Desorptionsspektroskopie

Die TDS-Technik unterliegt diversen Unzulänglichkeiten, die meist in Kauf genommen werden, um diese Technik mit relativ geringem zusätzlichen Peripherieaufwand[1] überhaupt anwendbar zu machen, denn man erhält Ergebnisse, die man gut interpretieren und vergleichen kann; außerdem ist diese Messmethode auch für Laien der Oberflächenwissenschaft recht anschaulich.

### A.5.1. Temperaturmessung

Als allgemeines Problem ist die Kalibrierung der Temperaturmessung zu nennen, die nach meiner Bewertung deutliche Fehlerquellen beinhaltet. Dies ist besonders wichtig, da die Temperatur namensgebend für diese Methode ist und zentrales Element der Auswertung. Sicherlich ist das Thermoelement als Temperatursensor eine gute Wahl. Es kann nämlich aufgrund seiner kleinvolumigen Messtelle (die Verbindung zweier dünenr Drähte) und der Signalnatur (elektrische Spannung) äußerst schnell reagieren auf Änderungen der Messgröße[2]. Als Signal wird eine Spannung ausgegeben, auch das ist sehr vorteilhaft für die weitere elektronische Verarbeitung der Daten (besser als elektrische Ströme, die schwieriger zu messen sind). Trotzdem sind einige Nachteile zu erwähnen.
Thermoelemente werden in der Regel seitlich am Probenkristall angebracht, gemessen wird also die Temperatur an der Seite einer Probe. Gemessen wird im TDS jedoch die Desorption von der Oberfläche der Probe. Aufgrund der Wärmeleitung und der inhomogenen Temperaturverteilung (auch durch inhomogene Heizenergieverteilung des Filamentes) können hier sicher einige Grad Unterschied bestehen. Auch eine Anbringung auf der Rückseite der Probe ist geläufig (z.B. in [81]), das allerdings misst zunächst die Wärmestrahlung des Heizfilamentes. Eine etwas zuverlässigere Methode ist das Einbringen des Thermoelementes in eine (winzige) horizontzale Bohrung seitlich am Kristall. Dies ist wiederum fertigungstechnisch ein erheblicher Aufwand und nur bei dicken Proben überhaupt möglich, und die Verwendung von (teilverschlossenen) Sacklöchern ist im UHV sehr problematisch.
Verschiedenen Experimentatoren nutzen auch unterschiedliche Techniken der Fixierung des Thermoelementes an der Probe, darunter leidet die Vergleichbarkeit der angegebenen Tem-

[1] Temperaturcontroller zur Probenpräparation und Massenspektrometer zur Restgasanalyse (Standard im UHV) sind (meist) ohnehin vorhanden.
[2] Ganz anders als z.B. ein herkömmliches Flüssigkeitsthermometer können Thermoelemente als zugelassene Sicherheitseinrichtung z.B. zur Flammenüberwachung eingesetzt werden.

peraturen. So werden die Thermoelementdrähte häufig durch gemeinsames Punktschweißen an dem Probenkristall befestigt; es ist damit ein drittes Material (das der Probe) an der Messstelle beteiligt, was eine abweichende Thermospannung erzeugen könnte. Das reine Festklemmen des Thermoelementes (wie z.B. in [82][83]) löst dieses Problem zwar, birgt aber dafür die Gefahr, dass sich durch thermische Ausdehnung der Anpressdruck verändert und damit der Wärmeübergang von der Probe auf die Messstelle.

Ein weiteres Problem stellt die sogenannte Alterung von Thermoelementen dar. Werden Thermoelemente mit zu lange mit hohen Temperaturen belastet, so können diese ihre Materialeigenschaften verändern und zeigen nicht mehr genau an. Für das Typ-K-Thermoelement finden sich verschiedene Temperatureinsatzbereiche, zwar liegen alle an der Obergrenze bei 1100 °C oder darüber, grundsätzlich sollte aber ein abweichendes Verhalten als möglich in Betracht gezogen werden, da diese Temperaturen tatsächlich z.B. bei Probenpräparationsprozessen auftreten können (vgl. Kap. 4).

Die Temperaturmessung mit einem Strahlungsthermometer während der TDS-Datenaufnahme ist nicht möglich, da die Probenoberfläche vom Feulner-Cup während der Messung verdeckt wird. Aber auch die Vergleichskalibrierung der Oberflächentemperatur zwischen Pyrometer und Thermoelement ist schwierig, da die Wärmestrahlung des Heizfilamentes die Messung der Oberfläche stark behindert. Eine Möglichkeit der Kalibrierung wird in [22] gegeben, die allerdings sehr tiefe kryogene Temperaturen erfordert, die mit dem hier verwendeten mobilen Probenhaltersystem nicht erreichbar sind. Diese Temperaturen sind eventuell mit dem alten Probenhaltersystem und der Gasphasenabsaugung über dem $N_2(l)$ im Kühlfinger (beschrieben in [8], Kap. 2.3.4) erreichbar. Legt man die Sublimationsenthalpie als Desorptinsenergie zu Grunde, so kann durch die Multilagendesorption von reinen Kohlenwasserstoffen (Hexan oder Pentan) auf das zu erwartende Temperaturmaximum geschlossen werden. Weil tatsächlich Multilagen desorbieren sollen, ist dieses Experiment unabhängig von der Probenoberfläche. Nach solch einer Kalibration sollte die Kammer erneut ausgeheizt werden, um sie wieder kohlenwasserstofffrei zu haben.

Es könnte mit einem NiAl-Kristall die Temperaturabweichung bei verschiedenen Heizrampen messen, die sich aus der Messung an der Seite und direkt auf der Kristalloberfläche ergibt; Berechnungen zur Wäremleitung und -kapazität im Kristall, Kühl- und Heizleistung des Systems, Wärmeübergang im UHV, etc. runden die Arbeit ab. Für vergleichbare (gleichdicke) NiAl-Kristalle kann dies dann als Korrekturkurve weiterbenutzt werden.

### A.5.2. Ausschluss von CO-Koadsorption

Nicht nur für TDS-Experimente, sondern ganz allgemein wäre ein völlig CO-freies UHV wünschenswert. Durch den bereits genannten CO-Eintrag aus dem Kammermaterial 1.4571 ist dies allerdings kaum möglich. Eine einfache Lösung kann lediglich eine jeweils frisch ausgeheizte (Haupt-)Kammer inclusive NO-gespülter Gaszuleitungen sein, in der ein etwas CO-freieres Vakuum zu erwarten ist. Der Komplettverzicht auf CO mit Austausch der (Edelstahl-)Zuleitungen wäre eventuell auch zu erwägen.

Um desorbierendes $N_2$ sicher einem NO-Reaktionsprodukt zuordnen zu können, ist es auch möglich, isotopenreines $^{15}NO$ zu verwenden. Damit kann das Signal $m/z = 28$ ausschließlich CO zugeordnet werden, und nicht spekulativ auch $^{14}N_2$.

### A.5.3. REMPI als Detektor

Durch den Wechsel der Probe aus der Hauptkammer in den anderen Manipulator ist es möglich, herkömliche TDS-Experimente auch in diesem Kammerteil zu realisieren. Platz für ein Massenspektrometer wäre beim Gesamtaufbau zum Beispiel auf der Position der Turbopumpe aus Abbildung 2.38.
Befindet sich die Probe auf der REMPI-Position, so ist es ebenso möglich, ein Thermisches Desorptionsspektrum aufzunehmen, indem als Detektor nicht ein Massenspektrometer genutzt wird, sonder REMPI. Man stellt die Wellenlänge des Nachweislasers auf eine feste Wellenlänge ein, auf der sicher NO (und *keine* anderen potentiellen Desorbate wie $N_2$, $O_2$, CO, $N_2O$, etc.) einen resonanten Übergang hat. Das könnte ebenso ein Wellenlängenbereich sein, um die Empfindlichkeit dieses TDS-Systems noch zu erhöhen; etwa ein sogenannter Bandenkopf, an dem verschiedene Übergänge gleiche oder sehr ähnliche Resonanzen haben[3]. Die nötige Hardware zur REMPI-Datenaufnahme ist in der Arbeitsgruppe vorhanden (Boxcar, Delaygenerator, Messverstärker, etc.), die Datenaufnahme selbst kann (wenn nicht anders möglich) auch durch den zweiten Analogeingang im Massenspektrometer realisiert werden, der erste Analogeingang zeichnet die Temperatur auf. Auch die parallele Datenaufnahme von REMPI- und QMS-Signal kann wichtige Hinweise liefern zu Natur und Anregungszustand des Desorbates, wenn als (REMPI-)Ionisationswellenlänge Resonanzen aus verschiedenen Schwingungsübergängen gewählt werden.

### A.5.4. NO-Fragmentierung

Da die hier gefundene Fragmentierung (vgl. Abschnitt 6.1.2) des NO so nicht in der Literatur zu finden war, ist dies ebenfalls ein interessanter Untersuchungsgegenstand. Dies kann zunächst auch Probenunabhängig bewerkstelligt werden, um das grundsätzliche NO-Verhalten bezüglich dessen Fragmentierung kennenzulernen. Da mit REMPI eine Methode zur Verfügung steht, die Quantenzustände des NO detektiert, kann der Prozess der N–O-Bindungsspaltung eventuell auf eine starke Schwingungsanregung des NO (stärker bei geringerem $p_{NO}$, siehe Abb. 6.6 und 6.5) zurückgeführt werden. Die Abweichung des NO-Massenspektrogramms von dem der Literatur (vgl. Abb. 6.3, S. 66) wurde schon in [8] angemerkt und konnte auch dort nicht auf Zersetzung des NO an heißen Filamenten innerhalb der Kammer zurückgeführt werden, und auch die Variation der EI-Energie im hier verwendeten Quadrupolmassenspektrometer hatte keine Auswirkung auf die Fragmentierung.
Äußerst interessant wäre natürlich auch die quantenzustandsaufgelöste Detektion von NO-Desorbaten mit REMPI während einer Temperaturrampe, was einen (mindestens) dreidimensionalen Datensatz ergäbe. Mit der herkömmlichen REMPI-Technik[4] wäre dies nicht möglich, weil ja für jeden (Temperatur-)Messpunkt ein REMPI-Spektrum aufgenommen werden müsste, was sich über mehrere Minuten erstreckt. Man kann einige Experimente nacheinander durchführen mit jeweils verschiedenen Wellenlängen der Rotations-Schwingungs-Übergängen, was allerdings viel Zeit in Ansprch nehmen würde. Ich möchte an dieser Stelle völlig spekulativ analog zur FT-

[3] Weitere Informationen zur REMPI-Technik finden sich in Kapitel 3 von [8] und der dort zitierten Literatur
[4] Durchscannen aller Wellenlängen für ein Spektrum mit permanenter laserinduzierter Desorption und Readsorption durch Hintergrundbegasung, Messung im angeregten Schwingungszustand, um Desorbat von Hintergrundgas zu unterscheiden.

IR-Technik den Begriff *FT-REMPI* erfinden; fraglich ist natürlich, ob ein UV-Interferometer die erforderliche Auflösung von 0,001 nm erreichen kann, wenn bei einer Temperaturrampe von z.B. 1 K/s etwa jede Sekunde ein Spektrum aufgenommen werden soll ...

## A.6. Lebenslauf

### Persönliche Daten

| | |
|---|---|
| Name | Robert Buchwald |
| Adresse | Vahlenhorst 17b |
| | 26127 Oldenburg |
| | Deutschland |
| Telefon | 0441 - 309 46 61 |
| | 0175 - 6419494 |
| Geburtsdatum | 28.07.1974 |
| Geburtsort | Wolfsburg |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |
| Familienstand | verheiratet, 1 Kind |

### Beruflicher Werdegang

| | |
|---|---|
| Seit 10/2009 | Ingenieur, Gröneweg Maschinenbau, Edewecht |
| 01/2009 - 09/2009 | Konstrukteur und Berater, Mechanische Werkstätten der Universität Oldenburg |
| 04/2004 - 08/2009 | Doktorand Physikalische Chemie 1, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg |
| 06/2003 - 02/2004 | Diplomarbeit am Institut für Reine und Angewandte Chemie |
| 02/2000 - 10/2003 | Studentische Hilfskraft, AG Physikalische Chemie 1 |
| 10/1998 - 05/2003 | Studium der Diplomchemie, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg |
| 10/1995 - 10/1999 | Lehramtsstudium Mathematik und Chemie, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg |
| 12/1993 - 02/1995 | Zivildienst Stadtkrankenhaus Wolfsburg, Zentraler OP |
| 06/1993 | Abitur, Ratsgymnasium Wolfsburg |

**Erklärung**

Hiermit versichere ich, Robert Buchwald, geboren am 28.07.1974 in Wolfsburg, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 21. März 2013