

Technische Universität München
Fakultät für Physik
Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20

Nichtthermische und thermische Desorption von Helium auf Pt(111)

Thomas Philipp Niedermayer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Axel Groß

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Dietrich Menzel
2. Univ.-Prof. Dr. Helmut Kinder

Die Dissertation wurde am 30.04.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Physik am 22.07.2002 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Experimentelles	9
2.1	Die Meßapparatur	9
2.1.1	Das Vakuumsystem	9
2.1.2	Die Gasdusche	11
2.1.3	Das QMS	12
2.1.4	Der Kryostat	15
2.1.4.1	Konstruktion des Kryostaten	15
2.1.4.2	Konstruktion des Kühlkopfes	19
	Das Strahlungsschild	21
	Der Ankoppelmechanismus	22
	Die Probenheizung	26
	Die Heizgeometrie	26
	Das Filament	27
	Versorgung	30
2.2	Die Temperaturmessung	30
2.2.1	Allen-Bradley-Widerstände	30
	2.2.1.1 Anwendung	32
2.2.2	Messung mit dem Thermoelement	33
	2.2.2.1 Die Thermoelementwahl	33
2.2.3	Details der Temperaturmessung	36
2.2.4	Eichung der Temperaturmessung	38
	2.2.4.1 Dampfdrücke	43
	2.2.4.2 Fehler der Temperaturmessung	44
2.3	Reinigung der Probe	45
2.4	Auswertung	48
2.4.1	Die Untergrundbehandlung	48
2.4.2	Trennung von Thermodesorption und Photodesorption	53
2.4.3	Definition der vollen Monolage	55
2.4.4	Analyse der Spektren nach \mathbf{E}_0 und \mathbf{k}_0	58
2.4.5	Messung des Haftfaktors	62
	2.4.5.1 Fehlerquellen bei der Haftfaktorbestimmung	65

3	Theorie	71
3.1	Thermische Desorption	71
3.1.1	Polanyi-Wigner-Gleichung	71
3.2	Theorie des Übergangszustandes	72
3.3	Gleichgewichtsansatz	75
3.4	Haftfaktor	77
3.4.1	Einfache Modelle	78
3.4.1.1	Beschreibung nach Schlichting	78
3.4.1.2	Modell von Kisliuk	79
3.4.1.3	Modifiziertes Kisliuk-Modell	82
3.5	Relative Bindungsenergie von ^3He zu ^4He	84
3.6	Photodesorption von Helium	86
4	Die Meßergebnisse	89
4.1	Helium auf Pt(111)	89
4.1.1	Die Desorption	89
4.1.1.1	^4He	89
4.1.1.2	^3He	96
4.1.1.3	Die Photodesorption	101
	Photodesorption als Teil des Untergrundes?	102
	Falsche Temperaturmessung?	103
	Einfluß einer Strahlungsquelle	105
	Der Einfluß der Proben­temperatur auf die Desorption durch Licht	109
	Die Eigenschaften der Photodesorption	113
	Proben­temperatur und Photodesorption	116
	Temperaturvariation der QMS-Kappe	118
4.1.1.4	Der Kompressionsbereich	121
4.1.1.5	Der Hauptpeak	122
4.1.2	Bindungsenergie und Vorfaktor	122
4.1.2.1	Verschiedene Auswertemethoden	124
	Anstiegsflankenanalyse	124
	^4He	124
	^3He	128
	Anfitten eines simulierten TPDs	133
	Heizratenvariation	135
4.1.2.2	Kompressionsbereich	136
4.1.2.3	Berechnung des Vorfaktors k_m	136
4.1.3	Haftfaktoren	142
4.1.3.1	Bedeckungsabhängigkeit	142
4.1.3.2	Anfangshaftfaktor	146
4.1.3.3	Vergleich mit dem gerechneten Haftfaktor	147
4.2	^4He auf Ne/Pt(111) und Ar/Pt(111)	149
4.3	Stoßdesorption des Neons durch Helium	152

5	Erörterungen der Meßdaten	159
5.1	Thermodesorption	159
5.1.1	Bindungsenergie und Vorfaktor	159
5.1.2	Phasen des Adsorbats	163
5.1.2.1	Der Hauptpeak	163
5.1.2.2	Der Kompressionspeak	164
5.1.2.3	Analogie zu Xenon auf Pt(111)	164
5.1.2.4	Vergleich mit Helium auf Graphit	165
5.2	Photodesorption	171
5.3	Haftfaktor	173
5.4	Stoßdesorption von Neon	174
5.5	Quanteneffekte?	174
6	Zusammenfassung	177
A	Konstruktion des Choppers	181
A.1	Anforderungen	181
A.2	Lagerung	183
A.2.1	Schwierigkeiten des Lagers	187
A.2.1.1	Mögliche bessere Bauformen	188
A.2.2	Auswuchten des Rotors	189
A.3	Axiale Kraft	190
A.4	Axiale Lagemessung	191
A.5	Der Antrieb	191
A.6	Weitere Details	194
A.6.1	Befestigung der Chopperscheiben	194
A.6.2	Justierung der Magnetlager	195
A.6.3	Material der Chopperscheiben	195
	Ein Hinweis zum Ausdrucken	205

Kapitel 1

Einleitung

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war es, die Kinetik von Adsorption und thermischer Desorption für das am schwächsten physisorbierte Edelgas, Helium, zu untersuchen. Als Substrat wurde Pt(111) benützt, weil hier eine hohe Bindungsenergie erwartet wird und auf dieser Oberfläche die Adsorption von Edelgasen gut charakterisiert ist [1].

Mit dem Adsorbat Helium sind die Erwartungen verknüpft, verstärkt Quanteneffekte beobachten zu können. Quanteneffekte wurden schon bei der Adsorption anderer Gase festgestellt. So konnten die kleinen Haftfaktoren von Neon, D₂ und H₂ am besten mit Hilfe des quantenmechanischen „forced-oscillator-Modells“ erklärt werden [2, 3]. In der Quantenmechanik ist eine elastische Streuung der Teilchen möglich (Debye-Waller-Faktor, Null-Phonon-Streuung), wodurch die geringe Größe der Haftfaktoren erst erklärt werden kann.

Auch zeigen H₂ und D₂ Anomalien in der Oberflächenkinetik auf der mit atomarem Wasserstoff vorbedeckten Rutheniumoberfläche (1 × 1)H/Ru(001) [4]. Die Anomalien können auf Grund der ausgedehnten Wellenfunktionen des Grundzustandes für leichte, schwach gebundene Teilchen verstanden werden.

Für Helium wurden ebenfalls Quanteneffekte erwartet. Zum einen ist die Masse des Heliums klein, was eine große Grundzustandsenergie in einem gegebenen Potential verursacht und es dem leichten Helium erschwert Energie in Form von Phononen an den Kristall abzugeben (Debye-Waller-Faktor); zum anderen ist die Wellenfunktion des Heliums sehr ausgedehnt, d.h. die Heliumatome sind stark delokalisiert. Auch haben die Isotope ³He/⁴He, nach H₂/D₂, den zweitgrößten Isotopeneffekt aller Elemente, was auf Bindungsenergie und Haftfaktor Einfluß haben sollte. Desweiteren könnte man erwarten, daß Helium vielleicht so etwas wie eine superfluide Phase auf dem Substrat ausbildet. Ähnliches gilt für Effekte, die sich auf die unterschiedlichen Statistiken des ⁴He, Bosonen, und ³He, Fermionen, zurückführen lassen würden. Ein Quanteneffekt in der Desorption (1-Phonon-Desorption) war von Goodstein und Mitarbeitern vor einer Dekade aus Messungen an Saphir [5, 6] und Nichrome-Filmen mit schlecht charakterisierter Oberfläche gefolgert worden [7, 8] ([9]). Der Effekt wurde allerdings kurz darauf von Gortel und Kreuzer als ungültig bezeichnet [10, 11].

Der Anfangshaftfaktor erwies sich wie erwartet als klein. Ansonsten sind aber keine Quanteneffekte direkt sichtbar gewesen. Dafür wurde aber festgestellt, daß Helium durch Lichteinwirkung, im sichtbaren Wellenlängenbereich und im Infraroten, ja selbst von 300K-thermischer Strahlung, von dem Substrat desorbiert werden kann. Dies ist keine spezifische Eigenschaft des Heliums. Auch H₂ und D₂ können durch Infrarotstrahlung desorbiert werden [12].

Mit der Messung an physisorbiertem Helium an einer wohldefinierten Einkristalloberfläche war vor allen Dingen die **Entwicklung und der Aufbau** einer Apparatur verbunden, welche sowohl die Charakterisierung als auch die Messung an einer definierten Oberfläche im Ultrahochvakuum zuläßt. Zur Kühlung wurde ein Kryostat benutzt, welcher selbst entworfen wurde und eine Mischung aus einem Constant-Flow-Kryostaten und einem Bad-Kryostaten ist (s. Kap. 2.1.4 auf Seite 15). Er hat den Vorteil, daß bei der Erwärmung des Kryostaten, wie es z.B. bei Reinigen der Probe der Fall ist, nur wenig flüssiges Helium, ein paar cm^3 , verloren geht.

Im Vorfeld wurde abgeschätzt, daß Temperaturen im Bereich zwischen 2K und 2.5K erreicht werden müssen, damit man Helium irreversibel adsorbieren kann. Dieses Soll wurde mit 2.3K Probertemperatur gut erreicht. Dabei ist die Probe von vorne frei zugänglich für Messungen und der thermischen Strahlung der umliegenden Flächen ausgesetzt.

Als Probe wurde Pt(111) benützt, da auf Grund von Messungen mit anderen Edelgasen [1] angenommen wurde, daß die Bindungsenergie des Heliums zu dieser Oberfläche relativ groß ist. Zudem hat es den Vorteil nur ca. 1050K als maximale Reinigungstemperatur zu benötigen. Zum Reinigen kann die Probe von Kryostaten abgekoppelt werden, wodurch die Temperatur des Kryostaten im Tieftemperaturbereich verbleibt. So werden für einen Temperaturflash von 2.3K auf 1000K und die Abkühlung auf stabile 2.3K nur ca. 12min benötigt.

Ein weiteres Problem, welches gelöst werden mußte, war die Temperaturmessung. Gebräuchliche Thermoelemente, wie Chromel-Alumel, haben eine zu kleine elektromotorische Kraft (EMK), als daß sie bei 2.3K noch eine genügende Auflösung hätten. Es wurde ein Chromel-Cu/Fe(0.15at%) Thermoelement ausgewählt, welches bei 2K noch eine EMK von $\approx 7\mu\text{V}/\text{K}$ hat und eine Einsatztemperatur von bis zu 1200K hat. Der Referenzpunkt wurde an den Kopf des Kryostaten gelegt, was parasitäre Thermospannungen vermindert. Die Eichung erfolgte durch Vergleich der Multilagen schwach gebundener Gase mit deren Dampfdruckkurven aus der Literatur. Da letztere sehr unbefriedigend sind, liegt hier der größte mögliche systematische Fehler der berichteten Daten.

Im **folgenden Kapitel** wird der experimentelle Aufbau detailliert beschrieben. Darauf folgt in **Kapitel 3** eine kurze Zusammenfassung der Grundlagen, in **Kapitel 4** die experimentellen Ergebnisse, in **Kapitel 5** deren Erörterung und schließlich die **Zusammenfassung**. Im **Anhang** wird über eine weitere experimentelle Entwicklung berichtet, die aus zeitlichen Gründen abgebrochen werden mußte.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Die Meßapparatur

In diesem Kapitel wird der Aufbau der Meßapparatur beschrieben. Sie entstand während der Promotion unter Mitwirkung von Dr. H.Schlichting, K.Eberle, der Werkstatt(u.a. Hr. Eggstein und Hr. Kölbl) und H.Koschel. Dabei ist es gelungen ein System aufzubauen, mit dem das Messen an einer nach vorne frei zugänglichen Einkristallprobe ab ca. 2.3K erlaubt. Zum Reinigen kann man die Probe auf $\approx 1050\text{K}$ heizen. Im eingekühlten Zustand des Kryostaten ist die Probe 12 Minuten nach dem Reinigen wieder auf 2.3K gekühlt und bereit zum Messen. Der Durchschnittsverbrauch an flüssigem Helium liegt bei 5-6l pro Stunde. Dabei ist das Säubern der Probe, welches einen großen Anteil am Verbrauch hat, mit eingeschlossen. Ohne die thermische Belastung des Heizens beim Reinigen und Messen liegt der Verbrauch bei ca. $2\text{l l}^{-4}\text{He}$ pro Stunde.

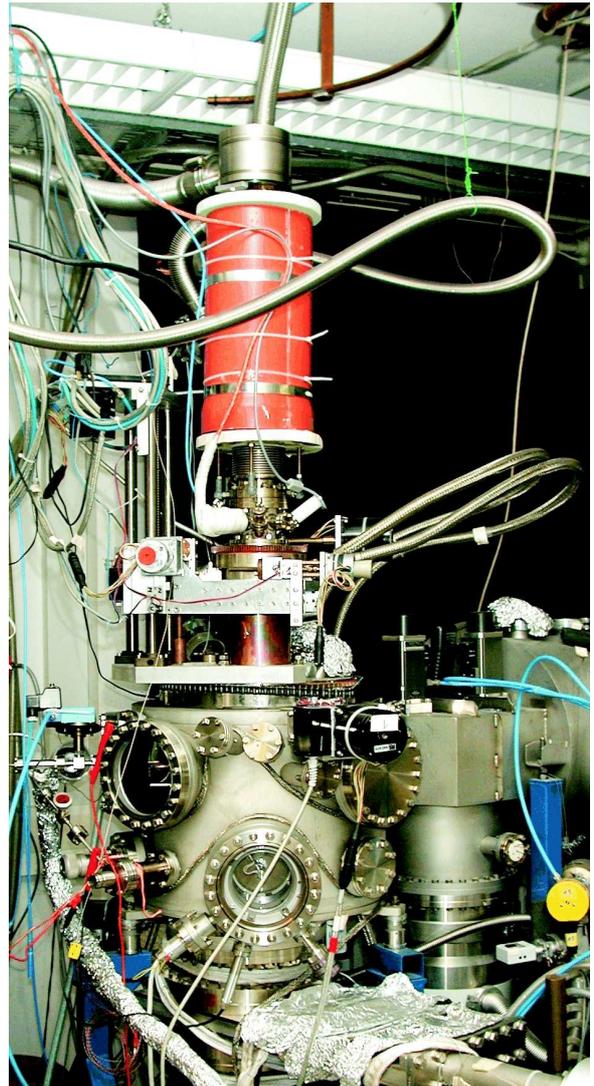


ABB. 2.1: Photo der Meßapparatur

2.1.1 Das Vakuumsystem

Das Gesamtsystem besteht aus zwei verschiedene Kammern:

- die Strahlkammer
- die Meßkammer

Die Strahlkammer soll einen Chopper aufnehmen, der aus der breiten Energieverteilung eines thermischen Gasstrahls ein Fenster mit $\Delta E/E \approx 0.3$ ausschneiden kann. Mit diesem Gasstrahl sollten Haftformmessungen und, wenn möglich, auch Streuexperimente durchgeführt

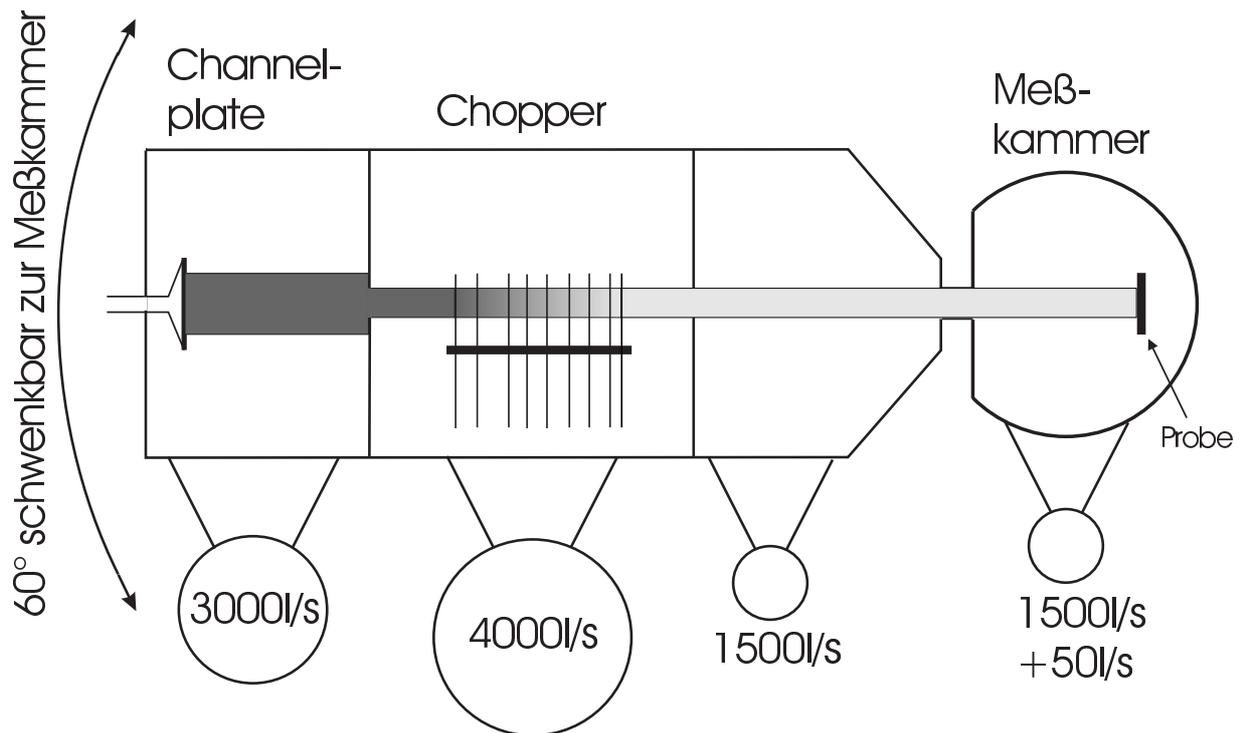


ABB. 2.2: Systematische Zeichnung der Apparatur (Strahl- und Meßkammer)

Es sind das Channelplate, der Chopper mit seinen Scheiben, der Gasstrahl, die Probe und die Pumpen dargestellt.

werden. Besonders interessant sind dabei die niedrigen Energien, da sie mit einer Gasdusche nur schwer zugänglich sind. Das Kühlen einer Gasdusche mit einem Channelplate ist schwierig, da das Channelplate nur schlecht wärmeleitend ist. Besonders bei tiefen Temperaturen wird der Teil des Channelplates, welcher keinen direkten Wärmekontakt zur Einfassung hat, durch die Wärmestrahlung der Umgebung aufgeheizt, d.h. die Gastemperatur ist nicht bekannt.

Aus Zeitmangel wurde dieser Teil der Arbeit abgebrochen und der Chopper nicht in Betrieb genommen, da man, zusätzlich zu dem Einbau, den Strahl noch hätte vermessen müssen. Die höchste erreichte Drehzahl lag bei 590Hz. Oberhalb dieser Drehzahl traten Schwingungen des Rotors auf, die sich vermutlich nicht ohne Änderung des Designs hätten beheben lassen. Die Konstruktion ist im Anhang A auf Seite 181 näher beschrieben.

Die **Strahlkammer** (s. Abb.2.2, linke Kammer) ist in drei Teile unterteilt, die durch Öffnungen (Blenden) miteinander verbunden sind.

1. Der erste Teil dient zum Gaseinlaß. Das Gas wird durch ein Channelplate nach vorne auf die Blende gerichtet. Dort werden die Teilchen, die nicht genau in Richtung der Meßkammer fliegen, zurückgehalten, um die nachfolgenden Kammern nicht unnötig mit Gas zu belasten. Dieser Teil der Strahlkammer wird mit einer Diffusionspumpe mit $3000 \frac{1}{\text{sec}}$ gepumpt. Damit wird ein Druck von 10^{-4} mbar erreicht. Die Saugleistung der Pumpe muß groß genug sein um zu gewährleisten, daß die freie Weglänge größer ist als der Abstand vom Channelplate zur Blende.
2. Dann folgt die Kammer mit dem Chopper. Je nach Umdrehungszahl läßt er nur ein bestimmtes Energiefenster (Geschwindigkeitsfenster des Molekularstrahls) passieren. Alle

anderen Teilchen werden gestreut und treffen somit nicht die nächste Blende. Dieser Gasballast wird mit einer Saugleistung von $4000 \frac{1}{\text{sec}}$ auf $5 * 10^{-6}$ mbar abgepumpt.

3. Der letzte Abschnitt vor der Meßkammer dient zur Verbesserung des Vakuums. Hier werden die gestreuten Teilchen abgepumpt, die den Weg durch die Blende gefunden haben. Außerdem ist es möglich die Blenden zu dieser Kammer zu verschließen. Dies dient dazu Verunreinigungen aus der Chopperkammer von dieser Kammer und der Meßkammer fernzuhalten, solange der Strahl nicht gebraucht wird. So kann der ungewollte Eintrag von Verunreinigungen reduziert werden. Dieser Teil wird mit einer $1500 \frac{1}{\text{sec}}$ Turbopumpe gepumpt und so auf 10^{-9} mbar gehalten.

Die Methode des differentiellen Pumpens ist sehr effektiv und wird hier benötigt den Druck in der Meßkammer in der Größenordnung von $5 * 10^{-11}$ mbar zu halten (siehe auch [13]). Die Strahlkammer wurde ohne den Chopper nicht in Betrieb genommen und die Meßkammer von ihr getrennt, um die Pumpen der Strahlkammer stilllegen zu können.

Die Meßkammer wird ebenfalls mit $1500 \frac{1}{\text{sec}}$ Turbopumpe gepumpt. Der Turbopumpe ist eine $50 \frac{1}{\text{sec}}$ Turbopumpe vorgeschaltet, um insgesamt ein besseres Kompressionsverhältnis zu erreichen. Allen genannten Pumpen sind natürlich Vorvakuumpumpen (Drehschieberpumpen) vorgeschaltet.

In der **Meßkammer** sind eine LEED Optik, eine Sputtergun, die Gasdusche, das Massenspektrometer (QMS) und der Kryostat eingebaut. Die Kammer ist in zwei Ebenen ausgelegt, wobei die obere Ebene in Höhe des Molekularstrahls liegt. Der Kryostat ist auf einer großen Drehdurchführung montiert, so daß er auf einer Kreisbahn zu jedem Einbau gefahren werden kann. Er ist zudem noch über einen Manipulator in alle drei Raumrichtungen beweglich und zusätzlich in axis um 360° drehbar. Damit ist jede benötigte Position exakt ansteuerbar. Die Bewegung wird mit einem Rechner über Schrittmotoren gesteuert.

Zu den in Kapitel 4 berichteten Messungen wurde nur die Meßkammer verwendet.

2.1.2 Die Gasdusche

Alternativ zu dem, aus Zeitmangel nicht fertiggestellten, Chopperstrahl ist eine Gasdusche in die Meßkammer eingebaut worden. Die Gasdusche besteht im wesentlichen aus einem gehalterten Channelplate, das optisch dicht auf einem erweiterten Endstück eines Rohres sitzt. Dort wird es von Gas aus einem Dosiersystem durchströmt. Der Druck im Dosiersystem liegt im abgepumpten Zustand bei $5 * 10^{-7}$ mbar; während des Dosierens liegt der Druck typischer Weise im Bereich von $2 * 10^{-2}$ mbar. Wenn über den Hintergrunddruck der Kammer dosiert wurde (ca. 10^{-7} mbar), lag der Druck im Dosiersystem bei $5 * 10^{-2}$ mbar. Nach 100s Dosierzeit betrug die typische Bedeckung 0.7ML Helium. Dies gilt für Bedingungen, die einen kleinen effektiven Haftfaktor aufweisen. Unter anderen Bedingungen erhält man bereits nach 50s Dosieren aus dem Hintergrunddruck und einem Druck von $2 * 10^{-2}$ mbar im Dosiersystem circa eine Monolage.

Die Zuleitungen des gesamten Dosiersystems sind so ausgelegt, daß das Channelplate den kleinsten Leitwert aufweist. Damit erreicht man ein definiertes Verhalten im Leitwert für verschiedene Drücke. Man kann zumindest näherungsweise von einem linearen Zusammenhang zwischen Druck im Dosiersystem und Stoßzahl auf der Probe ausgehen. Der Druckbereich, in welchem gearbeitet wird, ist für die Gasdusche noch im molekularen Bereich.

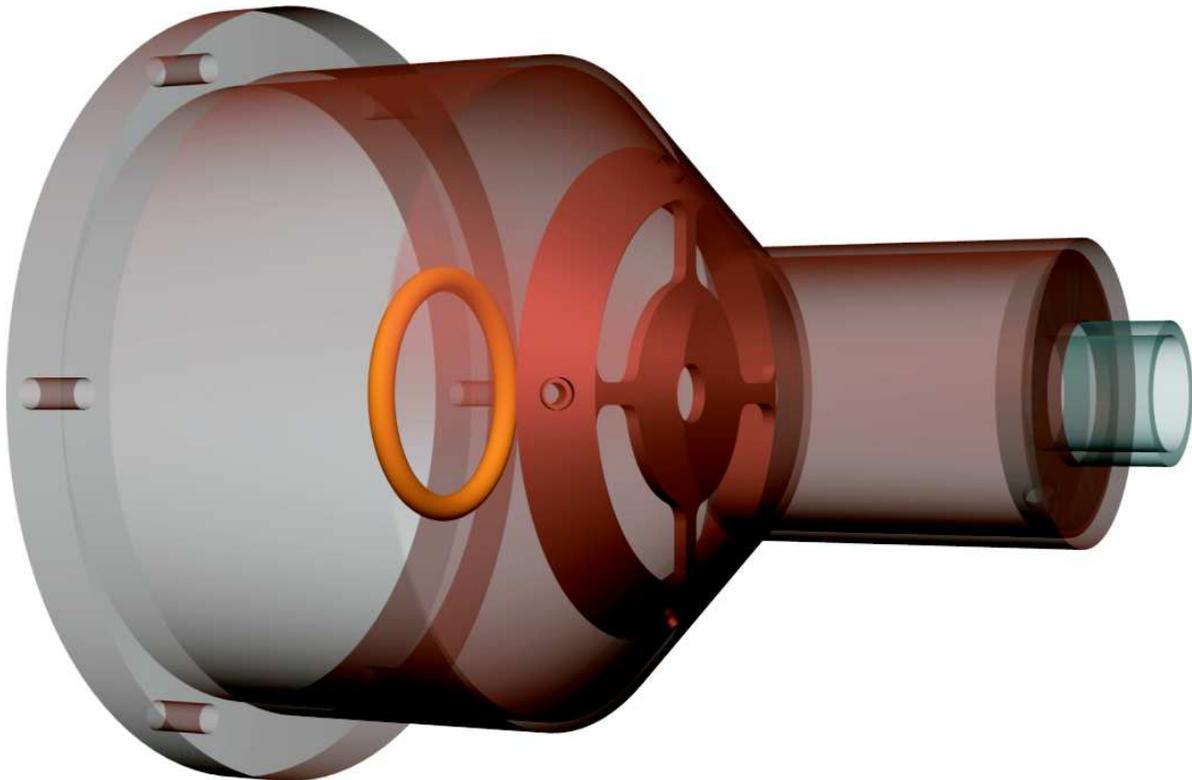


ABB. 2.3: Die Feulner-Kappe

Man sieht die Blende, die das Filament, orange, zur Probe hin abschirmt. Die Probe wird zum Messen vor den schmalen Rüssel gefahren (s. Abb. 2.4 auf der nächsten Seite). Dieser besteht aus Glas (grau-transparent). Am anderen Ende befindet sich die Eintrittsöffnung des QMS (nicht dargestellt). Die Kappe selbst besteht aus Kupfer und ist hier, um ins Innere blicken zu können, transparent dargestellt.

2.1.3 Das QMS

Zur Verbesserung der Eigenschaften des gekauften Quadrupolmassenspektrometers, QMS, wurden zwei Umbauten daran vorgenommen. Zum einen wurde die Hülse, die das Stabsystem schützt, mit Löchern versehen. Sie dienen dazu die Teilchen, die sich nicht auf einer stabilen Bahn bewegen und heraus gestreut werden, wobei sie neutralisiert werden, abpumpen zu können. Zum anderen wurde das QMS mit einer Feulner-Kappe [14] versehen. Sie ist im Rahmen der Arbeit erneuert worden. Die Feulner-Kappe besteht aus einem Sammelgefäß über dem Filament und dem Käfig (vgl. 2.3). Der Sinn der Kappe liegt in den folgenden drei Punkten:

- Die Nachweisempfindlichkeit für die desorbierenden Teilchen wird erhöht. Die Kappe wird mit dem Rüssel möglichst nahe an die Probe heran gebracht. Durch den kleinen Abstand wird der Leitwert in dem Spalt zwischen dem Rüssel aus Glas und Probe sehr viel kleiner gemacht als der Leitwert durch die Kappe am Nachweisvolumen vorbei. Dadurch müssen praktisch alle Teilchen durch die Kappe und an dem Ionisationsvolumen vorbei strömen und nicht nur ein kleiner Teil des sonst in den gesamten Halbraum desorbierenden Adsorbats. Der Staudruck innerhalb der Kappe ist größer als der Druck in der Kammer, wenn die Desorption direkt in die Kammer ohne Kappe erfolgen würde. Dies erhöht die Nachweiswahrscheinlichkeit der desorbierenden Teilchen.
- Der Untergrund des Spektrums wird deutlich reduziert. Nicht nur der Rand der Probe

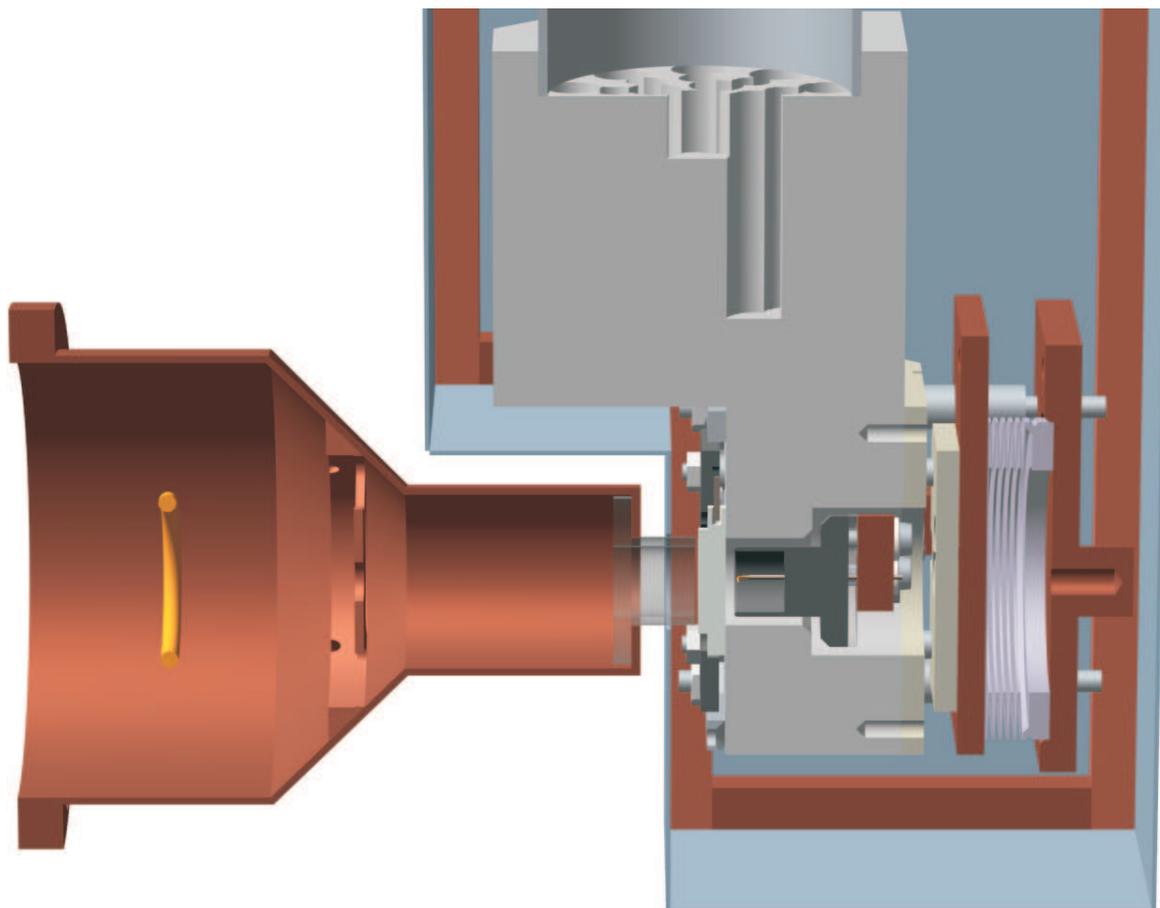


ABB. 2.4: Die Feulner-Kappe mit Probe und Kühlkopf

Die Abbildung stellt einen Schnitt durch die Kappe und den Kühlkopf samt Probe dar. Der Glasrüssel der Feulner-Kappe befindet sich direkt vor der Probenoberfläche. Die Probe sitzt auf dem Kühlkopf und ist von hinten zugänglich für die Elektronenstoßheizung.

liefert einen störenden Beitrag, sondern besonders auch der Kühlkopf und die Halterung der Probe. Das Helium adsorbiert auf dem Kryostaten und wird während des Heizens in einem breiten Bereich der Probentemperatur wieder desorbiert. Dies sieht man sehr deutlich, wenn der Spalt zwischen Meßrüssel und Probe variiert wird. Ein kleiner Abstand zur Probe verringert nun auch den Leitwert der Teilchen, die zwischen der Probe und der QMS-Kappe von außen in die Kappe hinein strömen. Sie sieht man in der Messung als Untergrund. Ihre Reduktion ermöglicht eine bessere Auflösung des erwünschten Signals.

- Die Geometrie der Kappe bestimmt in erster Linie die Pumpleistung. Da der Druck in der Kappe deutlich höher als in der Meßkammer ist, haben kleine Störungen in der Meßkammer, z.B. Druckschwankungen, fast keinen Einfluß mehr auf die Messung. Die Messung mit dem QMS wird somit in Bezug auf die Teilchenzahl eichbar.

Die QMS-Kappe ist nach hinten und vorne offen und so geformt, daß die vordere Öffnung genau mittig vor die Probe gefahren werden kann, ohne daß das Strahlungsschild des Kryostaten dies behindert (s. Abb 2.4). Sie hat dort eine lichte Weite von 8mm. Die Probe hingegen hat eine polierte Fläche mit einem Durchmesser von 12mm. Damit ist die Messung an einer definierten Stelle ohne Einfluß des Randes sichergestellt. Die zweite Öffnung ist von

der Probe abgewandt und liegt hinter dem Ionisationsvolumen des QMS. Das Ionisationsvolumen ist in den Abbildungen nur durch einen orangenen Torus angedeutet. Er stellt das Filament zur Emission der ionisierenden Elektronen dar. Das Filament umschließt den Käfig. Zwischen ihnen liegt eine Spannung an, die die Energie der Elektronen zum Ionisieren liefert. Die Eintrittsöffnung zum Stabsystem des QMS befindet sich am Ende des Käfigs zentrisch zur großen Öffnung. Der Leitwert der Kappe ist groß gehalten. Besonders der Leitwert der Austrittsöffnung muß groß genug sein, damit das abklingende Meßsignal eine deutlich kleinere Zeitkonstante hat als die größte angestrebte Heizrate. Dies würde sonst die abfallende Flanke des Desorptionspeaks stark verfälschen.

Um möglichst nahe an die Probenoberfläche heranzukommen, ohne die Oberfläche zu berühren und damit zu beschädigen, ist in der Kappe eine kapazitive Abstandsmessung integriert [15]. Sie besteht aus einem Glaszylinder, zur Isolation von der Kappe aus Kupfer, der gleichzeitig den Meßrüssel zur Probe bildet (rechtes Ende der Kappe in Abb.2.3). Der Rand des Rüssels zur Probe hin ist mit Gold besputtert und über eine aufgesputterte Leiterbahn ins Innere der Kappe kontaktiert. Von dort führt ein dünner Draht aus der Kappe heraus zu einer Durchführung zum Kapazitätsmeßgerät, woraus man dann den Abstand ermittelt. Die zweite benötigte "Meßleitung" ist die Masse der UHV-Kammer. Mit dieser Masse ist die Probe durch Anpressen an den Kühlkopf verbunden. Der typische Abstand während der Messung liegt bei 0.13mm. Ein kleinerer Abstand hat keine deutlichen Veränderungen im Spektrum ergeben. Desweiteren wäre die Gefahr einer Beschädigung der Probe groß, da der Probenkopf durch die Heliumpumpen leicht vibriert. Die Vibrationen der Pumpen werden über die Schläuche zu den Pumpen auf den Kryostaten übertragen.

Ein Problem für die TPD-Messung ist das Aufheizen der Probe durch das Filament des QMS und die mit der Wärmestrahlung verbundenen Desorption des Heliums. Um dies zu verhindern, wurde eine Blende in der Sichtlinie zwischen Filament und Probe in der Kappe befestigt. Sie besteht hauptsächlich aus einem kupfernen Ring, welcher so positioniert ist, daß die direkte Sicht der Probe auf den glühenden Faden versperrt ist (s. Abb.2.3). Die indirekte Sicht über Reflektionen an der Kappenwand ist durch eine Beschichtung der Kupferkappe mit Graphit¹ (DAG 154 von Acheson Colloids Comp.) im Inneren auf ein Minimum reduziert. Mit dieser Blende konnte die Temperaturerhöhung der Probe durch den Betrieb des Filaments von mehreren zehntel Kelvin, je nach Filamentstrom, auf unter 0.01K reduziert werden. Ein Einfluß des Filaments ist aber bei einer auf 90K gekühlten Kappe noch sichtbar. Bei der Variation des Filamentstroms ändert sich das Desorptionsverhalten für die durch Strahlung stimulierte Desorption des Heliums.

Die Kappe kann mit Wasser auf 290K oder flüssigem Stickstoff auf 90K gekühlt werden. Ansonsten würde mit der Zeit die Temperatur der Kappe ansteigen und damit auch die Wärmestrahlung.

¹Das Graphit, werksseitig eine Suspension des Graphits mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen und einem Binder (näheres unter www.achesoncolloids.com/DAG154.DOC.html), wurde durch Zusatz von Propanol verdünnt und mit einer Airbrush-Pistole dünn aufgetragen. Nach längerem Ausheizen bei ca. 550K hat die Schicht nicht mehr ausgegast.

Es gibt auch eine Dispersionen von Graphit in Wasser, z.B. Aquadag[®] von Acheson. Das DAG 154 hat aber optisch die mattere Oberfläche aufgewiesen.

2.1.4 Der Kryostat

Der Kryostat ist das Herz der Meßapparatur und muß folgende konträren Bedingungen erfüllen:

- Eine Probentemperatur von ca. 2K muß erreicht werden und konstant gehalten werden, dh. der Fluß von flüssigem Helium darf nicht zum Schwingen neigen.
- Zum Reinigen wird eine Temperatur von 1050K benötigt. Diese muß innerhalb einer angemessenen Zeitspanne erreicht werden.
- Die Zeit zum Abkühlen der Probe bis auf die minimale, stabile Temperatur (2.3K) sollte auf keinen Fall länger als 30min sein. Ansonsten würde die Probe wieder durch die Adsorption von Teilchen aus dem Hintergrunddruck verschmutzen.

Der Kryostat wurde zum größten Teil im Rahmen meiner Diplomarbeit entwickelt [16]. Er erreicht innen im Heliumbad eine Temperatur von 1.4K, und an der Probe werden 2.3K gemessen. Der Kühlkopf wurde in der Promotionszeit entworfen.

2.1.4.1 Konstruktion des Kryostaten

Der Kryostat wurde als eine Art Durchflußkryostat entwickelt. Im Gegensatz zu einem Badkryostaten, bei welchem eine größere Menge flüssiges Helium ($l\text{-}^4\text{He}$) in einem isolierten Behälter steht und über dem Flüssigkeitsspiegel abgepumpt wird, wird der Durchflußkryostat mittels eines stetigen Stroms von Helium gekühlt. Der hier beschriebene Kryostat ist eine Mischung aus beiden Bauweisen.

Ein Problem beim Betrieb eines Durchflußkryostaten ist das Auftreten von sehr großen Gasmengen, die abgepumpt werden müssen. Setzt man einen Durchschnittsverbrauch von 5l $l\text{-}^4\text{He}$ pro Stunde voraus, so würden $5.7m^3$ Gas pro Stunde bei einem Druck von 2.9mbar im Kühlkopf anfallen, wenn man alles Helium im Kühlkopf verdampfen würde. Dabei wurde eine Dichte des flüssigen Heliums von $125\frac{kg}{m^3}$ bzw. $31.3\frac{mol}{l}$ (bei 4.2K) angenommen. Am Austritt der konzentrischen Rohre, die zum Kühlkopf führen (s. Abb.2.7), wären es schätzungsweise $280m^3$ allein auf Grund der höheren Gastemperatur von ca. 70K. Diese Gasmenge ist nicht abführbar durch ein Rohr von wenigen Zentimetern Durchmesser, wie es zur einfachen Konstruktion der Kammer benötigt wird. Die Druckdifferenz bzw. der Leitwert sind zu klein.

Aus diesem Grund ist der Kryostat dreistufig ausgeführt. Die einzelnen Stufen sind durch Drosseln von einander getrennt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.7 auf Seite 17 gezeigt.

Stufe 1: Sie besteht aus dem selbst gebauten flexiblen Heber. Der Innenteil besteht aus einer Hinflußleitung und drei Rückflußleitungen des Heliums. Das Helium, das von der Heliumkanne zum

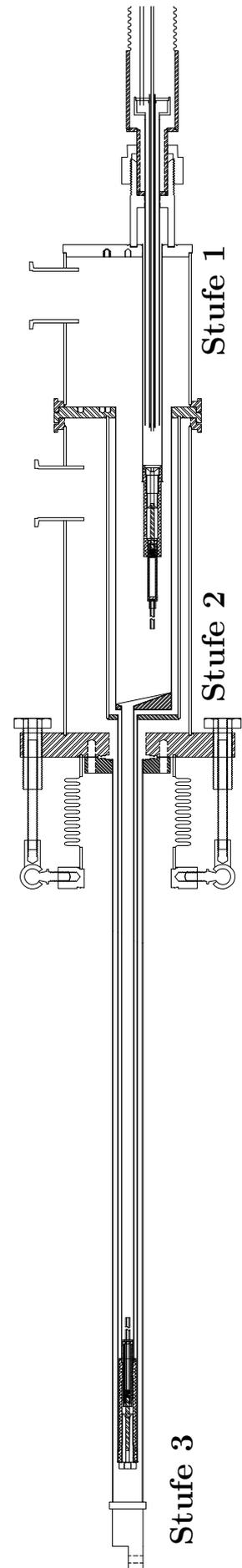


ABB. 2.5: Kryostat

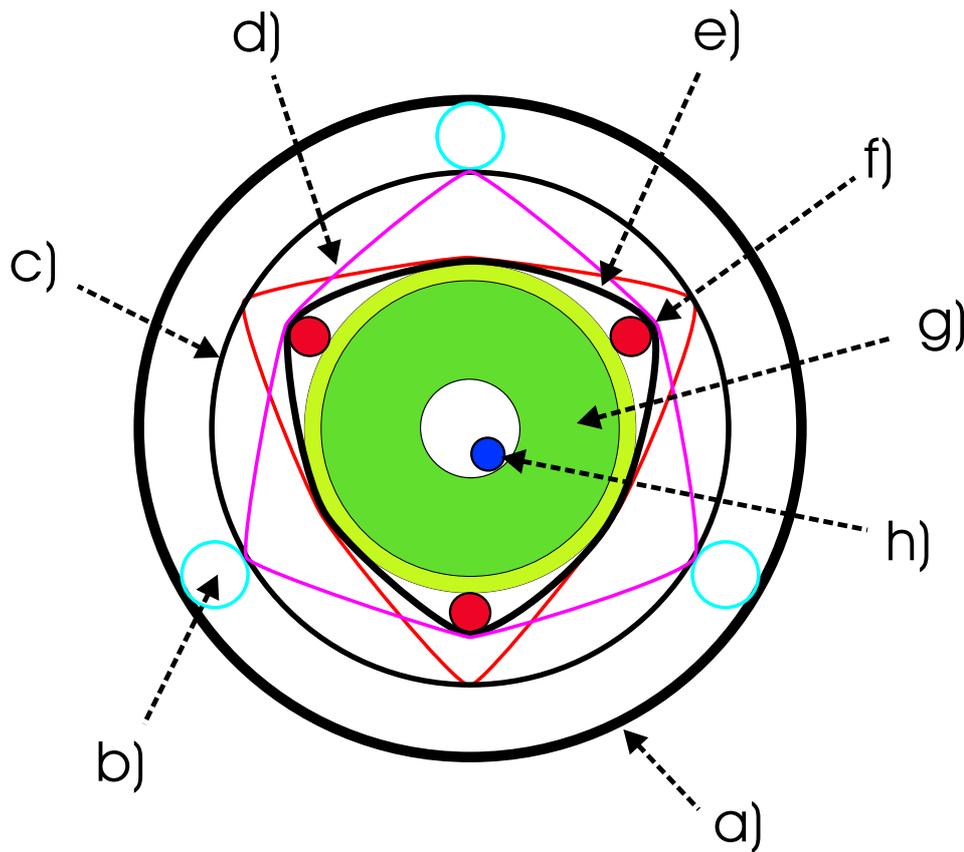


ABB. 2.6: **Schematische Darstellung der Isolierung des Hebers (nicht maßstabsgetreu)**

a): äußerer, evakuierter Wellenschlauch; b): Abstandshalter aus Teflonschlauch (blau); c): Rohrstücke aus Edelstahl als Halter für die Nylonfäden; d): Aufhängung aus Nylonschnur (rot); e): Kupfergewebeschauch; f): eine der Rückflußkapillaren (rot); g): Halter für Hinflußkapillare aus Teflonschlauch (gelb-grün), und Nylon-Unterlegscheiben (grün) jeweils ca. 5cm lang; nicht dargestellt ist der Schrumpfschlauch, der beides von außen zusammenhält; h): Hinflußkapillare (blau), liegt lose im Halter

Kryostaten strömt, ist ein Gemisch aus Gas und Flüssigkeit, da man einen leichten Wärmestrom von außen nach innen nicht ganz verhindern kann. Zur Kühlung wird aber nur $l\text{-}^4\text{He}$ benötigt. Deshalb wird der Gasanteil vor der oberen Drossel durch die Rückflußleitungen im Heber abgepumpt. Der Rückfluß des kalten Heliumgases innerhalb des Hebers hat den Vorteil der Kühlung des Hebers zum Schutz des $l\text{-}^4\text{He}$ vor Wärme, ohne daß man zusätzliches Helium dafür verbrauchen muß. Der Heliumstrom durch die erste Drossel besteht nun fast ausschließlich aus $l\text{-}^4\text{He}$.

Um das zurück strömende Gas effektiv nutzen zu können, kühlen die Rückflußleitungen einen Kupfergewebeschauch, der einen Strahlungsschild bildet. In dessen Zentrum ist die Kapillare für den Hinfluß mit Nylon-Abstandshaltern isoliert gelagert. Der Kupferschlauch bildet, zusammen mit den Abstandshaltern, ein Strahlungsschild für den Hinfluß. Alles zusammen, Kupferschlauch, innere Abstandshalter, Hin- und Rückflußkapillaren, ist zur thermischen Isolierung an Nylonfäden² in einem evakuierten Wellenschlauch aufgehängt (s. Abb. 2.6). Das kalte Gas des Rückflusses wird auf der $l\text{-}^4\text{He}$ -Kannenseite in die Rückführleitung des Heliumsystems gepumpt. Damit funktioniert der Heber im Vergleich zu den kommerziellen Bauten am Institut sehr gut.

²z.B. eine Angelschnur

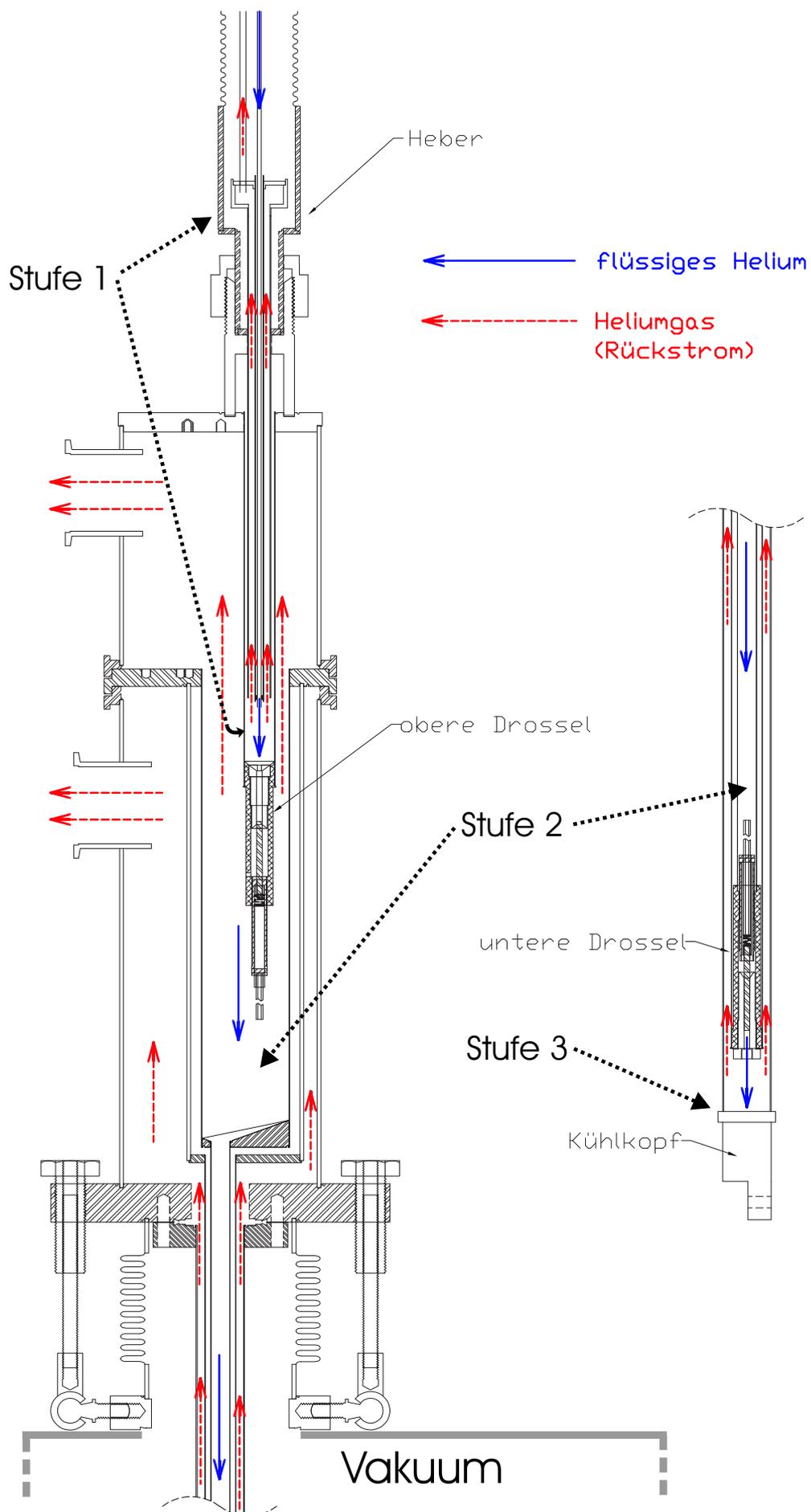


ABB. 2.7: Schema des Kryostaten

Stufe 2: Nach der oberen Drossel wird das Helium auf ca. 25mbar (1.9K) mittels einer Drehschieberpumpe mit $60 \frac{m^3}{h}$ abgepumpt. Damit wird ein großer Teil des Gasanfalls beseitigt. Zudem kann man die Zuleitungsquerschnitte, vor allen Dingen im Kryostaten, beliebig wählen, so daß kein Problem mit dem Leitwert besteht. Die zweite Stufe beinhaltet ein kleines Reservoir, in welchem maximal 200cm^3 $l\text{-}^4\text{He}$ stehen. Es besteht aus dem Zuführungsrohr, welches mit einem Innendurchmesser von 9.6mm zur unteren Drossel hinunter reicht, und in dessen Verlängerung mit einem Durchmesser von 45mm. Das kleine Reservoir und vor allen Dingen das 9.6mm Rohr direkt bis vor die untere Drossel verhindern Schwingungen im Heliumfluß, wie sie manchmal in dünnen Kapillaren auftreten. Diese störenden Schwingungen würde man, in Form von Sprüngen, in der Temperatur der Probe sehen können.

Die zweite Stufe beinhaltet auch die Schrittmotoren, mit denen die Drosseln verstellt werden können. Die Motoren befinden sich im kalten Gasrückstrom, was nach der Entfernung der Schmiermittel im Motor kein Problem darstellt, obwohl die Temperaturen deutlich unter 77K liegen. Die elektrische Ansteuerung erfolgt über Durchführungen in den Unterdruck der zweiten Stufe.

Über die untere Drossel ist das Heliumreservoir mit dem Kühlkopf verbunden.

Stufe 3: Diese bildet der Kühlkopf mit der Probe. Der Druck wird mittels einer $500 \frac{m^3}{h}$ Rootspumpe und einer $200 \frac{m^3}{h}$ Drehschieberpumpe als Vorpumpe im Kopf auf ca. 2.9mbar (1.4K) abgesenkt. Die gespeicherte Menge flüssigen Heliums beträgt nur wenige cm^3 . Der Verlust an Helium ist also gering, wenn man die Probe während des Meßbetriebs durch Heizen auf 900K reinigt, wobei sich der Kopf auf $\approx 30\text{K}$ erwärmt. Diese Temperatur reicht noch nicht aus, um die zweite Stufe durch Strahlung zu erwärmen. Das darin enthaltene $l\text{-}^4\text{He}$ kann zum schnellen Kühlen nach dem Reinigen benutzt werden.

Der Kryostat nutzt konsequent das kalte Heliumgas zur Reduzierung der Wärmeeinleitung von außen. Damit kann der Verbrauch im eingekühlten Zustand auf 2l flüssiges Helium pro Stunde reduziert werden. Durch das Reinigen der Probe steigt der durchschnittliche Verbrauch auf 5l/h.

Im Laufe der Arbeit wurde die Pumpleistung für die zweite und dritte Stufe erhöht, um zu tieferen Temperaturen zu gelangen. So wurde für die zweite Stufe des Kryostaten eine $60 \frac{m^3}{h}$ Drehschieberpumpe parallel geschaltet (d.h. insgesamt $120 \frac{m^3}{h}$). Die Rootspumpe der dritten Stufe wurde ersetzt durch eine $1000 \frac{m^3}{h}$ Rootspumpe mit einer $250 \frac{m^3}{h}$ Roots als Vorpumpe. Die Drehschieberpumpe ist verblieben. Es hat sich gezeigt, daß die Leitwerte des Kryostaten schon das begrenzende Element sind. Die Temperatur hat sich nur geringfügig erniedrigt, $\Delta T \lesssim 0.1\text{K}$. Eine Abschätzung hat im Vorfeld ähnliches ergeben, wenn auch ein wenig positiver.

Die Drosseln sind aus einem Konus³ mit sehr geringer Steigung, 0.04mm Verjüngung auf 100mm, gefertigt. Dieser ist in ein Gegenstück eingeschliffen. Über ein Feingewinde wird der Konus in der Passung bewegt. Um auch größere Durchflußleistungen zu erlauben wird der Heliumstrom entweder am Feingewinde vorbei geleitet, oder in das Feingewinde eine Längsnut hinein gefräst, was weniger Platzbedarf hat (untere Drossel). Zum Öffnen der Drossel wird der Drehdorn aus der Passung herausgezogen. Auf diese Art kann der Durchfluß fein dosiert werden. Selbst wenn das Helium in der zweiten Stufe in den superfluiden Bereich kommt, ist der Zufluß in den Kopf noch regulierbar.

³ein handelsüblicher 3mm Drehdorn

Das Einkühlen des Kryostaten wird bis ungefähr 10K mit kaltem Gas gemacht. Größere Flüssigkeitsmengen beim Einkühlen werden bewußt vermieden, da die “thermische Ankopplung“ des $l\text{-}^4\text{He}$ schlechter ist als die des Gases. Dies liegt vermutlich daran, daß ein Teil der Flüssigkeit im Gasstrom mitgerissen wird, bevor sie im Kühlkopf verdampft. Damit trägt dieser Teil der Flüssigkeit nichts mehr zur Kühlleistung im Kopf bei, sondern kühlt ausschließlich die Abgasleitungen. Um den Durchfluß beim Einkühlen groß genug zu machen, muß der Konus vollständig aus dem eingeschliffenen Gegenstück herausgezogen werden.

Der gesamte Aufbau des Kryostaten außerhalb des Vakuums ist mit einer thermischen Isolation umgeben. Sie besteht aus einem Plastikzylinder um den Kryostaten herum. Der Zwischenraum zum Kryostaten ist mit Polyurethan ausgeschäumt. Der Zylinder ist der Länge nach geteilt und demontierbar. Die Isolation schützt das rückströmende Gas vor Erwärmung und damit das flüssige Helium vor unnötiger Wärmestrahlung.

Um den Kryostaten drehbar zu machen, muß man die Verbindungen zu den Pumpen flexibel gestalten. Dies geschieht mittels langen Wesschläuchen. Der Wesschlauch der zweiten Stufe (die obere Austrittsöffnung in Abb.2.7) ist sehr lang, 50mm x 3000mm, und an zwei Schienen an der Decke aufgehängt. Die Schienen sind so gebogen, daß die Läufer, an denen der Schlauch befestigt ist, der Bewegung des Schlauches folgen können. Die vertikale Bewegung gleicht man durch den Abstand zwischen dem Kryostaten und dem ersten Aufhängungspunkt aus. Der Wesschlauch zur dritten Stufe darf auf Grund des Leitwertes nicht zu lang sein, 100mm x 2000mm, und ist steifer und schwerer. Deswegen befindet sich auf dem Kryostaten ein Gefäß, dessen Anschluß zum Wesschlauch in der Rotationsebene des Kryostaten drehbar ist. An der Unterseite ist es fest mit der dritten Stufe verbunden. Die lineare Bewegung in vertikaler bzw. horizontaler Richtung wird wieder über die Länge des Schlauches ausgeglichen. Durch die aufwendige Führung der Wesschläuche bleibt die Drehbarkeit um die zwei vertikalen Achsen, die des Kryostaten und die des großen Drehflansches der UHV-Kammer, und die Bewegungen entlang aller drei Raumrichtungen der Probe und des Manipulators erhalten.

Der Aufbau des Kryostaten ist ausführlicher in [16] beschrieben.

2.1.4.2 Konstruktion des Kühlkopfes

Der Kühlkopf befindet sich hinter der zweiten Drossel und ist die kälteste Stelle am Kryostaten. Er nimmt die Probe, die Elektronenstoßheizung und den Referenzpunkt für das Chromel-Cu/Fe(0.15at%) Thermoelement auf. Um den Wärmefluß von der Probe zum Helium möglichst groß zu machen, ist es wichtig die thermischen Widerstände klein zu halten. Dies betrifft das Material des Kühlkopfes und die Übergangswiderstände zwischen Probe und Kühlkopf bzw. Kühlkopf und $l\text{-}^4\text{He}$. Als Material kamen nur Silber und Kupfer in Frage. Alle anderen Materialien scheiden auf Grund ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit unterhalb von 4K, ihrer mechanischen Verarbeitbarkeit oder ihres Preises wegen aus.

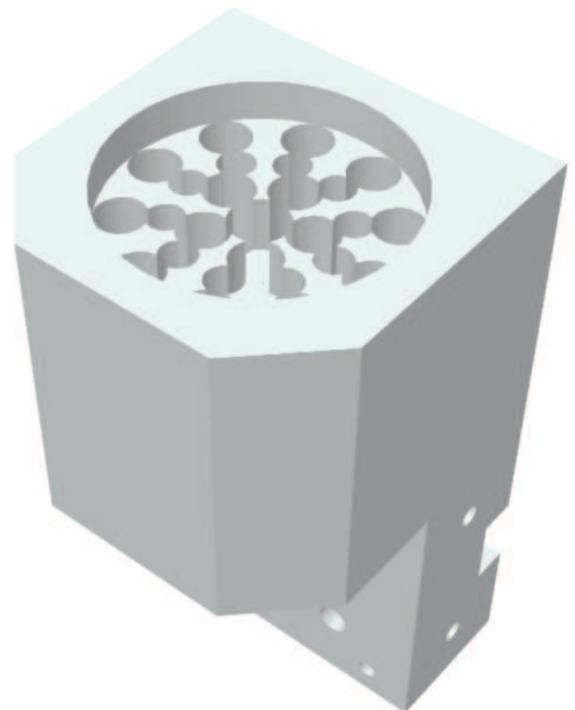


ABB. 2.8: Bohrungen des Kühlkopfes

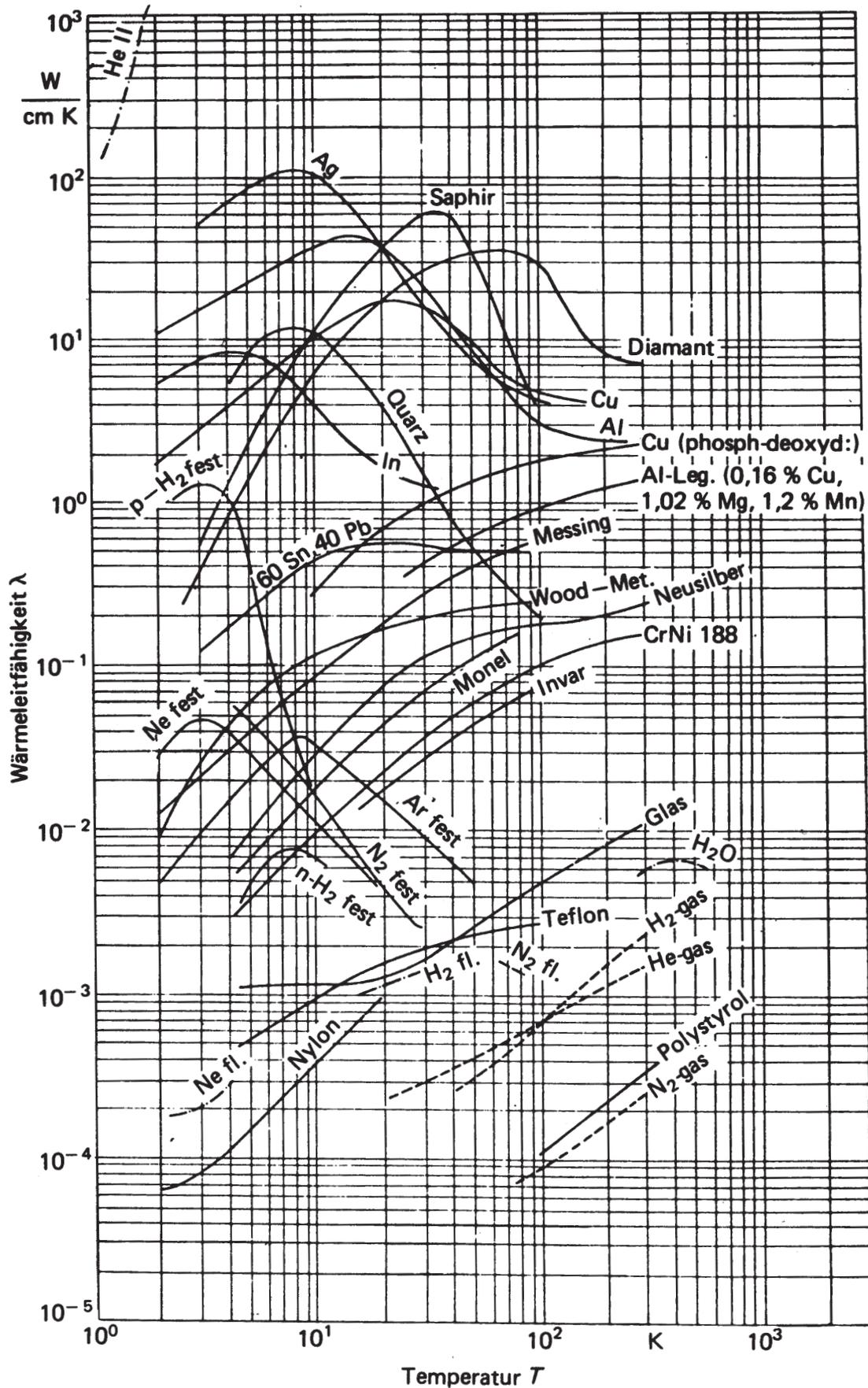


ABB. 2.9: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur
Die Abbildung wurde dem Buch [17] entnommen.

Die Wahl fiel auf Silber, weil Kupfer zu stark zur Oxidation neigt und deshalb beim Hartlöten und späteren Zusammenbau des Kopfes schwierig zu handhaben ist. Das Silber wurde nach dem Bearbeiten getempert, um Versetzungen auszuheilen. Diese tragen viel zur Störung der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen bei.

Der Übergangswiderstand zwischen Silberkopf und dem superfluiden Helium 4 wird durch eine große Oberfläche klein gehalten. Dies wurde mit vielen Bohrungen als Reservoir statt einem großen Tank erreicht (vgl. Abb. 2.8 auf Seite 19). Dabei sind die senkrechten Bohrungen so angeordnet, daß sie ein großes, sternförmiges Reservoir bilden und noch genügend Material stehen bleibt, um die Wärme zum flüssigem Helium zu leiten. Eine weitere Möglichkeit eine große Oberfläche zu Verfügung zu stellen, wären senkrechte Schlitze gewesen. Sie sind aber nur durch Funkenerosion in den benötigten Abmessungen, Tiefe und Dicke, zu bewerkstelligen. Dies wäre sehr langwierig und teuer gewesen.

Für beide Fälle gilt, daß die Dicke der Löcher bzw. Schlitze nicht zu klein gewählt werden darf. Durch den Einstrom von Energie in das $l\text{-}^4\text{He}$ kann auch im superfluiden Zustand ein Filmsieden oder Blasensieden an der Grenzfläche zum Silber entstehen [18–20]. Dies vergrößert den Wärmewiderstand und kann das flüssige Helium sogar aus den Öffnungen verdrängen. Dieser Vorgang erzeugt Instabilitäten in der Kühlleistung und damit in der Temperatur.

Das Strahlungsschild Durch die kleinen Querschnitte der Abgasleitungen zum Abpumpen des Heliums, zumindest innerhalb der Vakuumkammer, ist die Kühlleistung beschränkt und man muß darauf achten, daß die auf den Kopf eingestrahelte Leistung möglichst klein ist. Dies ist mit einem Strahlungsschild gelöst, welches den Kühlkopf fast vollständig umschließt und nur ein Öffnung zur Probe hin mit 12mm Durchmesser hat (s. Abb. 2.10). Durch sie kann man das QMS vor die Probe fahren. Es hat sich gezeigt, daß der Schild so weit wie möglich geschlossen sein muß. Ist dies nicht der Fall, wird der Heliumfluß instabil oder es sammelt sich kein flüssiges Helium im Probenkopf.

Der Schild ist oberhalb des Kühlkopfes thermisch an den Heliumrückfluß angekoppelt. Dies geschieht durch eine Kupferklammer, die das äußere Edelstahlrohr des Kryostaten umschließt, in welchem das kalte Heliumgas zurückströmt. Die Klammer ist nur in dem Bereich von 45 bis 65mm über dem Kühlkopf angekoppelt, um den Wärmeeintrag

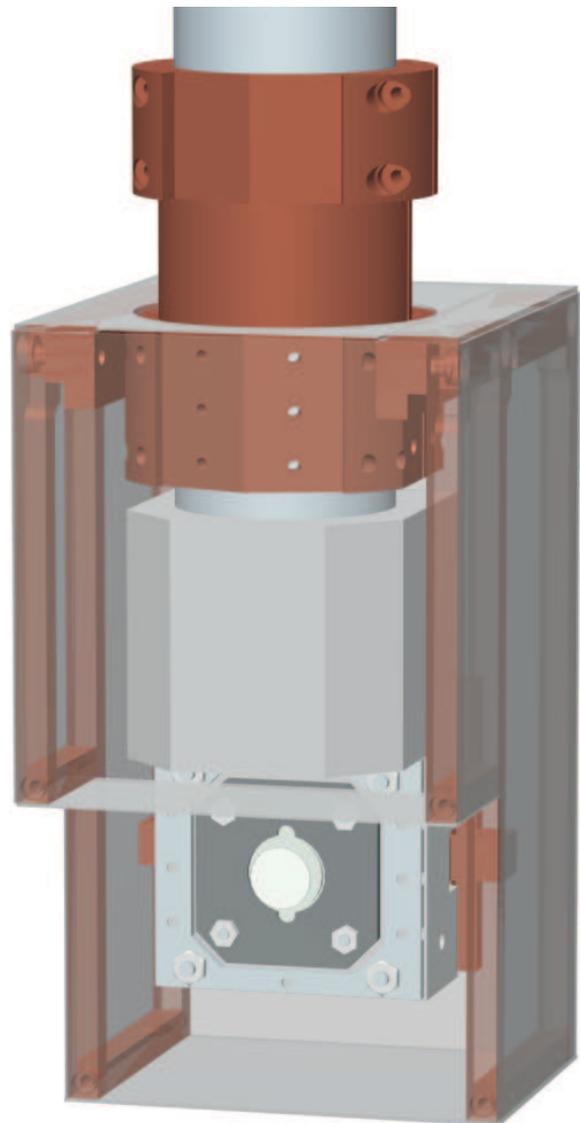


ABB. 2.10: Ansicht des Strahlungsschildes (transparent) mit Probe und Kühlkopf

in das Heliumreservoir über die Wärmeleitung des Edelstahlrohres zu reduzieren. Der Schild selbst besteht aus 0.5mm starkem Silberblech. Dieses ist poliert und besitzt so eine sehr große Reflektivität. Zudem ist reines Silber, hier 99.99%, gut wärmeleitend selbst bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 2.9 auf Seite 20). Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität des Schildes sind in den Kanten Vierkante aus Kupfer eingearbeitet. Sie sind ebenfalls an der Kupferklammer festgeschraubt. Der Schild erreicht so eine Temperatur von 80K, was eine Reduzierung der Strahlungsleistung gegenüber Raumtemperatur um den Faktor 200 bedeutet. Durch die hohe Masse relativ zur Kühlleistung, die durch die schlechte Ankoppelung des im Rohr ungehindert strömenden Gases und die schlechte Wärmeleitung des Edelstahls klein ist, dauert es fast eine

Stunde, bis es sein Temperaturminimum erreicht hat. Die Zeitspanne, welche zum Reinigen der Probe zu Beginn der Messungen benötigt wird, liegt in der gleichen Größenordnung. Während der Messungen stabilisiert die große Wärmekapazität die Schildtemperatur. Auch während des Heizens der Probe auf 900K zum Reinigen bleibt seine Temperatur stabil. Somit hat das Schild nach dem Reinigen sofort die benötigte Temperatur.

Der Ankoppelmechanismus

Wie schon am Anfang erwähnt, muß man die Probe sowohl auf $\approx 2\text{K}$ kühlen als auch auf 1050K heizen können. Deshalb bedarf es einer besonderen Konstruktion, um dies zu erreichen.

Eine übliche Lösung ist das Ankoppeln der Probe über einen oder mehrere dünne Stäbe an den Kryostaten. Es wurde z.B. je ein Stab aus möglichst reinem Iridium, zum Kühlen, und ein Stab zum Ohm'schen-Heizen, eine Wolfram-Rhenium-Legierung, benützt [21]. Damit läßt sich die Probe sowohl kühlen als auch heizen. Im Tieftemperaturbereich bereitet dies aber Schwierigkeiten, da sich ihre Wärmeleiteigenschaften sehr verschlechtern. Deshalb wird die Probe selbst direkt an den Kryostaten (Silberkopf) angepreßt. Dabei gilt im wesentlichen Proportionalität zwischen Anpresskraft und Wärmeleitung.

Vorversuche haben gezeigt, daß die Probe nicht auf 1050K heizbar ist, solange sie den Silberkopf noch berührt. Dies gilt selbst dann, wenn die Probe nur leicht gekippt an dem Sil-

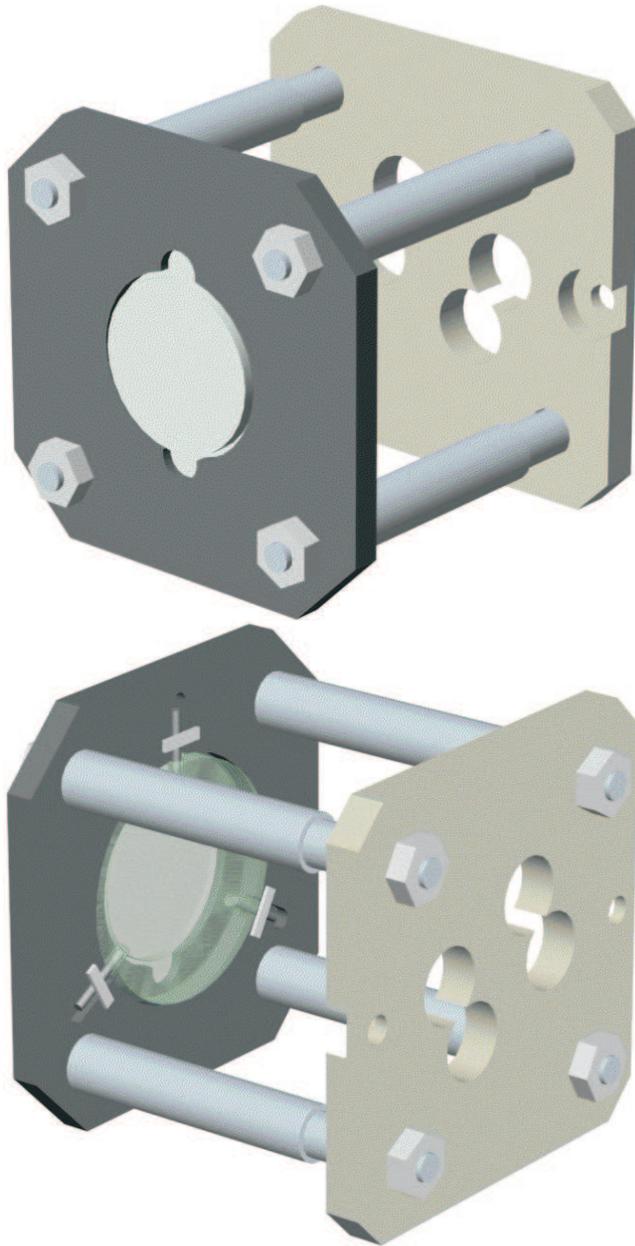


ABB. 2.11: Darstellung der Probenhalterung

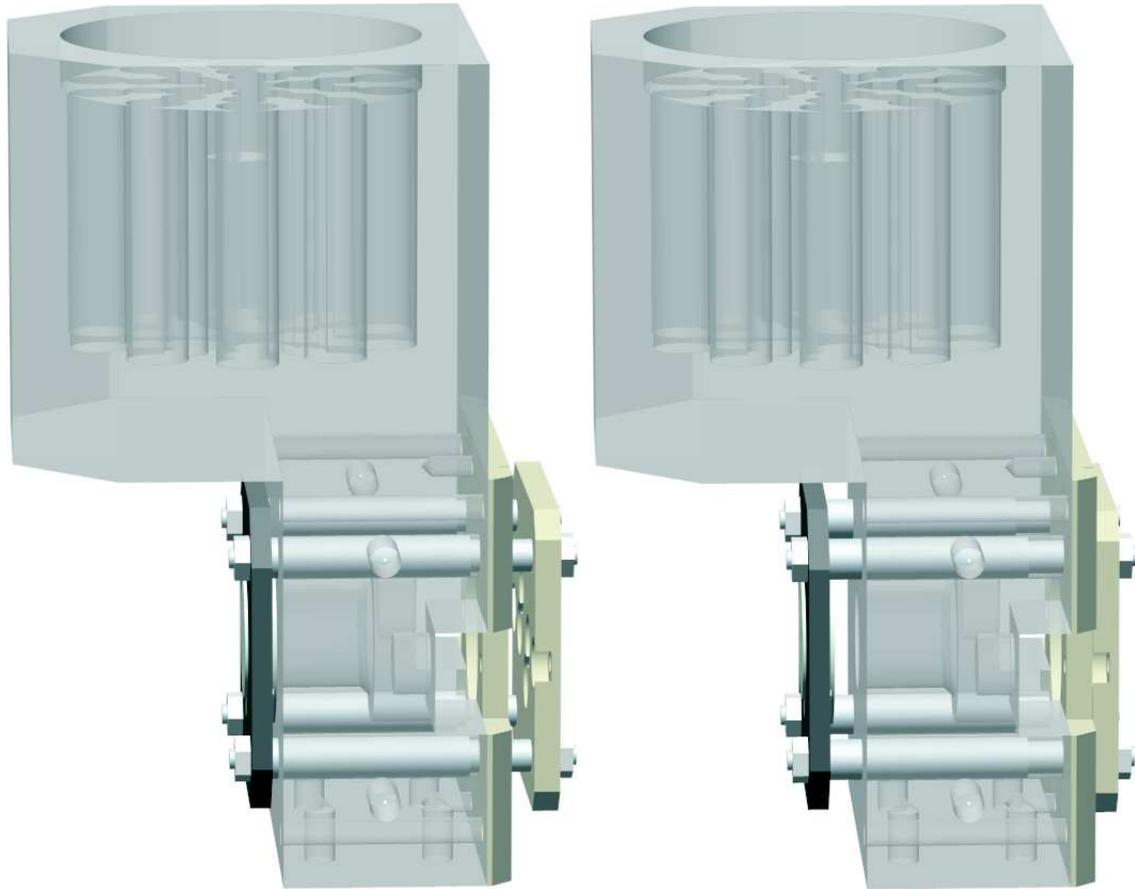


ABB. 2.12: Lage und Bewegung des Käfigs im Kühkopf

Im linken Bild ist die Probe an den Kühkopf aus Silber (transparent) angekoppelt. Die rechte Abb. zeigt die Stellung der Probe, wenn man sie reinigt bzw. einen Temperaturbereich über $\approx 20\text{K}$ im TPD abdecken möchte. Der Hub ist übertrieben dargestellt. In Abb. 2.13 auf Seite 25 ist der Kraft übertragende Mechanismus dargestellt.

berkopf lehnt und so nur an einem Punkt berührt. Die Heizleistung des benützten Filaments, 75W (50mA Emissionsstrom und 1500V Beschleunigungsspannung), reichte dazu nicht aus. Dazu kommen der Temperaturgradient über die Probe und die Gefahr die Probe und den Silberkopf an der Kontaktstelle zu beschädigen. Aus diesen Gründen wurde ein Mechanismus konstruiert, der die Probe vom Silberkopf vollständig abheben kann, so daß nur noch eine geringe, indirekte thermische Kopplung zwischen Probe und Kopf besteht. Dies wird über einen beweglichen Käfig bewerkstelligt, in welchem die Probe eingehängt ist (s. Abb. 2.11 auf der vorherigen Seite).

Der Käfig besteht aus vier Stäben und zwei Platten. In der vorderen Platte aus Molybdän, die dunkle Platte in Abb.2.11, hängt die Probe an drei Wolframdrähten. Sie sind an der Molybdänplatte gehalten und reichen in radiale Löcher im Rand der Probe. Die Löcher wurden mit Funkenerosion in die Probe erodiert. Da die Drähte, die die einzigen Kontaktstellen der Probe mit der Platte sind, nur locker in den Löchern und der Molybdänplatte sitzen, ist der thermische Kontakt zwischen Probe und Platte schlecht, wenn die Probe von dem Kryostaten abgekoppelt ist. Man kann die Probe nun mit $\approx 34\text{Watt}$ und einer Heizrate von $5\frac{\text{K}}{\text{s}}$ auf 1050K heizen. Die Platte wird dabei nicht über 500K warm. Dies liegt in dem Temperaturbereich, der zum Reinigen der gesamten Anlage, 1-2 Tage Ausheizen bei 470K, benutzt wird.

Soll die Probe gekühlt werden, wird sie durch die Molybdänplatte in Richtung des Silberkopfes gezogen und mit ca. 200N dagegen gepreßt. Zum Heizen wird der Käfig in den Führungen des Kühlkopfes nach vorne geschoben und vom Silber abgehoben (s. Abb. 2.12).

Um den Käfig im Vakuum bewegen zu können, sind die folgenden zwei mechanischen Bauteile benützt worden. Durch sie werden die Anpresskraft (Tellerfedern) und die Gegenkraft zum Abkoppeln der Probe (Membranbalg, dessen Kraft durch Gasdruck gesteuert wird) erzeugt.

Tellerfedern: Sie befinden sich zwischen dem Kühlkopf und der hinteren Platte des Käfigs (rechts), hell dargestellt, (s. Abb. 2.12 auf der vorherigen Seite). Dort sind sie auf die vier Stäbe des Käfigs gefädelt. Die eingestellte Vorspannung der Federn drückt die hintere Platte vom Kühlkopf weg und zieht damit die Molybdänplatte mit der Probe gegen den Silberkopf. Tellerfedern haben den Vorteil, daß sie auf kleinem Raum sehr viel Kraft entwickeln. Um eine Tellerfeder zu komprimieren, benötigt man für 25% des Gesamtfederweges von 0.25mm ca.46N bzw. für 75% 105N.

Um die Anpresskraft der Tellerfedern, d.h. die Federkonstante, gut einstellen zu können und den Federweg zu verlängern, werden nicht einzelne Tellerfedern benützt, sondern vier Stapel zu je zehn Stück. Die Federn sind immer 180° zueinander gedreht,)()()(. . . . Damit erhält man pro Stapel ein Zehntel der Federkonstante einer einzelnen Tellerfeder. Der genutzte Federweg des Tellerfederstapels beträgt nur circa einen Millimeter, was zum Abheben der Probe vom Kopf völlig ausreichend ist. Damit ergibt sich eine Gesamtkraft von ca. 200N.

Das Material der Tellerfedern, Werkstoff-Nr. 1.4122 (X 39 CrMo 17), behält seine Spannung bis 670K. Damit kann die Anlage ausgeheizt werden, ohne daß die Tellerfedern an Spannung verlieren. Für tiefe Temperaturen, bei 2K, wurde befürchtet, sie könnten spröde werden und brechen. Es sind aber keine signifikanten Änderungen in den mechanischen Eigenschaften aufgetreten.

Membranbalg: Um die Probe von dem Silberkopf abzuheben, ist eine Gegenkraft notwendig. Diese wird mit einem Membranbalg erzeugt. Der Membranbalg ist, bis auf eine dünne Kapillare, vollkommen abgeschlossen und auf einer Kupferplatte festgelötet (s. Abb. 2.13 auf der nächsten Seite, rechte rotbraune Platte). Die Platte ist gegenüber dem Silberkopf mit vier Stäben fixiert. Der bewegliche Membranbalg befindet sich zwischen der Kupferplatte und der hinteren Platte des Käfigs. Zusätzlich ist eine weitere Kupferplatte zwischen Balg und Käfig eingefügt (linke rotbraune Platte). Sie bietet dem Balg eine glatte Fläche zur Kraftaufnahme, damit er nicht beschädigt wird, und ist, ebenso wie die Kupferplatte des Membranbalgs, über Kupferlitze thermisch an den Kühlkopf angekoppelt.

Über eine Kapillare, die durch die hintere, rechte Kupferplatte in den Balg reicht, kann dieser von außen mit Gas befüllt bzw. evakuiert werden. Die Edelstahlkapillare ist möglichst dünn gehalten, 1 x 0.1mm, um den Wärmestrom zum Kühlkopf klein zu halten. Ab einem Überdruck von ca. 3bar gegenüber dem Umgebungsdruck wird die Probe durch die auf den Käfig und die Tellerfedern ausgewirkte Kraft von dem Silberkopf abgehoben. Der Druck in dem Balg wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe, einer Gasflasche und Ventilen bestimmt. Um die Probe anzukoppeln, wird der Balg wieder evakuiert.

Das Gas ist Helium, da sich andere Gase bei zu hohen Temperaturen verflüssigen bzw. verfestigen. Der Siedepunkt von Wasserstoff liegt z.B. 20.4K bei Normaldruck, für Neon

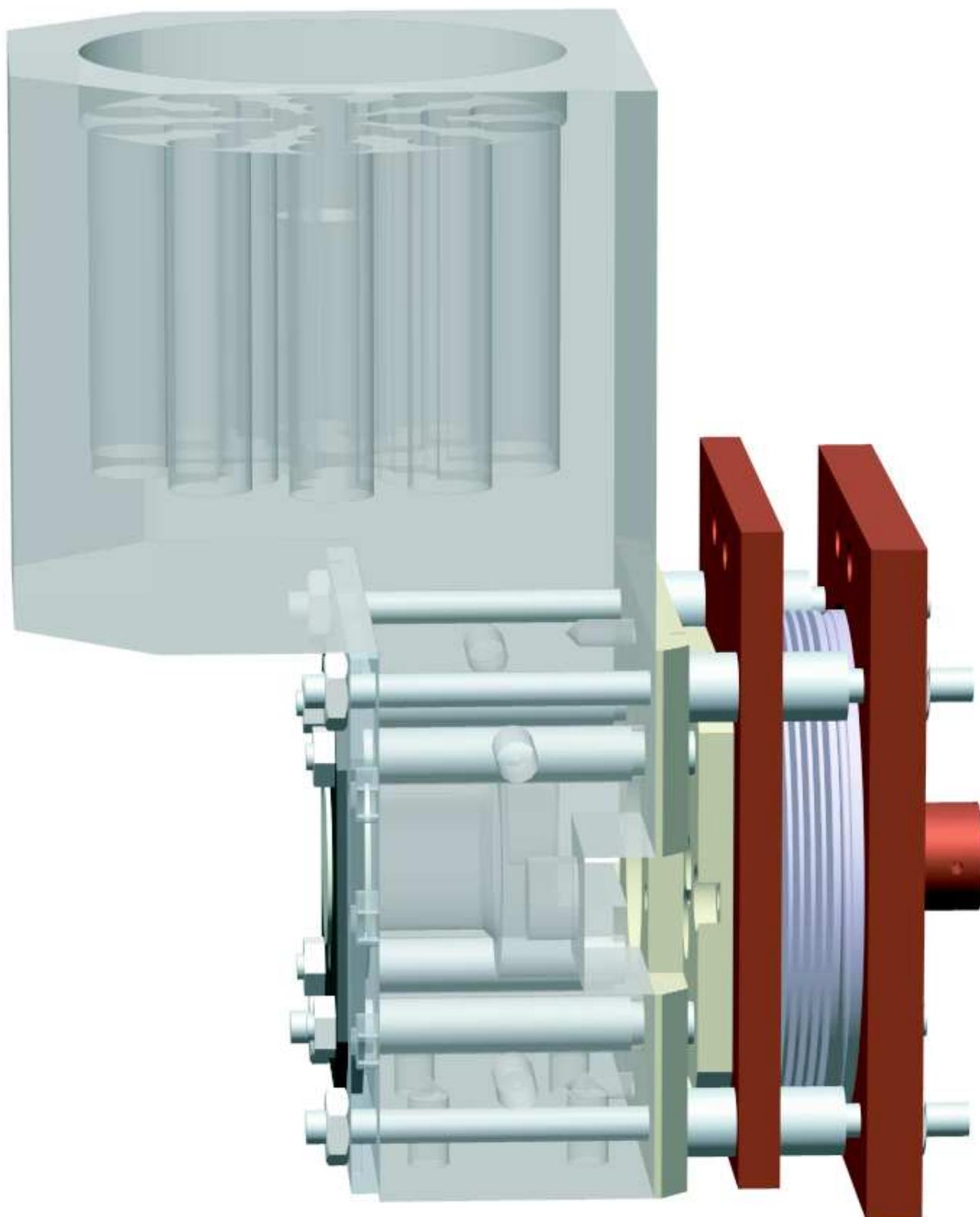


ABB. 2.13: Membranbalg zum Bewegen des Käfigs mit der Probe

Der Druck im Balg wird mit einer Pumpe zum Evakuieren und einer Druckflasche mit Helium gesteuert. Wenn der Balg unter Druck gesetzt wird, bewegt sich die Probe vom Kühlkopf weg. Die Tellerfedern sind nicht eingezeichnet worden.

bei 27.1K, während die Temperatur des Membranbalg unterhalb von 5K liegt. Bevor der Druck im Balg aufgebaut wird, wird der Kopf auf über 5K erwärmt, um sicherzustellen, daß das Helium im Balg nicht kondensiert. Wäre dies der Fall, könnte man keinen Druck aufbauen. Zusätzlich würde eine Temperaturerhöhung zum schnellen Verdampfen des Heliums und zur Beschädigung des Kühlkopfes führen. Desweiteren muß man beachten, daß keine Verunreinigungen im Heliumgas sind. Sie frieren in der dünnen Kapillare aus und verstopfen diese.

Dieser Ankoppelmechanismus hat in der Praxis die Anforderungen (s.o.) gut erfüllt und zuverlässig funktioniert. Die Einkühlzeit liegt bei ca. einer Stunde, wenn der gesamte Kryostat Raumtemperatur zuvor hatte. In Betrieb beträgt die Zeitspanne für einen Temperaturflash zum Reinigen und die anschließende Abkühlung der Probe auf stabile 2.3K ca. 12 Minuten.

Die Probenheizung Für die Probenheizung kam nur eine Elektronenstoßheizung in Frage. Die häufig verwendete Widerstandsheizung (s. [21]) konnte in diesem Fall nicht benützt werden. Bei dieser Art der Heizung wird ein großer Strom ($> 50A$) über die an Stäben befestigte Probe geleitet und durch die Ohm'schen Verluste in einem der Stäbe geheizt. Der zweite Stab ist auf die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen optimiert. Die schlechte thermische Ankoppelung und der benötigten starken Zuleitungen ließen diese Heizung ungeeignet erscheinen. Die starken Zuleitungen hätten zu viel Energie zu dem Kühkopf geführt, was die Funktion sehr beeinträchtigt.

Eine Heizung über Wärmestrahlung hat nicht genügend Leistung (man muß noch den Reflexionskoeffizienten der Probe berücksichtigen) und ist schlecht auf die Probe fokussierbar.

Die Heizgeometrie

Die Probe wird mit der Elektronenstoßheizung von der Rückseite aus geheizt. Zu diesem Zweck ist das Filament direkt hinter der Probe im Silberkopf eingebaut (s. Abb. 2.15 auf der nächsten Seite). Da die Probe über den Kontakt mit dem Kühkopf geerdet ist,

muß das Filament auf einem negativen Potential liegen. Dies ist mit erheblichen Problemen verbunden, da die gesamte Elektronik der Filamentversorgung auf negativem Potential, bis $-1500V$, liegen muß. Dabei wird das Filament mit Gleichstrom versorgt, um Störungen der Temperaturmessung zu vermeiden. Die Steuerung der Versorgung durch den Heizrechner muß über Optokoppler von der Hochspannung getrennt werden.

Das Filament ist von fünf Seiten von einem Molybdänzylinder (Wehnelt) umschlossen, nur die Seite zur Probe hin ist geöffnet (s. Abb. 2.14). Damit vermeidet man, daß die Elektronen auf den Silberkopf gezogen werden können und diesen ungewollt erwärmen. Kontaktiert wird das Filament über Wolframdrähte im Wehnelt und Anbauten aus Kupfer auf der Rückseite. Die elektrische Versorgung des Filaments geschieht desweiteren über Edelstahlstäbe, welche an der Kupferklammer des Strahlungsschildes thermisch angekoppelt sind. Im Bereich der



ABB. 2.14: **Aufbau der E-Stoßheizung**

Das Filament ist orange dargestellt und wird über Wolframdrähte im Wehnelt und Kupferteile (rotbraun) außen kontaktiert.

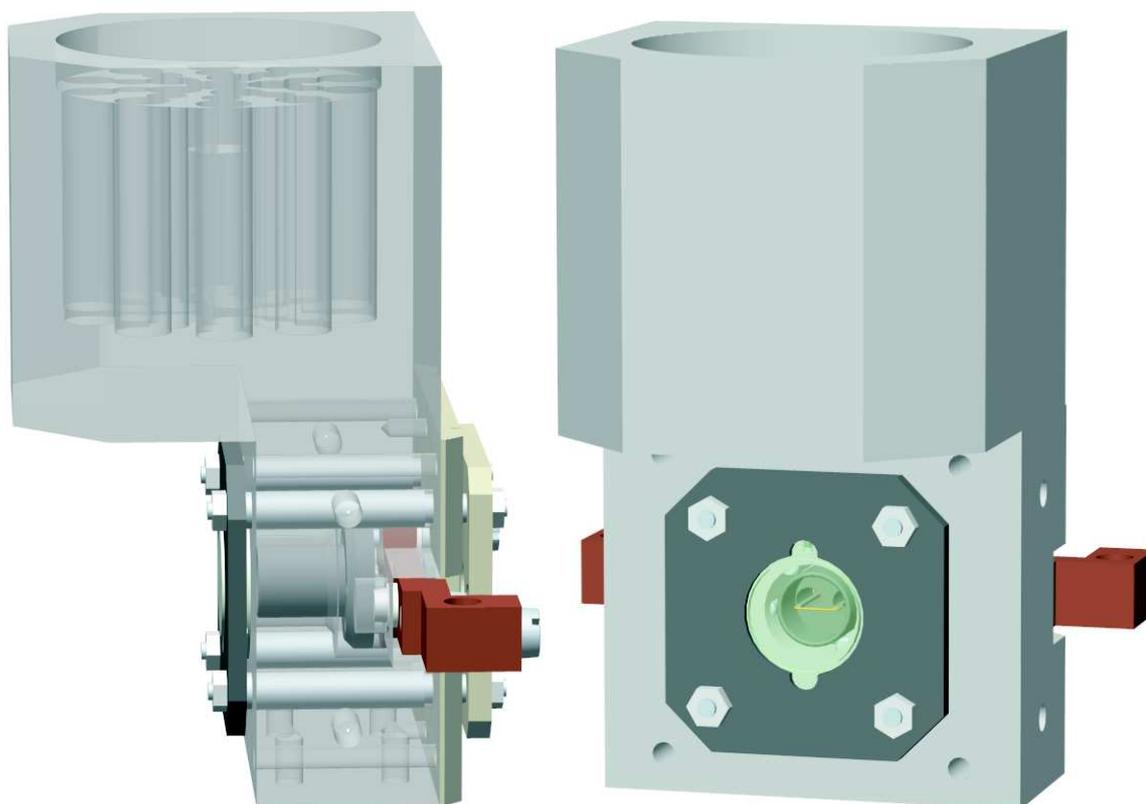


ABB. 2.15: Ansicht der Elektronenstoßheizung im Silberkopf

elektrischen Durchführung aus der UHV-Kammer heraus, sie befindet sich am oberen Ende des Edelstahlrohres des Kryostaten, sind die Edelstahlleitungen für das Filament nochmals thermisch an den Heliumrückfluß angekoppelt. Die schlechte Wärmeleitung des Edelstahls und das Vorkühlen des Zuleitungen reduzieren die auf den Kühlkopf eingetragene Energie.

Der Wehnelt-Zylinder kann bei längerem Betrieb der Heizung durch die Strahlung des Filaments sehr heiß werden. Der thermische Kontakt ist auf Grund der elektrischen Isolierung mit einer Saphirscheibe bei hohen Temperaturen schlecht. Die Isolierung sorgt dafür, daß der Zylinder in Betrieb auf Grund der eingefangenen Elektronen eine negative Spannung hat und kein Strom vom Filament auf den Zylinder fließt.

Gepumpt wird das Filament über einen Spalt zwischen dem Silberkopf und dem Wehnelt. Dies ist wichtig um Überschläge bei der maximalen Spannung von 1500V zwischen Filament und Probe zu vermeiden. Solch ein Überschlag kann das Filament zerstören. Die Öffnung ist von der Probe weg nach hinten gerichtet. Damit existiert keine direkte Sichtlinie zwischen der Meßoberfläche und dem heißen Filament. Auch Reflektionen sind unterdrückt, da das Silberschild innen mit Graphit geschwärzt ist. Damit die Feldstärke im Bereich des Filaments groß genug ist, muß das Filament am Ende des Wehnelts dicht, 1-2mm, hinter der Probe sitzen.

Das Filament Als Filament wurde ein thoriertes Wolframdraht gewählt. Eine einfachere Möglichkeit, ein Filament herzustellen, ist eine handelsübliche Halogenbirne zu zerlegen. Dabei braucht man nur den Glaskörper, in welchem der Faden sich befindet, von dem Sockel zu trennen. Damit hat man sofort ein Filament mit einem UHV-tauglichem Sockel, der leicht

zu handhaben ist. Leider haben die Lampen eine große Strahlungsleistung, was den Wehnelt stark aufheizt. Dies führt dazu, daß der Kühlkopf unnötig stark thermisch belastet wird. Der Heliumstrom kann dann schneller beim Heizen während der TPD-Messung abreißen. Es dauert auch länger, bis der Wehnelt wieder abgekühlt ist und die Probe wieder die Ausgangstemperatur erreicht hat. Eine Halogenlampe mit kleiner Leistung, vergleichbar zu dem später gewählten Filament, ist in der Lebensdauer schlechter, da der Filamentdraht sehr viel dünner ist und das Schutzgas in dem Glaszylinder fehlt, welches das Verdampfen des Wolframdrahtes verhindert. Da der Draht des Lampenfilaments gewandelt ist, ist auch die effektive Emissionsfläche im Verhältnis zu der strahlenden Fläche kleiner. Die Elektronen von der Rückseite der Wendel können nicht so gut auf die Probe gezogen werden. Das elektrische Feld wird durch die Wendel, die Elektronenwolke um die Wendel herum und den Wehnelt zum Teil abgeschirmt. Die Elektronenausbeute ist gegenüber einem einzelnen Draht mit vergleichbarer Leistung schlechter. Um die Elektronenausbeute bei möglichst kleiner Leistung zu optimieren, wurde ein etwas aufwendigerer Weg gewählt.

Die Heizleistung des Filaments setzt sich aus der Strahlungsleistung und dem Emissionsstrom mal der Spannung zwischen Filament und Probe zusammen. Man muß also den Emissionsstrom bei gleicher Strahlungsleistung erhöhen, um die Erwärmung des Kühlkopfes während des Heizens zu reduzieren. Bei einem Wolframfaden liegt die ungefähre Betriebstemperatur bei 2500K. Die Sättigungsstromdichte beträgt für diese Temperatur $300\text{mA}/\text{cm}^2$ [22]. Für andere Materialien ist diese Temperatur zum Teil erheblich kleiner. So emittiert Lanthanhexaborid, ein kristallines Material, welches z.B. für die Elektronenkanone eines LEED Systems benutzt wird, schon bei 1600K den gleichen Strom pro cm^2 . Auf Grund ihrer kristallinen Struktur ist eine solche Kathode aber schwer zu handhaben. Ein mit Thoriumoxid legierter Wolframdraht besitzt ebenfalls eine niedrigere Emissionstemperatur, $\approx 1700\text{K}$ bei $300\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, als der reine Wolframdraht.

Aus einem 0.125mm Wolfram/Thoriumoxid(1%)-Draht⁴ ist das Filament gefertigt worden. Es ist 9mm lang und zwischen zwei 0.4mm dicken Wolframdrähten aufgehängt und wie ein \square gebogen. Damit der Draht die niedrige Emissionstemperatur erreicht, muß er noch einer speziellen Wärmebehandlung unterzogen werden, um die emissionsfähige Schicht zu bilden. Diese Behandlung nennt man formieren [23].

Durch die Wärmebehandlung wird das Thoriumoxid reduziert und auf der Oberfläche angereichert. Zusätzlich läßt man eine Wolframcarbidschicht auf dem Draht wachsen. Sie reduziert das Verdampfen des Thoriums vom Filament. Es bildet sich somit eine Thoriumschicht auf der Oberfläche des Drahtes aus. Diese hat die erwünschte Eigenschaft. Das Filament brauchte im Testaufbau nun eine Leistung von 1.6W für einen Emissionsstrom von 1mA auf die Probe, bzw. 3.2W für 100mA. Ein unbehandelter Wolfram-Thorium-Draht⁵ benötigt 2.9W für ebenfalls 1mA Emissionsstrom, bzw. 6W für 100mA bei gleicher Länge. Das eingebaute Filament weist mit einer Zugspannung von 1050V nachstehende Werte auf. Die Strahlungsleistung wurde für die Heizleistung des Filaments P_{Heiz} vernachlässigt.

⁴Ein Wolfram/Thoriumoxid(1.5%)-Draht wäre besser, ist aber nicht verfügbar gewesen.

⁵Ein reiner Wolframdraht stand mit diesem Durchmesser nicht zur Verfügung. Ein 0.15mm dicker Draht benötigte 8W für 100mA.

I_E in mA	P_{Fila} in Watt	P_{Heiz} in Watt
≈ 1	1.12	≈ 1
6	1.45	6.3
9	1.53	9.5
18	1.70	18.9
32	1.80	33.6

I_E : Emissionsstrom des Filaments

P_{Fila} : benötigte Leistung des Filaments

$$P_{Heiz} = I_E * U_{Zug}$$

Diese Werte gelten nur für diese Geometrie der Elektronenstoßheizung. Kleine Änderungen können einen großen Unterschied machen, weil dann das elektrische Feld anders an den emittierten Elektronen angreift. Bei der hier verwendeten Konstruktion wurde viel Wert auf eine kleine Bauform gelegt, um die Probe und den Kühkopf nicht zu groß werden zu lassen. Die kleinen Abmessungen verschlechtern den Emissionsstrom, weil die Feldlinien von der Elektronenwolke und dem Wehnelt daran gehindert werden die Elektronen von der Rückseite der Wolke abzusaugen. Damit reduziert sich die effektive, Elektronen emittierende Fläche des Filaments. Die theoretische Verbesserung des Emissionsstroms pro cm^2 und Watt Heizleistung zwischen Wolfram und thoriertem Wolfram liegt bei dem Faktor 10 ($0.006 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{W}}$ bzw. $0.07 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{W}}$, siehe [22]).

Das **Formieren** des Filaments ist relativ einfach. Folgende Schritte sind auszuführen (nach [23]):

1. Man erhitzt den Draht auf 2800K für 1–2 Minuten. Dadurch diffundiert das Thoriumoxid auf die Oberfläche, wird reduziert und reichert sich dort an.
2. Bei konstanter Temperatur von 2100K wird der Faden 15–30min geglüht. Das Thorium reichert sich weiter an der Oberfläche an. Eine höhere Fadentemperatur würde zum Verdampfen des Thoriums führen.
3. Der Faden wird in einer Atmosphäre aus Kohlenwasserstoffen auf 1600K erhitzt. Dadurch bildet sich eine Wolframcarbidschicht.
4. Zuletzt wird der Faden bei den späteren Betriebswerten noch eine Zeit lang nachgeglüht. Dies dient zur zeitlichen Stabilisierung der Emissionseigenschaften.

Diese Anweisungen wurde bei der Herstellung nur grob eingehalten. Das Filament wurde für ungefähr eine Minute auf eine Temperatur von näherungsweise 2600K gebracht und dann in einer Toluol-Atmosphäre von 10^{-1} bis 10^{-2} mbar karburiert. Der Anfangsstrom betrug 2.1A. Als Anhaltspunkt, wie weit das Wachstum der Wolframcarbidschicht fortgeschritten ist, ist der elektrische Widerstand des Filaments ein guter Wert. Wenn er um 5–10% zugenommen hat, ist die Schicht ausreichend dick. Für etwas dickere Drähte ist eine Schichtdicke von $25\mu\text{m}$ eine gute Größe. Für den hier gewählten Draht wäre aber nur recht wenig vom Wolfram erhalten geblieben. Die Toluol-Atmosphäre wurde so eingestellt, daß die Karburierung 30min gedauert hat. Danach ist das Filament einsatzbereit⁶. Die leichten Schwankungen in den Emissionseigenschaften zu Beginn haben die Regelung der E-Stoßheizung nicht gestört.

⁶Weitere Informationen zu der W/Th-Kathode und anderen Bauformen von Kathoden finden sich in [23] und [22]

Versorgung Die elektronische Erzeugung und Regelung der Heizleistung übernehmen Geräte, die hier im Institut entwickelt wurden. Dabei handelt es sich um eine Temperaturregelung, mit deren Hilfe man die Heizleistung regelt, Temperaturprofile vorgibt und die Meßdaten aufnimmt; und um die elektrische Versorgung des Filaments. Sie setzt die vorgegebene Heizleistung in Strom für das Filament um und berücksichtigt dabei sowohl den Anteil der Strahlung des Filaments als auch die Leistung des Emissionsstroms aus dem Filament. [24, 25]

2.2 Die Temperaturmessung

Für den benötigten Temperaturbereich, 2K bis 1050K, gibt es nicht viele Möglichkeiten die Temperatur zu messen. Im Probebetrieb des Kryostaten wurde der Bereich der Einfachheit halber auf die tiefen Temperaturen beschränkt. Die Temperaturen wurden so im Laufe der Entwicklung der Apparatur auf zwei verschiedene Arten gemessen.

- Während der Testphase des Kryostaten und des Kühlkopfes wurden Allen-Bradley-Widerstände (Kohleschichtwiderstände) benützt.
- Die eigentliche Temperaturmessung im Meßbetrieb wurde mit einem Thermoelement aus Chromel-Cu/Fe(0.15at%) und einer Diode durchgeführt.

Beide Arten der Temperaturmessung und deren Eigenschaften werden nun näher beschrieben.

2.2.1 Allen-Bradley-Widerstände

Diese Art der Temperaturmessung [26] ist im Prinzip sehr einfach. Die Kohleschichtwiderstände kann man kaufen und muß sie dann mit dem Körper in Kontakt bringen, dessen Temperatur zu messen ist. Aus dem Widerstand kann man auf die Temperatur schließen. Der Nachteil ist, daß sie sich bei hohen Temperaturen verändern und auch auf längeren Zeiträumen eine Drift im Widerstand, dh. in der Temperaturanzeige, aufweisen. Diese Drift kann man vermindern, indem man sie vor der Benutzung mehrere Male abkühlt, z.B. in flüssiges Helium taucht, und wieder auftaut. Zudem haben die Widerstände ein Kunststoffgehäuse. Zusammen mit der Temperaturempfindlichkeit der Widerstände, z.B. Ausheizen der UHV-Kammer, bedeutet dies, daß sie nicht UHV-tauglich sind.

Es sind folgende Punkte bei der Benützung zu beachten:

1. Die Allen-Bradley-Widerstände müssen einer **Eichung** unterzogen werden. Man benötigt zwei Temperaturpunkte dafür. Es bieten sich flüssiger Stickstoff und flüssiges Helium, jeweils im Gleichgewicht mit dem Gas bei Normaldruck, an. An diesen beiden Punkten kann man die Temperaturkurve in Abhängigkeit zum Widerstand aufhängen. Als Eichkurve kann man z.B. die Tabelle 2.16 auf der nächsten Seite benützen (s. auch [27, 28]).
2. Die **Ankoppelung** an die zu messende Temperatur muß sehr sorgfältig erfolgen, wenn man unterhalb von ca. 10K messen möchte. Zu der Ankoppelung gehört auch die thermische **Abkoppelung** des Widerstandes von Wärmereservoirs, die über die Zuleitungsdrähte mit dem Widerstand verbunden sind. Ohne diese An- und Abkoppelung sind

CARBON REFERENCE SCALE (March 1974) for 1/8 watt ALLEN-BRADLEY RESISTORS
(shortened version)

The function

$$f(T) = \frac{A}{\log(R) - B}$$

where A and B are constants and R is the resistance (ohms) of the sensor at a temperature T (Kelvin). The function has been derived from the calibration of a 1/8 watt 220 ohms Allen-Bradley resistor but may be used with resistors from 100 to 1000 ohms.

The calibration gives the difference between the temperature and the temperature (T_F) derived from the function. This difference remains constant to within $pm10mK$ between 2 and 70K if the constants A and B are found each time the sensor is cooled. At 4.2K, an error of 10mK in your measurement produces a maximum error of 50mK around 40K. At 77K, an error of 10mK has become negligible below 20K. Do not forget that Allen-Bradley resistors change their resistance within hours and that this is very noticeable at temperatures above 20K.

A number inside a bracket in the ΔT column refers to a difference of 0.1 in F(T). * = extrapolated. This shortened version of the table is suitable for an accuracy of .01K up to 20K and .05K above.

$f(T)$	T(K) in K	ΔT in K	$f(T)$	T(K) in K	ΔT in K	$f(T)$	T(K) in K	ΔT in K
0.4*	1.262	-	2.0	11.335	0.832	5.5	50.21	(1.214)
0.5*	1.687	0.425	2.1	12.193	0.858	6.0	56.27	(1.212)
0.6	2.139	0.452	2.2	13.077	0.884	6.5	62.30	(1.206)
0.7	2.616	0.477	2.3	13.984	0.907	7.0	68.28	(1.196)
0.8	3.120	0.504	2.4	14.913	0.929	7.5	74.20	(1.184)
0.9	3.652	0.532						
			2.5	15.864	0.951	7.7986	77.7	#
1.0	4.215	0.563	2.6	16.837	0.973			
1.1	4.807	0.592	2.7	17.831	0.994	8.0	80.06	(1.171)
1.2	5.427	0.620	2.8	18.847	1.016	8.5	85.85	(1.158)
1.3	6.071	0.644	2.9	19.881	1.034	9.0	91.59	(1.147)
1.4	6.742	0.671				9.5	97.27	(1.137)
			3.0	20.932	1.051	9.9*	101.78	(1.128)
1.5	7.440	0.698	3.5	26.41	(1.096)			
1.6	8.166	0.726	4.0	32.17	(1.151)			# : Wert ergänzt
1.7	8.918	0.752	4.5	38.11	(1.188)			
1.8	9.698	0.780	5.0	44.14	(1.207)			
1.9	10.503	0.805						

Your contact is Dr. Barrie Ricketson

CRYOGENIC CALIBRATIONS,
Pitchcott,
Nr. Aylesbury, Bucks.
ENGLAND, Tel. 029-664-259

ABB. 2.16: Der obige Text ist eine Mitteilung von CRYOGENIC CALIBRATIONS, England und ist ein Teil der **Temperaturmessung mit den Allen-Bradley-Widerständen.**

Fehlmessungen von mehreren Kelvin leicht möglich. Eine effektive Methode ist das Einkleben⁷ des Widerstandes **und** eines langen Stücks des Zuleitungsdrahtes ($> 10\text{cm}$) in einen Kupferkörper oder ein ähnlich gut thermisch leitendes Material. Dieser “neue“ Thermosensor kann dann gut an kalte Flächen angepreßt werden. Um den thermischen Kontakt des Widerstandes zu verbessern kann man das Kunststoffgehäuse an- bzw. abschleifen. Wenn möglich sollte man diesen Sensor vor thermischer Strahlung schützen. Er kann sonst eine zu hohe Temperatur anzeigen, da die Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Materialien bei tiefen Temperaturen stark abnimmt.

Wichtig ist auch das Material der Zuleitungsdrähte. Manganin oder Edelstahl sind bei tiefen Temperaturen schlecht wärmeleitend und schützen damit vor dem Einbringen von Energie des Wärmereservoirs. Kupferdrähte sind meist zu gut wärmeleitend und stören so die Messung, selbst wenn man sie in den Sensor mit einklebt. Der hier verwendete Drahtdurchmesser betrug meist 0.2mm . Da Manganin seinen Widerstand nur wenig mit der Temperatur ändert, kann man auch dünnere Drähte zur weiteren Reduzierung der Wärmeleitung benutzen. Den Zuleitungswiderstand kann man dann einfach vom Meßwert subtrahieren.

Der Widerstand eines 200Ω Allen-Bradley-Widerstandes liegt für 4.2K bei $4.1\text{k}\Omega$. Eine Temperatur von 2K entspricht einem Widerstand von $\approx 40\text{k}\Omega$. Der Zuleitungswiderstand, mehrere 10Ω je nach Zuleitungslänge (ca. 1m) bei 0.2mm Durchmesser, kann somit in den meisten Fällen vernachlässigt werden (nicht für die Eichung).

3. Eine einfache Methode der **Widerstandsmessung** ist ein DVM zu nehmen. Man muß sich aber bewußt sein, daß ein zu großer Meßstrom den Widerstand erwärmen kann und so einen zu kleinen Widerstand anzeigt. Dies ist gleichbedeutend mit einer zu hohen Temperatur. Ein einfacher Test dafür ist das Umschalten zwischen den Meßbereichen. Ändert sich der angezeigte Wert vom letzten zum nächstgrößeren Bereich nicht mehr, kann man sicher sein, daß der Widerstand durch die Messung nicht beeinflusst wird. Dies gilt natürlich nur, wenn sichergestellt ist, daß sich auch der Meßstrom beim Umschalten ändert.

2.2.1.1 Anwendung

Die Allen-Bradley-Widerstände wurden zur Überprüfung der Temperaturen im und am Kryostaten benützt.

- Im Kryostaten wird der Stand des flüssigen Helium in der zweiten Stufe an einer bestimmten Marke gemessen. Diese Information und die Temperatur geben hilfreiche Hinweise darauf, wie die Drosseln einzustellen sind.
- Desweiteren liegt ein Widerstand am Boden des Kühlkopfes. Er mißt die Temperatur des Heliumbades. Diese Größe gibt Aufschluß über die Regelung der zweiten Drossel und den Temperaturgradienten zur Probe. Diese Temperatur wurde mittels einer Druckmessung im Probenkopf überprüft. Eine Kapillare wurde von außen ins Innere des Kryostaten zum Kühlkopf geführt und der Druck mit einem Membran-Manometer außerhalb des Kryostaten gemessen. Die Temperaturen, gemessen über den Dampfdruck

⁷Als gut hat sich ein Kleber von Loctite, Output Kit (315 und Activator 7386), erwiesen. Er hat gegenüber anderen Klebern den Vorteil, daß er beim Abkühlen nicht spröde wird und sich nicht vom Kupfer löst.

und den Allen-Bradley-Widerstand, stimmen gut überein, der Unterschied war kleiner 0.1K., Die tiefste stabile Temperatur des Kryostaten lag bei ca. 1.4K.

- Zur Bestimmung der Temperatur außen am Kühlkopf wurden verschiedene Widerstände angebracht. Der Balg lag danach bei 5K, während die Temperatur direkt außen am Silberkopf ca. 0.1K höher als innen lag. Dabei ist der Sensor vor der Umgebungsstrahlung vollständig abgeschirmt.

Eine wichtige Messung ist die Temperaturmessung mit einem Probendummy, in welchem ein Meßwiderstand und ein Teil seiner Zuleitungen eingearbeitet sind. Er besteht aus getempertem Silber und ist auf die gleiche Art gehalten wie die originale Probe. Der Temperaturunterschied zum inneren Heliumbad liegt im Temperaturminimum bei $\approx 0.3\text{K}$.

Die Temperatur der Platinprobe lag bei 2.3K, also ca. 0.5K höher als mit dem Probendummy aus Silber. Dies kann einerseits auf die unterschiedlichen Materialien zurückzuführen sein. Das getemperte Silber ist deutlich weicher als das Platin. So kann der mechanische Kontakt besser sein. In den Vorversuchen kam es vor, daß der Dummy am Kühlkopf aus Silber klebte. Zudem kann bei tiefen Temperaturen auch der Übergangswiderstand zwischen Platin-Silber größer sein als bei Silber-Silber. Zum anderen hat der Dummy die Öffnung des Kühlschildes von innen fast ganz abgedeckt. Dadurch wurde die thermische Strahlung vom Probenhalter ferngehalten, der eine deutlich schlechtere Reflektivität als das Silber aufweist.

2.2.2 Messung mit dem Thermoelement

Für den Meßbetrieb wurde ein Thermoelement, Chromel-Cu/Fe(0.15at%), benützt. Der benötigte Referenzpunkt liegt direkt am Kühlkopf. Damit sollen parasitäre Thermospannungen vermieden und der relative Hub des Meßsignals zur gemessenen Thermospannung vergrößert werden. Die Thermospannung wird über zwei Drähte abgegriffen und außerhalb der UHV-Kammer verstärkt. Die Temperatur des Referenzpunktes wird mit einer Silizium-Diode⁸ bestimmt. Die Spannung der Diode muß mit einer Vierdrahtmethode, konstanter Strom und gemessene Spannung, bestimmt werden. Die Temperatur erhält man dann über eine mitgelieferte Eich-tabelle.

2.2.2.1 Die Thermoelementwahl

Die meisten Thermoelemente sind zur Messung von Temperaturen bei 2K nicht geeignet. Ihre Thermospannungen sind bei diesen Temperaturen sehr klein. Temperaturveränderungen sind nur noch sehr schwer bzw. gar nicht mehr aufzulösen. Um ein geeignetes Thermoelement zu finden, wurden verschiedene Thermoelemente getestet.

Chromel-Alumel⁹: Es ist ein Standardthermoelement und gut zu bekommen. Ein weiterer Vorteil ist, daß seine Eigenschaften bekannt sind. So segregieren die Materialien der Thermoelementdrähte geringfügig. Dies hat zur Folge, daß ein Temperaturgradient

⁸ von OMEGA Engineering, INC.(www.omega.com) Typ: CY7-SD2

Der Einsatzbereich ist spezifiziert für den Bereich zwischen 1.4K und 475K. Von 2K bis 100K ist ein Fehler von 0.5K angegeben. Die Temperatur ist reproduzierbar, dh. der Fehler ist nicht zeitlich veränderlich.

⁹Ni90Cr10-Ni95/(Al+Mn+Si)5, Typ K

entlang eines einzelnen Drahtes eine Thermospannung zur Folge haben kann [21, 29]. Je größer der Gradient an einer Stelle ist, desto größer ist die Fehlmessung. Große Temperaturgradienten treten z.B. im Bereich des Kühlkopfes auf. Dem Effekt der Segregation kann man durch Verzwirbelung von mehreren Drähten entgegen wirken [21]. Das Material des “neuen“ Drahtes wird damit homogener, und die unerwünschten Spannungen mitteln sich heraus. Ein weiteres Problem ist die elektrische Durchführung nach außen. Hier können ebenfalls unerwünschte Thermospannungen durch plötzliche Änderungen der Umgebungstemperatur auftreten, z.B. kalte Luft vom Kryostaten durch einen Luftzug. Es hat sich herausgestellt, daß Durchführungen aus dicken Kupferstäben weniger störanfällig sind als spezielle Thermoelementdurchführungen.

Der nutzbare Temperaturbereich liegt im Bereich von $\approx 5\text{K}$ bis $\approx 1550\text{K}$, im Vakuum. Unterhalb von 5K ist es schwierig die Thermospannung noch aufzulösen und den Fehler durch parasitäre Thermospannungen klein zu halten. Chromel-Alumel besitzt eine elektromotorische Kraft, EMK, von $\approx 1\mu\text{V/K}$ bei 4K . Die EMK für 2K ist nicht mehr dokumentiert, dürfte aber in etwa bei $\approx 0.5\mu\text{V/K}$ liegen. Wollte man 0.01K auflösen, so müßte man Spannungsänderungen in der Größenordnung von 5nV detektieren. Dies liegt schon in der gleichen Größenordnung, wie das Widerstandsrauschen eines Widerstandes R mit 100Ω (Der Widerstand setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Thermoelements und den Widerständen der Verstärkerschaltung.)

$$\langle V^2 \rangle \Big|_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} = \frac{2}{\pi} (\omega_{max} - \omega_{min}) kT R$$

mit ca. 13nV plus dem Rauschen von rauscharmen Operationsverstärkern (z.B. LT1028), ca. 9nV , bei einer Bandbreite $\frac{\omega_{max}-\omega_{min}}{2\pi}$ von 100Hz . Das Rauschen der Operationsverstärker kann man durch Parallelschalten von mehreren Operationsverstärkern und Verringerung der Bandbreite bei der Auswertung noch reduzieren.

Zusammen mit den, durch das Thermoelement selbst verursachten, Fehlern ist das Chromel-Alumel-Thermoelement in diesem Temperaturbereich nicht geeignet.

Wolfram-Rhenium¹⁰: Dieses Thermoelement hat die schlechten Eigenschaften des Chromel-Alumel bzgl. der Segregation nicht. Die sehr hohe maximale Einsatztemperatur, 2570K (Schmelzpunkt $\approx 3370\text{K}$) [30], ist ein weiterer Vorteil dieses Thermoelements, aber leider ist auch hier im Bereich unterhalb von 5K die elektromotorische Kraft zu klein. Zudem ist das Befestigen des Thermoelements an der Probe problematisch. Um einen guten Wärmekontakt zu bekommen, werden die Thermoelemente am Rand der Probe mittels Punktschweißen befestigt. Dies geschieht entweder direkt oder mit einer Sandwichkonstruktion mit anderen Materialien, wenn die direkte Schweißung nicht hält bzw. um das Thermoelement zu schonen. Das Wolfram-Rhenium-Thermoelement kristallisiert aber und wird spröde, wenn es zu heiß wird (Rotglut). Die Gefahr, das Thermoelement beim Einbau in den Kryostaten abzubrechen, ist dann sehr groß.

Chromel-Au/Fe: Diese Art von Thermoelementen eignen sich sehr gut bis zu Temperaturen hinab von 1K [31–35]). Das hier getestete Thermoelement, Chromel-Au/Fe(0.07at%), hat bei 2K noch eine elektromotorische Kraft (EMK) von $10\mu\text{V/K}$, Angabe von den Lieferanten Lake Shore¹¹, bzw. $11\mu\text{V/K}$, nach Medvedeva et al. [31].

¹⁰W/Re5%-W/Re26%, Typ C

¹¹ Lake Shore Cryotronics, Inc. (www.lakeshore.com)

Die maximale Temperatur wird in der Literatur meist in der Größenordnung von 350K angegeben. Vermutlich wurden auf Grund des Aufbaus der Meßapparaturen keine höheren Temperaturen gemessen. Im Vakuum ließ sich das Thermoelement bei wesentlich höheren Temperaturen betreiben, ohne daß irreversible Schäden festgestellt wurden. Bis $\approx 1000\text{K}$ ist die Verwendung problemlos möglich. Bei höheren Temperaturen bilden Nickel- und Goldschenkel eine niedrig schmelzende Legierung. Die Drähte sind noch vor den Schmelzpunkten der einzelnen Materialien, für Chromel 1693K bzw. für Gold(rein) 1337K, vom Probedummy abgeschmolzen. Für langsames Heizen, 1K/s, ist dies bei 1225K geschehen. Der Zerstörung des Thermoelements geht eine langsame Diffusion voraus, welche das Thermoelement verändert und eine neue niedrig schmelzende Legierung bildet. So kann man z.B. bei 1200K innerhalb weniger Minuten eine Abnahme der Thermospannung beobachten. Ob die Veränderung schon bei den benötigten 1050K (plus Sicherheitsreserve) einsetzt, wenn das Thermoelement über einen wesentlich längeren Zeitraum benützt wird, ließ sich nicht völlig ausschließen.

Eine Möglichkeit die Legierung zwischen Nickel und Gold zu verhindern, ist beide Schenkel räumlich zu trennen. Dabei kann man die Drähte wenige zehntel Millimeter von einander befestigen, z.B. durch ein kleines Stück Platinblech halten, welches über die Thermoelementdrähte gelegt ist und an den Rändern, neben den Drähten, festgepunktet wird. Die Drähte selbst werden mit dem Blech zusammen nochmal leicht gepunktet, um den Wärmekontakt zu verbessern. Für die Platinprobe ist der Fehler in der Temperaturmessung dann vernachlässigbar. Wenn sich die beiden Schenkel nicht berühren, ist die Diffusion von Material kein Problem. Allerdings ist es schwierig die Bedingungen einer möglichst kleinen räumlichen Trennung und eines guten Wärmekontakts gleichzeitig zu erfüllen.

Chromel-Cu/Fe(0.15at%): Die Thermospannung bei 2K beträgt $\approx 7\mu\text{V/K}$, vergleichbar mit Au/Fe. Die maximale Einsatztemperatur liegt im Bereich vom 1200K. Der Schmelzpunkt des Kupfer-Eisen-Schenkels lag bei ca. 1330K, was in etwa dem Schmelzpunkt des reinen Kupfers, 1356K, entspricht. Das Thermoelement beginnt sich bei 1200K langsam zu verändern, was natürlich bei höheren Temperaturen immer schneller voranschreitet. Ein ähnliches Verhalten wie Chromel-Au/Fe, die Bildung einer niedrig schmelzenden Legierung, wurde nicht festgestellt.

In der Literatur ([33] und Mitteilung des Distributors Lake Shore) liegt die maximale Temperatur nur bei $\approx 400\text{K}$. Der Grund liegt vielleicht in der Oxidation des Cu/Fe(0.15at%), wenn das Thermoelement nicht im Vakuum benützt wird oder wieder in fehlenden Messungen. Auf Grund der gutmütigeren Eigenschaften wurde dieses Thermoelement für die Temperaturmessung gewählt.

Eine ausreichend hohe Thermospannung bei hohen Temperaturen, 1050K, wird bei Au/Fe(0.07at%) bzw. Cu/Fe(0.15at%) durch den Chromel-Schenkel sicher gestellt. Andere Kombinationen wie z.B. Au/Fe(0.03at%) gegen Silber zeigen einen Abfall der EMK bis auf unter $1\mu\text{V/K}$ bei 300K [32].

Um nicht vorhandene Daten in der Thermoelementtabelle und systematische Fehler auszugleichen, mußte die Temperaturmessung geeicht werden. Dies geschah mittels TPD-Messungen von Multilagen der Gase Wasserstoff, Deuterium und Neon (s. Kap. 2.2.4 auf Seite 38). Für die Temperaturen oberhalb von 14K wurde die Temperaturmessung mit einem Chromel-Alumel Thermoelement geeicht.

2.2.3 Details der Temperaturmessung

Wie schon beim Chromel-Alumel (s. auf Seite 34) erwähnt, sind elektrische Durchführungen sehr fehleranfällig gegen Temperaturschwankungen der Raumtemperatur in Bezug auf parasitäre Thermospannungen. Dies wird noch verstärkt durch ein Material, welches für hohe Thermospannungen ausgelegt ist. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde der Referenzpunkt in das Kammerinnere gelegt. Er befindet sich direkt am unteren Ende des Silberkopfes des Kryostaten. Die Thermoelements Spannung wird von dort paarweise über Edelstahlröhre, Manganin-Drähte und eine Durchführung aus dicken Kupferdrähten nach außen geführt. Von dort gelangt sie über Kupferdrähte¹² zum Vorverstärker.

Der Referenzpunkt besteht aus einem Silberblock, woran die Kontaktierungen des Thermoelements und eine Diode zur Bestimmung der Temperatur des Referenzpunktes befestigt sind. Ein zusätzliches Strahlungsschild, welches direkt am Kühkopf angekoppelt ist, umschließt den Referenzpunkt fast vollständig. Kleine Öffnungen für die Zuleitungen müssen bleiben. Sie sind aber so gestaltet, daß möglichst keine Strahlung direkt auf den Referenzpunkt fallen kann. Reflektionen der Strahlung auf den Referenzpunkt durch die Öffnung für das Thermoelement sind durch Schwärzung mit Graphit reduziert.

Das Thermoelement ist an der Probe festgepunktet und führt, durch das Schild verdeckt, an die Kontaktpunkte. Zur mechanischen Festigkeit ist das Thermoelement noch am Rand des Referenzpunktes festgeklemmt. Die Kontaktierung auf dem Referenzpunkt besteht aus zwei kleinen, nahe beieinander liegenden Silberblöcken, welche, mit einer Saphirplatte elektrisch isoliert, am Referenzpunkt angeschraubt sind. Die Thermoelementdrähte sind zusammen mit 0.05mm dünnen Edelstahlröhren an den Kontakten festgeklemmt. Die Edelstahlröhren werden nochmal thermisch mit der Saphirplatte verbunden, bevor sie vom Referenzpunkt weggeführt. Nach 10cm gehen sie in 0.2mm dicke Manganin-Drähte über, welche zur elektrischen Durchführung führen. Der Kontakt zwischen Edelstahl- und Manganin-Draht wurde durch eine Lötung mit reinem Zinn hergestellt (Smp. 231.9°C). Normales Lötzinn enthält Blei, welches einen zu hohen Dampfdruck hat.

Die Diode ist separat auf dem Silberblock befestigt. Dazu liegt sie unter einem Silberklötzchen und wird über ein federndes Element auf das Silber des Referenzpunktes gedrückt. Die Kontakte der Diode werden von je einem Silberblech auf eine Saphirplatte gepreßt. Die Silberbleche sind mit den Meßleitungen kontaktiert und haben einen direkten thermischen Kontakt zur Saphirplatte. Die Messung der Spannung der Diode erfolgt mittels einer Vierdraht-Methode. Über zwei Drähte wird ein konstanter Strom von $10\mu\text{A}$ durch die Diode geleitet. Die beiden anderen Drähte dienen zur Messung des Spannungsabfalls direkt an der Diode. Die Zuleitungsdrähte, 0.125mm dicke Manganin-Drähte, sind zur thermischen Ankopplung und für die mechanische Stabilität nochmal am Rand an den Referenzpunkt gehalten. Innerhalb des äußeren Strahlungsschildes wurde versucht die vieradrige Keramik, in welcher die Drähte verlaufen, an den Kühkopf anzukoppeln, damit möglichst wenig Energie den Referenzpunkt erreicht. Der Spannungsabfall an der Diode gibt Aufschluß über deren Temperatur. Diese Spannung wird in einem Vorverstärker um den Faktor fünf verstärkt.

Beide verstärkten Spannungen, Thermoelement und Diode, werden im Heizrechner in die Proben temperatur umgesetzt.

¹²Die Stecker für die Durchführung sind nicht aus Kupfer, sondern aus einer CuZn-Legierung und CuSn-Legierung hergestellt und versilbert. Gezielte Herbeiführung eines Temperaturgradienten mit einem Fön zeigte aber keine merklichen Beträge zur Thermospannung.

Dabei gilt

$$T_{Probe} = T_{Referenz} + \Delta T(\text{Probe,Referenz})$$

$$\Delta T(\text{Probe,Referenz}) = T_{Probe} - T_{Referenz}$$

bzw. bildet der Heizrechner die gemessenen Spannungen auf die entsprechenden Tabellen, welche die Eichkurven Temperatur gegen Spannung beinhalten, ab

$$\begin{aligned} T_{Ref} &= g_{Dio}(U_{Diode}) \\ \curvearrowright U_{Ref} &= f_{Therm}^{-1}(T_{Ref}) \\ \curvearrowright T_{Probe} &= f_{Therm}(U_{Ref} + U_{Thermo}) \\ \Rightarrow T_{Probe} &= f_{Therm} \{ f_{Therm}^{-1} [g_{Dio}(U_{Diode})] + U_{Thermo} \} \end{aligned}$$

g_{Dio} : Abbildung der Diodenspannung auf die Temperatur

f_{Therm} : Abbildung der Thermoelementspannung auf die Temperatur

U_{Ref} : virtuelle Thermospannung der Diode für das Chromel-Cu/Fe von 0K bis T_{Ref}

U_{Thermo} : gemessene Thermoelementspannung

Dabei werden die ersten beiden Schritte zu einem zusammengefaßt mit einer neuen Tabelle

$$\begin{aligned} G_{Trafo}(U_{Diode}) &= f_{Therm}^{-1} [g_{Dio}(U_{Diode})] \\ &= U_{Ref} \end{aligned}$$

Dies geschieht zur Entlastung des Heizrechners.

Die Temperaturmessung hat im Testbetrieb problemlos funktioniert. Nach dem Umbau zum Meßbetrieb ist die gemessene Temperatur verschoben gewesen. Die Temperaturmessung hat sich so verhalten, als ob der Referenzpunkt des Thermoelements eine höhere Temperatur hätte als die Diode. Dadurch wird eine zu tiefe Proben temperatur angezeigt. Da die Diodentemperatur eine realistische Größe hatte, lag der Schluß nahe, daß zu den Kontaktstellen des Thermoelements auf dem Referenzpunkt Wärme eingeleitet wird. Dies verschiebt den Referenzpunkt in der Temperatur nach oben. Eine Reduzierung der Wärmeeinleitung ist aber nur teilweise gelungen. Der verbleibende Fehler wurde durch einen Offset bei der Temperatureichung behoben.

Eine mögliche Konsequenz der Wärmeeinleitung ist die beobachtete leichte Drift, 0.3K, der Temperaturmessung über Zeiträume von ca. einer Stunde. Die Temperaturmessung hat sich dabei langsam einem stabilen Wert angenähert. Eine Temperaturänderung wurde auch nach einer Reinigung mittels Heizens auf 900K festgestellt. Nach dem Heizen wurden zu hohe

Temperaturen angezeigt, ca. 0.1K, je nach Erwärmung des Kryostaten. Die Temperaturmessung hat dann innerhalb einer viertel Stunde wieder den Ausgangszustand erreicht. Alle diese Drifts liegen zusammen in einem Bereich von maximal $\pm 0.2\text{K}$. Vernachlässigt man die großen Abweichungen in der Temperaturmessung nach dem Einkühlen des Kühlkopfes, so schwankt die Temperatur ohne Korrekturen weniger als $\pm 0.1\text{K}$.

Diese Abweichungen könnte man vermutlich reduzieren, indem man die Abstände zwischen den Thermoelementschenkeln und der Diode verringert. Dadurch würde die Diode direkter an die Temperatur des eigentlichen Referenzpunktes, den Kontaktstellen des Thermoelements, angekoppelt. Eine Erwärmung der Kontakte, welche von der Diode registriert wird, hätte somit weniger Einfluß auf die gemessene Temperatur. Ein weiterer Grund könnte ein schlechter Wärmekontakt sein, z.B. der elektrisch isolierenden Saphirplatte oder bei der Ankoppelung der Edelstahldrähte für die Kontaktierung des Thermoelements.

2.2.4 Eichung der Temperaturmessung

Auf Grund der Fehlmessung der Temperatur (s. auf der vorherigen Seite) und dem Fehlen von Daten über das Chromel-Cu/Fe(0.15at%) Thermoelement (es lagen nur Daten in einem Temperaturbereich von 4K–325K vor) war es nötig die Temperaturmessung zu eichen.

Der erste Schritt war die Eichung in einem Temperaturbereich von 14K bis 1250K. Dazu dienten die Referenzthermoelemente Chromel-Alumel, Typ K, und W/Re5%-W/Re26%, Typ C.

Ein Probedummy wurde mit den drei genannten Thermoelementen versehen und langsam geheizt. Der Heizrechner zeichnete dabei die Thermospannung des Chromel-Cu/Fe(0.15at%)-Thermoelements zwischen der Probe und dem Referenzpunkt mit der Diode und die Spannung der Diode auf. Zudem wurde jeweils ein Referenzthermoelement zur Temperaturmessung benützt und dessen Werte ebenfalls aufgezeichnet¹³. Zum Heizen muß man die Probe vom Kühlkopf abkoppeln, damit man die nötige Heizleistung erreicht und keine großen Temperaturgradienten über die Probe erzeugt. Für die Eichung wurde der Temperaturbereich in verschiedene Abschnitte unterteilt:

- von 14 – 40K mit Heliumkühlung
- von 30 – 300K mit sich aufwärmender Heliumkühlung
- von 80 – 1250K mit flüssigem Stickstoff; dabei wurden ca. 30cm Flüssigkeitssäule ins Rohr zum Kühlkopf eingefüllt

Im letzten Fall war die Diodentemperatur auch über mehrere Meßreihen hinweg fast¹⁴ stabil, da der Kühlkopf durch den im Rohr stehenden flüssigen Stickstoff immer gleich gekühlt wird. Die Diodentemperatur ist um maximal 2.5K während des Heizens auf 1250K gedriftet. Die Temperaturen oberhalb von 1150K wurde am Ende der Meßreihen aufgenommen.

Im Folgenden wurde der Temperaturbereich von 4 – 14K erst einmal mit den Daten aus der Literatur ergänzt. Die EMK für noch tiefere Temperaturen sind zu dem Punkt

$$U_{Thermo}(0\text{K}) = 0\mu\text{V/K}$$

¹³Der Heizrechner kann maximal drei Spannungen simultan aufnehmen.

¹⁴Für eine Heizrate von 6K/s änderte sich die Temperatur des Referenzpunktes um $\approx 1.5\text{K}$ (für 0.6K/s um $\approx 2.5\text{K}$) während der Messung.

extrapoliert worden. Damit ergibt sich eine Thermoemlementkennlinie, die man weiter bearbeiten kann.

Der zweite Schritt war die Eichung des Chromel-Cu/Fe(0.15at%) Thermoemlements mittels TPD-Messungen an Multilagenn von schwach gebundenen Adsorbaten. Dabei wird die Thermodesorption eines Adsorbats mit einer konstanten Heizrate aufgezeichnet. Die Temperaturmessung erfolgt mit dem zu eichenden Meßaufbau, in diesem Fall der Diode und dem Chromel-Cu/Fe(0.15at%) Thermoemlement. Die Temperaturachse der TPD-Messung wird dann so verändert, daß die Anstiegsflanke der gemessenen Multilagendesorption mit der theoretischen Anstiegsflanke in Arrhenius-Darstellung übereinstimmt. Diese Veränderung der Temperaturachse erfolgt dadurch, daß jeder Punkt der Rate $r(T)$ des gemessenen Spektrums horizontal auf die theoretische Temperatur, die man aus Literaturdaten erhält, verschoben wird. Es entsteht dadurch eine abbildende Funktion $T_{neu} = f(T_{alt})$, mit deren Hilfe man die neue Temperatureichung ermitteln kann.

Um diese theoretische Anstiegsflanke zu erhalten, müssen die Parameter k_m und E_0 in der Polanyi-Wigner-Gleichung (Gl.2.1) bekannt sein.

$$r(\Theta, T) = \frac{d\Theta}{dt} = k_m \Theta^m e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.1)$$

r : Desorptionsrate in $\frac{ML}{s}$

Θ : Bedeckung in ML

k_m : Vorfaktor

m : Ordnung

E_0 : Desorptionsenergie

Über die Desorption aus den Multilagenn weiß man, daß für sie die Ordnung $m = 0$ gilt. Zudem ist die Desorptionsenergie unabhängig von dem Substrat und der Dicke der Schicht, solange sie dicker als 5ML ist. Somit reduziert sich die Gl.2.1 auf

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{des} = r(T) = k_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.2)$$

Um die Lage der Anstiegsflanke zu bestimmen, werden nun noch die Werte für k_0 und E_0 benötigt. Diese kann man zum Teil aus bereits existierenden TPD-Messungen entnehmen.

Eine zweite Möglichkeit k_0 und E_0 zu erhalten, sind Dampfdruckmessungen der Adsorbate. Diese Messungen finden, im Gegensatz zu den TPD-Messungen, im Gleichgewichtszustand zwischen der gasförmigen und festen Phase statt. Die folgende Rechnung zeigt, daß man aus deren Parametern die gesuchten Werte extrahieren kann:

Die Desorptionsrate $r(T)$ aus Gl.2.2 muß man im Gleichgewicht mit der Adsorptionsrate gleichsetzen.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn}{dt}\right)_{ad} &= -\left(\frac{dn}{dt}\right)_{des} \\ s \underbrace{\frac{\bar{p}}{\sqrt{2\pi mkT}}}_{\text{Flächenstoßrate}} &= n_{ML} r(T) \end{aligned} \quad (2.3)$$

n : Teilchenzahl

s : Haftfaktor

\bar{p} : Gleichgewichtsdruck

m : Masse

n_{ML} : Flächendichte der 1-ten ML

Der Haftfaktor kann für die Adsorption auf Multilagen in guter Näherung als eins ($s = 1$) angenommen werden. Man erhält aus Gl.2.3 für den Gleichgewichtsdruck \bar{p} :

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \sqrt{2\pi mkT} \frac{n_{ML}}{s} r(T) \\ \Leftrightarrow \bar{p} &= \underbrace{\sqrt{2\pi mkT} \frac{n_{ML}}{s}}_{\frac{1}{\alpha}} k_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \bar{p} = \frac{k_0}{\alpha} e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.4a)$$

$$\Leftrightarrow r(T) = \alpha \bar{p} \quad (2.4b)$$

Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung kann der sich im Gleichgewicht einstellende Druck beschrieben werden als:

$$\bar{p} = p_0 e^{-\frac{L}{kT}} \quad (2.5)$$

L : Sublimationsenergie

Aus den Gleichungen 2.4a und 2.5 folgt dann der Zusammenhang zwischen den Parametern der Polanyi-Wigner-Gl. und der Clausius-Clapeyron-Gl.:

$$\begin{aligned} \frac{k_0}{\alpha} e^{-\frac{E_0}{kT}} &= p_0 e^{-\frac{L}{kT}} \\ \Leftrightarrow \ln \frac{k_0}{\alpha} - \frac{E_0}{kT} &= \ln p_0 - \frac{L}{kT} \\ \Rightarrow E_0 &= L \end{aligned} \quad (2.6a)$$

$$\text{und} \quad k_0 = p_0 \alpha \quad (2.6b)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \alpha &= \frac{s}{\sqrt{2\pi mkT} n_{ML}} \\ \text{bzw.} \quad \alpha &\stackrel{(s=1)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT} n_{ML}} \end{aligned}$$

Somit ist es möglich aus Dampfdruckmessungen, die die Parameter p_0 und L der Clausius-Clapeyron-Gleichung liefern, die Bindungsenergie E_0 und den Vorfaktor k_0 zu extrahieren [21, 36].

Die zur Eichung verwendeten Gase, Wasserstoff, Deuterium und Neon, decken verschiedene Bereiche zwischen ca. 3.2K und 8.3K ab. Die Temperaturbereiche der verwendbaren Anstiegsflanken liegen nach der Eichung bei:

Gasart	Temperaturbereich
Wasserstoff	3.2K bis 4.2K
Deuterium	4.3K bis 5.7K
Neon	6.2K bis 8.3K

Damit ist der Temperaturbereich zwischen 3.2K und 8.3K fast lückenlos abgedeckt (s. Abb. 2.17 auf der nächsten Seite), zumal Sprünge in der Funktion der elektromotorischen Kraft nicht zu erwarten sind. Man kann also in den Bereichen zwischen den Gasarten, wo keine Meßwerte existieren, interpolieren. In Abb. 2.18 auf Seite 43 ist die Überlappung der Temperaturbereiche des ^4He -TPD und eines H_2 -TPD dargestellt. Man sieht, daß ein breiter Bereich des Helium-TPD durch die Eichung mittels des H_2 bereits abgedeckt ist.

Temperaturen unterhalb von 3.2K, der Kompressionsbereich, müssen extrapoliert werden, da kein Gas in diesem Bereich für die Eichung zur Verfügung stand. H_2 ist nach Helium das Gas mit der kleinsten Desorptionstemperatur. Zur Extrapolation der EMK nach Null Kelvin wurde zum einen angenommen, daß bei 0K die EMK $0\frac{\text{V}}{\text{K}}$ beträgt. Zum anderen wurde der Funktionsverlauf von anderen Thermoelementen, z.B. Chromel-Alumel und W/Re5%-W/Re26%, skaliert und auf den gesuchten Temperaturbereich des Chromel-Cu/Fe-Thermoelements abgebildet.

Da für die Temperaturmessung sowohl das Thermoelement als auch die Diode benötigt werden, wäre es prinzipiell möglich die Eichung über die Kennlinie der Diode oder des Chromel-Cu/Fe-Thermoelements zu bewerkstelligen.

Die neue Eichung wurde dann wie folgt auf die Sensoren "verteilt" :

- Die Temperatur der **Diode** wurde mit Dampfdruckmessungen des Heliums (vgl. Kap. 2.2.1.1 auf Seite 32) im Inneren des Silberkopfes verglichen und an die Literaturwerte angepaßt [17]. Diese neue Kennlinie der Silizium-Diode wurde dann nicht mehr

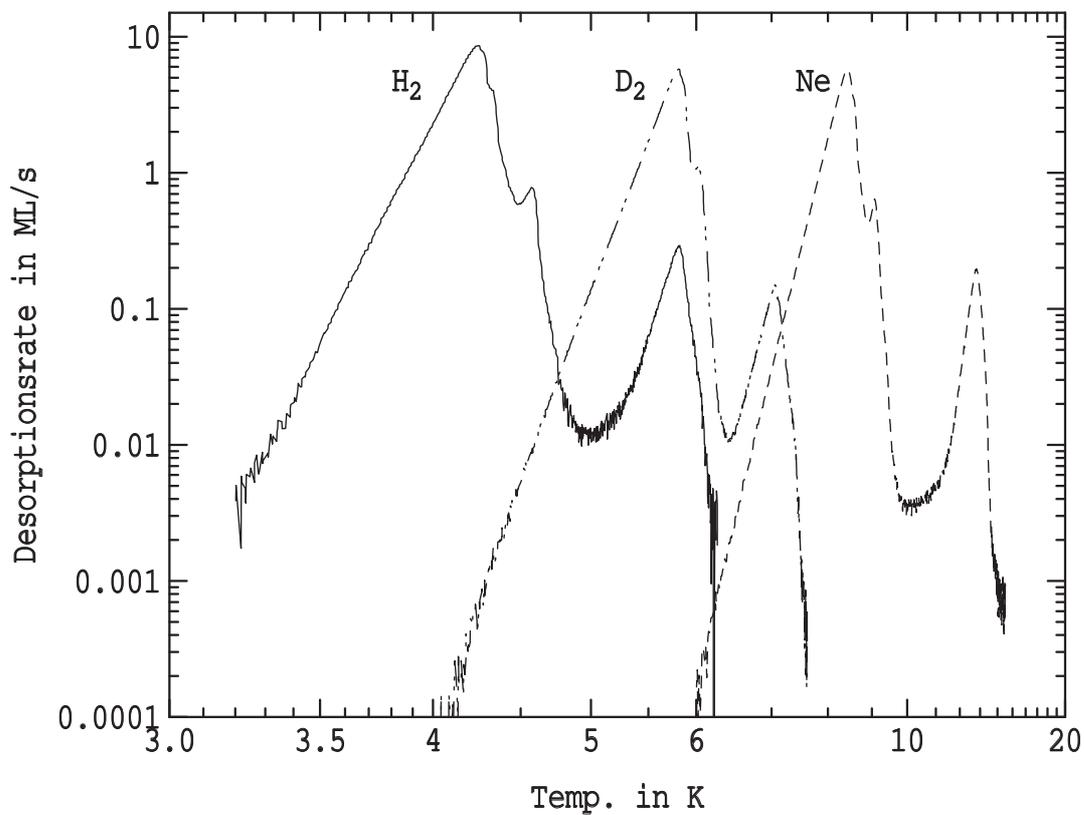
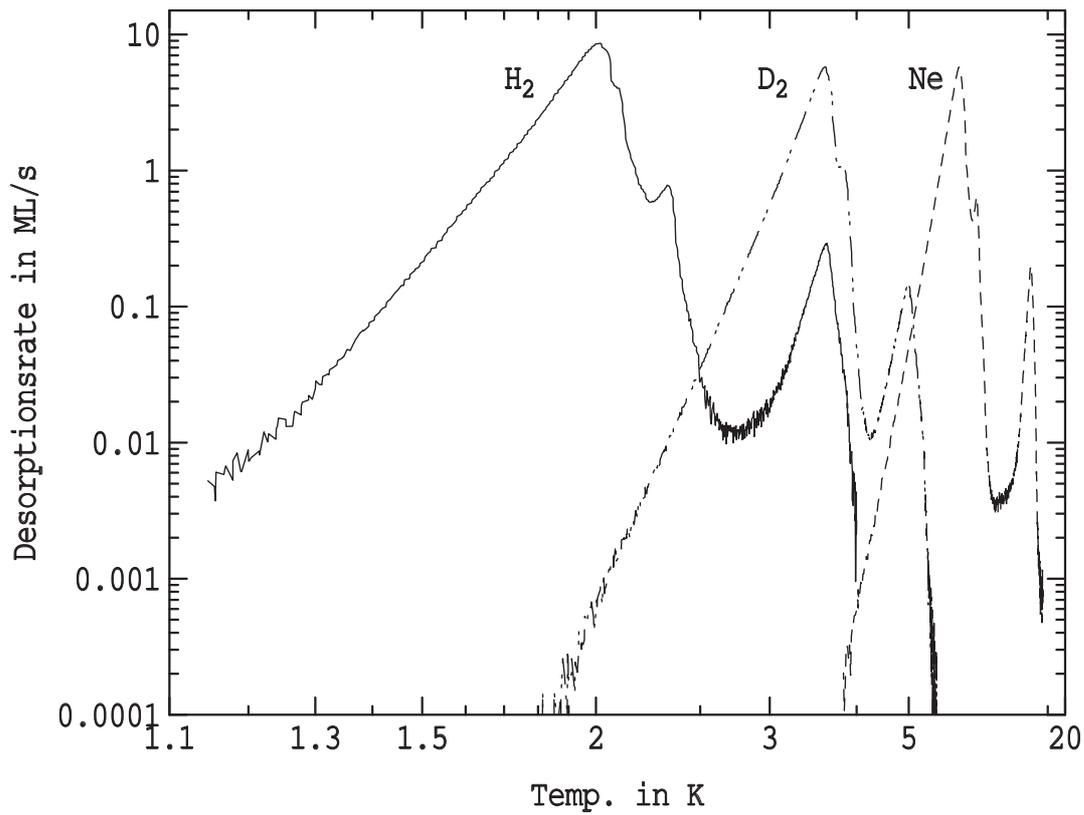


ABB. 2.17: **Eichspektren vor und nach der Temperatureichung mittels Dampfdruckmessungen**

Die oberen Spektren von H₂, D₂ und Ne sind mit der ersten, provisorischen Eichung aufgenommen worden. In der unteren Abb. sind die Temperaturachsen der obigen Spektren transformiert worden. Sie wurden auf die Soll-Geraden der Dampfdruckmessungen abgebildet. Die Startbedeckungen Θ liegen in der Größenordnung von 22ML. Man kann in den TPD-Spektren die erste, zweite und ansatzweise die dritte Monolage erkennen. Alle weiteren Monolagen werden nicht aufgelöst.

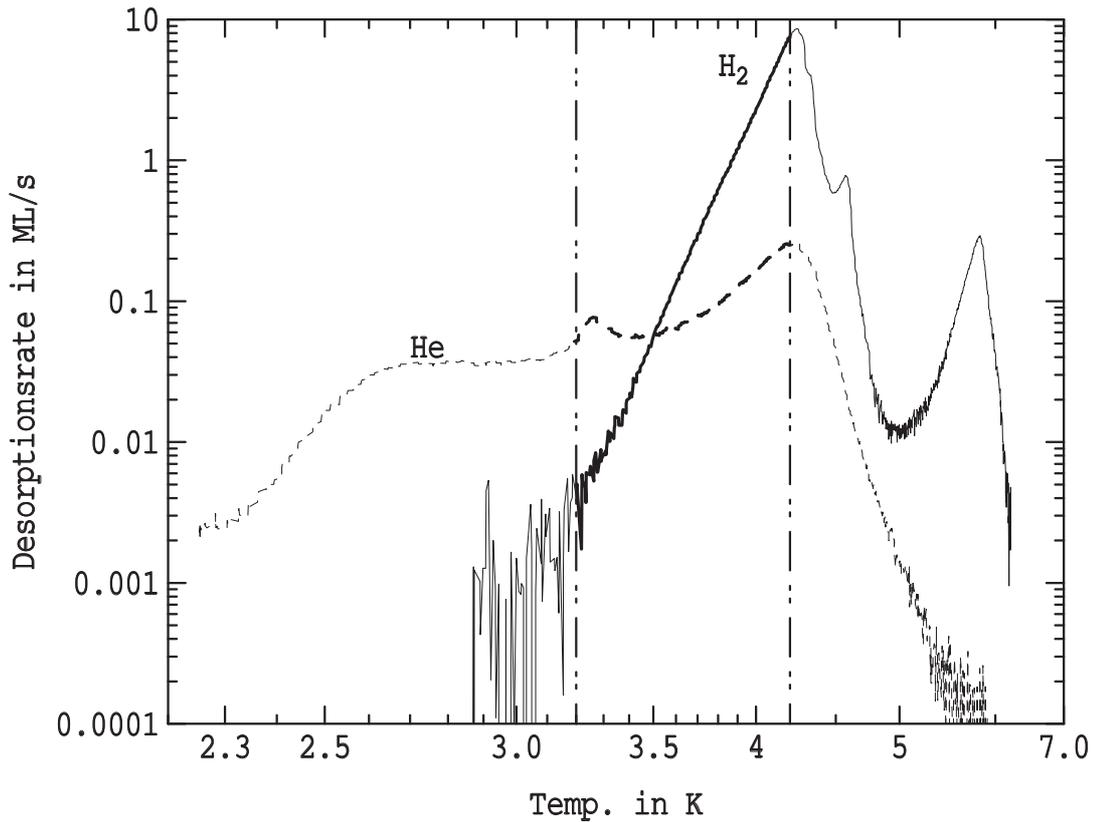


ABB. 2.18: Vergleich der Temperaturbereich von ^4He und H_2

Die Abb. zeigt den Überlapp der zur Temperatureichung benutzbaren Anstiegsflanke des H_2 -TPD und eines ^4He -TPD mit einer Heizrate von $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$. Nur der Kompressionsbereich liegt außerhalb der Eichung mittels des Dampfdrucks.

verändert. Die Verschiebung der ursprünglichen Kennlinie beträgt bei 2K ca. 0.5K zu einer höheren Temperaturen hin und nimmt mit steigender Temperatur ab.

- Die eigentliche Eichung der Probertemperatur wurde mit der **Thermoelementtabelle** des Chromel-Cu/Fe(0.15at%) durchgeführt. Mit ihr wurden die gemessenen Desorptionsspektren der Multilagenauf die theoretischen Anstiegsflanken aus den Dampfdruckmessungen geschoben.

Diese Verteilung der Eichung auf die Sensoren hat den Vorteil, daß beide Sensoren eine sinnvolle Temperatur anzeigen. Man kann sowohl die Temperatur der Heliumbades kontrollieren, was zur Regelung der Drosseln nötig ist, als auch die Probertemperatur bestimmen.

2.2.4.1 Dampfdrücke

Die Daten der Dampfdrücke aus der Literatur sind für die benutzten Gase nicht eindeutig (Lit.-Quellen für H_2/D_2 [37–51] bzw. Ne [1, 21, 39–41, 51–54]). Zum einen variieren die Angaben für die Sublimationsenergie L und die Konstante p_0 bzw. die Bindungsenergie E_0 und den Vorfaktor k_0 . Zum anderen sind ein Teil der Messungen minimal bis 7K gemacht worden. Man muß also, möchte man die Werte für ca. 4K haben, die Messungen extrapolieren. In der nachfolgenden Tabelle werden einige Wertepaare exemplarisch aufgeführt. Sie sollen nur veranschaulichen, wie stark die Wertepaare streuen.

Wertebereiche								
H ₂			D ₂			Ne		
E_0	$\log k_0$		E_0	$\log k_0$		E_0	$\log k_0$	
theo. 10.9			theo. 11.1			theo. 11.3		
102K	11.5	[40]	149K	12.0	lin. Interpol zw. [38, 43]	227K	12.0	[21]
104K	11.5	[37]	169K	12.2	[46]	250K	13.1	[36]
111K	12.0	[36]	169K	12.9	[49]			
122K	12.7	bei 13K						

Im Prinzip wird bei H₂ und D₂ noch zwischen Ortho- und Para-Wasserstoff bzw. Deuterium unterschieden. Die Unterschiede liegen aber nur in der Größenordnung von 1%, was in Anbetracht der großen Streuung der Werte vernachlässigbar ist. Desweiteren sind die Konversionsraten zwischen diesen beiden Zuständen so langsam, daß man faktisch auch noch nach einigen Minuten das gleiche Gemisch aus beiden Zuständen mißt, welches adsorbiert wurde.

Die folgenden Werte wurden zur Eichung benützt. Mit ihnen ist die Eichung mit den verschiedenen Gasarten untereinander konsistent, d.h. es treten keine Sprünge in der Thermoelementtabelle auf und die Abbildung der Temperatur ist eineindeutig.

Gasart	Eingangswerte	
	E_0	$\log k_0$
H ₂	104K	11.5
D ₂	149K	12.0
Ne	226K	12.3

Die Eichung zeigt aber immer noch, daß die resultierende EMK-Funktion nicht ganz glatt ist, sondern an den Stoßkanten der Eichungen mit den einzelnen Gase und zu $T = 0$ hin sich stark ändert. Die Wertepaare der Gase wurden darauf hin von Hand leicht abgeändert und die Kurve für $T \rightarrow 0$ geglättet. Die Schar der Eichspektren liefert im Mittel nach der Eichung die folgenden Parameter für die Thermodesorption:

Gasart	resultierende Werte	
	E_0	$\log k_0$
H ₂	109.5K	12.1
D ₂	146.0K	11.8
Ne	228.8K	12.5

2.2.4.2 Fehler der Temperaturmessung

Zur Eichung wurden mehrere Spektren, an verschiedenen Tagen, mit dem gleichen Adsorbat aufgenommen. Zudem wurde noch die Heizrate variiert, um eventuelle Abhängigkeiten von dieser herauszufinden. Eine Abhängigkeit der Temperaturmessung ist danach schwach, aber nicht signifikant, vorhanden. Trägt man die zur Eichung benützten Spektren in der neuen Temperatureichung auf, so liegen sie innerhalb eines Intervalls von $\pm 0.1\text{K}$ um den Sollwert aus den Dampfdruckmessungen, was auch näherungsweise der Mittelwert der Eichspektren

ist. Die Standardabweichung s der Temperatureichung bezüglich den H_2 -Eichspektren beträgt $s \lesssim 60\text{mK}$ (für D_2 : $s \lesssim 34\text{mK}$ und Ne : $s \lesssim 58\text{mK}$).

Zusätzlich zu dem obigen Meßfehler kommt noch der Temperaturfehler der verwendeten Dampfdruckmessungen aus der Literatur. Für z.B. H_2 ist die Variationsbreite der simulierten TPD-Spektren mehr als $\pm 0.15\text{K}$, wenn man die Literaturwerte einsetzt. Da man aus den Veröffentlichungen oft nur schwer auf die Präzision der Meßwerte schließen kann, bleibt die absolute Temperatureichung unsicher. Dieser Fehler wird wahrscheinlich durch die Betrachtung der verschiedenen Gase und deren Relation zueinander mittels der elektromotorischen Kraft reduziert, da man große Abweichungen (Steigungsänderungen der EMK) im Vergleich zu den restlichen Literaturwerten der anderen Gase ausschließen kann.

Eine weitere Konsequenz der Eichung ist, daß durch die Wahl der Wertepaare k_0 und E_0 für die Gase der Eichung auch die Ergebnisse der TPD-Messungen des Heliums beeinflusst werden. Dies gilt nicht nur für den Fall einer Temperaturverschiebung des Spektrums der H_2 -Multilagen. Es ist auch möglich, daß das H_2 -Spektrum sich ungefähr bei der richtigen Temperatur befindet, aber die Werte von k_0 und E_0 von den realen Werten abweichen (Kompensationseffekt). Die gleiche Verzerrung der Temperaturachse wäre auch in den Wertepaaren für Helium sichtbar, da die Anstiegsflanken der beiden Gase im selben Temperaturbereich liegen (s. Abb.2.18), d.h. es gilt für verschiedene Temperatureichungen:

$$\frac{E(\text{He})}{E(\text{H}_2)} \approx \text{const.}$$

bzw.

$$\frac{k_0(\text{He})}{k_0(\text{H}_2)} \approx \text{const.}$$

Zu große Werte bei k_0 und E_0 beim H_2 (der theoretische Wert für $\log(k_0) = \log \frac{kT}{h}$ liegt bei 10.9) würden ebenfalls zu große Wertepaare bei der Auswertung der Helium-Spektren liefern.

Ein Fehler in der Wahl der Wertepaare E_0 und k_0 , speziell bei H_2 , bedingt einen systematischen Fehler bei der Auswertung der Helium-TPD-Spektren.

2.3 Reinigung der Probe

Um eine saubere, definierte Pt(111)-Oberfläche zu erhalten, muß die Probe gereinigt werden. Dabei ist zu unterscheiden,

1. ob die Probe zum ersten Mal gereinigt wird, bzw. die Kammer vorher belüftet war,
2. ob die Probe am Anfang eines Meßtages gereinigt wird, oder
3. ob die Reinigung zwischen den Messungen erfolgt.

Jeder der obigen Punkte erfordert eine unterschiedlich starke Reinigung. Im Nachfolgenden werden die benützten Reinigungsprozeduren beschrieben.

zu 1 : Wenn die Pt(111)-Probe der Atmosphäre ausgesetzt war, ist sie stark mit Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffen, Wasser, ... verunreinigt. Darum muß man die Oberfläche nach dem Ausheizen zuerst grob reinigen. Dies geschieht, indem die Oberfläche bei

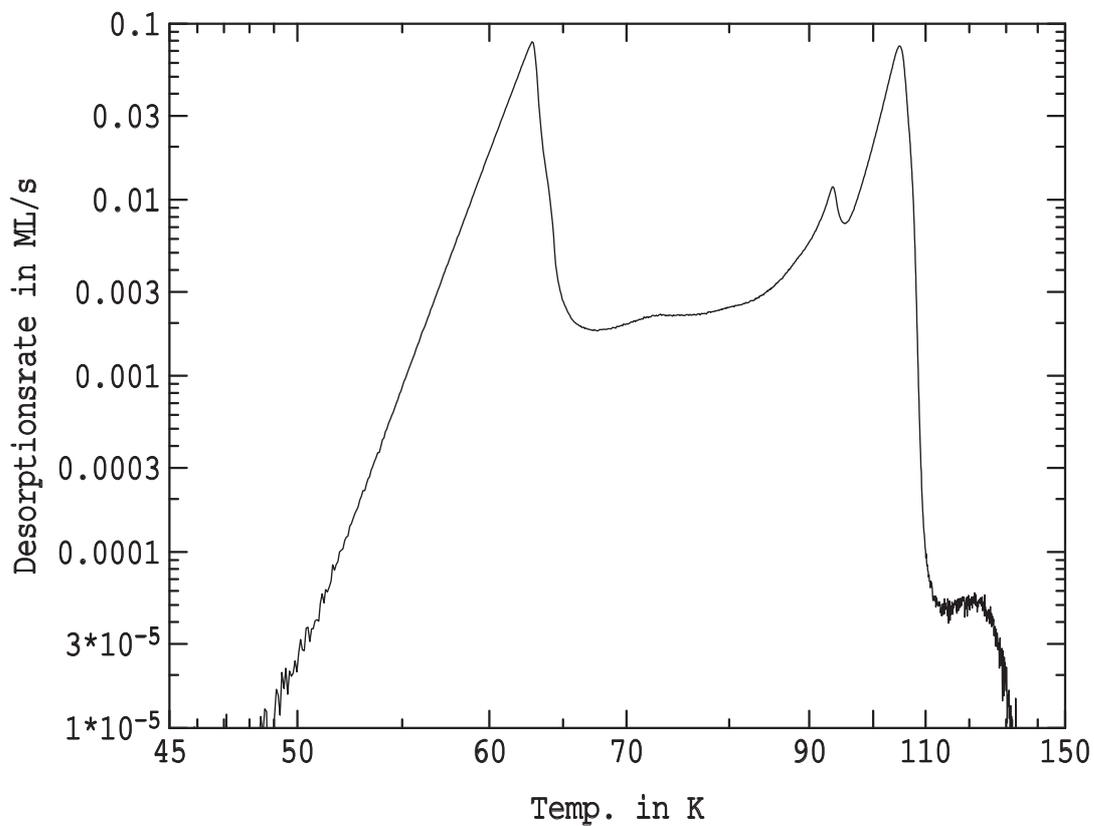
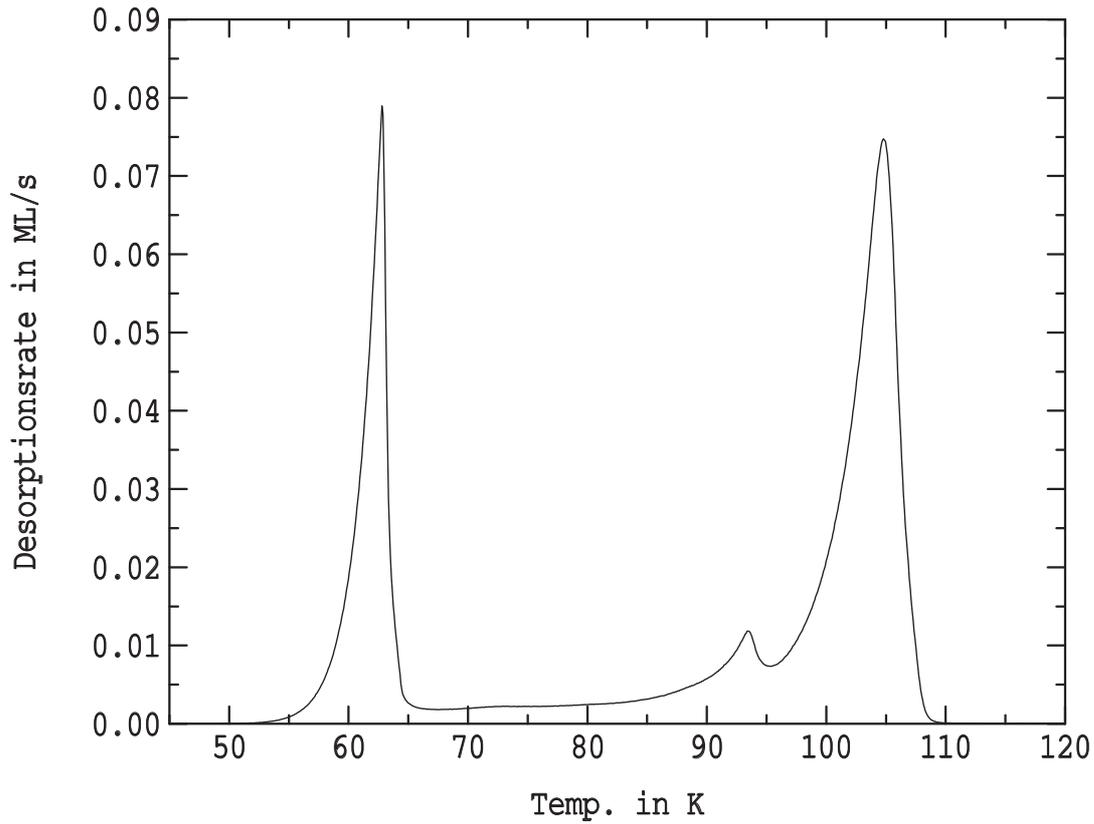


ABB. 2.19: **Xenon-TPD mit einer Heizrate von $0.5 \frac{K}{s}$**
 Das gezeigte Spektrum hat eine Bedeckung von 1.4ML. Es sind deutlich der Kompressionsbereich mit Phasenübergang und der Anteil der Störstellen am Ende des Spektrums zu sehen. Der Anteil an Störstellen eignet sich gut um den Zustand der Probenoberfläche zu beurteilen. Hier liegt der Anteil der an Störstellen gebunden Xenonatomen bei $\approx 2\%$ pro Monolage. Dies ist in der gleichen Größenordnung wie es bei den Proben in [1, Frieß] gefunden wurde.

Raumtemperatur mit Argon gesputtert wird. Die Argonionen wurden mit einer Energie von 700eV und einem Strom von $\approx 4\mu\text{A}$ auf die Probe geschossen. Der Fortschritt der Reinigung wurde mit LEED-Aufnahmen überwacht. Wenn der Schmutz so weit entfernt ist, daß ein LEED-Bild der Pt(111)-Oberfläche deutlich zu sehen ist¹⁵, wird die Sputterprozedur verändert. Die Reinigung folgt nun dem Schema, welches unter dem folgenden Punkt (zu 2) beschrieben ist.

zu 2 : Steht die Probe eine Zeit lang in der UHV-Kammer, so verschmutzt sie langsam. Insbesondere reichern sich die Verunreinigungen des Platin-Bulk auf der Oberfläche an, wenn die Probe stark geheizt wird (z.B. beim Tempern oder einem Temperatur-Flash zum Reinigen). Deshalb ist eine Reinigung vor dem Meßbetrieb notwendig.

Durch wiederholte Reinigung der Oberfläche verarmen die darunter liegenden Schichten in Bezug auf Verunreinigungen, so daß immer weniger Kohlenstoff und andere Verunreinigungen zur Oberfläche diffundieren. Während der ersten Reinigung wurde bis zu 5min pro Zyklus gesputtert. Dies wurde, je sauberer die Probe wurde, bis auf 30s verkürzt bzw. nicht mehr jeden Meßtag durchgeführt. Vom Zustand der Probe hängt es nun ab, ob ein Sputtern notwendig ist.

Nach [55, 56, Michely] ist es probenschonender bei 800K Probentemperatur zu sputtern, weil dann der Abtrag der Platinoberfläche durch das Sputtern lagenweise geschieht und somit die Oberfläche glatter bleibt. Damit ist die Ausheilung der Oberfläche durch Tempern einfacher. Ein Sputterzyklus sah dann wie folgt aus:

- Heizen auf 800K und 30s bis 300s Sputtern (700eV und $4\mu\text{A}$)
- Heizen auf 1050K und 240s Tempern
- langsam ($1\frac{\text{K}}{\text{s}}$) auf 600K abkühlen

Dies wurde je nach Bedarf ein oder mehrmals durchgeführt. Um das Thermoelement nicht unnötig zu belasten, wurde die Temperatur während des Temporns auf 1050K beschränkt.

In einem weiteren Schritt wird der restliche Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt. Dies geschieht mittels Zugabe von Sauerstoff. Der Kohlenstoff reagiert bei höheren Temperaturen mit dem Sauerstoff zu Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid und desorbiert dann von der Oberfläche. Dieser letzte Schritt der Reinigung muß sooft wiederholt werden, bis die Probe von Kohlenstoff gereinigt ist. Der Sauerstoff wurde auf zwei verschiedene Arten angeboten:

- a) O_2 wird bei $T < 90\text{K}$ auf dem Pt(111) adsorbiert. Danach wird die Probe auf 1000K geheizt, wobei ein Teil des Kohlenstoffs als CO_2 desorbiert. Der restliche Sauerstoff ist ebenfalls bis zum Erreichen der 1000K desorbiert.
- b) Der Temperaturbereich zwischen 600K und 750K wird langsam ($0.5\frac{\text{K}}{\text{s}}$) durchfahren. Dabei wird ein O_2 -Partialdruck von ca. 10^{-8}mbar in der Kammer eingestellt. Auch beim Abkühlen von 1000K bis auf unter 500K wird die Sauerstoffatmosphäre angeboten.

Im ersten Fall kann man aus der Desorption des CO_2 , welche mit dem QMS aufgezeichnet wird, auf die Sauberkeit der Probe schließen. Dabei dient die Desorptionsrate

¹⁵In diesem Fall betrug die gesamte Sputterzeit 30min.

zwischen ca. 500K und 800K als Indikator. Je geringer sie ist, desto weniger Kohlenstoff ist auf der Probe verblieben. Vor allen Dingen der Bereich zwischen 600K und 750K ist für die letzten Zyklen signifikant.

Allerdings ist die alleinige Adsorption von O_2 bei $T < 90K$ zur Reinigung nicht ausreichend gewesen bzw. mußte sie zu oft wiederholt werden, um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erzielen. Die Dosierung von O_2 bei hohen Temperaturen hat sich als wesentlich effektiver herausgestellt. Auch hier kann man die QMS-Messung zum Nachweis des CO_2 mitlaufen lassen, um einen Eindruck von dem Zustand der Probe zu bekommen. Als Test, zur Überprüfung der Reinigung, wurde aber immer die Methode a) durchgeführt, weil sie zuverlässiger ist. Nach der letzten Reinigung mit Sauerstoff und einem Heizen der Probe auf 1000K ist die Probe zum Messen bereit.

zu 3 : Zwischen den Messungen muß die Probe immer wieder von unerwünschten Adsorbaten gereinigt werden, da bei Temperaturen unterhalb von 15K fast alles auf der Probe adsorbiert. Um die Oberfläche wieder zu reinigen, d.h. den Schmutz zu desorbieren, wird sie auf 900K geheizt (Temperatur-Flash). Da man zum Abkoppeln der Probe den Kühlkopf erwärmen muß, dauert es ca. 12min bis die Probe gereinigt und wieder auf 2.3K abgekühlt ist.

Um die Sauberkeit der Meßoberfläche zu prüfen, steht im Prinzip eine weitere Methode zu Verfügung: die Adsorption von Xenon-Multilagen. Hier kann man an der Form und Größe des Kompressionspeaks erkennen, ob die Probe sauber ist (s. Abb. 2.19 auf Seite 46). Dieser Peak reagiert sehr empfindlich auf Verunreinigungen auf der Oberfläche [21]. Leider ist nach einer solchen Messung der Kryostat mit Xenon kontaminiert. D.h. es ist an allen Stellen, die kälter als $\approx 45K$ sind, Xenon adsorbiert worden. Im Meßbetrieb ändert sich aber die Temperatur des Kryostaten immer wieder. Besonders die Temperatur des Edelstahlrohres, durch das der Kühlkopf gepumpt wird, ändert sich je nach Verbrauch an l^4He des Kryostaten. Dadurch desorbiert das Xenon und verschmutzt die kalte Probe. Daher wurde der Kompressionspeak des Xenons nur anfangs zur Überprüfung des oben genannten Kriteriums, Desorption von CO_2 , benützt.

2.4 Auswertung

Die Auswertung der gemessenen TPD-Spektren teilt sich in drei Schritte auf:

1. Bestimmung des Untergrundes der TPD-Spektren und Normierung der Desorptionsrate
2. Aufspaltung der Helium-TPD-Spektren in Thermodesorption und Photodesorption
3. Auswertung des Thermodesorptionsanteils nach E_0 und k_0

Diese Schritte sollen in den folgenden Kapiteln näher beschrieben werden.

2.4.1 Die Untergrundbehandlung

Der Untergrund setzt sich zusammen aus einem konstanten Offset des QMS und einer Desorption von Helium, welche von kalten Flächen des Kryostaten kommt. Er ist am Anfang des

TPD unabhängig von der Temperatur und weist dann einen Verlauf auf, der grob einer Thermodesorption entspricht. Allerdings entspricht die gemessene Probentemperatur nicht direkt der Temperatur, die für die Desorption des Untergrundes verantwortlich ist. Die kalten Flächen des Kryostaten eilen der Probentemperatur hinterher. Dieser "Desorptionspeak" reicht noch in das gesuchte TPD-Spektrum herein.

Zusätzlich zu den beiden oberen Anteilen des Untergrundes gibt es noch einen weiteren Beitrag zum Untergrund. Die Desorption von der Probe verursacht einen Druckanstieg in der Meßkammer. Dieser Druckanstieg wird im Prinzip als Hintergrunddruck im QMS-Signal sichtbar und ist abhängig von der Desorption und der Pumpleistung der Meßkammer. Gegenüber der Desorption von den kalten Flächen des Kryostaten ist dieser Anteil so klein, daß er nicht separat betrachtet werden konnte. Dies liegt an der großen Pumpleistung in der Kammer (1500l/s). Das desorbierte Gas von der Probe kann schnell abgepumpt werden. Der Anteil vom Kryostaten selbst kann nicht so gut abgepumpt werden, da sich die Gasteilchen im Silberschild auf Grund des kleinen Leitwertes zur Meßkammer hin akkumulieren. Ein Teil des akkumulierten Gases entweicht durch die QMS-Kappe, was eine große Nachweiswahrscheinlichkeit zu Folge hat.

In den Abbildungen 2.20 auf der nächsten Seite und 2.21 sind TPD-Spektren in ihrem Rohzustand dargestellt; sie wurden nur normiert. Sie zeigen die Extrema für den Untergrund. Abb.2.20 ist entstanden durch Adsorption von ^4He aus dem Hintergrunddruck und Desorption mit einer Heizrate von $0.03\frac{\text{K}}{\text{s}}$ mit 290K warmer QMS-Kappe. Hier ist der Untergrund relativ zum Meßsignal am größten. Die zweite Abbildung, 2.21, zeigt die Situation mit dem kleinsten Untergrund. Hier wurde durch die 90K kalte QMS-Kappe, welche sich direkt vor der Probe in Meßposition befand, dosiert. Dadurch daß die Nase der QMS-Kappe die größte Öffnung in den Strahlungsschild hinein verschließt und man auf Grund des höheren Haftfaktors für die 90K kalten Heliumatome weniger dosieren muß, nimmt die Adsorption auf dem Kryostaten und damit der Untergrund deutlich ab.

Um den Untergrund genauer zu bestimmen, wurde zuerst der Abstand der QMS-Kappe von der Meßoberfläche stark variiert. Dabei stellt sich heraus, daß der Desorptionspeak zwischen 3.5K und 4.5K in Abb.2.20 sich in der Größe sehr viel weniger verändert als der Peak zwischen 4.5K und $< 7\text{K}$. Die Desorption von der Starttemperatur weg bis $\approx 3.5\text{K}$ ändert sich ebenfalls nicht so stark mit der Abstands Variation wie der letzte Peak. Der letzte Peak bei 6K ist am kleinsten, wenn der Spalt zwischen der QMS-Nase und der Pt-Oberfläche minimal ist. Die Desorption bis 4.5K ist dagegen hier am größten. Dies läßt darauf schließen, daß der Untergrund eine Form hat, wie in den Abb.2.20 und 2.21 gezeigt (dicker, gestrichelter Graph).

Zur genaueren Bestimmung des Verlaufs des Untergrundes kann man den Untergrund aus zwei Spektren mit **gleicher** Bedeckung aber unterschiedlichen Abständen der QMS-Kappe zur Meßoberfläche "errechnen". Die normale Spaltdicke beträgt $\approx 0.13\text{mm}$. Der zweite benötigte Abstand wurde um 0.19mm auf 0.32mm erhöht. Die Idee dabei ist, daß das gesuchte Meßsignal näherungsweise für jeden Meßpunkt gleich skaliert, wenn man die Nachweiswahrscheinlichkeit ändert. Hier wird die Nachweiswahrscheinlichkeit durch Änderung des Spalts zwischen QMS-Kappe und der Platinoberfläche geändert. Vergrößert man den Spalt, so kann etwas mehr von der Probe desorbiertes Helium abgepumpt werden, ohne am Ionisationsvolumen des QMS vorbei zu müssen. Das Helium wird durch den Spalt über das Silberschild von der Pumpe in der Meßkammer abgepumpt. Im Vergleich zu der großen Öffnung der QMS-Kappe hinter dem Ionisationsvolumen ist die Variation des Spalts nur eine kleine Störung des vorhandenen Zustandes. Ähnliches gilt für den Untergrund, nur daß hier bei Vergröße-

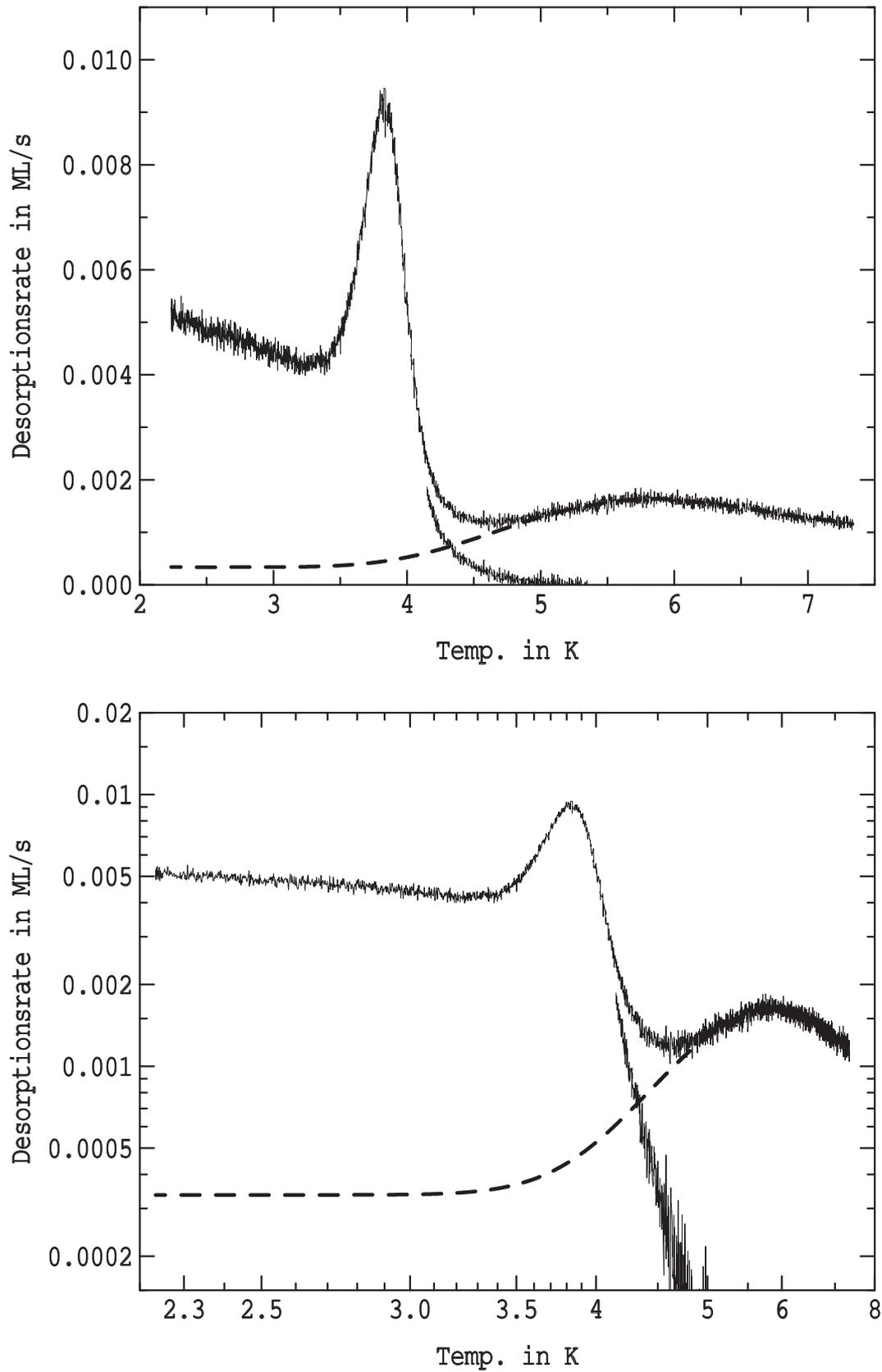


ABB. 2.20: TPD-Spektrum mit Untergrund (^4He , Heizrate $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$)

Es ist ein Spektrum im Rohzustand gezeigt, welches mit warmer QMS-Kappe aufgezeichnet wurde (dünne, verrauschte Darstellung). Desweiteren ist der ermittelte Untergrund dargestellt (dicke, gestrichelte Linie) und ein Teil der abfallende Flanke nach Abzug des Untergrundes.

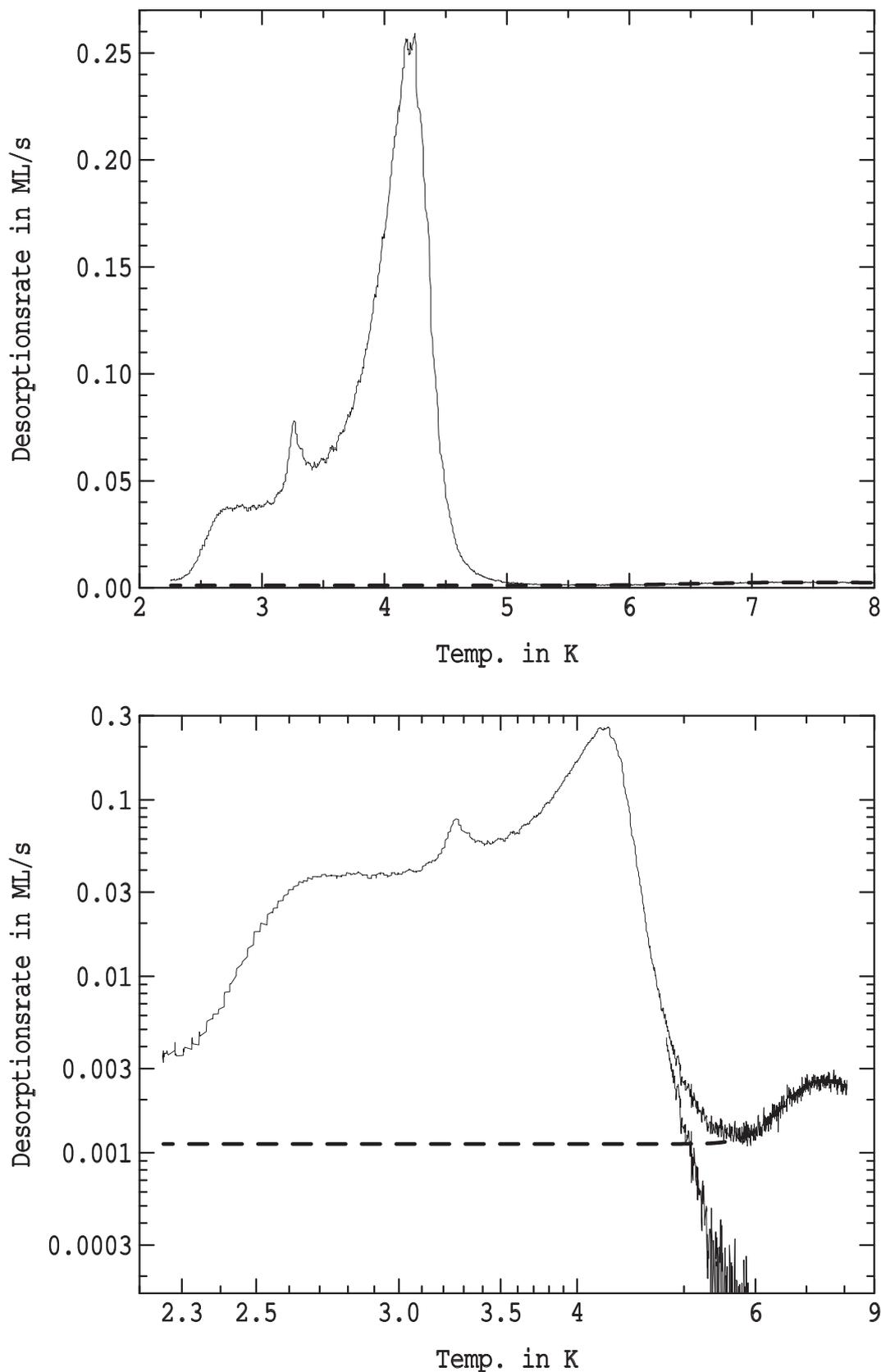


ABB. 2.21: TPD-Spektrum mit Untergrund (^4He , Heizrate $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$)

Das Spektrum wurde mit der 90K kalten QMS-Kappe aufgenommen (dünne Linie). Es wurde durch die Kappe dosiert, welche sich in der Meßposition vor der Probe befand. Man sieht deutlich, daß der Untergrund (dicke, gestrichelte Linie) absolut und besonders relativ zum Meßsignal kleiner geworden ist im Vergleich zu Abb. 2.20.

zung des Spalts mehr vom Kryostaten desorbiertes Helium in die Kappe gelangen und dort nachgewiesen werden kann. Auch hier ist die Variation des Spalts nur eine kleine Störung im Vergleich zu den anderen Öffnungen, durch welche das Helium abgepumpt werden kann.

Man kann demnach die Variation des Abstandes wie folgt parametrisieren:

$$G(\Delta d, T) = (1 - a \Delta d) S(T) + (1 + b \Delta d) U(T) \quad (2.7)$$

$G(\Delta d, T)$: gesamtes Meßsignal

Δd : Änderung der Spaltdicke

a, b : Konstanten

$S(T)$: TPD-Signal von der Pt-Oberfläche

$U(T)$: Untergrundsignal

Die gesuchten Funktionen $S(T)$ und $U(T)$ lassen sich aus der Gleichung 2.7 herausziehen, wenn man berücksichtigt, daß für das Spektrum in der normalen Meßposition $\Delta d = 0$ ist. Im Folgenden wird die normale Meßposition mit 0 gekennzeichnet, die weiter von der Probe entfernte mit 1. Es ergibt sich das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} G_0(\Delta d_0, T) &= (1 - a \Delta d_0) S(T) + (1 + b \Delta d_0) U(T) \\ \Rightarrow G_0(\Delta d_0 = 0, T) &= S(T) + U(T) \end{aligned} \quad (2.8a)$$

$$\text{und } G_1(\Delta d_1, T) = (1 - a \Delta d_1) S(T) + (1 + b \Delta d_1) U(T) \quad (2.8b)$$

und somit sind das Meßsignal von der Probe $S(T)$ und der Untergrund $U(T)$ darstellbar als

$$S(T) = \frac{G_0(\Delta d_0, T) (1 + b \Delta d_1) - G_1(\Delta d_1, T)}{\Delta d_1 (b + a)} \quad (2.9a)$$

$$U(T) = \frac{G_1(\Delta d_1, T) - G_0(\Delta d_0, T) (1 + a \Delta d_1)}{\Delta d_1 (b + a)} \quad (2.9b)$$

Die Konstante b kann man ganz einfach berechnen, wenn man sich überlegt, daß es einen Bereich der Temperatur gibt, für den gilt

$$S(T) = 0 \quad (2.10)$$

d.h. daß alles Helium bereits von der **Probenoberfläche** desorbiert ist. Dies ist sicher im Maximum des Untergrundes, bei $T_{max} \approx 6\text{K}$, der Fall. Man erhält damit aus den Gleichungen 2.8a und 2.8b

$$b = \left(\frac{G_1(\Delta d_1, T_{max})}{G_0(\Delta d_0, T_{max})} - 1 \right) \frac{1}{\Delta d_1} \quad (2.11)$$

Der Einfachheit halber kann die Einheit von Δd_1 so wählen, daß gilt

$$\Delta d_1 = 1$$

Dann ist $b + 1$ der Skalierungsfaktor zwischen den beiden Werten der Spektren $G_0(p_0, T_{max})$ und $G_1(p_1, T_{max})$.

Der Wert für a läßt sich nicht so einfach extrahieren, weil $U(T)$ für alle T der Spektren von null verschieden ist. Man weiß aber, wie die Funktion $U(T)$ aussehen soll. Die in Abb. 2.20 gezeigte Funktion des Untergrundes ist einzige sinnvolle Möglichkeit. So kann man die Funktion $U(T)$ gegen die Temperatur auftragen und den Parameter a variieren. Der richtige Wert ist gefunden, wenn in dem Spektrum $U(T)$ kein Anteil (Peak) mehr von $S(T)$ bei der Desorptionstemperatur des Heliums zu sehen ist.

Auf diese Art kann man die Form und Größe des Untergrundes bestimmen. Dies wurde für mehrere Spektren unter verschiedenen Bedingungen getan. Es wurde deutlich, daß die Desorption des Heliums von der Starttemperatur bis $\approx 3\text{K}$ nicht auf den Untergrund zurückzuführen ist. Dieser ist eine Größenordnung kleiner als das Meßsignal $S(T)$ von der Pt(111)-Oberfläche. Wie weiter unten im Detail gezeigt wird, ist die Desorption in diesem Bereich von der Proben temperatur (fast) unabhängig. Es wird zudem gezeigt werden, daß sie direkt auf die Wirkung von Licht zurückzuführen ist. Dieser Bereich wird daher schon hier Photodesorption genannt (s. Kap. 4.1.1.3).

Die Form des Untergrundes wurde dann parametrisiert und skalierbar gemacht, so daß die Funktion an die Meßwerte anpaßbar ist. Dieser Untergrund wurde dann an jedes Spektrum einzeln angepaßt und subtrahiert. Alle Spektren mit je zwei Abständen zwischen der Probe und der Nase der QMS-Kappe zu messen, wäre zu aufwendig gewesen.

2.4.2 Trennung von Thermodesorption und Photodesorption

Um die gängigen Auswerteverfahren der thermisch stimulierten Desorption anwenden zu können, muß man die Anteile der Thermodesorption und der "Photodesorption" von einander trennen. In Kapitel 4.1.1.3 wird gezeigt, daß die Desorption des Heliums zwischen der Starttemperatur, ca. 2.3K, und dem Einsetzen der Thermodesorption bei ca. 3K ein "echtes" Meßsignal ist und durch Wärmestrahlung (Licht) hervorgerufen wird. Zudem ist die Photodesorption nur wenig von der Proben temperatur abhängig im Gegensatz zur exponentiellen Abhängigkeit der Thermodesorption. Eine rein rechnerische Trennung der beiden Desorptionsformen ist damit gerechtfertigt.

Zur Trennung der beiden Anteile wurde zuerst der Untergrund abgezogen und dann die Desorptionsrate auf $\frac{ML}{s}$ normiert. Um fortzufahren ist es nötig näherungsweise die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Bedeckung zu kennen. Die Photodesorption kann beschrieben werden durch (s. Kap. 4.1.1.3 auf Seite 113)

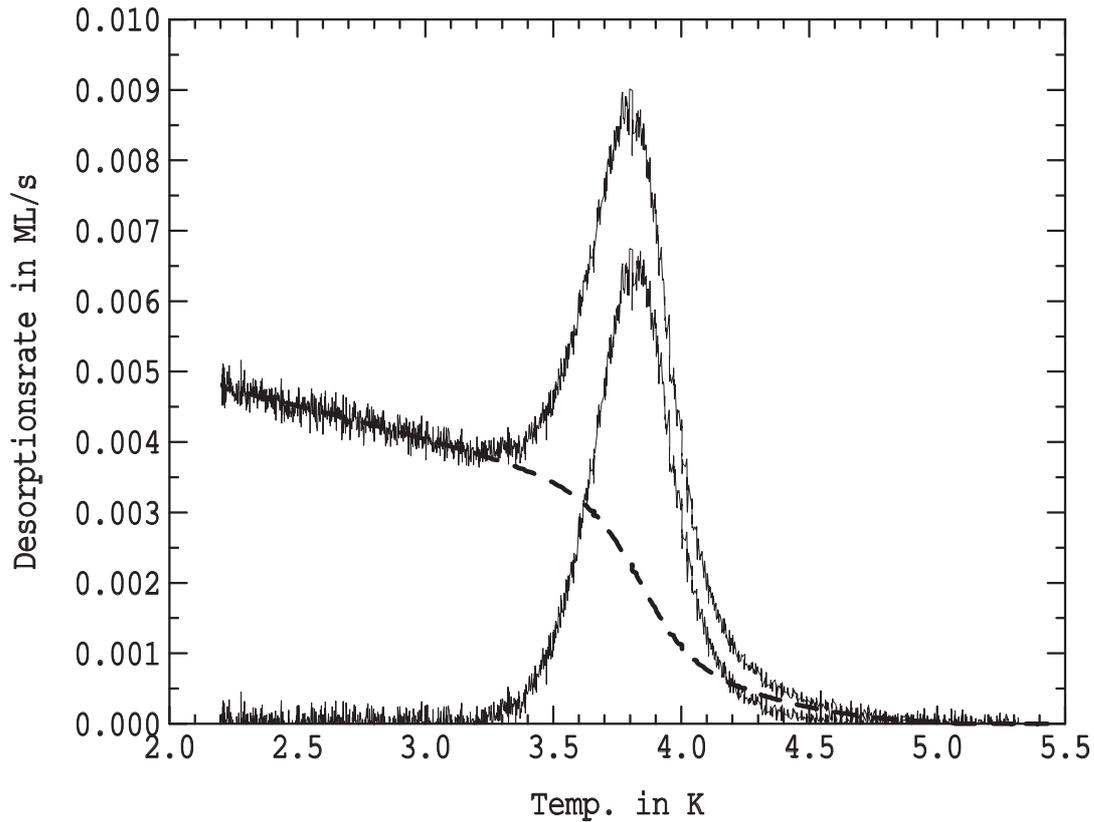


ABB. 2.22: **Trennung von Thermo- und Photodesorption**

Es ist das gleiche Spektrum wie in Abb. 2.20 dargestellt, nachdem der Untergrund abgezogen wurde. Man sieht das Gesamtspektrum, den Anteil der Photodesorption (gestrichelt), welcher mit einer T^2 -Abhängigkeit berechnet wurde, und den Anteil der Thermodesorption.

$$r_{Photo} = \frac{d\Theta}{dt} = k_p(T) \Theta^m \quad \text{mit } m \lesssim 1 \quad (2.12)$$

$k_p(T)$: Desorptionskonstante

Θ : Bedeckung

m : Ordnung

wobei die Desorptionskonstante $k_p(T)$ von der Temperatur abhängig sein kann.

$$k_p(T) = k_{p,0} + k_{p,T} T^x \quad (2.13)$$

$k_{p,0}$: Desorptionskonstante für $T = 0$

$k_{p,T}$: Desorptionskonstante für die T-
Abhängigkeit

Dabei gilt

$$k_{p,0} \gg k_{p,T} T^x$$

D.h. die Temperaturabhängigkeit der Desorptionskonstante k_p ist klein.

Die besten Ergebnisse beim Fitten des Bereichs zwischen 2.3K und 3.0K, dieser Temperaturbereich ist eindeutig der Photodesorption zuzuordnen, ergeben sich mit T^2 . Die Parameter $k_{p,0}$ und $k_{p,T}$ erhält man, indem man zwei Punkte in dem obigen Temperaturbereich wählt. Dadurch sind alle Werte, d.h. Rate, Bedeckung und Temperatur, eindeutig bestimmt. Nun kann man aus den zwei Gleichungen, die aus der Gl.2.12 mit Gl.2.13 und den beiden Punkten des Spektrums resultieren, die Konstanten bestimmen (s. Abb. 2.22 auf der vorherigen Seite).

In der Auswertung der Spektren der thermischen Desorption hat sich gezeigt, daß die Bindungsenergie und der Vorfaktor nicht sensitiv auf die exakte Funktion der Photodesorption sind. So wurden zur Auswertung auch leicht abweichende Funktionen benutzt. Alle Ergebnisse liegen aber innerhalb des Meßfehlers. Ein Grund dafür ist, daß die Anstiegsflankenanalyse besonders die kleinen Desorptionsraten berücksichtigt. Hier sind aber alle Photodesorptionsraten ähnlich, da die Gerade durch den Temperaturbereich von 2.3K bis 3.0K für alle Parametrisierungsversuche gleich sein muß und die Kurve im weiteren Verlauf keine Knicke enthalten sollte. Außerdem ist die Photodesorption für schnellere Heizraten als $0.03 \frac{K}{s}$ prozentual zur Thermodesorption deutlich kleiner, bzw. für die 90K kalte QMS-Kappe auch absolut kleiner. Dadurch sinkt der Einfluß von Fehlern in der Berechnung des Photodesorptionsanteils.

2.4.3 Definition der vollen Monolage

Um die Spektren auf eine Desorptionsrate in $\frac{ML}{s}$ normieren zu können, muß man wissen, wieviel Meßsignal des QMS mal der Zeit einer Monolage entspricht. Bei Adsorbaten, mit denen man die zweite Lage adsorbieren kann (z.B. D_2), braucht man das TPD-Spektrum nur im Lagenplot, Desorptionsrate gegen aktuelle Bedeckung¹⁶ Θ auftragen. Nun muß man das QMS-Signal so eichen, daß auf der Achse mit der Bedeckung die zweite Lage bei $\Theta = 1$ anfängt. Damit erhält man eine erste Eichung des QMS-Signals (für weitere Details siehe [21]).

Da es auf Grund der niedrigsten Proben temperatur von 2.3K nur möglich ist, höchstens die erste Monolage Helium zu adsorbieren, muß man die Bedeckung einer Monolage anders ermitteln. In dieser Arbeit wurden die **maximalen Bedeckungen von 4He bzw. 3He als 1ML definiert**. Dabei wurde so vorgegangen, daß die größtmöglichen adsorbierten Mengen jeweils separat für 4He und 3He als eine Monolage angenommen wurde. Diese Monolagen enthalten vermutlich zu wenig Teilchen, da es Zufall wäre, wenn bei 2.3K gerade die zweite Monolage begänne. Die Spektren maximaler Bedeckung (vgl. z.B. Abb. 4.4 auf Seite 93) zeigen zwar am Anfang einen Bereich, wo abgesehen von der Photodesorption keine Desorption stattfindet. Dies liegt aber daran, daß bereits ein Teil der Bedeckung durch Photodesorption entfernt wurde. Durch das QMS-Filament und die Zeitspanne zwischen Adsorption und Messung gibt es auch eine merkliche Desorption, wenn die QMS-Kappe auf 90K gekühlt ist.

¹⁶Mit aktueller Bedeckung ist gemeint:

$$\begin{aligned} \Theta_{\text{aktuell}}(t) &= \int_{\tilde{t}=0}^{\tilde{t}=\max} \left(\frac{dn_{QMS}}{dt} \right) d\tilde{t} - \int_{\tilde{t}=0}^{\tilde{t}=t} \left(\frac{dn_{QMS}}{dt} \right) d\tilde{t} \\ &= \int_{\tilde{t}=t}^{\tilde{t}=\max} \left(\frac{dn_{QMS}}{dt} \right) d\tilde{t} \end{aligned}$$

wobei $\tilde{t} = 0$ der Startzeitpunkt des TPD, $\tilde{t} = \max$ ein Zeitpunkt nach der vollständigen Desorption, $\tilde{t} = t$ der Zeitpunkt, zu dem man die Bedeckung wissen möchte, und $\frac{dn_{QMS}}{dt}$ die Desorptionsrate in willkürlichen Einheiten sind.

Um sicherzustellen, daß die Definition nicht stark von der Realität abweicht, wurde die Dichte der definierten Monolage mit Abschätzungen überprüft.

So wurde versucht das Integral der Desorptionsrate des Heliums mit dem des Deuteriums zu vergleichen, um abschätzen zu können, ob die Größenordnung der Monolage stimmt. Dabei wird davon ausgegangen, daß in einer Monolage ^4He bzw. D_2 annähernd gleich viele Teilchen pro Fläche vorhanden sind. Mit der obigen Definition der Monolage für Helium bzw. für Deuterium werden die QMS-Gesamtssignale der Gase miteinander verglichen, wobei **für die beiden Gasarten die selben Einstellungen des QMS gewählt wurden**. Der Vergleich ist sinnvoll, da ^4He und D_2 in Größe, Elektronenzahl und Masse einander sehr ähnlich sind. Die Ionisationswahrscheinlichkeiten sollten deshalb ebenfalls ähnlich sein. Die Größenordnungen der Eichfaktoren für die Desorptionsrate in $\frac{\text{ML}}{\text{s}}$ der beiden Gase waren die gleichen (die Monolagen-Bedeckung für Helium war um 12% größer als die des Deuteriums). Dies ein Indiz für die Annahme, man könne bei 2.3K Probertemperatur auf Pt(111) annähernd eine Monolage adsorbieren.

Nun soll noch eine Abschätzung der Flächendichte einer vollen Monolage auf Pt(111) und der Vergleich zu bekannten Werten gegeben werden. Dabei werden zwei Modelle benutzt, auf die in Kap.5.1.2 näher eingegangen wird.

Mit der Annahme, der ‘‘Kompressionspeak‘‘ des Heliums (s. Kap.4.1.1.4) würde daher rühren, daß das Helium bei seiner Entfernung in eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur auf der Pt(111)-Oberfläche ‘‘einrastet‘‘, läßt sich eine Abschätzung einer vollen Monolage machen:

Der nächste Nachbarabstand (n.N.) in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur ist gegeben durch $\sqrt{3} * (\text{n.N. des Pt})$. Es ergibt sich ein Abstand von 4.80\AA , wenn der nächste Nachbarabstand der Platinoberfläche 2.77\AA beträgt. Daraus ergibt sich eine Flächendichte von $5.01 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$.

Aus den TPD-Spektren kann man entnehmen, daß die Heliumatome bei circa 0.75ML bis 0.8ML, nach der obigen Eichung, einen Phasenübergang vollziehen. Dieser Phasenübergang wurde als abgeschlossen betrachtet, wenn der Kompressionspeak im TPD-Spektrum verschwunden ist und der Hauptpeak beginnt. Identifiziert man nun diesen Phasenübergang mit dem Übergang von der komprimierten Schicht zur einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ähnlichen Phase, entspräche die ‘‘Monolage‘‘ (d.h. die komprimierte Lage) etwa $6.5 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$. Diese Werte sollen nun mit den Flächendichten verglichen werden, die man erhält, wenn man nächste Nachbarabstände des festen bzw. des flüssigen Heliums annimmt.

Festes Helium existiert bei 2K und **25bar** und hat ein molares Volumen von ca. $21 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ [57, 58]. Somit ergibt sich ein n.N.-Abstand von 3.67\AA und eine Flächendichte von $8.57 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$. Das größte molare Volumen hat das flüssige Helium bei 4.2K und 1bar, $32 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$. Hier ergeben sich ein n.N.-Abstand von 4.22\AA und eine Flächendichte von $6.48 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$. Die Flächendichte der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur wird nun in Relation gesetzt zu den theoretischen Flächendichten, die sich aus dem Festkörper bzw. der Flüssigkeit des Heliums ergeben haben. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur sollte danach eine Bedeckung von 58% bis 77% der vollen Lage haben. Der maximale Bedeckungsanteil des Hauptpeaks liegt bei $0.75\text{ML} \pm 0.3\text{ML}$ (^4He) bzw. $0.78\text{ML} \pm 0.3\text{ML}$ (^3He). Zur Bestimmung dieser Bedeckung wurde die Annahme gemacht, daß im Minimum zwischen dem Kompressionspeak und dem Hauptpeak der Phasenübergang vollständig abgeschlossen sei. Der Phasenübergang ist nach dieser Annahme bei 3.4K (^4He) bzw. bei 3.2K (^3He) beendet.

Es liegt dann keine komprimierte Phase mehr vor. Die oben genannten Werte ergaben sich durch die Auswertung von Spektren mit Bedeckungen oberhalb von 0.8ML.

Für die Heliumatome auf Pt(111) ist es wegen der starken Bindung zur Platinoberfläche (relativ zur He-He-Wechselwirkung) ungünstiger eine neue (zweite) Lage zu beginnen als für die Heliumatome auf dem flüssigen Helium (Multilagen). Die maximale Flächendichte des Heliums auf Pt(111) wird also größer sein als die des flüssigen Heliums. Dies ist kompatibel zu der Annahme, daß bei 2.3K noch nicht die volle Bedeckung erreicht ist (vgl. mit der Abschätzung der Desorptionstemperatur der **zweiten Lage** in Kap.5.1.2.4).

\diamond	molares Volumen $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$	Flächendichte F $\frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$	$\frac{F}{F(\text{komp. Lage})}$
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur	–	$5.01 * 10^{18}$	${}^3\text{He}$: 0.78 ${}^4\text{He}$: 0.75
“Monolage“ (komprimierte Lage)	–	${}^3\text{He}$: $6.7 * 10^{18}$ ${}^4\text{He}$: $6.4 * 10^{18}$	1.0
Heliumkristall 25bar	21.0	$8.57 * 10^{18}$	1.3
Heliumkristall 1bar (extrapoliert)	23.2	$8.04 * 10^{18}$	1.2
flüssiges ${}^4\text{He}$ $T < 2.5\text{K}$	≈ 27.6	$7.15 * 10^{18}$	1.1
flüssiges ${}^4\text{He}$ $T = 4.2\text{K}$	32.0	$6.48 * 10^{18}$	1.0

Eine andere Abschätzung für die Bedeckung in ML und Flächendichte erhält man, wenn man annimmt, das Helium habe auf Pt(111) ein ähnliches Phasendiagramm wie auf Graphit (Kap.5.1.2.4). Dort liegt es bei kleineren Bedeckungen als 2D-Gas-Phase, bei größeren Bedeckungen als feste inkommensurate Phase variabler Dichte vor (s. Abb. 5.1 auf Seite 166). Aus den Bedeckungsserien für Helium (s. Abb. 4.4 auf Seite 93 und 4.8 auf Seite 98) kann man die Temperatur des Phasenübergangs bei der Thermodesorption bestimmen. Sie liegt bei $\approx 3.4\text{K}$ für ${}^4\text{He}$ (bzw. $\approx 3.2\text{K}$ für ${}^3\text{He}$). Dem Diagramm kann man damit die Dichte der Schicht bei dieser Temperatur entnehmen und sie in Relation zu der kompletten Monolage von Helium auf Graphit setzen. Man erhält die Bedeckung beim Phasenübergang $\Theta_{\text{PhÜ}}$ in Einheiten von ML.

- für ${}^4\text{He}$:

$$\begin{aligned}\Theta_{\text{PhÜ}}(3.4\text{K}) &= \frac{9.4 * 10^{18} \text{ m}^{-2}}{11.5 * 10^{18} \text{ m}^{-2}} \\ &= 0.81\text{ML}_{\text{Graphit}}\end{aligned}$$

- für ^3He :

$$\begin{aligned}\Theta_{\text{PhÜ}}(3.2\text{K}) &= \frac{9.0 * 10^{18} \text{ m}^{-2}}{10.7 * 10^{18} \text{ m}^{-2}} \\ &= 0.83\text{ML}_{\text{Graphit}}\end{aligned}$$

Diese Werte für die Bedeckung beim Phasenübergang $\Theta_{\text{PhÜ}}$ auf Graphit passen ebenfalls gut zu der definierten Bedeckung von Helium auf Platin. Für Pt(111) wurde sie mit $0.75\text{ML} \pm 0.3\text{ML}$ (^4He) bzw. $0.78\text{ML} \pm 0.3\text{ML}$ (^3He) ermittelt.

In Kapitel 5.1.2.4 wird eine Abschätzung für die Desorptionstemperatur der **zweiten Lage** von Helium auf Pt(111) gegeben. Mit ihrer Hilfe erhält man einen Wert für die Flächendichte der hier definierten Monolage (^4He : ca. $9.2 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$).

Bemerkenswert ist die große maximale Flächendichte des Heliums in der komprimierten Schicht auf Graphit. Sie ist mit $11.5 * 10^{18} \text{ m}^{-2}$ (^4He) bzw. $10.7 * 10^{18} \text{ m}^{-2}$ (^3He) größer als die Dichte in einem Heliumkristall bei 25bar.

2.4.4 Analyse der Spektren nach E_0 und k_0

Nachdem man mittels der obigen Bearbeitungen der Spektren den Anteil der Thermodesorption herausgearbeitet hat, kann man die Spektren nach Bindungsenergie E_0 und Vorfaktor k_0 analysieren. Dabei wurden zwei verschiedene Methoden benützt:

1. die Anstiegsflankenanalyse
2. das Anfitten von simulierten TPD-Spektren

Beide Verfahren liefern die gleichen Ergebnisse. Sie gewichten aber unterschiedliche Bereiche des Spektrums stärker bzw. schwächer. Im Folgenden werden beide näher beschrieben.

zu 1: Die Grundidee der Anstiegsflankenanalyse ist das Auftragen des Thermodesorptionsspektrums, mit einer konstanten Heizrate, in einem Arrhenius-Plot (s. Abb. 2.24 auf Seite 60). Dabei wird auf der Abszisse die Temperatur als $\frac{1}{T}$ dargestellt. Die Richtung der $\frac{1}{T}$ -Achse wird dabei umgedreht, um weiterhin die tiefsten Temperaturen auf der linken Seite zu haben [21]. Die Desorptionsrate ist logarithmisch auf der Ordinate aufgetragen. Dies hat den Vorteil, daß die Polanyi-Wigner-Gleichung (siehe auch Gl. 4.5b auf Seite 122)

$$r(\Theta, T) = \frac{d\Theta}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.14)$$

die Form

$$\log[r(\Theta, T)] = \log\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) = \log k_0 - \frac{1}{\ln 10} \frac{E_0}{k} x \quad (2.15)$$

$$x := \frac{1}{T}$$

erhält. Es ergibt sich eine Gerade, deren Steigung $-\frac{E_0}{\ln 10}$ und deren Achsenabschnitt $\log k_0$ sind.

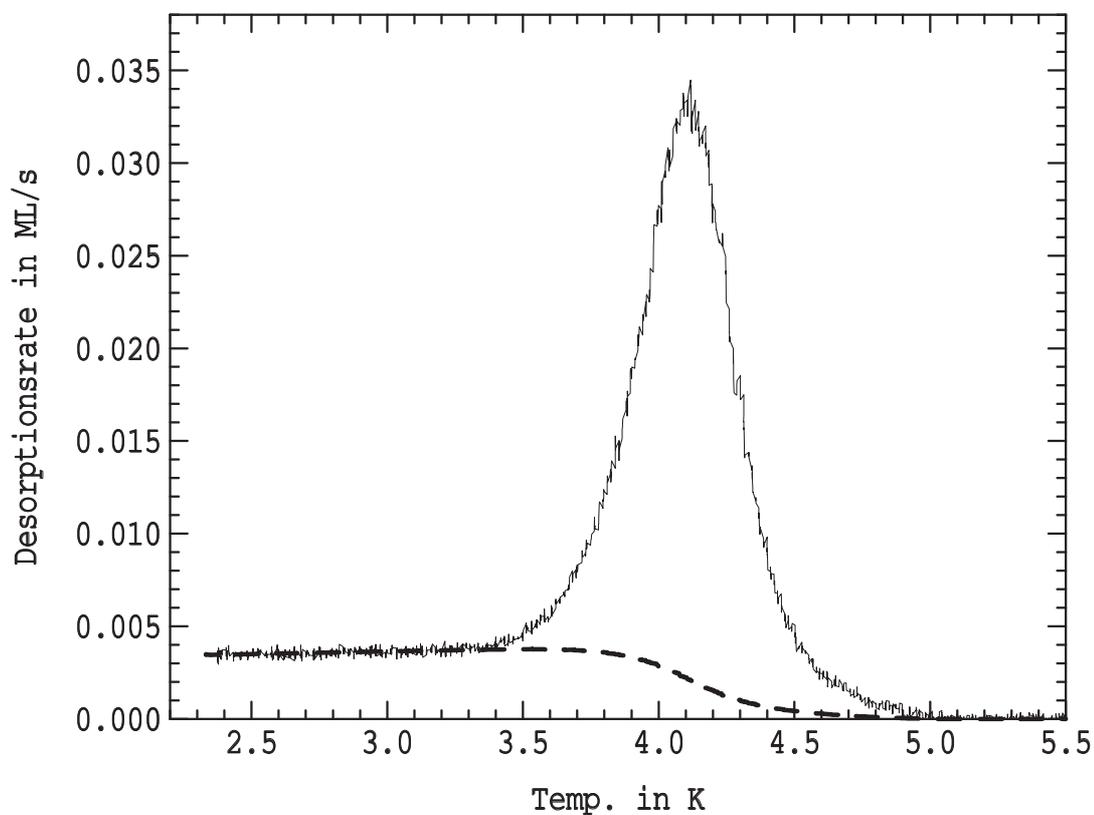
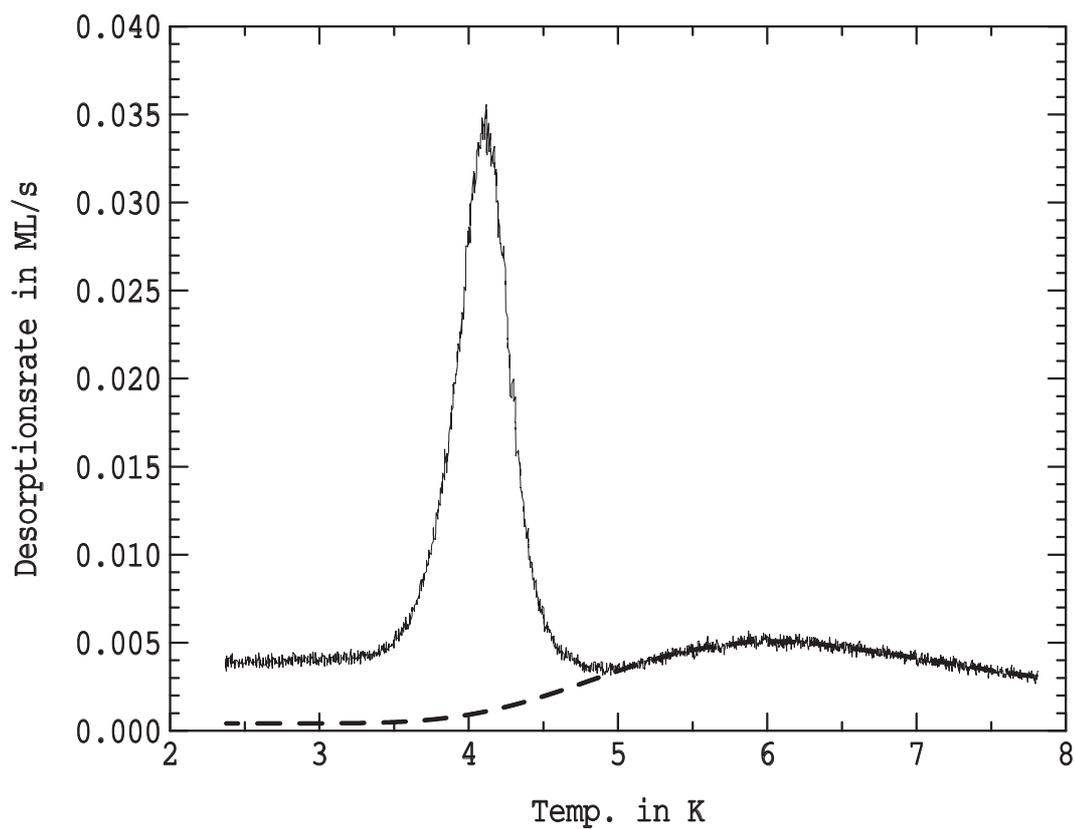


ABB. 2.23: Beispiel einer Bearbeitung eines Spektrums

Das Spektrum wurde mit einer Heizrate von $0.1 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und einer 290K warmen QMS-Kappe. Die obere Abb. zeigt den Untergrund (gestrichelt) und das Rohspektrum. Die Rate ist bereits auf $\frac{\text{ML}}{\text{s}}$ normiert. Die untere Abb. stellt das Ergebnis des Abzugs des Untergrundes dar. Zusätzlich ist der Anteil der Photodesorption eingezeichnet.

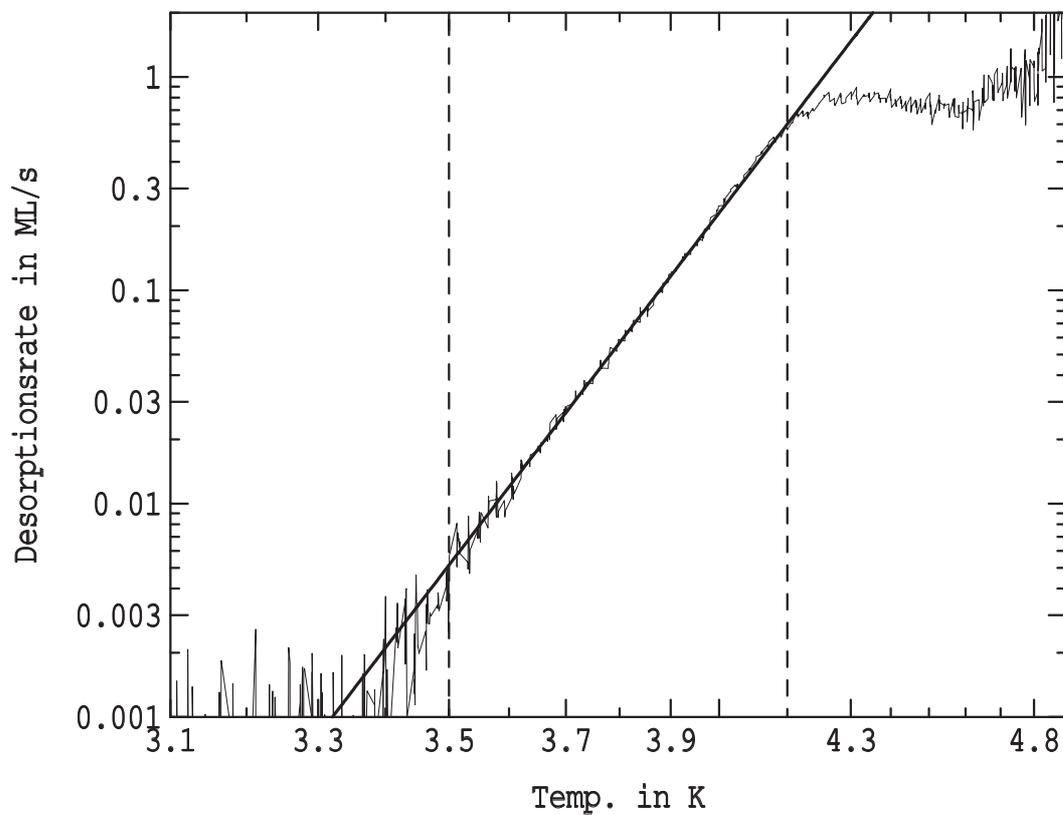
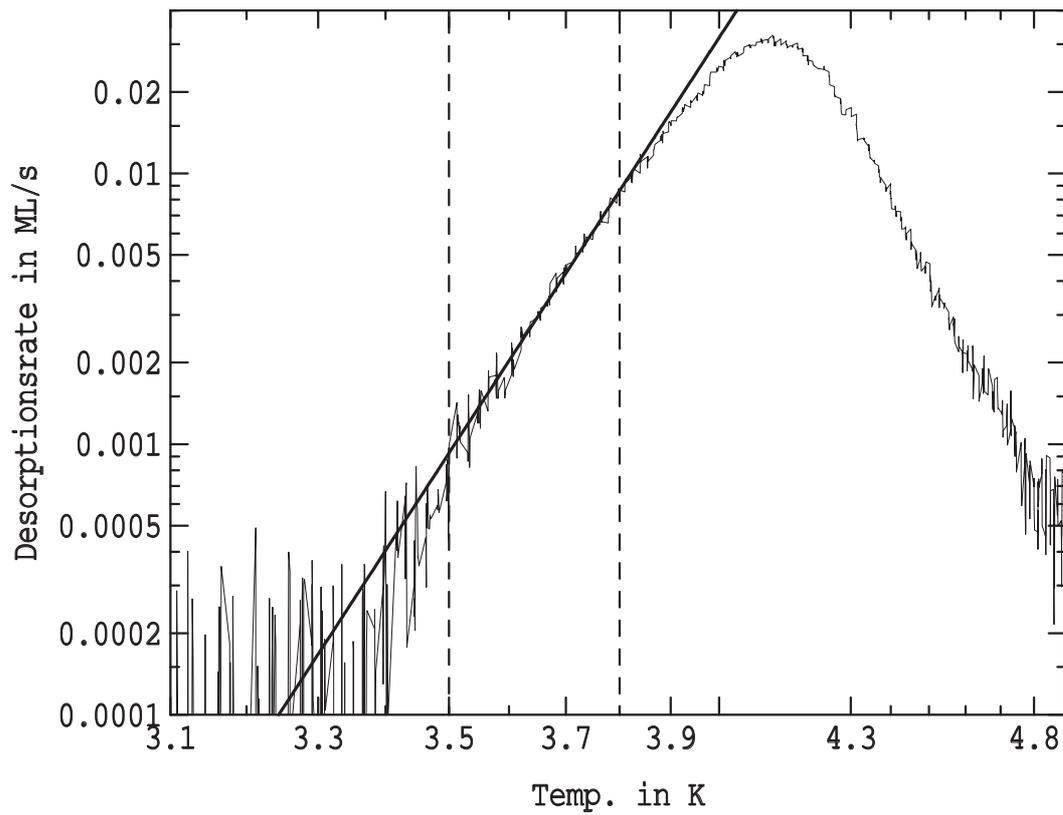


ABB. 2.24: Anstiegsflanken mit der Ordnung $m = 0$ bzw. $m = 1$

Die Abbildungen zeigen das Spektrum der Abb.2.23 nach Abzug der Photodesorption in Arrhenius-Plot. Die obere Abb. ist mit der Ordnung $m = 0$ dargestellt. Das untere Bild zeigt die Ordnung $m = 1$, d.h. die Desorptionsrate wurde durch die aktuelle Bedeckung geteilt. Man sieht, daß in diesem Fall ein größerer Teil des Spektrums für die Anstiegsflankenanalyse zu Verfügung steht.

Berücksichtigt man nur den Bereich, innerhalb dessen die Bedeckung sich vernachlässigbar ändert, so ist

$$\Theta = \Theta_0 = \text{konst.}$$

Dies entspricht einer Desorption “nullter Ordnung“ (vgl. Abb. 2.24 oben).

Will man einen breiteren Bereich der Rate berücksichtigen, so muß man die Bedeckungsabhängigkeit der Rate kennen bzw. fitten. Eine Möglichkeit die Bedeckungsabhängigkeit zu fitten, ist für k_0 zuschreiben:

$$k_0(\Theta) = k_m \Theta^m \quad (2.16)$$

Dabei wird versucht die Aufteilung der Θ -Abhängigkeiten zwischen m , k_0 und E_0 mit der Gleichung 2.16 zu parametrisieren, was nur näherungsweise möglich ist.

Um den größeren Bereich des Thermodesorptionsspektrums nutzen zu können, entfernt man die Bedeckungsabhängigkeit aus der rechten Seite der Gl. 2.14 mit Gl. 2.16

$$\frac{r(\Theta, T)}{\Theta^m(T)} = k_m e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.17)$$

D.h. man teilt das Spektrum durch die Bedeckung bei der momentanen Temperatur unter Berücksichtigung der Ordnung. Es steht nun ein deutlich breiterer Bereich der Rate zur Verfügung, um eine Gerade in die Anstiegsflanke zu fitten (s. Abb. 2.24 auf der vorherigen Seite).

In diesem speziellen Fall des Heliums ist der zusätzlich gewonnene Auswertungsbereich wichtig. Durch den Abzug der Photodesorption ist der relative Fehler gerade im Anfangsbereich der Thermodesorption (kleine Desorptionsrate) groß. Hier sind die Bedeckung und damit die Photodesorption am größten, weshalb man einen großen Wert von einem kleinen abziehen muß. Der Fehler kann durch die Ausweitung der Auswertung auf größere Desorptionsraten reduziert werden.

zu 2: Das Anfiten von simulierten TPD-Spektren¹⁷ benützt einen größeren Teil des Spektrum. Zudem sind die Einflüsse der verschiedenen Desorptionsbereiche anders gewichtet als bei der Anstiegsflankenanalyse. Als Kriterium der Güte des Fits wurde die Summe der Quadrate der Differenz zwischen dem Orginalspektrum und dem simulierten Spektrum bei jedem Meßpunkt genommen. Der bewertete Bereich umfaßte die Starttemperatur bis zu 50% der abfallenden Flanke, für das Spektrum in Abb. 2.23 unten bzw. 2.24 oben ist dies von ≈ 2.3 bis 4.3K. Die freien Parameter in der Fitprozedur waren die Bindungsenergie und der Vorfaktor. Sie wurden auf das Minimum der oben genannten Fehlerfunktion hin optimiert.

Versuchsweise wurde auch die Ordnung der Simulation variabel gelassen, aber es hat sich gezeigt, daß sie nicht immer sinnvolle Werte annimmt. Auch war das Minimum der Fehlerfunktion für die Ordnung relativ flach, so daß die Ordnung sehr fehleranfällig war. Aus diesen Gründen wurde sie auf einen festen Wert gesetzt.

Auf Grund des größeren Auswertebereichs, welcher sich vor allen Dingen über die großen Desorptionsraten erstreckt, ist diese Methode weniger anfällig für Fehler, die in der

¹⁷Das simulieren der TPD-Spektren ist mit AIDA (Abszissa Independent Data Analyzing) gemacht worden. Das Programm wurde hier am Institut entwickelt und kann für Linux unter www.e20.physik.tu-muenchen.de/~arthura/#aida heruntergeladen werden.

Bestimmung der Photodesorption gemacht werden. Da die Fehlerfunktion in der linearen Darstellung berechnet wurde, sind die kleinen Desorptionsraten zusätzlich deutlich schwächer bewertet als unter Punkt 1.

Als eine weitere Methode wurden isostere Schnitte durch eine Schar von Spektren gelegt. Man erhält damit neue Spektren, die die Desorptionsrate gegen die Temperatur darstellen bei einer **konstanten** Bedeckung. Um die Bindungsenergie und den Vorfaktor zu gewinnen, wurde eine Heizratenvariation von Spektren gleicher Bedeckung ausgewertet. Die Heizraten wurden von $0.03 \frac{K}{s}$ bis $5 \frac{K}{s}$ abgewandelt. Zur Auswertung wurden die Schnitte gleiche Bedeckung, Isosteren, in einem Arrhenius-Plot aufgetragen. So können wieder die Bindungsenergie und der Logarithmus des Vorfaktors ermittelt werden.

2.4.5 Messung des Haftfaktors

Die Vorgehensweise bei Haftfaktormessungen ist recht einfach: Man dosiert eine definierte Menge des Adsorbats und mißt anschließend durch Integration des TPD-Spektrums die gesamte adsorbierte Menge. Der Haftfaktor $S(\Theta)$ ist dann die Ableitung der Bedeckung Θ nach der Dosis D aufgetragen gegen die Bedeckung.

$$s(\Theta) = \frac{\delta\Theta(D)}{\delta D} \quad \text{mit} \quad D = D(\Theta)$$

Es wurde auf drei verschiedene Arten dosiert

1. über eine Gasdusche,
2. über den Hintergrunddruck der Kammer, wobei die Probenoberfläche frei zugänglich war,
3. über den Hintergrunddruck der Kammer, wobei durch die auf 90K gekühlte QMS-Kappe dosiert wurde. Die Kappe befindet sich dabei in der Meßposition.

Für jede Dosierart wurde dann die Dosis berechnet. Für die Flächendichte des Heliums auf Pt(111) für die in dieser Arbeit definierten Monolage wurden $\approx 9.2 * 10^{18}$ Teilchen pro m^2 angenommen. Diese Flächendichte erhält man aus dem Vergleich mit Helium auf Graphit und einer Abschätzung zur **Desorptionstemperatur der zweiten Lage** (s. Kap. 5.1.2.4 auf Seite 165).

zu 1: Im Fall der Gasdusche wurde die Dosis mit der des Neons verglichen. Die Drücke für das Channelplate befinden sich noch im molekularen Bereich. Die mittleren freien Weglängen liegen in der Größenordnung von 1cm für ^4He und 0.7cm für Neon jeweils bei 298K und $2 * 10^{-2}$ mbar Dosierdruck. Da das Channelplate den Leitwert begrenzt, verhalten sich die Leitwerte des Neons und des Heliums wie

$$\frac{L_{He}}{L_{Ne}} = \sqrt{\frac{m_{Ne}}{m_{He}}}$$

L_{Xx} : Leitwert

m_{Xx} : Masse

Aus der Adsorption von Neonmultilagen und dem bekannten Haftfaktor von $s = 1$ für Multilagen [1, 21] kann man die dosierte Menge Neon berechnen. Die Menge einer Lage Neon kann mittels eines Lagenplots bestimmt werden. Die Flächendichte kann man näherungsweise aus der Festkörperdichte des Neons bestimmen. Es ergibt sich eine Flächendichte von $8.63 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$. Daraus kann man nun die Anzahl der auf die Probe treffenden Atome berechnen. Mit der obigen Gleichung für den Leitwert kann man dann die Dosis des Neons auf die Dosis für die Masse des ^4He bzw. ^3He skalieren.

Für das Helium gibt es noch zwei Effekte, die berücksichtigt werden müssen: die Stoßdesorption und die Photodesorption. Die Stoßdesorption durch einfallende Atome (Helium) tritt hauptsächlich während des Dosierens auf und verringert den effektiven Haftfaktor. Die Photodesorption findet immer statt, solange Photonen mit ausreichender Energie auf die Probe treffen.

Dosiert man vor der Gasdusche, so braucht man ca. 125sec, um zur Meßposition vor die QMS-Kappe zu fahren und die TPD-Messung zu starten. Während dieser Zeit ist ein Teil der adsorbierten Menge durch die Photodesorption schon wieder desorbiert. Dieser Anteil muß berücksichtigt werden. Über Gl. 2.12 auf Seite 54 kann man, wenn man die Desorptionskonstante k_p kennt, auf die ursprüngliche Bedeckung zurück rechnen. Für die Photodesorption in der Meßposition ist sie bekannt, aber sie hängt von der Strahlungsleistung ab, die auf die Probe fällt. Da die frei zugängliche Probenoberfläche während des Drehens unterschiedlichen Strahlungsleistungen ausgesetzt ist, kann der gemessene Wert von k_p nur annähernd richtig sein. Deshalb wurde versucht, eine bei 300K Umgebungstemperatur maximale Bedeckung zu adsorbieren. Aus der verbliebenen Menge auf der Probe bei der Messung kann man noch mal Rückschlüsse auf die mittlere Photodesorption ziehen. Danach ist die Konstante k_p insgesamt etwas kleiner als direkt gemessen. Vermutlich ist die Strahlungsleistung der Kammerwände kleiner, als die des QMS. Dies kann z.B. an den elektropolierten Wänden der Kammer liegen, weil die Emissivität dadurch reduziert wird. Eine andere Möglichkeit ist, daß man vor der Kappe einen Einfluß des QMS-Filaments sieht, obwohl die direkte Sicht zwischen Probe und Filament versperrt ist und die Wände der Kappe mit Graphit geschwärzt sind.

zu 2: Die Dosis bei der Dosierung aus dem Hintergrunddruck der Kammer wird mit Hilfe der Flächenstoßrate Φ_0

$$\Phi_0 = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (2.18)$$

p : Druck

m : Masse

berechnet. Der Kammerdruck wird über ein Bayard-Alpert-Ionisations-Vakuummeter gemessen. Zusammen mit einer angenommenen Flächendichte der vollen Monolage Helium (s. oben) kann man dann die Dosis des Heliums bestimmen. Die Druckmessung des Kammerdrucks ist nur auf die Gase der Luft geeicht. Für Helium sind Ionisationswahrscheinlichkeiten anders, weshalb man die Druckmessung korrigieren muß. Die Korrekturfaktoren für Helium sind nur auf $\pm 15\%$ bekannt. Der gesamte Fehler in der Dosis setzt sich aus dem Fehler des Drucks und der angenommenen Flächendichte, bzw. Monolage zusammen und beträgt im ungünstigsten Fall $\pm 35\%$.

Zusätzlich zur Dosis muß man wieder die Stoßdesorption und die Photodesorption berücksichtigen. Die Zeitspanne, die man benötigt um die Probe in die Meßposition zu bringen, beträgt ca. 70sec. Wenn die QMS-Kappe 300K warm ist, muß wieder, wie unter Punkt 1, auf die Ausgangsdosis zurückgerechnet werden. Wesentlich günstiger ist es bei eingekühlter Kappe. Da die Photodesorption bei 90K nur schwach ist, kann man diesen Fehler vernachlässigen. Die Kappe nimmt einen Teil des für die Meßoberfläche sichtbaren Raumwinkels ein ($\approx 20\%$), so daß sich die Photodesorptionsrate reduziert. Beim Fahren der Probe von der Position beim Dosieren zur Meßposition dauert es ca. 10s, bis die Kappe den gesamten Raumwinkel einnimmt. Danach "sieht" sie nur noch die 90K. Bei ausgeschaltetem Filament des QMS ist die Rate (bzw. die Desorptionskonstante k_p) um mehr als den Faktor 5 reduziert.

zu 3: Wenn man durch die 90K kalte QMS-Kappe dosiert, reduzieren sich die Stoßdesorption und die Photodesorption auf Grund der niedrigeren Gastemperatur bzw. der Veränderung des Photonenspektrums, da die Probe nur die kalte Oberfläche der Kappe sieht.

Zusätzlich muß noch man den Leitwert der Kappe berücksichtigen. Ist der Haftfaktor der Probe sehr klein, so sind die Flächenstoßraten vor der Kappe und in der Kappe auf die Probe gleich. Nimmt der Haftfaktor zu, begrenzt der Leitwert die Zahl der nachströmenden Teilchen und die Flächenstoßrate auf die Probe nimmt ab. Diese Flächenstoßrate kann man über die Durchflußleistungen berechnen, wobei die Probe näherungsweise als eine mit dem Haftfaktor variable Öffnung angesehen wird.

$$L_P = \frac{\bar{v}}{4} A_P s(\Theta) \quad (2.19)$$

L_P : Leitwert der Probe

\bar{v} : mittlere Geschwindigkeit der Atome im Gas

A_P : Fläche der Probe

$s(\Theta)$: Haftfaktor

Für den Druck vor der Probe erhält man

$$Q_{ges} = L_{ges}(p_K - p_n) \quad (2.20a)$$

$$Q_P = L_P(p_P - p_n) \quad (2.20b)$$

$$\Rightarrow p_P = \frac{L_{ges}}{L_P} p_K \quad \text{mit } p_n = 0 \quad (2.20c)$$

Q_{ges} : Durchflußleistung durch die Kappe und Probe

Q_P : Durchflußleistung durch die Probe

L_{ges} : gesamter Leitwert der Kappe plus Probe

p_K : Druck in der Kammer

p_P : Druck vor der Probe

p_n : Druck nach der Probe

Dabei wurde ausgenutzt, daß die Durchflußleistungen an jeder Stelle innerhalb von L_{ges} , Kappe und Probe, gleich sein müssen ($Q_{ges} = Q_P$), da die Teilchenzahl eine Erhaltungsgröße ist. Außerdem wurde $p_n = 0$ gesetzt, da vorausgesetzt wurde, daß keine bereits adsorbierten Teilchen wieder von der Probe desorbieren.

Der Leitwert der Kappe wurde angenähert mit einer Formel, die für „gestufte Rohre einschließlich Blenden und Zwischenkesseln“ gilt. Die Formel ist dem Buch von Wutz, *Handbuch Vakuumtechnik* [51, Kap.4.6.4.2], näher beschrieben. Mit ihr kann man die Blenden, Verjüngungen der Kappe und die als variable Blende angenommene Probenoberfläche in die Rechnung mit einbeziehen.

Mit Hilfe des ermittelten Drucks kann dann die momentane Flächenstoßrate, Gl.2.18, und so die momentane Dosis bzw. die Gesamtdosis zu einem bestimmten Zeitpunkt ermittelt werden.

Zusätzlich zum begrenzten Leitwert muß noch die Temperaturänderung des Gases betrachtet werden. Es wurde angenommen, daß die Gasatome innerhalb der Kappe schnell auf die Temperatur der Kappe thermalisieren. Das Gas soll in der Kappe eine Temperatur von 90K haben. Zwischen dem warmen Gas der Kammer und dem kalten Gas der Kappe befindet sich eine Blende, über deren Öffnung mit Hilfe der Flächenstoßraten Φ der Teilchenaustausch beschrieben werden kann. Da sich eine Stationarität in den Flächenstoßraten einstellen muß (es strömen genau so viele Teilchen in die Kappe hinein wie aus der Kappe hinaus), gilt

$$\Phi \text{ in die Kappe hinein} = \Phi \text{ aus der Kappe heraus}$$

Setzt man Gl.2.18 ein, ergibt sich

$$p_{kalt} = \sqrt{\frac{T_{kalt}}{T_{warm}}} p_{warm} \quad (2.21)$$

Für die Flächenstoßrate Φ_P auf die Probe gilt

$$\begin{aligned} \Phi_P &= p_{p,kalt} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T_{kalt}}} \\ &= p_{K,kalt} \frac{L_{ges}}{L_P} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T_{kalt}}} \\ &= p_{K,warm} \sqrt{\frac{T_{kalt}}{T_{warm}}} \frac{L_{ges}}{L_P} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T_{kalt}}} \\ &= p_{K,warm} \frac{L_{ges}}{L_P} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T_{warm}}} \end{aligned}$$

Als Resultat von Gl.2.21 ist die Flächenstoßrate Φ_P auf die Probe unabhängig von der Kappentemperatur.

2.4.5.1 Fehlerquellen bei der Haftfaktorbestimmung

Die Bestimmung des Haftfaktors s wird durch den Aufbau der Meßapparatur erschwert. Abbildung 2.25 auf der nächsten Seite zeigt die berechneten Werte des Haftfaktors, wenn man die Ausgangsfunktion Θ (Dosis) nicht glättet. Man erkennt deutlich die Schwankungen der Ausgangsfunktion, welche durch die Ableitung noch „verstärkt“ werden. Es gilt nämlich:

$$s = \frac{d\Theta}{dD} \quad \text{wobei gilt Dosis} = D(\Theta)$$

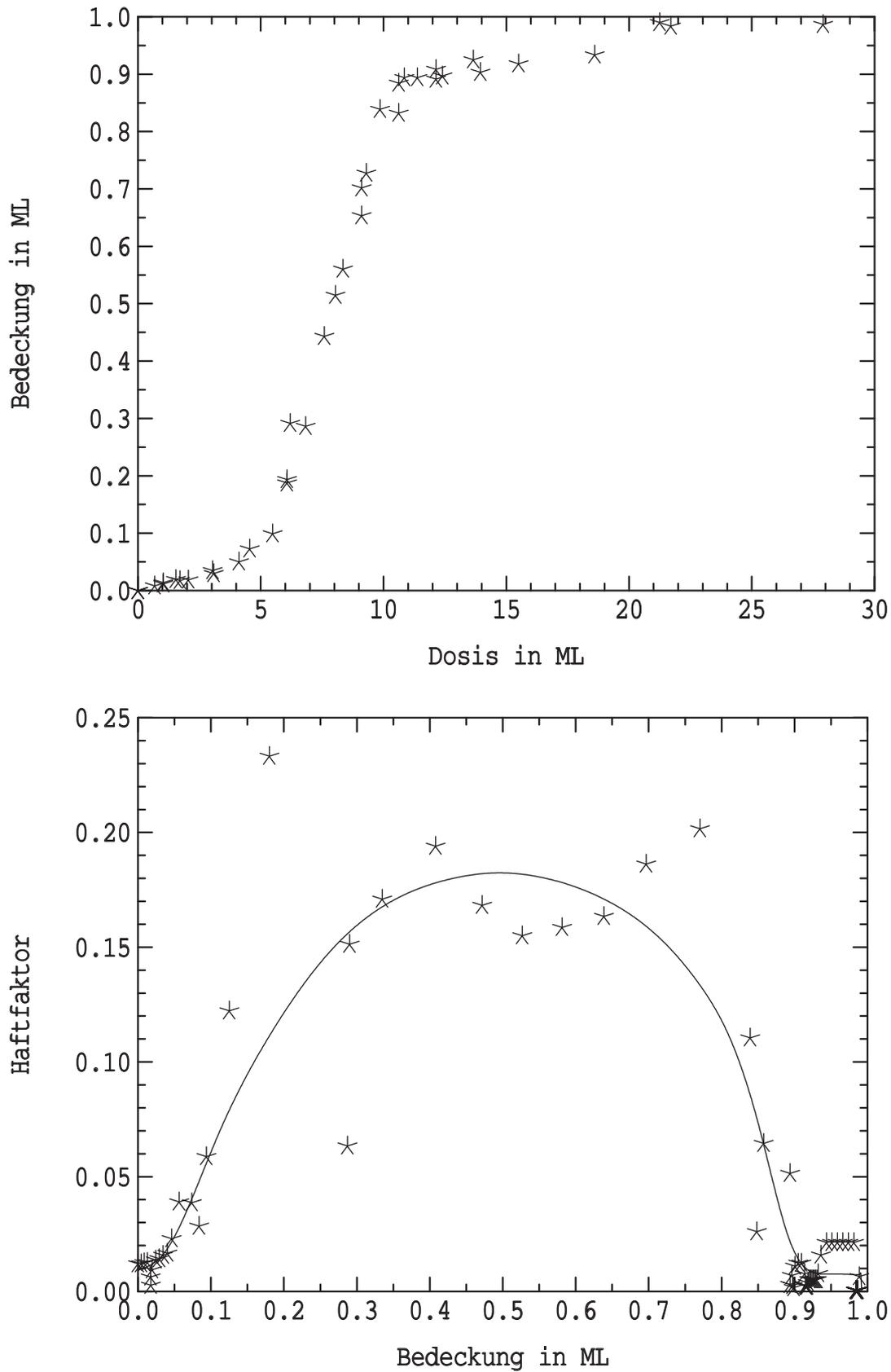


ABB. 2.25: Darstellung der Ausgangsfunktion des Haftfaktors, Bedeckung gegen Dosis ($\Theta(\text{Dosis})$), und den daraus gewonnenen Werten mit und ohne Glättung

Es sind hier exemplarisch die Werte für ^4He dargestellt. Es wurde über den Hintergrunddruck mit weggefahrener kalter Kappe gemessen.

Zusätzlich zu diesem statistischen Fehler kommen noch systematische Fehler, die sich nicht vollständig beheben lassen. Folgende Punkte der Messung unterliegen einem Fehler.

Dosis: Es wurde auf drei verschiedene Arten dosiert:

- über die Gasdusche
- über den Hintergrunddruck der Vakuumkammer
- durch die gekühlte QMS-Kappe

Dabei tritt das Problem auf, die Dosis richtig zu bestimmen.

Bei der Eichung der Dosis der Gasdusche über einen Vergleich des Heliums mit der Dosis bei Neonmultilagen wurde davon ausgegangen, daß immer molekulare Strömung herrscht. Dies trifft nicht für das gesamte Gasdosiersystem zu, sondern nur für die Gasdusche mit dem Channelplate. Verschiedene Bauteile sind an der Grenze zwischen der molekularen und der Knudsen-Strömung. Das Channelplate der Gasdusche ist aber das Bauteil mit dem weitaus kleinsten Leitwert. Somit ist es bestimmend für den Leitwert des Neon bzw. Heliums. Eine weitere Ungenauigkeit ist die Pumpleistung der Turbopumpen und somit des Hintergrunddrucks, welcher auch zur Adsorption beiträgt. Die Pumpleistung ist für Neon und Helium unterschiedlich und setzt sich aus der Turbopumpe und dem Kryostaten, der als Kryopumpe arbeitet, zusammen. Besonders beim Helium, wo die schräg auf die Probe auftreffenden Atome einen deutlich größeren Haftfaktor haben, ist dies von Bedeutung.

Für die beiden anderen Dosierungsarten treffen die obigen Überlegungen nicht zu. Hier wird der Kammerdruck direkt benützt, um die Dosis zu bestimmen. Eine Pumpleistung muß nicht mehr berücksichtigt werden. Allerdings ist die Druckmessung mit dem Bayard-Alpert-Ionisations-Vakuummeter recht ungenau, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit gasartabhängig ist. Der Korrekturfaktor des Meßwertes ist nur auf $\pm 15\%$ bekannt. Bei der Dosierung durch die QMS-Kappe muß man noch zusätzlich den reduzierten Leitwert berücksichtigen. Dies kann auf Grund des komplexen Aufbaus der Kappe nur näherungsweise geschehen.

Der Haftfaktor wurde in diese Arbeit mit Hilfe der Flächenstoßrate $\frac{\text{Teilchen}}{\text{m}^2 \text{ s}}$, die aus dem Kammerdruck des Heliums resultiert, und der Gesamtbedeckung der Spektren aus den Bedeckungsserien errechnet. Um die Flächenstoßrate in die Einheit $\frac{\text{ML}}{\text{s}}$ umrechnen zu können, muß die Zahl der Teilchen (Adsorbat) in der vollen Monolage pro Fläche bekannt sein. Da eine Messung mit LEED beim Helium auf Grund der geringen Bindungsenergie nicht möglich ist, wurde die Flächendichte mit Hilfe von Modellen näher bestimmt.

Das Modell, welches auf einem Vergleich mit **Helium auf Graphit** beruht, paßt am besten zu den Meßdaten. Es resultiert eine Flächendichte der Monolage von ca. $9.2 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$ (Der Unterschied zwischen ^3He und ^4He wurde vernachlässigt.). Da aber die geschätzte Lage der zweiten Lage, die Ähnlichkeit der Phasen auf Graphit bzw. Pt(111) und die Temperatureichung eingehen, kann der Fehler groß sein. Die minimale Flächendichte liegt vermutlich bei der Flächendichte des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Modells des Heliums auf Platin (ca. $6.5 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$, s. Kap.2.4.3). Die maximale Flächendichte ist die des Heliums auf Graphit ($11.5 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$). Auf Grund der abgeschätzten Desorptionstemperatur der zweiten Lage (^4He : 1.2K) ist dieser Wert wahrscheinlich deutlich zu groß.

Kühlschild: Das Kühlschild befindet sich in einem Abstand von ca. 4mm vor der Probe und gibt durch ein Loch, ein wenig kleiner als die Probe, den Blick auf diese frei. Die Heliumatome werden nun nicht wie beim Neon vollständig adsorbiert¹⁸, sondern zum großen Teil gestreut. Der Anteil, der in das Schild hineingestreut wird, wird gekühlt durch die Stöße mit dem kalten Schild bzw. dem Kryostaten. Diese gekühlten Teilchen können unter einem flachen Winkel die Probe treffen, da Kühlschild und Kryostat eine schmale Öffnung seitlich zur Probe bilden (vgl. Abb. 4.12 auf Seite 105 und Abb. 2.10 auf Seite 21). Die Öffnung im Schild für die Probe hat eine sehr große Fläche im Verhältnis zu allen anderen Öffnungen im Schild (Die Öffnungen im Schild sind möglichst klein gehalten, um die Wärmestrahlung auf den Kryostaten zu reduzieren.). Deshalb müssen fast alle Teilchen, die in das Schild hinein gestreut werden, auch dort wieder austreten, sofern sie nicht am Kryostaten adsorbiert wurden. Wie schon oben erwähnt ist der Haftfaktor für flache Winkel größer. Gleiches gilt auch für eine kältere Gastemperatur, da hier ebenfalls die Geschwindigkeit, insbesondere entlang der Oberflächennormalen, reduziert wird.

Die Dosierung durch die gekühlte QMS-Kappe ist hiervon kaum betroffen, weil der Rüssel der Kappe nur einen Spalt von $< 0.1\text{mm}$ zur Probe läßt und somit Teilchen, die nicht aus der Kappe kommen, größtenteils abschirmt. Zudem sind die Heliumatome bereits auf 90K gekühlt, so daß sich der Haftfaktor zu denen aus dem kalten Schild des Kryostaten nicht mehr so stark unterscheidet.

Photodesorption: Die Zeitspannen zwischen der Adsorption und dem Meßvorgang sind relativ groß. So werden 125s von der Gasdusche bis zur Messung benötigt. Bei der Dosierung über den Hintergrunddruck immerhin noch 70s, wobei bei gekühlter Kappe die Desorption klein ist, weil nach ca. 10s die kalte Kappe die Umgebungsstrahlung abschirmt. Ansonsten wurde versucht die Photodesorption mit in die Bedeckung einzubeziehen. Allerdings ist die Photodesorption von der Position der Probe in der Vakuumkammer abhängig. Unterschiedliche Oberflächen und Fenster in der Kammer beeinflussen die Desorptionsrate. So kann man nur einen mittleren Wert der Desorptionsrate während des Drehens in der Kammer annehmen.

Auch während der Adsorption findet die Photodesorption statt. Dieser desorbierende Anteil wurde nicht in die Korrektur mit einbezogen. Dies führt zu einem eher zu kleinen Haftfaktor.

Stoßdesorption: Zusätzlich zur Photodesorption während der Adsorption gibt es noch eine Stoßdesorption des Heliums. Dabei werden bereits adsorbierte Helium-Atome durch einen Stoß mit den einfallenden Atomen wieder desorbiert. Zur Desorptionswahrscheinlichkeit durch einen Stoß sind keine Messungen gemacht worden. Man kann allerdings die Bindungsenergie und Masse des Heliums in die grobe Abschätzung zu Stoßdesorption des Neons durch Helium einsetzen (s. Kap. 4.3 auf Seite 152). Man erhält Werte für den Anteil der Heliumatome, die genügend Energie zur Desorption durch einen Stoß übertragen können, zwischen 0.9 und 0.4 für 300K bzw. 90K Gastemperatur, wobei die effektive Masse des Heliums mit 4 angenommen wurde. Die Desorptionswahrscheinlichkeit wird kleiner sein, da man mit Werten zwischen 0.9 und 0.4 nur schwer eine Bedeckung bei 2.3K erreichen kann, die in etwa einer geschlossenen Schicht entspricht (1ML). Es führt also nicht jeder Stoß zur Desorption. Bei Stößen von ^4He mit adsorbiertem Neon führt nur jeder 15-te Stoß mit ausreichend Energie zur Desorption. Nimmt

¹⁸Neonmultilagen haben den Haftfaktor ≈ 1

man eine Beteiligung von 5 Heliumatomen an einem Stoß an (effektive Masse 20), so erhält man einen Anteil zwischen 0.7 und 0.15 bei einer vollen Monolage.

Die ersten beiden Punkte führen zu einer Überschätzung des Haftfaktors, wobei die Adsorption der Atome aus dem Schild heraus den größten Beitrag liefern wird. Besonders bei der Gasdusche ist dies der Fall, weil der Gasstrahl lokal einen höheren Partialdruck des Heliums erzeugt, als er in der Kammer herrscht und die Atome direkt von der Probe in das Schild gestreut werden können. Beim dritten Punkt kann man nicht sagen, ob der Haftfaktor über- oder unterschätzt wird, wobei der Einbezug der Photodesorption während der Adsorption den Haftfaktor vergrößern würde. Die nicht berücksichtigte Stoßdesorption liefert einen zu kleinen Nettohaftfaktor.

Für den Haftfaktor ist es hiernach von großer Bedeutung, auf welche Art er gemessen wird, dh. wie der Meßaufbau aussieht. So nimmt der effektive Haftfaktor vom 300K warmen Gasstrahl bis zur Dosierung durch die kalte QMS-Kappe um den Faktor 40 zu. Dabei muß man allerdings beachten, daß die absoluten Werte erheblich fehlerbehaftet sind. Relative Änderungen sind weniger ungenau.

Kapitel 3

Theorie

Kinetik und Dynamik von Adsorption und thermischer Desorption sind schon in vielen Arbeiten dargestellt worden. So möchte ich auf Artikel von Menzel, Yates und Lombardo [59–62] verweisen. Einen Überblick geben auch die Dissertationen von Schlichting[21] und Frieß[1].

3.1 Thermische Desorption

3.1.1 Polanyi-Wigner-Gleichung

Die Desorptionsrate wird meist in der Form

$$R_{Des} = -\frac{N_{ads}}{dt} \quad (3.1a)$$

$$R_{Des} = K_0 N_{ads}^m e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (3.1b)$$

R_{Des} : Desorptionsrate

N_{ads} : Zahl der adsorbierten Teilchen

K_0 : Vorfaktor

m : Ordnung

E_0 : Aktivierungs- bzw. Bindungsenergie

beschrieben. Diese ist unter dem Namen Polanyi-Wigner-Gleichung oder auch Frenkel-Arrhenius-Gleichung bekannt. Sie beschreibt phänomenologisch die Rate einer thermisch angeregten Reaktion mit der Aktivierungsenergie E_0 . Im Fall der Desorption von einer Oberfläche entspricht E_0 der Energie, die minimal benötigt wird um vom gebundenen Zustand in den ungebundenen überzugehen (s. Gl.3.14a Kap.3.2). Da in dieser Arbeit die Teilchenzahl in Monolagen angegeben wird, nimmt die Gl.3.1b die Form

$$r_{Des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_0 \Theta^m e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (3.2)$$

an mit der Bedeckung Θ

$$\Theta = \frac{N_{ads}}{n_a}$$

Dabei ist n_a die maximale Zahl der Teilchen, welche in der ersten Monolage adsorbiert werden können. k_0 wird Vorfaktor oder Preexponential genannt. Er kann näherungsweise als Versuchsfrequenz des desorbierenden Teilchens oder als Schwingungsfrequenz senkrecht zur Oberfläche interpretiert werden. Die Ordnung der Reaktion wird mit m bezeichnet. K_0 und k_0 hängen über den Ausdruck

$$k_0 = K_0 n_a^{m-1} \quad (3.3)$$

zusammen. Die Raten werden somit in $\frac{\text{Teilchen}}{\text{s}}$ bzw. $\frac{\text{ML}}{\text{s}}$ angegeben.

Wenn k_0 und E_0 konstant sind, kann man die Ordnung als Zahl der an der Reaktion beteiligten Teilchen ansehen. So müssen bei der Ordnung 2 erst jeweils zwei Teilchen miteinander wechselwirken, damit eine Desorption stattfindet; z.B.



Die Ordnung $m = \frac{1}{2}$ z.B. kann bei der Thermodesorption als eine Desorption vom Rand einer Insel interpretiert werden. Die Flächen der Insel sind proportional zu Θ . Daher ist die Zahl der Teilchen am Rand proportional zu $\sqrt{\Theta}$.

Diese einfachen Interpretationen der Ordnung sind aber nicht immer sinnvoll. So sind k_0 und E_0 durchaus von der Temperatur und der Bedeckung abhängig. Versucht man z.B. ein Thermodesorptionsspektrum des Heliums mit kleiner Bedeckung nach Gl.3.2 zu parametrisieren, ergeben sich die besten Ergebnisse mit Ordnungen größer als eins ($m \approx 2$). Darin spiegelt sich die Abhängigkeit der Parameter von der Bedeckung und der Temperatur. Trotzdem beschreibt die Polanyi-Wigner-Gleichung meist gut die Messungen.

Vor allen Dingen zu Beginn der Thermodesorption in einer TPD-Messung gilt die Beschreibung durch die Polanyi-Wigner-Gleichung gut. Hier sind die Desorptionsraten sehr klein, und infolgedessen ist die Annahme einer konstanten Bedeckung eine sehr gute Näherung. Damit kann in diesem Bereich die Auswertung der Spektren unter der Annahme erfolgen, daß E_0 und k_0 von der Bedeckung unabhängig sind (Anstiegsflankenanalyse, s. Kap. 2.4.4 auf Seite 58).

Die folgenden Modelle liefern gleiche oder ähnliche Zusammenhänge wie Gl.3.2. Sie erlauben aber Aussagen über den Vorfaktor k_0 .

3.2 Theorie des Übergangszustandes

Die Theorie des Übergangszustandes (Transition State Theory, TST [61, 63, 64]) wurde von Glasstone, Laidler und Eyring entwickelt. Sie wurde für die chemische Reaktionskinetik entwickelt und liefert einen quantitativen Wert für den Vorfaktor k_0 . Die Theorie beschreibt den Übergang von den Reaktionspartnern A und B zum Endprodukt AB, oder in Fall der Desorption: das auf dem Substrat(B) adsorbierte Teilchen(A), AB, zerfällt in das desorbierte Teilchen(A) und das Substrat(B). Die Reaktion erfolgt über einen Übergangszustand oder auch aktivierten Komplex; dies entspricht oft (muß aber nicht unbedingt) einem Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche. Es werden folgende Voraussetzungen gemacht:

- a) Die Bewegung des Teilchens erfolgt auf einer Potentialhyperfläche. Deren Koordinaten sind so gewählt, daß die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate abgespalten werden kann und nur diese **eine Koordinate** ist für den Ablauf der Reaktion verantwortlich.

- b) Der Übergangszustand entspricht auf der Reaktionskoordinate einem „Point of no return“. Ein Teilchen, welches diesen Punkt erreicht, passiert ihn mit der **Wahrscheinlichkeit** κ . Wenn der Punkt passiert wurde, findet die Reaktion bis zum Endzustand statt.
- c) Das Teilchen befindet sich zwischen Ausgangszustand und Übergangszustand zu jedem Zeitpunkt mit der Umgebung im **Gleichgewicht** (mit Ausnahme der Reaktionskoordinate). Die Konzentration von Teilchen im Übergangszustand wird als klein angenommen.

Der Übergangszustand wird im Weiteren mit dem hochgestellten Index $\#$ gekennzeichnet. Die (Desorptions-)Rate kann dann geschrieben werden als

$$R = \kappa N^\# \nu^\# \quad (3.4)$$

$N^\#$: Besetzungszahl des Übergangszustandes

$\nu^\#$: charakteristische Schwingungsfrequenz

κ : Wahrscheinlichkeit, s. b)

Die Zeit τ der Schwingungsfrequenz $\nu^\# = \frac{1}{\tau}$ kann interpretiert werden als die Zeit, die ein Teilchen zum Zurücklegen der Strecke δ auf der Reaktionskoordinate mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} braucht,

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{v}}$$

Dabei ist die Strecke δ der Weg von Ausgangszustand zum Übergangszustand.

Aus der Gleichgewichtsbedingung, Voraussetzung c), folgt für die Gleichgewichtskonstante $K^\#$ mit der Reaktionsordnung m

$$K^\# = \frac{N^\#}{N_{AB}^m} \quad (3.5a)$$

$$= \frac{N^\#}{N_{AB}} \quad \text{mit } m = 1 \quad (3.5b)$$

Dabei sind N_{AB} und $N^\#$ die Besetzungszahlen vom Ausgangszustand AB und dem Übergangszustand $\#$.

Aus der statistischen Mechanik folgt für die Gleichgewichtskonstante mittels den Zustandssummen Z der beiden Zustände

$$\begin{aligned} K^\# &= \frac{\tilde{Z}^\#}{Z_{AB}} \\ &= \frac{Z^\#}{Z_{AB}} e^{-\frac{\tilde{E}_\Delta}{kT}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Gl.3.6 folgt aus der Definition einer Zustandssumme

$$Z \equiv \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (3.7)$$

wenn man berücksichtigt, daß die Energien der Zustände des Übergangszustandes um \tilde{E}_Δ gegenüber dem Ausgangszustand verschoben sind.

Nach der Voraussetzung a) kann man die Zustandssumme $Z^\#$ in einen Teil entlang der Reaktionskoordinate Z_ν und den übrigen Freiheitsgraden $Z_0^\#$ aufteilen,

$$Z^\# = Z_0^\# Z_\nu \quad (3.8)$$

Die Berechnung der Zustandssumme Z_ν erfolgt über Gleichung 3.7 und der Näherung eines harmonischen Oszillators mit den Energieniveaus

$$E_j = h\nu^\# \left(\frac{1}{2} + j \right)$$

Setzt man dies in die Zustandssumme 3.7 ein und rechnet die Summe aus erhält man

$$\begin{aligned} Z_\nu &= e^{-\frac{h\nu^\#}{2kT}} \sum_j e^{\frac{j h\nu^\#}{kT}} \\ &= \frac{e^{-\frac{h\nu^\#}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu^\#}{kT}}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Üblicherweise wird der Term im Zähler $e^{-\frac{h\nu^\#}{2kT}}$ der Bindungsenergie E_0 zugeschlagen (s. Gl.3.11b).

Das Teilchen im Übergangszustand ist nur schwach gebunden. Daher kann man annehmen, daß die Schwingung $\nu^\#$ eine weiche Schwingung ist; es also gilt

$$h\nu^\# \ll kT$$

In Gl.3.9 kann man daher den Nenner nähern und man erhält

$$Z_\nu = e^{-\frac{h\nu^\#}{2kT}} \frac{kT}{h\nu^\#} \quad (3.10)$$

Setzt man dieses Ergebnis zusammen mit Gl.3.8 in Gl.3.6 ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} K^\# &= \frac{Z_0^\# Z_\nu}{Z_{AB}} e^{-\frac{\tilde{E}_\Delta}{kT}} \\ &= \frac{Z_0^\#}{Z_{AB}} \frac{kT}{h\nu^\#} e^{-\frac{E_\Delta}{kT}} \end{aligned} \quad (3.11a)$$

$$\text{mit } E_\Delta = \tilde{E}_\Delta + \frac{h\nu^\#}{2} \quad (3.11b)$$

Daraus erhält man zusammen mit den Gleichungen 3.5b und 3.4 das Ergebnis für die Rate R

$$R = \kappa N_{AB} \frac{kT}{h} \frac{Z_0^\#}{Z_{AB}} e^{-\frac{E_\Delta}{kT}} \quad (3.12)$$

Für den Fall einer beliebigen Ordnung m erhält man mit der Zustandssumme des Adsorbats Z_{ads}

$$R = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Z_0^\#}{Z_{ads}} N_{ads}^m e^{-\frac{E_\Delta}{kT}} \quad (3.13a)$$

oder, wenn man statt der absoluten Teilchenzahl die relative Bedeckung Θ nimmt,

$$r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Z_0^\#}{Z_{ads}} n_a^{m-1} \Theta^m e^{-\frac{E_\Delta}{kT}} \quad (3.13b)$$

Durch einen Vergleich der obigen Gleichung 3.13b mit der Polanyi-Wigner-Gleichung 3.2 erhält man das Ergebnis

$$E_0 = E_\Delta \quad (3.14a)$$

$$\text{und} \quad k_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Z_0^\#}{Z_{ads}} n_a^{m-1} \quad (3.14b)$$

n_a ist wieder die maximale Zahl der Teilchen, welche in der ersten Monolage adsorbiert werden können. Die Zustandssumme $Z_0^\#$ kann man noch in ein Produkt der Zustandssummen für die Translations-, Rotations- und Schwingungsbewegung zerlegen.

$$Z_0^\# = Z_{trans}^2 Z_{rot} Z_{schwing}$$

Den Zusammenhang mit der Thermodynamik erhält man, wenn man berücksichtigt, daß man schreiben kann

$$\frac{\tilde{Z}_0^\#}{Z_{AB}} = \frac{Z_0^\#}{Z_{AB}} e^{-\frac{E_\Delta}{kT}} \quad (3.15a)$$

$$= e^{-\frac{\Delta G_0^\#}{kT}} \quad (3.15b)$$

$$= e^{\frac{\Delta S_0^\#}{k}} e^{-\frac{\Delta H_0^\#}{kT}} \quad (3.15c)$$

$$\text{mit} \quad \Delta G_0^\# = \Delta H_0^\# - T \Delta S_0^\#$$

Die Änderung der freien Enthalpie $\Delta G_0^\#$ ist für den Adsorbatzustand AB und den Übergangszustand $\#$ berechnet **ohne** den Anteil entlang der Reaktionskoordinate. Setzt man die Gleichungen 3.15a, 3.15c in Gl.3.13b ein, so erhält man für den Vorfaktor

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} n_a^{m-1} e^{\frac{\Delta S_0^\#}{k}} \quad (3.16)$$

Nimmt man die Ordnung $m = 1$ an, ergibt sich für ein System wie hier, bei dem Ausgangszustand, Z_{ads} , und der Übergangszustand, $Z_0^\#$, sehr ähnlich sind

$$\frac{Z_0^\#}{Z_{ads}} \approx 1 \quad \text{bzw.} \quad \Delta S_0^\# \approx 0$$

und damit ein k_0 von $\approx 2.1 * 10^{12} \text{s}^{-1}$ bei 100K bzw. $\approx 8.3 * 10^{10} \text{s}^{-1}$ bei 4K. Wenn der Übergangszustand auf der Oberfläche mobiler ist als der Grundzustand des Adsorbats

$$\frac{Z_0^\#}{Z_{ads}} \gg 1 \quad \text{bzw.} \quad \Delta S_0^\# > 0$$

erhält man ein größeres k_0 . [60]

3.3 Gleichgewichtsansatz

In den Gleichungen 3.14b und 3.16 ist angegeben, wie man zumindest im Prinzip den Vorfaktor k_0 berechnen kann. Dabei besteht die Abhängigkeit

$$k_0 \propto \kappa$$

κ ist die Wahrscheinlichkeit den „Point of no Return“ zu passieren. Um diese Wahrscheinlichkeit in Zusammenhang mit einer meßbaren Größe zu bringen, kann man einen Gleichgewichtsansatz zwischen dem Adsorbat und der Gasphase machen. Für die chemischen Potentiale der Phasen gilt :

$$\mu_{Ads} = \mu_G \quad (3.17)$$

Als Ergebnis erhält man, daß im Gleichgewicht $\kappa = s$ gilt, wobei s der Haftfaktor der Adsorption ist.

Aus der Bedingung des Gleichgewichts folgt, daß die Raten des Adsorptions- und Desorptionsprozesses gleich sein müssen. Der Übersichtlichkeit halber wird nur die Ordnung $m = 1$ betrachtet.

$$R_{GAds} = R_{Des}$$

$$s * \underbrace{\frac{1}{4} n_G \bar{v}}_{\text{Flächenstoßrate}} = K_0 n_{ads} e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (3.18)$$

s : Haftfaktor

n_G : Teilchendichte der 3-dim Gasphase

n_{ads} : Teilchendichte der 2-dim Adsorbatschicht

\bar{v} : mittlere Geschwindigkeit der Teilchen im Gas, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

Die Gleichgewichtskonstante läßt sich wieder in der Form schreiben

$$\frac{n_G}{n_{ads}} = \frac{Z_G}{Z_{ads}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (3.19)$$

Die Verschiebung der Energienullpunkte gegeneinander wurde wieder in dem Exponentialterm ausgedrückt. Setzt man Gl.3.19 in die Gleichung für das Gleichgewicht der Raten ein, erhält man einen Ausdruck für K_0

$$K_0 = s \frac{\bar{v}}{4} \frac{Z_G}{Z_{ads}} \quad (3.20)$$

Zur weiteren Umformung wird von der Zustandssumme des Gases eine translatorische Bewegung senkrecht zur Oberfläche abgespalten.

$$\begin{aligned} Z_G &= Z_{trans}^3 Z_{rot} Z_{schwing} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} Z_{trans}^2 Z_{rot} Z_{schwing} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} Z_{G,0} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Zusammen mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} geht K_0 über in

$$K_0 = s \frac{kT}{h} \frac{Z_{G,0}}{Z_{ads}} \quad (3.22)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit dem der TST überein (Ordnung $m = 1$), wenn gilt:

$$s = \kappa \quad (3.23)$$

$$Z_{G,0} = Z_0^\# \quad (3.24)$$

Dieses Ergebnis wurde aus der Gleichgewichtsbedingung zwischen der Gasphase und dem Adsorbat abgeleitet. Unter "normalen" Thermodesorptionsbedingungen ist diese Voraussetzung nicht gegeben. Der Druck in der Meßkammer bzw. der QMS-Kappe während der Desorption ist viel kleiner als im Gleichgewicht. Ähnliches gilt auch für die Temperaturen. Die Temperatur der einfallenden Gasatome ist mit meist ca. 300K deutlich größer als die Desorptionstemperatur, bei Helium ca. 4K.

Unter einem Gleichgewicht versteht man allgemein, daß die Summen aller möglichen Reaktionspfade für die Hin- und Rückreaktion gleich sind. Das Prinzip des „Detailed Balance“ oder auch „Microscopic Reversibility“ geht einen Schritt weiter. Es fordert:

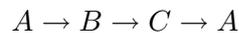
„Befindet sich das Gesamtsystem im Gleichgewicht, so sind die Hin- und Rückreaktionsraten jedes beliebigen Reaktionspfades dem Betrag nach gleich.“

Oder es soll für ein System im Gleichgewicht gelten:

$$p_{i,j} * N_i = p_{j,i} * N_j \quad \text{für alle } i, j$$

Dabei ist $p_{i,j}$ die Übergangswahrscheinlichkeit des Zustandes i nach j . Jeder beliebige Reaktionspfad ist also unabhängig von allen anderen.

Diese Aussage kann man sich verdeutlichen, indem man ein System aus drei Zuständen, A , B und C , betrachtet. Würde die obige Aussage nicht gelten, so gäbe es die Möglichkeit eines Nettostroms von Teilchen im Gleichgewicht im Kreis



Blockiert man nun einen Reaktionspfad, z.B. von B nach C , so würden sich die Teilchen bei B akkumulieren. Dies widerspricht der Erfahrung¹. Eine andere Möglichkeit sich „Detailed Balance“ zu verdeutlichen, ist die Umkehrbarkeit der Bewegungsgleichungen in der Zeit zu betrachten.

Zusätzlich zum „Detailed Balance“ wird die Hypothese aufgestellt, daß der Hinfluß eines Reaktionspfades nicht von dem Rückfluß abhängig ist. Wenn man also z.B. den Rückfluß, Adsorption, unterbindet, so bleibt der Hinfluß, Desorption, unverändert, solange alle weiteren Parameter gleich bleiben. Auf diese Art und Weise kann die Thermodesorptionsmessung beschrieben werden. Dabei ist zu beachten, daß der gemessene Haftfaktor bei der Adsorption, Gastemperatur ca. 300K oder 90K, ein anderer ist als bei der Desorption, wo die Gastemperatur in etwa gleich die Proben temperatur ist.

3.4 Haftfaktor

Damit ein auf die Probe einfallendes Teilchen haftet, muß es einen hinreichenden Teil seiner kinetischen Energie an das Substrat abgeben. Ist dies nicht der Fall, so wird es elastisch oder

¹Ein einfaches Beispiel ist ein kreisförmiger Stadtgraben, der mit Wasser gefüllt ist. In ihm steht das Wasser; er ist im Gleichgewicht. Baut man eine Mauer, die den geschlossenen Kreis des Grabens unterbricht, so erwartet man **nicht**, daß sich am Wasserstand entlang des Grabens etwas ändert, z.B. daß der Wasserstand rechts von der Mauer höher ist als links davon.

inelastisch gestreut. Es kommen für einen inelastischen Stoß zwischen Teilchen und Substrat im wesentlichen drei Mechanismen in Frage. Zum einem ist es möglich durch elektronische Anregungen kinetische Energie zu verlieren. Die elektronischen Beiträge zum Anfangshaftfaktor sind darin begründet, daß die Elektronen den Kernbewegungen nicht mehr adiabatisch folgen können [65] im Gegensatz zur Born-Oppenheimer-Näherung. Dieser Mechanismus spielt beim Haften aber kaum eine Rolle [65–67]. Desweiteren kann durch den Stoß des Teilchen mit der Oberfläche Energie in Form von Schwingungen übertragen werden. Das einfachste Modell geht von einem oder mehreren Stößen zweier Massen aus, wobei Energie auf ein Atom auf einem Gitterplatz übertragen wird [68]. Andere Modelle beschreiben den Vorgang als Anregung von Phononen, und der Wahrscheinlichkeit eines Energieverlustes in Abhängigkeit von der Energie und anderen Parametern des einfallenden Teilchens [3, 69].

Ein sehr effektiver Mechanismus zur Adsorption ist der Stoß mit bereits adsorbierten Teilchen, weil auf Grund der ähnlichen effektiven Massen ein Energieübertrag sehr gut stattfinden kann. Auch die weiche Bindung der bereits adsorbierten Teilchen, im Gegensatz zum Festkörper, erleichtert den Energieübertrag.

Im Weiteren sollen einfache mathematische Beschreibungen des Haftfaktors gegeben werden.

3.4.1 Einfache Modelle

3.4.1.1 Beschreibung nach Schlichting

Eine Beschreibung des Haftfaktors s in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ liefert die Darstellung [21, Schlichting]

$$s = s_0(1 - q_1\Theta_1) + s_1(q_1\Theta_1 - q_2\Theta_2) + s_2\Theta_2 \quad (3.25a)$$

$$\text{mit} \quad q_i\Theta_i = \begin{cases} q_i\Theta_i & : q_i\Theta_i < 1 \\ 1 & : q_i\Theta_i \geq 1 \end{cases} \quad (3.25b)$$

s : Gesamthaftfaktor

s_i : Haftfaktor der i -ten Lage (s_0 : Anfangshaftfaktor)

q_i : effektiver normierter Wirkungsquerschnitt eines Atoms

Θ_i : Bedeckung in ML der i -ten Lage

Sie liefert einen Haftfaktor, der bei der Bedeckung null mit dem Anfangshaftfaktor s_0 startet und dann linear mit der Bedeckung wächst. Nimmt man an, daß die Bedeckung in der zweiten Lage klein bleibt (lagenweises Wachstum), erreicht der Haftfaktor einen maximalen Wert von s_1 und bleibt dann für die erste Lage konstant. Durch die Einführung der Wirkungsquerschnitte q_i wird erreicht, daß der Haftfaktor schon für Bedeckungen $\Theta < 1$ sättigen kann. Für z.B. Neon, Argon, Krypton und Xenon auf Ru(001) wurden q_1 -Werte zwischen 1.25 und 1.5 gefunden [21].

Die Wirkungsquerschnitte q_i spiegeln die Tatsache wider, daß mit steigender Bedeckung die Wahrscheinlichkeit, daß ein einfallendes Teilchen nicht nur ein einzelnes bereits adsorbiertes Teilchen sondern mehrere trifft, ansteigt. Diese Mehrfachstöße erhöht die Effektivität

des Prozesses, bei welchem das Teilchen seine Energie abgeben und dann adsorbieren kann. Auch die Möglichkeit eines kurzzeitig adsorbierten Zustandes (Trapping) und damit einer Bewegung parallel zur Oberfläche (Precursor²) werden mit dem Wirkungsquerschnitt q_i erfaßt. Durch diese Bewegung erhöht sich die Wahrscheinlichkeit ein anderes Teilchen zu treffen. Ab einer bestimmten Bedeckung $\Theta < 1$ trifft dann jedes Teilchen ein oder mehr bereits adsorbierte Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit genau in eine Lücke der Bedeckung und nur das Substrat zu treffen, geht mit steigender Bedeckung gegen null. Damit ändert sich der Haftfaktor von s_0 auf s_1 .

Für die Adsorption von Helium auf Pt(111) kann dieses Modell nur bedingt richtig sein, da bei einer minimalen Proben temperatur von 2.3K keine zweite Lage adsorbiert werden kann. Somit **muß** der Haftfaktor für Bedeckungen gegen eine volle Monolage wieder auf null zurückgehen. Da das Helium aus der zweiten Monolage wieder desorbiert, hat ein möglicher Zustand als Precursor dort nur eine begrenzte Lebensdauer. Dies hat zur Folge, daß die Heliumatome in der zweiten Lage immer schwerer einen freien Platz zum Adsorbieren auf dem Pt(111) finden. Der Haftfaktor bricht nicht abrupt zu null ab, sondern er geht stetig zu $s = 0$ über.

3.4.1.2 Modell von Kisliuk

Das Modell von Kisliuk [72] beschreibt die **Chemisorption** eines Teilchens über den Zustand eines intrinsischen (über einem freien Platz) bzw. extrinsischen (über einem besetzten Platz) Precursors. Ausgehend von ein paar einfachen Annahmen erhält man einen mit der Bedeckung abfallenden Haftfaktor, welcher für eine volle Monolage gegen null geht.

Für die Physisorption des Heliums auf Platin ist davon auszugehen, daß der Zustand eines Precursors über der reinen Platinoberfläche (intrinsisch) im Sinne eines eigenen, schwächer gebundenen Zustands nicht existiert. Die Desorption vom Platin eines einmal in der ersten Lage adsorbierten Teilchen ist unwahrscheinlich. Vielmehr verliert es weiter Energie (für $T = 2.3K$) und befindet sich schließlich meist im Grundzustand des Platin-Helium-Potentials. Dies muß man berücksichtigen, wenn man mit Hilfe des Modells von Kisliuk das Haften von Helium auf Platin beschreiben möchte. Auf der ersten Lage können aber Teilchen in der zweiten Lage eingefangen (getrappt) werden und als extrinsischer Precursor wirken.

Es wird nun das Modell dargelegt, um es in einem weiteren Schritt auf die Adsorption von Helium bei 2.3K anpassen zu können. Folgende Annahmen werden zu dem Modell von Kisliuk gemacht:

1. Nur ein Teilchen pro Platz kann adsorbiert werden.
2. Die **Bewegung** des Teilchens wird mit Wahrscheinlichkeiten beschrieben.
Für einen leeren Platz gilt:
 - (a) Das Teilchen wird mit der Wahrscheinlichkeit P_a adsorbiert.
 - (b) Das Teilchen wird mit der Wahrscheinlichkeit P_b desorbiert.
 - (c) Es wechselt den Platz mit der Wahrscheinlichkeit $P_c = 1 - P_a - P_b$.

Für einen besetzten Platz gilt (Teilchen in der zweiten Lage):

- (a) P'_a , P'_b und P'_c haben die gleiche Bedeutung wie für einen leeren Platz.

²Ein Überblick über das Konzept des Precursors geben [70, Cassuto, King] und [71, Weinberg].

(b) Es kann kein Teilchen stabil in der zweiten Lage gebunden werden, d.h. es gilt $P'_a = 0$.

(c) $P'_c = 1 - P'_b$

3. Die einzelnen Wahrscheinlichkeiten sind unabhängig von der Vorgeschichte des Teilchens.

Über die Wahrscheinlichkeiten eines einfallenden Teilchens kann man nun folgende Aussagen machen:

erster Stoß: Die Wahrscheinlichkeit zu adsorbieren P_{a1} , zu desorbieren P_{b1} und den Platz zu wechseln P_{c1} sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} P_{a1} &= (1 - \Theta)P_a \\ P_{b1} &= (1 - \Theta)P_b + \Theta P'_b \\ P_{c1} &= 1 - P_{a1} - P_{b1} \end{aligned}$$

Θ gibt die Bedeckung in Einheiten von ML (Monolagen) an. Dabei gilt immer $0 \leq \Theta \leq 1$.

zweiter Stoß: Die Wahrscheinlichkeiten ergeben sich aus der Wahrscheinlichkeit P_{c1} einen zweiten Stoß zu machen und den Wahrscheinlichkeiten des aktuellen Platzes, die unabhängig von der Vorgeschichte des Teilchens sind:

$$\begin{aligned} P_{a2} &= P_{c1}P_{a1} \\ P_{b2} &= P_{c1}P_{b1} \\ P_{c2} &= P_{c1}P_{c1} \end{aligned}$$

n-ter Stoß:

$$\begin{aligned} P_{an} &= P_{c1}^{n-1}P_{a1} \\ P_{bn} &= P_{c1}^{n-1}P_{b1} \\ P_{cn} &= P_{c1}^n \end{aligned}$$

Der Haftfaktor ergibt sich dann aus der Summe aller Wahrscheinlichkeiten zur Adsorption (und der geometrischen Reihe):

$$\begin{aligned} s &= P_{a1} + P_{a2} + \dots + P_{an} + \dots \\ &= \frac{(1 - \Theta)P_a}{P_a + P_b - \Theta(P_a + P_b - P'_b)} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Der Anfangshaftfaktor $s_{0,Kis.}$ ist dann gegeben durch ($\Theta = 0$)

$$s_{0,Kis.} = \frac{P_a}{P_a + P_b}$$

und für $\Theta = 1$ erhält man $s = 0$. Der Haftfaktor ist streng monoton fallend.

Man kann noch berücksichtigen, daß ein einfallendes Teilchen überhaupt erst mit einer Wahrscheinlichkeit α in den von Kisliuk beschriebenen Zustand gelangen kann. Dafür müssen

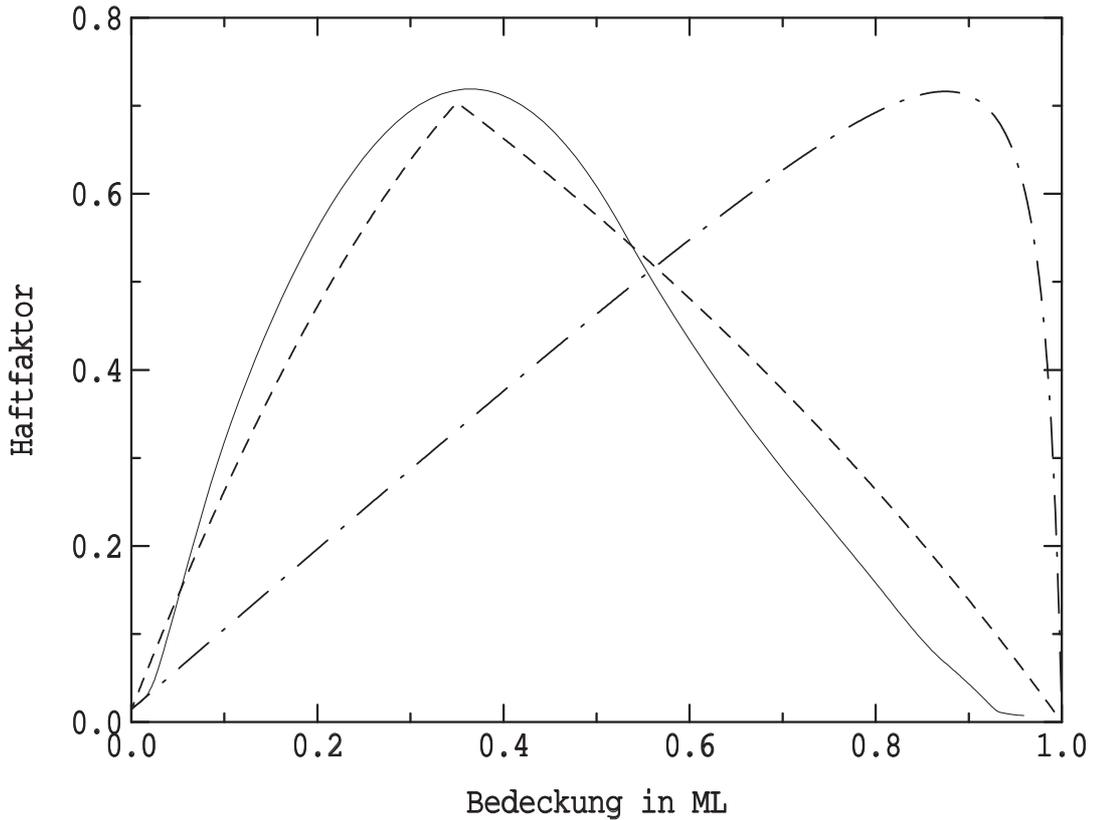


ABB. 3.1: **Gerechnete Haftfaktoren**

Es sind die gerechneten Haftfaktoren aus dem Modell von Kisliuk in Kombination mit dem Haftfaktor nach Schlichting (gestrichelt; $P_a = 1$, $P_b = 0$, $P'_b = 0.65$, $s_0 = 0.014$, $s_1 = 0.95$, $q_1 = 2.9$) und dem Modell nach Arumainayagam (Strichpunkte; $s_0 = 0.014$, $s'_0 = 0.95$, $q_p = 0.98$) dargestellt. Zum Vergleich ist noch der gemessene Haftfaktor für ^4He eingezeichnet. Der Haftfaktor wurde mit der kalten QMS-Kappe ermittelt und ist stark geglättet.

die Wahrscheinlichkeiten für den ersten Stoß mit α multipliziert werden. Das Ergebnis des Haftfaktors, Gl.3.26, lautet dann:

$$s = \alpha \frac{(1 - \Theta)P_a}{P_a + P_b - \Theta(P_a + P_b - P'_b)} \quad (3.27)$$

Das Modell unterscheidet bei der Bewegung auf der Oberfläche von Platz zu Platz nicht zwischen besetzten und unbesetzten Plätzen. Daher ist die obige Beschreibung des Haftens hier nur beschränkt gültig. Für eine statistische Verteilung der Atome auf der Oberfläche sind die Wahrscheinlichkeiten P_a , P_b und P'_b Mittelwerte, die von der Bedeckung abhängig sind.

Wie schon oben erwähnt, existiert kein Precursor der Heliums über der unbedeckten Platin-Oberfläche. Praktisch alle Teilchen, die einen bindenden Zustand im Platin-Helium-Potential erreichen, werden adsorbiert. Somit muß man $P_b = 0$ annehmen.

Die Heliumatome können sich auf der Oberfläche bewegen. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß sie von der Platinoberfläche in die zweite Monolage wechseln. Deswegen ist $P_c \approx 0$ bzw. $P_a \approx 0$. Um den richtigen Verlauf des Haftfaktors (s. Abb. 4.37 auf Seite 144) zu erhalten, kann man nun noch α entsprechend dem Modell von Schlichting wählen. Damit erhält man eine Beschreibung, die für kleine Bedeckungen dem Haften von schwereren Edelgasen entspricht (Schlichting) und für große Bedeckungen gegen null geht (Kisliuk), weil das Helium sowohl bei der direkten Adsorption, als auch bei der Adsorption über den Zustand des

Precursors in der zweiten Lage keinen freien Platz in der ersten Lage findet. Es ergibt sich ein Verlauf, wie er in Abb. 3.1 auf der vorherigen Seite dargestellt ist.

3.4.1.3 Modifiziertes Kisliuk-Modell

Arumainayagam et al. geben ein Modell an, welches gegenüber dem von Kisliuk modifiziert ist [73, 74]. Im Modell von Kisliuk wurden sowohl ein intrinsischer als auch ein extrinsischer Precursor angenommen und auch mathematisch gleich behandelt. Über sie erfolgte die Adsorption. In dem modifizierten Modell wird ein etwas anderer Mechanismus zur Adsorption vorgestellt. Der wichtigste Unterschied ist, daß es keinen intrinsischen Precursor mehr gibt. Auf einem unbesetzten Platz erfolgt die Adsorption durch direkte Langmuir-Adsorption oder, wenn sich das Teilchen zuvor im Zustand eines extrinsischen Precursors befunden hat, mit der Wahrscheinlichkeit eins.

Um den Haftfaktor berechnen zu können, werden folgende Annahmen gemacht:

1. Auf einem unbesetzten Platz erfolgt eine direkte Langmuir-Adsorption.

$$s_L = s_0(1 - \Theta)$$

2. Die "Adsorption" in einen Zustand als extrinsischer Precursor erfolgt mit der Wahrscheinlichkeit s'_0 . Das Teilchen bewegt sich so lange auf besetzten Plätzen, bis es desorbiert oder einen freien Platz gefunden hat. Auf dem freien Platz adsorbiert es mit der Wahrscheinlichkeit 1.
3. Inselbildung wird vernachlässigt und es wird eine statistische Verteilung der bereits adsorbierten Teilchen angenommen.
4. Die Bedeckung in der zweiten Lage durch die extrinsischen Precursor ist so klein, daß sie untereinander nicht wechselwirken.

Mit diesen Annahmen kann man nun den Gesamthaftfaktor berechnen.

Innerhalb eines kleinen Zeitfensters muß die Zahl der Precursor, bei sonst gleichen Bedingungen, konstant bleiben, da keine zweite Lage adsorbiert werden kann. Es gilt also

$$\frac{dN'_p}{dt} = s'_0 F \Theta - P'_d N'_p - P'_p N'_p (1 - \Theta) = 0 \quad (3.28)$$

N'_p : Teilchenzahl im Zustand des Precursors

s'_0 : Haftfaktor des extrinsischen Precursors

F : Teilchenfluß auf die Probe

P'_d : Wahrscheinlichkeit des Precursors zu desorbieren

P'_p : Wahrscheinlichkeit des Precursors den Platz zu wechseln
(Das Teilchen adsorbiert, wenn der Platz unbesetzt ist.)

Die gesamte Adsorptionsrate R_a besteht aus zwei Anteilen, der Langmuir-Adsorption und der Adsorption aus den Zustand des Precursors heraus:

$$R_a = s_0 F (1 - \Theta) + P'_p N'_p (1 - \Theta) \quad (3.29)$$

Der Haftfaktor ist dann gegeben durch $\frac{R_a}{F}$. Mit den Gleichungen 3.28 und 3.29 ergibt sich

$$s(\Theta) = s_0(1 - \Theta) + \frac{s'_0(1 - \Theta)q_p\Theta}{1 - q_p\Theta} \quad (3.30)$$

$$\text{mit } q_p = \frac{P'_p}{P'_d + P'_p}$$

Wählt man in Gl.3.30 die Parameter geeignet, so steigt der Haftfaktor zuerst mit der Bedeckung an, um dann für eine volle Monolage gegen null zu gehen.

Für einen sehr langlebigen Precursorzustand, $q_p \approx 1$, erhält man wieder Gl.3.25a ohne die Adsorption in der zweiten Lage und die Berücksichtigung eines Wirkungsquerschnittes für die Bedeckung Θ .

$$s(\Theta) = s_0(1 - \Theta) + s'_0\Theta$$

Der Verlauf des Haftfaktors nach dem Modell von Arumainayagam ist in Abb.3.1 dargestellt. Die Position des Maximums ist typisch für dieses Modell. Somit kann man davon ausgehen, daß eine wichtige Annahme für das Haften von Helium auf Pt(111) fehlt.

Setzt man in Gl.3.30 statt der Bedeckung Θ einen Ausdruck ein, der mit dem Modell von Schlichting vergleichbar ist, so wird das Maximum zu kleineren Bedeckungen verschoben. Allerdings darf die Funktion $q_1(\Theta)\Theta$ (s. Gl.3.25b) nicht konstant werden, sondern es muß immer gelten:

$$\frac{d[q_1(\Theta)\Theta]}{d\Theta} > 0 \quad \text{mit } q_1(0) > 1 \quad (3.31)$$

Die Bedingung für die erste Ableitung folgt aus der Gleichung 3.29. Hier darf die Rate R_a erst null werden, wenn die Bedeckung Θ eins ist. Ansonsten würden keine Teilchen mehr ab einem $\Theta < 1$ adsorbiert werden. Damit kann man das Modell an den gemessenen Haftfaktor anpassen.

Beide Modelle, Kisliuk und Arumainayagam, können mit der Modifikation mit dem Modell nach Schlichting den Verlauf des Haftfaktors annähernd beschreiben. Aufgrund der großen Streuung des gemessenen Haftfaktors läßt sich nicht unterscheiden, welches Modell eine bessere Beschreibung liefert. Aber da man die Annahme 3.31 braucht, um einen "richtigen" Verlauf des Haftfaktors im Modell von Arumainayagam zu erhalten, ist das erstere Modell (Kisliuk/Schlichting) einfacher zu verstehen. Hier ergibt sich der Haftfaktor allein aus der Analogie zur den anderen Edelgasen und der Tatsache, daß bei Helium auf Pt(111) die Temperatur für die Bildung einer stationären zweiten Lage zu hoch ist.

Für die obigen Modelle gilt, daß sie zwar den Bereich der kleinen Bedeckungen (z.B. nach dem Modell von Schlichting mit $s_0 \ll s_1$) gut beschreiben. Für Bedeckungen im Bereich der komprimierten Schicht sollte ein Modell, das den Adsorptionsvorgang beschreibt, aber von den obigen Beschreibungen des extrinsischen Precursor (Kisliuk und Arumainayagam) abweichen. Der Einbau in die erste Lage wird erschwert, weil die dazu nötige Kompression der Schicht mit steigender Bedeckung immer unwahrscheinlicher wird und schließlich gegen null geht. Diese Wahrscheinlichkeit zur Adsorption in der ersten Lage aus dem Zustand des extrinsischen Precursors heraus ist kleiner als die Wahrscheinlichkeit bei niedrigeren Bedeckungen, wo die einfachen Beschreibungen von Kisliuk und Arumainayagam noch ausreichen. Die beiden Modelle geben also den Vorgang der Adsorption nicht exakt wieder, da sie eine solche Änderung der Wahrscheinlichkeit nicht beschreiben können.

3.5 Relative Bindungsenergie von ${}^3\text{He}$ zu ${}^4\text{He}$

Das Potential zwischen Metalloberfläche und Heliumatom hängt in sehr guter Näherung nicht von dem Helium-Isotop ab. Die Elektronenhüllen beider Isotope sind gleich. Auf Grund der unterschiedlichen Massen haben sie aber verschiedene Grundzustandsenergien in dem Potentialtopf. Aus der Theorie kann man grob abschätzen, wie das Verhältnis der Bindungsenergien von ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$ sein sollte.

Die einfachste Methode ist, das Potential, in dem sich das Helium auf der Oberfläche befindet, als harmonisch anzunehmen. Für die niedrigsten Anregungen ist das harmonische Potential noch ähnlich zu dem tatsächlichen Potential. Durch die Beschreibung mittels der Energien im harmonischen Oszillator tritt aber das Problem auf, daß der Energienullpunkt am tiefsten Punkt des Potentials liegt und die Parameter des Potentials nicht bekannt sind. Die Bindungsenergien hingegen werden von "oben", dem nicht gebundenen Zustand, gemessen. Da man wohl annehmen kann, daß es mindestens zwei gebundene Zustände gibt, erhält man nur einen ungefähren minimalen Wert für das Verhältnis der Bindungsenergien.

Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators werden wie folgt berechnet

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.32)$$

Dabei ist ω , in Anlehnung an den klassischen harmonischen Oszillator, gegeben durch eine Konstante, die das Potential beschreibt, und die Masse des Teilchens

$$\omega = \sqrt{\frac{\textit{konst.}}{m}} \quad (3.33)$$

Das Verhältnis der Energien im harmonischen Oszillator für die beiden Heliumisotope ist also

$$\frac{E_n({}^3\text{He})}{E_n({}^4\text{He})} = \sqrt{\frac{m_4}{m_3}} \quad (3.34)$$

Das Verhältnis ist für den harmonischen Oszillator unabhängig von n und beträgt

$$\frac{E_n({}^3\text{He})}{E_n({}^4\text{He})} \approx 1.15$$

Nimmt man nun an, daß der Zustand $n = 1$ für ${}^3\text{He}$ gerade noch gebunden ist, so erhält man ein Verhältnis der Bindungsenergien zwischen ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{E}_0({}^3\text{He})}{\tilde{E}_0({}^4\text{He})} &= \frac{E_1({}^3\text{He}) - E_0({}^3\text{He})}{E_1({}^3\text{He}) - E_0({}^4\text{He})} \\ &= \frac{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{m_3}} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{m_3}}}{\frac{3}{2}\sqrt{\frac{1}{m_3}} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{m_4}}} \\ &= 0.94 \end{aligned}$$

Damit ist ca. 0.94 (Energienullpunkt im nicht gebundenen Zustand). Wenn es mehr als zwei gebundenen Zustände gibt, steigt das Verhältnis der Bindungsenergien an.

In der Literatur findet man für verschiedene Potentiale die Lösungen für die Energieeigenwerte. So geben Krzyzowski et al. [75] z.B. für das Morse-Potential

$$V(z) = D(e^{-2\alpha z} - 2e^{-\alpha z}) \quad (3.35)$$

die Energieeigenwerte

$$E_n = - \left(\frac{\sqrt{2mD}}{\alpha\hbar} - n - \frac{1}{2} \right)^2 \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} \quad (3.36)$$

an. Dabei ist D Die Potentialtiefe und α ein reziproker Abstandsparameter.

Ein anderes Potential, das zur Beschreibung des Potentialtopfes des Heliums vor einer Oberfläche benutzt wird, ist das 9-3-Potential. Es soll besonders für höhere Eigenwerte bessere Ergebnisse beim Fitten liefern als das Morse-Potential.

$$V(z) = 3^{3/2} \frac{D}{2} \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right] \quad (3.37)$$

Die Energieeigenwerte berechnen sich näherungsweise aus

$$E_n = -D \left[1 - \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{3.07} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mD\sigma^2}} \right] \quad (3.38)$$

D gibt wieder die Potentialtiefe an und σ wird durch den mittleren Gleichgewichtsabstand des Heliums $z_e = 3^{1/6}\sigma$ gegeben.

Die Parameter für die Energieeigenwerte wurden nun so gewählt, daß die Grundzustandsenergie dem gemessenen Wert für die Bindungsenergie des ${}^4\text{He}$ (115K) entspricht. Die Abstandsparameter wurden näherungsweise dem obigen Artikel³ [75] entnommen. Es wurde wieder die Näherung gemacht, daß für ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$ die gleichen Potentiale gelten. Für das Morse-Potential wurden $D = 12.3\text{meV}$ ($\approx 143\text{K}$) und $\alpha = 0.978\text{\AA}^{-1}$, bzw. für das 9-3-Potential $D = 13.1\text{meV}$ ($\approx 152\text{K}$) und $\sigma = 2.20\text{\AA}$ eingesetzt. So erhält man die in der nachfolgenden Tabelle dargestellten ungefähren Verhältnisse.

Potential	$\frac{E_0({}^3\text{He})}{E_0({}^4\text{He})}$
harmonisch	>0.94
Morse	
$n = 0$	0.97
$n = 1$	0.87
$n = 2$	0.71
9-3-Pot.	
$n = 0$	0.96
$n = 1$	0.86
$n = 2$	0.75
TPD-Messung	
$k_m({}^3\text{He}) \neq k_m({}^4\text{He})$ entsprechend der Auswertung (Kap.4.1.2)	0.89
$k_m({}^3\text{He}) = k_m({}^4\text{He})$	0.98

Die Verhältnisse des Morse- und des 9-3-Potentials ändern sich nur wenig, wenn man die Potentialtiefe variiert. Wird die Tiefe um den Faktor 1.5 erhöht, ändern sich die relativen

³Es wurde an der Pt(110)-(1 × 2) Oberfläche gemessen.

Energien der höheren Niveaus am stärksten. Für $n = 2$ ergibt sich eine Änderung um ca. 10%, für $n = 0$ ca. 1%. Da die Atome auf der Oberfläche miteinander wechselwirken, können die oben angenommenen Potentiale nur eine Näherung der tatsächlichen Verhältnisse sein. Bei der Messung der Potentiale mit Helium-Streuxperimenten ist diese Art der Wechselwirkung vernachlässigbar.

3.6 Photodesorption von Helium

Wie bereits erwähnt und in Kap.4.1.1.3 detailliert belegt wird, gibt es bei der Desorption einen Beitrag direkter Anregung durch FIR-Photonen. An dieser Stelle soll ein möglicher Mechanismus der Photodesorption des Heliums skizziert werden. Der Mechanismus wurde von Kreuzer vorgeschlagen [76–78]. Dabei wird angenommen, daß die Photonen direkt die Desorption stimulieren. Eine ähnliche Beschreibung wird auch von Hassel et al. [12] für die Photodesorption von H_2 benützt.

Die Kopplung des elektromagnetischen Feldes an die effektiven Ladungen $\pm Q$ eines Dipols wird beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$H_{em} = i\hbar Q \left[\vec{A}(\vec{x}_1, t) \frac{\partial}{m_1 \partial \vec{x}_1} - \vec{A}(\vec{x}_2, t) \frac{\partial}{m_2 \partial \vec{x}_2} \right] \quad (3.39)$$

$\pm Q$: effektive Ladung des Dipols

\vec{A} : Vektorpotential der Strahlung

\vec{x}_n : Koordinaten der Ladungen

m_n : Massen

Die Ladungen Q sind dabei mit dem dynamischen Dipolmoment verknüpft durch

$$\mu_{dyn} = Q \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\Omega}} \quad (3.40)$$

μ : reduzierte Masse

Ω : Kreisfrequenz der Anregung

In dem Fall, daß das elektromagnetische Feld nur wenig über den Dipol variiert, kann man Gl.3.39 nähern

$$H_{em} = i\hbar \frac{Q}{\mu} \vec{A}(\vec{x}, t) \frac{\partial}{\partial \vec{\xi}} \quad (3.41)$$

\vec{x} : Schwerpunktskoordinate

$\vec{\xi}$: relative Koordinate

μ : reduzierte Masse

Für die Ankopplung des Feldes sind zwei verschiedene Szenarien vorstellbar:

- Der Dipol ist eine Folge der Polarisierung des Helium-Atoms selbst. Sowohl die positive als auch die negative Ladung sind auf dem Atom lokalisiert. Die Strahlung des schwarzen Strahlers würde dann interne, resonante Schwingungen dieser Polarisierung anregen. Um das Helium-Atom zu desorbieren, müßte die Energie der Anregung auf die Bewegung des Massenzentrums übertragen werden.

Dieser Mechanismus wurde für resonante laserinduzierte Photodesorption beschrieben [76] und ist für die Strahlung des schwarzen Körpers nicht effektiv genug. Dies hängt damit zusammen, daß die Elektronen in Helium stark gebunden sind und die Niveaus einen großen Abstand von einander haben. Das Helium kann damit nur schlecht durch von der langwelligen Strahlung eines schwarzen Strahlers resonant angeregt werden.

- Der Dipol entsteht hauptsächlich durch eine Umverteilung der Elektronen in der Metalloberfläche. Die Umverteilung wird durch die Verdrängung der Metallelektronen durch die Elektronen des Heliums bewirkt. Dies geschieht auf Grund der Pauli-Repulsion. Da die Verteilung der Elektronen vom Abstand des Heliums zur Oberfläche abhängig ist, ändert sich der Dipol mit dessen Abstand, d.h. die Ableitung des Dipols nach dem Abstand zur Oberfläche ist von null verschieden. Das elektrische Feld kann an diesen Dipol ankopeln.

Diese Ankopplung ist effektiv genug, um eine Desorption des Heliums durch FIR-Photonen zu bewirken.

Die Desorptionsrate, die aus der Wechselwirkung des Dipols der Ladungsumverteilung in der Oberfläche mit der Infrarotstrahlung resultiert, kann man wie folgt darstellen:

Da das elektromagnetische Feld innerhalb des Metalls null ist, fällt ein Term in Gl.3.39 weg. Mit Fermi's goldener Regel⁴ erhält man:

$$R_{Photo} = \sum_q \frac{2\pi}{\hbar} \sum_\beta \int \frac{d\vec{k}}{\Omega_{\vec{k}}} |M_{q0} U_{\vec{k}\beta}(0)|^2 * \left[n_{\vec{k}\beta} \delta(E_q - E_0 - \hbar\Omega_{\vec{k}}) + (n_{\vec{k}\beta} + 1) \delta(E_q - E_0 + \hbar\Omega_{\vec{k}}) \right] \quad (3.42)$$

q : Zustände des Kontinuums

β : Polarisierung

\vec{k} : Wellenvektor

$U_{\vec{k}\beta}(0)$: Amplitude des Feldes an der Stelle des Atoms

$n_{\vec{k}\beta}$: Besetzungszahl nach Bose-Einstein für Photonen des schwarzen Strahlers bei der Temperatur T

⁴ Sie beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit ($i \rightarrow f$) pro Zeit.

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_H|^2 \rho(E_f)$$

Dabei sind M_H das Matrixelement der normierten Wellenfunktionen des Anfangs- (ψ_i) und des Endzustandes (ψ_f), $\langle \psi_f | H | \psi_i \rangle$ (H : Hamiltonoperator), und $\rho(E_f) = \frac{dn(E)}{dE}$ die Dichte der Endzustände.

Das Matrixelement M_{q0} in Gl.3.42 ist gegeben durch

$$M_{q0} = i\hbar \frac{Q}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0}} \int d\vec{x} u_q(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial \vec{x}} u_0(\vec{x}) \quad (3.43)$$

$u_0(\vec{x})$: Wellenfunktion des Grundzustandes für das System, welches aus Atom und Oberfläche besteht

$u_q(\vec{x})$: Wellenfunktion des Endzustandes (Kontinuum)

Mit diesem Formalismus kann die Photodesorption von Helium auf Pt(111) gut beschrieben werden [79] (s. auch [80]).

Kapitel 4

Die Meßergebnisse

4.1 Helium auf Pt(111)

Die nun folgenden Meßergebnisse sind wie in Kapitel 2.4 auf Seite 48 beschrieben, ausgewertet worden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren geglättet worden. Zwei typische Originalspektren sind in den Abbildungen 4.1 auf der nächsten Seite und 4.2 dargestellt.

4.1.1 Die Desorption

4.1.1.1 ^4He

Um einen Überblick über das Desorptionsverhalten von Helium 4 zu bekommen, sind in den Abbildungen 4.3 auf Seite 92 bzw. 4.4 auf Seite 93 die TPD-Spektren für Heizraten von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ bzw. $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ sowohl in der linearen Darstellung als auch im Arrhenius-Plot gezeigt. Bei allen Spektren ist der Untergrund bereits abgezogen, und sie zeigen die Desorptionsrate in $\frac{\text{ML}}{\text{s}}$ gegen die Proben temperatur.

Die volle Monolage wurde so definiert, daß es der Zustand mit der größten Bedeckung sei, bei dem trotz längerer Dosierzeit kein zusätzliches Helium auf der Probe mehr adsorbiert wird. Da bereits während des Adsorbierens durch die Temperaturstrahlung der Umgebung wieder Helium desorbiert und diese Rate von der Temperatur der für die Probe sichtbaren Flächen und von der Bedeckung Θ abhängig ist, erhält man für eine warme, 290K, bzw. eine kalte, 90K, QMS-Kappe unterschiedliche maximale Bedeckungen. Adsorbiert man das Helium durch die kalte QMS-Kappe, erhält man die größte Bedeckung, weil hier die kalte Kappe die Strahlung der warmen Umgebung abschirmt und somit die Desorption während des Adsorptionsvorgangs am geringsten ist. Diese maximale Bedeckung ist für alle Spektren als 1ML definiert. Weitere Einzelheiten sind in Kapitel 2.4.3 auf Seite 55 dargestellt. Die gezeigten Abbildungen umfassen so einen Bereich von ungefähr 0.008ML bis 1ML Bedeckung.

Man kann in den Spektren grundsätzlich drei verschiedene Bereiche ausmachen. Zum einen gibt es den Bereich oberhalb von $\approx 3.0\text{K}$, welcher der Arrhenius-Gleichung folgt (**Bereich A**). Dies ist der Bereich des eigentlichen Desorptionspeaks. Für $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ ist er, bei gleicher Restbedeckung, ungefähr 6 bis 7 mal so hoch, wie bei einer Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$. Dies entspricht der Erhöhung der Heizrate. Die Maxima der Peaks liegen für Bedeckungen größer 0.7ML bei $\approx 3.84\text{K}$ (für $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$) bzw. $\approx 4.20\text{K}$ (für $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$).

Für Bedeckungen oberhalb von 0.8ML ist außerdem eine Struktur im TPD schon ab

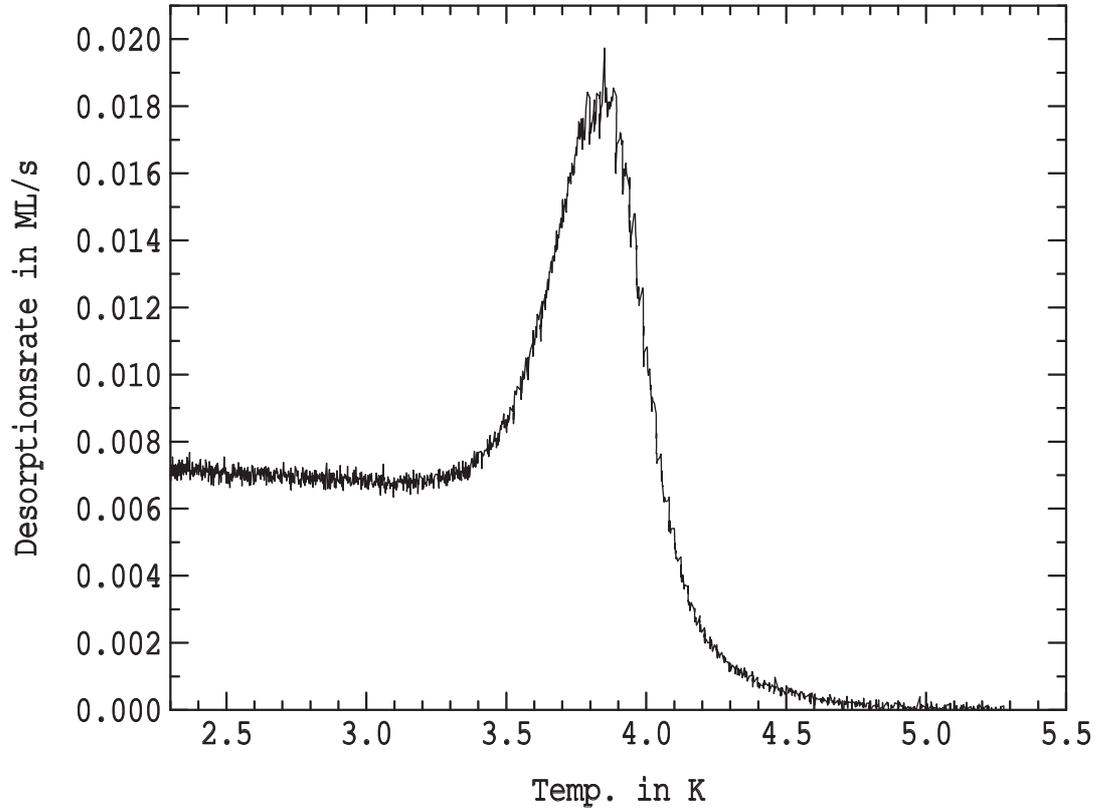
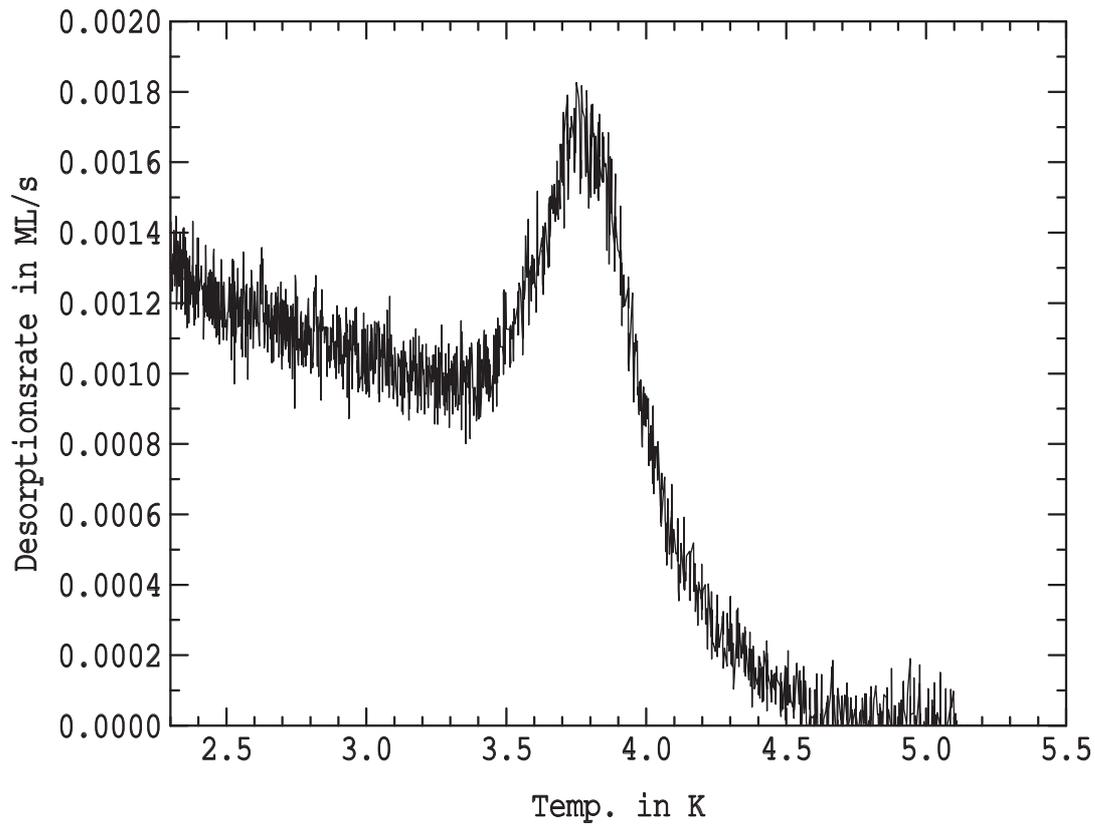


ABB. 4.1: ungeglättete ^4He -Spektren mit 0.09ML bzw 0.70ML Bedeckung

Die Spektren wurden mit einer QMS-Kappentemperatur von 290K und einer Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ aufgenommen. Der Untergrund wurde bereits abgezogen.

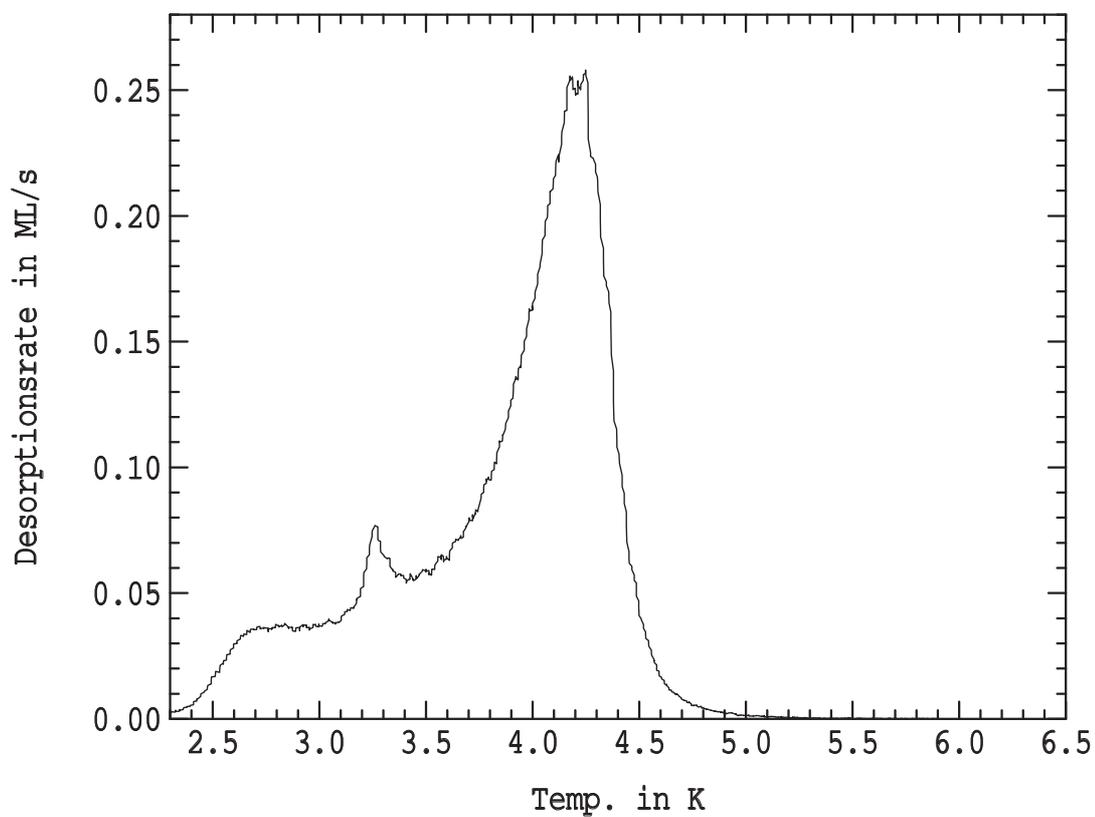
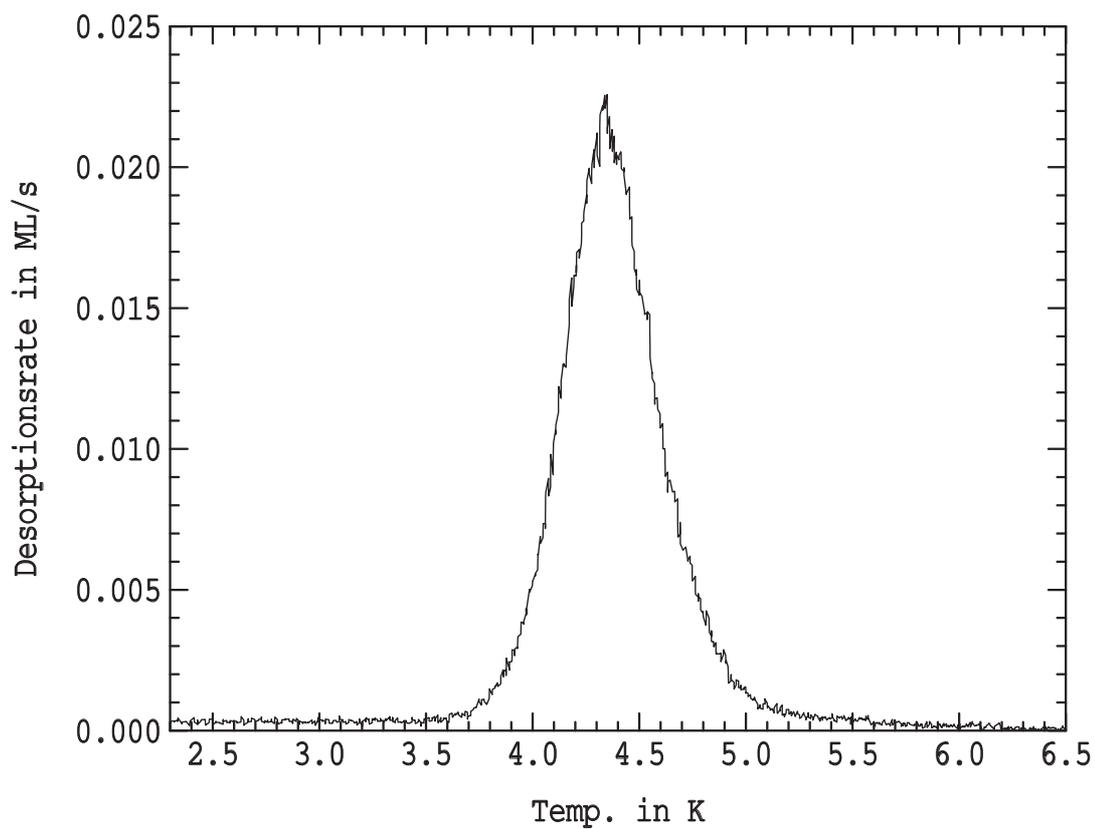


ABB. 4.2: unglättete ^4He -Spektren mit 0.06ML bzw 0.92ML Bedeckung

Die Spektren wurden mit einer QMS-Kappentemperatur von 290K und einer Heizrate von $0.2\frac{\text{K}}{\text{s}}$ aufgenommen. Der Untergrund wurde bereits abgezogen.

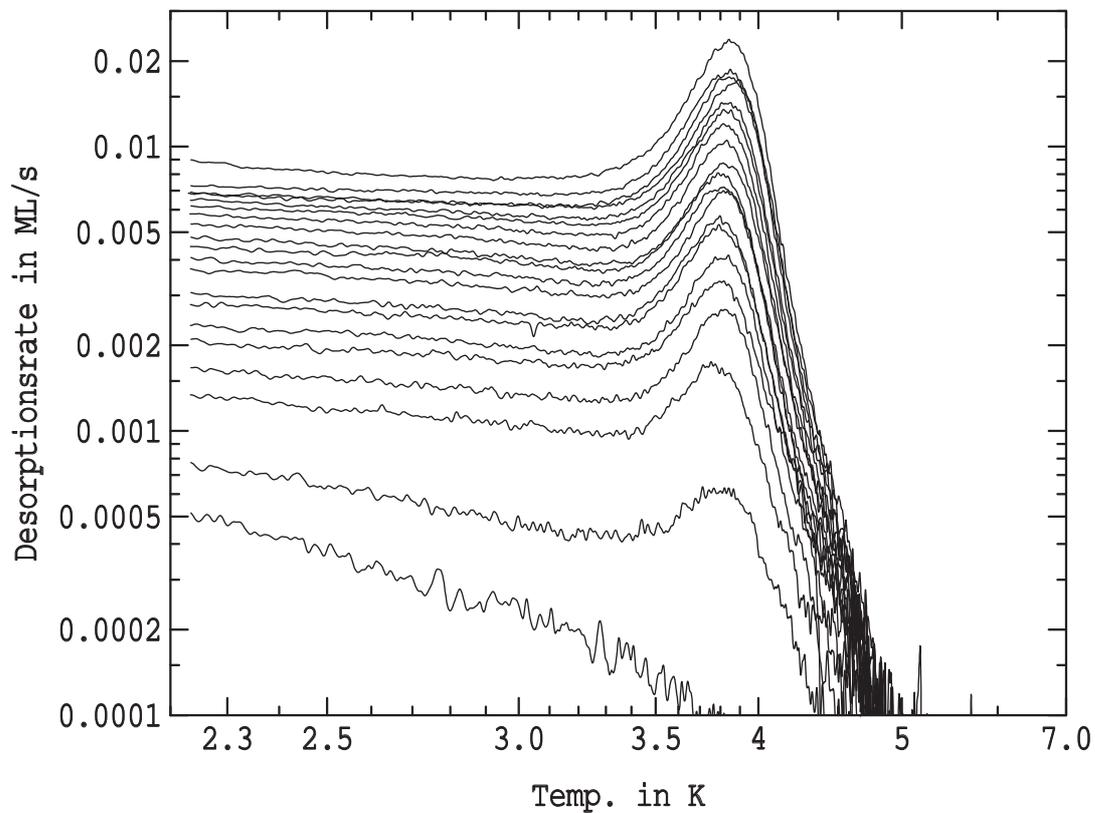
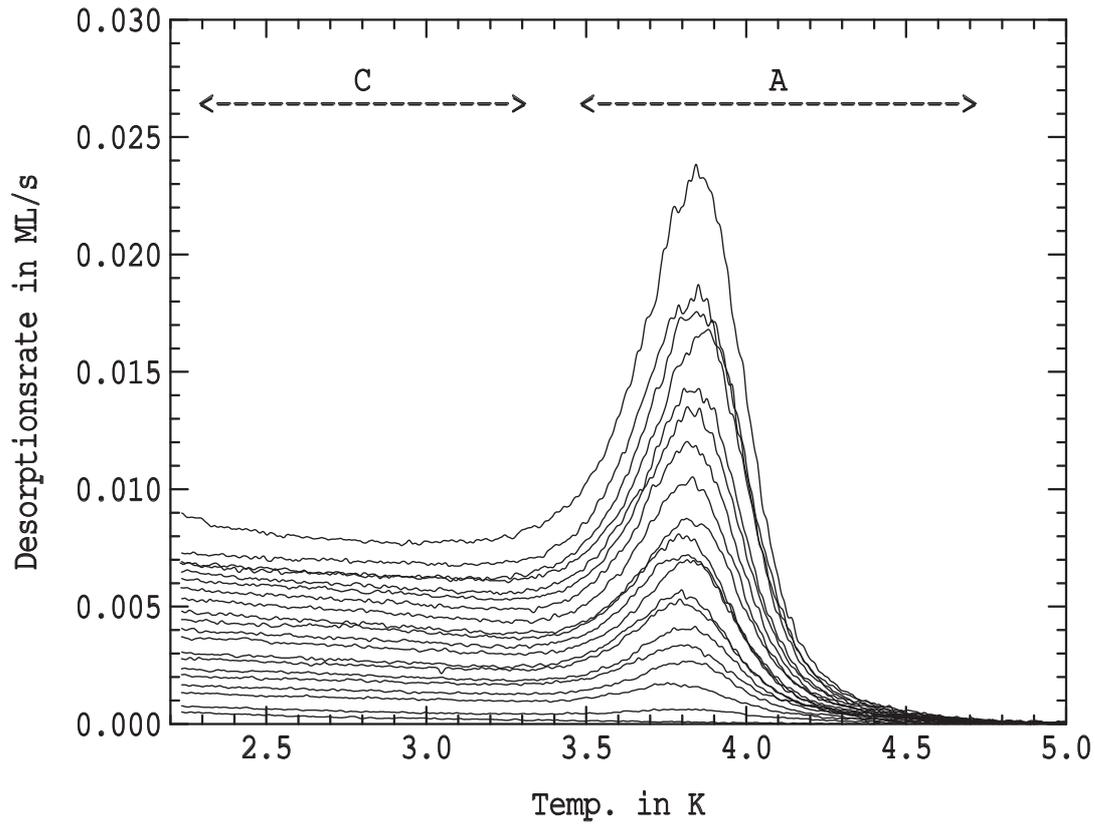


ABB. 4.3: ^4He -TPD-Serie mit einer Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und Bedeckungen von 0.02ML bis 0.84ML

Die QMS-Kappe hatte eine Temperatur von 290K. Die thermische Strahlung der Kappe verursacht eine starke Desorption des Helium auch außerhalb des Temperaturbereichs meßbarer Thermodesorption.

Bedeckungen in ML: 0.017, 0.042, 0.089, 0.12, 0.16, 0.18, 0.22, 0.23, 0.29, 0.32, 0.34, 0.38, 0.43, 0.48, 0.53, 0.57, 0.64(5), 0.65(1), 0.70, 0.84

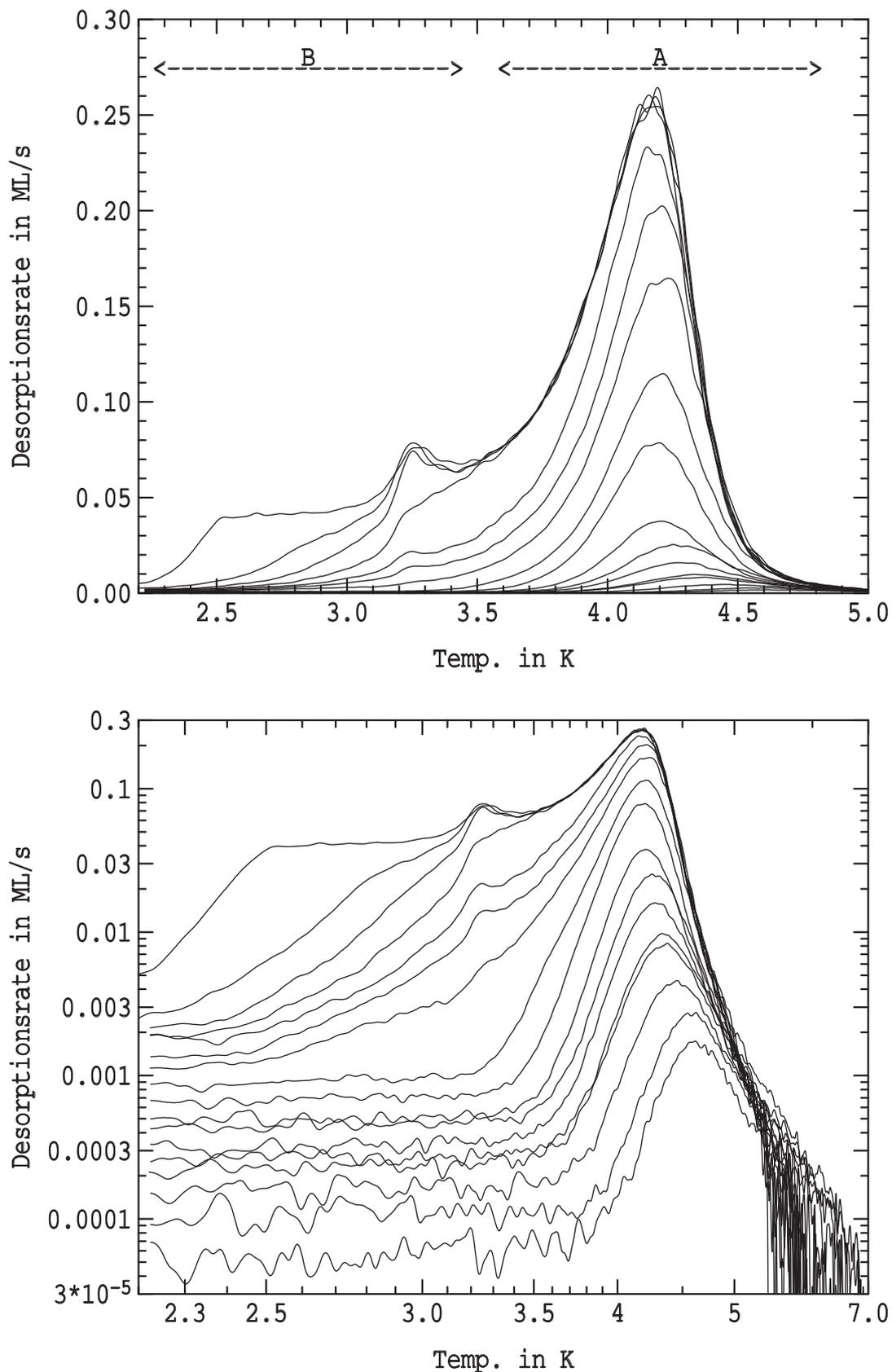


ABB. 4.4: ^4He -TPD-Serie mit einer Heizrate von $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und Bedeckungen von 0.008ML bis 1.0ML. Die Spektren wurden mit einer 90K kalten QMS-Kappe aufgezeichnet. Während der Adsorption hat die kalte QMS-Kappe nur einen Teil des für die Probenoberfläche sichtbaren Raumwinkels eingenommen. Der restliche Raumwinkel wurde durch die warmen Wände der UHV-Kammer eingenommen.
 Bedeckungen in ML: 0.008, 0.012, 0.019, 0.030, 0.035, 0.050, 0.073, 0.10, 0.19, 0.29, 0.44, 0.56, 0.66, 0.83, 0.90, 0.93, 1.00

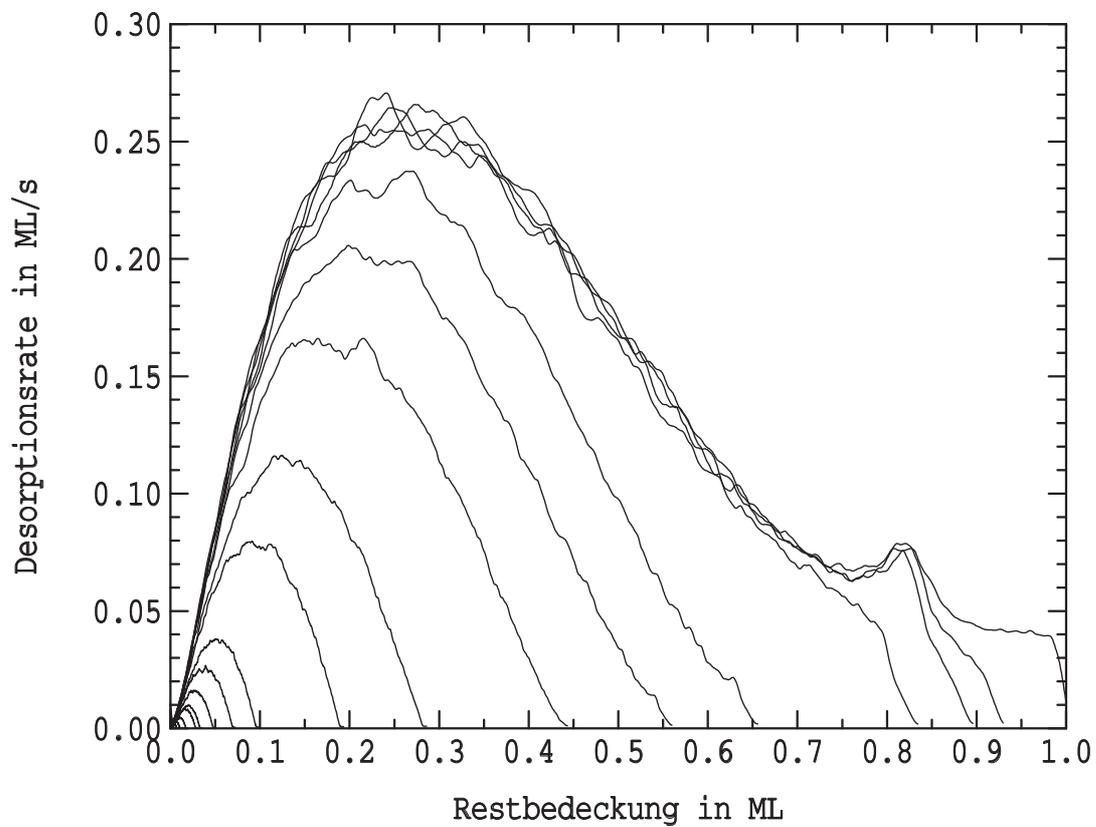
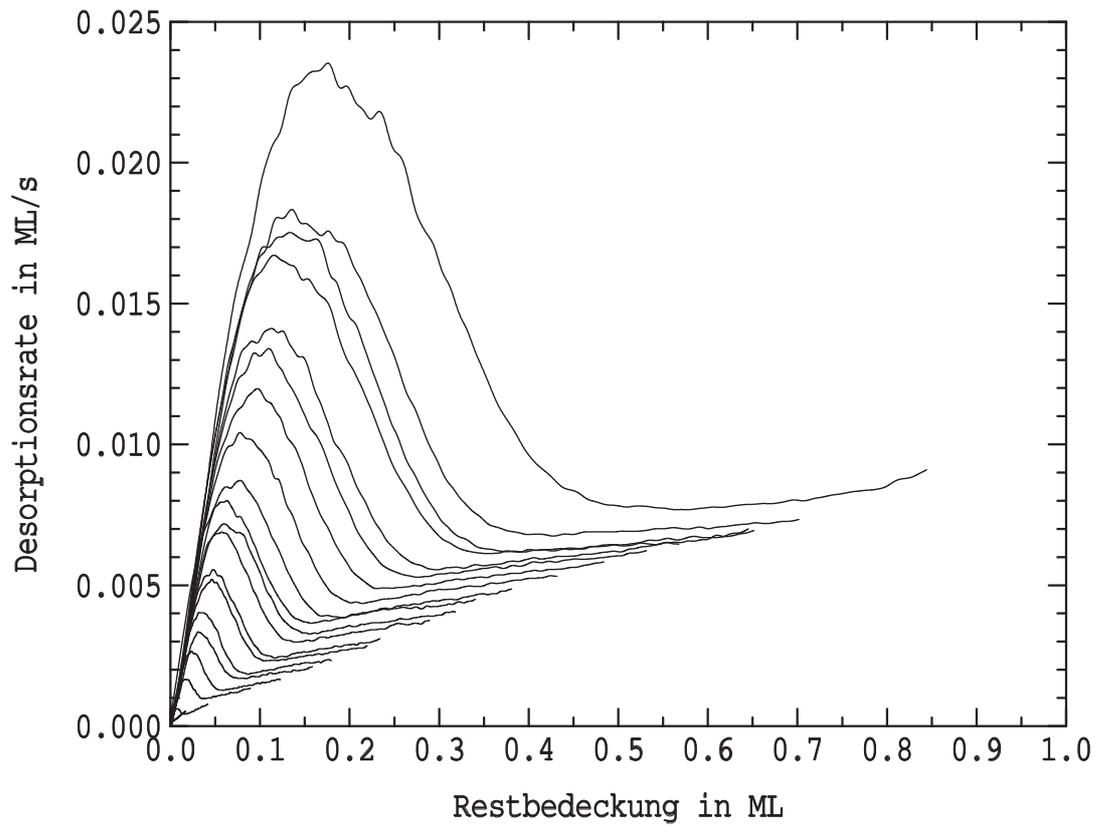


ABB. 4.5: ^4He -TPD-Serien mit Heizraten von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ bzw. $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$

Die Abbildungen stellen die Bedeckungsserien der Abb.4.3 (hier die obere Abb.) und der Abb.4.4 (untere Abb.) als Lagenplots dar.

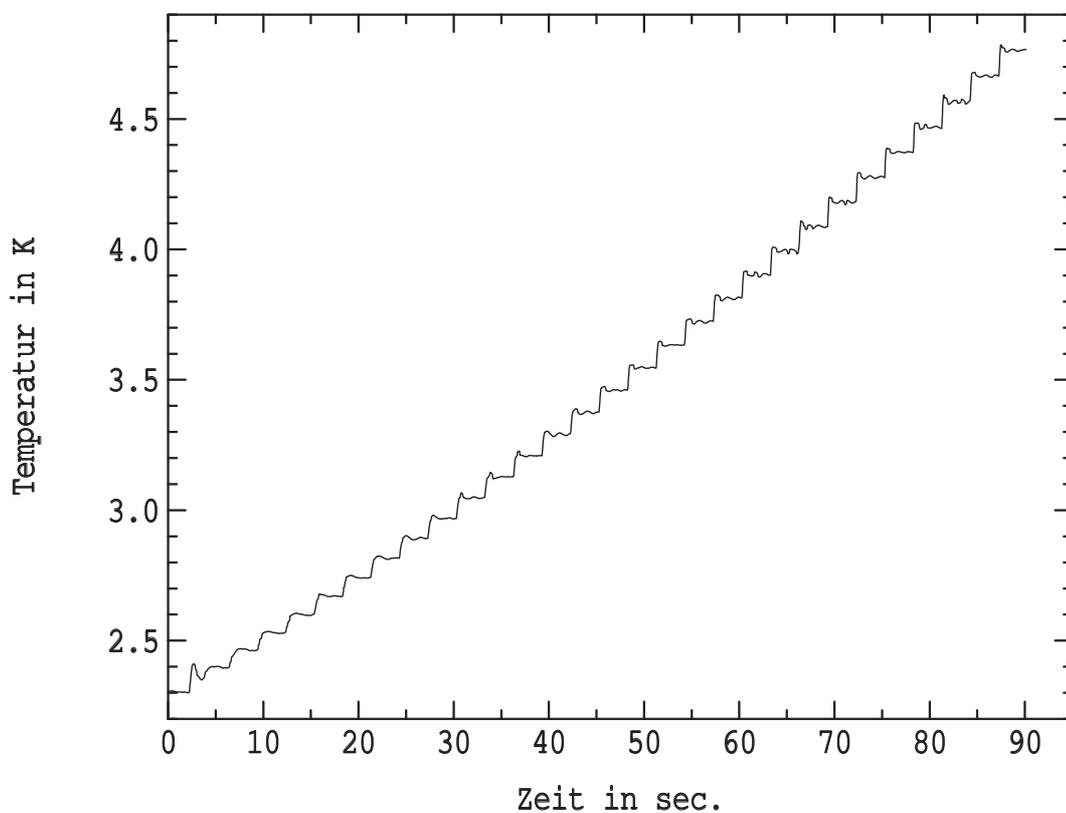
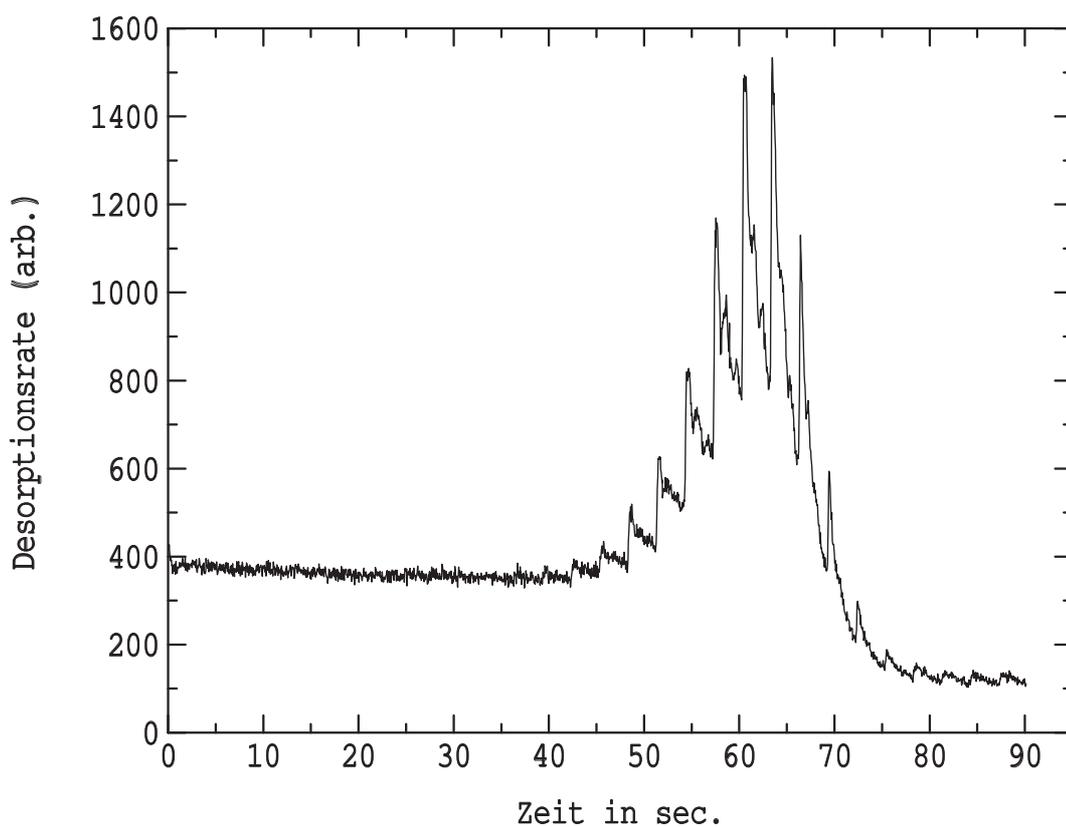


ABB. 4.6: **Desorption des ^4He mit einem gestuften Temperaturprofil**

Man erkennt hier recht gut, daß sich die Temperaturabhängigkeit im Bereich über 3K stark verändert. Dies zeigt, daß die Desorption unter 3K nicht auf die Erhöhung der Proben temperatur zurückzuführen ist.

einer Temperatur von $\approx 2.4\text{K}$ zu erkennen (**Bereich B**). Dies kann man, wie bei anderen Edelgasen auch, als Kompressionsbereich der ersten Monolage deuten [1, 21]. Der kleine Peak bei $\approx 3.2\text{K}$ kann so als Thermodesorption aus der komprimierten Schicht interpretiert werden. Ähnlich wie bei Helium auf Graphit (oder auch Xe/ auf Pt(111)) findet ein Phasentübergang im Bereich zwischen den beiden Desorptionspeaks statt.

Der letzte Bereich ist bei anderen Edelgasen nicht vorhanden (**Bereich C**). Schon bei der Starttemperatur ($\approx 2.3\text{K}$), welche auch die Adsorptionstemperatur ist, und kleinen Bedeckungen, $\ll 0.8\text{ML}$, ist eine Desorption von Helium vorhanden. Sie ist besonders gut in Abbildung 4.3 mit warmer QMS-Kappe zu sehen. Diese Desorption findet solange statt, wie Helium auf der Probe absorbiert ist, d.h. der "Bereich C" erstreckt sich eigentlich von der Starttemperatur an über das ganze Spektrum hinweg. Im gekennzeichneten Bereich ist die Desorption aber besonders gut zu sehen. In Abbildung 4.4 ist die anfängliche Desorption auf Grund der kalten Kappe sehr klein und zudem noch von Bereich B überlagert. Die anfängliche Desorption nimmt mit der Bedeckung Θ zu. Desweiteren ist diese Desorption, im Gegensatz zu den anderen Merkmalen, nur schwach abhängig von der Proben temperatur. Für die Heizrate $0.2\frac{\text{K}}{\text{s}}$ ist die Desorptionsrate von der Starttemperatur bis über 3K konstant. Die langsame Heizrate, $0.03\frac{\text{K}}{\text{s}}$, zeigt einen Abfall der Desorptionsrate in diesem Bereich. Dies hängt mit der abnehmenden Bedeckung zusammen, da die Rate abhängig¹ von der Bedeckung ist. Daß diese Desorption von der Temperatur nur schwach (wenn überhaupt) abhängt, kann man besonders gut sehen, wenn man einen gestuften Temperaturverlauf der Proben temperatur zum Desorbieren nimmt (siehe Abb. 4.6 auf der vorherigen Seite).

4.1.1.2 ³He

Die Bedeckungsserien des ³He sind denen des ⁴He sehr ähnlich. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen TPD-Spektren mit einer Heizrate von $0.03\frac{\text{K}}{\text{s}}$ mit einer QMS-Kappentemperatur von 290K bzw. $0.2\frac{\text{K}}{\text{s}}$ und 90K Kappentemperatur. Alle Spektren sind geglättet.

Um die Unterschiede zwischen ³He und ⁴He leichter sehen zu können, sind in den Abb. 4.10 auf Seite 100 einige der Spektren gemeinsam dargestellt. Man kann folgendes den Abbildungen zu den beiden Isotopen entnehmen:

1. Die Desorptionstemperatur des ³He ist kleiner als die des ⁴He, dh. die Bindungsenergie ist kleiner und/oder der Vorfaktor ist größer als beim ⁴He.

Für die langsame Heizrate, $0.03\frac{\text{K}}{\text{s}}$, liegt das Desorptionsmaximum $-0.19\pm 0.05\text{K}$ oder $\frac{\Delta T}{T} = 4.9\%$ unterhalb dem des ⁴He. Eine Heizrate von $0.2\frac{\text{K}}{\text{s}}$ ergibt einen Temperaturunterschied von $-0.14\pm 0.05\text{K}$ oder $\frac{\Delta T}{T} = 3.3\%$ bei Bedeckungen oberhalb von 0.7ML . Die Maxima der Desorptionen liegen somit bei $\approx 3.65\text{K}$ bzw. $\approx 4.06\text{K}$.

2. Die Desorption unterhalb von 3K , welche später einer Photodesorption zugeordnet werden kann, ist größer als bei ⁴He und fällt daher auch schneller ab, wie bei der Heizrate von $0.03\frac{\text{K}}{\text{s}}$ Abb. 4.10 zu erkennen ist.

Um zu zeigen, daß sich die Desorptionstemperaturen signifikant unterscheiden, kann man die Abb. 4.11 auf Seite 101 heranziehen. Die Spektren sind durch die Adsorption eines ³He-⁴He-Gasgemisches entstanden. Die Aufzeichnung der Desorption erfolgte durch Multiplexen

¹ $\frac{dN}{dt} \propto \Theta^{0.8\pm 0.2}$
N:= Teilchenzahl

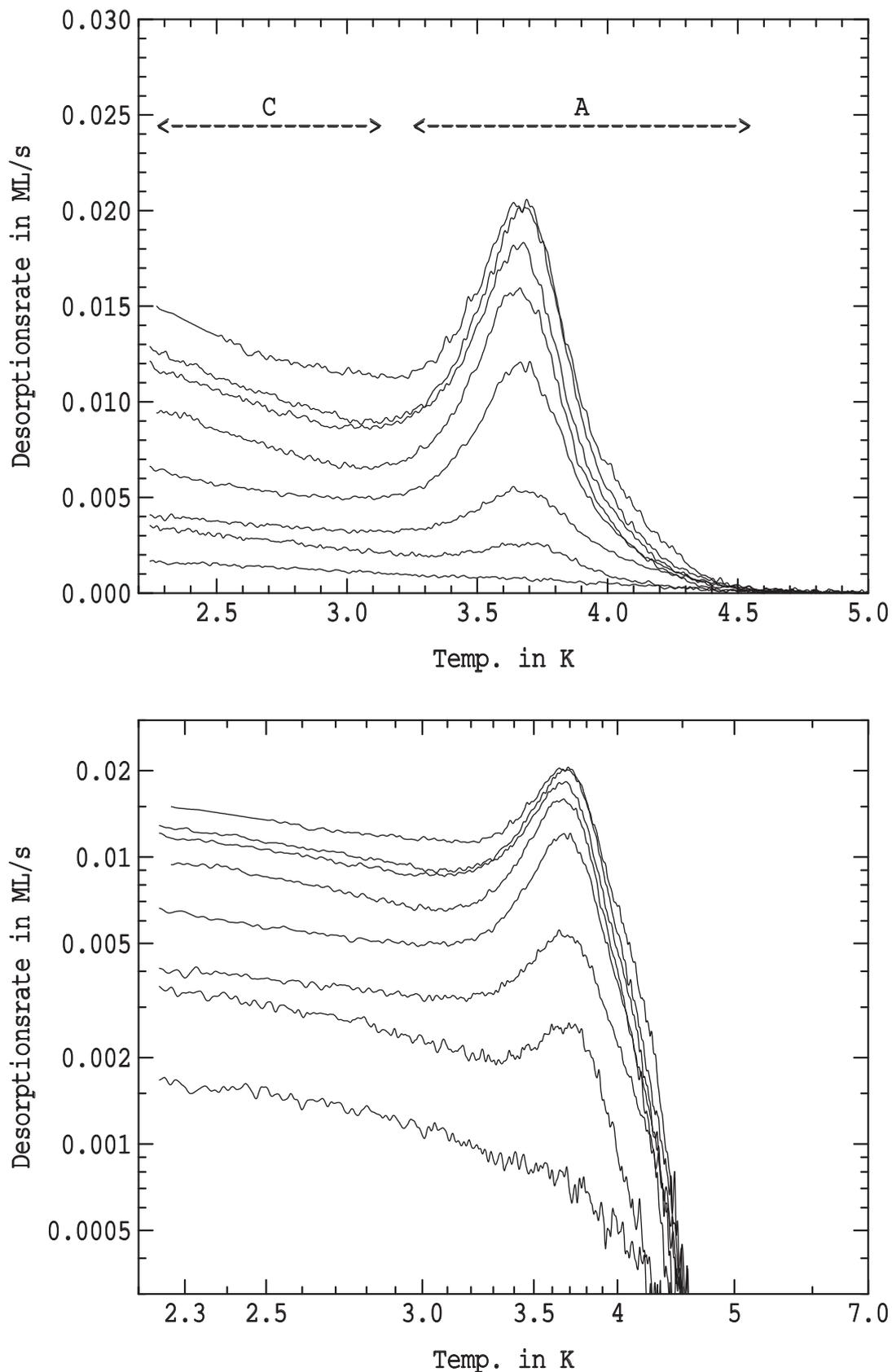


ABB. 4.7: ^3He -Bedeckungsreihe aufgenommen mit einer Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und Bedeckungen von 0.07ML bis 0.82ML

Die QMS-Kappe war 290K warm. Dies verursacht eine Desorption unterhalb der eigentlichen Thermodesorption. Sie ist größer als die Desorption mit kalter QMS-Kappe (vgl. Abb.4.8).

Bedeckungen in ML: 0.070, 0.15, 0.24, 0.41, 0.54, 0.67, 0.72, 0.82

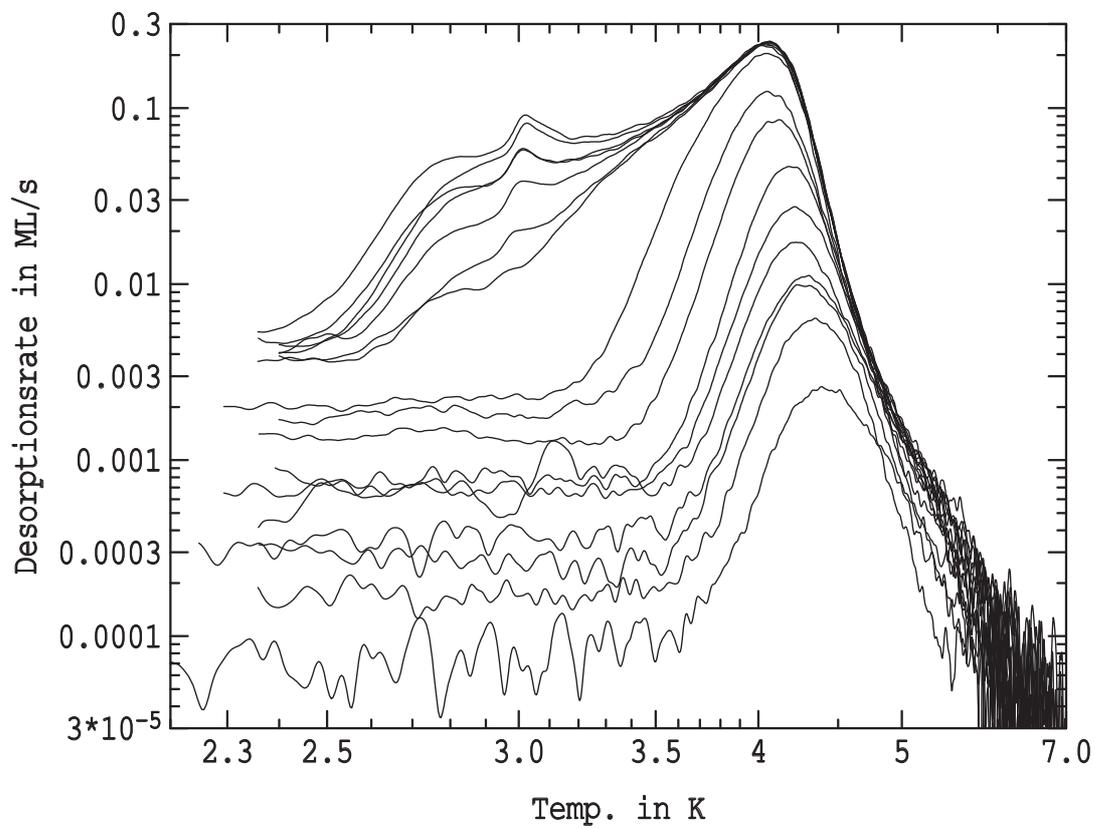
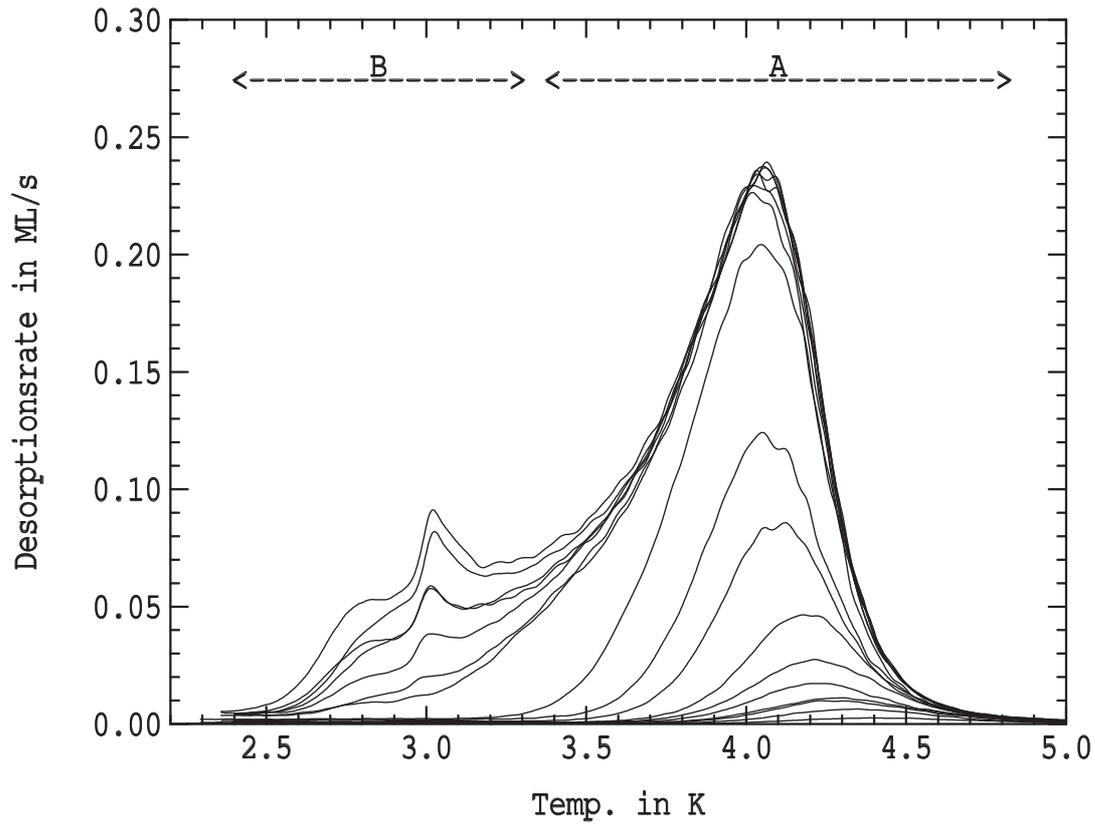


ABB. 4.8: ^3He -Bedeckungsserie aufgenommen mit einer Heizrate von $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und Bedeckungen von 0.01ML bis 0.98ML

Die QMS-Kappe war hier 90K kalt. Auf Grund dessen ist der Kompressionsbereich sichtbar.

Bedeckungen in ML: 0.011, 0.021, 0.033, 0.039, 0.055, 0.081, 0.12, 0.22, 0.32, 0.57, 0.76, 0.77, 0.85, 0.87, 0.89, 0.93, 0.98

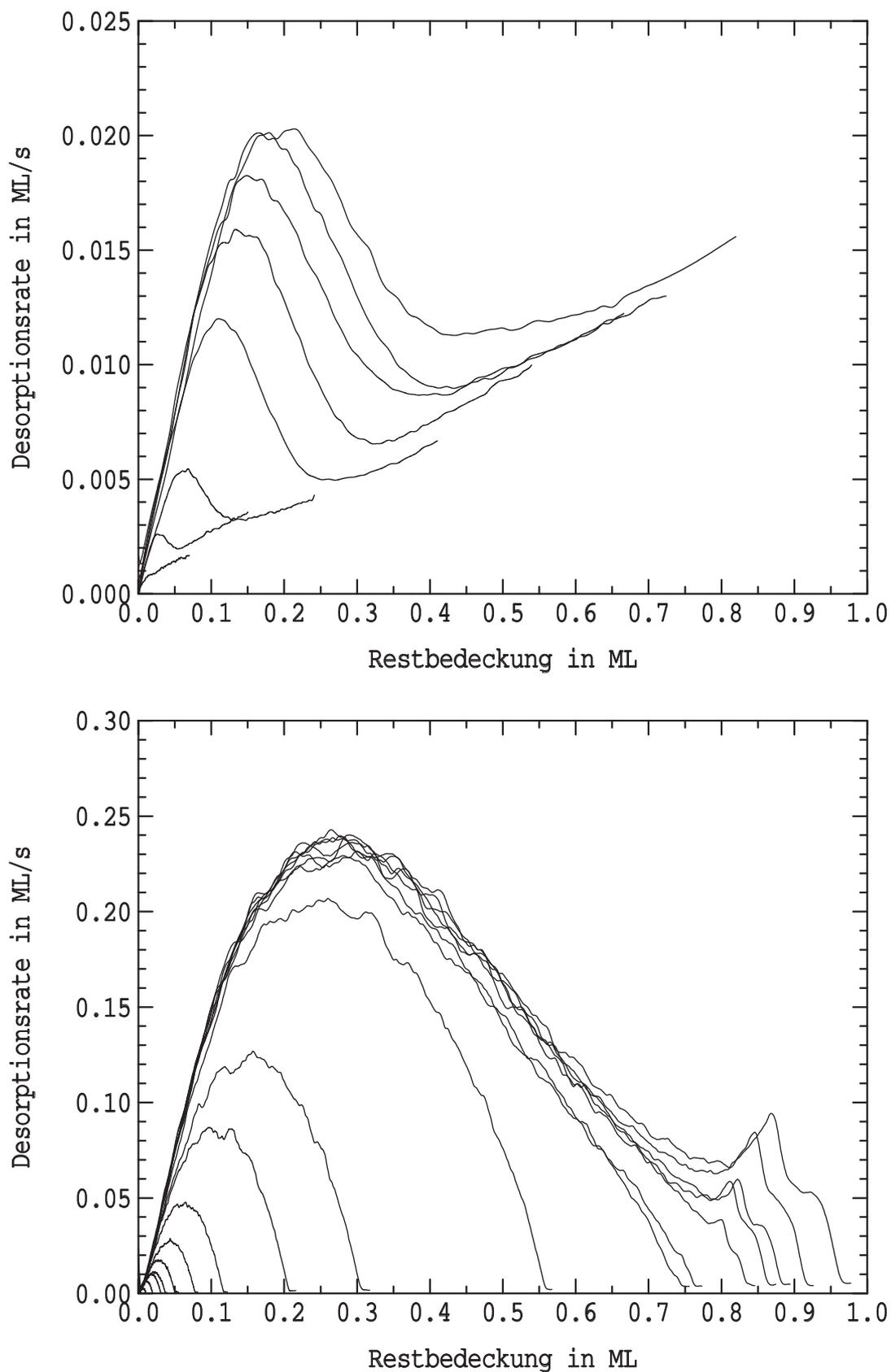


ABB. 4.9: ^3He -TPD-Serien mit Heizraten von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ bzw. $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$

Die Abbildungen stellen die Bedeckungsserien der Abb.4.7 (hier die obere Abb.) und der Abb.4.8 (untere Abb.) als Lagenplots dar.

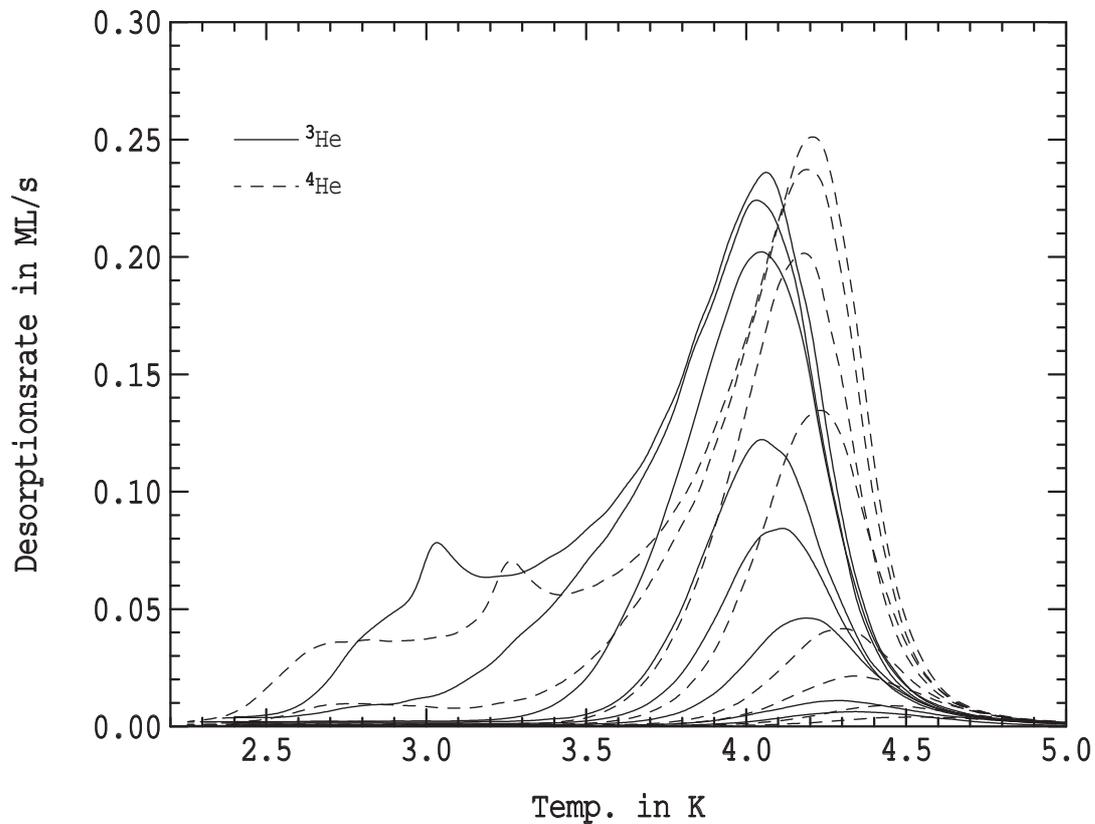
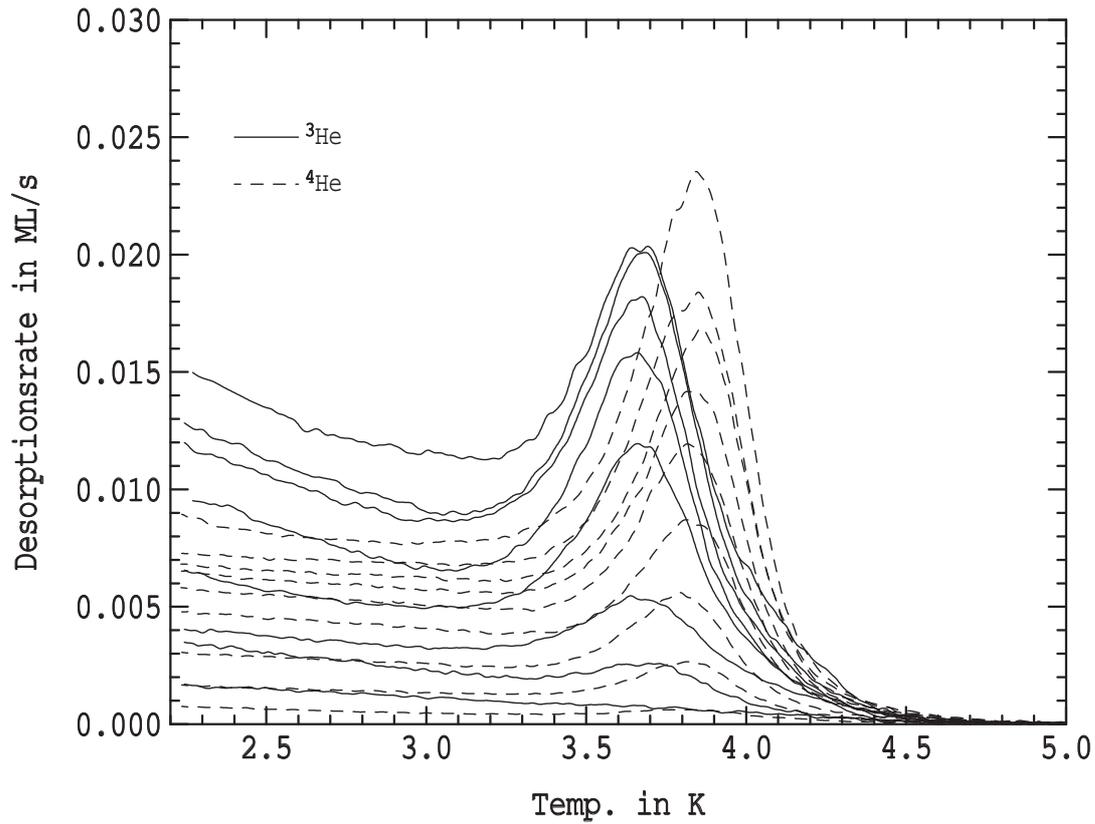


ABB. 4.10: ^3He - ^4He -Bedeckungsreihen

Die obere Abb. zeigt den Vergleich für eine Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und 290K warme Umgebung. Man sieht deutlich die größere Desorption des ^3He bei der Photodesorption zu Beginn der TPD-Spektren. In der unteren Abb. sind Spektren mit $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ Heizrate und einer 90K kalten QMS-Kappe dargestellt.

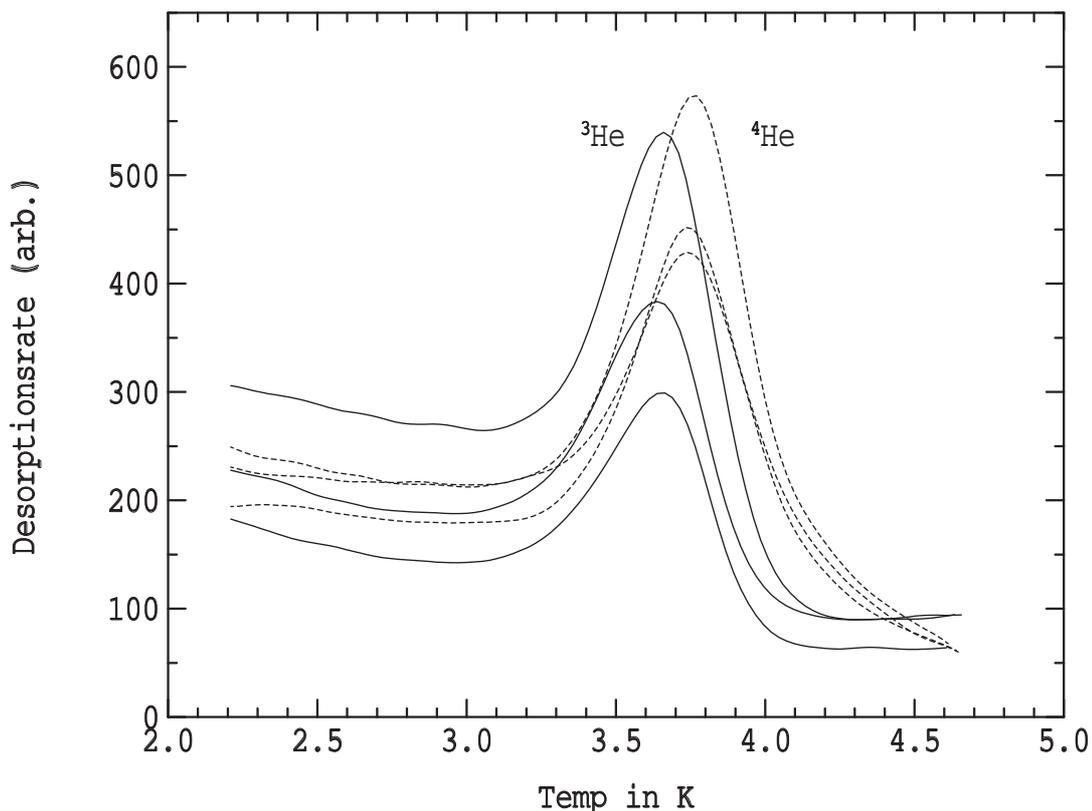


ABB. 4.11: ^3He und ^4He gleichzeitig adsorbiert in unterschiedlichen Mengenverhältnissen

Es wurde immer soviel adsorbiert, daß eine Gesamtbedeckung von $\approx 0.8\text{ML}$ vorhanden war. Bei diesen Spektren wurde kein Untergrund abgezogen.

des QMS. Die gleichzeitige Messung der beiden Isotope schließt eine Temperaturshift zwischen zwei verschiedenen, zeitlich auseinanderliegenden Messungen aus. Auffällig ist, daß die Desorptionspeaks der verschiedenen Gase in einer gemischten Schicht näher beieinander sind als bei getrennter Desorption. Der Abstand in der Temperatur beträgt nur noch ungefähr 0.1K . Außerdem hat sich die Steigung der Photodesorption und das Verhältnis der Raten zwischen den Gasen geändert. Sie sind einander ähnlicher geworden. Dies führt zu der Annahme, daß sich die Adsorbate gegenseitig beeinflussen. Nichtsdestotrotz ist ein Unterschied zwischen den Desorptionstemperaturen klar zu erkennen.

4.1.1.3 Die Photodesorption

Die TPD-Messungen des Heliums haben eine Desorption zwischen der Starttemperatur und ungefähr 3K ergeben, die fast unabhängig von der Temperatur ist. Die in den Abbildungen 4.7 auf Seite 97 und 4.3 auf Seite 92 des ^3He und ^4He im Bereich C zu beobachtende Desorption ist mit den normalen Ansätzen für thermische Desorption nicht zu erklären. Die Desorptionsrate des Heliums ist schwach, in Kap. 4.1.1.3 auf Seite 109 quantifiziert, abhängig von der Proben temperatur und näherungsweise proportional zur vorhandenen Bedeckung. Die desorbierende Menge ist auch von der Strahlung, die die Probe trifft, abhängig. Es liegt daher nahe, diese Desorption als **Photodesorption** zu interpretieren.

Im Folgenden sollen zunächst Experimente beschrieben werden, die diese These stützen. Danach sollen mögliche Artefakte, wie ein falsch ermittelter Untergrund oder eine falsche

Temperaturmessung ausgeschlossen werden.

1. Das wichtigste Indiz, daß überhaupt eine Desorption von der Probenoberfläche stattfindet, ist die Abnahme der auf der Probe adsorbierten Menge. Strahlt man die Probe mit einer 20Watt Halogenlampe an, so ist das Helium bereits nach ≈ 15 sek. vollständig desorbiert. Die geringe Erhöhung der Probentemperatur, die dabei auftritt, wird unten diskutiert. Ein nachfolgendes Spektrum "an der selben Schicht" zeigt keinen Desorptionsspeak mehr. Ist das Helium nur der Temperaturstrahlung der QMS-Kappe mit 290K ausgesetzt, dauert es etwa 10min, bis das Helium weitgehend desorbiert ist.
2. Helium ist nicht das einzige Adsorbat, welches unter dem Einfluß der Halogenlampe desorbiert. Bei Wasserstoff und Deuterium wurde hier ein ähnliches Verhalten festgestellt (s. auch [12, 81]). Bei diesen Gasen ist die Desorptionsrate für die normale 300K Hintergrundstrahlung der UHV-Kammer zu klein, als daß man das Signal von dem Hintergrund unterscheiden könnte. Mit einer Halogenlampe, die direkt auf die Probe strahlt, ist der Effekt aber gut sichtbar.

Bei Neon oder noch schwereren Edelgasen, und damit auch bei größeren Bindungsenergien, ist keine photostimulierte Desorption zu beobachten. Dies trifft auch zu, wenn man das Adsorbat mit einer Halogenlampe bestrahlt.

3. Die Desorptionsraten des Heliums, H_2 und D_2 sind von der Intensität der Strahlung abhängig. Man kann durch Variation des Abstandes der Halogenlampe zur Probe die Raten verändern. Für das Helium gilt außerdem, daß die Temperatur der QMS-Kappe Einfluß auf die Desorption hat. Bei der Aufzeichnung eines Spektrums ist für das Adsorbat nur die Temperatur der Kappe und eine Reststrahlung des Filaments des QMS sichtbar (s. Kap. 2.1.3). Verändert man die Kappentemperatur, so steigt die Desorptionsrate mit der Temperatur bzw. ist die Rate bei 90K gegenüber 290K der QMS-Kappe deutlich reduziert.

Auf die obigen Punkte wird im Folgenden noch genauer eingegangen. Es sollen nun mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen werden und die Eigenschaften der Desorption näher untersucht werden.

Photodesorption als Teil des Untergrundes? Es wäre denkbar, daß die Desorption im Bereich C kein Meßsignal von der Probe ist, sondern ein Untergrundsignal. So ein Signal ist eindeutig vorhanden; es stammt sowohl vom dem Hintergrunddruck der Kammer als auch von der Desorption des Heliums von kalten Stellen des Kryostaten. Dabei hat der Silberkopf des Kryostaten die tiefste Temperatur und die größte Oberfläche. Durch das Anpressen der Probe an den Silberkopf auch während des TPDs erwärmt sich der Kopf mit der Probe. Allerdings geschieht dies beim Silberkopf in einem weit geringeren Maße. Während die Probentemperatur um mehrere Kelvin steigt, erwärmt sich der Referenzpunkt und somit der Silberkopf nur um ungefähr 0.1K. Eine weitere mögliche Stelle, wo das Helium ad- und desorbieren kann und vor allen Dingen ein größerer Hub in der Temperatur stattfindet, ist der Halter der Probe (s. Kap. 2.1.4.2 auf Seite 22). Er ist schlecht an die Kühlung angekoppelt und ändert vermutlich seine Temperatur ähnlich wie die Probe. Seine genaue Temperatur ist nicht bekannt.

- Ein hinreichender Grund, daß zumindest ein Teil des Meßsignals von der Probe stammt und dieses nicht ausschließlich ein Untergrundsignal ist, ist das "Leerlaufen" der Probe.

Wie schon oben unter Punkt 2 erwähnt, desorbiert das Helium, auch H_2 und D_2 , unter Einfluß der Strahlung der Halogenlampe. Ob die Lampe die Probe in dem Maß, wie es zur Desorption nötig ist, erwärmt oder direkt auf das Adsorbat wirkt, sei hier noch offen gelassen. Die Beobachtung ist, daß das Spektrum eines schwarzen Strahlers für 290K zur Desorption des Heliums schon ausreicht. Eine genauere Betrachtung der Abhängigkeit der Desorption von der QMS-Kappentemperatur ist noch in dem Kap.4.1.1.3 auf Seite 118 gegeben.

Der Vollständigkeit halber seien noch weitere rein meßtechnische Gründe aufgeführt, warum die Desorption bis $\approx 3K$ ein echtes Meßsignal ist:

- Die Größe des Untergrundes kann man durch den Abstand der Kappe des QMS zur Probe variieren. Je weiter der Abstand von der Probe, desto größer wird der Untergrund im Verhältnis zum gesuchten Meßsignal.

Durch einen Vergleich von Spektren mit gleicher Bedeckung aber unterschiedlichen Abständen der QMS-Kappe, 0.15mm und 0.43mm, kann man Untergrund und Spektrum, zumindest genähert in erster Ordnung, rechnerisch von einander trennen (s. Kap. 2.4.1 auf Seite 48). Dabei zeigt sich, daß der Untergrund viel kleiner, Faktor $\approx 1/18$, ist als das gesamte Meßsignal der unbearbeiteten Spektren. Das Signal, das man aus der Rechnung erhält, bleibt trotz der unterschiedlichen Abstände der Kappe zur Probe fast unverändert.

- Eine weitere Möglichkeit den Untergrund zu verändern, ist die Heizrate zu variieren. Die Anfangsdesorption von der Probe ist nur wenig von der Heizrate abhängig. Von den anderen kalten Flächen des Kryostaten erwartet man Desorption, die proportional zur Heizrate ist, da es sich um "normale" Desorption handeln würde. Somit spricht der Verlauf der Spektren gegen die Annahme, die anfängliche Desorption sei ein Artefakt des Untergrundes.

Diese Punkte lokalisieren eindeutig die Quelle der Desorption im Bereich C auf der Probe.

Falsche Temperaturmessung? Eine weitere Möglichkeit die Anfangsdesorption zu deuten, wäre eine drastisch falsche Temperaturmessung anzunehmen. Es wäre denkbar, daß man mit ungefähr 3K schon die tiefste Proben temperatur erreicht hat und bei dieser Temperatur die Desorption gerade eine meßbare Rate erreicht. Die Temperaturskala wäre in diesem Fall stark nichtlinear, was jedoch nicht a priori ausgeschlossen werden kann. Jede weitere vermeintliche, "gemessene" Abkühlung der Probe unter 3K entspräche nur noch einer sehr kleinen Senkung der realen Proben temperatur.

Für den fraglichen Bereich gilt, daß die gemessene Temperatur im wesentlichen durch die elektromotorische Kraft (EMK), $\frac{dU}{dT}$, des Chromel-Cu/Fe(0.15at%) Thermoelements bestimmt wird. Der Referenzpunkt ändert sich um weniger als 0.02K beim Heizen der Probe auf 3K. Es bieten sich also 3 Möglichkeiten an, wie eine zu niedrige Temperatur, bzw. überhöhte Spannung des Thermoelements zustande kommen könnte:

1. Die reale EMK ist im betrachteten Bereich wesentlich größer als vermutet.
2. Die Temperaturmessung des Referenzpunktes gibt seine reale Temperaturänderung falsch wieder.

3. Das Thermoelement mißt eine unrealistische Temperatur, da es z.B. durch Strahlung aufgeheizt wird und schlecht an die Probe ankoppelt.

Diese Punkte sollen im Folgenden entkräftet werden.

- zu 1: Die EMK verläuft im Temperaturbereich zwischen 1K und 10K so, daß sie streng monoton abnimmt. Den Erfahrungen mit anderen Thermoelemente und den Daten aus den Veröffentlichungen zu Thermospannungen mit ähnlichen Materialien [30–35] nach ist dies ein realistischer Verlauf.

Die gemessene Thermospannung ändert sich um $11.2\mu\text{V}$ bei einer Temperaturänderung von 4K auf 5K. Um die Anfangsdesorption mit einer Thermodesorption erklären zu können, müßte bei den gemessenen 2.3K noch eine Proben temperatur vorliegen, die in den gemessenen Spektren $\approx 3.1\text{K}$ entspricht. Die gemessene Thermospannung ändert sich um $15.1\mu\text{V}$ bei einer Temperaturänderung von 2.3K auf 4K in der gegenwärtigen Temperatureichung. D.h. wenn man annimmt die reale Proben temperatur wäre in etwa 3.1K, so hätte die EMK dort einen Wert von $\approx 16.8\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$. Die EMK zwischen 4K und 5K beträgt aber nur $\approx 11.2\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$, was durch die Temperatureichung mit H_2 und D_2 bestimmt wurde (vgl. Abb. 2.17 auf Seite 42). Die EMK müßte also zu tieferen Temperaturen hin wieder zunehmen. Da die Temperatureichung mit H_2 bei ca. 3.2K beginnt, müßte die EMK sogar noch stärker ansteigen, damit die Thermospannungswerte mit einer Temperatur von ca. 3.1K kompatibel sind. Dies widerspricht dem bekannten Verhalten von Thermoelementen in diesem Temperaturbereich.

- zu 2: Um eine Erhöhung der Thermospannung bei Heizen von 2.3K auf 3K zu erhalten, müßte sich die Temperatur des Referenzpunktes währenddessen erniedrigen. Dies ist nicht plausibel.

- zu 3: Das Thermoelement ist am Rand der Probe angebracht (s. Abb. 4.12 auf der nächsten Seite). Daher ist die Frage, ob das Thermoelement die "richtige" Temperatur mißt und für die Probenmitte, wo das Helium adsorbiert, richtig anzeigt, berechtigt. Für das Heizen der Probe mit der Elektronenstoßheizung zusammen mit der Umgebungsstrahlung stimmt dies ab einer Temperatur von 3.2K auf jeden Fall, da die Temperaturmessung für diese Situation geeicht wurde (s. Kap. 2.2.4 auf Seite 38).

Schlechte Ankopplung des Thermoelements an die Probe und Erwärmung durch Strahlung führt zu zu hohen Temperaturen für $T < 3.2\text{K}$. Es bliebe nur eine schlechte Wärmeleitung des Platinkristalls von der Probenmitte zum Rand der Probe, wo sie an den Kryostaten angekoppelt ist. Rechnungen zu Temperaturgradienten zeigen aber nur sehr kleine Temperaturunterschiede (s. Abb. 4.13). Zudem müßte die Wärmeleitfähigkeit ab 3.2K sehr rasch abnehmen, damit die Temperatur in der Mitte der Probe nicht unter ca. 3K fiel.

Auf die Situation der Probenerwärmung mit einer Halogenlampe wird später in diesem Kapitel noch näher eingegangen.

Neben diesen Überlegungen zur Thermospannung, welche gezeigt haben, daß keine deutlich überhöhte Thermospannung gemessen wird, gibt es noch zwei wichtige weitere Punkte. Sie machen eine starke Kompression der realen Temperaturskala unterhalb von 3K gegenüber der angezeigten Temperatur unwahrscheinlich.

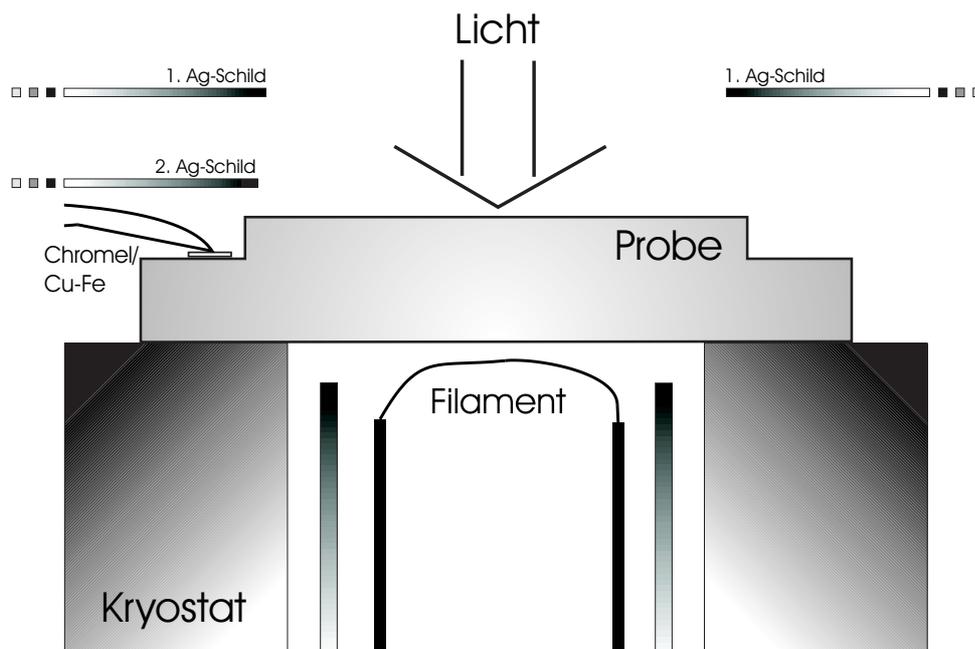


ABB. 4.12: Es ist ein Ausschnitt von dem Kryostaten mit der Probe und den Kühltischen dargestellt. Desweiteren kann man schematisch die Unterschiede zwischen den Geometrien beim Heizen mit E-Stoß bzw. Licht erkennen.

- Die Heizleistung, die zum Erwärmen der Probe von $\approx 2.3\text{K}$ auf 3K und darüber hinaus benötigt wird, steigt kontinuierlich an.
- Es sind auch Systeme gemessen worden, die schwächer gebunden sind als ^4He auf $\text{Pt}(111)$. So liegt die Peaktemperatur von ^3He um 0.18K tiefer und zeigt ein "normales" Desorptionsverhalten bei Temperaturen, bei denen beim ^4He noch kein Anstieg zu sehen ist. Bei Helium auf anderen Edelgasen ist sogar noch bei 2.5K ein Desorptionspeak vorhanden (s. Kap. 4.2 auf Seite 149). Auch die Struktur des Bereichs B des Helium spricht für eine echte Temperaturerhöhung.

Alle angeführten Argumente deuten darauf hin, daß die Desorption im Bereich C bei so tiefen Temperaturen stattfinden, daß sie mit den normalen Ansätzen für thermische Desorption nicht zu erklären ist.

Einfluß einer Strahlungsquelle Interessant ist das Desorbieren des Adsorbats mit einem "schwarzen" Strahler, z.B. die QMS-Kappe, das Filament des QMS oder eine Halogenlampe, was der Desorption im Bereich C entspricht. Durch den Strahler kann man die Desorptionsrate bei konstanter Temperatur deutlich erhöhen.

Der naheliegende Verdacht, die Probe erwärme sich durch die Strahlung, ist nicht ganz falsch. Doch erfolgt die gemessene Erwärmung bei weitem nicht in dem Ausmaß, wie es zur Desorption nötig wäre. Die Probertemperatur, welche erreicht werden müßte, um vergleichbare Raten wie durch das Licht einer Halogenlampe zu bekommen, läge bei 3.8K , dh. $\Delta T \approx 1.5\text{K}$. Die gemessene Temperaturerhöhung durch die Strahlung der Halogenlampe beträgt aber nur $\Delta T \approx 0.2\text{K}$. Da das Thermoelement am Rand des Platinkristalls befestigt ist (s. Abb.4.12), wäre ein Temperaturgradient über die Probe denkbar. Elektronenstoßheizung

und Licht hätten einen unterschiedlichen Einfluß auf das Thermoelement. Zur genaueren Untersuchung des Problems sind nun die Unterschiede der beiden Arten die Probe zu erwärmen aufgelistet.

◇	E-Stoßheizung	Licht
1	Es wird nur eine kleine Fläche in der Mitte der Probe geheizt. Es entsteht ein Temperaturgradient nach außen zur gekühlten Auflagefläche.	Das Licht fällt gleichmäßig auf die Probe. Dadurch ist der Temperaturgradient über die Meßfläche geringer.
2	Die Probe wird von hinten geheizt.	Die Probe wird von vorne, der Adsorbatseite, geheizt.
3	Das Thermoelement kann nichts von der Heizung sehen, da sie im Kopf des Kryostaten eingebaut ist. Auch Streulicht ist nicht vorhanden.	Es trifft kein direktes Licht auf das Thermoelement, da ein Schild direkt über dem Thermoelement angebracht ist. Es fällt nur gestreutes Licht auf die Chromel-Cu/Fe(0.15at%) Drähte.

zu 1: Dies führt zu einer stärkeren Probenerwärmung in der Mitte der Probe durch die E-Stoßheizung bei gleicher Heizleistung (vgl Abb. 4.13 auf der nächsten Seite). Dh. bei gleicher Temperatur des Thermoelements ist die Probenmitte für die E-Stoßheizung wärmer, als wenn mit Licht geheizt wird. Das Helium würde mit dem kleineren Fokus der E-Stoßheizung scheinbar bei tieferen Temperaturen desorbieren². Es stimmt also das Vorzeichen des Effekts nicht, um die niedrige Desorptionstemperatur bei Licht zu erklären.

zu 2: Beim Heizen der Probe von hinten ist der radiale Temperaturgradient auf der Vorderseite gegenüber der Rückseite leicht abgeschwächt. Die Temperatur auf der Vorderseite sollte, besonders beim Fokus, kleiner sein als auf der Rückseite. Einfache Simulationsrechnungen (Abb. 4.14 auf Seite 108) für die E-Stoßheizung zeigen, daß der Gradient entlang der Probendicke sehr schwach ausgeprägt ist, besonders in dem Bereich, wo sich das Thermoelement befindet. Dabei wurde der Temperaturunterschied zwischen dem heißen Spot der Elektronenstoßheizung und der Kontaktstelle zum Kryostaten stark übertrieben.

Exakte Aussagen über die Temperaturverteilungen lassen sich aber nicht treffen. Sie hängen stark von Details ab, wie z.B. der Wärmeleitfähigkeit der Probe im Vergleich zum Übergangswiderstand zwischen Probe und Kryostat, Durchmesser des Fokus der

²Da die Proben temperatur über die Desorption von Gasen durch Heizen mit der Elektronenstoßheizung geeicht wurde, ist die angezeigte Temperatur richtig.

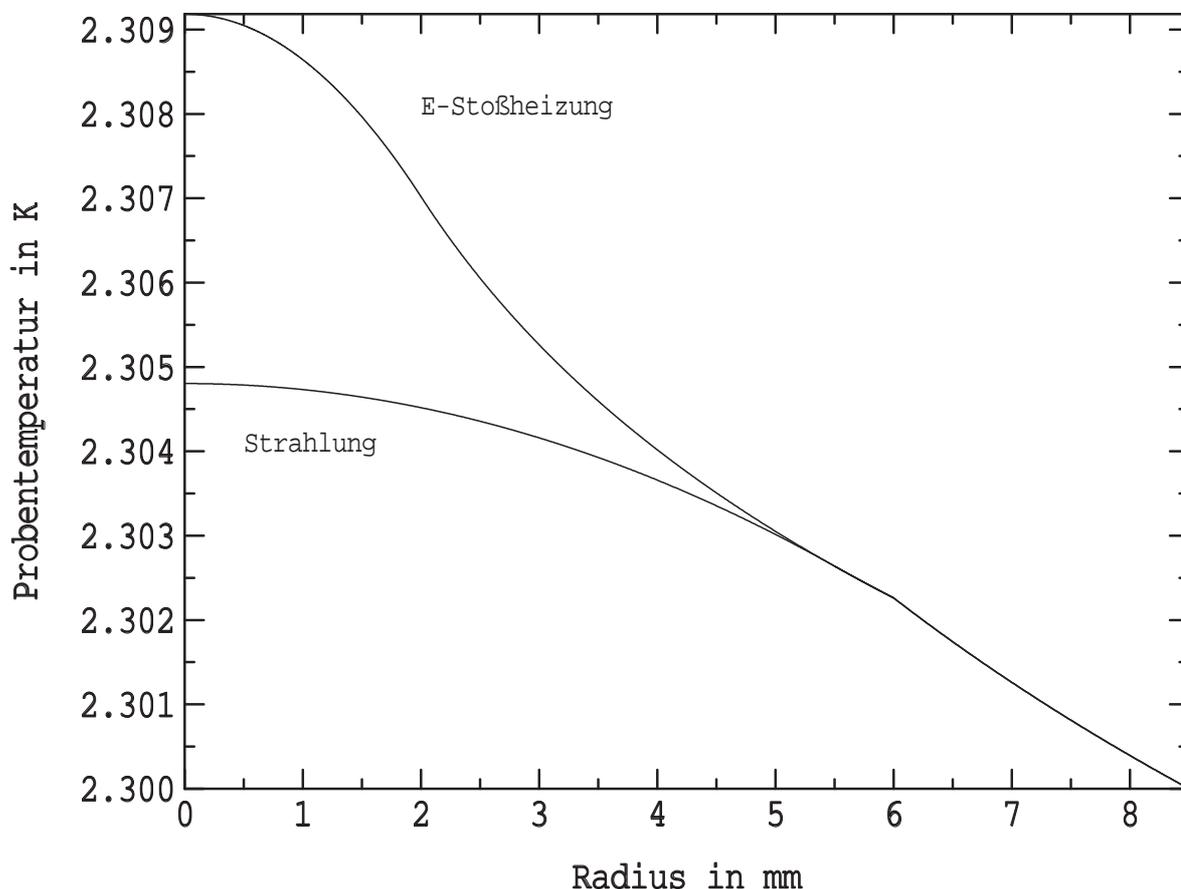


ABB. 4.13: Gezeigt ist der errechnete **Temperaturverlauf über die Probe in radialer Richtung**.

Die angenommene deponierte Leistung ist die der Strahlung einer 20W Halogenlampe, fokussiert auf eine Fläche mit einem Radius von 5cm plus einer 300K warmen Kammerwand. Die Reflektivität der Platinprobe ist mit 0.9 gewählt. Dies ergibt insgesamt eine deponierte Leistung von 0.029W. Für beide Arten des Heizens ist die Gesamtleistung gleich groß angenommen. Es wurde eine E-Stoßheizung mit einem Fokusradius von 2mm bzw. Licht, welches auf die ganze sichtbare Probe (5.5mm Radius) trifft, angenommen. Außerhalb des beheizten Bereiches **muß** die Temperaturverteilung gleich sein, da die gleiche Energie fließt; der Gradient über die Dicke der Probe sei vernachlässigt. Für die Wärmeleitfähigkeit wurde die des getemperten, polykristallinen Platins mit einer Reinheit von 99.999 eingesetzt, $350 \frac{\text{Watt}}{\text{m K}}$ [82]. Zur Festlegung der Temperatur ist der äußere Rand der Probe, bei 8.5mm, fix auf 2.3K gelegt.

Der resultierende Temperaturunterschied zwischen innen, 0mm, und außen, 8.5mm, ist eine obere Grenze und proportional zur deponierten Leistung, da die Reflektivität der polierten Probe größer 0.9 sein wird. So hat z.B. poliertes Silber eine Reflektivität von ca. 0.97. Auch die Wärmeleitfähigkeit eines Einkristalls wird größer als die eines polykristallinen, getemperten Platindrahtes sein. Die Temperaturdifferenz wird real also deutlich unter 0.01K liegen.

Das Thermoelement ist bei $\approx 7\text{mm}$ Radius befestigt.

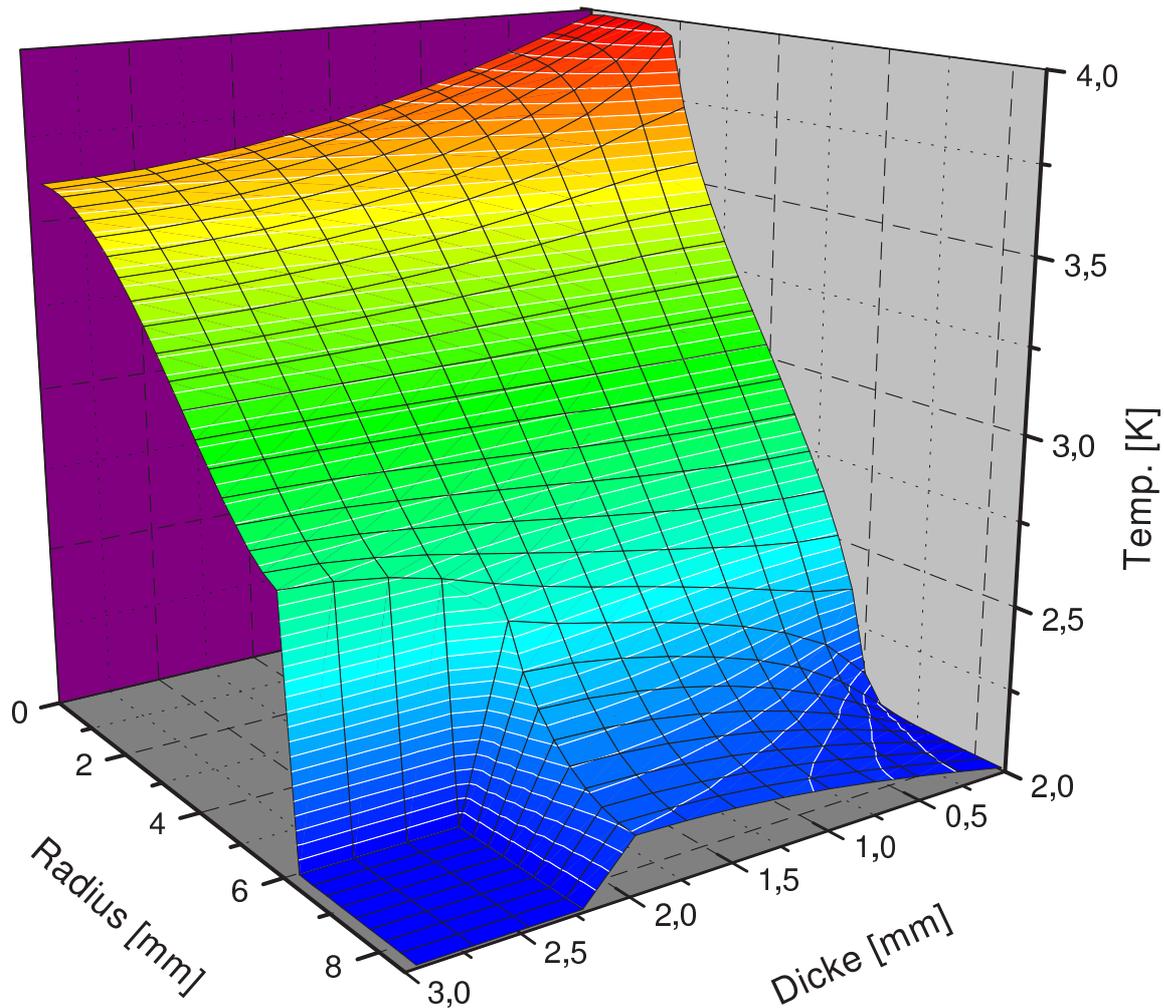


ABB. 4.14: **Simulation einer Temperaturverteilung**

Dargestellt ist die Temperaturverteilung entlang eines Schnittes vom Mittelpunkt der Probe ($r = 0\text{mm}$) bis zum Rand der Probe ($r = 8.5\text{mm}$). Zusätzlich ist noch die Dicke der Probe berücksichtigt. Als Randbedingung wurde einerseits angenommen, daß bei der Dicke null und von $r = 0$ bis $r = 2$ eine konstante Temperatur von 4K herrscht (heißer Spot der Elektronenstoßheizung). Andererseits ist der Bereich der auf den Kryostaten gepreßt wird, Dicke null und von $r = 6.5$ bis $r = 8.5$, auf 2K gesetzt worden. Die übrigen Temperaturen ergeben sich daraus, wenn man annimmt, daß die übrigen Ränder keinen Austausch von Energie mit der Umgebung haben.

Das Thermoelement befindet sich ungefähr bei $r = 7\text{mm}$ und der Dicke 2mm . (In dem Bereich Dicke $\in [2,3]$, Radius $\in [6,8.5]$ befindet sich keine Probe. Die dargestellte Temperatur in diesem Bereich ist ein Artefakt des Programms, mit welchem die Temperaturverteilung geplottet wurde.)

Elektronenstoßheizung, Einfluß der Anpreßplatte, Schaut man sich zusätzlich die radiale Temperaturverteilung für Licht und E-Stoßheizung bei gleicher Leistung an, Abb. 4.13 auf der vorherigen Seite, gibt es keinen Grund, warum Licht einen größeren Temperaturgradienten zum Meßpunkt haben soll als die E-Stoßheizung.

zu 3: Die lokale Erwärmung des Thermoelements am Meßpunkt verursacht eine scheinbar zu hohe Temperatur. Der Effekt hat also das falsche Vorzeichen.

Es wäre aber denkbar, daß die Erwärmung des Thermoelementdrahtes zum Referenzpunkt hin zu einer scheinbar zu niedrigen Temperaturmessung führt, wenn man annimmt, daß der Draht am Referenzpunkt sehr schlecht angekoppelt ist. Dann könnte

sich der Referenzpunkt für den Draht verschieben. Die Drahtenden würden sich auf die Temperatur der warmen Stelle erwärmen, da die Energie des Lichts nicht abgeführt werden kann, während der Meßpunkt an der Probe auf Probentemperatur bleibt.

Um dies zu überprüfen, wurde das Licht sowohl gerade (das Thermoelement sieht das Licht nicht direkt) und schräg von oben (das Thermoelement wird direkt beleuchtet) auf die Probe fallen gelassen. Dabei hat sich eine Temperaturänderung gezeigt, die genau in die entgegengesetzte Richtung geht. Wenn der Draht und die Kontaktstelle an der Probe direkt beleuchtet werden, steigt die Temperatur mehr, als wenn man das Licht gerade einfallen läßt und nur Streulicht den Thermoelementdraht trifft. Das erste Szenario, das eine thermische Erklärung der beobachteten Desorption ausschließt, scheint damit realistischer.

Ein starkes Argument gegen eine falsche Messung ist die sehr kleine theoretische Erwärmung der Probe, wenn man eine der Halogenlampe und Umgebungsstrahlung vergleichbare Leistung auf die Probe fallen läßt (vgl. Abb. 4.13 auf Seite 107). Die Rechnung wurde mit realistischen Werten der Dimensionen, deponierten Energie, Reflektivität und Wärmeleitung gemacht. Die Probenränder ($r = 8.5\text{mm}$) wurden für die Rechnung auf eine konstante Temperatur gesetzt. Die Temperatur der Probe resultiert aus den oben genannten Werten. Die geringe Erwärmung der Probenmitte spricht für eine homogene Erwärmung der gesamten Probe. Durch einen im Vergleich zum Inneren des Platineinkristalls großen thermischen Übergangswiderstand von der Probe zum Kryostaten wird die Homogenität der Probentemperatur noch verstärkt. Die Probe wird gleichmäßig warm, egal wie man sie heizt.

Zusätzlich zu diesen Plausibilitätsüberlegungen wurden noch Versuche zu dem Verhalten der Desorption durch Licht bei verschiedenen Probentemperaturen gemacht. Es hat sich gezeigt, daß der Meßeffect durch das Licht, im Rahmen der Meßgenauigkeit, nicht vergrößert wird. Vielmehr sind thermostimulierte Desorption und die Photodesorption zwei weitgehend unabhängige Prozesse. Die Messungen zeigten eine leichte Erhöhung der Desorptionsrate mit steigender Probentemperatur bei gleicher Strahlungsleistung. Sie lag aber noch im Bereich des Meßfehlers.

Der Einfluß der Probentemperatur auf die Desorption durch Licht Setzt man die Probe dem Licht einer Halogenlampe aus, erhöht sich die Probentemperatur um 0.2K. Gleichzeitig beobachtet man einen Anstieg der Desorptionsrate, die – ohne Bestrahlung mit der Lampe – äquivalent zu einer Temperaturerhöhung um 1.5K auf 3.8K ist. Dies spricht sehr für eine nichtthermische Desorptionsursache.

Die folgenden Experimente sollen dies erhärten:

1. Es wurden zwei Spektren mit gleicher Bedeckung und konstanter Heizrate über den Hintergrunddruck der UHV-Kammer aufgenommen. Das erste Spektrum wurde mit ausgeschalteter Halogenlampe aufgenommen. Beim zweiten Spektrum wurde die Lampe zu Beginn des regulären Thermodesorptionspeaks, Bereich A, eingeschaltet. Wenn die Lampe schon zu Beginn des Spektrums gelehuchtet hätte, wäre die Bedeckung beim Maximum stark verschieden gewesen.

In Abbildung 4.15 auf der nächsten Seite sieht man, daß die Lage des Desorptionspeaks im Bereich A unverändert bleibt mit einer Unsicherheit von $\pm 0.05\text{K}$.

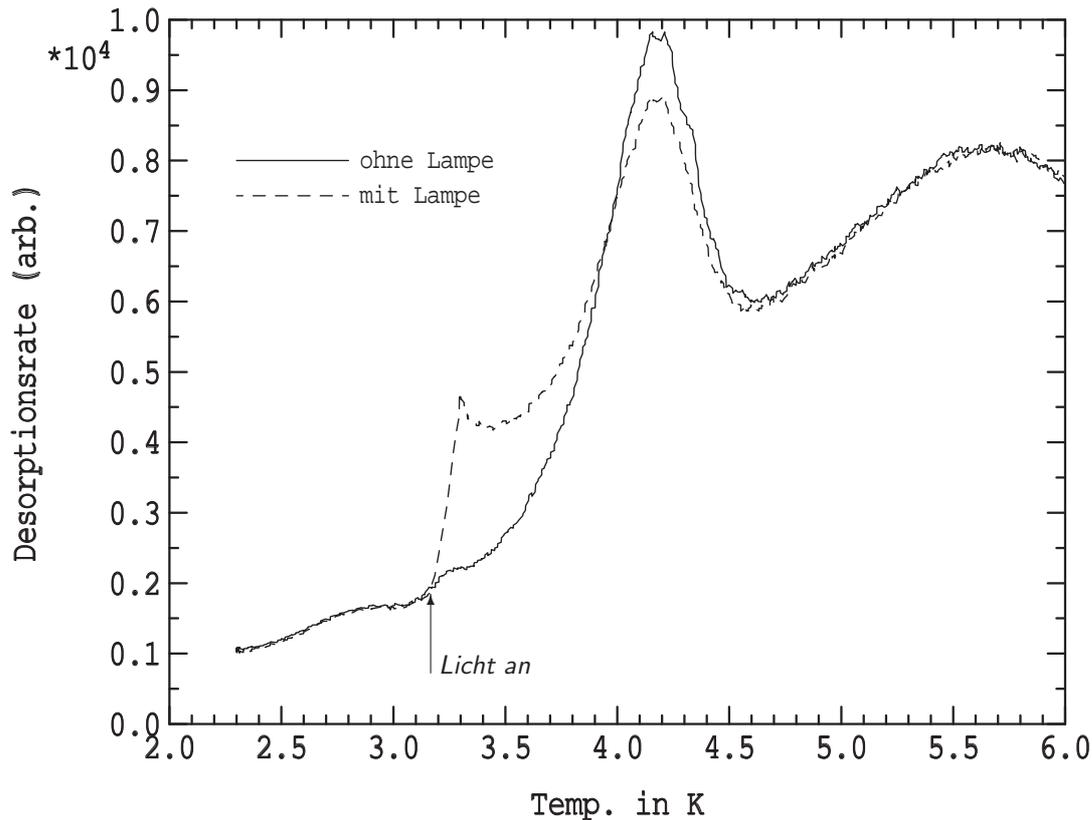


ABB. 4.15: ^4He -TPD mit und ohne Halogenlampe mit Untergrund

Die Spektren wurden über den Hintergrunddruck aufgenommen, da man sonst die Probe nicht beleuchten kann. Daher ist der Untergrund sehr ausgeprägt. Die Lampe wurde bei 3.2K eingeschaltet (gestrichelte Linie). Der Desorptionspeak bei 4.2K verändert seine Lage kaum.

Der Peak bei 5.6K gehört zum Untergrund.

2. Die Desorptionsrate wird bei verschiedenen konstanten Proben­temperat­uren aufgezeichnet. Dabei ist die Probe der Strahlung der 290K warmen QMS-Kappe und der Reststrahlung des QMS-Filaments ausgesetzt. Wie man in Abb. 4.16 auf der nächsten Seite und Abb.4.17 sieht, ist die Rate nur wenig unabhängig von der Proben­temperat­ur bis zu ca. 3K. Oberhalb steigt die Rate mit zunehmender Proben­temperat­ur. In der Darstellung gegen die Bedeckung, Abb.4.17 kann man eine leichtes Ansteigen der Rate mit der Temperatur ausmachen. Der Unterschied der Photodesorptionsrate zwischen 2.3K und 3.0K macht circa 10% aus.
3. Die Rate wird bei minimaler Proben­temperat­ur unterschiedlich starker Strahlung der QMS-Kappe ausgesetzt. Dazu wird die Kappentemperatur im Bereich von 90K bis 490K variiert. Es zeigt sich, daß die Desorptionsrate mit der Kappentemperatur ansteigt. Für weitere Einzelheiten möchte ich auf Kap.4.1.1.3 auf Seite 118 verweisen.
4. Die Probe wird mittels der E-Stoßheizung auf unterschiedliche konstante Temperaturen, bis maximal 3.0K, geregelt. Zusätzlich wird mit einer Halogenlampe periodisch Licht auf die Probe eingestrahlt und das Desorptionssignal aufgezeichnet. Das Resultat ist eine verstärkte Desorption während der Einstrahlung des Lichts. Die Rate ist im Rahmen der Meßfehler unabhängig von der Proben­temperat­ur (vgl. Punkt 2 für die schwache Strahlung der QMS-Kappe und des Filaments). Durch die größere Desorptionsrate und leichte Schwankungen in der Lichtintensität können eventuelle Abhängigkeiten der Pho-

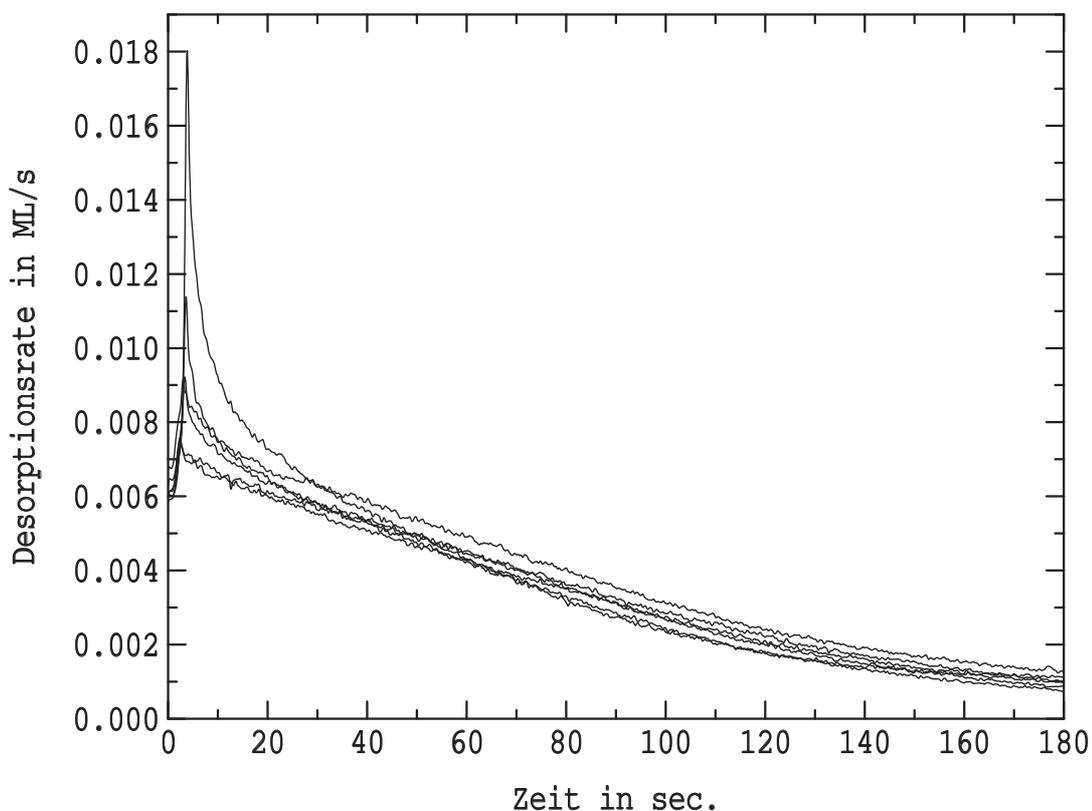
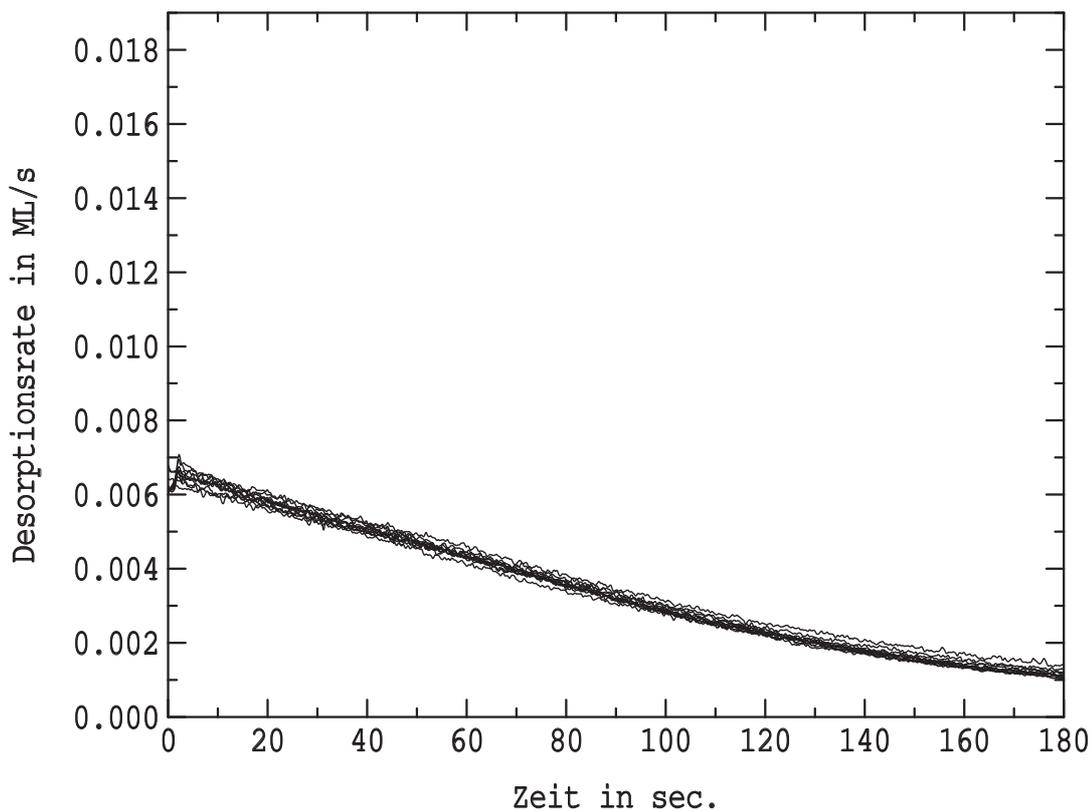


ABB. 4.16: Die Spektren zeigen die Desorption von ^4He bei konstanten Probentemperaturen gegen die Zeit.

Am Anfang der Spektren, die alle die gleiche Bedeckung haben, ist der schnelle Heizvorgang bis auf die gewünschte Temperatur zu sehen. Die obere Abb. deckt einen Bereich von 2.3K bis 3K ab. Dies sind Temperaturen, bei denen die thermisch stimulierte Desorption noch nicht zu sehen ist. Die untere Abb. zeigt einen Temperaturbereich von 3.1K bis 3.5K. Die schwache Abhängigkeit von der Temperatur ist auf Grund von Meßfehlern in dieser Darstellungsart nicht zu sehen. (Vgl. Abb. 4.17 auf der nächsten Seite)

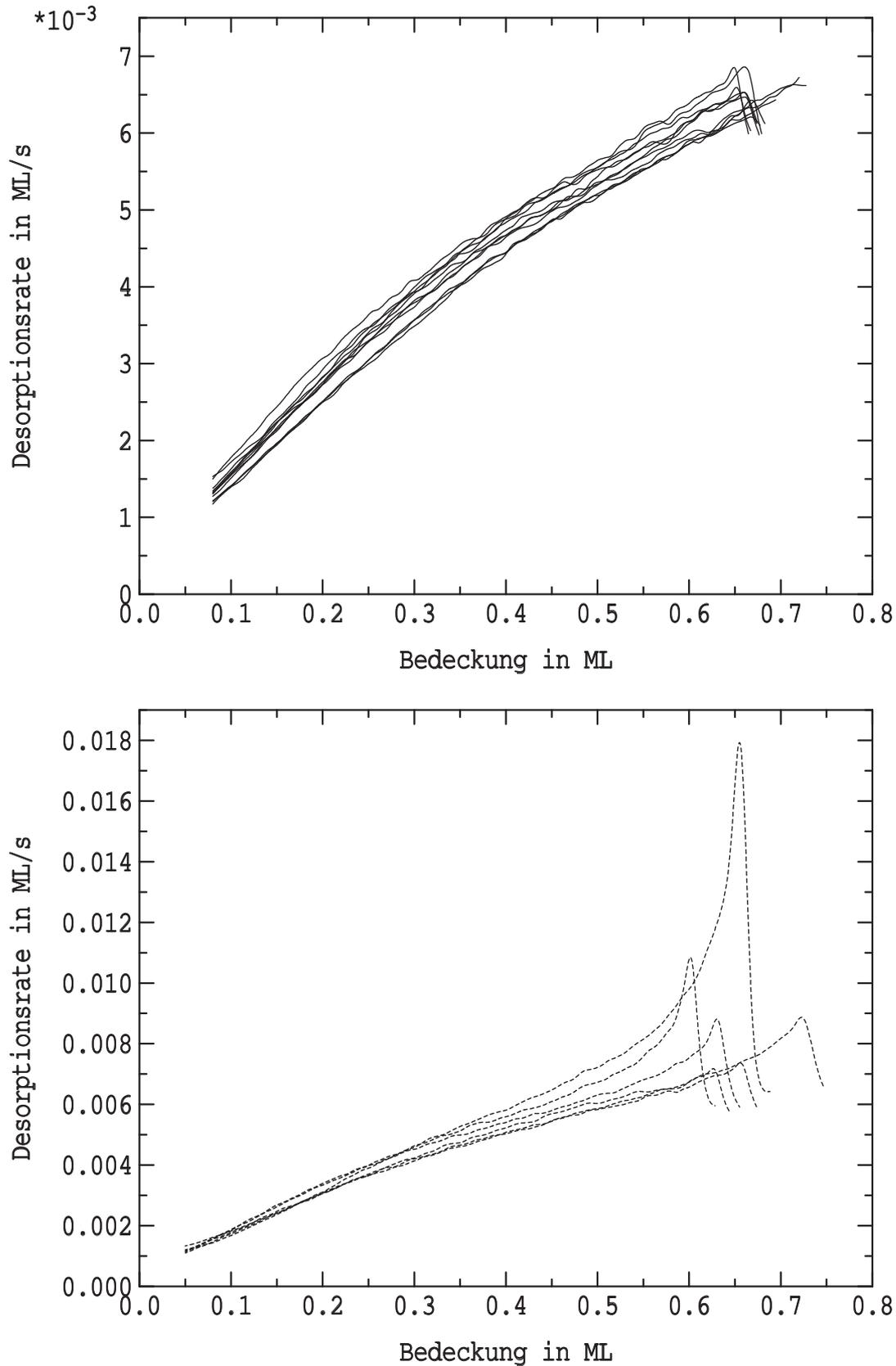


ABB. 4.17: Die Spektren zeigen die Desorption von ^4He bei konstanten Probertemperaturen gegen die Bedeckung.

Hier sind die selben Daten wie in Abb.4.16 dargestellt nur gegen die aktuelle Bedeckung aufgetragen. In der oberen Abb. kann eine schwache Temperaturabhängigkeit ausgemacht werden ($2.3\text{K} \leq T \leq 3.0\text{K}$). Dabei entsprechen die Spektren mit den niedrigeren Desorptionsraten den kleineren Temperaturen und umgekehrt. Diese Darstellungsart eliminiert den kleinen Fehler der Abweichungen in der Bedeckung. Die untere Abb. deckt einen Temperaturbereich von 3.1K bis 3.5K ab.

todesorption von der Proben­temperatur nicht mehr aufgelöst werden.

Das beobachtete Verhalten der Rate ist mit konventioneller thermischer Desorption nicht zu erklären, wie die folgenden Überlegungen zeigen:

Setzt man eine Bindungsenergie E_0 von $\approx 115\text{K}$ und einem Vorfaktor $k_0 \approx 12$ für ^4He voraus, so entspricht die Desorptionsrate mit der Halogenlampe und einer **gemessenen** Proben­temperatur von 2.5K einer **gerechneten** Proben­temperatur von 3.8K . Man könnte annehmen, daß die Differenz $\Delta T = 1.3\text{K}$ zwischen der gemessenen und der gerechneten Temperatur ein systematischer Fehler in der Temperaturmessung verursacht durch Licht ist. Ein solcher Fehler muß vorhanden sein, wenn man eine Thermodesorption annimmt, da die Temperaturerhöhung durch die Lampe von 0.2K nicht zur Erklärung der Ratensteigerung ausreicht. Eine Temperaturveränderung der Probe sollte dann eine Ratenveränderung

$$\frac{r_{\text{Licht}}(T_1)}{r_{\text{Licht}}(T_2)} = e^{\frac{E_0}{k} \left(\frac{1}{T_2 + \Delta T} - \frac{1}{T_1 + \Delta T} \right)} \quad (4.1)$$

T_x : gemessene Proben­temperaturen

bewirken, wenn die Bedeckungen gleich sind. Eine Erhöhung der Proben­temperatur z.B. von 2.5K auf 3.0K sollte danach eine Ratenänderung um den Faktor ≈ 34 bringen. Dies ist auch innerhalb der Fehler­grenzen bei weitem nicht der Fall. Vielmehr bleibt die Rate annähernd konstant. Mit den verrauschten Spektren, $\Theta > 0.1\text{ML}$, wäre maximal eine Ratenänderung von 30% vereinbar. Nach einer Mittelung des Rauschens ist diese Ratenänderung aber nochmal deutlich kleiner. Somit ist die verstärkte Desorption nicht mit Thermodesorption zu erklären.

5. Zur Verifizierung wurde noch der umgekehrte Weg beschritten. Der Heizrechner führte Temperatursprünge zwischen zwei Temperaturen aus. Die Desorption wurde sowohl ohne als auch mit Licht der Halogenlampe aufgezeichnet. Die aus den Temperatursprüngen resultierende Änderung der Rate war für beide Fälle gleich.

Die beiden letzten Experimente wurden auch für H_2 und D_2 vorgenommen. Sie haben die gleichen Ergebnisse geliefert. Hierbei sind aber die Temperaturspannen deutlich größer. Sie reichen von 2.5K bis $\approx 4.8\text{K}$ für Wasserstoff bzw. $\approx 6.1\text{K}$ für Deuterium, am Ende der zweiten Monolage zum Kompressionsbereich der ersten Monolage hin. Interessant ist, daß hier die Desorptionsrate für die Monolage größer ist als für die Multilagen.

Damit ist nachgewiesen, daß ein Meßfehler in der Temperaturmessung nicht als Erklärung für die anomale Desorption im Bereich C herangezogen werden kann. Vielmehr ist die Desorption durch Strahlung stimuliert. Somit kann man sie als Photodesorption bezeichnen. Für Neon ist keine Photodesorption mit der Halogenlampe zu beobachten. Schwerere Edelgase wurden daraufhin nicht untersucht. Es ist aber davon auszugehen, daß auch sie keine Photodesorption mit dieser Lichtquelle zeigen.

Die Eigenschaften der Photodesorption Die Photodesorption findet solange statt, bis alles Helium desorbiert ist. Der Vorgang ist annähernd proportional zur Bedeckung, wie man in Abb. 4.18 auf der nächsten Seite erkennen kann. Der Abb.4.18 kann man für die Abhängigkeit der Photodesorption von der Bedeckung Θ entnehmen, daß $r_{\text{Photo}} \propto \Theta^m$ mit $m \approx [0.7 \text{ bis } 1]$ für $\Theta < 0.7\text{ML}$ (s. Gl.4.2). Die Hauptfehlerquelle bei der Ermittlung der

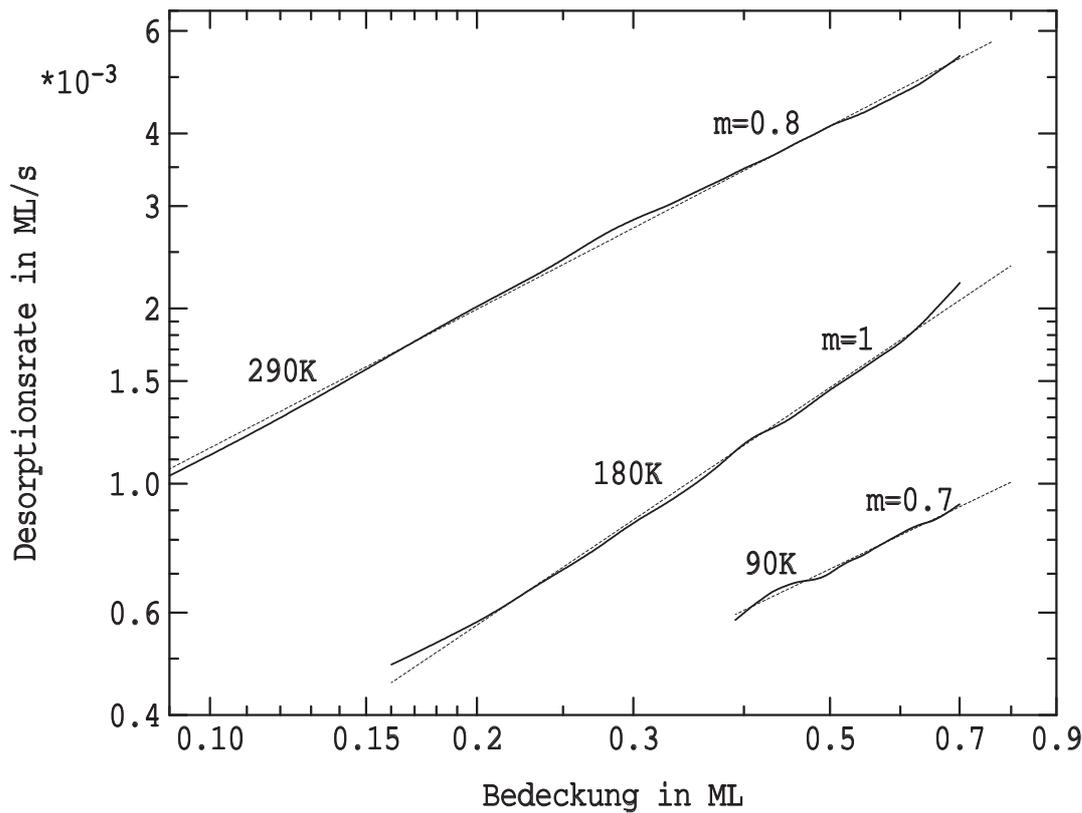


ABB. 4.18: **Rate der Photodesorption des ^4He**

Es ist eine Desorptionsrate in Abhängigkeit der Bedeckung bei einer **konstanten** Proben­temperatur von 2.3K doppellogarithmisch dargestellt. Die Steigung der Spektren gibt die Ordnung m der Gl.4.2 an. Die Steigungen sind dünn gestrichelt eingezeichnet. Zudem sind die Temperaturen der Oberflächen (QMS-Kappe) angegeben, welche die Probe "sieht".

Ordnung liegt in der Bestimmung des Untergrundes, welcher für kleine Bedeckungen in der gleichen Größenordnung liegt wie die Photodesorptionsrate. Die Messung erfolgt über einen langen Zeitraum (ca. 10min) und das Meßsignal fällt exponentiell mit der Zeit ab, so daß meist ein kleines Meßsignal gemessen wird. Somit wirkt sich eine kleine Änderung im Untergrund stark auf die Darstellung in Abb.4.18 aus. Es ändert sich dadurch sowohl der Bereich der kleinen Desorptionsraten (Ordinate), als auch die Bedeckung (Abszisse). Zudem ist der Untergrund zeitlich nicht konstant, was eine exakte Bearbeitung der Spektren erschwert.

Im Folgenden wird für die Photodesorption eine Parametrisierung der Rate vorgenommen:

$$r_{Photo} = \frac{d\Theta}{dt} = k_p(S_{Photo}, T) * \Theta^m \quad (4.2)$$

k_p : Desorptionskonstante

$S_{Photo}(\lambda)$: Spektrum der eingestrah­lten Leistung

Θ : Bedeckung

m : Ordnung

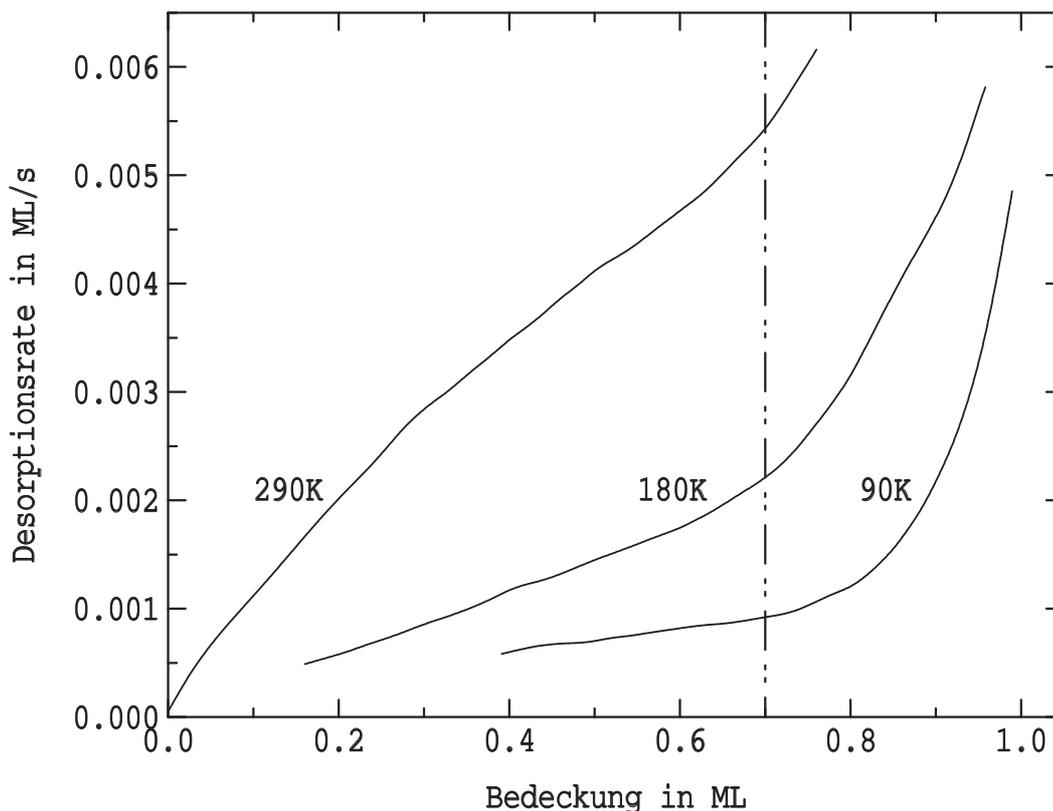


ABB. 4.19: **Photodesorptionsraten des ^4He für $0 \leq \Theta \leq 1$**

Dargestellt sind die Desorptionsraten für ^4He durch die Strahlung der Kappe bei verschiedenen Kappentemperaturen. Es sind die gleichen Spektren wie in Abb.4.18, welche hier aber nicht bei 0.7ML abgeschnitten sind. Zu beachten sind die großen Raten oberhalb von 0.7ML. Dieser Bedeckungsbereich entspricht der komprimierten Schicht.

Der Faktor k_p wird als Desorptionskonstante der Photodesorption bezeichnet. Der Term Θ^m beschreibt die Abhängigkeit der Rate von der Bedeckung.

Wertet man die isothermen Schnitte der Bedeckungsserien im Bereich der Photodesorption aus, so ergibt sich für die Ordnung $m = 0.7 \pm 0.1$ für $\Theta < 0.8\text{ML}$. Zusammen mit den Spektren, bei denen die Photodesorptionsrate bei konstanter Proben­temperatur aufgezeichnet wurde (Abb.4.18), legt dies einen Bereich für die Ordnung fest.

$$m = 0.8 \pm 0.2 \quad \text{für } \Theta < 0.7\text{ML}$$

In Abbildung 4.19 ist der Bereich auch oberhalb von 0.8ML dargestellt. In diesem Bedeckungsbereich, der dem Bereich B (Kompressionsbereich) entspricht (vgl. Abb. 4.4 auf Seite 93), nimmt die Rate stark zu.

Durch die verstärkte Wechselwirkung mit den anderen Heliumatomen im Kompressionsbereich sinkt die Adsorptionsenergie pro Heliumatom. Die größere Desorptionsrate im Kompressionsbereich ist vermutlich auch der Grund, warum man bei einer Kappentemperatur von 290K diesen Bereich nicht mehr messen kann: Er desorbiert zu schnell, als daß man ihn nach der Zeit, die notwendigerweise zwischen der Adsorption und der Messung liegt, noch sehen könnte.

Die Rate ist stark abhängig von der Intensität des Lichteinfalls auf die Probe. Sie steigt circa um den Faktor 8 an, wenn man zu der 300K-Strahlung der UHV-Kammer noch einen

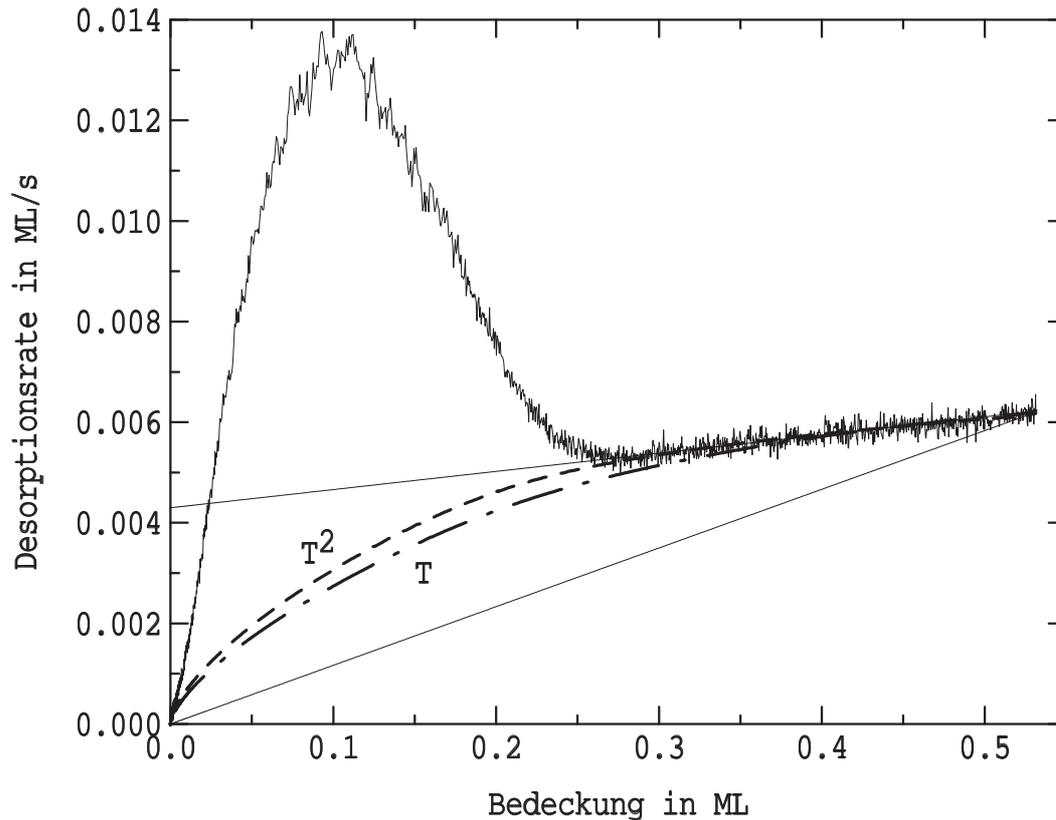


ABB. 4.20: **Schwache Temperaturabhängigkeit der Photodesorption**

Ein TPD, aufgenommen mit einer Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und einer QMS-Kappentemperatur von 290K, ist im Lagenplot gezeigt. Die Temperatur nimmt in dieser Abbildung **von rechts nach links zu**. Die beiden Geraden stellen die Photodesorption in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ dar. Die untere Gerade zeigt die Photodesorption nach Gl.4.2 ($m = 1$) ohne Temperaturabhängigkeit von k_p . Die obere Gerade ist die Extrapolation des reinen Photodesorptionsbereichs (ca. 0.3ML bis 0.5ML). Die gestrichelte Kurve (T^2) erhält man, wenn man eine quadratische Temperaturabhängigkeit der Desorptionskonstanten k_p annimmt und die Desorptionsrate gegen die Bedeckung aufträgt. Für die Kurve aus Strich-Punkten ist eine lineare Temperaturabhängigkeit von k_p in Gl.4.3 angenommen worden.

20W-Halogenstrahler auf die Probe richtet. Durch den Abstand der Lampe zur Probe kann man die Rate verändern. Auch bei Einsatz eines Filters, der nur die Infrarotanteile der Halogenlampe transmittieren läßt, ist die Photodesorption in der gleichen Größenordnung wie ohne Filter erhöht gegenüber der 300K-Wärmestrahlung. Quantitative Aussagen ließen sich daraus auf Grund der vielen Fehlereinflüsse leider nicht gewinnen. Auch eine gezielte Variation der Wellenlänge des Lichts war nicht möglich.

Probentemperatur und Photodesorption Eine Abhängigkeit der Photodesorption von der Probentemperatur ist, wie oben schon dargelegt, nur schwach zu beobachten gewesen.

Bei der Auswertung der Thermodesorptionsspektren von Helium mit einer Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und einer QMS-Kappentemperatur von 290K fällt eine leichte Abweichung von dem von der Temperatur unabhängigen Verhalten auf. Stellt man ein solches TPD im Lagenplot, Desorptionsrate gegen aktuelle Bedeckung (Θ^m auf der Probe), dar, so würde man nach Gl.4.2 für die Photodesorption eine Gerade durch den Nullpunkt erwarten. Verlängert man aber den Anteil der Photodesorption, Desorption von 2.3K bis 3K, im Lagenplot zu der Bedeckung null hin, so schneidet die Gerade nicht den Nullpunkt, vgl. Abb. 4.20.

Aus der Krümmung der Spektren in Abb.4.17, die bei konstanter Temperatur aufgezeichnet wurden, kann man schließen, daß die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsrate verschieden von Θ^1 vorhanden sein muß. Ein Teil dieser Abhängigkeit wird durch eine Ordnung $m \neq 1$ in Gl.4.2 berücksichtigt. Genauere Aussagen über die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Bedeckung Θ lassen sich in Anbetracht der Meßunsicherheiten nicht machen. Diese Bedeckungsabhängigkeit reicht aber nicht aus, um das Verhalten in Abb.4.20 zu beschreiben.

Das obige Verhalten kann man aber annähernd durch eine zusätzliche Abhängigkeit des Desorptions-“Konstante“ k_p (vgl. Gl.4.2) von der Temperatur beschreiben.

$$k_p(T) = k_{p,0} + k_{p,T} T^x \quad (4.3)$$

$k_{p,0}$: Desorptionskonstante für $T = 0$

$k_{p,T}$: Desorptionskonstante für die T-
Abhängigkeit

Dabei ist die Temperaturabhängigkeit $k_{p,T} T^x$ eine kleine Störung gegenüber $k_{p,0}$.

Gleichung 4.3 beschreibt die einfache Idee, daß mit steigender Temperatur die “mittlere“ Energie des Helium in dem Potentialtopf auf der Oberfläche zunimmt. Mit steigender Energie wird es für die Photonen immer leichter ein Atom zu desorbieren, d.h. die Desorptionsrate wächst mit der Temperatur. Einfache Überlegungen ergeben, daß die “mittlere“ Energie linear mit der Temperatur T anwachsen sollte. Besser kann die Desorption von 2.3K bis ca. 3K aber gefittet werden, wenn man die lineare T -Abhängigkeit in eine T^2 -Abhängigkeit ändert³.

Diese Abweichung von der naiven Vorstellung kann man verstehen, wenn man sich die Wellenfunktionen des gebundenen Heliums auf Pt(111) betrachtet. Bei sehr tiefen Temperaturen befinden sich praktisch alle Heliumatome im Grundzustand. Wird die Proben temperatur erhöht, so nimmt der Anteil der Heliumatome im ersten angeregten Zustand zu. Die zugehörigen Wellenfunktionen der beiden Zustände sind verschieden und haben unterschiedliche Energieeigenwerte. Daher ist es sinnvoll die Desorptionskonstanten der beiden Zustände getrennt anzusetzen. Dementsprechend sollte die Desorptionskonstante wie folgt von der Temperatur abhängen:

$$k_p(T) = k_{p,0} \left(1 - e^{-\frac{\Delta E_{(0 \rightarrow 1)}}{kT}}\right) + k_{p,1} e^{-\frac{\Delta E_{(0 \rightarrow 1)}}{kT}} \quad (4.4)$$

$k_{p,0}$: Desorptionskonstante für ($T = 0$) \equiv Grundzustand

: Desorptionskonstante für den ersten angeregten Zustand

$\Delta E_{(0 \rightarrow 1)}$: Energiedifferenz zwischen Grund- und ersten angeregten Zustand.

Dabei ist davon ausgegangen worden, daß man die Besetzungszahlen der Zustände oberhalb des ersten angeregten Zustandes vernachlässigen kann. Zudem ist die Desorption aus dem erstem angeregten Zustand für Temperaturen unterhalb meßbarer Thermodesorptionsraten ($T \lesssim 3\text{K}$) eine kleine Störung. Man kann also den Faktor $\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E_{(0 \rightarrow 1)}}{kT}\right)\right]$, mit welchem

³Man kann nicht unterscheiden, ob eine T^2 - oder eine T^3 -Abhängigkeit den Verlauf besser wiedergibt.

die Veränderung der Teilchenzahl im Grundzustand mit der Temperatur beschrieben wird, vernachlässigen.

Die obige Gleichung 4.4 beinhaltet die Möglichkeit, daß das Matrixelement der Photo-desorption (Gl.3.42 und 3.43) mit der Temperatur zunimmt. Durch die Ausdehnung der Wellenfunktion des Heliums mit der Temperatur (Schwingungen) wäre eine verstärkte Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld des Strahlers möglich. Dieser Einfluß würde genauso mit in die Desorptionskonstanten $k_{p,0}$ und $k_{p,1}$ einfließen wie die veränderte Bindungsenergie.

Mit Gl.4.3 ergibt sich ein Verlauf des Photodesorption wie in Abb.4.20 gezeigt. Diese Temperaturabhängigkeit ist zu der ungefähr linearen Abhängigkeit der Photodesorption von der Bedeckung bei konstanter Proben temperatur in Abb. 4.18 auf Seite 114 kein Widerspruch. Die Desorptionskonstante ist in diesem Fall immer noch eine Konstante, da T konstant ist. Diese leichte Temperaturabhängigkeit, im Vergleich zu der exponentiellen Abhängigkeit der Thermodesorption, spiegelt sich auch in den Spektren der Abb. 4.17 auf Seite 112, Photo-desorptionsrate bei konstanter Proben temperatur, wider.

Es gibt auch noch eine zweite Möglichkeit das Verhalten in Abb.4.20 zu deuten. Für kleine Bedeckungen könnte die Bindungsenergie abnehmen oder die Ankoppelung zunehmen (größere laterale Ausdehnung), so daß man mit sinkender Bedeckung eine steigende Desorptionskonstante erhält. Dies wäre eine Bedeckungsabhängigkeit, die über die Beschreibung mit Θ^m (Gl.4.3) hinaus gehen würde. Vergleicht man diese Vermutung mit einem typischen Verlauf der Bindungsenergie (z.B. Abb. 4.29 auf Seite 130), ist dies aber eher unwahrscheinlich, da die Bindungsenergie erst für sehr kleine Bedeckungen sich stärker verändert. Dabei sind Kompensationseffekte außer acht gelassen. Diese Erklärung der Rate wäre nicht für die schwache Temperaturabhängigkeit in Abb.4.17 geeignet.

Temperaturvariation der QMS-Kappe Sowohl für ^4He als auch ^3He wurde die Desorptionsrate in Abhängigkeit der QMS-Kappentemperatur gemessen. Während der Messung nimmt die Kappe den ganzen Halbraum der Probenoberfläche ein. Die Innenseite der Kupferkappe ist mit Graphit geschwärzt. Durch eine Sichtblende wird das Filament zur Probe hin verdeckt, und die Reflektionen an den Wänden der Kappe werden durch das Graphit stark reduziert (s. Kap. 2.1.3 auf Seite 12). Variiert man den Filamentstrom des QMS, d.h. die Temperatur des Filaments, ist bei tiefen Temperaturen, 90K, noch dessen Einfluß in der Desorptionsrate sichtbar. Die Rate steigt mit der Temperatur der Filaments. Dessen Abschirmung ist also nicht perfekt.

Die Abbildungen 4.21 auf der nächsten Seite und 4.22 auf Seite 120 zeigen die Desorptionskonstanten $k_p(T)$ des ^4He bzw ^3He in Abhängigkeit von der QMS-Kappentemperatur. Die starke Streuung der Werte hat verschiedene Gründe:

- Die Kappentemperatur ist nur für den Kupferkörper gut meßbar. Ein großer Teil der Raumwinkels wird aber von der Nase aus Glas eingenommen. Diese ist nicht gut an das Kupfer angekoppelt. So kann sie in der Temperatur nach unten und oben vom Rest abweichen.
- Bei hohen Temperaturen wird die Kappe schwach ausgasen. Die entsprechenden Verunreinigungen werden sich bei einer Proben temperatur von 2.3K auf dieser akkumulieren.
- Über den langen Meßzeitraum, 10min., ist der Untergrund nicht mehr konstant und somit schwer zu ermitteln.

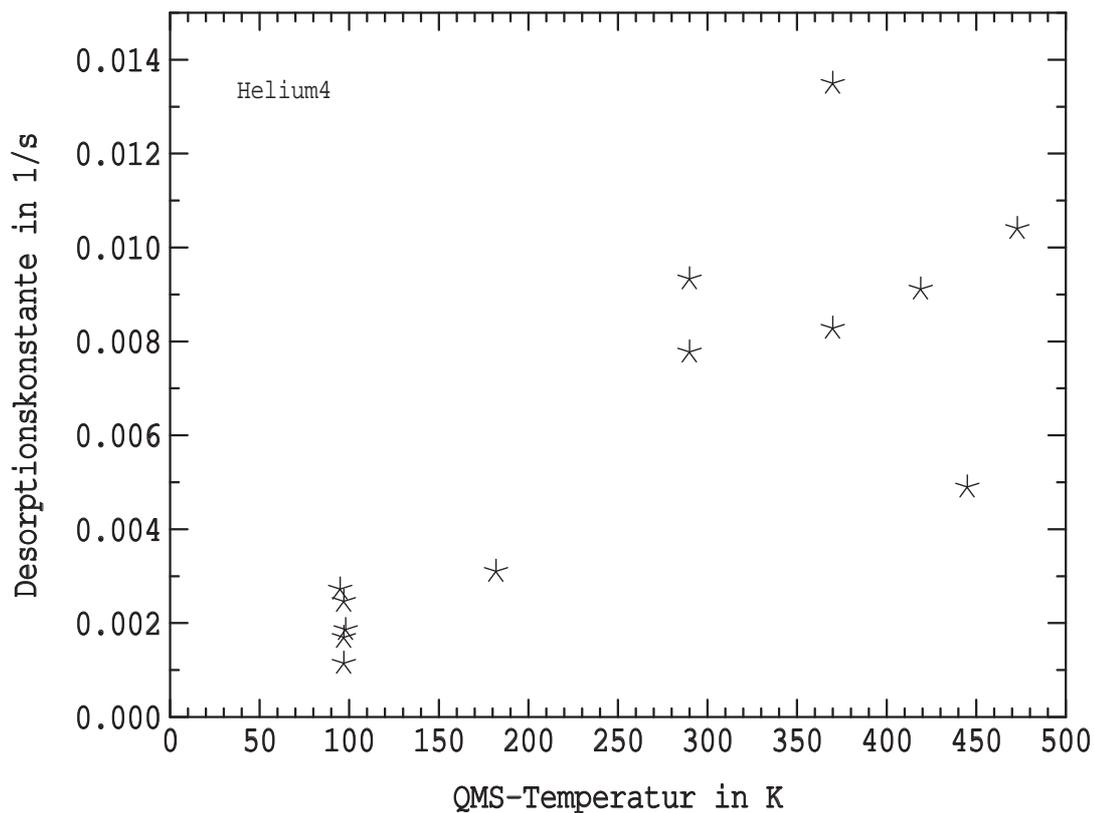


ABB. 4.21: **Abhängigkeit der (Photo-)Desorptionskonstanten des ^4He von der QMS-Kappentemperatur**

Die Desorption scheint für $T \rightarrow 0$ nicht gegen null zu gehen, aber dies hat seinen Grund in der oben beschriebenen restlichen Strahlung des Filaments, die die Probe erreicht.

Aus den Bedeckungsserien der TPD-Spektren kann man ebenfalls die Desorptionskonstante (s. Gl.4.2) ermitteln. Man legt einen isothermen Schnitt durch die Serie und berechnet die Steigung in der Auftragung Desorptionsrate gegen aktuelle Bedeckung. Man erhält für die Desorptionskonstante k_p folgende Werte:

\diamond	$k_p(90\text{K}) \left[\frac{1}{s}\right]$ Ord. $m = 1$	$k_p(290\text{K}) \left[\frac{1}{s}\right]$ Ord. $m = 1$	$k_p(90\text{K}) \left[\frac{1}{s}\right]$ Ord. $m = 0.8$	$k_p(290\text{K}) \left[\frac{1}{s}\right]$ Ord. $m = 0.8$
^3He	$(4.2 \pm 1.2) * 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.6) * 10^{-2}$	$(3.8 \pm 1.0) * 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.6) * 10^{-2}$
^4He	$(2.3 \pm 1.2) * 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.2) * 10^{-2}$	$(2.2 \pm 1.2) * 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.2) * 10^{-2}$

Innerhalb der Fehlergrenzen liegen 95% aller Werte. Ausgewertet wurden die Schnitte bei $2.6 \pm 0.2\text{K}$ ohne Berücksichtigung einer eventuellen Abhängigkeit von der Proben temperatur. Für einen Temperaturbereich von 2.4K bis 3.0K ist eine leichte ansteigende Tendenz mit der Proben temperatur auszumachen, welche aber nicht signifikant ist. Die Ordnung m beschreibt die Abhängigkeit der Rate von der Bedeckung ($r \propto \Theta^m$; s. Gl.4.2). Für $m = 0.8$ können die isothermen Schnitte besser durch eine Gerade gefittet werden.

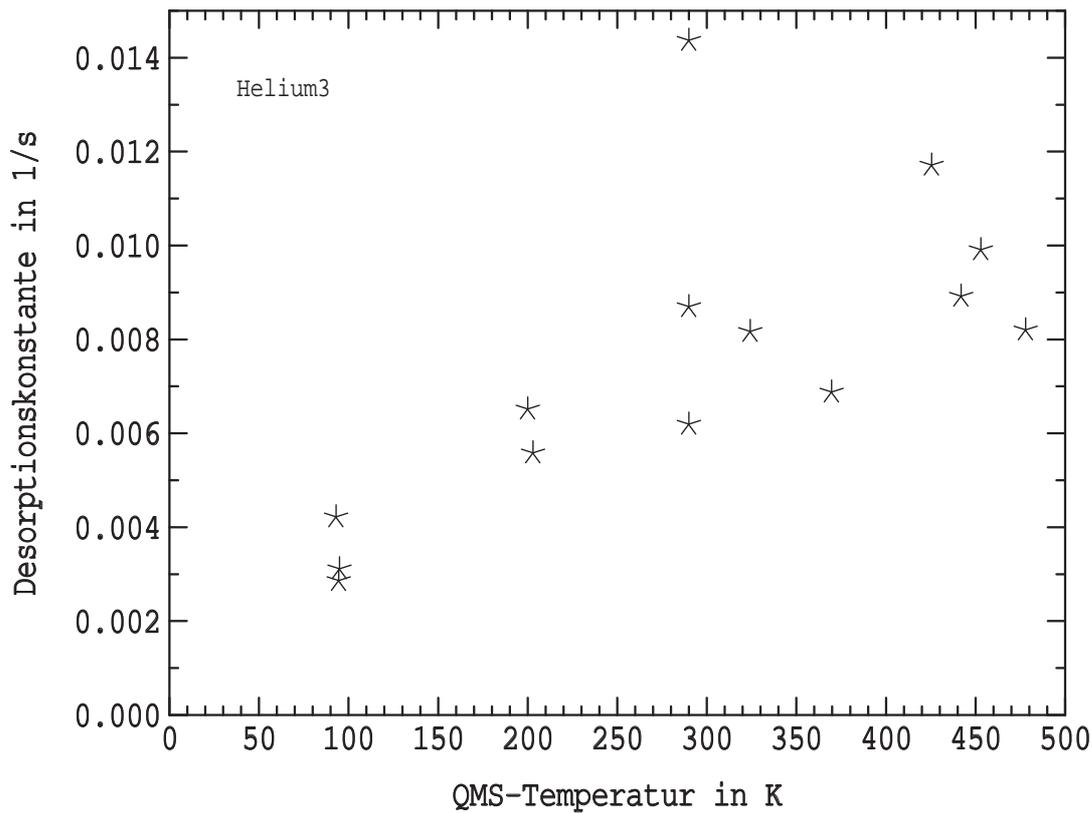


ABB. 4.22: Abhängigkeit der (Photo-)Desorptionskonstanten des ${}^3\text{He}$ von der QMS-Kappentemperatur

Nach dem Stefan-Boltzmannschem Strahlungsgesetz

$$\Phi = \epsilon \sigma T^4 A$$

T : Temperatur der Strahlungsumgebung

wäre zu erwarten, daß die Photodesorption mit T^4 ansteigt. Nimmt man an, daß jedes Photon maximal ein Heliumatom desorbiert und daß eine Schwellenenergie zur Desorption notwendig ist, ergäbe sich näherungsweise eine T^3 -Abhängigkeit. Beides ist mit den Meßwerten nicht kompatibel. Vielmehr bietet sich, nach Abzug des Untergrundes (einschließlich Reststrahlung), ein linearer Zusammenhang an. Dieser ergibt sich z.B., wenn man statt einer Schwellenenergie ein schmales Energiefenster ($E_{\text{Photon}} \geq E_b$) annimmt, welches hauptsächlich zur Desorption beiträgt.

Rechnungen (s. [79] und 3.6 auf Seite 86) von Kreuzer für die Photodesorption ergeben einen annähernd linearen Zusammenhang mit der Temperatur der Strahlungsquelle. In die Rechnungen zur Photodesorptionsrate geht nicht nur das Spektrum der Photonen ein. Zudem muß man noch die Zustandsdichte des Endzustandes berücksichtigen. Dies ist der Zustand eines freien He-Teilchens. Für ein einzelnes freies Teilchen ist die Zustandsdichte proportional zu \sqrt{E} . Desweiteren muß man das Übergangsmatrixelement vom gebundenen Zustand in das Kontinuum berücksichtigen. Hier geht der Überlapp aus den Wellenfunktionen des Kontinuums und die Ableitung der Wellenfunktion des gebundenen Zustandes nach der Ortskoordinate senkrecht zur Oberfläche ein. Insgesamt erhält man eine Gewichtung der

Photodesorptionsrate in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Diese Gewichtung liefert die näherungsweise lineare Abhängigkeit der Photodesorptionsrate von der Umgebungstemperatur (Strahlung eines schwarzen Körpers). Dies paßt zu den Daten sehr viel besser als die T^4 Annahme.

4.1.1.4 Der Kompressionsbereich

Für Bedeckungen zwischen 1ML und 0.7ML ist in den TPD-Spektren deutlich eine Struktur auszumachen, die einer Desorption mit kleineren Bindungsenergien als beim Hauptpeak entspricht. Einen ähnlichen Verlauf der Desorptionsrate kann man auch bei anderen Edelgasen beobachten (vgl. [1, 21]). Besonders Xenon auf Pt(111), s. Abb. 2.19 auf Seite 46, weist für die erste Monolage vom Verlauf her starke Ähnlichkeit mit den Helium-Spektren auf. Die Bedeckung der vollen Lage Xenon beträgt $\Theta_r = 0.41$ relativ zur Pt(111)-Oberfläche. Es bildet sich eine hexagonale Phase, die gegenüber der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase mit einer Bedeckung $\Theta_r \leq 0.33$ komprimiert ist. Erhöht man die Temperatur im Bereich der Kompressionsschicht, so desorbiert das Xenon auf Grund der thermischen Ausdehnung der Schicht. Bei ca. $\Theta_r = 0.37$ steigt die Rate an und es zeigt sich ein Zwischenpeak im TPD-Spektrum. Dieser wird durch die Thermodesorption der komprimierten Phase verursacht. Die komprimierte Phase ist schwächer gebunden als die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase (Hauptpeak). Durch die Desorption des Xenons kann der Phasenübergang zur weniger dichten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase stattfinden. Beim Minimum zwischen dem Zwischenpeak und dem Hauptpeak liegt das Xenon vollständig in der energetisch günstigeren kommensuraten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase vor.

Helium scheint einen ähnlichen Phasenübergang durchzumachen. Wenn man von dem nächsten Nachbar-Abstand im Heliumkristall⁴, 3.57\AA bei 26atm und 2K, ausgeht und dies mit dem nächsten Nachbar-Abstand des Platins in der Pt(111)-Oberfläche vergleicht, 2.77\AA , ist die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur mit 4.80\AA die nächstmögliche dichteste, kommensurate Anordnung für eine Helium-Adsorbatschicht auf Pt(111). Wie beim Xenon würde das Helium durch die Probenerwärmung einen Phasenübergang von der komprimierten vollen Monolage zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ähnlichen Phase machen. Die Gitterplätze der energetisch günstigeren $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur wiesen die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf. Ein wirkliches Einrasten fände auf Grund der ausgedehnten Wellenfunktion des Heliums nicht statt.

Allerdings ist dies nicht die einzige mögliche Interpretation der Spektren. Aus Helium-Streuexperimenten ist die sehr geringe Korrugation der Pt(111)-Oberfläche für Helium bekannt [83]. Auf Grund dessen wäre es auch möglich, daß die optimale Schicht nicht ein in die Platinoberfläche "eingerasteter" Zustand ist, sondern ein 2D-Fluid. Bei einer relativen Bedeckung von ca. 0.8ML könnte ein Phasenübergang von dem Zustand eines 2D-Fluids in ein 2D-Kondensat stattfinden (ähnlich zu Helium auf Graphit). Dies würde sich durch den Zwischenpeak bei 3.2K ausdrücken. Damit der Verlauf der Spektren für $\Theta > 0.8\text{ML}$ erklärbar ist (s. z.B. Abb. 4.4 auf Seite 93), muß man einen Unterschied

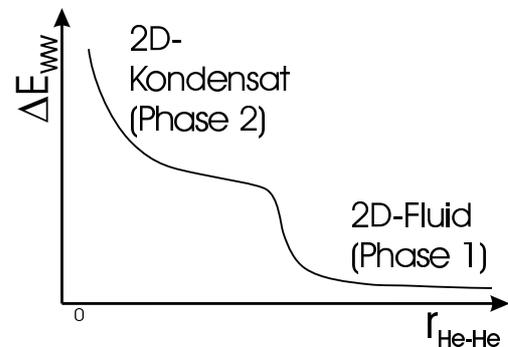


ABB. 4.23: Schematische Darstellung eines möglichen Potential zwischen den Heliumatomen

⁴Es liegt ein hcp-Gitter vor.

in der Energie zwischen dem Zustand des 2D-Fluids und des 2D-Kondensats annehmen, wie es in Abb.4.23 schematisch dargestellt ist. Ohne diese Stufe würde der Zwischenpeak nicht auftreten. Sie entspricht der Energieänderung des “eingersteten“ Zustands zur komprimierten Phase, der ersten Interpretation.

In Abb. 4.24 auf der nächsten Seite ist ein TPD-Spektrum gezeigt, bei welchem die Temperatur für 5s im Kompressionsbereich konstant gehalten wurde. Man beobachtet eine starke Abnahme der Rate um eine Größenordnung in den 5s mit konstanter Temperatur. Die starke Abnahme der Desorptionsrate, obwohl die auf der Probe verbleibende Menge sich kaum ändert und die Schicht noch komprimiert ist, ist ein Indiz für die unterschiedlichen Mechanismen der Desorptionen der Kompressionsschicht und des Hauptpeaks.

Dieser Mechanismus läßt sich erklären, wenn man die repulsiven Wechselwirkungen in einer, für eine bestimmte Temperatur, maximal komprimierten Schicht betrachtet. Die Heliumatome benötigen in der Schicht mit steigender Temperatur mehr Platz, da sie stärker schwingen (lateral). Da nicht beliebig viel Platz in der komprimierten Schicht vorhanden ist, nimmt die repulsive Wechselwirkung zwischen ihnen zu. Dies führt insgesamt zu einer Abnahme der Bindungsenergie. Aus diesem Grund desorbieren die Heliumatome bereits bei 2.8K. Wird die Temperatur nun konstant auf 2.8K gehalten, nimmt der mittlere Abstand zwischen den Atomen wieder zu, da die Flächendichte durch die Desorption kleiner wird. Damit wird aber auch die repulsive Wechselwirkung wieder reduziert. Die Desorptionsrate nimmt ab, obwohl sich die Bedeckung nur wenig ändert. Ohne die Photodesorption würde die Rate praktisch auf null zurück gehen (bei 2.8K).

4.1.1.5 Der Hauptpeak

Im Bereich des Hauptpeaks gehorcht die Thermodesorption der Polanyi-Wigner-Gleichung. Zusätzlich ist sie noch von der Photodesorption überlagert. Da diese beiden Desorptionsarten aber von einander unabhängig sind, gilt:

$$r_{\text{gesamt}} = r_{\text{Photo}} + r_{\text{PWGI}}$$

Somit kann man die TPD-Spektren nach Bindungsenergie und Vorfaktor auswerten, indem man die Photodesorption von dem gesamten Spektrum subtrahiert (vgl. Kap. 2.4.2 auf Seite 53). Damit erhält man eine konsistente Auswertung für die unterschiedlichen Temperaturen der QMS-Kappe. Bei den folgenden Auswertungen wurde so verfahren.

4.1.2 Bindungsenergie und Vorfaktor

Die Polanyi-Wigner-Gleichung beschreibt die Thermodesorption mittels der Parameter Bindungsenergie E_0 , Vorfaktor k_0 und Ordnung m . Diese Parameter können noch von der Temperatur T , Bedeckung Θ und anderen Faktoren abhängen. Zusätzlich wird die Desorptionsrate r noch von der Proben temperatur und der Bedeckung bestimmt.

$$\begin{aligned} r(\Theta, T) &= \frac{d\Theta}{dt} \\ &= k_0(\Theta, T, \dots) e^{-\frac{E_0(\Theta, T, \dots)}{kT}} \end{aligned} \quad (4.5a)$$

$$= k_m(\Theta, T, \dots) \Theta^m e^{-\frac{E_0(\Theta, T, \dots)}{kT}} \quad (4.5b)$$

Um die Werte für die Parameter zu extrahieren, wurden folgende Methoden angewandt:

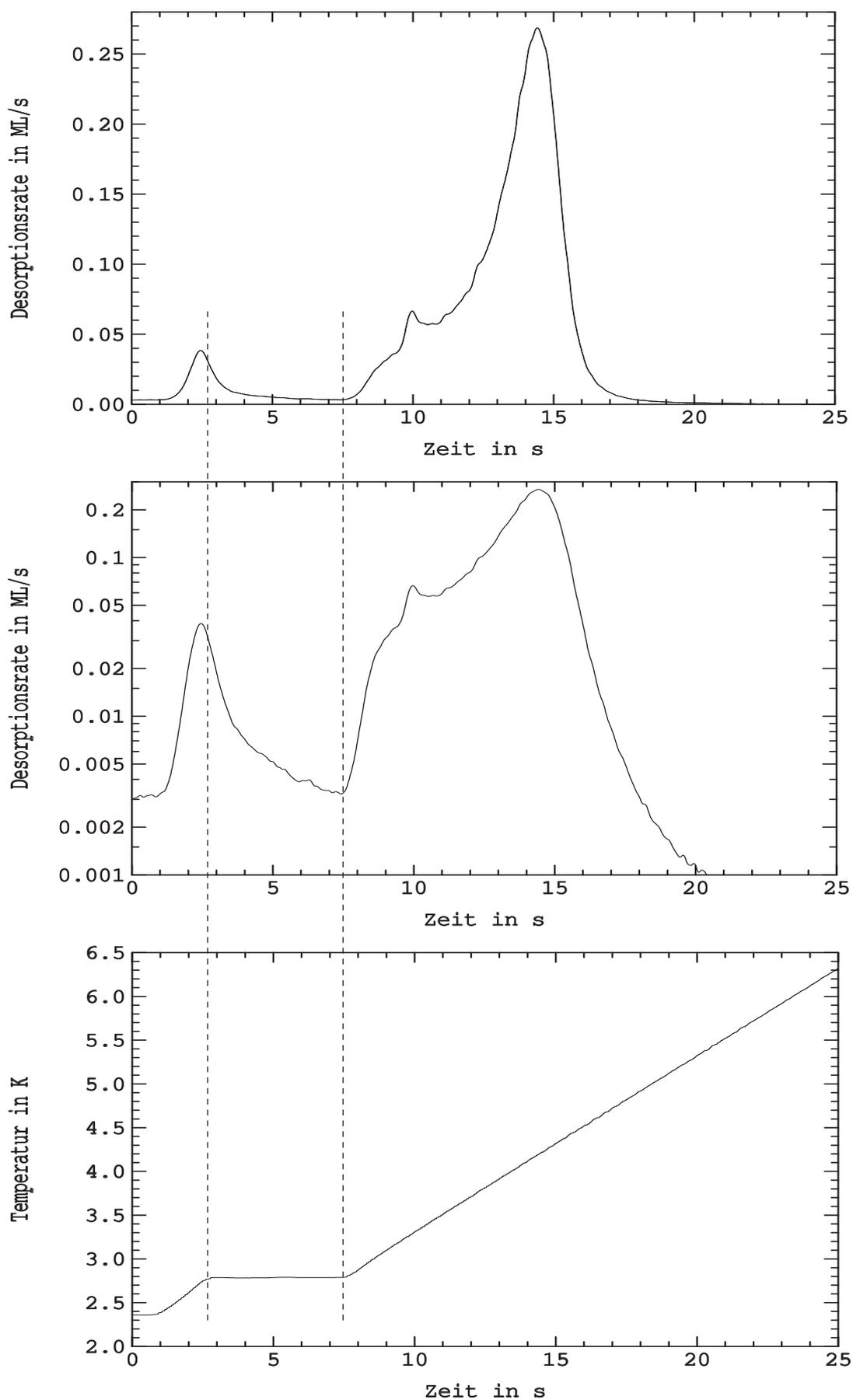


ABB. 4.24: Gezeigt ist ein ^4He -TPD, bei welchem die Temperatur für 5s konstant auf 2.8K gehalten wurde (in linearer und logarithmischer Auftragung)

Die Desorptionsrate nimmt sofort ab, obwohl die Bedeckung fast unverändert bleibt. Der Grund für den Abfall der Rate, bevor die konstante Temperatur erreicht ist, liegt in der nicht sofortigen Abnahme der Heizrate auf $0\frac{\text{K}}{\text{s}}$. Der Kompressionspeak ist bei 10s zusehen.

1. Anstiegsflankenanalyse der Bedeckungsserien
2. Simulation der TPD-Spektren und anfitzen an die gemessenen Spektren
3. Variation der Heizrate und Auswertung der Isosteren

Die Ergebnisse der Auswertungen variieren um bis zu $\pm 20\%$, was auf den Kompensationseffekt zurückzuführen ist. Er äußert sich darin, daß bei gleichzeitiger entsprechender Erhöhung der Bindungsenergie und des Vorfaktors die Peakposition unverändert bleibt und auch die Form des Desorptionspeak sich nur wenig ändert. Zudem bewerten die unterschiedlichen Auswertemethoden einzelne Abschnitte der Spektren auch verschieden. So ist bei der Anstiegsflankenanalyse der Anfang der Anstiegsflanke durch die Arrhenius-Darstellung, $\log(r)$ gegen $\frac{1}{T}$, gegenüber dem Rest stärker betont. Für das Anfitzen der Spektren wurden dagegen die Spektrum von 2.5K bis zu 50% der abfallenden Flanke in der linearen Darstellung benutzt.

Die dargestellten Werte des Vorfaktors sind im Folgenden alle auf die Ordnung $m = 1$ umgerechnet worden. (Vgl. Gl.4.5b)

4.1.2.1 Verschiedene Auswertemethoden

Anstiegsflankenanalyse Um einen möglichst großen Bereich der Anstiegsflanke ausnutzen zu können, wurde bei der Anstiegsflankenanalyse die folgende Methode angewandt:

- Die Rate wurde punktweise mit dem Kehrwert der Bedeckungsabhängigkeit aus Gl.4.5b multipliziert, d.h. mit einem Faktor Θ^{-m} . Dies entspricht einer Transformation auf eine Ordnung 0. Dieses fiktive Spektrum mit der Ordnung 0 wurde in einem Arrheniusplot dargestellt, wobei sich über die **gesamte** Desorptionsphase eine Gerade ergibt, wenn das Spektrum streng der Gleichung

$$\frac{r}{\Theta^{-m}} = k_m e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (4.6)$$

genügt (vgl. Abb 4.25 auf der nächsten Seite). Dabei ist notwendig, daß Vorfaktor, Bindungsenergie und Ordnung Konstanten sind. Die resultierende Rate wurde, soweit sie gerade ist, ausgewertet. Es ergibt sich als Steigung die Bindungsenergie E_0 und als Achsenabschnitt der Vorfaktor k_m .

Im Folgenden erfolgte die Auswertung mit einer fixen Ordnung $m = 1$ und als alternative Methode mit der Ordnung, die, individuell für jedes Spektrum, die beste Gerade liefert.

⁴He Die Abbildung 4.26 auf Seite 126 zeigt die Ergebnisse der Auswertung für die Spektren, die mit kalter QMS-Kappe aufgenommen wurden. Es ergeben sich Werte in einem Bereich von

$$\begin{aligned} E_0 &= 115K \pm 20K \\ \log k_m &= 12.0 \pm 2 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

Unabhängig von der zum Auswerten benützten Ordnung zeigt sich immer die gleiche Tendenz in der Bindungsenergie bzw. dem Vorfaktor. Zwischen 0.1ML und 0.6ML fallen die

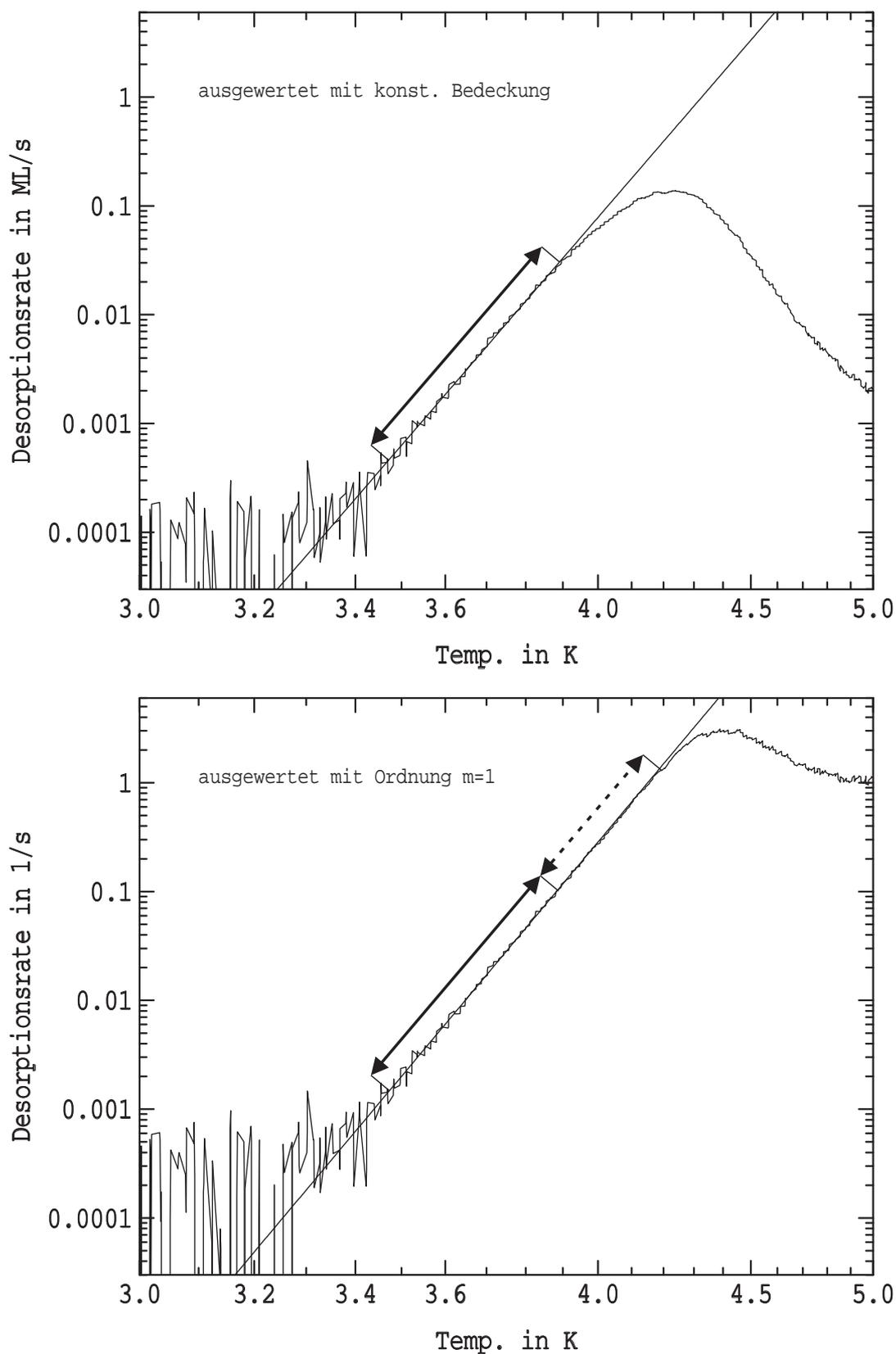


ABB. 4.25: Beispiel für die Anstiegsflankenanalyse

Es sind hier die Anstiegsflanken mit den Ausgleichsgeraden eines Spektrums dargestellt. Es ist sowohl für eine konstante Bedeckung Θ (obere Abb.) und die Ordnung $m = 1$ (untere Abb.) ausgewertet worden (vgl. Gl.4.6). Man kann erkennen, daß der auswertbare, lineare Bereich des selben Spektrums für die Ordnung $m = 1$ größer ist als für $m = 0$. So kann der Fehler bei der Auswertung reduziert werden. Zudem ist für kleine Desorptionsraten der Fehler durch den Abzug der Photodesorption besonders groß. Diesen Einfluß kann man mit der Ausweitung des ausgewerteten Bereichs ebenfalls reduzieren.

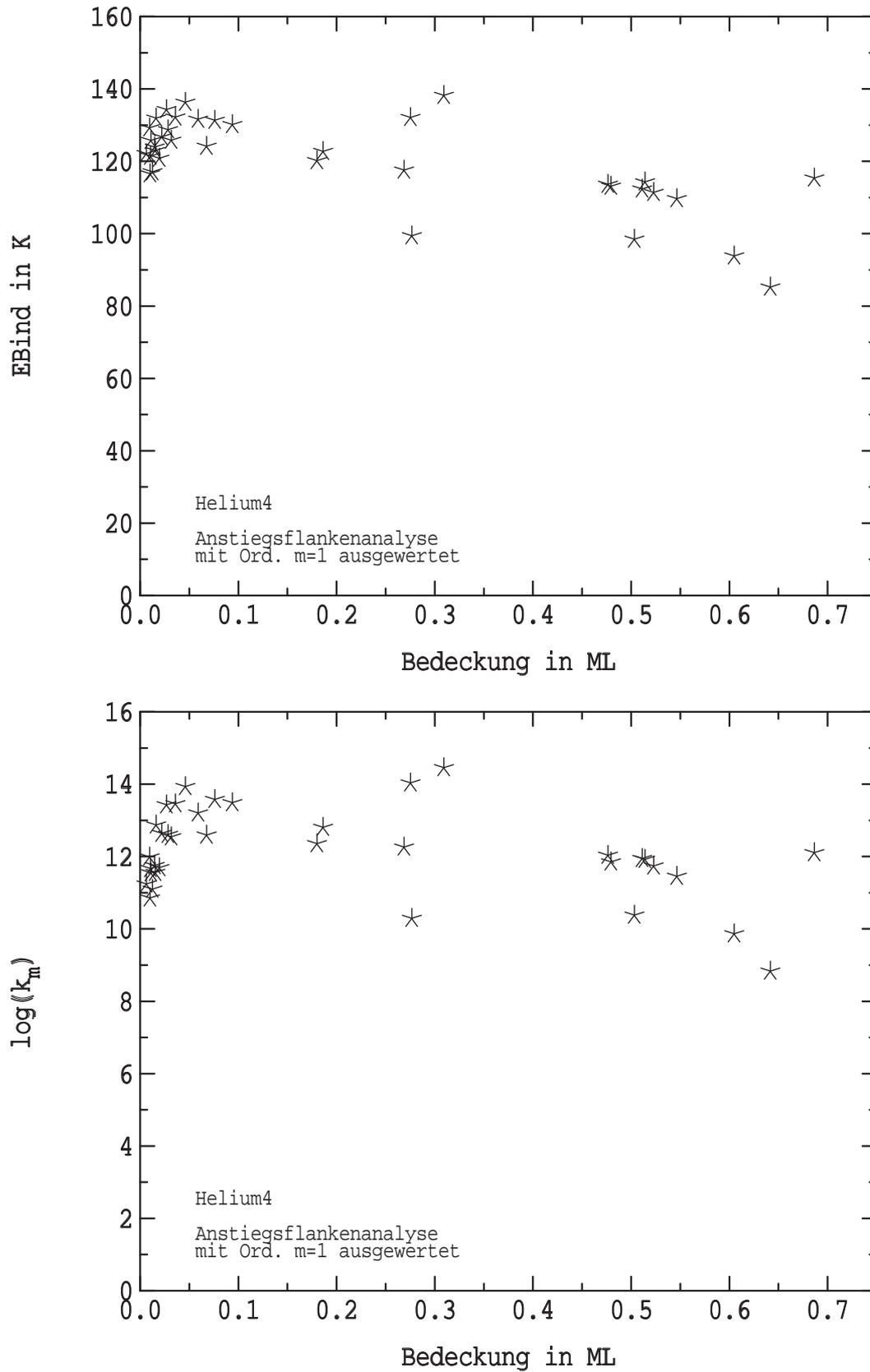


ABB. 4.26: Bindungsenergie und Logarithmus des Vorfaktors von ^4He ermittelt durch Anstiegsflankenanalyse

Es wurden hier die Spektren bis $\approx 0.7\text{ML}$ ausgewertet mit der Ordnung 1. Die Temperatur der QMS-Kappe betrug 90K. Die starke Streuung der Werte findet seine Ursache in dem Kompensationseffekt.

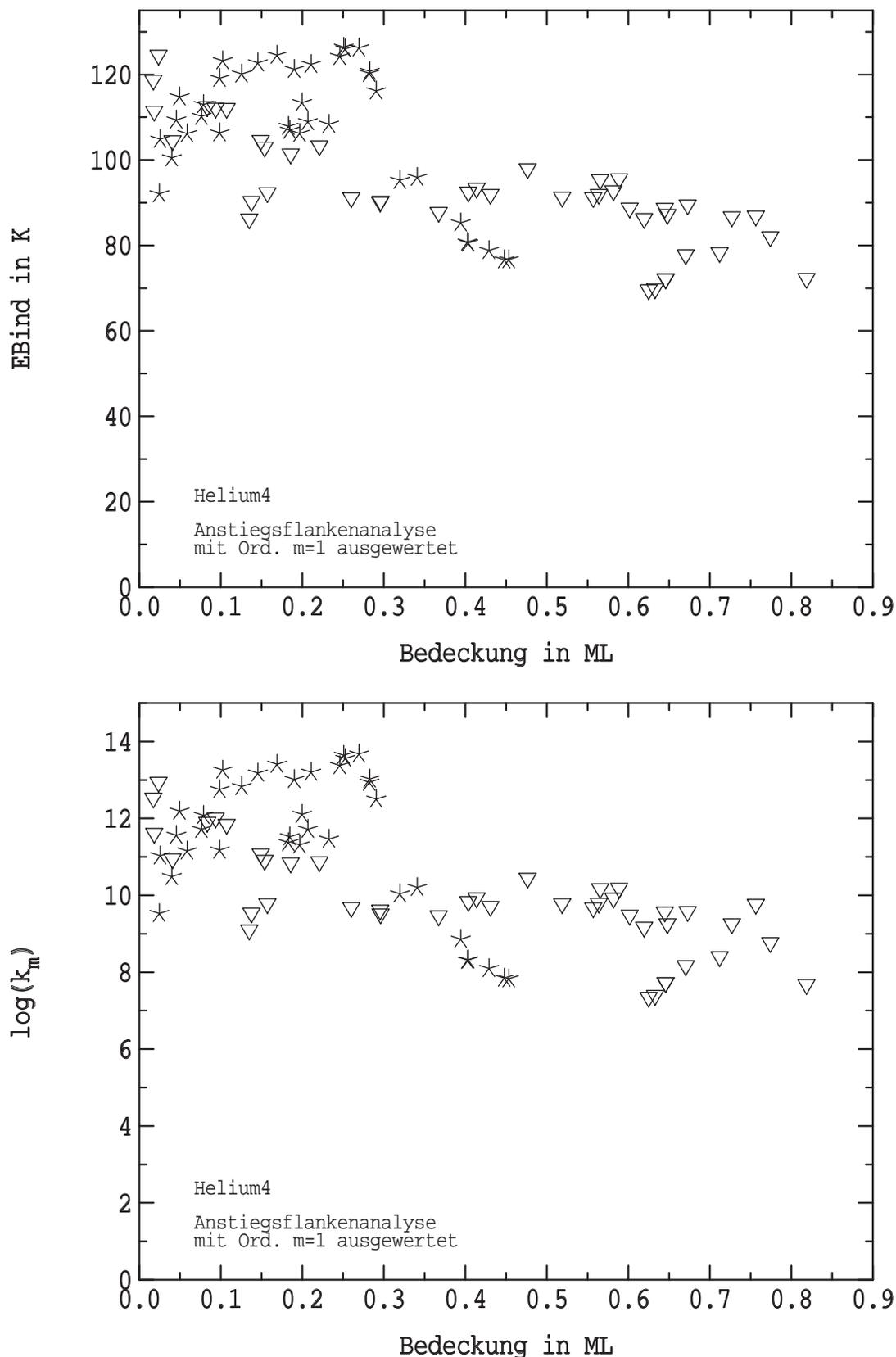


ABB. 4.27: **Bindungsenergie und Logarithmus des Vorfaktors von ^4He**

Die Spektren wurden in der ersten Meßreihe mit der warmen QMS-Kappe aufgenommen. Ein Unterschied zu den Werten von Abb. 4.26 auf der vorherigen Seite besteht darin, daß die Probe anders gereinigt wurde und dabei vermutlich mehr Kohlenstoff auf der Probe verblieben ist. Die starke, korrelierte Streuung der Werte findet ihre Ursache in dem Kompensationseffekt. Besonders die langsame Heizrate, $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ (★), ist auf Grund der relativ zur Thermodesorption großen Photodesorption sehr fehleranfällig. Die schnelleren Heizraten, $0.1 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$, sind mit ∇ gekennzeichnet.

Werte leicht von 125K auf 110K bzw. für den Vorfaktor von 12.8 auf 11.5. Innerhalb der Bedeckungen vom 0.01ML bis 0.1ML steigen sie stark an, 112K bis 135K bzw. 12.3 bis 14.0. Ein großer Teil dieser Variationen der Werte ist mit dem Kompensationseffekt zu erklären. Aber in Hinblick auf das leichte Shiften des Peakmaximums bei kleinen Bedeckungen, vgl. Abb 4.4 auf Seite 93, sind nicht alle Variationen auf den Kompensationseffekt zurückzuführen. Eine mögliche Erklärung ist die Abhängigkeit des Vorfaktors von dem Haftfaktor s ,

$$k_m \propto s \quad (4.7)$$

(s. Kap 3.3 auf Seite 75). Der Haftfaktor sollte, wie bei anderen Edelgasen auch, für kleine Bedeckungen klein sein und dann mit steigender Bedeckung monoton ansteigen, bis er seinen maximalen Wert für $\Theta \lesssim 0.7$ erreicht hat. Somit muß auch k_m , nach Gl.4.7, für kleine Bedeckungen mit der Bedeckung Θ zunehmen.

Die Auswertung für die erste Meßreihe mit der warmen QMS-Kappe liefert kleinere Werte, s. Abb. 4.27 auf der vorherigen Seite. Sie liegen für die langsame Heizrate von $0.03 \frac{K}{s}$ bei $E_0 = 118K$ und $\log k_m = 11.8$ und für schnellere Heizraten, $0.1 \frac{K}{s}$ und $0.2 \frac{K}{s}$, im Bereich von $E_0 = 91K$ und $\log k_m = 9.3$. Die Abweichung gegenüber der zweiten Meßreihe hat vermutlich seinen Grund in der "stärkeren Verschmutzung" der Probenoberfläche. Sie wurde ein wenig anders von dem Kohlenstoff auf der Oberfläche gereinigt. Dadurch ist vermutlich ein wenig mehr Kohlenstoff auf der Probe verblieben (s. Kap. 2.3 auf Seite 45). Damit wäre auch die fehlende Zunahme des Vorfaktors von 0.01ML bis 0.1ML und die fehlende Shift in den Spektren, s. Abb. 4.3 auf Seite 92, für die warme QMS-Kappe zu erklären. Der Haftfaktor variiert durch die "Verschmutzung" weniger als in der zweiten Meßreihe, da er einen größeren Anfangshaftfaktor durch die zusätzlichen Kohlenstoffatome auf der Oberfläche hat. Ein möglicher zweiter, recht profaner Grund für die kleineren Zahlenwerte ist der deutlich größere Untergrund bei Messungen mit warmer QMS-Kappe. Es könnte sich ein nicht exakt abgezogener Untergrund in E_0 und k_0 widerspiegeln. Spektren mit der Heizrate $0.03 \frac{K}{s}$ sind besonders betroffen, da die Photodesorption fast 50% des Spektrums ausmacht. Sie wird zur Auswertung der Bindungsenergie und des Vorfaktors ebenfalls als "Untergrund" behandelt. Dies ist auch eine Möglichkeit, warum die langsame und die schnelleren Heizraten so von einander abweichen. Wie man beim Fitten sieht, spiegelt sich in den unterschiedlichen Ergebnissen der Kompensationseffekt wider.

^3He Die ermittelten Werte zeigen das gleiche Verhalten wie ^4He . Für Bedeckungen zwischen 0.1ML und 0.7ML fallen die Bindungsenergie und der Vorfaktor stärker ab als beim ^4He . Die Positionen der Peakmaxima in den TPD-Spektren variieren gegenüber dem ^4He aber nicht deutlich anders. Es liegt wieder ein Kompensationseffekt vor. Ob diesem stärkeren Abfall nur ein veränderter Fehler in der Auswertung zu Grunde liegt oder eine physikalische Ursache, läßt sich auf Grund der großen Streuung der Werte nicht entscheiden. Die anderen Auswertemethoden deuten aber eher auf eine Eigenschaft der Auswertung hin. Die ermittelten Werte liegen in den Bereichen

$$\begin{aligned} E_0 &\approx 80K \text{ bis } 140K \\ \log k_m &\approx 8.3 \text{ bis } 14.5 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

(vgl. Abb. 4.28 auf der nächsten Seite). Zur Einengung des Wertebereichs muß man die anderen Auswertemethoden hinzuziehen.

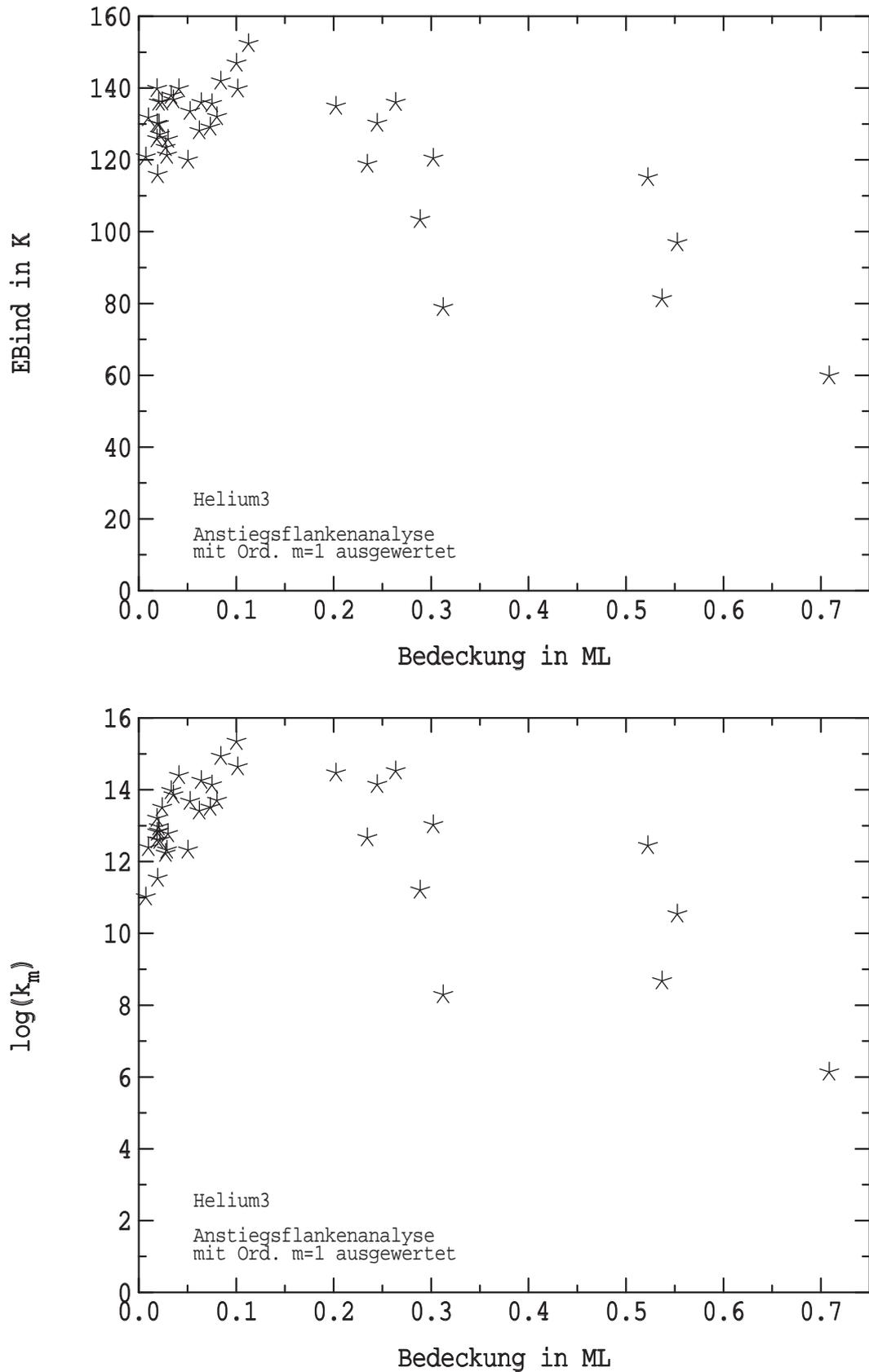


ABB. 4.28: Bindungsenergie und Logarithmus des Vorfaktors von ^3He ermittelt durch Anstiegsflankenanalyse

Es wurden hier die Spektren bis $\approx 0.7\text{ML}$ ausgewertet mit der Ordnung 1. Die Temperatur der QMS-Kappe betrug 90K. Die starke Streuung der Werte findet seine Ursache in dem Kompensationseffekt.

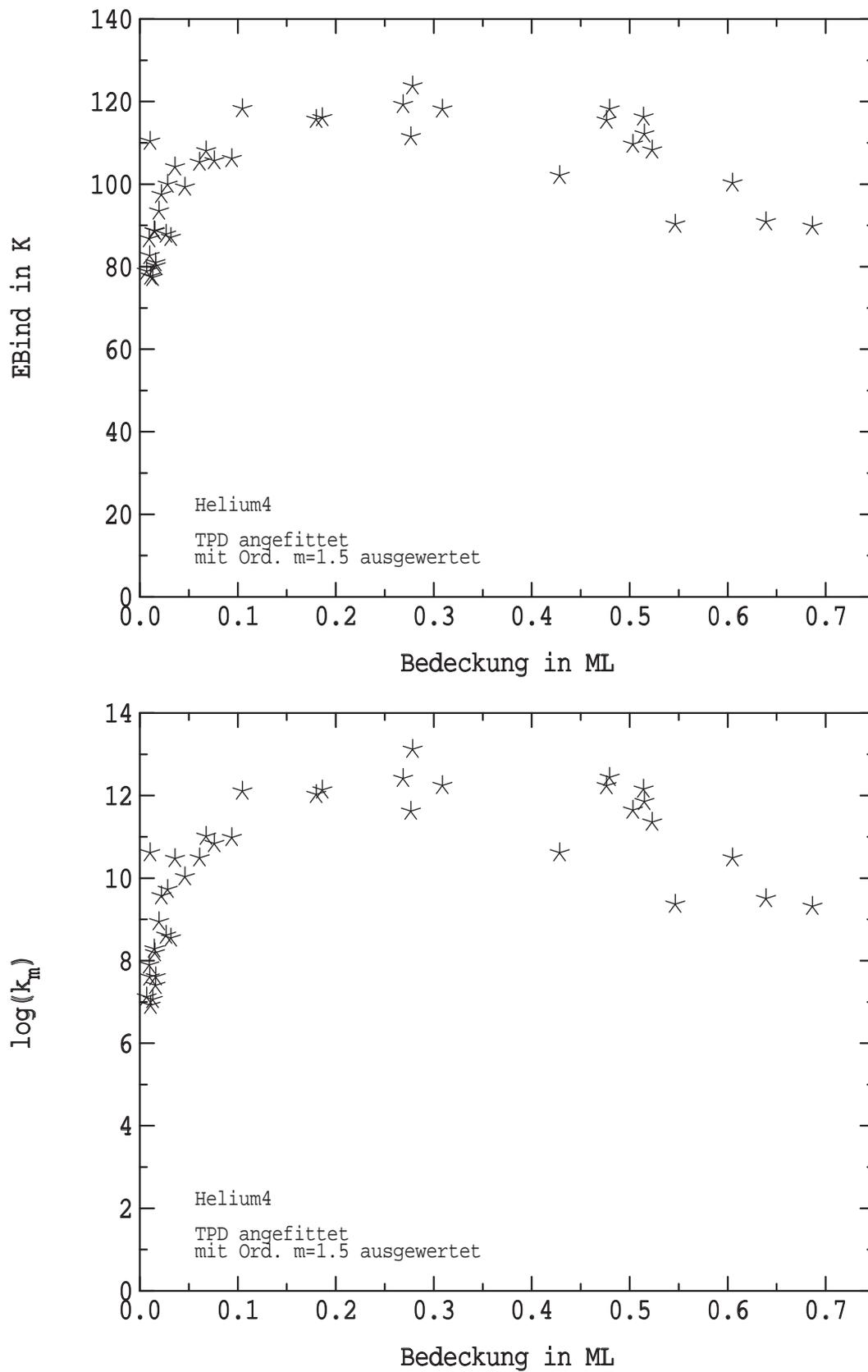


ABB. 4.29: Bindungsenergie und $\log(k_m)$ für ^4He ermittelt durch Fitten

Die Werte wurden durch anfitten von simulierten TPDs an die gemessenen TPDs erhalten. Für den Fittingvorgang wurde die Ordnung auf 1.5 gesetzt und anschließend auf $m = 1$ zurückgerechnet. Die Temperatur der QMS-Kappe betrug 90K.

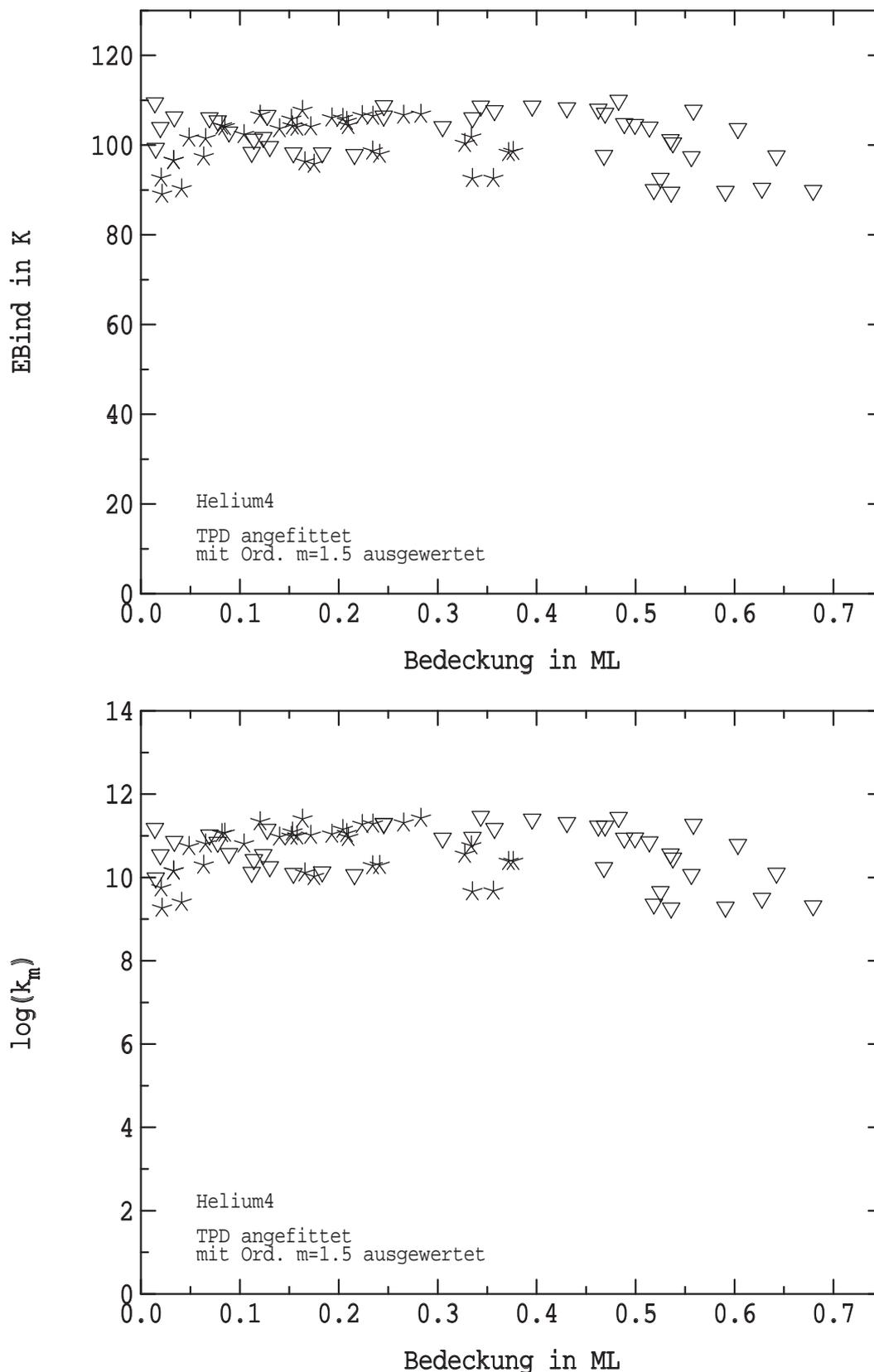


ABB. 4.30: Bindungsenergie und $\log(k_m)$ für ^4He ermittelt durch Fitten; erste Meßreihe mit warmer QMS-Kappe

Die Werte wurden durch anfitten von simulierten TPDs an die gemessenen TPDs erhalten. Für den Fittingvorgang wurde die Ordnung auf 1.5 gesetzt und anschließend auf $m = 1$ zurückgerechnet. Die Temperatur der QMS-Kappe betrug 290K.

Die Sterne ★ sind mit einer Heizrate von $0.03 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ gemessen worden; die Dreiecke ▽ kennzeichnen die Heizraten $0.1 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und $0.2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$.

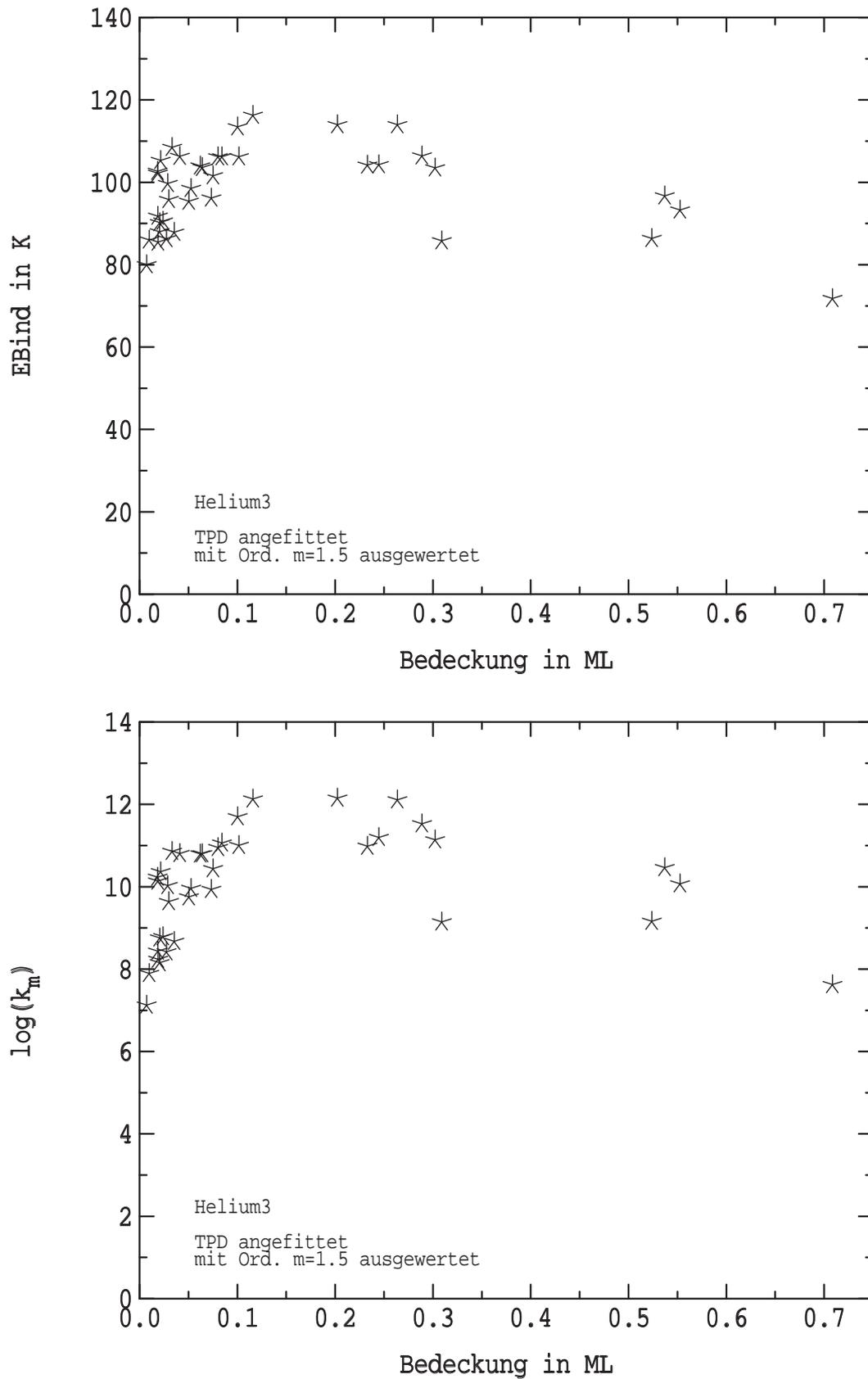


ABB. 4.31: Bindungsenergie und $\log(k_m)$ für ^3He ermittelt durch Fitten

Die Werte wurden auf die gleiche Art ermittelt wie in Abb.4.29. Auch hier war die QMS-Kappe auf 90K eingekühlt.

Anfitten eines simulierten TPDs Es wurden die TPD-Spektren von 2.5K bis 50% der abfallenden Flanke mit simulierten TPD-Spektren [21] verglichen. Die Simulation liefert nur korrekte Ergebnisse für Spektren, bei denen der Kompressionsbereich noch nicht sichtbar ist, dh. bei Bedeckungen bis maximal 0.7ML. Als Güte der Simulation wurde die Summe der Fehlerquadrate der beiden Spektren über den benützten Temperaturbereich verwendet⁵. Die freien Parameter sind Bindungsenergie und Vorfaktor. Die Ordnung wurde festgehalten.

Läßt man die Ordnung ebenfalls frei, so variiert sie mit der Bedeckung von 4 für kleine Bedeckungen bis 1 für Bedeckungen um 0.6ML. Physikalisch ist es nicht sinnvoll der Desorption von Helium eine höhere Ordnung als 1 zuzuweisen. Es ist aber ein Indiz dafür, daß die Spektren besser mit Parametern beschrieben werden würden, die von der Bedeckung abhängig sind, also

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0(\Theta) \\ k_m &= k_m(\Theta). \end{aligned}$$

Dies liefert diese einfache Simulation aber nicht.

Im Folgendem sind die Ergebnisse für ^4He und ^3He dargestellt. Zum Fitten wurde die Ordnung 1.5 gewählt, weil sie über einen weiten Bedeckungsbereich gute Ergebnisse liefert. Die Werte für $\log k_m$ sind auf die Ordnung 1 zurückgerechnet worden. Es ergeben sich für ^4He im Bereich zwischen 0.1ML und 0.5ML

$$\begin{aligned} E_0 &= 115K \pm 10K \\ \log k_m &= 12.1 \pm 1.5 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

Außerhalb dieses Bereichs nehmen die Werte wie auch bei der Anstiegsflankenanalyse ab.

Die Spektren der ersten Meßreihe mit warmer QMS-Kappe liefern wie oben auch schon kleinere Werte:

$$\begin{aligned} E_0 &= 103K \pm 10K \\ \log k_m &= 10.6 \pm 1.0 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

Dies gilt für den ganzen gemessenen Bereich von 0.01ML bis 0.7ML. Vor allen Dingen ist kein Unterschied zwischen der langsamen Heizrate $0.03\frac{\text{K}}{\text{s}}$ und den schnelleren mit $0.1\frac{\text{K}}{\text{s}}$ bzw. $0.2\frac{\text{K}}{\text{s}}$ auszumachen. Als Gründe für den größeren auswertbaren Bereich gegenüber der zweiten Meßreihe wären die wahrscheinlich kleinere Variation des Haftfaktors (s. oben) und der Einfluß der Photodesorption auf den Kompressionsbereich zu nennen. In diesem Bereich ist die Desorptionsrate der Photodesorption größer, so daß diese bei warmer QMS-Kappe während der Messung nicht vorhanden ist. Die Spektren werden quasi getempert bis auf eine maximale Bedeckung von ca. 0.7ML.

⁵Gesucht wurde das Minimum der Funktion

$$\sum_{T_i=2.5K}^{T_{50\%}} [r_{\text{gemessen}}(T) - r_{\text{simuliert}}(T)]^2$$

$$r_x = \frac{d\Theta}{dt} \quad =: \text{Desorptionsrate,}$$

wobei die Spektren diskrete Temperaturwerte besitzen.

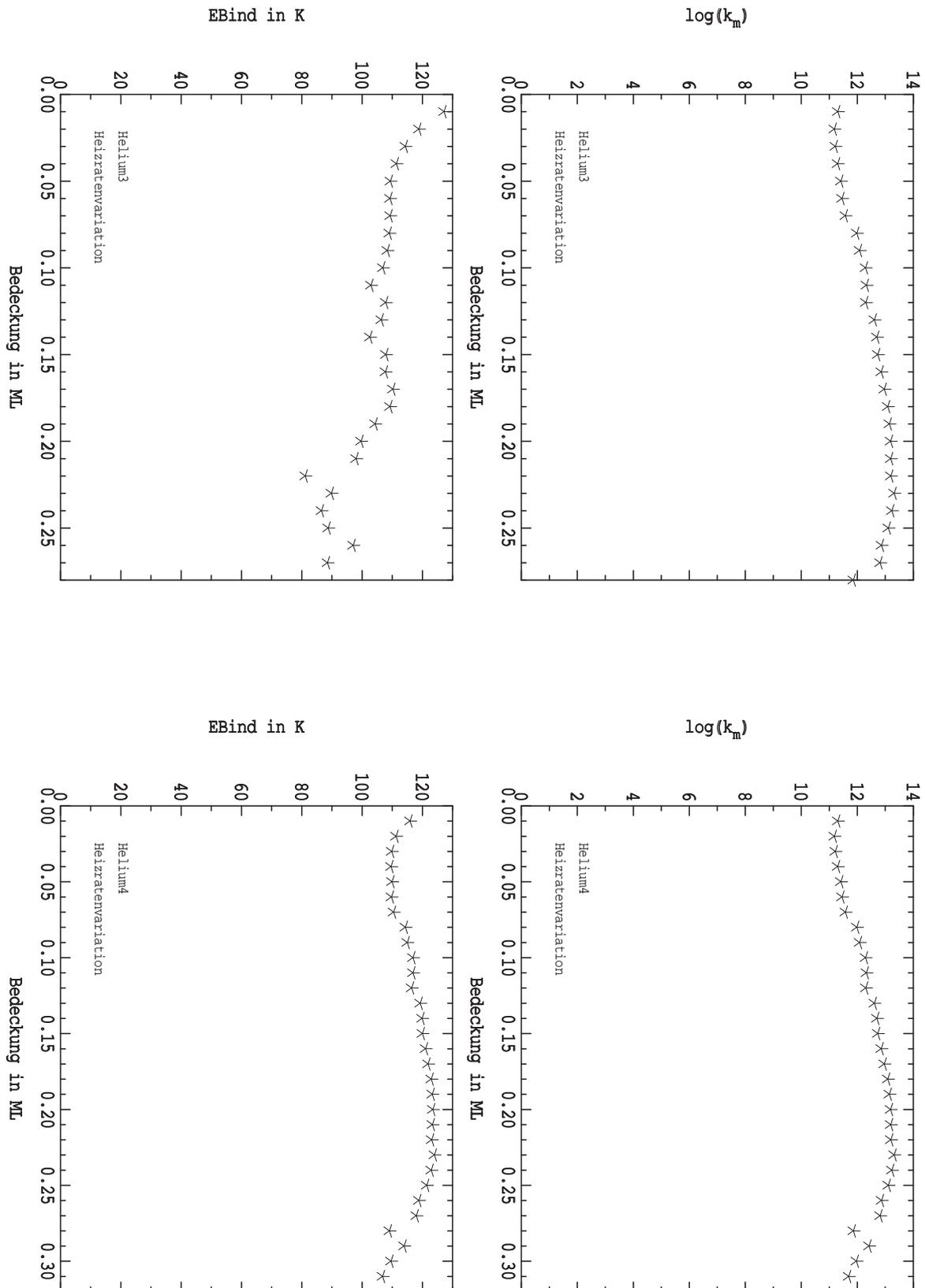


ABB. 4.32: Ergebnisse der Heizratenvariation für ^3He und ^4He

Kleine Bedeckungen gegen null liegen in den abfallenden Flanken der TPD-Spektren. In diesem Bereich des Spektrums steigt der Untergrund an (vgl. Abb. 2.20 auf Seite 50), weswegen die Auswertung dort sehr fehleranfällig ist. Dies ist der Grund, warum die Bindungsenergie für kleine Θ in Gegensatz zu den vorherigen Auswertungen zunimmt.

Für ${}^3\text{He}$ liegen die ermittelten Werte etwas tiefer. Zwischen 0.1ML und 0.4ML liegen sie bei

$$\begin{aligned} E_0 &= 102K \pm 15K \\ \log k_m &= 10.9 \pm 1.5 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

Wie auch bei der Anstiegsflankenanalyse fallen E_0 und k_m ein wenig stärker als bei ${}^4\text{He}$ zu größeren Bedeckungen hin ab. Dieser Effekt ist aber nicht so stark ausgeprägt wie im ersteren Fall.

Heizratenvariation Die Heizrate wurde in einem Bereich von $0.03 \frac{K}{s}$ bis $5 \frac{K}{s}$ variiert. Sie liefert Parameter, welche nicht so stark streuen wie bei den vorherigen Auswertungen. Leider war die Bedeckung relativ gering gewählt, so daß nur ein kleiner Ausschnitt betrachtet werden kann (s. Abb. 4.32 auf der vorherigen Seite). Die Messungen wurden mit warmer QMS-Kappe gemacht. Aus diesem Grund sind die Werte für kleine Bedeckung ($< 0.05\text{ML}$, dh. am Ende der Desorption) mit einem größeren Fehler behaftet. Der Untergrund, der ein Maximum oberhalb der Desorptionstemperatur hat (s. Kap. 2.4.1 auf Seite 48), wirkt sich dort stärker aus. Für Bedeckungen ab 0.25ML (${}^4\text{He}$) bzw. 0.20 (${}^3\text{He}$) verursacht ein Fehler in der Heizrate für große Raten Abweichungen. Die Heizrate ist zu Beginn der Messung noch nicht konstant, sondern etwas größer oder kleiner als erwünscht (Einschwingvorgang), weil die Regelung versucht eine bestimmte, sich mit der gewünschten Heizrate verändernde, Temperatur zu erreichen. Da das System Filament und Probe ein "wenig träge" ist, eilt die Proben temperatur dem Sollwert am Anfang hinterher. Wenn die Heizrate groß ist, kann es dann beim Erreichen der Solltemperatur zu einem Überschwingen in der Temperatur kommen, wieder auf Grund der "Trägheit". Um die gewünschte konstante Heizrate von $5 \frac{K}{s}$ zu erhalten, bleibt eine Temperaturspanne von 2.3K bis 3.1K, was einer Zeitspanne von $\approx 0.2\text{s}$ entspricht, bis eine merkliche Desorption stattfindet. Da ${}^3\text{He}$ bei etwas tieferen Temperaturen desorbiert als ${}^4\text{He}$, hat die Regelung noch weniger Zeit zum Einschwingen und dieser Effekt ist deutlicher zu sehen.

Für ${}^4\text{He}$ kann man

$$\begin{aligned} E_0 &= 120K \pm 5K \\ \log k_m &= 12.8 \pm 0.5 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

ablesen. Die Auswertung des ${}^3\text{He}$ liefert

$$\begin{aligned} E_0 &= 109K \pm 5K \\ \log k_m &= 12.1 \pm 0.9 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

Die vorherigen Auswertungen haben, für kleine Bedeckungen, einen mit der Bedeckung ansteigenden Vorfaktor gezeigt. Dies ist in Abb. 4.32 auf der vorherigen Seite auf den ersten Blick nicht der Fall. Im Bereich von 0ML bis 0.05ML nimmt die Bindungsenergie stärker ab als der Vorfaktor. Nimmt man stattdessen eine konstante Bindungsenergie an, so erhält man auf Grund des Kompensationseffektes einen Vorfaktor, welcher im genannten Bedeckungsbereich mit der Bedeckung ansteigt. Dies ist kompatibel zu den vorherigen Auswertungen.

Der Fehler für die unterschiedliche Parametrisierung kann auf die größere Meßgenauigkeit der Heizratenvariation im Bereich von 0ML bis 0.05ML zurückgeführt werden. Dieser Bedeckungsbereich liegt hier am Ende des Spektrums, wo der Untergrund stark anzusteigen beginnt, was die Auswertung erschwert (s. Abb 2.20 auf Seite 50).

Setzt man die Parameter, die man aus den Auswertungen erhalten hat, in Simulationsrechnungen ein, so stimmen die resultierenden Spektren innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen überein.

4.1.2.2 Kompressionsbereich

Der Zwischenpeak entsteht durch Thermodesorption der komprimierten Phase. Sie existiert für Bedeckungen, die größer ca. 0.7ML sind. Auf Grund von repulsiven Wechselwirkungen der Heliumatome untereinander und möglicherweise energetisch ungünstigeren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bezüglich der Pt(111)-Oberfläche sind die Heliumatome in der komprimierten Phase schwächer gebunden als in der nicht komprimierten Phase. Dies kommt durch den Zwischenpeak zum Ausdruck, der bei tieferen Temperaturen liegt als der Hauptpeak.

Die Auswertung des Peak erfolgte mittels der Anstiegsflankenanalyse, wobei ein starker Kompensationseffekt auftrat. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle für die Bindungsenergie E_0 und den Vorfaktor k_m sowohl die mittleren Werte als auch die Bindungsenergien mit einem vorgegebenen k_m angegeben. Dabei wurde $\log(k_m)$ so gewählt, daß der Wert in etwa den Vorfaktoren der obigen Auswertungen entspricht.

\diamond	$\overline{\log(k_m)}$	$\overline{E_0}$ [K]	$\log(k_m)$ (vorgegeben)	E_0 [K]
^3He	10.9	85.5	10.9	85.4
^4He	10.0	84.5	12.1	100.1

Die Übereinstimmung der Vorfaktoren des ^3He für beide Arten der Berechnung ist rein zufällig. Die Werte aus der Anstiegsflankenanalyse liegen für ^3He in einem Intervall von ca. 9.2 bis 12.3. Die Bindungsenergien der komprimierten Phase ändern sich somit bezüglich der nicht komprimierten Phase um -16% (^3He) bzw. -13% (^4He), wenn man in beiden Phasen die gleichen Vorfaktoren annimmt.

4.1.2.3 Berechnung des Vorfaktors k_m

Gibt man eine konstante Bindungsenergie E_0 vor, so kann man aus der Polanyi-Wigner-Gleichung k_m berechnen:

$$k_m = \frac{d\Theta(T)}{dt} \frac{1}{\Theta(T)} e^{\frac{E_0}{kT}} \quad \text{Ordnung: } m = 1$$

Unabhängig von der Startbedeckung sollte sich der gleiche Bedeckungsverlauf des Preexponentials ergeben, vorausgesetzt die desorbierende Schicht ist im Gleichgewicht und daher unabhängig von der Startbedeckung.

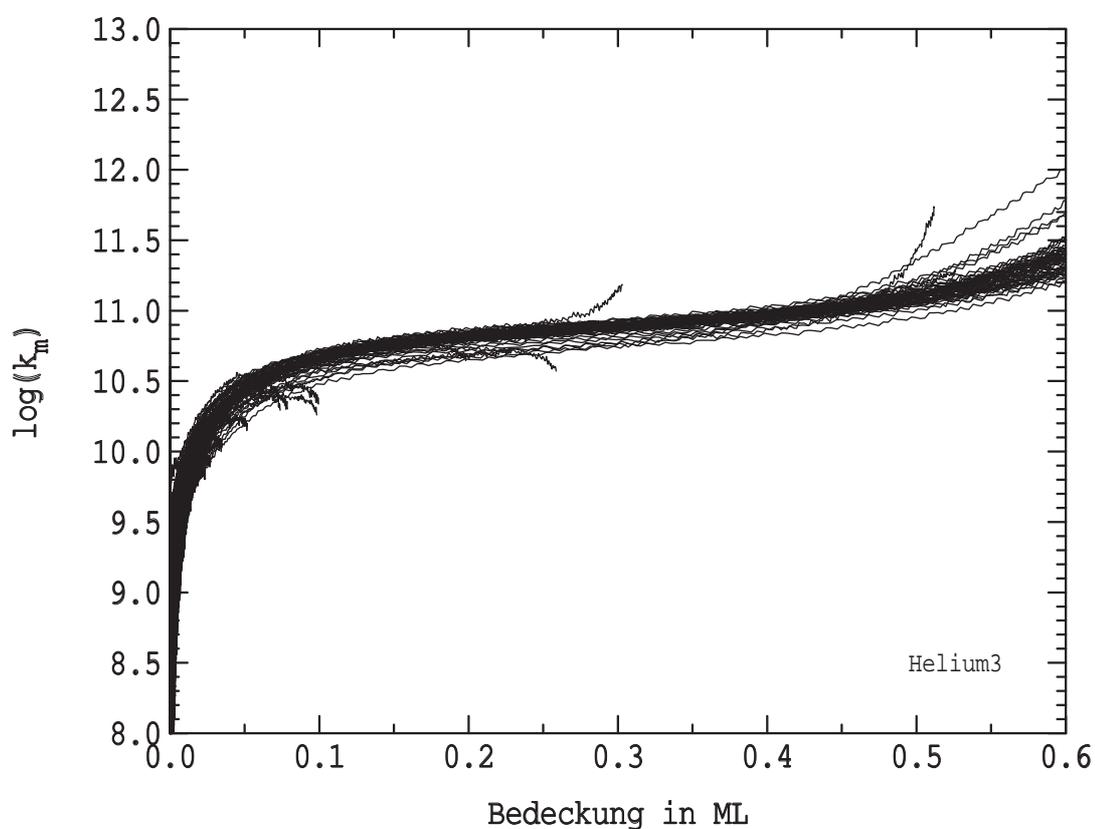
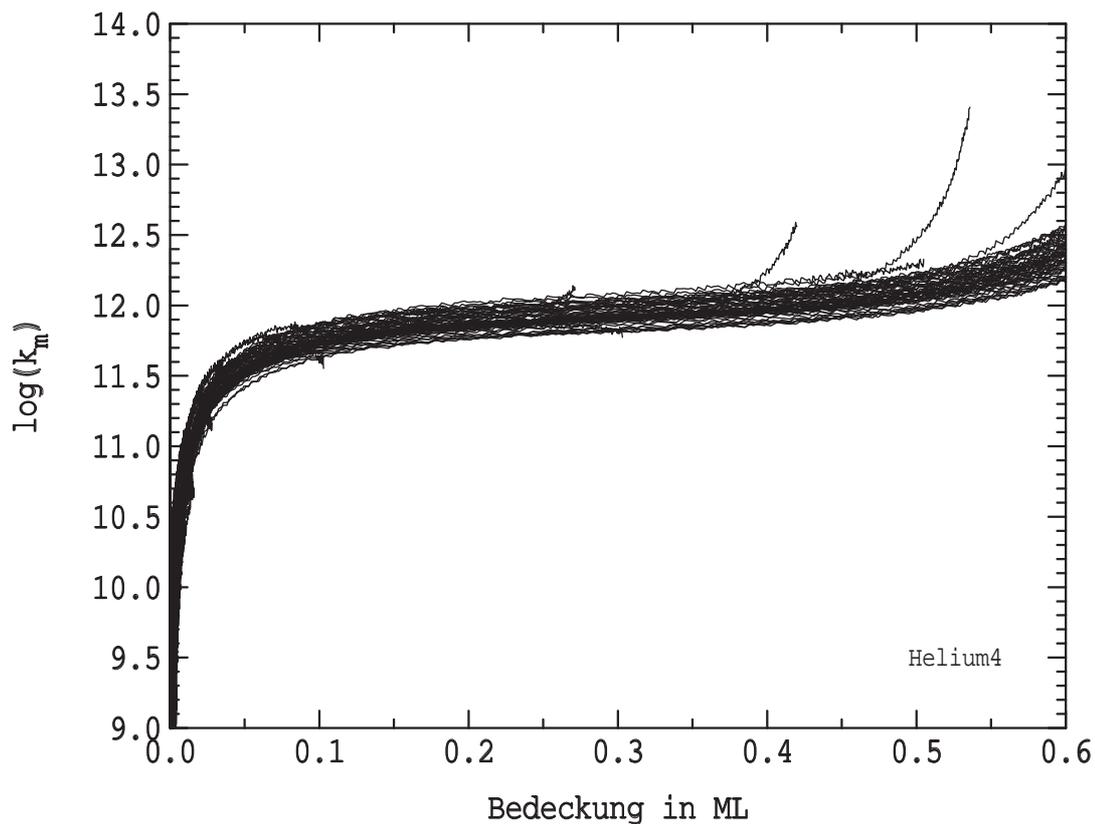


ABB. 4.33: $k_m(\Theta)$ aus der Polanyi-Wigner-Gleichung berechnet

Die Abbildungen enthalten fast alle Spektren, welche mit der kalten QMS-Kappe gemessen wurden. Die "Spikes" gehören zu Spektren, bei denen die Bedeckung der Probe sehr ungleichmäßig war. Es lagen schon Bereiche mit der komprimierten Phase vor, was sich hier bei der Errechnung von k_m mit konstanter Bindungsenergie E_0 als starker Anstieg des Vorfaktors zeigt.

Für die Abbildung 4.33 auf der vorherigen Seite ist eine solche Berechnung für ^4He und ^3He durchgeführt. Man kann ihr entnehmen, daß die Spektren sehr gut ein einheitliches $k_m(\Theta)$ ergeben. Die Streuung der Werte beträgt nur ± 0.2 für alle gemessenen Spektren der Bedeckungsreihen. Als Bindungsenergien wurden 115K (^4He) bzw. 102K (^3He) angenommen. Dies entspricht den Vorgaben aus den vorangegangenen Auswertungen für die kalte Kappe. Die errechneten Funktionen $k_m(\Theta)$ stimmen dann im Bereich zwischen 0.1ML und 0.5ML mit den Zahlenwerten der Auswertung überein. Auch die Tendenz zu einem kleineren Vorfaktor für Bedeckungen $< 0.1\text{ML}$ wird gut wiedergegeben.

Für Bedeckungen oberhalb von 0.5ML steigt der **errechnete** Vorfaktor immer stärker an (vgl. Abb 4.34 auf der nächsten Seite). Dies ist ein Artefakt dieser Berechnungsmethode. Für Bedeckungen oberhalb von 0.5ML gibt es auf der Probe schon Regionen der komprimierten Phase, weil das Adsorbat nicht getempert wurde. Für diese Phase ist die Bindungsenergie kleiner. Die Bindungsenergie der nicht komprimierten Phase wird aber als fix vorausgesetzt. Für den Zwischenpeak (kleinere Bindungsenergie der komprimierten Phase) muß also der Vorfaktor zunehmen. Ähnliches gilt für die Desorption durch die Wärmeausdehnung der komprimierten Schicht.

Die große Streuung der Werte für $\Theta > 0.6\text{ML}$ liegt an der unterschiedlich starken Ausbildung des Kompressionsbereichs, d.h. die präparierten Schichten sind in diesem Bereich nicht im inneren Gleichgewicht. Besonders die unterschiedlichen Dosierungsarten, durch die kalte QMS-Kappe bzw. mit weggefahrener Kappe (300K-Strahlung) bewirken ein anderes Verhalten beim Aufwachsen des Adsorbats, da der Kompressionsbereich leichter durch die Strahlung desorbiert als kleine Bedeckungen.

Die erste Meßreihe des ^4He , mit warmer QMS-Kappe, hat in den vorangegangenen Auswertungen immer zu einer kleineren Energie als die anderen Messungen geführt. Setzt man für diese Spektren 115K als Bindungsenergie ein, passen sich die $k_m(\Theta)$ gut in die anderen Funktionen ein (s. Abb. 4.35 auf Seite 140). Bedeckungen unterhalb von $\approx 0.1\text{ML}$ tendieren eher zu einem größeren k_m als die Spektren der zweiten Meßreihe. Dies stimmt mit den Beobachtungen der obigen Auswertungen überein. Es kann ein Anzeichen für einen veränderten Haftfaktor durch Verunreinigungen oder nur für einen fehlerhaften Untergrund, welcher für die warme QMS-Kappe in die Spektren hereinreicht (s. Kap. 2.4.1 auf Seite 48), sein. Für den Untergrund als Fehlerquelle spricht außerdem, daß es besonders die Spektren mit einer kleinen Startbedeckung und langsamen Heizrate sind, welche von den restlichen Spektren abweichen. Die Spektren mit einer Heizrate von $0.03\frac{\text{K}}{\text{s}}$ sind nicht in Abb.4.35 aufgetragen, da sie zum Teil stark streuen. Sie haben relativ zur Thermodesorptionsrate die größte Phodesorptionsrate. Wählt man für die Bindungsenergie 103K, was der gefitteten Auswertung entspricht, erhält man ein $\log k_0$ von 10.7 ± 0.2 im Bereich von 0.1ML bis 0.5ML (s. Abb.4.35 unten).

Eine Bindungsenergie von 115K liefert für ^4He einen Vorfaktor von 12.0 bei 0.4ML Bedeckung. Aus theoretischen Überlegungen, vgl. Kap.3.2 und 3.3, erhält man näherungsweise für den Vorfaktor folgenden Ausdruck

$$k_m = \frac{kT}{h} s \quad (4.8)$$

$s = s(\Theta)$: Haftfaktor

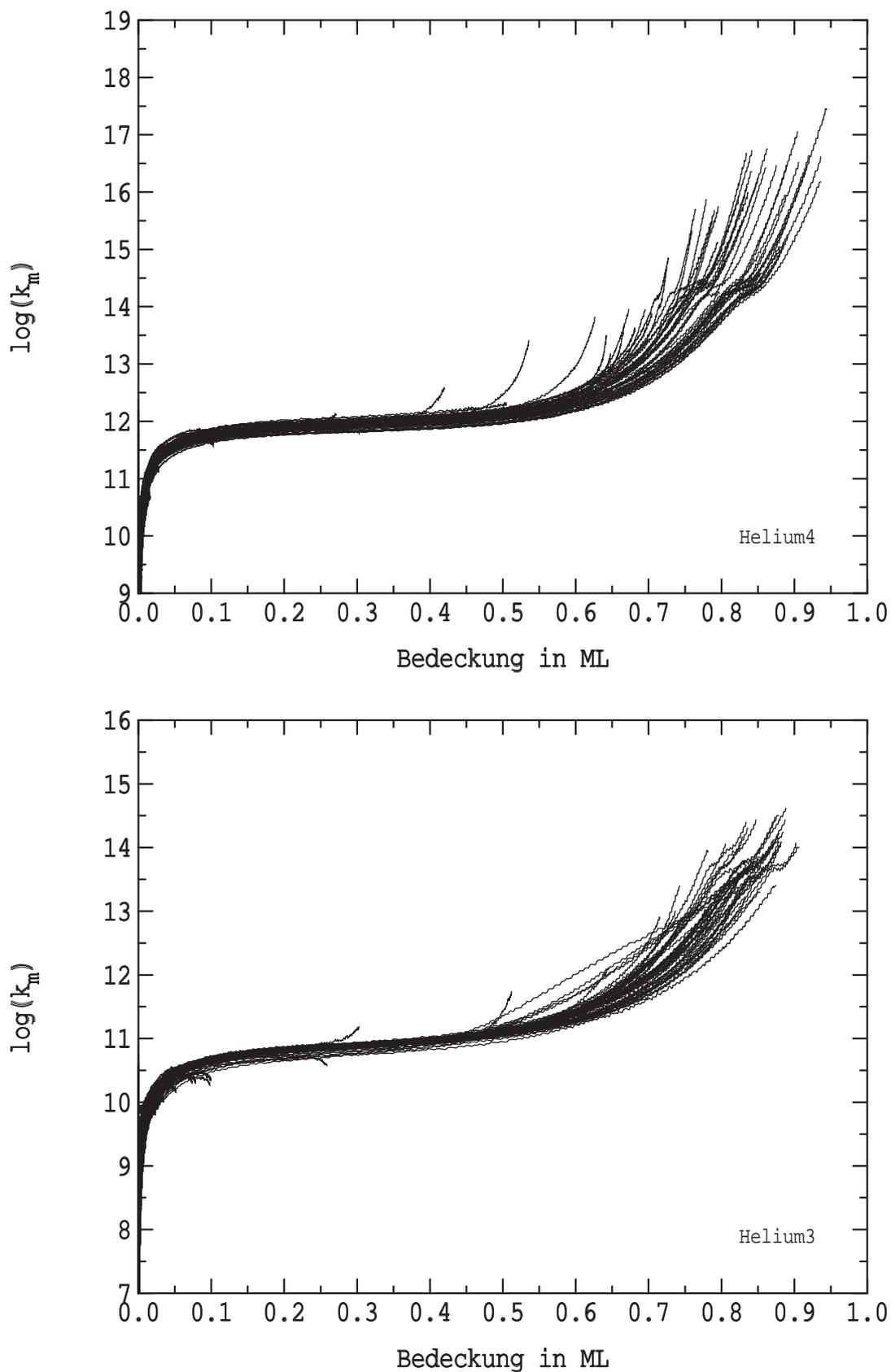


ABB. 4.34: $k_m(\Theta)$ aus der Polanyi-Wigner-Gleichung berechnet

Die Bindungsenergien wurden mit 115K, ^4He , und 102K, ^3He , angenommen. Die große Streuung der Werte für $\Theta > 0.6\text{ML}$ liegt daran, daß die präparierten Schichten sich hier nicht im inneren Gleichgewicht befinden. Der Aufbau einer Schicht hängt von der Präparation ab.

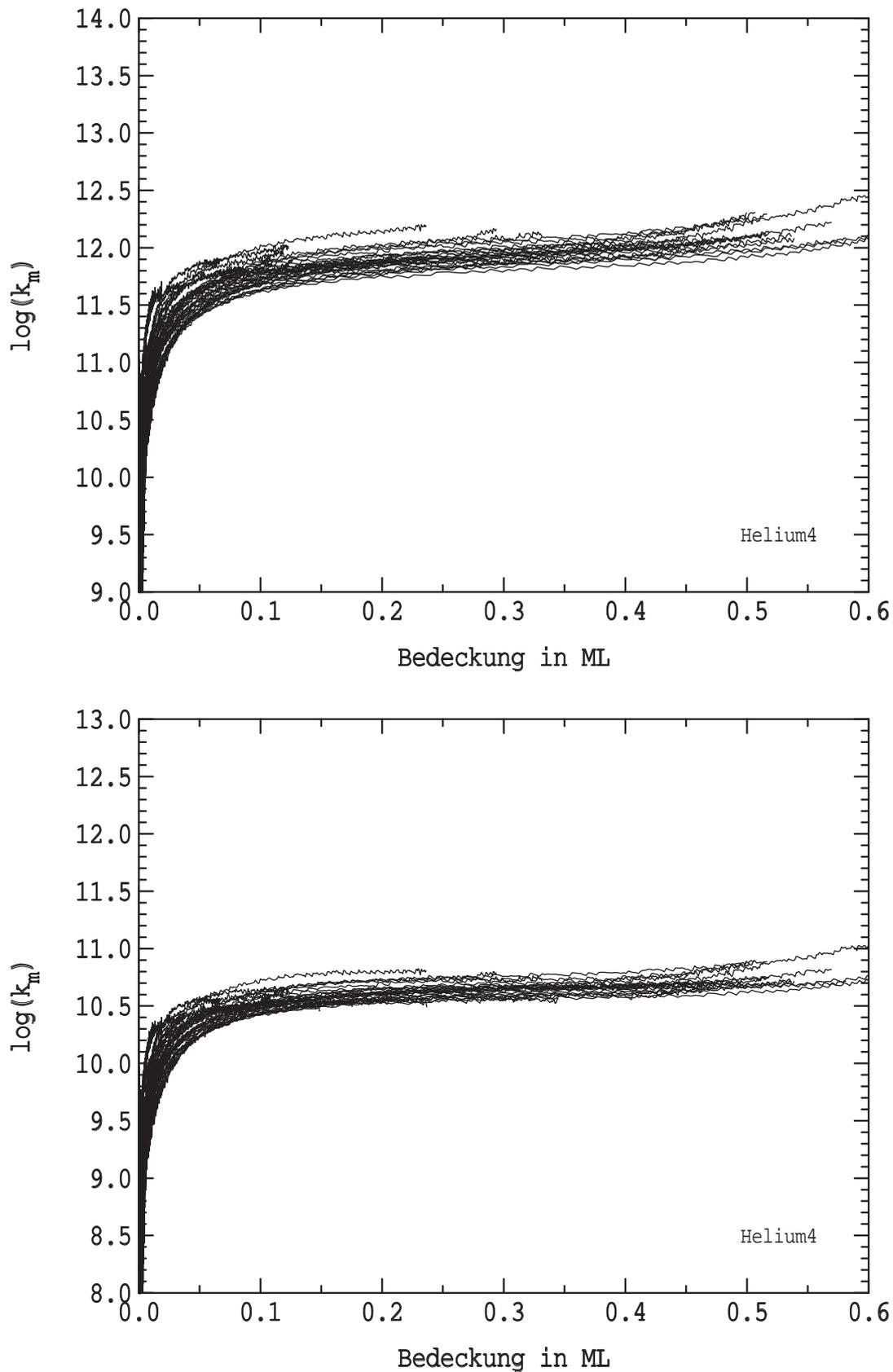


ABB. 4.35: Die berechneten Vorfaktoren für die mit warmer QMS-Kappe gemessenen Spektren. Die Bindungsenergie des ^4He wurde mit 115K (oben) bzw. 103K (unten) angenommen. Zur Berechnung sind Spektren aus der ersten Serie mit warmer QMS-Kappe herangezogen worden.

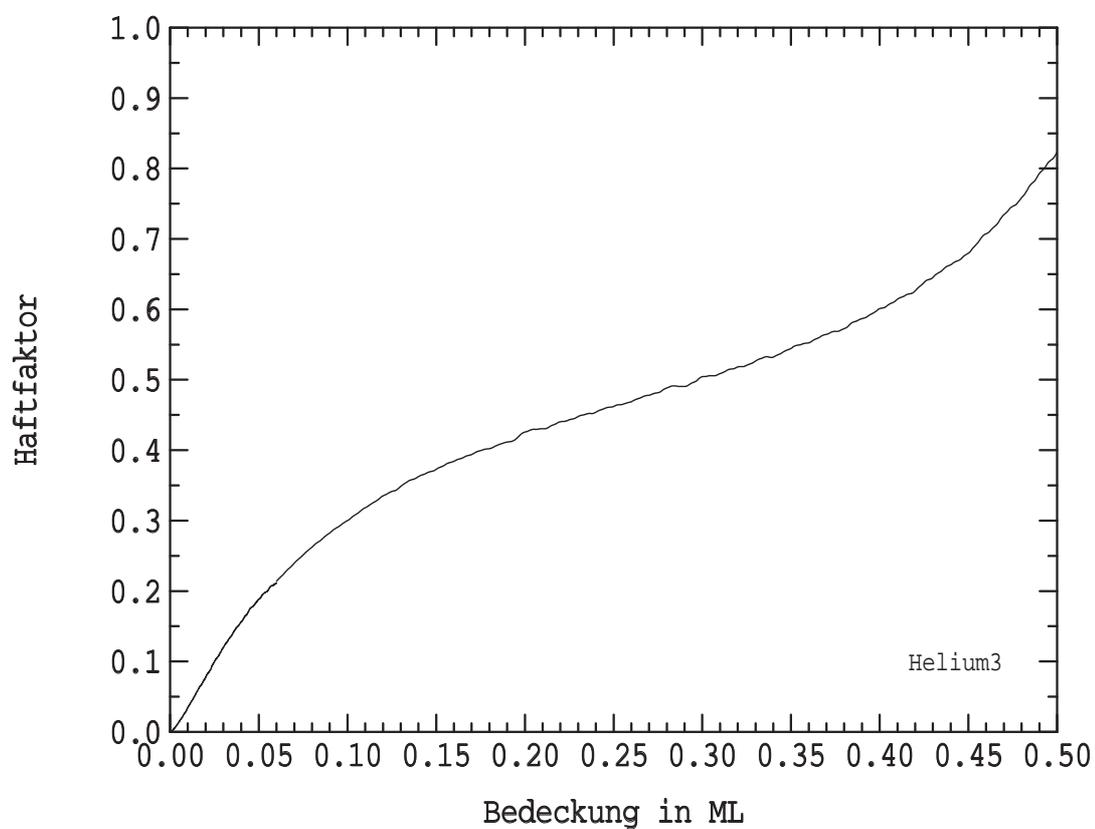
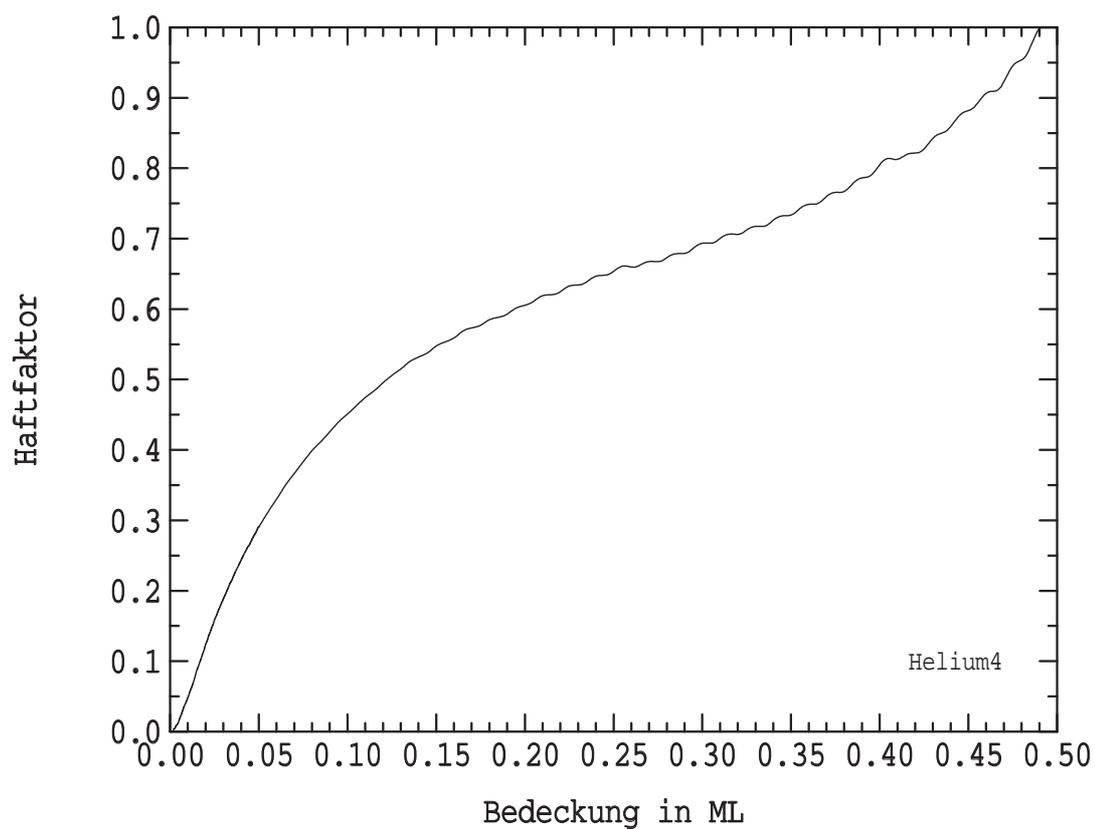


ABB. 4.36: Berechnete Haftfaktoren aus den Funktionen k_m

Die Proportionalitätskonstante k_s zwischen k_m und dem Haftfaktor wurde mit 12.10, ^4He , bzw. 11.19, ^3He , angenommen. Die Ordnung ist $m = 1$ gewählt.

Eine Desorptionstemperatur von näherungsweise 4K ergibt $\log\left(\frac{kT}{h}\right) \approx 10.9$. Nimmt man noch einen Haftfaktor von 0.4 bei 0.4ML an, so muß die Bindungsenergie für ${}^4\text{He}$ 102K betragen, damit man für das Parameterpaar $E_0 = 102\text{K}$ und $\log[k_m(0.4\text{ML})] = 10.5$ eine Desorptionsrate erhält, welche dem gemessenen Wert entspricht.

Die Abweichung zwischen dem theoretischem Vorfaktor und dem der Auswertungen ist selbst für die große Streuung der Auswertungen deutlich. Andere Edelgase in den Arbeiten von H.Schlichting[21] und W.Frieß[1] weichen aber ebenfalls von dem theoretischen Vorfaktor ab.

◆	gemessenes $\log k_0$	theoretisches $\log k_0$
Ne auf Ru(100)	≈ 11.6	≈ 11.1
Ne auf Pt(111)	≈ 10.9	≈ 11.2
Ar auf Ru(100)	≈ 12.9	≈ 11.6
Ar auf Pt(111)	≈ 12.8	≈ 11.8

Nur das Neon auf Pt(111) hat einen kleineren gemessenen Vorfaktor als man von der Theorie her erhält.

Da der Vorfaktor proportional zum Haftfaktor ist, kann man zumindest näherungsweise den Verlauf des Haftfaktors berechnen. Dabei wird davon ausgegangen, daß

$$k_m(\Theta, T) = k_s * s(\Theta, T) \quad k_s = \text{konst}$$

gilt. Für kleine Bedeckungen, bei welchen die Heliumatome noch nicht miteinander wechselwirken, ist dies eine gute Näherung. Der Proportionalitätsfaktor k_s ist in der Größenordnung des ermittelten k_m und kann durch kleine Korrekturen an den, im folgenden Abschnitt dargestellten, Haftfaktor angepaßt werden.

Die Abbildungen in 4.36 auf der vorherigen Seite stellen den Verlauf der Haftfaktoren von ${}^4\text{He}$ und ${}^3\text{He}$ dar. Dabei wurde der Vorfaktor des ${}^4\text{He}$ mit 12.4 ($E_0=115\text{K}$) und der des ${}^3\text{He}$ mit 11.4 ($E_0=102$) gewählt. Die Größenordnungen und die Verläufe der Haftfaktoren entsprechen in etwa denen der gemessenen Haftfaktoren. Die Verläufe mit den direkt aus den Bedeckungsserien erhaltenen Haftfaktoren werden in Abb. 4.38 auf Seite 148 miteinander verglichen.

4.1.3 Haftfaktoren

4.1.3.1 Bedeckungsabhängigkeit

Der Haftfaktor des ${}^4\text{He}$ wurde unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Dabei hat sich gezeigt, daß er sowohl von der Temperatur des auf die Probe einfallenden Gases als auch vom Einfallswinkel abhängt. Es sind die folgenden Bedingungen untersucht worden.

1. Die Dosierung erfolgte über eine Gasdusche, welche aus einer kleinen Dose mit einem Channelplate zum Fokussieren des Gasstrahls auf die Probe besteht. Die Temperatur des Channelplate ist 290K.

2. Es wird über den Hintergrunddruck der Vakuumkammer dosiert. Die QMS-Kappe befindet sich nicht in der Meßposition, sondern ist ca. 3cm senkrecht von der Probe weggefahren.
3. Die Kappe des QMS verbleibt während des Dosierens in der Meßposition, dh. praktisch jedes Atom, welches zur Probenoberfläche gelangt, muß durch die QMS-Kappe hindurch.

Bevor auf die Ergebnisse in Abb. 4.37 auf der nächsten Seite, die Spektren sind stark geglättet, näher eingegangen wird, sollen die obigen Punkte etwas genauer erläutert werden.

zu 1: Das Gas tritt ungekühlt aus der Gasdusche, dh. mit Raumtemperatur, aus. Während der Adsorption steht die Probe ca. 5cm vom Channelplate entfernt orthogonal zum Gasstrom. Nach der Dosierung werden ca. 125s für die Verschiebung zur Meßposition vor das QMS benötigt, wo die adsorbierte Menge bestimmt wird. Bis dahin ist bereits ein Teil der Bedeckung durch Photodesorption wieder desorbiert. Bei der Berechnung des Haftfaktors wurde dieser Verlust über die Desorptionsrate des Heliums bei 300K Strahlung der Kammer berechnet und im Ergebnis berücksichtigt.

Diese Messung wurde nur für ^4He durchgeführt.

zu 2: Hierbei wird das Heliumgas über eine Öffnung, die Gasdusche, in die Kammer gelassen. Bevor das Gas die Probe erreicht, ist jegliche Vorzugsrichtung durch Reflexionen unterdrückt worden. Die QMS-Kappe nimmt einen Teil, ca. 20%, des für die Probe sichtbaren Raumwinkels ein. Ist sie gekühlt, reduziert sie die thermische Strahlung auf die Probe und senkt die kinetische Energie der Atome, welche an ihr gestreut werden. Dadurch ist die Temperatur des Gases, das die Probe trifft, nicht bekannt.

Es dauert ca. 65s, um die QMS-Kappe vor die Probenoberfläche in Meßposition zu bringen. Diese Zeit muß für die Photodesorption berücksichtigt werden. Für die gekühlte Kappe mit abgeschaltetem Filament ist dies nur eine kleine Korrektur und kann vernachlässigt werden.

zu 3: Die Kappe in der Meßposition zu belassen, hat verschiedene Vorteile. Allerdings ist diese Position nur sinnvoll, wenn die Kappe auf 90K gekühlt ist. Ansonsten ist die Summe Photodesorption und Stoßdesorption so groß, daß man nur schwer Helium adsorbieren kann.

Einer der Vorteile ist, daß die Wartezeit zwischen dem Dosieren und der Messung auf $\approx 10\text{s}$ fällt. Während dieser Zeit sinkt der Kammerdruck wieder auf $< 10^{-10}\text{mbar}$ und die Emission des Filaments stabilisiert sich nach dem Einschalten. Zudem ist der Untergrund nach dem Dosieren deutlich kleiner, was zum einen an dem kleineren benötigten Kammerdruck beim Dosieren liegt, der Haftfaktor ist hierbei am größten; zum anderen verschließt die QMS-Kappe eine Öffnung des Kühlschildes. Damit ist die ungewollte Adsorption auf kalten Flächen des Kryostaten reduziert. Dies äußert sich während der Desorption in einem kleineren Untergrund.

Bei der Berechnung des Haftfaktors muß man noch berücksichtigen, daß das Heliumgas beim Durchströmen der Kappe gekühlt wird und die Dosis gegenüber dem Fall 2 durch den Leitwert der Kappe reduziert wird.

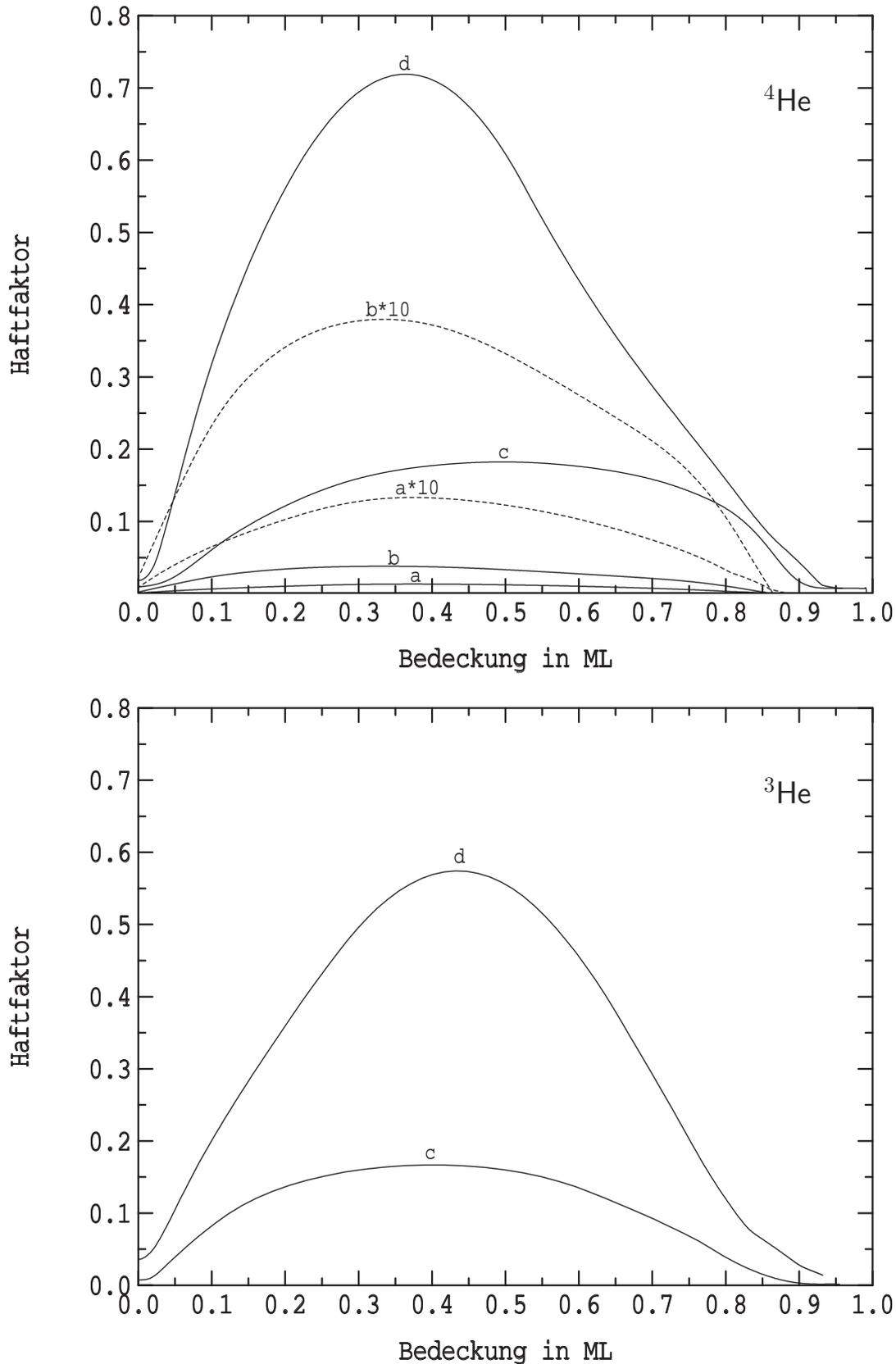


ABB. 4.37: **Haftfaktoren von ^4He und ^3He**

Die Kennzeichnungen a–d stehen für die Meßbedingungen. (s. Kap. 4.1.3.1 auf der nächsten Seite)

a: Dosierung über Gasdusche, 290K-Strahlung (Fall 1)

b: Dosierung über Hintergrunddruck, QMS-Kappe auf 290K (Fall 2)

c: Dosierung über Hintergrunddruck, QMS-Kappe auf 90K (Fall 2)

d: Dosierung **durch** 90K kalte QMS-Kappe (Fall 3)

Für weitere Einzelheiten zur experimentellen Vorgehensweise bei den Haftfaktormessungen, der Bestimmung der angebotenen Dosis und den Fehlerquellen sei auf das Kapitel 2.4.5 auf Seite 62 verwiesen.

In Abb. 4.37 auf der vorherigen Seite sind nun Haftfaktoren für ^4He und ^3He dargestellt. Sie beginnen mit einem Anfangshaftfaktor für Bedeckung gegen null und steigen dann mit zunehmender Bedeckung an. Im Gegensatz zu anderen Messungen der Haftfaktoren für Edelgase auf Platin oder Ruthenium [1, 21] fällt sofort auf, daß der Haftfaktor des Heliums für eine Bedeckung nahe 1ML wieder auf null fällt. Dies ist in der zu hohen Temperatur der Probe für die zweite Monolage begründet. Da man schon das Maximum an Bedeckung erreicht hat, haftet kein zusätzliches Atom auf der Oberfläche. Der effektive Haftfaktor ist null. Der sanfte Abfall ab einer halben Monolage Bedeckung läßt sich zum einem durch die Photodesorption begründen. Desweiteren findet auch eine Stoßdesorption durch die einfallenden Heliumatome statt. Schließlich wird noch die Adsorption in der **ersten** Lage durch die steigende Anzahl an besetzten Adsorptionsplätzen erschwert. Für die Messungen mit einer auf 90K gekühlten QMS-Kappe ist die Photodesorption deutlich verringert, so daß hier die Photodesorption an Einfluß verliert. Aber auch die Stoßdesorption geht zurück, da die einfallenden Heliumteilchen eine geringere kinetische Energie besitzen.

Wenn der Haftfaktor einen Maximalwert erreicht, muß der effektive Haftfaktor, die Änderung der gemessenen Bedeckung gegen die Dosis, mit steigender Bedeckung wieder sinken. Dies geht aus der einfachen Überlegung hervor, daß die Adsorptionsrate konstant bleibt, da der Haftfaktor und die Dosis pro Zeit konstant sind. Die Photodesorption ist aber von der Bedeckung abhängig, weshalb sie mit der Bedeckung zunimmt. Ähnliches gilt für die Stoßdesorption. Hier wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein adsorbiertes Teilchen getroffen wird, relativ zu der Zahl der adsorbierenden Heliumatomen mit steigender Bedeckung größer.

Ein einfallendes Teilchen findet mit steigender Bedeckung immer schwerer einen freien Platz in der ersten Monolage. Zwar kann es in der zweiten Lage kurzzeitig adsorbiert werden, für eine irreversible Adsorption in der zweiten Lage ist aber die Proben temperatur zu hoch. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit, daß es in der ersten Lage adsorbiert wird. Für die hier in dieser Arbeit definierte Monolage halten sich Photodesorption, Stoßdesorption und Adsorption für den Fall der gekühlten, Wärmestrahlung reduzierenden QMS-Kappe gerade die Waage.

Die ermittelten Haftfaktoren variieren stark je nach den Meßmethoden 1 bis 3. Am kleinsten ist der Haftfaktor von ^4He für den **Fall 1**, mit **a** gekennzeichnet. Hier scheint der meist senkrechte Einfall der Atome die Möglichkeit einer Energieabgabe zu verschlechtern. Vergleicht man bei gleichem Dosierdruck die Aufwachsrate von Neonmultilagen, Haftfaktor $s = 1$, bei Dosierung über den Hintergrunddruck bzw. vor der Gasdusche, so kann man mit der Gasdusche die Ausbeute um den Faktor 18 erhöhen. Mit ^4He ist es nur ca. der Faktor 3. Dies deutet auf einen starken Einfluß der Einfallsrichtung des Gases hin, da vor der Gasdusche die Teilchen gerichtet auf die Probe auftreffen im Gegensatz zur Dosierung über den Hintergrunddruck. Eine Vergrößerung des Winkels zwischen Probe und Gasdusche führt zu einer stärkeren Zunahme des Haftfaktors als beim Neon.

Bei einer Bedeckung von 0.4ML steigt der Haftfaktor um 20% bei einem Winkel von 32° zur Flächennormale. Dies kann aber neben der Reduzierung der Normalkomponente der Geschwindigkeit auch noch auf die Atome zurückzuführen sein, die aus dem Kühlschild zurückgestreut werden (siehe auf Seite 68).

Bei zusätzlichen Messungen wurde in der Geometrie 1 die Probe mit geringen Mengen Neon bzw. Argon vorbelegt. Es hat sich dabei die Abhängigkeit des Anfangshaftfaktors von der Sauberkeit der Probe gezeigt. Dies hat einen Anstieg des Haftfaktors bei kleinen Bedeckungen, bis $\approx 0.2\text{ML}$, zur Folge. Die Zunahme des Haftfaktors ist von der Menge der Fremdatome abhängig. Je mehr Stoßpartner für die Heliumatome auf der Oberfläche sind, desto größer ist der Anfangshaftfaktor.

Im **Fall 2**, der Dosierung über die Vakuumkammer, muß man die Fälle der 290K warmen Kappe, gekennzeichnet mit **b** für ^4He , und den der 90K kalten Kappe, gekennzeichnet mit **c** für ^4He und ^3He , unterscheiden. Der effektive Haftfaktor ist mit der kalten Kappe deutlich größer, Faktor 4.5. Neben der reduzierten Photodesorption können ein weiterer Grund hierfür die an der kalten Kappe gestreuten Teilchen sein. Der Haftfaktor nimmt nämlich für kalte Atome, dh. geringere kinetische Energie, zu [21]. Zudem reduziert sich bei energieärmeren Atomen die Stoßdesorption durch die einfallenden Atome.

Die Dosierung durch die gekühlte Kappe, **Fall 3**, gekennzeichnet mit **d** ergibt den größten Haftfaktor. Durch der Geometrie der Kappe kann man davon ausgehen, daß die Heliumatome bereits mehrmals mit der kalten Wand gestoßen haben, bevor sie zum ersten Mal die Probe treffen. Damit werden sie eine Energieverteilung haben, die einer Temperatur von 90K entspricht. Somit ist der, gegenüber dem Fall 2, größere effektive Haftfaktor durchaus verständlich:

- Die Photodesorption ist stark vermindert. (Das QMS-Filament ist während der Adsorption ausgeschaltet.)
- Die mittlere Energie der einfallenden Atome ist reduziert. Was zur Folge hat, daß
 - ein größerer Anfangshaftfaktor vorliegt.
 - die Stoßdesorption vermindert ist.

Der Verläufe der Haftfaktoren von ^4He und ^3He sind einander sehr ähnlich. ^3He zeigt aber einen etwas kleineren Haftfaktor als ^4He . Dies kann bei Berücksichtigung der vielen Fehler, die in die Auswertung eingehen, nicht als signifikant angesehen werden.

Wirft man einen Blick auf den Verlauf der Haftfaktoren, gemessen bei einer Gastemperatur von 300K, von anderen Edelgasen auf Pt(111) [1], so sind sie deutlich größer als der des ^4He . Neon zum Beispiel hat einen Anfangshaftfaktor von 0.065 und steigt linear auf 0.58 bei einer Bedeckung von 0.69ML. Danach bleibt er, für die erste Monolage, konstant. Bei den schwereren Edelgasen ist der Haftfaktor noch größer.

4.1.3.2 Anfangshaftfaktor

Die Steigung des Plots Bedeckung gegen Dosis für kleine Bedeckungen, $\Theta < 0.05\text{ML}$, sei hier Anfangshaftfaktor genannt. Sie hängt empfindlich von der Sauberkeit und dem allgemeinen Zustand der Probenoberfläche ab.

◆	³ He	⁴ He
warme QMS-Kappe 300K Gastemp. (Fall 2, 290K)	–	0.0023 ± 0.001
kalte QMS-Kappe 90K < $\overline{\text{Gastemp.}}$ < 300K (Fall 2, 90K)	0.007 ± 0.003	0.01 ± 0.003
kalte QMS-Kappe 90K Gastemp. (Fall 3)	0.06 ± 0.03	0.03 ± 0.015

Aus der obigen Tabelle kann man den Anstieg des Anfangshaftfaktors mit fallender Temperatur entnehmen. Zwischen den Messungen des ⁴He mit einer Gastemperatur von 300K bzw. 90K liegt ungefähr der Faktor 10. Ob der größere Haftfaktor des ³He gegenüber dem ⁴He von Bedeutung ist, läßt sich auf Grund der Meßungenauigkeiten nicht sagen.

Das Modell von Baule [68], welches die Wechselwirkung zwischen einem verdünnten Gas und einer Wand beschreibt, liefert einen einfachen Zusammenhang zwischen Energieübertrag und den Massen der teilnehmende Teilchen. Danach sollte näherungsweise für die Haftfaktoren von ⁴He und ³He gelten:

$$\frac{s_{\text{3He}}}{s_{\text{4He}}} = \frac{3}{4}$$

Kouptsidis und Menzel [84][85] haben den Akkomodationskoeffizienten α für ³He und ⁴He auf Wolfram gemessen. Danach weichen die Koeffizienten der beiden Isotope von 3% bei 77K bis zu 10% bei 298K von einander ab. Dabei besitzt ³He den kleineren Akkomodationskoeffizienten.

4.1.3.3 Vergleich mit dem gerechneten Haftfaktor

Im Kapitel 4.1.2.3 auf Seite 136 wurde ein Vorfaktor aus den TPD-Spektren unter der Annahme einer konstanten Bindungsenergie ermittelt. Diesen Vorfaktor kann man in eine Konstante k_s und den Haftfaktor aufspalten: $k_m = k_s * s$. Teilt man den Vorfaktor durch einen geeigneten Proportionalitätsfaktor k_s , so erhält man die Haftfaktoren aus Abb. 4.38 auf der nächsten Seite, dargestellt mit durchgezogenen Linien. Sie sind im Vergleich mit den Haftfaktoren, die aus der Funktion der Bedeckung in Abhängigkeit zu der Dosis gewonnen wurden, dargestellt. Die Größe der ersteren Haftfaktoren wurde durch die Wahl des Proportionalitätsfaktor k_s eingestellt. Für ⁴He ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor von $\log k_s = 12.10$, Bindungsenergie mit 115K angenommen, für ³He $\log k_s = 11.19$ mit 102K als Bindungsenergie.

Vergleicht man dies mit den Vorfaktoren aus den obigen Auswertungen (Kap. 4.1.2 auf Seite 122), so stimmen sie innerhalb der Fehlergrenzen damit überein. So erhält man mit

$$\log k_m(\Theta) = \log k_s + \log s(\Theta)$$

für ⁴He $\log k_m = 11.9$ mit $m = 1$, wenn man einen Haftfaktor von 0.7 annimmt. Dies stimmt mit aus den Auswertungen, ca. 12.1, gut überein. Für ³He ergibt sich mit einem Haftfaktor

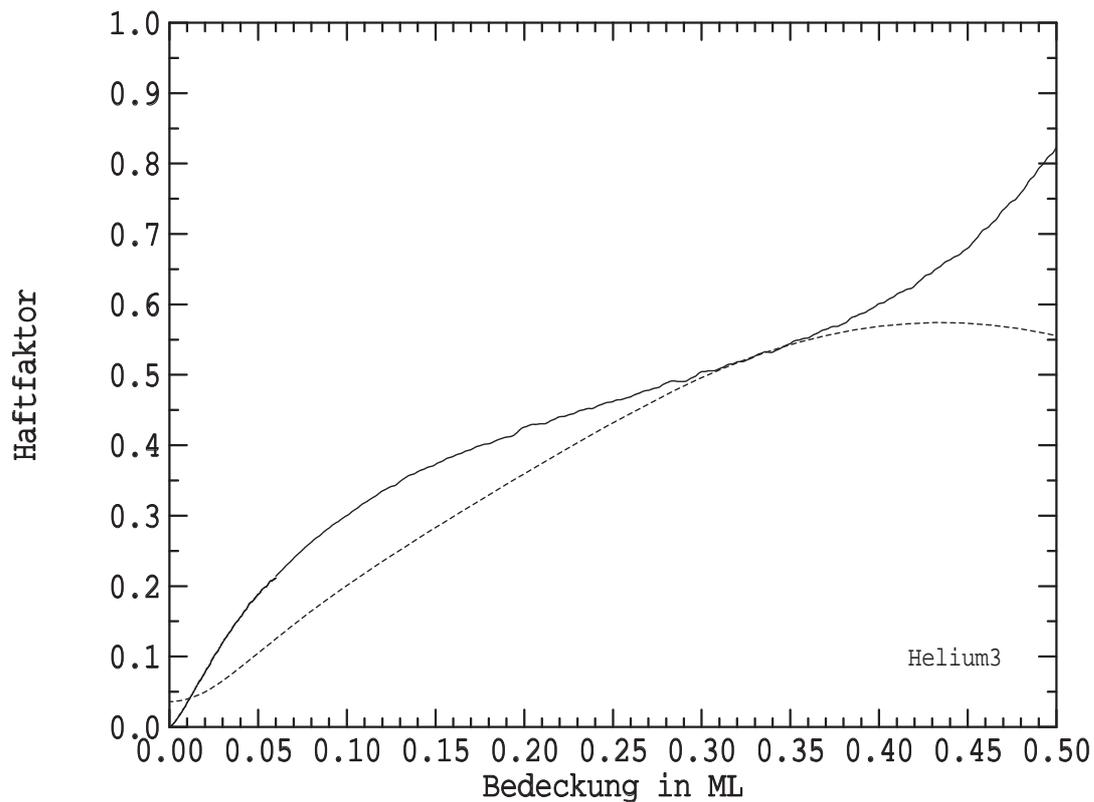
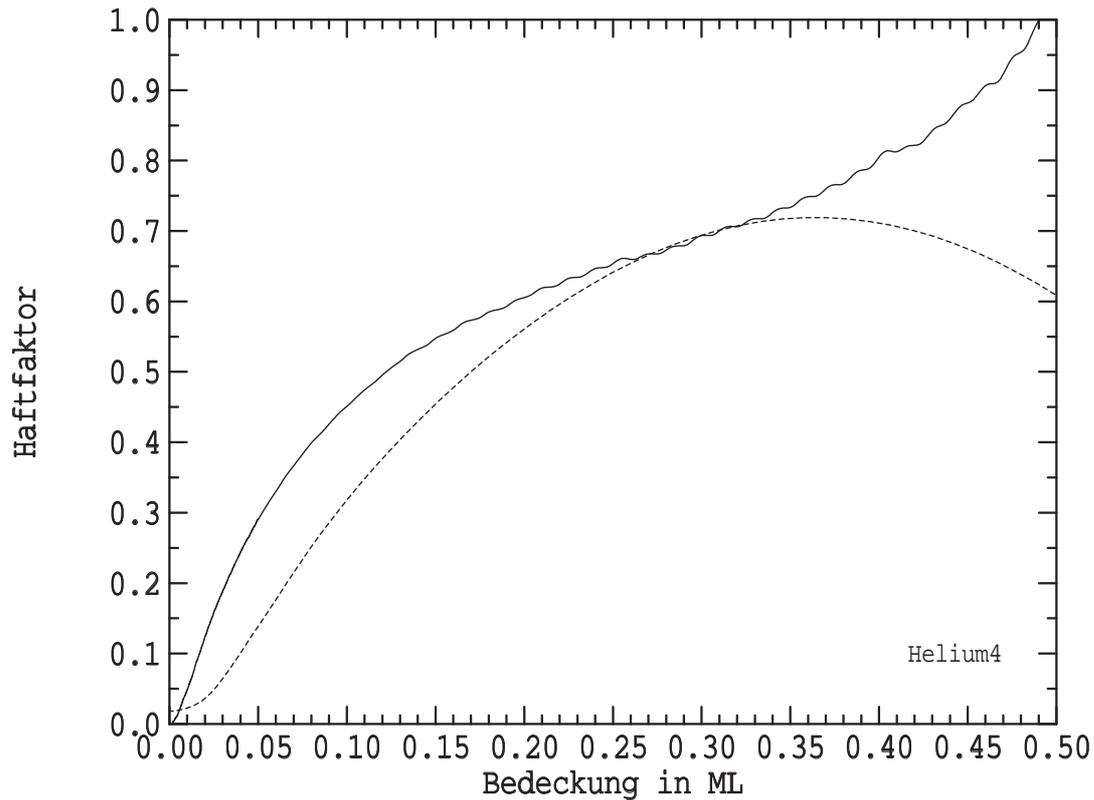


ABB. 4.38: Vergleich der aus den gerechneten k_m bestimmten Haftfaktoren mit den gemessenen Haftfaktoren

Die durchgezogenen Linien stellen die Haftfaktoren dar, die aus den in Kap. 4.1.2.3 auf Seite 136 berechneten Vorfaktoren, gewonnen werden können. Dabei wurden als Proportionalitätsfaktoren zwischen Vorfaktor und Haftfaktor $\log k_s = 12.10$, für ^4He , bzw. $\log k_s = 11.19$, für ^3He , angenommen. Der Anstieg des Haftfaktors oberhalb von ca. 0.4ML ist ein Artefakt der Berechnung.

Die gestrichelten Linien stellen Haftfaktoren für Dosierung durch die kalte QMS-Kappe aus dem letzten Kapitel dar.

von 0.6 ein $\log k_m = 11.0$ mit $m = 1$. Dieser Wert paßt ebenfalls gut zu dem ermittelten Wertepaar in der Auswertung durch Anfitting ($\log(k_m) = 10.9$, Kap. 4.1.2.1 auf Seite 133).

Der Verlauf der ermittelten Haftfaktoren ist etwas verschieden. Zum einen sind sie im Prinzip für verschiedene Proben temperaturen ermittelt. Der Haftfaktor aus den Bedeckungsreihen ist bei einer Temperatur des einfallenden Gases von 90K ermittelt, während der Haftfaktor aus dem berechneten k_m für die Proben temperaturen, ca. 4K, gilt.

Seine Eigenschaft für $\Theta \rightarrow 0$ ebenfalls gegen null zu gehen, ist ein Artefakt. Man kann dies verstehen, wenn man sich klar macht, daß dieser Bereich von Θ dem abklingenden Schwanz des TPD's zuzuordnen ist. Hier findet sich zum einen die Desorption des Heliums von den Störstellen, wo es fester gebunden ist. Bei festgehaltener Bindungsenergie muß daher der Vorfaktor kleiner werden. Zum anderen kann es sein, daß man das Abklingen des Meßsignal sieht. Das Abklingverhalten des Meßsignals wird durch die Zeitkonstante zum Abpumpen der QMS-Kappe beschrieben. Das Abklingen verursacht im TPD ein Desorptionssignal bei höheren Proben temperaturen, bei welchen das Adsorbat schon vollständig desorbiert ist. Wie im vorherigen Fall führt dies zu einem zu kleinen k_m und damit einem zu kleinen Haftfaktor.

Bedeckungen oberhalb $\approx 0.4\text{ML}$ lassen sich nicht mehr miteinander vergleichen. Der eine Haftfaktor fällt für größere Bedeckungen wieder auf null ab, weil man nur den effektiven Haftfaktor, zusammengesetzt aus Adsorption, Photo- und Stoßdesorption, messen kann. Bei dem gerechneten k_m erhält man auf Grund des Kompressionsbereichs einen stark ansteigenden Vorfaktor und damit einen ebenfalls steigenden "Haftfaktor". Dies hat seine Ursache wieder in der angenommenen konstanten Bindungsenergie. Das k_m muß die größere Desorptionsrate für die niedrigen Temperaturen des Kompressionsbereichs nachbilden.

Wie in Kapitel 2.4.5.1 auf Seite 65 dargelegt, ist die Messung des Haftfaktors mit vielen Fehlern versehen. Trotzdem kann man abschließend sagen, daß die, in diesen Kapitel, dargestellten Haftfaktoren, einen guten Überblick über deren Abhängigkeit von der Bedeckung liefern. Tendenziell wird auch der Einfluß von Gastemperatur und dem Einfallswinkel klar. Allerdings kann der Absolutwert des Haftfaktors durchaus um den Faktor 2 von den hier dargestellten Kurven nach oben oder unten abweichen.

4.2 ^4He auf Ne/Pt(111) und Ar/Pt(111)

Die TPD-Spektren von ^4He auf Neon bzw. Argon sind vom Desorptionsverhalten her sehr ähnlich denen auf der reinen Oberfläche. Sie wurden während der ersten Meßreihe mit warmer (290K) QMS-Kappe aufgenommen. Durch Variation der Bedeckungen der Edelgase Neon und Argon wurde geklärt, ob die desorbierenden Heliumatome auch wirklich von der Probe kommen. So kann man z.B. für Bedeckungen des Argons unterhalb von 1ML im TPD deutlich zwischen Helium unterscheiden, das von der Platinoberfläche oder von den Argon-Inseln desorbiert (vgl. Abb.4.40, durchgezogenes Spektrum). Für steigende Bedeckungen oberhalb von 1ML nehmen die entsprechenden Peaks zu bzw. ab. Damit kann man die Desorptionspeaks eindeutig einer Lage zuordnen.

Im Fall des Neons ist dies nicht möglich. Präpariert man die zweite Lage des Neons, so wird durch das Dosieren des Heliums die Neon Schicht gestört. Durch Stöße wird Neon zum Teil desorbiert und zum Teil "umgeordnet". Es entstehen an manchen Stellen Löcher, während

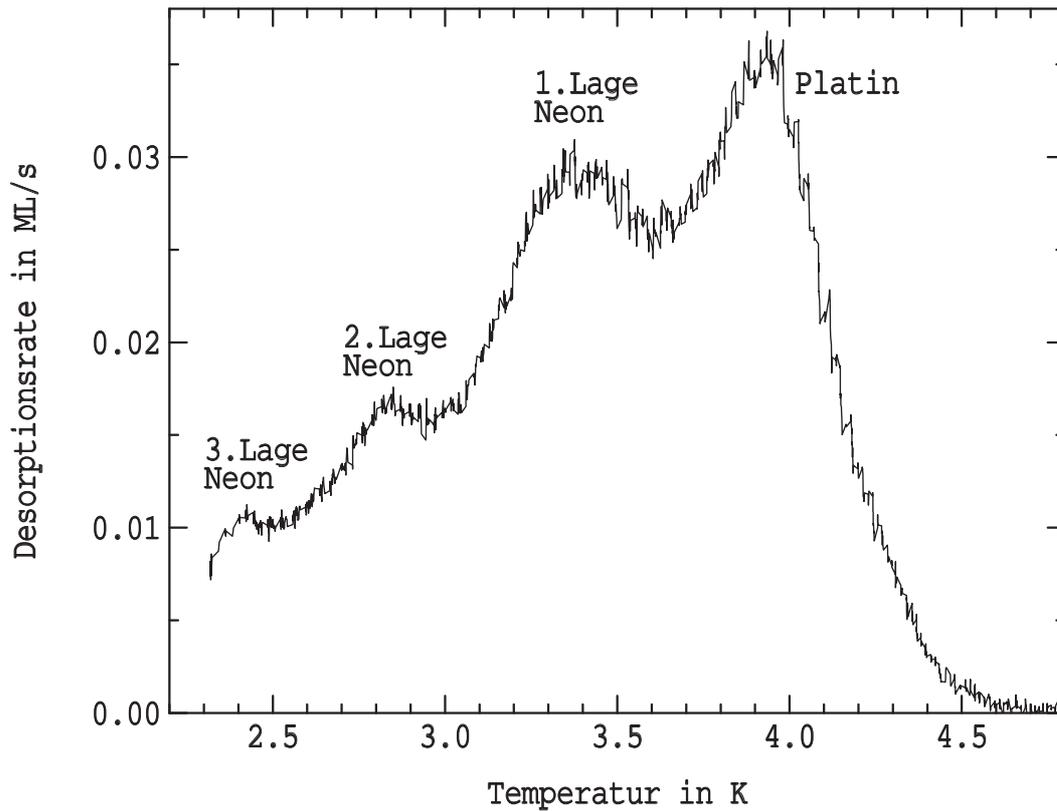


ABB. 4.39: **TPD-Spektrum von ^4He auf Neon; Heizrate $0.1 \frac{\text{K}}{\text{s}}$**

Es wurde eine 1ML dicke, ausgeheilte Schicht Neon präpariert. Nach der Heliumadsorption befanden sich noch $\approx 0.7\text{ML}$ Neon auf der Probe. Die Ordnung in der Neonschicht wurde durch die Adsorption zerstört.

an anderen Stellen Neon angehäuft wird. So erhält man dann Helium-TPD-Spektren, wie sie Abb. 4.39 zeigt. Die Zuordnung zu den Lagen des Neons erfolgt über die Plausibilitätsüberlegungen, daß jeder Peak, der in der Temperatur unterhalb des ^4He auf Platin liegt, von ^4He auf Neon stammt, und daß die ^4He -Bindungsenergie von Neonlage zu Neonlage abnimmt.

Diese über den Bereich von 2.4K bis 4K verteilten TPD-Peaks sind auch ein Argument gegen eine mögliche stark nichtlineare Temperaturachse im Zusammenhang mit der Messung einer Photodesorption (s. Kap.4.1.1.3).

Es findet wieder eine Desorption unterhalb der Thermodesorptionspeaks statt, die nur schwach temperaturabhängig ist und nicht mit einer thermisch stimulierten Desorption zu beschreiben ist. Mit einer Photonen stimulierten Desorption wäre sie erklärbar. Die Desorptionsrate auf der mit Neon bzw. Argon vorbedeckten Platinoberfläche gegenüber der Rate von der sauberen Platinoberfläche zeigt eine Tendenz zu einer erhöhten Rate. Dies ist aber nicht signifikant.

Da die Anstiegsflankenanalyse sich bei den Spektren als zu fehleranfällig gezeigt hat, wurde hier zur Bestimmung des Vorfaktors und der Bindungsenergie ein simuliertes TPD [21] an die Spektren angepaßt. Die Vorfaktoren wurden so gewählt, daß sie in der gleichen Größenordnung liegen wie auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche. Es haben sich folgende Werte ergeben, wobei 0ML Ne bzw. Ar der Platinoberfläche entspricht:

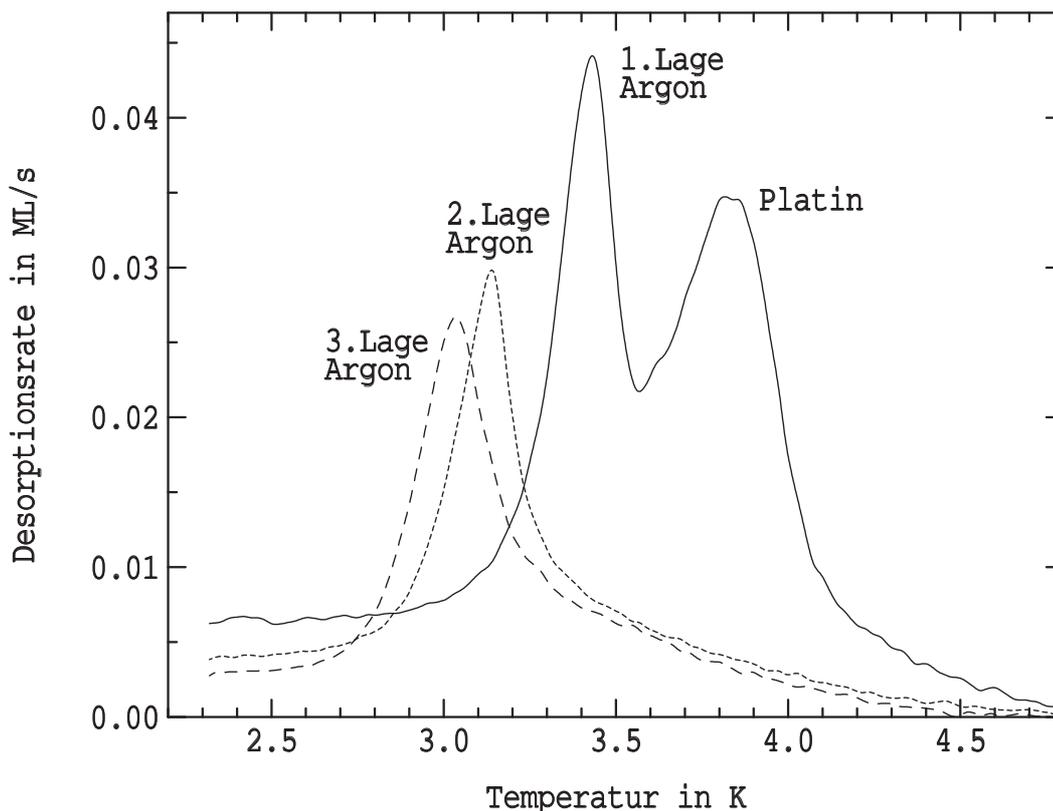


ABB. 4.40: TPD-Spektrum von ^4He auf Argon; Heizrate $0.1 \frac{\text{K}}{\text{s}}$

Es wurden folgende Schichtdicken des Argons präpariert: 0.6ML, 1.9ML und 3.3ML. Für die drei Spektren wurde immer die gleiche ^4He -Dosis angeboten.

adsorb. ML Ne oder Ar	$^4\text{He}/\text{Neon}$		$^4\text{He}/\text{Argon}$	
	$\log k_0$	$E_0[\text{K}]$	$\log k_0$	$E_0[\text{K}]$
0	11.9	108.5	11.9	106.7
1	11.8	91.6	11.8	93.8
2	11.7	76.3	11.8	85.6
3	11.7	65.6	11.8	82.9

Der Fehler bei der Bestimmung der Bindungsenergie mit vorgegebenem Haftfaktor liegt bei $\pm 1\text{K}$. Es hat sich aber gezeigt, daß die gewählten Vorfaktoren von $k_m \approx 11.8$ von der Form der Spektren her nur schlecht fiten. Für Neon müßte der Vorfaktor kleiner sein ($k_m \approx 9$), was die Spektren breiter werden läßt. Dies ist leicht einsichtig, da die Oberfläche des Neon vermutlich stark zerklüftet ist. Somit gibt es viele verschiedene Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Bindungsenergien. Die Peaks zu den unterschiedlichen Bedeckungen von Neon werden dadurch verschmiert. Beim Argon sind die Peaks deutlich schmaler als für einen Vorfaktor von ca. 12. Hier fiten die simulierten Spektren besser, wenn man einen deutlich größeren Vorfaktor wählt ($k_m \geq 14$).

Die Bindungsenergie des ^4He auf Platin scheint sich um 5.7% bzw. 7.2% gegenüber der sauberen Oberfläche zu erniedrigen. Auf Grund der leichten Drift der Proben temperatur kann man allerdings nicht Aufschluß darüber gewinnen, ob sich die Lage des Peaks wirklich um ca. 0.1K (Neon) bzw. 0.2K (Argon) zu tieferen Temperaturen hin verschiebt, oder ob dies ein Artefakt der Temperaturmessung ist. Die Verschiebung liegt gerade noch innerhalb des Feh-

lers der Temperaturmessung von $\pm 0.1\text{K}$. Der große Fehler könnte die Folge eines Vergleich der Temperaturen aus zwei verschiedenen Meßreihen (an unterschiedlichen Tagen) sein. Referenzspektren auf der sauberen Pt(111)-Oberfläche wurden nur zu Beginn der Meßreihe gemessen. Es wäre möglich, daß sich die Temperatureichung während der Meßreihe verschoben hat.

Die Desorption von der dritten Monolage Neon liegt schon zu tief in der Temperatur, als daß sie noch richtig aufgelöst werden könnte. Bedeckungen, die größer als drei Monolagen sind (Argon), ändern die Lage des Desorptionspeaks nur noch geringfügig. Beim Argon liegt die Änderung der Bindungsenergie von der dritten zur achten Monolage bei $\Delta E_0 \approx 1\text{K}$ (1.2%).

Eine gute Frage wäre, ob sich die Bindungsenergie auf die Rate der Photodesorption auswirkt. Vergleicht man die Photodesorptionsraten des Heliums auf Argon mit den Photodesorptionsraten der Bedeckungsvariationen bei entsprechender Bedeckung, so kann man keinen signifikanten Unterschied ausmachen. Es besteht aber eine leichte Tendenz zu einer erhöhten Rate. Die geringere Bindungsenergie scheint also wenig Einfluß auf die Rate zu haben.

Genauere Untersuchungen, z.B. zur Photodesorption, speziell mit einer gekühlten QMS-Kappe, wurden nicht gemacht. So wäre es interessant zu untersuchen, ob die kleine Bedeckung, $\approx 0.18\text{ML}$, für Helium auf Argon gegenüber der reinen Pt(111)-Oberfläche durch die Photodesorption verursacht wird oder vielleicht durch erhöhte Stoßdesorption beim Adsorbieren. Als Dosis wurde die Menge angeboten, welche einer Bedeckung von 0.8ML auf der sauberen Platinoberfläche entspricht.

4.3 Stoßdesorption des Neons durch Helium

Ein interessanter Effekt ist die durch Helium stimulierte Desorption von Neon. Die Abbildung 4.41 auf der nächsten Seite zeigt diese Desorption (mit Untergrund) für drei verschiedene Schichtdicken des Neons, $\Theta > 4\text{ML}$, $\Theta = 1\text{ML}$ und $\theta = 0\text{ML}$. Es wurde wie folgt bei der Messung verfahren:

1. Im ersten Schritt wurde eine Neonbedeckung von mehr als 4ML adsorbiert.
2. Dann wurde mit der Aufzeichnung des QMS-Signals für Neon begonnen. Das Signal liegt hier bei $\approx 0.8(\text{arb.})$. Dies ist das Untergrundrauschen des QMS.
3. Durch Einlassen von Helium über den Hintergrunddruck ($5 * 10^{-7}\text{mbar}$) steigt das Neon-Signal auf 2 an.
4. Bei 50s wurde die ^4He -Dosierung unterbrochen. Daraufhin fällt das Signal wieder auf den gleichen Wert wie vor der Dosierung.
5. Durch Aufheizen der Probe bei 100s wird das Neon bis auf die erste Monolage desorbiert. Das QMS-Signal ist nach der Desorption wieder beim Untergrund (0.8).
6. Dosierte man nun wieder Helium mit der gleichen Dosisleistung $\frac{\text{ML}}{\text{s}}$, steigt die Desorption auf 8. Also deutlich größer als bei einer Bedeckung $> 4\text{ML}$.
7. Ab 175s wird die Probe wieder geheizt, ohne Heliumdosierung, um alles Neon zu desorbieren. Die maximale Temperatur betrug 25K .

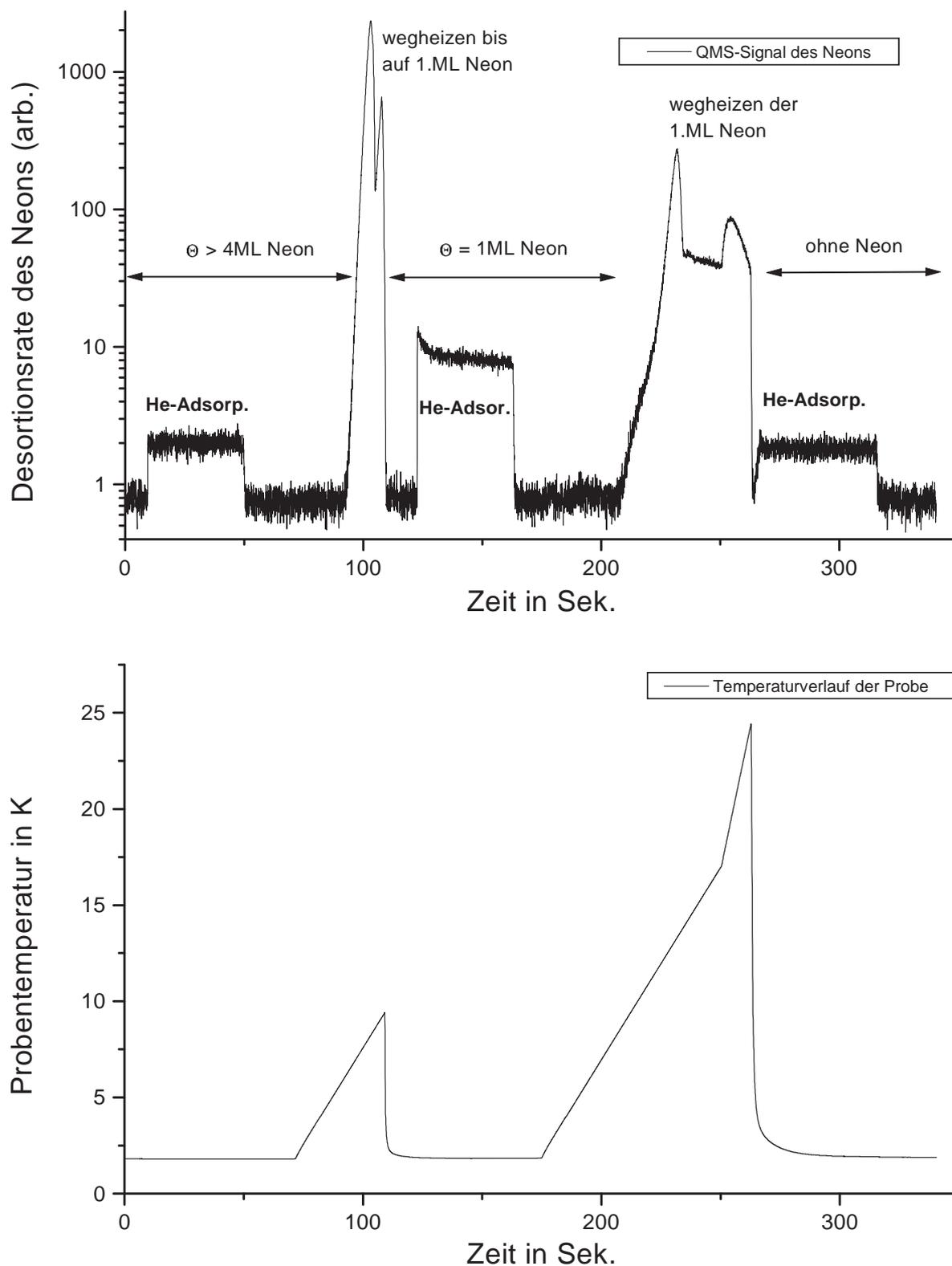


ABB. 4.41: **Durch Helium stimulierte Desorption von Neon**

Von der Desortionsrate des Neons ist kein Untergrund abgezogen worden. Besonders bei der dritten ^4He -Adsorption (270s bis 310s) erkennt man deutlich den vom QMS verursachten Untergrund, da dieses Signal null sein sollte. (näheres siehe Text)

Der Peak zwischen 250s und 260s ist ein Artefakt, das auf die Änderung der Heizrate zurückzuführen ist. Der Desortionspeak der ersten Monolage liegt bei 230s.

8. Nachdem das Neon von der Probe desorbiert wurde, wurde ein weiteres Mal Helium dosiert. Das Signal ist mit 1.8 geringfügig kleiner als das Signal bei $> 4\text{ML}$.

Das Signal von der sauberen Oberfläche, Punkt 8, stammt nicht von der Probe, sondern ist ein **Artefakt** des Massenspektrometers, da es sich auch nicht ändert, wenn man den Kryostaten komplett von Neon reinigt. Man sieht in dem Signal die mangelhafte Massentrennung des QMS, wobei der Kammerdruck während der Heliumadsorption in der Größenordnung von $5 * 10^{-7}\text{mbar}$ liegt im Gegensatz zu $\leq 10^{-10}\text{mbar}$ ohne den zusätzlichen Gasballast des Dosierens o.ä.. Wenn man nun die Signalhöhe von 1.8 (aus Punkt 8) als Untergrund während der ^4He -Adsorption nimmt, so folgt daraus, daß die stimulierte Neon-Desorption bei einer Monolage ca. 30 mal so groß ist wie für die Multilage.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Bedeckungen des Neons vor und nach der Heliumadsorption bestimmt, d.h.: Es wurde zuerst eine Neonschicht präpariert und mittels TPD vermessen. Danach wurde eine Schicht unter den gleichen Bedingungen erzeugt und die Menge für eine volle ML Helium mit einer Gastemperatur von 300K dosiert. Vergleichsmessungen haben gezeigt, daß der Fehler der Bedeckung für Neonschichten kleiner 3ML bei 10% liegt. In der nachfolgenden Tabelle wurde das Helium 150s bei einem Kammerdruck des ^4He von $\approx 5 * 10^{-7}\text{mbar}$ dosiert.

Neonbedeckung	
vor Heliumadsorp.	nach Heliumadsorp.
1.0ML	0.73ML
1.3ML	0.96ML
2.0ML	2.0ML

Daraus ergibt sich, daß für Bedeckungen kleiner 2ML Neon die Dosierung von Helium Neon desorbiert. Ab $\approx 2\text{ML}$ wird kaum noch Neon durch Helium von der Oberfläche durch Stoßdesorption heruntergekickt, sondern nur noch die Ordnung der Schicht zerstört.

Dies macht sich in den Heliumspektren bemerkbar, die die Desorptionspeaks von verschiedenen Neonlagen zeigen, obwohl die volle Neonlage sorgfältig präpariert und getempert wurde (vgl. Abb. 4.39 auf Seite 150).

Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich durch Betrachtung der Stoßmöglichkeiten des Neons gewinnen. Ein Neonatom auf der harten Platinoberfläche hat weniger Partner um die Energie, die es vom ^4He aufgenommen hat, weiterzugeben. Auch wenn auf Grund der unterschiedlichen Massen der Stoßpartner, Helium und Neon, der Energieübertrag klein ist, reicht er aus um das Neonatom zu desorbieren, wenn die Energie nicht auf mehrere Atome verteilt werden kann.

Man kann nun grob abschätzen, wie viele Heliumatome mit genügend Energie für die Desorption eines Neonatoms ein solches treffen. Es werden folgende Annahmen zum Vereinfachen der Rechnung gemacht:

Vollbedeckung: Die Bedeckung des Neons ist 1ML.

senkrechter Einfall: Ein einfallendes Heliumatom wird behandelt, als wenn es in Richtung der Flächennormale auf das Neon trifft.

hard sphere Modell: Die Atome sind als harte Kugeln angenommen und stoßen elastisch miteinander. Der Stoß Neon–Platin ist ebenfalls elastisch, d.h. das Neon wird an der Oberfläche elastisch reflektiert.

Schwellenenergie: Alle Neon-Atome desorbieren, deren Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche ausreicht, um die Potentialbarriere zu überwinden.

Das Ergebnis ist eine obere Grenze der Desorptionsrate des Neons.

Da sich vor der Probe eine Blende, das Strahlungsschild aus Silber, befindet, ist es keine Cosinusverteilung, mit welcher die Teilchen die Probenoberfläche treffen. Vielmehr ist die Verteilung nach der Blende nach vorne gerichtet. Somit ist der Fehler durch die fehlende Richtungsverteilung (senkrechter Einfall) nicht ganz so groß wie ohne Blende. Es wird ein Teil des Raumwinkels, aus dem die 300K warmen Heliumatome kommen, abgeschirmt. Die Atome, welche aus dem Inneren des Kühlechilds kommen, tragen auf Grund ihrer geringen Temperatur (ca. 70K) nur wenig zur Neondesorption bei.

Die Rechnung sieht in groben Zügen wie folgt aus: Die Maxwell-Verteilung liefert die Anzahl der Heliumatome dN , die pro Fläche dA und Zeit dt mit einer Energie zwischen E und $E + dE$ auf die Probe treffen:

$$d\Phi = \frac{dN}{dA dt} = n \sqrt{\frac{1}{2\pi(kT)^3}} E \exp^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (4.9)$$

n : Teilchendichte

Geht man davon aus, daß der Stoß vollkommen elastisch ist und das Neonatom vor dem Stoß ruht, erhält man für das Neon folgende Geschwindigkeit nach dem Stoß:

$$\tilde{v}_{Ne} = \frac{2m_{He}v_{He}}{m_{He} + m_{Ne}} * \cos(\gamma) \quad (4.10)$$

\tilde{v}_{Ne} : Geschwindigkeit des Neons nach dem Stoß

v_{He} : Geschwindigkeit des Heliums vor dem Stoß

m_{He}, m_{Ne} : Masse des Helium- bzw. Neonatoms

γ : Winkel zwischen den Flugrichtungen des Heliums vor dem Stoß und des Neons nach dem Stoß

Die Geschwindigkeitskomponente des Neons \tilde{v}_{\perp} senkrecht zur Oberfläche berechnet sich dann nach

$$\tilde{v}_{\perp} = \tilde{v}_{Ne} \cos(\gamma) \quad (4.11)$$

Mit der kinetischen Energie $E = \frac{1}{2}mv^2$ kann man dann berechnen, wieviel Energie bei einem Stoß vom Helium auf das Neonatom senkrecht zur Oberfläche übertragen wird.

$$\frac{\tilde{E}_{Ne\perp}}{E_{He}} = \frac{4m_{He}m_{Ne}}{(m_{He} + m_{Ne})^2} * \cos^4(\gamma) \quad (4.12)$$

$\tilde{E}_{Ne\perp}$: kin. Energie nach den Stoß senkrecht zur Oberfläche

E_{He} : kin. Energie des Heliums vor dem Stoß

Ein Neonatom besitzt eine Bindungsenergie von 380K auf der Pt(111)-Oberfläche[1]. Das Neon desorbiert dort, wo es am schwächsten gebunden ist. Dies sind die Ecken der Neon-Inseln. Hier hat es nur jeweils drei Substratome und im Mittel drei Neonatome als nächste Nachbarn. Bei der Desorption durch einen Stoß trifft ein Heliumatom eher das Innere einer Insel als den Rand. Man muß also sechs Neonatome als nächste Nachbarn berücksichtigen. Bei einer Bindungsenergie von 236K für Neon-Multilagen ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie pro Neonatom als nächster Nachbar von 40K. Man erhält eine Bindungsenergie E_{Bind} von 498K für ein Neonatom im Inneren einer Insel. Somit muß ein einfallendes Heliumatom mindestens eine Energie haben von

$$E_{He}(\gamma) > E_{min} = \frac{E_{Bind}}{\left(\frac{\tilde{E}_{Ne\perp}}{E_{He}}\right)} \quad (4.13)$$

Der Winkel γ liegt ungefähr in dem Intervall $[0,36^\circ]$, wenn man berücksichtigt, daß ein Heliumatom in einer geschlossenen Neonschicht ab einem bestimmten Winkel schon das Nachbaratom des Neons trifft, also Winkel größer 36° nicht möglich sind. Dabei sind die Stoßradien von Helium mit $1.2 * 10^{-16}$ m bzw von Neon mit $1.4 * 10^{-16}$ m angenommen.

Man muß nun alle Heliumatome mit einer Energie größer als E_{min} aufsummieren. Dazu muß man noch wissen, daß der Anteil, der innerhalb des Intervalls $[\gamma, \gamma + d\gamma]$ trifft, sich berechnet aus

$$\frac{dN}{N} = \frac{2 \sin(\gamma) \cos(\gamma)}{\sin^2(\gamma_{max})} d\gamma$$

Dies ist nun numerisch aufsummiert worden. Die Masse des Neon ist mit 20 eingesetzt. Durch die Bindung des Neons an die Oberfläche und die Nachbaratome dürfte die effektive Masse größer sein ⁶. Es ergibt sich mit einem maximalen Winkel γ von 36° eine Wahrscheinlichkeit von 0.08, daß ein Stoß zu Desorption führt. Da eine volle Monolage Neon angenommen wurde, trifft jedes Heliumatom ein Neon und stößt es im Winkel γ fort.

⁶Nach Schlichting [21] ist der Korrekturfaktor für die effektive Masse des Neons 1.3. Feuerbach et al. [86] geben an, daß bei der Streuung von Neon an Ni(111) bis zu 5 Ni-Atome beteiligt seien.

Die Stoßhäufigkeit⁷ des Heliums mit dem Neon liegt bei 0.34 Stößen pro Neonatom und Sekunde. Dabei ist kein Precursorzustand des Heliums berücksichtigt. Daraus ergibt sich, daß innerhalb einer Dosierzeit von 100s ein Neonatom im Mittel 2.7 mal (4.0 mal in 150s) mit einer zur Desorption ausreichenden Energie getroffen wird. Da bei einer Monolage nur ca. 27% während der 150s Dosierzeit desorbiert, führt nur jeder 15te Stoß mit der Mindestenergie zur Desorption.

Der Grund, warum die Desorptionsrate des Neons ab der zweiten Monolage Bedeckung praktisch auf null zurückgeht, ist, daß ein Neonatom in der zweiten Lage die Möglichkeit hat, die Energie an andere Neonatome abzugeben. Es kann die Atome der ersten Lage zur Seite drängen, wenn es von oben gestoßen wird. Somit wird zwar die Ordnung der Schicht gestört, aber weniger Neon desorbiert.

Die Argonschicht zeigt die stoßinduzierte Desorption und Umordnung durch Helium schon nicht mehr. Hier wird das Verhältnis zwischen Energieübertrag und Bindungsenergie, sie beträgt ca. 1900K [1], zu ungünstig. Der Anteil der Teilchen mit ausreichend Energie zum Desorbieren ist sehr klein und hat als obere Grenze $1.6 * 10^{-5}$. Es würde also, wenn jeder geeignete Stoß zur Desorption führen würde, nur 0.8‰ der Monolage desorbieren in den 150s der Heliumdosierung.

Selbst die Ordnung des Argons, soweit aus dem Helium-TPD erkennbar, wird durch die Heliumadsorption nicht gestört. Das Helium-TPD spricht in erster Linie auf Änderungen der Schichtdicke an, also z.B. wenn das Argon zu Inseln mit mehreren Lagen zusammengeschoben würde wie beim Neon (vgl. Abb. 4.39 auf Seite 150). Das Argon wird also deutlich weniger beeinflusst als das Neon.

⁷Die Anzahl der auf eine Oberfläche aufschlagenden Atome berechnet sich wie folgt[87, Kapitel 7.11]:

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= \frac{\bar{p}}{\sqrt{2\pi mkT}} \\ &= 3.7 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{sec}}\end{aligned}$$

$$\Phi_0: \frac{\text{Atome}}{\text{Fläche} * \text{Zeit}}$$

\bar{p} : mittlerer Druck

Der Kammerdruck beträgt während der Adsorption $\approx 5 * 10^{-7}$ mbar. Die Anzahl der Neonatome auf der Probe pro m^2 liegt in der Größenordnung von $1.1 * 10^{19}$ Atome/ m^2 .

Kapitel 5

Erörterungen der Meßdaten

Im Folgenden sollen einige Punkte der Meßergebnisse aus dem Kapitel 4 näher erläutert werden.

5.1 Thermodesorption

5.1.1 Bindungsenergie und Vorfaktor

Zuerst sollen die Ergebnisse zu der Bindungsenergie und dem Vorfaktor diskutiert werden. Auf Grund des Kompensationseffektes streuen die Werte, die man aus der Anstiegsflankenanalyse, dem Anfitten von simulierten TPDs und der Heizratenvariation erhält. Sowohl zwischen den Auswertemethoden als auch innerhalb einer Auswertemethode schwanken die ermittelten Werte. Bei der Anstiegsflankenanalyse kann dies auf den großen “Untergrund“ (unerwünschte Desorption vom Kryostaten und Photodesorption) relativ zur Desorptionsrate in einem Teil des Bereichs der Auswertung zurückgeführt werden. Die Werte der Bindungsenergie und des Vorfaktors reagieren empfindlich auf die Separation der Thermodesorption vom restlichen Signal.

Die Methode der angefitteten TPD-Spektren ist auf die Fehler, die im Abzug des Untergrunds und der Photodesorption gemacht werden, unempfindlicher. Hier wird der Desorptionspeak von der Starttemperatur bis zu 50% des Maximums an der **abfallenden** Flanke zur Auswertung herangezogen. Somit ist der Untergrund relativ zur Thermodesorption über einen großen Bereich klein. Außerdem fließt in die Auswertung nicht der Logarithmus der Desorptionsrate ein, welcher die kleinen Raten stärker betont. Dieser Vorteil drückt sich in der geringeren Streuung der Bindungsenergie E_0 und des Vorfaktors k_m aus (vgl. Abb. 4.28 auf Seite 129 und 4.31 auf Seite 132).

Die Heizratenvariation liefert Wertepaare, die sehr wenig verrauscht sind. Dabei muß man berücksichtigen, daß sehr kleine Bedeckungen in der Abb. 4.32 auf Seite 134 dem Ende der abfallenden Flanke entsprechen und somit schon in der ansteigenden Flanke des Untergrundes vom Kryostaten liegen. Die größeren Bedeckungen in der Heizratenvariation entsprechen der ansteigenden Flanke der TPD-Spektren. Da die Serie der Heizraten mit einer warmen QMS-Kappe aufgenommen wurde, ist zumindest bei den langsameren Heizraten die Photodesorption von Bedeutung. Es wurde nur eine Serie für die Heizratenvariation bei relativ kleinen Bedeckungen aufgenommen. Somit läßt sich leider nicht sagen, ob die Auswertung für mehrere Serien ähnlich stark streuen würde wie bei den anderen beiden Auswertemethoden.

Wie zu erwarten sind die **Wertepaare, E_0 und k_m** , der verschiedenen Auswertungen zueinander kompatibel. Trägt man $\log(k_m)$ gegen E_0 auf, so liegen die Punkte auf einer Geraden. Dies spricht für einen ausgeprägten Kompensationseffekt. Zur Beschreibung der Thermodesorption sind daher wohl am ehesten die folgenden Wertepaare geeignet (vgl. Kap.4.1.2.3):

³He:

$$\begin{aligned} E_0 &= 102\text{K} \pm 15\text{K} \\ k_m &= 10.9 \pm 1.5 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

⁴He:

$$\begin{aligned} E_0 &= 115\text{K} \pm 10\text{K} \\ k_m &= 12.1 \pm 1.5 \quad \text{für } m = 1 \end{aligned}$$

Sie stimmen mit den Ergebnissen der Anstiegsflankenanalyse und des Anfittens überein und geben die Peakform am besten wieder. Dabei muß man beachten, daß die Werte für ³He bei der Anstiegsflankenanalyse stark streuen.

Speziell für ³He unterscheiden sich die Vorfaktoren der Heizratenvariation ($\log(k_m) = 12.1$, $E_0 = 107\text{K}$) von den anderen beiden Methoden. Dies ist in der Simulation mit einem schmälere Peak verbunden. Der Grund könnte z.B. in der Präparation der Probe oder Adsorbatschicht liegt. So wurden die Heizratenvariationen mit einer warmen QMS-Kappe aufgenommen, während die übrigen Spektren mit einer 90K kalten Kappe gemacht wurden und diese nicht getempert wurden. Die Anregung durch Photonen könnte die Heliumatome beweglicher machen und somit eine Art "Tempern" bewirken. Wenn die adsorbierte Schicht dadurch homogener wird als bei Dosierung mit kalter Kappe, würde dies die schmälere Peaks (größerer Vorfaktor bei gleichzeitig entsprechend größerer Bindungsenergie) erklären können. Es bleibt aber die Frage, warum dies für ³He stärker ausgeprägt ist als für ⁴He (Heizratenvariation: $\log(k_m) = 12.8$, $E_0 = 120\text{K}$). Die Bedeckungsreihen von ⁴He mit einer 290K-warmen QMS-Kappe liefern sogar kleinere Werte als die mit kalter Kappe aufgenommen Serien. Dies könnte man aber damit erklären, daß während der ersten Meßreihe mit der warmen QMS-Kappe die Probe anders gereinigt wurde. Kleine Verunreinigungen durch Kohlenstoff, welche auch der Grund für den nicht vorhandenen Shift des Desorptionsmaximums bei kleinen Bedeckungen sein könnten, können auch den Desorptionspeak verbreitern. Dies ist mit einem kleineren Vorfaktor kompatibel.

Auffällig ist, daß der Vorfaktor des ⁴He deutlich größer ist als der theoretische Vorfaktor. Dieser liegt bei $\log(k_0) = \log\left(\frac{kT}{h}\right) \approx 10.9$. Eine einfache Erklärung hierfür wäre ein systematischer Fehler in der Temperatureichung. Die Desorptionstemperaturen des Heliums und der Multilagen des Wasserstoffs überlappen sich im Thermodesorptionsbereich. Wenn die Literaturwerte ein Wertepaar (E_0 , k_0) für den Wasserstoff liefern ($\log[k_0(\text{H}_2)] = 12.1$, vgl. Kap2.2.4.1), welches ein zu großes k_0 hat bei gleichzeitiger Erhöhung von E_0 (Kompensationseffekt), so tritt der gleiche Fehler auch in den Wertepaaren für Helium auf. Die Wahl eines kleineren Vorfaktors für die H₂-Multilagen würden auch den Vorfaktor des ⁴He

verringern. Gleichzeitig würde aber auch der Vorfaktor des ${}^3\text{He}$ abnehmen, so daß dieser zu klein wäre. Ein kleinerer Vorfaktor entspricht einem verbreiterten Thermodesorptionspeak. Die Verbreiterung eines Peaks wäre aber leichter zu erklären als eine Verschmälerung beim ${}^4\text{He}$. Verunreinigungen im Dosiergas, welche die Probenoberfläche verschmutzen, hätten z.B. unter Umständen einen solchen Effekt. Solche Verunreinigungen wurden jedoch nicht mit dem QMS gefunden. Ohne exaktere Daten zu den H_2 -Multilaggen läßt sich also nicht entscheiden, ob die Temperatureichung einen systematischen Fehler verursacht.

Die Bindungsenergie des ${}^3\text{He}$ beträgt ca. 90% der Bindungsenergie des ${}^4\text{He}$ für die gemessenen Wertepaare von E_0 und k_0 . Wenn man die Bindungsenergie des ${}^4\text{He}$ auf den Vorfaktor des ${}^3\text{He}$ umrechnet (${}^4\text{He}$: $E_0 = 104\text{K}$, $\log(k_0) = 10.9$, bei 4K gerechnet) sind es sogar nur ca. 2% Differenz. Der geringe Unterschied zwischen ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$ "trotz" eines Massenverhältnisses von $\frac{3}{4}$ läßt sich mit Hilfe der Theorie erklären (Kap. 3.5 auf Seite 84). Sie liefert für das Morse-Potential und das 9-3-Potential ein Verhältnis, das sich für die niedrigsten 3 Niveaus grob mit

$$\frac{E({}^3\text{He})}{E({}^4\text{He})} = \sqrt{\frac{m_3}{m_4}}$$

nähern läßt (s. auch [88]). Die exakten Energieeigenwerte der Potentiale sind in Kapitel 3.5 aufgeführt.

Durch Streuung von Helium kann man das Potential des Substrats für ein einzelnes Atom vermessen. Im Folgenden sind für verschiedene Materialien die Potentialtiefe¹ bzw. die Bindungsenergie des Grundzustandes für Helium angegeben.

Substrat	Potentialtiefe [K]	Grundzustand [K]
H/Pt(111)	84 ± 4	
Pt(110)-(1 × 2)	96 - 102	70.3 - 86.2
Cu(111)	103	79
Cu(110)	73 ± 9	52
Cu	59 - 88	41 - 66
Ag(111)	73 - 108	
Ag(110)	70	52
Au(111)	89	66
Au(110)	82	
Au	88 - 116	65 - 93
Graphit	193 ± 5	143 ± 1

Die Werte sind der Zusammenstellung von Vidali et al.[89] bzw. im Fall des Pt(110)-(1 × 2) Arbeiten von Krzyowski [75] und Kirsten [90] entnommen². Für Pt(111) wurde nur ein Wert gefunden [83]. Er wurde für die (1 × 1)H/Pt(111) gemessen. Die Autoren gehen aber davon aus, daß er auch für die reine Pt(111)-Oberfläche zutrifft. Ein Vergleich mit den anderen Metallen legt aber die Vermutung nahe, daß die Potentialtiefe der Pt(111)-Oberfläche ein wenig größer ist als die des Pt(110). Bortolani et al.[92] haben eine Potentialtiefe aus dem Debye-Waller-Faktor der Heliumstreuung auf Pt(111) ermittelt. Sie beträgt 139K (12meV).

¹Energie von der tiefsten Stelle im Potential zur Nulllinie des Potentials

²Eine weitere Zusammenstellung der Potentialtiefen für Edelgase auf Cu, Ag und Au wird in [91] gegeben.

Allerdings meinen sie, daß die wirkliche Potentialtiefe des He-Oberflächen-Potentials geringer ist.

Um eine Bindungsenergie zu erhalten, wie sie bei der Thermodesorption gemessen wird, muß man noch zusätzlich das attraktive Potential zwischen den Heliumatomen berücksichtigen. Heliumstreuexperimente und theoretische Rechnungen [93, 94] haben eine maximale Potentialtiefe von 10K bis 11K bei einem Abstand von ca. 3Å ergeben. Für einen Abstand von 4.8Å, wie er bei einer fixen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur auftreten würde, liegt der Wert des Potentials bei circa 10 mal kleineren Werten.

Nach Rechnungen von Kreuzer liegt die effektive laterale Wechselwirkung in einer nicht komprimierten Monolage zwischen -1.7K und -3.5K [79]. Der Unterschied in der Bindungsenergie zwischen den TPD-Messungen und den Streudaten für Helium an Platin ist also mit der lateralen Wechselwirkung der Heliumatome untereinander nicht erklärbar.

Zur "Erklärung" kann man noch heranziehen, daß der gemessene Vorfaktor deutlich größer als der theoretische Vorfaktor ist. Dieser berechnet sich aus (s. Kap.3.3)

$$k_0 = \frac{kT}{h} s$$

Nimmt man $s = 1$ an, so erhält man $\log(k_0) \approx 10.9$. Setzt man für s den Anfangshaftfaktor bei 90K ein (^4He), ergibt sich $\log(k_0) \approx 9.2$. Dabei muß man aber berücksichtigen, daß der Haftfaktor für ^4He auf Pt(111) bei 4K einen größeren Wert besitzt. Aus der Polanyi-Wigner-Gleichung kann dann unter der Annahme gleicher Raten für diese Vorfaktoren die dazugehörige Bindungsenergie errechnet werden. Es ergeben sich die Wertepaare $E_0=104\text{K}$, $\log(k_0) \approx 10.9$ und $E_0=88\text{K}$, $\log(k_0) \approx 9.2$. Man erhält also kleinere Bindungsenergien. Dies verlagert aber das Problem nur wieder auf die Frage, ob die Temperatureichung mit den Werten für H_2 -Multilagen korrekt ist oder ob andere Gründe für den hohen Vorfaktor verantwortlich sind.

Eine weitere Möglichkeit der Diskrepanz zwischen den Bindungsenergien, wie man sie letztlich aus den Streuexperimenten und den TPD-Messungen erhält, wäre eine Mittelung über die Potentiale der Platinoberfläche bei der Streuung der Heliumatome. Ein einzelnes, irreversibel adsorbiertes Atom befindet sich vermutlich bevorzugt an einem energetisch günstigen Platz der Pt(111)-Oberfläche. Dieser Muldenplatz hätte die größte Bindungsenergie.

Allerdings kann der Effekt nicht sehr groß sein. Ein Minimum für die Bindungsenergie erhält man, wenn man die Thermodesorption aus der komprimierten Schicht betrachtet. Die Kompressionsschicht, welche "schwimmend" auf der Pt-Oberfläche liegt, kann sich nicht so anordnen, daß jedes Heliumatom den energetisch günstigsten Platz auf der Pt(111)-Oberfläche einnimmt. Die nächsten Nachbarabstände von Helium und Platin sind zu verschieden. Sie betragen für Platin 2.77Å, für ^4He minimal 3.17Å, ermittelt aus der maximalen Flächendichte von ^4He auf Graphit. Der maximale Abstand des Heliums in der komprimierten Schicht auf Graphit liegt unterhalb der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur auf Platin (4.80Å) und beträgt höchstens 4.3Å. Den Auswertungen des Kompressionspeaks zur Folge ergibt sich eine Bindungsenergie von ca. 100K für ^4He (s. Kap. 4.1.2.2 auf Seite 136). Dabei ist eine Repulsion der Heliumatome untereinander aber schon enthalten, d.h. die Energieänderung durch die Mittelung bei der Streuung kann maximal 15K betragen. Dies ist verglichen mit den Potentialtiefen der Heliumstreuung immer noch viel zu groß. Der Grundzustand des Heliums entspricht ca. 70% - 75% der Potentialtiefe.

5.1.2 Phasen des Adsorbats

5.1.2.1 Der Hauptpeak

Vergleicht man die Bedeckungsreihen des Heliums mit denen von anderen Edelgasen auf Pt(111) [1] bzw. Ru(001) [21], so fällt auf, daß es beim Helium keine gemeinsame Anstiegsflanke gibt im Gegensatz zu den anderen Edelgasen. Eine exakte gemeinsame Anstiegsflanke entspricht einer Ordnung von $m = 0$. Diese Bedeckungsabhängigkeit der Rate ist für die verschiedenen Edelgase, Ne, Ar, Kr und Xe, unterschiedlich gut erfüllt. Die Ordnung liegt für die Edelgase aber deutlich unterhalb von eins (Ru(001)[21]: Ne 0.3-0.4, Ar 0.2-0.3, Kr 0.2-0.5, Xe ca. 0.8). Kleine Bedeckungen weichen von diesem Verhalten ab (s. auch [95–97] und [21][Kap. II.B.5]).

Diese “Unabhängigkeit“ der Desorptionsrate von der Bedeckung (für nicht zu kleine Bedeckungen) der Edelgase läßt sich verstehen, wenn man für diesen Bedeckungsbereich die Koexistenz von zwei Phasen annimmt. Durch die Analogie zu einem van der Waals-Gas kann man sich die Desorption veranschaulichen. Bewegt man sich in einem p-V-Diagramm für ein van der Waals-Gas auf einer Isothermen, so ist deren Verlauf im Koexistenzgebiet horizontal. Während der Phasenumwandlung ändern sich weder die Dichte des Festkörpers noch die des Gases. Die Veränderung der Dichte, bei einem Übergang von V_1 nach V_2 , ist einzig auf die Änderung des Mengenverhältnisses zwischen fest und gasförmig zurückzuführen.

Die Inseln eines Adsorbats entsprechen der festen Phase, die freien Teilchen dazwischen (2D-Gasphase) der gasförmigen Phase (Inselwachstum von z.B. Argon auf Ru(001)). Wenn die Phasen (Inseln, 2D-Gasphase und 3D-Gasphase) miteinander im Gleichgewicht stehen, muß auf Grund des detaillierten Gleichgewichts die Adsorptionsrate pro Fläche genauso groß sein, wie die Desorptionsrate pro Fläche. Ist der Haftfaktor überall annähernd gleich, so sind auch die Desorptionsraten für die beiden Phasen gleich, da die Flächenstoßrate für die gesamte Probe gleich ist. D.h. solange zwei adsorbierte Phasen existieren, hängt die Desorptionsrate nur von der (Proben-)Fläche ab und nicht von der Bedeckung. Es gilt also $m \approx 0$. Die Haftfaktoren nehmen für tiefe Gastemperaturen zu (s. z.B. [21][Kap.IV]), weshalb sie für die Inseln bzw. 2D-Gasphase nicht so verschieden sind, wie man vielleicht meinen würde.

Aus der Tatsache, daß bei Helium für alle Bedeckungen eine Ordnung in der Größenordnung von $m = 1$ beobachtet wird (**keine** gemeinsame Anstiegsflanke), kann man nun schließen, daß während der Desorption keine zwei Phasen vorliegen. Die geringe attraktive Wechselwirkung zwischen den Heliumatomen (ca. 10K Potentialtiefe für ${}^4\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ -Wechselwirkung [57]) kann keine Inseln bei den vorliegenden Proben-temperaturen ($T_P \gtrsim 2.3\text{K}$) stabilisieren. Das Helium befindet sich während der Desorption im Hauptpeak außerhalb des Koexistenzgebiets.

Nach Rechnungen von Kreuzer liegt die kritische Temperatur auf Grund der geringen Wechselwirkung der Heliumatome untereinander, -1.7K bis -3.5K zusätzliche Bindungsenergie für ein Heliumatom durch benachbarte Heliumatome, unterhalb von 2K ³. Erst unterhalb dieser Temperatur fände eine Separation der Phasen statt.

³Nach neueren Rechnungen von Kreuzer et al. beträgt die effektive laterale Wechselwirkung zwischen den Heliumatomen -0.75K. Die kritische Temperatur läge damit unterhalb von 1K.

5.1.2.2 Der Kompressionspeak

Die TPD-Spektren zeigen für Bedeckungen $\Theta > 0.7$ deutlich, daß eine komprimierte Phase sowohl für ^3He als auch ^4He existiert. Der Bereich konstanter Thermodesorptionsrate (zwischen 2.5K und 3.0K bei 1ML ^4He) bei konstanter Heizrate entspricht wohl einer Wärmeausdehnung der komprimierten Schicht. Durch die erhöhte thermische Bewegung bei steigender Temperatur ist es energetisch günstiger einzelne Atome in die zweite Lage zu heben. Damit wird Platz für die verbleibenden Atome geschaffen und der Beitrag der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Heliumatomen gesenkt. Das Atom in der zweiten Lage desorbiert auf Grund der geringeren Bindungsenergie. Erhöht man die Temperatur weiter, so erhält man einen Zwischenpeak, welcher einer Thermodesorption entspricht. Er ist die Bestätigung dafür, daß es **je nach Bedeckung zwei unterschiedliche Phasen auf Pt(111)** gibt. Dabei ist die komprimierte Phase insgesamt um ca. -15% weniger fest gebunden als die Phase, die dem Hauptpeak entspricht (für ^4He : 100K/115K, für ^3He : 85/102K).

Mit Hilfe der TPD-Daten kann man nur aussagen, daß eine komprimierte Phase und eine weniger dichte Phase mit einer höheren Desorptionstemperatur existieren. Auf weitere Details kann nicht geschlossen werden.

Im Folgenden sollen trotzdem zwei Modelle für die Phasen von Helium auf Pt(111) diskutiert werden. Sie sind analog zu den Systemen Xenon auf Pt(111) bzw. Helium auf Graphit gehalten.

5.1.2.3 Analogie zu Xenon auf Pt(111)

Eine nahe liegende Vermutung, wieso die komprimierte Phase schwächer gebunden ist, erhält man aus der Analogie zu Xenon auf Pt(111). Für Bedeckungen im Bereich $0.91\text{ML} > \Theta > 0.07\text{ML}$ ordnet es sich in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur auf der Oberfläche an [1, 98]. Die Adsorptionsplätze sind dabei energetisch besonders günstig (d.h. große Bindungsenergie E_0). Steigert man die Bedeckung, so finden die Atome nur dann auf der Oberfläche Platz, wenn sie in der zweiten Lage adsorbieren würden, oder die Ordnung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur zerstören und gemeinsam eine inkommensurable⁴, komprimierte Struktur auf dem Platin bilden. In dieser Struktur haben die Atome eine kleinere Bindungsenergie. Dies ist die Folge davon, daß die energetisch günstigen Adsorptionsplätze nicht mehr besetzt werden können, und der Kompression der Schicht.

Auch das kleinere und leichtere Argon bildet ähnliche Phasen aus [99]. Hier liegt der Phasenübergang zur komprimierten Schicht bei ca. 0.8ML. Da Argon kleiner ist als Xenon, findet der Phasenübergang bzgl. der maximalen Bedeckung Θ der ersten Monolage früher statt als beim Xenon (ca. 0.9ML).

Ein vergleichbarer Mechanismus, energetisch ungünstige Plätze gegenüber dem Platin und eine Kompression, ist auch beim Helium denkbar. Dabei ist eine theoretische $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur des Heliums die dichteste, kommensurate Bedeckung auf Pt(111). Für jede größere Bedeckung können nicht mehr alle Heliumatome einen energetisch günstigen Platz einnehmen.

Der Bedeckungsbereich, in welchen der Phasenübergang beim Helium stattfindet liegt bei ca. 0.77ML (bzw. 77% der erzielbaren Maximalbedeckung) nach den gemessenen TPD-Spektren. Setzt man die nächsten Nachbar Abstände der definierten Monolage mit den Ab-

⁴Nach Kern et al. [98] bildet sich eine HOC-Phase („high order commensurate“). D.h. daß nur z.B. jedes sechste Atom in einer Reihe eingerastet ist.

ständen im flüssigen Helium gleich, so erhält man eine Bedeckung für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur von 0.77ML. Bei einer höheren Dichte, wie z.B. im Heliumfestkörper, entspricht die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur $\Theta = 0.58\text{ML}$ (vgl. Kap. 2.4.3 auf Seite 55).

Zusätzlich zu der Überlegung, ob die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur einer plausiblen Dichte entspricht, muß man noch die starke Delokalisierung des Heliums auf Grund seiner kleinen Masse betrachten. Der nächste Nachbarabstand der Platinatome beträgt ca. 2.77Å, wohingegen die thermische Wellenlänge des ^4He -Atoms auf einer Oberfläche 8.9Å bei 3K beträgt. Es ist also zu erwarten, daß das Helium sich nicht nur an dem energetisch günstigsten Platz aufhält, sondern die Bindungsenergie eine gewichtete Mittelung über eine größere Fläche auf dem Pt(111) ist.

Für Helium auf Graphit haben Hagen et al. [100] die Wellenfunktion des Grundzustands parallel zur Oberfläche ausgerechnet⁵. Bis zum Rand der Adsorptionszelle (Kohlenstoffring) fällt das Quadrat der Wellenfunktion auf 47% ihres Maximalwertes ab. Dabei hat der Potentialtopf im Zentrum des Kohlenstoffrings eine Tiefe von 254.9K, während die Adsorptionsplätze auf dem Ring eine Topftiefe von ca. 238K haben. Die geringe Potentialbarriere von 17K gegenüber der hohen Grundzustandsenergie von 66.1K (^4He , vom Minimum des Potentials aus gerechnet) reicht zur Lokalisierung des Heliums nicht aus. Die Heliumatome haben nur eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den günstigen Adsorptionsplätzen. Es kann aber auch jeder andere Platz eingenommen werden.

Obwohl die Potentialunterschiede für die Pt(111)-Oberfläche nicht bekannt sind, kann man davon ausgehen, daß die Heliumatome sich hier in einem ähnlichen Zustand befinden. Die Pt(111)-Oberfläche hat eine sehr schwache Korrugation bei Streuexperimenten mit Helium gezeigt [83]. Dies bedeutet nicht, daß es keinen energetischen Unterschied macht, ob man von der Bedeckung oberhalb oder unterhalb der Bedeckung für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur ist. Die Heliumatome können auch als stark delokalisierte Atome nicht mehr alle die günstigste Aufenthaltswahrscheinlichkeit einnehmen. Der Energieunterschied wird aber durch die starke Mittelung kleiner werden. Die Kompression der Schicht müßte einen Teil des Energiezuwachses ausmachen, damit man den Energieunterschied von ca.15% zwischen den Phasen erklären kann.

Helium auf Pt(111) scheint auf Grund der starken Delokalisierung nur bedingt mit den anderen Edelgasen vergleichbar zu sein. Deshalb soll nun Helium auf Graphit näher betrachtet werden.

5.1.2.4 Vergleich mit Helium auf Graphit

Der Analogieschluß zum Helium auf Graphit ist durchaus sinnvoll, da sich die Oberflächen in verschiedenen Eigenschaften ähneln. Die Bindungsenergie des ^4He auf Pt(111) wurde in dieser Arbeit mit ca. 115K bestimmt. Die Grundzustandsenergie des Heliums auf Graphit liegt bei ca. 143K [88, 101–103]. Zudem ist die Korrugation beider Oberflächen gering. Ebenso wie bei Pt(111) kann sich auch auf Graphit eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur bilden, wenn sie energetisch günstig ist.

⁵Diese Potentialtiefe des Heliums auf Graphit ist tiefer als bei neueren Daten (s. Tabelle auf Seite 161). Die Tendenz bleibt aber die Gleiche.

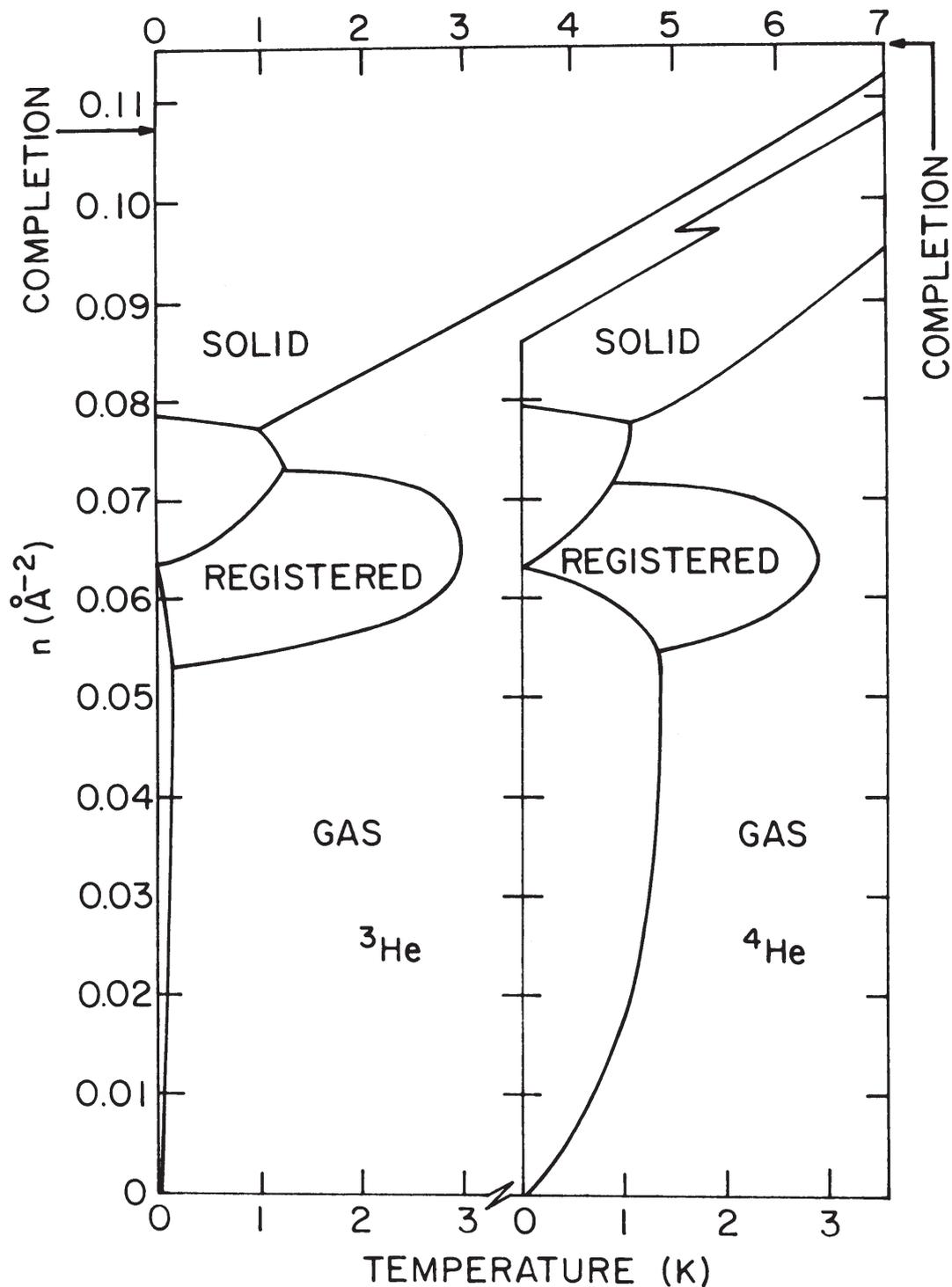


ABB. 5.1: Phasendiagramm des Heliums adsorbiert auf Grafoil

Die Abbildung wurde [104, M. Schick] entnommen. Es ist die Interpretation des Autors der Daten zu Wärmekapazitätsmessungen von Helium auf Grafoil. Die nicht spezifizierten Bereiche unterhalb des "registered lattice gas" werden in [105] als "vapour-liquid equilibrium", die Bereiche oberhalb als "partially registered solid" bezeichnet. Eine neuere Darstellung der Phasen ist in [106] gegeben.

Versucht man nun das Phasendiagramm des Heliums auf Grafoil⁶ (s. Abb.5.1) mit den Messungen des Heliums auf Pt(111) zu vergleichen, so kommen nur zwei Phasen in Frage; die Phasen, welche als GAS und als SOLID bezeichnet werden. Das 2D-Gas wird in anderen Arbeiten auch als 2D-Fluid bezeichnet [106].

Die nicht komprimierte Phase entspricht der 2D-Gas-Phase. Die Phasen zu tieferen Temperaturen hin ("vapour-liquid equilibrium" und "partially registered solid") liegen bei zu tiefen Temperaturen. Dies gilt besonders für ³He. Der eingerastete Zustand (REGISTERED) ist nur in einem kleinen Bedeckungsbereich vorhanden.

Für den komprimierten Bereich kommt nur die SOLID-Phase in Betracht. Die Phase des "registered lattice gas" würde nämlich keine Desorption durch thermische Ausdehnung des Adsorbats zeigen, wie die TPD-Spektren es tun (konstante Desorptionsrate bei konstanter Heizrate für große Bedeckungen). Eine solche Kompression wird aber gerade für die SOLID-Phase auf Graphit beobachtet. Die Änderung der Wärmekapazität beim Phasenübergang von SOLID zu GAS [107] zeigt eine Änderung in der Gesamtenergie an.

In Analogie zum Graphit kann man nun die beobachteten Phasen auf Pt(111) als ideales 2D-Gas mit einer quantenmechanischen Korrektur im zweiten Virialkoeffizienten [104, 108, 109] und einer kondensierten inkommensurablen Phase identifizieren. Der Grund, warum nicht schon das 2D-Gas kondensiert, liegt in der großen Nullpunktsenergie und der geringen attraktiven Wechselwirkung des Heliums. Die kinetische Energie des Atoms ist größer als die Energie, die durch die Bildung einer Insel gewonnen wird. Erst bei höheren Bedeckungen ist es energetisch günstiger eine feste Phase zu bilden.

Für die Existenz des Zwischenpeaks ist es nötig, daß die komprimierte Lage schwächer gebunden ist als das 2D-Gas. Im ersten Modell wurde dies damit begründet, daß das Helium nicht mehr die energetisch günstigen Plätze besetzen kann. Bei dem 2D-Gas werden wegen der größeren Flächendichte schon vorher diese Plätze nicht mehr so stark besetzt sein. Hier muß die schwächere Bindung aus der Kompression der Schicht und dem Anstieg der Ordnung (Entropie) herrühren. Zusätzlich dazu muß man noch die attraktive Wechselwirkung der Heliumatome untereinander betrachten.

In der komprimierten Phase hat jedes Heliumatom sechs weitere Heliumatome als nächste Nachbarn. Die Wechselwirkung der Heliumatome untereinander scheint gering zu sein bzw. der Grundzustand für kleine Atomsysteme liegt sehr hoch [110]. Dies sieht man auch bei der Bestimmung der Bindungsenergie des flüssigen ⁴He aus der Verdampfungswärme bzw. aus dem Dampfdruck. Sie sind mit ca. 9K bis 10K relativ klein, obwohl für ein Atom aus einer glatten Oberfläche neun Atome für die Wechselwirkung zu Verfügung stehen. Somit steigt die attraktive Wechselwirkungsenergie durch den kleineren mittleren Abstand zwischen den Heliumatomen durch die Kompression nicht stark an. Die Heliumatome spüren hauptsächlich den Anteil des repulsiven Potentials. Die komprimierte Phase ist pro Atom schwächer gebunden als das 2D-Gas.

Setzt man den gemessenen Phasenübergang bei einer Bedeckung von ca. 0.75ML voraus, so findet man eine vergleichbare Position des Übergangs (Temperatur und Flächendichte) zwischen fester und 2D-Gas-Phase für ⁴He und ³He auch im Phasendiagramm des Heliums auf Graphit wieder. Die Übergänge sind bei ähnlichen Temperaturen (vgl. Kap.2.4.3 Seite 57).

Bei Helium auf Graphit nimmt die „REGISTERED“ Phase noch einen Teil des Phasendiagramms (Abb.5.1) ein. Mit der Thermodesorption wäre diese Phase auf Graphit nicht

⁶Grafoil siehe [105, Kap.5.1.3]

zugänglich, da sie sich unterhalb von 3K befindet. Schon bei dem schwächer gebundenen Helium auf Pt(111) ist die Thermodesorption unterhalb von 3K nicht mehr meßbar (bei der Thermodesorption bewegt man sich von oben links nach unten rechts durch das Phasendiagramm). Auf Grund der geringen Korrugation der Pt(111)-Oberfläche ist es daher nicht zu erwarten, daß man diese „REGISTERED“ Phase des Heliums mittels TPD-Messungen auf Pt(111) nachweisen kann. Die gemessenen Spektren gaben auch keinen Hinweis darauf, daß weitere Phasenübergänge vorhanden wären.

Eine weitere Konsequenz dieses Modells ist eine höhere Flächendichte der Monolage gegenüber der Abschätzung mit Hilfe der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur. Für die Dichte einer Monolage dieses Modells erhält man ca. $6.4 \cdot 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$. Für Graphit sind die Dichten mit $11.5 \cdot 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$ (^4He) bzw. $10.7 \cdot 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$ (^3He) für die Monolage angegeben (s. Phasendiagramm oder [111]). Dies entspricht einem Abstand des nächsten Nachbarn von 3.17Å (^4He). Das Minimum des He-He-Potentials liegt bei ca. 3Å [93, 94]. Damit würden sich die Heliumatome fast bis zum Minimum komprimieren lassen, bevor Atome die zweite Lage besetzen, was auch durchaus plausibel ist, wenn die zweite Lage schwach gebunden ist. Welche Flächendichte bei der hier definierten Monolage erreicht wird, läßt sich nicht genau sagen. In dem Phasendiagramm des Heliums auf Grafoil ist die Dichte, die man aus dem ersten Modell erhält ($6.4 \cdot 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$) noch im Bereich des 2D-Gases.

Um eine weitere Abschätzung für die Bedeckung bei 2.3K und beim Phasenübergang zu erhalten, die diesem Modell entspricht, kann man versuchen die Position des Desorptionspeaks der **zweiten Lage** abzuschätzen. Mit der Desorptionsrate des Kompressionsbereichs kann dann auf die Bedeckung geschlossen werden.

Zur Abschätzung werden die Bindungsenergien des ^4He auf Pt(111) mit den Bindungsenergien von ^4He auf Graphit und Neon auf Pt(111) verglichen. Dazu werden die Bindungsenergien in verschiedene Anteile aufgespalten.

$$\begin{aligned} E_{b,1.Lage} &= E_{Ad-Sub,1.Lage} + n E_{nN} \\ E_{b,2.Lage} &= E_{Ad-Sub,2.Lage} + m E_{nN} \\ E_{b,\infty} &= m E_{nN} \end{aligned}$$

$E_{b,x}$: Bindungsenergie der 1., 2. und Multilage ($\Theta \gtrsim 5$)

$E_{Ad-Sub,x}$: Bindungsenergie zum Substrat in der 1. und 2. Lage

F : Teilchenfluß auf die Probe

E_{nN} : Wechselwirkung des Adsorbats zum nächsten Nachbarn

n, m : Zahl der nächsten Helium-Nachbarn

Wechselwirkungen ab dem übernächsten Nachbarn wurden dabei vernachlässigt (mit Ausnahme des Substrats). Für die Zahl der nächsten Nachbarn kann man in der ersten Lage $n \approx 4$ (Desorption vom Rand einer Neoninsel) setzen; in der zweiten Lage ist $m \approx 4 + 3$. Diese Zahlen gelten für Inselwachstum. Da das Ergebnis aber nicht sensitiv auf n und m ist, kann man sie auch für Helium annehmen. Das obige Gleichungssystem kann man für ^4He auf Pt(111) lösen, wenn man annimmt, daß die Abschwächung der Bindung zum Substrat

ähnlich zu der der beiden anderen Systeme ist. Es gilt dann für die Bindungsenergie zwischen Platin und Helium in der zweiten Lage:

$$E_{He-Pt,2.Lage} = \frac{E_{Ad-Sub,2.Lage}}{E_{Ad-Sub,1.Lage}} E_{He-Pt,1.Lage}$$

Zur Berechnung werden folgende Bindungsenergien angenommen:

◇	1. Lage	2. Lage	Multilage
Helium auf Pt(111)	$E_b = 104\text{K}$ $\log k_0 = 10.9$	–	$E_b = 9.5\text{K}$ $\log k_0 = 9.9$
Helium auf Graphit	$E_b = 143\text{K}$ $\log k_0 = 11.1$	$E_b = 34\text{K}$ $\log k_0 = 10.5$	$E_b = 9.5\text{K}$ $\log k_0 = 9.9$
Neon auf Pt(111)	$E_b = 383\text{K}$ $\log k_0 = 11.5$	$E_b = 258\text{K}$ $\log k_0 = 11.3$	$E_b = 224\text{K}$ $\log k_0 = 11.2$

Die Bindungsenergien des Neons [1] sind aus den Desorptionsspeaks einer TPD-Messung unter Annahme eines theoretischen Vorfaktors von $k_0 = \frac{kT}{h}$ bestimmt worden. Die Bindungsenergie des Heliums auf Graphit in der zweiten Lage wurde [106, 112] entnommen (ca. 32K bis 34K). Die Bindungsenergie der Multilage kann man aus der Verdampfungswärme bzw. aus dem Dampfdruck des flüssigen ^4He bestimmen. Es ergeben sich ca. 9K bis 10K Bindungsenergie für ein Heliumatom zur Oberfläche der Flüssigkeit. Mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung wird für die Multilage eine Desorptionstemperatur von ca. 0.4K ermittelt.

Die ermittelte Bindungsenergie der zweiten Lage ^4He auf Pt(111) beträgt 27K (aus ^4He auf Graphit) bzw. 23K (aus Neon auf Pt(111)). Dabei entsprechen 27K Bindungsenergie einer Desorptionstemperatur von ca. 1.2K.

Den TPD-Spektren von ^4He kann man entnehmen, daß aus dem Kompressionsbereich in etwa 0.2ML pro K desorbieren. Da die Starttemperatur 2.3K beträgt, würden noch $\approx 0.2\text{ML}$ bis zur zweiten Monolage fehlen, d.h. die hier definierte volle Monolage entspräche nur einer Bedeckung von 80% der maximalen Bedeckung der ersten Lage (für ^4He). Dies entspräche in etwa einer Flächendichte von $9.2 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$ (^4He), wenn man für die volle Monolage die gleiche Dichte wie auf Graphit ansetzt. Der Phasenübergang fände danach bei ca. 60% (= $0.8 * 0.75$) statt ($7.2 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$). Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur besitzt dagegen nur eine Flächendichte von $5.01 * 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$.

Die maximale Flächendichte auf Platin wird etwas kleiner sein als auf Graphit, und somit ist die Flächendichte der (in dieser Arbeit) definierten Monolage nur eine obere Grenze. Dies folgt aus der Tatsache, daß bei Platin die Energiedifferenz zwischen der ersten und zweiten Lage geringer ist als bei Graphit. Gilt für die Summe der Energien

$$\begin{aligned} E_1 + E_{kom} &> E_2 \\ \text{bzw.} \quad E_{kom} &> E_2 - E_1 > 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

E_1, E_2 : Bindungsenergie der 1., 2.Lage (< 0)

E_{kom} : Energieaufwand zur Kompression der 1.Lage beim Hinzufügen eines Teilchens (> 0)

so ist es energetisch günstiger, Teilchen in der zweiten Lage zu adsorbieren statt in der ersten Lage, wobei die erste Lage weiter komprimiert werden müßte. Für die schwächere Bindung des Helium auf Pt(111) ist $|E_2 - E_1|$ kleiner als für Helium auf Graphit. Infolgedessen ist die obige Bedingung auf Platin für kleinere Kompressionsenergien erfüllt. Wenn man annimmt, daß der Energieaufwand der (lateralen) Kompression nicht von dem Substrat sondern nur von der Dichte abhängt, so hat Helium auf Pt(111) eine kleinere maximale Flächendichte (E_{kom} nimmt mit der Dichte zu).

Der direkte Vergleich der gemessenen Temperatur des Phasenübergangs mit dem Phasenübergang auf Graphit ergab eine Bedeckung von $\approx 0.8\text{ML}$ (bezogen auf die Monolage auf Graphit) beim Phasenübergang (s. Kap. 2.4.3). Auf Platin würde danach der Phasenübergang zur komprimierten Lage schon bei einer kleineren Bedeckung stattfinden als auf Graphit. Dies könnte aber auch in einer fehlerhaften Eichung der Temperatur begründet sein. Wäre die Temperatur niedriger als angenommen, würde das Phasendiagramm in Abb. 5.1 eine kleinere Dichte liefern und der Abstand zwischen der maximal meßbaren Bedeckung und der zweiten Lage wäre kleiner. Der Unterschied in den Dichten wäre geringer.

Ein Argument, welches stark für eine Beschreibung von Helium auf Pt(111) in Analogie zu Graphit spricht, ist das Verhalten von schwereren Edelgasen auf Graphit. Antoniou [113] hat die Adsorption von Neon auf Graphit untersucht. Es hat sich gezeigt, daß in dem Temperatur- und Bedeckungsbereich, welcher der Projektion von Helium/Graphit auf Neon/Graphit entspricht, nur lokalisierte Phasen auftreten. Es gibt keine 2D-Gas-Phase in der ersten Monolage bei Temperaturen, die einer TPD-Messung des Neons entsprechen. Dies legt den Schluß nahe, daß ein Vergleich der Systeme Argon und Xenon auf Pt(111) mit Helium auf Pt(111) nicht sinnvoll ist. Die Phasen sind, wenn man den Verhältnissen auf Graphit folgt, nicht vergleichbar.

Das obige Modell ist also mit den Eigenschaften der TPD-Spektren kompatibel. Es fügt sich, im Gegensatz zum ersten Modell, gut in die vorhandenen Daten ein; zumal man davon ausgehen muß, daß das Helium stark delokalisiert ist. Der Zustand, daß das Helium überwiegend an den energetisch günstigen Plätzen lokalisiert ist, wie man im ersten Modell annimmt, ist auch beim Helium auf Graphit realisiert. Es ist die als „REGISTERED“ bezeichnete Phase. Hier stimmt die Flächendichte des Heliums mit der der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur ungefähr überein. Für die Atome ist von Vorteil sich entsprechend zuordnen. Dies ist in der Wärmekapazität als Phasenübergang zu beobachten. Weicht die Bedeckung zu stark von dieser Flächendichte ab, so liegt das Helium als 2D-Gas vor. Es ist unabhängig von dem Gitter der Graphitoberfläche.

Diese Interpretation für die Pt(111)-Oberfläche zu übernehmen, legen auch die obigen Abschätzungen für die Bedeckung beim Phasenübergang nahe. Sie fügen sich besser in das Modell des 2D-Gases ein als in das der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur. Es wäre plausibel, daß die maximale Flächendichte auf Graphit ähnlich der auf Pt(111) ist. Damit paßt der Vergleich des Heliums auf Pt(111) mit Helium auf Graphit besser als mit den übrigen Edelgasen auf Pt(111). Der Grund, daß die „REGISTERED“ Phase in den Messungen nicht beobachtbar ist, ist deren Instabilität bei den hier erreichten Bedingungen.

Mehr Aufschluß darüber würde man durch eine genauere Vermessung des Zwischenpeaks erlangen. Seine Eigenschaften wären mit theoretischen Rechnungen zu vergleichen. Eine Vermessung der Phasengrenze zwischen der komprimierten und der 2D-Gas-Phase ist mit TPD nicht möglich, da man durch die konstante Desorptionsrate bei der thermischen Ausdehnung

der Schicht (0.2ML/K bei ^4He) immer die gleiche Stelle des Phasenübergangs trifft. Heizratenvariationen verändern nur den kleinen Bereich der Thermodesorption des Zwischenpeaks. Eine weitere Möglichkeit wäre das Auffinden der „REGISTERED“ Phase im zweiten Modell. Ein Zugang über die Thermodesorption ist aber vermutlich nicht möglich, weil die Phase bei zu tiefen Temperaturen liegt. Es findet keine Thermodesorption von Helium auf Pt(111) unterhalb von $\approx 3\text{K}$ statt. Möglich wäre eine Ratenänderung in der Photodesorption beim Phasenübergang. Dies wurde aber nie beobachtet. Liegt die „REGISTERED“ Phase noch unterhalb von 2.3K , ist sie mit dieser Apparatur nicht meßbar.

5.2 Photodesorption

Die theoretische Formulierung der Photodesorption von Kreuzer (s. Kap. 3.6 auf Seite 86) kann die Desorptionsrate von Helium auf Pt(111) sehr gut beschreiben. Desorbiert man das Helium mit einem schwarzen Strahler als Photonenquelle, so erhält man näherungsweise einen linearen Zusammenhang zwischen der Desorptionsrate und der Temperatur des Strahlers (s. Kap.25). Dies liefert auch die Theorie.

Ebenso kann sie die unterschiedlichen Raten für ^3He und ^4He erklären. Für das Matrixelement in Gl. 3.42 auf Seite 87 gilt

$$M_{q0} \propto \frac{1}{m}$$

Somit ist das Verhältnis der Raten der beiden Isotope näherungsweise⁷ gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{R_{Photo}(^3\text{He})}{R_{Photo}(^4\text{He})} &\approx \left(\frac{m(^4\text{He})}{m(^3\text{He})} \right)^2 \\ &\approx 1.8 \end{aligned}$$

Extrahiert man die Desorptionskonstanten der Photodesorption aus den Bedeckungsreihen, so erhält man für eine Kappentemperatur von 290K einen Faktor 1.4 ± 0.16 bzw. für 90K den Faktor 1.8 ± 0.26 .

Eine Eigenschaft dieser Beschreibung der Photodesorption ist, daß die Wechselwirkung der Metallelektronen mit dem Heliumatom zur Desorption benötigt wird. An diesen, aus der Wechselwirkung entstehenden, Dipol kann das elektromagnetische Feld der infraroten Strahlung gut ankoppeln und das Heliumatom zur Desorption anregen. Infolgedessen müßte ein Atom, welches weiter von der Metalloberfläche entfernt ist, bei gleicher Strahlung weniger stark desorbieren. Den größeren Abstand kann man bei H_2 und D_2 durch Bedeckungen $\Theta \geq 2\text{ML}$ erreichen. Hier wurde tatsächlich auch eine deutliche Reduzierung der Photodesorptionsrate beobachtet (es wurden keine quantitativen Untersuchungen vorgenommen).

Beim Helium besteht die Möglichkeit zu Multilagennicht, aber man kann den Abstand zur Oberfläche erhöhen, indem man die Platinoberfläche mit anderen Edelgasen vorbedeckt. Da-

⁷Wertet man die Gl. 3.42 auf Seite 87 vollständig aus, so erhält man folgende Massenabhängigkeit der Photodesorptionsrate [79]

$$R_{Photo} \propto m^{-\frac{3}{2}}$$

Das Verhältnis der Raten, $R_{Photo}(^3\text{He})/R_{Photo}(^4\text{He})$, beträgt damit ≈ 1.5 .

mit variiert man aber auch die Verteilung der Oberflächenelektronen. Solche TPD-Spektren (s. Abb.4.39 und 4.40 auf Seite 151) weisen eine deutliche Photodesorption auf. Leider wurden zu dem Zeitpunkt, als die Spektren aufgenommen wurden, nicht explizit die Eigenschaften der Photodesorption untersucht. Die naheliegendste Möglichkeit eines Fehlers wäre eine löchrige Argonschicht. Diese löchrige Schicht könnte durch Stöße des adsorbierenden Heliums entstehen. Dies wäre analog zur Neonschicht, nur daß die Energie des Heliums nicht zur Desorption des Argons ausreicht. Diese löchrige Schicht würde man bei einem anschließenden Argon-TPD nicht sehen, da eine Argonschicht die Eigenschaft hat, vor der Desorption durch die erhöhte Proben temperatur wieder auszuheilen. Auf der freien Pt(111)-Oberfläche könnte das Helium durch die Strahlung desorbieren. Die hohe Beweglichkeit der Heliumatome würde dafür sorgen, daß die freien Plätze auf dem Platin immer wieder aufgefüllt würden.

Dagegen spricht aber die Desorptionsrate, die auf Argon einen ähnlichen Wert erreicht wie auf der Platinoberfläche. Dies ist eindeutig ein Widerspruch, da die Zahl der Plätze auf dem Platin bei einer mit Argon vorbedeckten Oberfläche deutlich reduziert sein muß. Ein großer Anteil an freien Plätzen auf Platin für das Helium ist unwahrscheinlich, da man nicht mehrere Desorptionspeaks des Heliums (Helium auf 1.ML und 2.ML Argon) wie beim Neon sieht, wenn man 1ML Argon präpariert hat. Um die Theorie der löchrigen Argonschicht beizubehalten, muß man eine stark erhöhte Photodesorptionsrate für die Heliumatome auf dem Platin zwischen den Argonatomen annehmen.

Eine denkbare Möglichkeit wäre noch eine Anregung des Argons durch die thermische Strahlung. Sie reicht zwar nicht aus um Argon zu desorbieren, aber das Argon kann die Energie durch einen Stoß an das Heliumatom weitergeben. Das schwach gebundene Heliumatom würde dann desorbieren.

Neben der obigen *direkten* Photodesorption ist auch ein *indirekter* Mechanismus der Photodesorption vorstellbar (siehe z.B. [114]). Dieser Mechanismus könnte eine Photodesorption aus der zweiten Lage erklären. Vermutlich sind aber die Raten, die man durch ihn erhält zu klein. Für H_2 und D_2 auf Cu(510) [12] wurde die Rate für die indirekte Photodesorption von Hassel et al. abgeschätzt. Sie liegt danach um mehrere Größenordnungen unter der Rate der direkten Photodesorption. Ob diese Abschätzung auf Helium auf Pt(111), welches deutlich schwächer gebunden ist als H_2 und D_2 auf Cu(510)⁸, richtig ist, ist nicht bekannt.

Trotzdem soll der Mechanismus der indirekten Photodesorption kurz beschrieben werden: Elektronen der Metalloberfläche werden durch die Infrarotstrahlung angeregt und geben diese Energie unter Aussendung eines Phonons wieder ab. Die Desorption erfolgt dann über die Absorption dieses Phonons durch das Heliumatom, wenn die Energie dazu ausreicht. Diese Phononen können auch ein Heliumatom desorbieren, welches durch Multilagenn von Argon vom Substrat Platin getrennt ist. Dazu dürfen sie aber nicht vorher zerfallen, da dann die Energie zu klein wäre. Die Debye-Temperaturen liegen in einem Bereich, wo durchaus eine Desorption durch ein einzelnes Phonon möglich ist. Für Platin liegt die Debye-Temperatur bei $\Theta_D = 225K$ für den Argon-Festkörper bei $\Theta_D = 80$ bis $93K$ [57]. Die Bindungsenergie des Heliums auf Argon liegt zwischen $94K$ (1ML Argon) und $83K$ (3ML Argon).

⁸Die Terrassen haben eine Oberfläche, die der des Cu(100) entspricht.

5.3 Haftfaktor

In dem Kapitel 4.1.3 wurden die Auswertungen zum Haftfaktor vorgestellt. Dabei wurde besonders der Verlauf des Haftfaktors mit der Bedeckung deutlich. Zuerst ist der Anfangshaftfaktor klein (ca. 0.02 für ein 90K kaltes Gas). Der Haftfaktor steigt dann auf einen Wert von ca. 0.4 an. Für Bedeckungen Θ gegen 1 sinkt der effektive Haftfaktor wieder auf null, weil die maximale Bedeckung erreicht ist. Unterschiede im Haftfaktor zwischen ^3He und ^4He lassen sich mit den unterschiedlichen Massen erklären. Dabei ist aber eine detaillierte Aussage wegen des großen Meßfehlers nicht möglich.

Ein Vergleich des Anfangshaftfaktors von Helium mit dem von Neon zeigt, daß er deutlich kleiner ist als bei Neon auf Pt(111), aber vergleichbar mit dem des Neons auf Ru(001). Die Werte für Neon wurden [1, 21] entnommen.

◆	Gastemperatur	
	90K	300K
^4He Pt(111)	0.03	0.002
Neon Pt(111)	0.21	0.07
Neon Ru(001)	0.028	0.004

Betrachtet man die Bedeckungsserien für die kalte Kappe (z.B. Abb. 4.4 auf Seite 93), so fällt ein Shiften des Peakmaximums zu höheren Temperaturen für kleine Bedeckungen auf. Dieser Shift läßt sich sehr gut mit der Abhängigkeit des Vorfaktors vom Haftfaktor erklären (s. Kap. 3.3 auf Seite 75):

$$k_m \propto s$$

Simuliert man die TPD-Bedeckungsserien mit dem gewonnenen Haftfaktor, so kann man mit einem Wertepaar, der Bindungsenergie und des Proportionalitätsfaktors zwischen k_m und s , den Verlauf der Serien gut reproduzieren. Eine Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Bedeckung ist dabei nicht berücksichtigt. Der Einfluß einer Wechselwirkung zwischen den Heliumatomen ist aber gering. Zum einen läßt sich dies aus der fehlenden Inselbildung (s.o.) ableiten. Zum anderen ist die relativ gute Übereinstimmung des berechneten Haftfaktors mit dem gemessenen ein Indiz hierfür. Die Berechnung wurde ja gerade unter der Annahme ausgeführt, daß die Bindungsenergie konstant ist (s. Kap.4.1.2.3 und 4.1.3.3).

Man sollte aber beachten, daß der Haftfaktor von der Gastemperatur abhängig ist. Er steigt mit abnehmender Temperatur an [1, 21]. Dies bedeutet, daß der Haftfaktor für die Temperaturen der Thermodesorption ($\approx 4\text{K}$) verschieden von dem hier gemessenen Haftfaktor ist und weniger mit der Bedeckung variiert ($s \leq 1$). Somit kann es sein, daß die Variation der Haftfaktors mit der Bedeckung nicht ausreicht, um den Shift des Desorptionspeaks mit der Startbedeckung vollständig zu erklären.

5.4 Stoßdesorption von Neon

In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, daß adsorbiertes Neon durch Stöße mit Helium desorbiert werden kann. Die Desorptionsrate ist entscheidend abhängig davon, wie dick die Neonschicht ist. So geht die Rate stark zurück, wenn die Schichtdicke über 2ML liegt. Blahusch und Spiel [115] haben Vergleichbares beobachtet. Es wurde die Neondesorption durch Stöße mit Heliumatomen aus einer 300K warmen effusiven Quelle untersucht. Als Probe wurde eine Si(100)-Oberfläche benützt. Auch hier ist ein deutlicher Unterschied in der Desorptionsrate zwischen dünnen und dicken Neonschichten auszumachen. Die Grenze zwischen den verschiedenen Desorptionsraten wurde erst bei 3.5ML beobachtet. Die Bedeckung wurde dort über den Druck der Quelle, die Dosierzeit und den Haftfaktor bestimmt.

Weiterhin wurde von Blahusch und Spiel beobachtet, daß für dünnere Schichten ($\Theta < 3.5\text{ML}$) die Bedeckung durch Stoßdesorption exponentiell mit der Zeit abnimmt ($\frac{d\Theta}{dt} \propto \Theta$). Das Verhalten von dicken Schichten ist komplizierter. In Kapitel 4.2 wurde beschrieben, daß durch die Adsorption von Helium auf einer mit Neon vorbedeckten Platinoberfläche die Ordnung der Neonschicht zerstört wird. Sie wird zu mehrlagigen, unregelmäßigen Inseln zusammengeschieben. Dies kann man dem Helium-TPD-Spektrum von einer solchen Oberfläche entnehmen (vgl. Abb 4.39 auf Seite 150). Zusammen mit der Bedeckung ändert sich auch die Form der Inseln, vor allem in der Richtung senkrecht zu Oberfläche, und damit die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stoß mit einem Heliumatom zur Desorption führt. Die Abweichung von der exponentiellen Abhängigkeit der Desorptionsrate bei größeren Bedeckungen ($\Theta > 3.5\text{ML}$ nach der Bedeckungseichung von Blahusch und Spiel) kann damit erklärt werden.

5.5 Quanteneffekte?

Abschließend kann man die Frage stellen, ob nun Quanteneffekte des Heliums sichtbar sind. Diese sollten auf Grund der geringen Masse des Helium auftreten.

Der kleine Anfangshaftfaktor des Heliums ist auf solche Effekte zurückzuführen. Ebenso wie beim Neon ist die reduzierte Möglichkeit Energie an den Pt-Kristall abzugeben durch den Debye-Waller-Faktor zu erklären. Dieser ist quantenmechanischer Natur.

Die unterschiedlichen Massen der beiden Heliumisotope bewirken auch die Unterschiede in der Bindungsenergie und in der Photodesorptionsrate (Isotopeneffekt). Auch das Auftreten einer 2D-Gas-Phase hat quantenmechanische Gründe. In ihr drückt sich die große Grundzustandsenergie und die breite Wellenfunktion aus.

Eine weiteren Einfluß der Quantenmechanik sieht man im Kompressionsbereich von ^3He und ^4He . Durch die thermische Ausdehnung desorbiert ^4He mit einer Rate von 0.2ML/K. Bei ^3He ist diese Rate um 25% größer, 0.25ML/K. Dieser Unterschied ist auf die größere Grundzustandsenergie (und die höher liegenden Niveaus) des leichteren ^3He zurückzuführen. Das Heliumatom befindet sich in einem "Potentialkasten", welcher aus den benachbarten Atomen gebildet wird. Der Energieunterschied des im Kasten eingesperrten ^3He -Atoms in der ersten Lage zu dem freien ^3He in der zweiten Lage ist geringer als beim ^4He . Die ^3He -Lage kann sich somit leichter durch Desorption von Atomen thermisch ausdehnen.

In der Abbildung 4.11 auf Seite 101 sind Spektren gezeigt, bei welchen ^3He und ^4He gleichzeitig adsorbiert wurden. An ihnen ist auffällig, daß sich die Photodesorptionsraten und die Bindungsenergien (Thermodesorptionspeaks) aneinander angleichen. Besonders die Pho-

todesorption sollte ein Einzelereignis sein, d.h. da man die unterschiedlichen Photodesorptionsraten allein durch den Massenunterschied erklären kann, sollte sie unabhängig davon sein, ob das Nachbaratom ein ^3He - oder ^4He -Atom ist. Dies ist aber nicht der Fall. Die Wellenfunktionen der Atome scheinen miteinander zu wechselwirken. Allerdings wurde diese Mischbedeckung nicht systematisch untersucht.

Die direkte Photodesorption ist ebenfalls ein Quanteneffekt. Ein einzelnes Photon wird von dem System Pt(111)-Heliumatom mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit absorbiert und liefert die Energie zur Desorption des Heliumatoms. Nicht alle Photonen werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit absorbiert. Nur ein schmaler Bereich aus dem Spektrum des schwarzen Strahlers trägt zur Photodesorption bei. Dies äußert sich in den Messungen durch einen annähernd linearen Anstieg der Rate mit der Temperatur des schwarzen Strahlers. Eine weitere Konsequenz daraus ist, daß die Verteilung der kinetischen Energie der desorbierten Heliumatome schmaler sein muß als die des schwarzen Strahlers. Mit dieser Meßapparatur ist es nicht möglich, diese Aussage nachzuprüfen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau einer Apparatur zur Adsorption und Desorption des am schwächsten gebundenen Physisorbats Helium gezeigt. Außerdem wurden TPD-Messungen mit diesem Adsorbat durchgeführt.

Die Apparatur ermöglicht TPD-Messungen an einem Einkristall, Pt(111), unter definierten Bedingungen. Dazu ist die Probe mittels eines selbst gebauten Kryostaten sowohl auf minimal 2.3K kühlbar, als auch auf 1050K heizbar zum Reinigen und Tempern der Probe. Ein Reinigungszyklus, wobei die Probe von 2.3K auf 1050K geheizt wird und wieder auf 2.3K gekühlt wird, dauert nur ca. 12min. Diese Zeit ist kurz genug, daß die Probe durch die Restgase in der Kammer (ca. 10^{-10} mbar im Meßbetrieb, wobei ein großer Teil Helium ist) nicht wieder verschmutzt wird. Der Durchschnittsverbrauch des Kryostaten liegt bei 5l/h flüssigem Helium. Ohne zusätzliche thermische Belastung durch die Elektronenstoßheizung liegt der Verbrauch bei 2l/h. Dieser geringe Verbrauch, vor allen Dingen im Durchschnittsverbrauch, wird durch eine Konstruktion erreicht, die die Vorteile eines Badkryostaten, Temperaturstabilität, und eines Durchflußkryostaten, geringer Verlust an flüssigem Helium beim Reinigen, in sich vereint.

Der Kryostat ist dreistufig aufgebaut. In jeder Stufe wird der Druck mittels Drosseln, die die Stufen miteinander verbinden, weiter abgesenkt. Dies dient der Reduzierung des Gasanfalls im Kühkopf. In den beiden letzten Stufen befinden sich kleine Reservoirs, die den Heliumfluß und damit die Temperatur stabilisieren. Die kleinen Volumina verhindern einen großen IHe-Verlust beim Erwärmen des Kryostats. Zudem ist die zweite Stufe von dem Kühkopf thermisch isoliert, so daß man den Kopf beim Reinigen separat erwärmen kann.

Um beim Reinigen nicht den gesamten Kopf erwärmen zu müssen, kann die Probe, die zum Kühlen an den Kühkopf gepreßt wird, vom Kryostaten thermisch abgekoppelt werden. Dies kann von außerhalb der Kammer mittels einer Druckflasche Helium und einem Membranbalg gesteuert werden.

Ebenso wie der Kryostat wurde die Temperaturmessung selbst entworfen. Sie mißt mit einem Chromel-Cu/Fe(0.15at%)-Thermoelement, welches auch bei tiefen Temperaturen noch eine ausreichende Steigung hat, die Proben temperatur. Der Referenzpunkt liegt direkt am Kühkopf, um parasitäre Thermospannungen klein zu halten. Die Temperatur des Referenzpunktes wird mit einer Diode bestimmt.

Die Probenheizung besteht aus einer, sich auf der Probenrückseite plazierten, Elektronenstoßheizung. Die Temperatur wird durch einen am Institut entwickelten Heizrechner ge-

regelt, wodurch ein linearer Temperaturanstieg während der TPD-Messung gewährleistet ist. Die Probe kann damit im Bereich von 2.3K - 15K (bzw. 5K - 1050K) linear mit der Zeit mit variablen Heizraten erwärmt werden. Der erste Temperaturbereich gilt für eine an den Kryostaten angepreßte Probe, der zweite für eine abgekoppelte Probe.

Die gemessenen TPD-Spektren von Helium auf Pt(111) ($\Theta \approx 1\text{ML}$) zeigen einen Hauptpeak und einen Kompressionsbereich, welcher schwächer gebundenem Helium entspricht. Die Bindungsenergie der Phase, die dem Hauptpeak entspricht, liegt bei 102K ($\log(k_m) = 10.9$) für ^3He bzw. 115K ($\log(k_m) = 12.1$) für ^4He . Die Fehler hier sind allerdings relativ groß. Für kleine Bedeckungen verschieben sich die Peakmaxima der Hauptpeaks zu höheren Temperaturen, was mit der Abhängigkeit des Vorfaktors vom Haftfaktor ($k_m \propto s$) erklärt werden kann. Letzterer ist stark von der Bedeckung abhängig.

Die komprimierte Phase findet man für Bedeckungen oberhalb von 0.7ML. Die Thermodesorption in diesem Bedeckungsbereich kann man in zwei Bereiche unterteilen. Für Bedeckungen nahe 1ML desorbiert das Helium durch die Wärmeausdehnung der komprimierten Schicht. Bei steigender Temperatur wird dann Thermodesorption, die mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben werden kann, dominant. Sie findet bei kleineren Temperaturen als die Thermodesorption in der nicht komprimierten Phase ($\Theta < 0.7\text{ML}$) statt. Dieses Verhalten ist in der kleineren Bindungsenergie der komprimierten Phase begründet. Die Bindungsenergie ist hier ca. 15% kleiner als die der Phase im Hauptpeak. In Analogie zu Helium auf Graphit ist es möglich, die nicht komprimierte Phase mit einem 2D-Gas zu identifizieren. Die komprimierte Phase wird als fest beschrieben.

Die TPD-Spektren weisen noch eine Besonderheit auf, die für die anderen Edelgase nicht beobachtet wird. Durch die Einstrahlung von infrarotem Licht, z.B. von einem schwarzen Strahler bei 300K, läßt das Helium desorbieren. Die Desorptionsrate ist näherungsweise linear von der Temperatur des schwarzen Strahlers abhängig. Dabei wurde sichergestellt, daß die Desorption nicht auf eine, von der Temperaturmessung nicht erfaßte, Temperaturerhöhung der Probe zurückzuführen ist. Von Kreuzer wurde ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen. Er beschreibt die Photodesorption als direkte Kopplung der elektromagnetischen Strahlung mit einem Dipol, der durch die Umverteilung der Elektronen in der Metalloberfläche bei der Adsorption des Heliumatoms entsteht. Dadurch kann das Atom direkt angeregt werden und desorbieren. Allerdings ist es eine Eigenschaft des Modells, daß die Photodesorptionsrate auf einer z.B. mit Argon vorbedeckten Oberfläche wesentlich kleiner sein müßte. Die Atome können nicht mehr so gut mit den Elektronen der Metalloberfläche wechselwirken. Diese Reduzierung der Rate wurde aber nicht beobachtet. Indirekte Mechanismen über die Erzeugung und Absorption eines Phonons oder über die Anregung eines Argonatoms wären im Prinzip denkbar.

In der Literatur wurde für H_2 und D_2 schon ebenfalls über eine Photodesorption mit infrarotem Licht berichtet. Für diese beiden Gase kommt nur die direkte Photodesorption in Frage. Rechnungen zur indirekten Photodesorption lieferten Raten, die um mehrere Größenordnungen zu klein sind. Auch eigene Beobachtungen zu der (direkten) Photodesorption aus Multilagen H_2 und D_2 stimmen damit überein. Die Photodesorptionsrate ist hier für Multilagen deutlich kleiner als die der Monolage.

Weitere Messungen mit dem Adsorbat Helium wären durchaus sinnvoll. So kann man zum

einen noch die Meßapparatur modifizieren. Durch Modifikation des Referenzpunktes könnte man die Temperaturdrift reduzieren. Außerdem ist es möglich den Chopper bei den bis jetzt erreichten Drehzahlen in Betrieb zu nehmen. Um mit seiner Hilfe den Haftfaktor genauer und in Abhängigkeit von der Gastemperatur zu bestimmen, muß allerdings die Probe durch weitere Strahlungsschilde während der Adsorption und Desorption vor der Infrarotstrahlung geschützt werden. Ansonsten sind die nötigen Korrekturen zu groß, als daß man noch nützliche Werte bekäme.

Auch eine genauere Untersuchung des Kompressionsbereichs (und des Bereichs des 2D-Gases) ist angebracht. Mit Hilfe dieser Ergebnisse (Bindungsenergie, thermische Ausdehnung) und der Theorie würden sich wahrscheinlich mehr Informationen über die Phasen des Heliums auf Pt(111) gewinnen lassen.

Ein weiterer Punkt, der der Klärung bedarf, ist der Mechanismus der Photodesorption. Die Messung von Helium auf Multilagen eines Edelgases würde weitere Aufschlüsse über den Mechanismus bringen, wie die Strahlung das Helium desorbiert. Zum einen kann man die direkte Photodesorption unter Einfluß der Metallelektronen ausschließen. Zum anderen kann man die "Härte" der Elektronenverteilung durch Variation des Edelgases beeinflussen. Helium auf Neonmultilagen ($\Theta > 2\text{ML}$) kann allerdings nicht gemessen werden, da die Proben temperatur zu hoch ist. Die ^4He -Desorption von dritten Lage Neon beginnt bereits bei der minimalen Proben temperatur von ca. 2.3K. Aus einer möglichen Veränderung der Photodesorptionsrate des Heliums auf verschiedenen Edelgasen können dann Rückschlüsse auf den Mechanismus gezogen werden.

Auch die Abhängigkeit der Photodesorptionsrate von der Frequenz der einfallenden Strahlung wäre interessant. Mit ihr könnte man auf der sauberen Platinoberfläche ebenfalls einen Einblick in den Mechanismus bekommen. Da das Matrixelement der direkten Photodesorption berechenbar ist, kann man auch die Rate in Abhängigkeit von der Frequenz erhalten. Allerdings benötigt man zu solchen Messungen noch eine Lichtquelle, deren Eigenschaften gut bekannt sind. Außerdem muß man störende Strahlung der warmen Umgebung möglichst eliminieren.

Anhang A

Konstruktion des Choppers

In diesem Kapitel soll auf die Konstruktion des Chopper eingegangen werden. Außerdem sollen die aufgetretenen Probleme angesprochen werden.

Der Chopper wurde als Rotor mit neun geschlitzten Scheiben ausgelegt. Sie sind in bestimmten Abständen auf dem Rotor angeordnet und teilweise gegeneinander verdreht. Ein Gasteilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit kann nur dann transmittieren, wenn Geschwindigkeit und Rotationsfrequenz im richtigen Verhältnis zueinander stehen. Anderenfalls trifft das Teilchen einen Steg und wird aus dem Gasstrahl heraus gestreut. Mit der Hilfe der Scheiben werden alle harmonischen Teilchen und alle subharmonischen Teilchen bis zur 32ten Ordnung heraus gefiltert. Dabei liegt die gewollte Transmission auf der 1ten Subharmonischen. Dies sind die Teilchen, die den ersten versetzten Schlitz auf der Scheibe im Abstand L treffen. Der Abstand zwischen der ersten und der letzten Scheibe beträgt $4L$. Zwei weitere Scheiben dienen dazu harmonische Teilchen zu eliminieren (eine Scheibe im Abstand $2L$ und die letzte Scheibe). Dies sind die Teilchen, die schneller sind als die gesuchte Energie, aber bei zwei Scheiben (bei null und $4L$) noch einen Schlitz treffen würden. Die restlichen fünf Scheiben filtern Subharmonische höherer Ordnung und Teilchen die gerade durchfliegen würden heraus.

Das genaue Prinzip des Choppers ist in der Diplomarbeit von Koschel [13] näher beschrieben.

A.1 Anforderungen

Der Chopper sollte auf einen Energiebereich von 40K bis 2000K für Helium ausgelegt werden. Dies entspricht Rotationsfrequenzen von ca. 23Hz bis 1200Hz. Dabei sind die Chopperscheiben mit 50 Schlitzten mit einem Öffnungsverhältnis von 0.4 versehen. Die gesamte Flugstrecke beträgt 20cm. Die Energieauflösung beträgt dann

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 0.3$$

Die Energiebreite der Maxwell-Verteilung beträgt:

$$\left(\frac{\Delta E}{E_0} \right)_{Maxwell} \approx 2$$

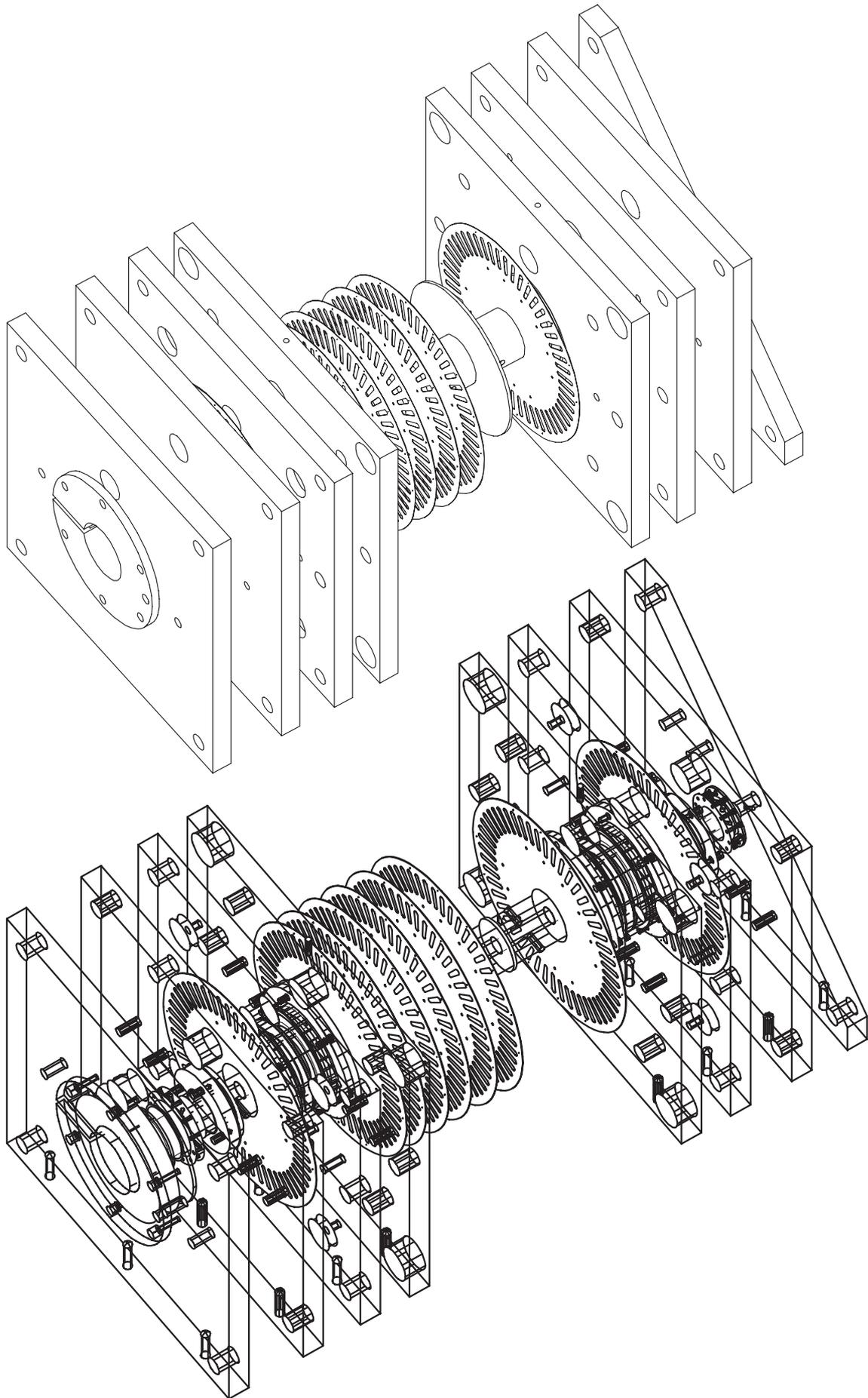


ABB. A.1: Darstellung des Choppers mit Scheiben

A.2 Lagerung

Bei der Auswahl der Lagerung muß man zwei Schwierigkeiten berücksichtigen. Die Lager des Rotors

- befinden sich im Vakuum ($5 * 10^{-6}$ mbar) und
- die Rotationsfrequenz ist mit max. 1200Hz sehr hoch.

Das Vakuum bedingt, daß eine Schmierung der Lager sehr schwierig wäre. Zudem besteht bei einer Schmierung mit Kohlenwasserstoffen die Gefahr die Meßkammer zu verunreinigen. Eine Trockenschmierung, z.B. mit Graphit, wäre vermutlich bei 1200Hz nicht effektiv genug. Kugellager, z.B. Keramikkugellager, oder ähnliches hätten nur eine sehr beschränkte Lebensdauer.

Anders sieht es aus, wenn man eine magnetische Lagerung des Rotors baut. Hier gibt es keine mechanische Abnutzung der Lager. Allerdings besagt das Theorem von Earnshaw [116] auf dieses Problem übertragen, daß eine stabile statische Lagerung im Magnetfeld in drei Dimensionen nicht möglich ist. Mindestens eine Dimension muß aktiv geregelt werden.

Das magnetische Lager, welches hier gebaut wurde, muß in Richtung Rotationsachse des Rotors aktiv geregelt werden. Die beiden anderen Raumrichtungen werden durch das Magnetlager stabilisiert. Dafür befinden sich je Lager auf dem Rotor zwei Magnete und zwei weitere Magnete links und rechts auf dem Stator pro Lager (vgl. Abb. A.3 auf Seite 185). Die Magnete sind ringförmig und in Richtung der Rotationsachse magnetisiert. Die Richtungen der Magnetfelder sind so angeordnet, daß Stator- und Rotormagneten einander anziehen. Dadurch ergibt sich eine radiale Kraft, wenn das Lager radial aus dem Minimum der Energie ausgelenkt wird. In axialer Richtung ist das Lager instabil. Zwar existiert durch die Anordnung der Magnete ein Punkt, in dem die Gesamtkraft auf den Rotor in axialer Richtung null ist, dies ist aber kein Minimum sondern ein Maximum in der Energie. Daher muß diese Lage immer aktiv geregelt werden, um Störungen auszugleichen.

Bei der Konstruktion der Lager bestand noch die Möglichkeit die Magneten mit Polschuhen zu versehen. Dies hat sich aber als nicht günstig erwiesen. Als Kriterium für die **Güte** des Lagers wurde das Verhältnis der Kräfte in radialer und axialer Richtung pro Auslenkung aus den Extrema benützt. Die Lager, bei denen sich zwischen den Magneten Polschuhe aus Weicheisen befanden, schnitten in dieser Beziehung schlechter ab. Bei gleicher Steifigkeit, radiale Kraft pro Auslenkung in radialer Richtung aus dem Minimum heraus, war die axiale Kraft pro Auslenkung in axialer Richtung größer als ohne Polschuhe. Dies hängt anschaulich damit zusammen, daß das Magnetfeld innerhalb des Magneten praktisch "festgepinnt" ist. Verschiebt man das Lager in radialer Richtung aus dem Minimum der Energie

$$E = \frac{1}{2} \int \vec{H} \vec{B} dV$$

so ist für die Energieänderung die neue Anordnung der Feldlinien im Volumen zwischen den Magneten verantwortlich. Die Feldlinien im Weicheisen können sich im Gegensatz zu den Feldlinien im Magneten verschieben, wenn die Polschuhe gegeneinander verschoben werden. Hier kann ein viel größeres Volumen zur optimalen Anordnung der Feldlinien, die energetisch günstiger ist, benützt werden. Die Energieänderung ist kleiner und damit auch die Rückstellkraft. Eine Auslenkung in axialer Richtung beeinflußt die Feldlinien im Weicheisen nur wenig, da sich an der Geometrie nur wenig ändert. Daher ist hier der Unterschied zwischen mit und

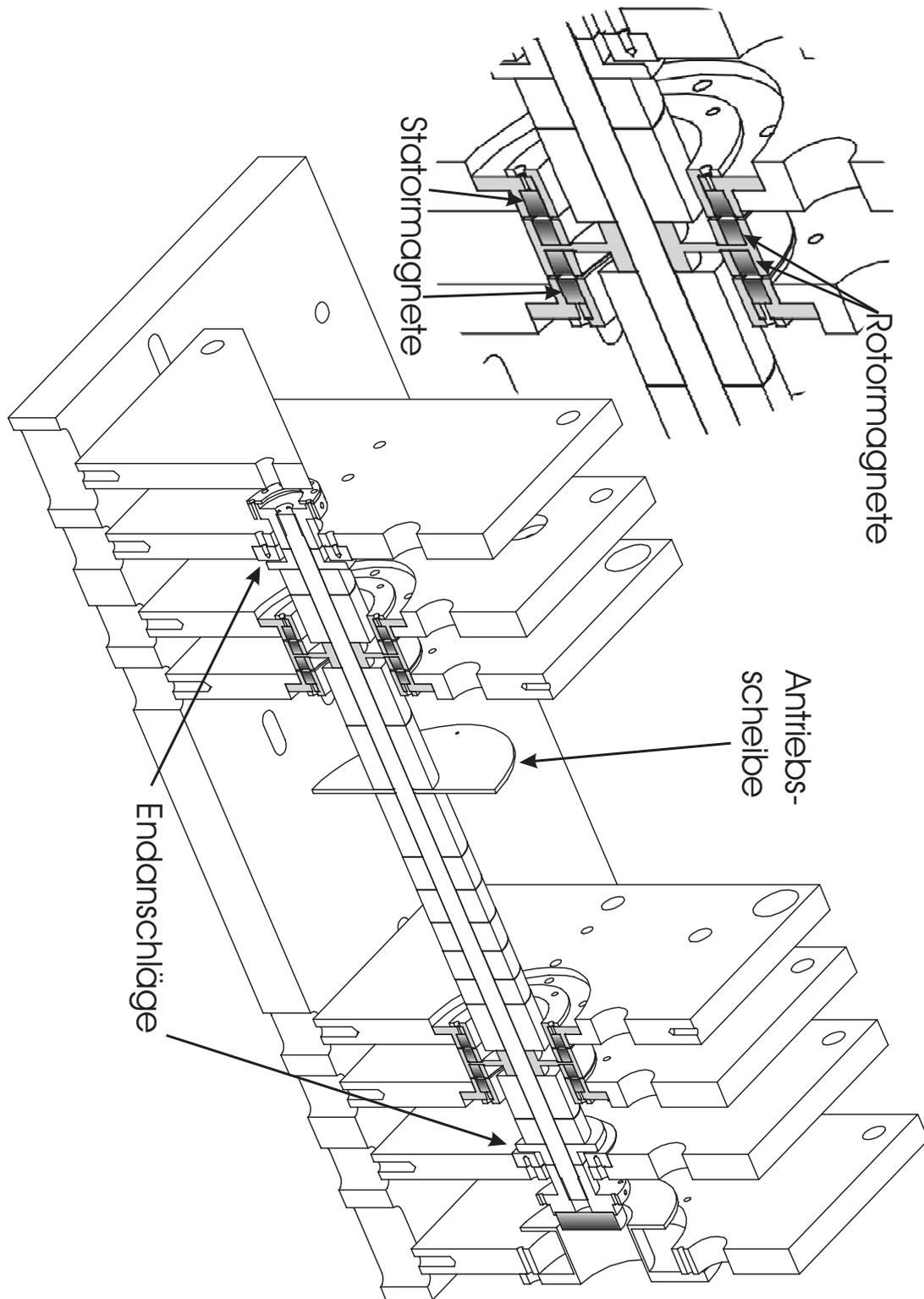


ABB. A.2: 3D-Schnitt längs des Choppers

Die Magnetlager und der Magnet für die axiale Kraft sind in grau angedeutet. Nicht eingezeichnet sind der Abstandssensor, die Wicklungen der Spule für die axiale Kraft, Chopperscheiben, Motor und die Vorrichtung um die einzelnen Platten in den richtigen Abständen zueinander zu justieren und zu fixieren (eine Gestänge und die differentiellen Gewinde).

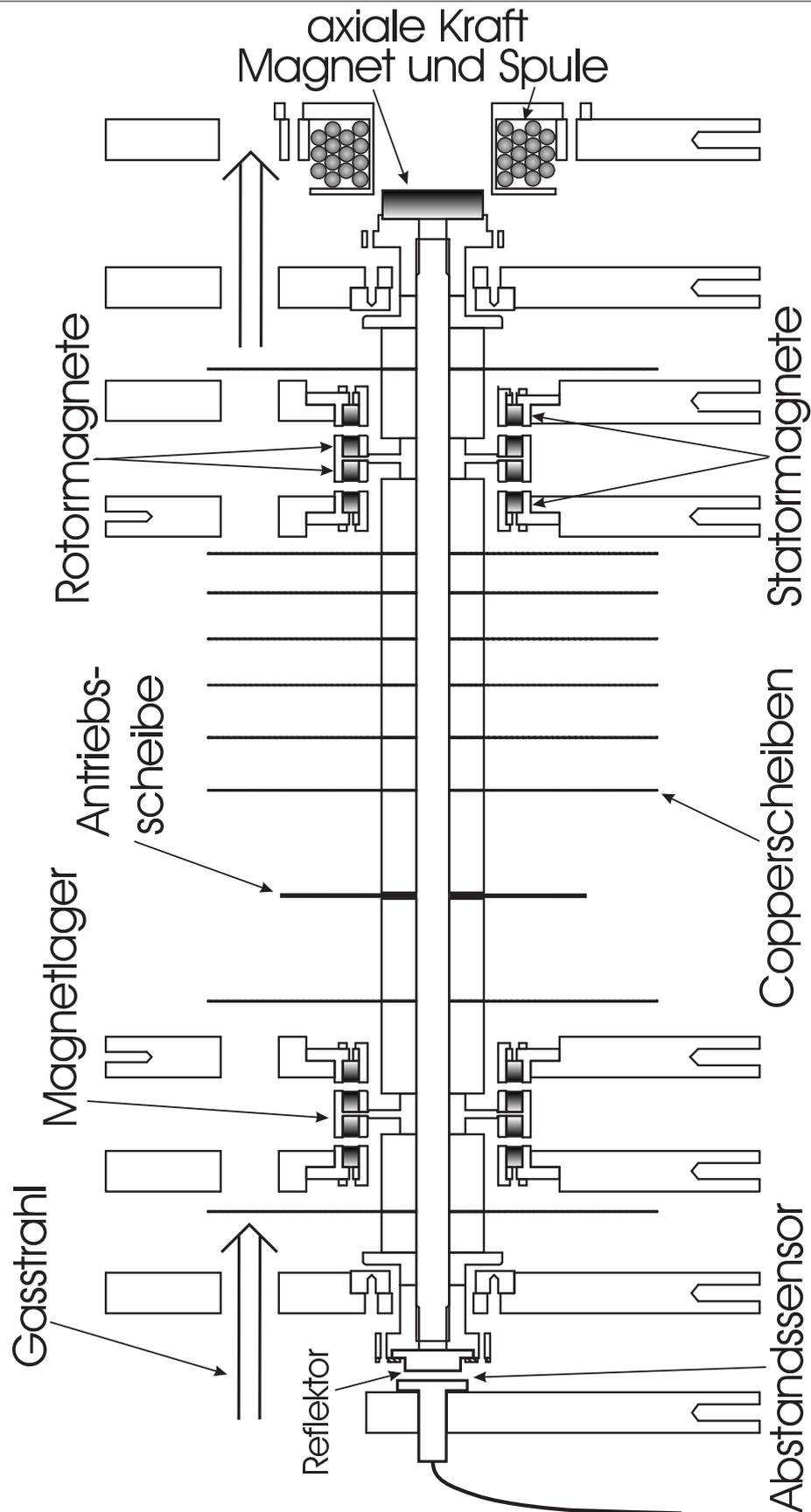


ABB. A.3: Schemazeichnung längs des Choppers

Es ist ein Schnitt längs der Rotationsachse dargestellt. Die Magneten der beiden Lager und der axialen Kraft sind in Graustufen angedeutet. Die grauen Kreise sollen die Wicklungen der Spule darstellen, durch die die Kraft auf den Magneten am Ende des Rotors erzeugt wird. Am anderen Ende des Rotors befindet sich die kapazitive Abstandsmessung.

ohne Polschuhe nicht so groß. Das Verhältnis zwischen radialer und axialer Kraft kann man noch durch die Form der Polschuhe optimieren. Zwei schmale Polschuhe gegenüber $\square \rightarrow \leftarrow \square$ sind meist eine Verbesserung. Aber bei den gewählten Formen haben immer die Streufelder, die nicht an den Spitzen der Polschuhen austreten, stark gestört. Das Lager ohne Polschuhe war nach dem obigen Kriterium, radiale zu axiale Kraft, immer besser.

Im Prinzip standen auch noch andere Bauformen für ein magnetisches Lager zu Auswahl. So kann man durch abstoßende Magnete, die axiale Richtung fixieren, muß dafür aber in radialer Richtung regeln. Durch die Fixierung der axialen Koordinate entsteht eine Translations- und Rotationsbewegung des Rotors aus der gewollten Position heraus. Auf Grund der komplizierteren Bewegung des Rotors ist die Regelung aufwendiger als bei einer axialen Richtung.

Eine weitere Möglichkeit ist alle drei Raumrichtungen aktiv zu regeln. Dies hat den Vorteil, daß man Schwingungen aktiv ausregeln oder sogar umgehen kann. Letzteres ist möglich, indem man in der Nähe einer Resonanz die Härte des Lagers verändert. Als Resonanz wird hier die Eigenfrequenz einer Schwingung des Rotors im Lager bezeichnet, welche z.B. durch Unwuchten angeregt wird. Wenn z.B. die Drehzahl erhöht werden soll, ändert man über das Magnetfeld die Steifigkeit des Lagers so, daß die Resonanz unterhalb der aktuellen Drehzahl liegt. Auf diese Art würden kleine Unwuchten nicht mehr stören. Da die Schwingung in einem Magnetlager so gut wie ungedämpft ist (besonders im Vakuum), reichen schon sehr kleine Anregungen für große Schwingungsamplituden bei der Resonanzfrequenz. Aber auch hier ist der Aufwand zur Regelung wesentlich größer. Zusätzlichen Aufwand bedeutet die Abführung der Verlustleistung der Spulen im Vakuum.

Für beide obigen Alternativen gilt, daß Magnetfelder radial an den Rotor angreifen müssen, um ihn gegen die Schwerkraft zu halten. Da sich der Rotor in diesem radialen Magnetfeld dreht, entstehen Wirbelströme. Deren Leistung kann nur schlecht abgeführt werden, weil der Rotor keinen thermischen Kontakt zur Umgebung hat. Die einzige Möglichkeit des Energieverlustes im Vakuum ist die Wärmestrahlung. Sieht man den Chopper mit allen Chopperscheiben als schwarzen Strahler an, so kann man $\approx 35\text{W}$ bei einem Temperaturunterschied von 50K gegenüber der Raumtemperatur abstrahlen ($\approx 18\text{W}$ bei $\Delta T = 20\text{K}$).

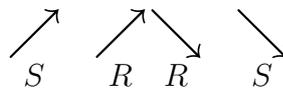
Eine Reduzierung der Verlustleistung der Lager kann man erreichen, indem man Lager und Antrieb miteinander verbindet. Die Magnetfelder, die den Rotor in der Schwebelage halten, läßt man um die Achse des Rotors rotieren (s. Kap. A.5 auf Seite 191). Damit könnte man im Prinzip die bremsenden Wirbelströme reduzieren. Eine solche Lagerung wäre sehr aufwendig.

Die hier gewählte Bauweise des Lagers ist einfacher und garantiert ein Lager, welches einerseits steif genug ist, um das Gewicht des Rotor gegen die Schwerkraft zu halten. Andererseits ist die Kraft um das Lager aus dem Ruhezustand in den schwebenden Zustand zu heben noch beherrschbar (s. Kap. A.3 auf Seite 190). Der Ruhezustand ist die Lage, die der Rotor ohne aktive Regelung einnimmt. Er fällt nach links oder rechts in einen Anschlag hinein. Diese Position ist vom schwebenden Zustand ca. 0.5mm in axialer Richtung entfernt.

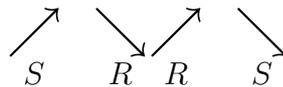
Das Magnetlager ist **nicht** "reibungsfrei". Durch Inhomogenitäten in dem Magnetfeld der Ringmagneten und die Auslenkung des Rotors durch die Schwerkraft sieht der Rotor ein sich periodisch änderndes Magnetfeld. Dies erzeugt Wirbelströme im Rotor. Diese bremsen den Rotor (Wirbelstrombremse). Im Stator werden nur durch die Inhomogenitäten Wirbelströme erzeugt.

A.2.1 Schwierigkeiten des Lagers

Erst nach dem Bau des Lager ist ein gravierendes Problem erkannt worden. Bei den Magnetlagern befand sich die Rotationsachse nicht genau auf der Achse des Rotors, sondern sie war um ein paar zehntel Millimeter aus dem Mittelpunkt der Ringmagnete verschoben. Dies war keine Eigenschaft einer ungenauen mechanischen Fertigung des Lagers, sondern eine Eigenschaft der Magnete selbst. Bei Messungen hat sich herausgestellt, daß das Magnetfeld der Magnete um wenige Grad gegen die Symmetrieachse der Ringmagneten verkippt ist. Im ungünstigsten Fall bilden die beiden äußeren Statormagnete und die beiden Rotormagnete jeweils ein näherungsweise \surd -förmiges Magnetfeld. Dadurch sind die resultierenden Felder nicht mehr rotationssymmetrisch und die resultierende Kraft hängt vom Drehwinkel ab. Sind die Magnetfelder der zueinander gehörenden Magnet parallel (S=Stator, R=Rotor)



ergibt sich eine andere Position für die minimale Energie, als wenn die Magnetfelder nach einer 180° -Drehung gegeneinander verkippt sind.



Da das Problem erst erkannt wurde als die Magneten bereits in den Halterungen auf dem Rotor verklebt waren, konnte der Fehler nicht mehr durch geeignetes Verdrehen der Magnete zueinander minimiert werden. Stattdessen wurden die Rotormagnete durch Exzenter so auf dem Rotor justiert, daß die Rotationsachse des Rotors und des Magnetlagers übereinstimmten. Die durch die aus der Rotationsachse verschobenen Magnete entstehende Unwucht wurde an den Magnetlagern grob ausgewuchtet. Dazu wurde an der äußeren Halterung der Magnete Edelstahl abgedreht, nachdem die Lager exzentrisch eingespannt wurden. Die verbleibende Unwucht wurde dann mittels kleiner Gewichte auf dem Rotor ausgewuchtet.

Das Problem der verkippten Magnetfelder würde wahrscheinlich mit Polschuhen gar nicht oder nicht so stark auftreten. Außerdem ist das Magnetfeld entlang des Polschuhs bei einem festen Radius homogener, was weniger Wirbelströme verursachen würde. Dafür ist, wie schon oben dargelegt, das Verhältnis zwischen radialer und axialer Kraft bei gleicher Auslenkung schlechter. Zudem haben die Lager mit spitz zulaufenden Polschuhen, die sich gegenüber stehen, die Eigenschaft, daß bei einer größeren radialen Auslenkung die Rückstellkraft wieder abnimmt. Dies kann zu einem "Herausfallen" des Rotors aus der Lagerung führen, wenn er schwingt. Dies ist z.B. bei einer Resonanz möglich.

Die höchste reproduzierbar erreichte Drehzahl lag bei ca. 590Hz (mit einer Chopperscheibe). Oberhalb dieser Frequenz traten Schwingungen auf, die schnell größer wurden. Die Frequenz der Schwingung lag in der Größenordnung der Resonanzfrequenzen der Lagerung. Der Rotor schlug dann gegen die Begrenzungen des Lager. Dies führt zu einer Verstärkung der Präzession des Rotors und alle Rotationsenergie wird durch die Reibung des Rotors mit den Anschlägen vernichtet. Im schlechtesten Fall kann der Rotor dadurch beschädigt werden.

Die Ursache der Schwingungen bei diesen hohen Drehzahlen ist nicht klar, da die Unwucht des Rotors so gut entfernt war, daß man bei der Resonanzfrequenz des Rotors in den Lagern, bei ca. 50Hz, keine Schwingung mehr gesehen hat. Eine Möglichkeit wäre, daß eine kleine

Unwucht erst bei den hohen Drehzahlen die Schwingungen des Rotors anregen konnte, weil die Kraft der Unwucht mit dem Quadrat der Kreisfrequenz ω des Rotors zunimmt. Dabei wird die Unwucht als zusätzliche Masse m im Abstand r zur Rotationsachse angesehen. Übersteigt die Kraft der Unwucht

$$F = m\omega^2 r$$

ein bestimmtes Maß, so können Schwingungen des Rotors angeregt werden, wenn die Frequenz näherungsweise mit den Resonanzfrequenzen übereinstimmt. Die schwache Eigendämpfung des Rotors reicht nicht mehr aus, um Schwingungen zu verhindern.

Weitere Möglichkeiten wären, daß die Regelung der Rotorposition oder eine Schwingung des gesamten Chopperaufbaus die Schwingung des Rotors angeregt hat. Darüber lassen sich aber keine Aussagen machen, da an diesem Punkt das Projekt aus Zeitgründen abgebrochen wurde und mit der Konstruktion der Probenaufhängung am Kryostaten begonnen wurde.

A.2.1.1 Mögliche bessere Bauformen

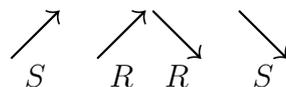
Wenn man annimmt, daß die Schwierigkeiten bei 590Hz von einer Unwucht herrühren, muß man sich überlegen, wie das Lager zu verbessern wäre. Das Problem der Unwucht liegt vermutlich in den exzentrisch befestigten Magneten, wodurch die Lagerachse (Rotationsachse) und eine Hauptträgheitsachse des Rotors zusammen fallen sollen. Folgende Möglichkeiten zur Verbesserung und deren Kombinationen würden unter anderem bestehen:

1. Polschuhe benützen
2. die Rotormagnete durch Weicheisen ersetzen
3. nur ein Magnet pro Lager auf dem Rotor
4. mehr als zwei Lager
5. die Lager als Pakete von mehreren Magneten konstruieren

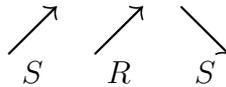
Die Möglichkeit 1 wurde schon weiter oben mit ihren Vor- und Nachteilen diskutiert.

zu 2: Das Fehlen von Magneten auf dem Rotor hat neben der Symmetrisierung des Lagers den Vorteil, daß der Rotor wesentlich genauer und somit mit einer kleineren Unwucht gefertigt werden kann. Man kann versuchen durch Polschuhe die Lagersteifigkeit zu erhöhen. Nur die "Magnete" aus Weicheisen zu fertigen und nicht die gesamte Halterung, hat den Vorteil der Reduzierung von störenden Streufeldern durch das nicht benötigte Weicheisen. Diese Streufelder verringern die Steifigkeit der Lager. Ob die Güte (s. auf Seite 183) eines solchen Lagers ausreichend ist, läßt sich schwer sagen.

zu 3: Hier sollen die beiden Rotormagnete durch einen einzelnen Magneten ersetzt werden, d.h. die Fehlorientierung der Magnetfelder verändert sich von



nach



Somit sollten sich die Kräfte des linken Spalts ($S \nearrow R \nearrow$) in erster Näherung in radialer Richtung gegen die Kräfte des rechten Spalts ($R \nearrow S \searrow$) herausmitteln. Dies gilt natürlich nur, wenn die Statormagnete gleich sind. Desweiteren bleibt ein Drehmoment senkrecht zur Rotationsachse, welches aber durch das zweite Lager kompensiert werden kann.

zu 4: Man kann mehrere Lager auf dem Rotor verteilen. Die Lagermagnete sind so orientiert, daß eine Kraft nach oben aus der Rotationsachse heraus von einem benachbarten Lager kompensiert wird. Dies ist umso effektiver, je mehr Lager benützt werden. Sind alle Lager genau gleich, so reichen drei Lager, wobei die für die Exzentrizität verantwortlichen Kräfte um jeweils 120° verdreht sein müssen.

Man kann die Lager auf jeweils einen Statormagneten und einen Rotormagneten verkleinern. Die doppelte Anordnung der Magnete wurde auf Grund der höheren Steifigkeit des Lagers gewählt.

zu 5: Die Bildung von Magnetpaketen ist im Grunde eine Kombination der Möglichkeiten 3 und 4. Ein Lager besteht aus der Abfolge der Magnete S R S R S R S ... (S=Statormagnet, R=Rotormagnet). Die Anordnung S R S hat eine kleinere Exzentrizität, wenn die Magnetfelder nicht mit der Rotationsachse zusammen fallen; und die Wiederholung der Anordnung, wobei der Statormagnet zweimal benutzt wird, mittelt weitere ungewollte Kräfte bei geeigneter Orientierung heraus. Auch hier gilt, je mehr Magnete desto besser.

Diese Anordnung braucht viel Platz, wird aber auch in magnetisch gelagerten Turbo-Pumpen benützt.

Die oben erwähnte Möglichkeit eines komplett aktiv geregelten Lagers ist eine Alternative zu den hier beschriebenen Lagerungen. Da kein Magnet auf dem Rotor gebraucht wird und man Resonanzen "umfahren" kann, bestehen viele Schwierigkeiten der jetzigen Lagerung nicht. Vermutlich ist aber die Lagerung von der mechanischen Anordnung der Spulen, der Kühlung im Vakuum und der elektronischen Regelung her nicht einfach.

A.2.2 Auswuchten des Rotors

Das Auswuchten des Rotors geschieht mittels kleiner (Maden-)Schrauben, die man radial am Rotor herein- bzw. herausdrehen kann. Dazu sind sternförmig je sechs Gewinde in drei senkrecht zur Achse liegenden Ebenen angebracht. In einer Ebene (A) liegt der Schwerpunkt des gesamten Rotors. Die zwei anderen Ebenen (B, C) liegen jeweils am Ende des Rotors. Durch diese Anordnung kann man einerseits den Schwerpunkt des Rotors senkrecht zur Drehachse verschieben (Ebene A). Andererseits ist es möglich die Hauptträgheitsachse, die bei einer kleinen Unwucht nur in etwa parallel der Lagerachse zeigt, genau in Richtung der Lagerachse auszurichten (Ebenen B und C). Die Lagerachse ist die Verbindung zwischen den beiden gedachten Drehpunkten der Magnetlager. In ihre Richtung zeigt auch die Symmetrieachse des Rotors. Sind die Hauptträgheitsachse und die Lagerachse gegeneinander verkippt, so entstehen Fliehkräfte während der Rotation, die eine Kraft von der Rotationsachse weg auf das

Lager ausüben. Das Gleiche gilt, wenn die Lagerachse nicht durch den Schwerpunkt führt. Diese sich periodisch ändernde Kraft kann weitere Schwingungen im Lager anregen.

Im Prinzip ist es auch möglich nur mit den Ebenen B und C zum Wuchten auszukommen. Dann ist es nicht mehr möglich Schwerpunkt und Hauptträgheitsachse weitgehend separat auszuwuchten. Dies macht den Vorgang des Auswuchtens im allgemeinen schwieriger.

Da kein Gerät zum Auswuchten zur Verfügung steht, wird der Chopper von Hand ausgewuchtet. Dazu wird der Chopper komplett mit dem Antrieb zusammengebaut. Dann erhöht man vorsichtig die Drehzahl des Rotors bis man in die Nähe einer Resonanz kommt und der Rotor leicht anfängt zu schwingen. Die Resonanzfrequenz liegt in der Größenordnung von 50Hz bei diesem Chopper. Um zu ermitteln, in welche Richtung der Rotor schwingt, nähert man vorsichtig einen Folienstift dem Rotor. Da Rotationsachse und Symmetrieachse nicht zusammenfallen, berührt eine Seite des Rotors den Stift stärker als die gegenüberliegende Seite. Ist der Rotor stark unwuchtig und wird er deshalb stark ausgelenkt, erhält man auf dem Umfang des Rotors nur einen kurzen Strich. Ist die Auslenkung nur klein, so ist die Strichstärke auf dem Umfang verschieden. Nun kann man aus der Stelle, die mit dem Stift am stärksten markiert ist, direkt auf die Seite schließen, die zu viel Masse hat. Dementsprechend dreht man auf der Seite, die zuviel Masse hat (starker Strich), die Schrauben herein bzw. auf der, die zuwenig Masse hat (schwacher oder kein Strich), die Schrauben heraus. Auf diese Art geht man in allen drei Ebenen (A, B, C) vor. Dabei ist es günstig zuerst die Ebene A auszuwuchten, so daß nur die Präzession übrigbleibt. Dann kann man die Bewegung der Enden des Rotors eindeutiger markieren. Da man die Schrauben in den Ebenen B und C nie exakt gleich verstellt, muß man die Ebene A immer wieder nachjustieren.

Je mehr man sich mit der Drehzahl der Resonanz nähert, desto mehr muß man sich bewußt sein, daß eine Phasenverschiebung zwischen der anregenden Kraft und der Schwingung selbst existiert. Nähert man sich der Resonanz von der kleineren Frequenz her, so ist der Phasenwinkel anfangs gleich 0° . Bei der Resonanzfrequenz selbst beträgt der Phasenwinkel -90° und geht mit weiter zunehmender Frequenz des Rotors auf -180° zu. Die Auslenkung des Rotors hinkt der anregenden Kraft, der "Unwucht", hinterher. Ist die Unwucht nur noch sehr klein, so muß man sehr nahe an die Resonanz heran mit der Frequenz, um die Schwingung noch mit dem Stift eindeutig markieren zu können. Berücksichtigt man den Phasenwinkel nicht, so läßt sich die Unwucht nicht beheben.

A.3 Axiale Kraft

Da in axialer Richtung die Position mit der Kraft null ein Energiemaximum ist, ist diese Position instabil. Sie muß aktiv geregelt werden. Dies geschieht mittels eines Regelungskreises, bestehend aus der axialen Lagemessung (s. Kap. A.4), einem PDI-Regler (Proportional-, Differential- und Integral-Regler) und dem Stellglied (Magnet und Spule). Der Magnet ist an einem Ende des Rotors befestigt und taucht in das Magnetfeld der Spule ein (s. Abb. A.3 auf Seite 185). Über den Strom durch die Spule wird die Kraft auf den Magneten eingestellt und so die Lage geregelt. Durch den benötigten Strom durch die Spule wird die Sollgröße des Regelkreises vorgegeben. Sein Mittelwert in der Position des Energiemaximums soll null ergeben, d.h. der Rotor befindet sich im Kräftegleichgewicht. Wird der Strom der Spule unterbrochen, fällt der Rotor in einen der beiden Anschläge an den Enden des Rotors. Um den Rotor aus einem Anschlag heraus zu heben, wird ein Spitzenstrom von ca. 70A benötigt, abhängig davon, wie weit der Anschlag von dem Energiemaximum entfernt ist.

Es wäre auch möglich den Magneten durch Weicheisen zu ersetzen, was wieder den Vorteil hätte, daß der Rotor mit einer kleineren Unwucht gefertigt werden kann, da die Magnete, Neodym-Eisen-Bor-Magnete, sehr spröde und schlecht zu bearbeiten sind. Dann muß aber an beiden Enden des Rotors solch ein Element zum Kraft ausüben befestigt sein, da die Richtung der Kraft unabhängig von der Stromrichtung in die Spule zeigt.

Bei dem Aufbau der Spule muß man darauf achten, daß der Spulenkörper aus einem nicht leitenden Material besteht bzw. quer zum Induktionsstrom einen Schlitz hat, wenn sie aus Metall ist (und die Halterung keinen Kurzschluß macht). Desweiteren müssen die Wicklungen der Spule gut isoliert sein, da durch die schnellen Stromänderungen, besonders während des Startens, sehr große Induktionsspannungen auftreten. Sie haben ausgereicht um einen Überschlag zwischen zwei aufeinander folgenden Lagen der Wicklung zu verursachen. Wird eine Schicht Kapton-Klebeband zwischen die Lagen geklebt, tritt dieses Problem nicht mehr auf.

A.4 Axiale Lagemessung

Die aktuelle axiale Position wird durch eine kapazitive Lagemessung bestimmt. Sie besteht aus einer Einheit, in welcher Sender und Empfänger untergebracht sind, und einem Isolator mit einer Metallschicht als "Reflektor" auf dem Rotor. Sie stehen sich parallel gegenüber und sind rotationssymmetrisch zur Achse des Rotors. Dadurch ist die Drehung des Rotors prinzipiell für den Sensor nicht sichtbar. Die Sende-Empfangs-Einheit ist konzentrisch angeordnet. Der Empfänger befindet sich in der Mitte. Er zeigt mit einer kreisförmigen Fläche zu dem "Reflektor". Außenherum ist eine Schicht aus Kunststoff (Teflon), die wiederum von einer geerdeten Metallhülse umschlossen wird. Es folgt wieder eine Isolierschicht. Ganz außen befindet sich dann der Sender. Die geerdete Hülse dient dazu das Signal des Senders vor dem Empfänger abzuschirmen. Die Größenverhältnisse sind so, daß der "Reflektor" auf dem Rotor größer als der Empfänger aber kleiner als der Sender ist. Dadurch werden die Schwingungen der Rotors von dem Sensor nicht so stark wahrgenommen.

Der Sender strahlt ein elektrisches Signal mit ca. 30kHz aus, welches die Metallschicht auf dem Isolator, der "Reflektor", aufnimmt und wieder an den Empfänger abgibt (Reihenschaltung von Kondensatoren). Die empfangene Signalstärke ist vom Abstand zwischen Sensor und "Reflektor" abhängig.

Ein Versuch mit einer induktiven Meßmethode, bei welcher ein Ferritstab in eine Spule eintaucht und die Änderung der Induktivität gemessen wird, hat wesentlich schlechter funktioniert. Bei dieser Anordnung war die Drehbewegung des Rotors in der Abstandsmessung deutlich sichtbar. Andere Möglichkeiten der Positionsmessung, wie z.B. Lichtschranken, Reflexion von Streulicht, ..., wurden nicht getestet.

A.5 Der Antrieb

Der Motor des Choppers muß die Bedingungen erfüllen berührungslos zu sein und dem Chopper noch genügend Platz zu lassen, wenn leichte Schwingung beim Durchfahren einer Resonanz auftreten. Der gewählte Antrieb ist eine Verbesserung eines hier am Institut des öfteren benutzten Wirbelstrommotors.

Der ursprüngliche Wirbelstrommotor besteht aus einer Antriebsscheibe aus Metall und

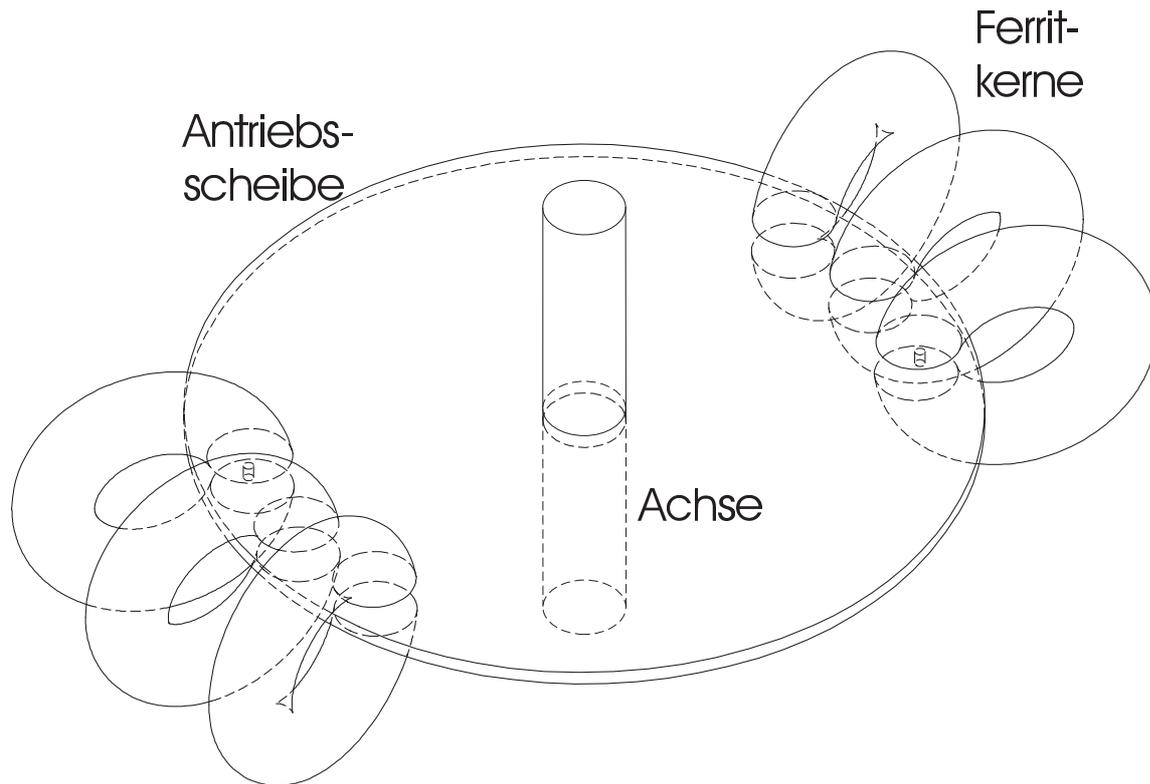


ABB. A.4: **Einfacher Wirbelstrommotor**

Die geschlitzten Ferritkerne sind noch mit dem Spulendraht umwickelt, was hier aber nicht dargestellt ist. Der Phasenunterschied zwischen den Magnetfelder einer Dreier-Gruppe beträgt z.B. $90^\circ \sin(\omega t)$, $\cos(\omega t)$, $-\sin(\omega t)$.

Ferritkernen, welche einen Spalt haben, so daß sie über die Scheibe geschoben werden können (s. Abb. A.4). Das von Wicklungen auf den Ferritkernen erzeugte Magnetfeld greift durch die Scheibe hindurch. Die Magnetfelder sind zeitlich veränderlich und jeweils um eine feste Phase verschoben, z.B. $90^\circ \sin(\omega t)$, $\cos(\omega t)$, $-\sin(\omega t)$ oder auch 120° . Dadurch entsteht ein wanderndes Magnetfeld, welches auf die Scheibe eine Kraft ausübt. Die Winkelgeschwindigkeit des Magnetfeldes ist gleich ω , während die Winkelgeschwindigkeit der Scheibe immer kleiner als die des Magnetfeldes ist.

Das Wirkungsprinzip ist ähnlich dem einer Wirbelstrombremse, bei welcher sich aber die Scheibe bewegt und das Magnetfeld steht. Die scheinbar räumliche Bewegung des Magnetfeldes entsteht durch den Phasenunterschied der Magnetfelder und die Streufelder der Ferritkerne. Die zeitlich veränderlichen Magnetfelder der nebeneinander liegenden Kerne bewirken nun eine antreibende Kraft. Sie resultiert aus den Wirbelströmen, die der benachbarte Kern induziert. Die Wirbelströme müssen aber in der Scheibenebene so weit ausgedehnt sein, daß sie in das Magnetfeld des Nachbarkerns herein reichen. Die unterschiedliche Phase bewirkt dann die antreibende Kraft auf der Scheibe. Um sicher zu stellen, daß die Ausdehnung der Wirbelströme groß genug ist, kann man auf dem Radius, wo sich die Ferritkerne befinden, die Scheibe mit Löcher versehen. Entspricht der Abstand der Löcher in etwa dem Abstand der Ferritkerne, geht man sicher, daß die Ausdehnung der Wirbelströme groß genug ist. Allerdings wurde hier am Institut keine Verbesserungen des Wirkungsgrads im Vergleich zu möglichst dicht nebeneinander befindlichen Kernen festgestellt.

Der nur zeitlich veränderliche Anteil der Magnetfelder kann auch als Wirbelstrombremse

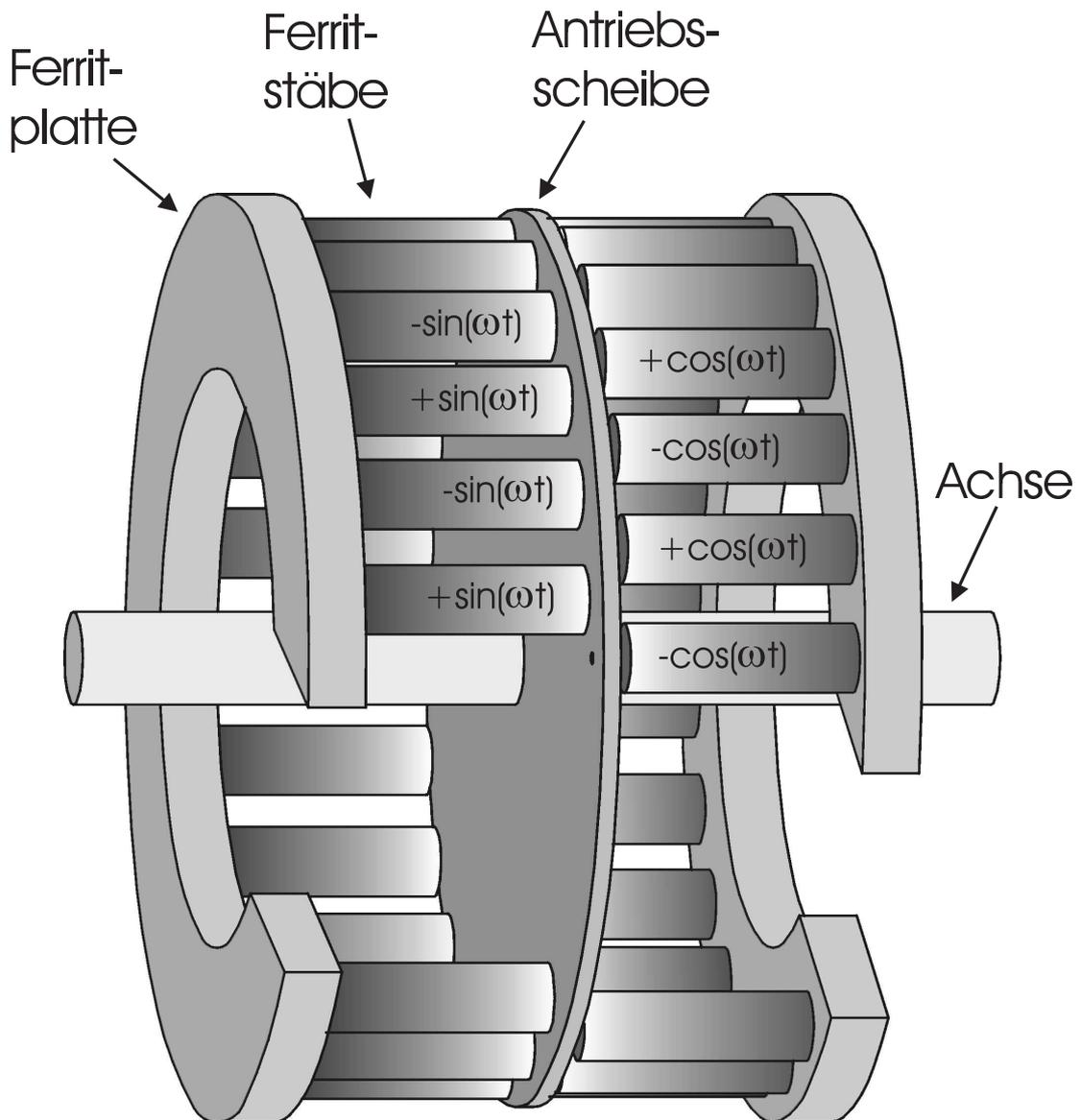


ABB. A.5: **Wirbelstrommotor**

Auf jedem Stab befindet sich eine Wicklung. Die Ströme durch die Spulen sind so geschaltet, daß das Magnetfeld einer schräg gegenüber liegenden Spule um $\pm 90^\circ$ phasenverschoben ist. Die benachbarte Spulen auf der gleichen Seite der Antriebsscheibe ist um $\pm 180^\circ$ phasenverschoben.

wirken, wenn sich die Scheibe durch das Magnetfeld dreht. Dies bewirkt einen schlechten Wirkungsgrad für den Antrieb. Bei konstanter Antriebsleistung und variabler Winkelgeschwindigkeit des Magnetfeldes gibt es eine maximale Frequenz der Scheibe, bei welcher antreibende und bremsende Wirkung der Magnetfelder gleich sind. Der Antrieb war zusammen mit der Reibung des Rotors in der Drehzahl begrenzt und hat zudem den Rotor stark erwärmt. Die Erwärmung ist in soweit ein Problem, als daß sie in der Lagemessung des Rotors gesehen wird und die Möglichkeiten des Regelkreises zum Nachstellen der Sollgröße überschritten werden, d.h die Regelung der Position fällt aus.

Um den Wirkungsgrad zu verbessern wurde eine aufwendigere Bauweise des Wirbelstrommotors gewählt (s. Abb. A.5). Es wurde darauf geachtet, daß der Anteil der nur zeitlich veränderlichen und räumlich stationären Magnetfelder klein bleibt. Dies wird erreicht durch eine

auf Lücke gesetzte Anordnung von Ferritstäben mit Spulen. Die Ferritstäbe sind kreisförmig in einer Ferritplatte befestigt. Die Platte dient dazu den magnetischen Fluß zu erhöhen. Der Phasenunterschied zwischen den benachbarten Stäben beträgt $\pm 180^\circ$. Solch eine Anordnung ist auf beiden Seiten der Antriebsscheibe angebracht. Die Stäbe beider Hälften des Motors sind auf Lücke gesetzt und die Phasen der schräg gegenüber liegenden Stäbe ist um $\pm 90^\circ$ verschoben. Damit ergibt sich ein Magnetfeld, dessen Maximum zum Beispiel immer nach einer viertel Periode einen Spalt weitergereicht wird. So entsteht eine wanderndes Magnetfeld, welches die Scheibe mitnimmt. Das räumlich feste Feld ist abgeschwächt, da der magnetische Kreis durch die schräg gegenüber liegenden Ferritstäbe schlechter geschlossen wird als durch einen einzelnen Ferritkern. Dieser Antrieb lief ohne Probleme bis zu 590Hz Rotationsfrequenz des Rotors mit einer kleineren Antriebsleistung als der Motor mit den Ferritkernen. Darüber hinaus lassen sich keine Aussagen machen.

A.6 Weitere Details

A.6.1 Befestigung der Chopperscheiben

Die Scheiben werden auf der Achse festgeklemmt. Die Achse ist 8mm im Durchmesser und an beiden Enden mit einem Feingewinde versehen. Die Scheiben können paßgenau auf die Achse gesteckt werden. Zusätzlich werden als Abstandshalter und zum Klemmen Aluminiumhülsen mit 25mm Durchmesser und einer 8mm Bohrung zwischen die Scheiben gesetzt. Um die Scheiben und die Hülsen zu fixieren, wird am Ende der Achse jeweils eine Hülse auf das Gewinde geschraubt. An diesen Hülsen werden auch der Magnet und der "Reflektor" befestigt. Desweiteren wird der Rotor an diesen Hülsen ausgewuchtet.

Die Konstruktion mit der relativ dünnen Achse und den dicken Aluhülsen wurde gewählt, um Gewicht zu sparen und trotzdem noch eine stabile Achse zu haben. Während des Testens hat sich herausgestellt, daß die geschraubten Hülsen am Ende beim Zudrehen leicht verkippen können, wodurch eine Unwucht entsteht. Nachdem die Lager das Gewicht des Rotor problemlos tragen, könnte man eine dickere Achse wählen mit einem oder zwei Innengewinden an den Stirnseiten der Achse. Dadurch könnte man die Endstücke gleichmäßiger mittels Schrauben festziehen. Auch die Führung der Hülsen durch die Achse ist bei einem größeren Durchmesser verbessert bei sonst gleichen äußeren Parametern.

Ein weiterer Vorteil würde bei der Justierung der Chopperscheiben zueinander entstehen. Die Schlitz der Scheiben müssen einen bestimmten Winkel zueinander einnehmen. Nach der Justierung werden die Scheiben durch das Festklemmen fixiert. Da die Endstücke eine Drehbewegung übertragen, kann die Justierung beim Zudrehen zerstört werden. Dies kann man durch zwei parallele Schrauben an der Stirnseite, an welcher der Rotor fixiert wird, reduzieren.

Eine Möglichkeit, warum bei 590Hz eine Schwingung des Rotors auftritt, wäre eine zu geringe Steifigkeit des Rotors. Er könnte sich leicht verformen und damit die Schwingung anregen. Eine Abschätzung für einen Vollstab aus Aluminium mit den Dimensionen des Rotors ergibt als niedrigste Eigenfrequenz der Schwingung 440Hz. Dabei sind die Chopperscheiben und ähnliches beim Rotor nicht berücksichtigt. Ein Stab aus Edelstahl hat nach der gleichen Rechnung eine Eigenfrequenz von 720Hz. Man könnte also mit einer dickeren Achse testen, ob dies zu dem Problem beiträgt. Die Schwingungsfrequenz der Biegeschwingung würde nach oben verschoben, was die maximal erreichbare Drehzahl steigern müßte.

A.6.2 Justierung der Magnetlager

Um in den Positionen der beiden Endanschläge ungefähr die gleiche Kraft zu haben, sind die Lager justierbar. Dafür kann man jeweils einen der Statormagnete, die beiden inneren Magnete, entlang der Rotationsachse verschieben. Durch die Abstandsänderung zwischen den beiden Statormagneten eines Lagers verändert man die Steifigkeit des Lagers und die Position des Energiemaximums. Somit kann man die Lage und Kraft des Rotors in den Lagern beeinflussen.

Zur Justierung wurden differentielle Gewinde benutzt. Sie bestehen aus jeweils einer M10x0.75-Schraube mit einem M5x0.8-Innengewinde. Die M10x0.75-Schraube ist in einer der Platten, die die Statormagneten aufnehmen, im passenden Gewinde drehbar. In der gegenüber liegenden Platte ist die M5x0.8-Schraube fixiert und zum Teil in die M10x0.75-Schraube hinein geschraubt. Dreht man nun die M10x0.75-Schraube, so dreht man gleichzeitig beide Gewinde und erhält eine Bewegung der Platten von $\pm 0.05\text{mm}$ pro Umdrehung (Differenz der Steigungen $0.8\text{mm} - 0.75\text{mm}$) zueinander. Mit mehreren solcher differentiellen Gewinde in einer Platte kann man die Position und in geringem Maße die Verkippung der Statormagnete einstellen.

A.6.3 Material der Chopperscheiben

Auf Grund der hohen Drehzahlen muß das Material besonders zugfest sein. Sehr gute Werte erreicht CuBe₂. Allerdings waren die gelieferten Scheiben immer leicht verzogen (sie waren nicht plan), was die Energieauflösung verschlechtert. Scheiben aus Edelstahl haben das gleiche Problem. Fast plan sind Scheiben aus CuSn₆. Sie sind dafür aber nicht so zugfest wie aus CuBe₂. Die Dicke der Scheiben beträgt 0.2mm.

Hergestellt wurden die Chopperscheiben mittels atztechnik. Laut dem Hersteller hängt die Planheit der Scheiben von der jeweiligen Lieferung des Ausgangsmaterials ab. So wäre es durchaus möglich CuBe₂-Scheiben ausreichender Planheit zu bekommen.

Literaturverzeichnis

- [1] WOLFGANG FRIESS. *Der Einfluß der Oberfläche auf Haften und thermische Desorption von physisorbierten Gasen*. Dissertation, TU-München, 1995.
- [2] H. SCHLICHTING; D. MENZEL; T. BRUNNER; W. BRENIG und J.C. TULLY. *Quantum effects in the sticking of Ne on a flat metal surface*. Physical Review Letters **Band 60(24)**: (1988) S. 2515–18.
- [3] W. BRENIG. *Theory of inelastic atom-surface scattering: average energy loss and energy distribution*. Zeitschrift für Physik B (Condensed Matter and Quanta) **Band 36(1)**: (1979) S. 81–7.
- [4] W. FRIESS; H. SCHLICHTING und D. MENZEL. *Anomalies in surface kinetics caused by isotope dependent compression and phonon stiffening of molecular hydrogen monolayers on a transition metal surface*. Physical Review Letters **Band 74(7)**: (1995) S. 1147–50.
- [5] P. TABOREK; M. SINVANI; M. WEIMER und D. GOODSTEIN. *Phonon induced desorption from helium films*. Physica B & C **Band 107B+C(1-3)**: (1981) S. 247–8.
- [6] M. SINVANI; P. TABOREK und D. GOODSTEIN. *Direct and thermal desorption of ^4He films*. Physics Letters A **Band 95A(1)**: (1983) S. 59–62.
- [7] M. SINVANI; P. TABOREK und D. GOODSTEIN. *Direct measurement of desorption kinetics of ^4He at low temperatures*. Physical Review Letters **Band 48(18)**: (1982) S. 1259–63.
- [8] P. TABOREK. *Critical cone in phonon-induced desorption of helium*. Physical Review Letters **Band 48(25)**: (1982) S. 1737–41.
- [9] D.L. GOODSTEIN; R. MABOUDIAN; F. SCARAMUZZI; M. SINVANI und G. VIDALI. *Experiments on quantum and thermal desorption from He films*. Physical Review Letters **Band 54(18)**: (1985) S. 2034–7.
- [10] Z.W. GORTEL; H.J. KREUZER; M. SCHAFF und G. WEDLER. *Time of flight spectra in thermal desorption of helium*. Surface Science **Band 134(3)**: (1983) S. 577–600.
- [11] G.W. GORTEL und H.J. KREUZER. *Forward peaking and thermalization in the desorption of helium*. Physical Review B (Condensed Matter) **Band 31(6)**: (1985) S. 3330–7.
- [12] M. HASSEL; K. SVENSSON; M. PERSSON und S. ANDERSSON. *Direct infrared photo-desorption of physisorbed H_2* . Physical Review Letters **Band 80(11)**: (1998) S. 2481–4.
- [13] H. KOSCHEL. *Planung einer Molekularstrahlapparatur*. Diplomarbeit, TU-München, 1994.

- [14] P. FEULNER und D. MENZEL. *Simple ways to improve 'flash desorption' measurements from single crystal surfaces*. Journal of Vacuum Science and Technology **Band 17(2)**: (1980) S. 662–3.
- [15] H. SCHLICHTING und D. MENZEL. *Techniques for wide range, high resolution and precision, thermal desorption measurements. I. Principles of apparatus and operation*. Surface Science **Band 285(3)**: (1993) S. 209–18.
- [16] T. NIEDERMAYER. *Bau eines Kryostaten zur Adsorption von Helium auf Einkristallen im UHV*. Diplomarbeit, TU-München, 1994.
- [17] H. FREY und R.A. HAEFER, Herausgeber. *Tieftemperaturtechnologie*. VDI-Verlag, 1981.
- [18] J.L. SMITH und R.D. CUMMINGS. *Boiling Heat Transfer to Liquid Helium*. In *Proceedings of the Internat. Inst. of Refrigeration, Comm. 1, Boulder, 1966*, Band 6 von *Pure and Applied Cryogenics*. International Institute of Refrigeration <Paris>, 1966.
- [19] M.N. WILSON. *Heat Transfer to Boiling Liquid Helium in Narrow Vertical Channels*. In *Proceedings of the Internat. Inst. of Refrigeration, Comm. 1, Boulder, 1966*, Band 6 von *Pure and Applied Cryogenics*. International Institute of Refrigeration <Paris>, 1966.
- [20] L.B. DINABURG. *Experimental study of boiling heat transfer in liquid helium*. Cryogenics **Band 11(3)**: (1971) S. 238–9.
- [21] H. SCHLICHTING. *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsoptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgasschichten auf Ru(001)*. Dissertation, TU-München, 1990.
- [22] H. MEINKE und F.W. GUNDLACH. *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*. Springer-Verlag, 3. Auflage, 1968.
- [23] J. EICHMEIER. *Moderne Vakuumelektronik*. Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [24] DR. HARTMUT SCHLICHTING. *Manual HS130*. SMI, 1999.
- [25] DR. HARTMUT SCHLICHTING. *Manual HS720*. SMI, 1999.
- [26] F.J. KOPP und T. ASHWORTH. *Carbon resistors as low temperature thermometers*. Review of Scientific Instruments **Band 43(2)**: (1972) S. 327–32.
- [27] B.W.A. RICKETSON. *The 220 Omega Allen-Bradley resistor as a temperature sensor between 2 and 100K*. In T.J. BILLING, B.F.; QUINN, Herausgeber, *Temperature Measurement, 1975*, (S. 135–43). Inst. Phys, London, UK, 1975.
- [28] W.N. LAWLESS; S.K. HAMPTON und C.F. CLARK. *Calibration scheme for Allen-Bradley resistors, 4.2-100 K*. Review of Scientific Instruments **Band 59(11)**: (1988) S. 2505–7.
- [29] T.G. KOLLIE; J.L. HORTON; K.R. CARR; M.B. HERSKOVITZ und C.A. MOSSMAN. *Temperature measurement errors with type K (Chromel vs Alumel) thermocouples due to short-ranged ordering in Chromel*. Review of Scientific Instruments **Band 46(11)**: (1975) S. 1447–61.

- [30] OMEGA. *The Temperature, Handbook, 21st century preview edition*. omega.com, 1998.
- [31] L.A. MEDVEDEVA; M.P. ORLOVA und A.G. RABIN'KIN. *A thermocouple for measuring low temperatures*. *Cryogenics* **Band 11(4)**: (1971) S. 316–17.
- [32] R. BERMAN; J.C.F. BROCK und D.J. HUNTLEY. *Properties of Gold + 0.03 per cent (At.) Iron Thermoelements Between 1 and 300°K and Behaviour in a Magnetic Field*. *Cryogenics* (S. 233–239).
- [33] V.M. BEILIN; I.YA. LEVIN; L.A. MEDVEDEVA; M.P. ORLOVA und I.K. ROGEL'BERG. *A low temperature thermocouple with a copper-iron arm*. *Cryogenics* **Band 13(10)**: (1973) S. 612.
- [34] G. CANNELLI; R. CATELLI und S. SANTOBONI. *Calibration of the Au-0.03 at.damping measurements at low temperatures*. *Cryogenics* **Band 25(6)**: (1985) S. 343–5.
- [35] J. CHAUSSY; A. GUESSOUS und J. MAZUER. *Simultaneous measurements of thermopower, thermal conductivity, and electrical resistivity between 1.2 and 350K*. *Review of Scientific Instruments* **Band 52(11)**: (1981) S. 1721–7.
- [36] H. SCHLICHTING und D. MENZEL. *Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum*. *Review of Scientific Instruments* **Band 64(7)**: (1993) S. 2013–22.
- [37] H.M. RODER; G.E. CHILDS; R.D. MCCARTY und P.E. ANGERHOFER. *Survey of the Properties of the Hydrogen Isotopes Below Their Critical Temperatures*. NBS (National Bureau of Standards) Technical Note **Band 641**: (1973) S. 1–113.
- [38] H. W. WOOLLEY; R. B. SCOTT und F. G. BRICKWEDDE. *Compilation of Thermal Properties of Hydrogen in Its Various Isotopic and Ortho-Para Modifications*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **Band 41(5)**: (1948) S. 379–475.
- [39] H. LANDOLT; K. HELLWEGE und B. PREDEL, Herausgeber. *Landolt-Börnstein*, Band IV, 4a von *Landolt-Börnstein*. Hellwege, K., 6. Auflage.
- [40] JR. BROWN, G.N. und W.T. ZIEGLER. *Vapor pressure and heats of vaporization and sublimation of liquids and solids of interest in cryogenics below 1-atm pressure*. In H.A. TIMMERHAUS, K.D.; SNYDER, Herausgeber, *Advances in Cryogenic Engineering. Vol.25. Proceedings of the 1979 Cryogenic Engineering Conference*, (S. 662–70). Plenum, New York, NY, USA, 1980.
- [41] R.E. BEDFORD; G. BONNIER; H. MAAS und F. PAVESE. *Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points*. *Metrologia* **Band 33(2)**: (1996) S. 133–54.
- [42] I.F. SILVERA und V.V. GOLDMAN. *The isotropic intermolecular potential for H₂ and D₂ in the solid and gas phases*. *Journal of Chemical Physics* **Band 69(9)**: (1978) S. 4209–13.
- [43] I.F. SILVERA. *The solid molecular hydrogens in the condensed phase: fundamentals and static properties*. *Reviews of Modern Physics* **Band 52(1)**: (1980) S. 393–452.
- [44] F. SIMON. *Die chemische Konstante des Wasserstoffs*. *Zeitschrift für Physik* **Band 15**: (1923) S. 307–11.

- [45] F. SIMON und F. LANGE. *Die chemischen Daten des kondensierten Wasserstoffs*. Zeitschrift für Physik **Band 15**: (1923) S. 312–21.
- [46] E. R. GRILLY. *The Vapor Pressures of Hydrogen, Deuterium and Tritium up to 3 Atmospheres*. Journal of the American Chemical Society **Band 73(2)**: (1951) S. 843–846.
- [47] R.B. SCOTT; F.G. BRICKWEDDE; H.C. UREY und M.H. WAHL. *The Vapor Pressures and Derived Thermal Properties of Hydrogen and Deuterium*. The Journal of Chemical Physics **Band 2**: (1934) S. 454–64.
- [48] F.G. BRICKWEDDE; R.B. SCOTT und H.S. TAYLOR. *The Difference in Vapor Pressures of Ortho and Para Deuterium*. The Journal of Chemical Physics **Band 3(11)**: (1935) S. 653–660.
- [49] G.N. LEWIS und W.T. HANSON JR. Journal of the American Chemical Society **Band 56**: (1934) S. 1687 ff.
- [50] K. CLUSIUS und E. BARTHOLOMÉ. *Calorische und thermische Eigenschaften des kondensierten schweren Wasserstoffs*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **Band 30(4)**: (1935) S. 237–257.
- [51] M. WUTZ; H. ADAM und W. WALCHER. *Handbuch Vakuumtechnik, Theorie und Praxis*. Vieweg, Braunschweig, 6. Auflage, 1997.
- [52] F. HANONO; C.E.N. GATTS und E. LERNER. *Multilayer isotherms of neon adsorbed on exfoliated graphite*. Journal of Low Temperature Physics **Band 60(1-2)**: (1985) S. 73–84.
- [53] E. G. ROTH und J. BIGELEISEN. *Vapor Pressures of the Neon Isotopes*. Journal of Chemical Physics **Band 32(2)**: (1960) S. 612–612.
- [54] G.T. MCCONVILLE. *New values of sublimation energy L_0 for natural neon and its isotopes*. Journal of Chemical Physics **Band 60(10)**: (1974) S. 4093.
- [55] T. MICHELY und G. COMSA. *Temperature dependence of the sputtering morphology of Pt(111)*. Surface Science **Band 256(3)**: (1991) S. 217–26.
- [56] T. MICHELY. *Rastertunnelmikroskopuntersuchung der Morphologie von Pt(111) nach Ionenbeschuss (Scanning tunnelling microscopic investigations of morphology of Pt(111) after ion bombardment)*. Technischer Bericht, Forschungszentrum, Jülich, Germany, 1991.
- [57] M.L. KLEIN und J.A. VENABLES, Herausgeber. *Rare Gas Solids*, Band 1. Academic Press, London, 1976.
- [58] M.L. KLEIN und J.A. VENABLES, Herausgeber. *Rare Gas Solids*, Band 2. Academic Press, London, 1977.
- [59] D. MENZEL. *Thermal Desorption*. In R. VANSELOW und R.F. HOWE, Herausgeber, *Chemistry and physics of solid surfaces IV*, Band 20, (S. 389–406). Springer-Verlag, 1982.

- [60] D. MENZEL. *Desorption Phenomena*. In R. GOMER, Herausgeber, *Interactions on metal surfaces*, (S. 101–142). Springer, Berlin, 1975.
- [61] JR YATES, J.T. *The Thermal Desorption of Adsorbed Species*. In R.L. PARK und M.G. LAGALLY, Herausgeber, *Methods of Experimental Physics*, Band 22 von *Solid State Physics: Surfaces*, (S. 425–464). Academic press, Orlando, 1985.
- [62] S.J. LOMBARDO und A.T. BELL. *A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces*. *Surface Science Reports* **Band 13(1-2)**: (1991) S. 1–72.
- [63] S. GLASSTONE; K. J. LAIDLER und H. EYRING. *The theory of rate processes*. International chemical series. McGraw-Hill, New York, 1941.
- [64] K. J. LAIDLER. *Reaktionskinetik*. BI-Hochschultaschenbücher. Bibliogr. Inst., Mannheim, 1970.
- [65] K. SCHÖNHAMMER und O. GUNNARSSON. *Sticking and inelastic scattering at metal surfaces: the electron-hole pair mechanism*. *Surface Science* **Band 117(1-3)**: (1982) S. 53–9.
- [66] K. SCHÖNHAMMER und O. GUNNARSSON. *Energy dissipation at metal surfaces: the electron-hole pair mechanism*. In M. YOSHIMORI, A.; TSUKADA, Herausgeber, *Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces. Proceedings of the Seventh Taniguchi Symposium*, (S. 57–66). Springer-Verlag, Heidelberg, West Germany, 1985.
- [67] K. SCHÖNHAMMER und O. GUNNARSSON. *Energy dissipation at metal surfaces: The electronhole pair mechanism*. In D. LANGRETH und H. SUHL, Herausgeber, *Many-body phenomena at surfaces*, (S. 421). Academic Press, Orlando, 1984.
- [68] B. BAULE. *Theoretische Behandlung der Erscheinungen in Verdünnten Gasen*. *Annalen der Physik* **Band 44**: (1914) S. 145–176.
- [69] F.O. GOODMAN. *Review of the theory of the scattering of gas atoms by solid surfaces*. *Surface Science* **Band 26(1)**: (1971) S. 327–62.
- [70] A. CASSUTO und D.A. KING. *Rate expressions for adsorption and desorption kinetics with precursor states and lateral interactions*. *Surface Science* **Band 102(2-3)**: (1981) S. 388–404.
- [71] W.H. WEINBERG. *Precursor Intermediates and Precursor-Mediated Surface Reactions: General Concepts, Direct Observations and Indirect Manifestations*. In M. GRUNZE und H.J. KREUZER, Herausgeber, *Kinetics of Interface Reaktionen*, Band 8 von *Springer Series in Surface Sciences*, (S. 94–124). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987.
- [72] P. KISLIUK. *The Sticking Probabilities of Gases Chemisorbed on the Surfaces of Solids*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **Band 3(1-2)**: (1957) S. 95–101.
- [73] C.R. ARUMAINAYAGAM; M.C. MCMASTER und R.J. MADIX. *Coverage dependence of molecular adsorption dynamics: ethane on Pt(111)*. *Journal of Physical Chemistry* **Band 95(6)**: (1991) S. 2461–5.

- [74] C.R. ARUMAINAYAGAM; J.A. STINNETT; M.C. MCMASTER und R.J. MADIX. *Adsorbate-assisted adsorption: trapping dynamics of Xe on Pt(111) at nonzero coverages*. Journal of Chemical Physics **Band 95(7)**: (1991) S. 5437–43.
- [75] M.A. KRZYZOWSKI; P. ZEPPENFELD und G. COMSA. *Resonant states of helium atoms scattered from the Pt(110)-(1*2) surface*. Journal of Chemical Physics **Band 103(19)**: (1995) S. 8705–12.
- [76] Z.W. GORTEL; H.J. KREUZER; P. PIERCY und R. TESHIMA. *Theory of photodesorption of molecules by resonant laser-molecular vibrational coupling*. Physical Review B (Condensed Matter) **Band 27(8)**: (1983) S. 5066–83.
- [77] P. PIERCY; Z.W. GORTEL und H.J. KREUZER. *Photodesorption by Resonant Infrared Laser-Adsorbate Coupling: A Review of the Theoretical Approaches*. In S.H. LIN, Herausgeber, *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy*, Band 3, (S. 105–336). World Scientific Publishing, Singapore, 1987.
- [78] H.J. KREUZER; Z.W. GORTEL und P. PIERCY. *Theory of photodesorption by infrared-laser-adsorbate coupling*. Journal of the Optical Society of America B (Optical Physics) **Band 4(2)**: (1987) S. 248–54.
- [79] T. NIEDERMAYER; H. SCHLICHTING; D. MENZEL; S.H. PAYNE und H.J. KREUZER. *Photo- and Thermodesorption of Helium on Pt(111)* (will be published). Physical Review Letters .
- [80] K.A. PEARLSTINE und G.M. MCCLELLAND. *Direct bound-free photodesorption of physisorbed molecules*. Surface Science **Band 134(2)**: (1983) S. 389–98.
- [81] C. BENVENUTI; R.S. CALDER und G. PASSARDI. *Influence of thermal radiation on the vapor pressure of condensed hydrogen (and isotopes) between 2 and 4.5K*. Journal of Vacuum Science and Technology **Band 13(6)**: (1976) S. 1172–82.
- [82] Y.S. TOULOUKIAN ET AL. *Thermophysical Properties of Matter, Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys*. The TPRC Data Series. IFI/Plenum, New York-Washington, 1970.
- [83] J. LEE; J.P. COWIN und L. WHARTON. *He diffraction from clean Pt(111) and (1*1) H/Pt(111) surface*. Surface Science **Band 130(1)**: (1983) S. 1–28.
- [84] J. KOUPTSIDIS und D. MENZEL. *Thermal accommodation of the helium isotopes on clean tungsten surfaces*. Zeitschrift für Naturforschung A (Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie) **Band 24a(3)**: (1969) S. 479–80.
- [85] D. MENZEL und J. KOUPTSIDIS. *Energy transfer by single collisions and by trapping in thermal accommodation*. In *9th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, (S. E14/1–11). DFVLR-Press, Porz-Wahn, West Germany, 1974.
- [86] B. FEUERBACHER und R.F. WILLIS. *Momentum transfer cutoff in the scattering of neon atoms from a nickel (111) surface*. Physical Review Letters **Band 47(7)**: (1981) S. 526–9.
- [87] FREDERICK REIF. *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. Walter de Gruyter, Berlin, 3. Auflage, 1987.

- [88] R.L. ELGIN; J.M. GREIF und D.L. GOODSTEIN. *Ground state of the helium-atom-graphite-surface system*. Physical Review Letters **Band 41(25)**: (1978) S. 1723–5.
- [89] G. VIDALI; G. IHM; HYE-YOUNG KIM und M.W. COLE. *Potentials of physical adsorption*. Surface Science Reports **Band 12(4)**: (1991) S. 133–81.
- [90] E. KIRSTEN; G. PARSCHAU und K.H. RIEDER. *Measurement and tentative analysis of resonant scattering features of He on the strongly corrugated Pt(110)-(1*2) surface*. Physical Review B (Condensed Matter) **Band 41(8)**: (1990) S. 5392–5.
- [91] K.T. TANG und J.P. TOENNIES. *The damping function of the van der Waals attraction in the potential between rare gas atoms and metal surfaces*. Surface Science **Band 279(3)**: (1992) S. L203–6.
- [92] V. BORTOLANI; V. CELLI; A. FRANCHINI; J. IDIODI; G. SANTORO; K. KERN; B. POELSEMA und G. COMSA. *Debye-Waller factor for He/Pt(111)*. Surface Science **Band 208(1-2)**: (1989) S. 1–12.
- [93] H.G. BENNEWITZ; H. BUSSE und H.D. DOHMANN. *^4He - ^4He interaction potential by scattering experiments between 0.3 and 80 meV*. Chemical Physics Letters **Band 8**.
- [94] J.B. ANDERSON; C.A. TRAYNOR und B.M. BOGHOSIAN. *An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium-helium intermolecular potential*. Journal of Chemical Physics **Band 99(1)**: (1993) S. 345–51.
- [95] J.A. VENABLES und M. BIENFAIT. *On the reaction order in thermal desorption spectroscopy*. Surface Science **Band 61(2)**: (1976) S. 667–72.
- [96] G. LE LAY; M. MANNEVILLE und R. KERN. *Isothermal desorption spectroscopy for the study of two-dimensional condensed phases. Investigation of the Au (deposit)/Si(111) (substrate) system; application to the Xe/(0001) graphite system*. Surface Science **Band 65(1)**: (1977) S. 261–76.
- [97] M. BERTUCCI; G. LE LAY; M. MANNEVILLE und R. KERN. *Desorption kinetics of condensed phases. Two-dimensional phases of silver on Ge (111)*. Surface Science **Band 85(2)**: (1979) S. 471–92.
- [98] K. KERN; P. ZEPPENFELD; R. DAVID und G. COMSA. *Two-dimensional phase transitions studied by thermal He scattering*. Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films) **Band 6(3)**: (1988) S. 639–45.
- [99] P. ZEPPENFELD; U. BECHER; K. KERN und G. COMSA. *Structure of monolayer Ar on Pt(111): possible realization of a devil's staircase in two dimensions*. Physical Review B (Condensed Matter) **Band 45(10)**: (1992) S. 5179–86.
- [100] D.E. HAGEN; A.D. NOVACO und F.J. MILFORD. *Quantum states and heat capacity of helium adsorbed on graphite*. In RICCA F., Herausgeber, *Proceedings of the II International Conference, Adsorption-Desorption Phenomena*, (S. 99–110). Italian Chem. Soc, Rome, Italy, 1971.
- [101] R.L. ELGIN und D.L. GOODSTEIN. *Thermodynamic study of the ^4He monolayer adsorbed on Grafoil*. Physical Review A (General Physics) **Band 9(6)**: (1974) S. 2657–75.

- [102] A.A. ANTONIOU. *Adsorption of ^4He on graphitized carbon in the submonolayer region between 2 and 15K*. Journal of Chemical Physics **Band 62(3)**: (1975) S. 779–89.
- [103] E. LERNER und J.G. DAUNT. *Adsorption of ^4He , Ar, and N_2 on exfoliated graphite and of ^4He on Ar-coated exfoliated graphite at low temperatures*. Journal of Low Temperature Physics **Band 10(3-4)**: (1973) S. 299–307.
- [104] M. SCHICK. *Theory of helium monolayers*. In J. DASH, J.G.; RUVALDS, Herausgeber, *Phase Transitions in Surface Films. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*, (S. 65–113). Plenum, New York, NY, USA, 1980.
- [105] J.G. DASH und M. SCHICK. *Helium monolayers*. In J.B. BENNEMAN, K.H.; KETTERSON, Herausgeber, *The physics of liquid and solid helium, part II*, (S. 497–571). Wiley, Chichester, UK, 1978.
- [106] D.S. GREYWALL und P.A. BUSCH. *Heat capacity of fluid monolayers of ^4He* . Physical Review Letters **Band 67(25)**: (1991) S. 3535–8.
- [107] M. BRETZ; J.G. DASH; D.C. HICKERNELL; E.D. MCLEAN und O.E. VILCHES. *Phases of ^3He and ^4He Monolayer films adsorbed on basal-plane oriented graphite*. Physical Review A (General Physics) **Band 8(3)**: (1973) S. 1589–615.
- [108] R.L. SIDDON und M. SCHICK. *Low-density helium monolayers as two-dimensional imperfect gases: An analysis employing the second virial coefficient*. Physical Review A (General Physics) **Band 9(2)**: (1974) S. 907–24.
- [109] A.D. NOVACO und C.E. CAMPBELL. *Effects of crystalline substrate potentials on quasi-two-dimensional liquid helium*. Physical Review B (Solid State) **Band 11(7)**: (1975) S. 2525–34.
- [110] T.K. LIM; S. NAKAICHI; Y. AKAISHI und H. TANAKA. *Near-threshold behavior of the ground-state binding energies of the few-atom systems of ^4He and other bosons in two and three dimensions*. Physical Review A (General Physics) **Band 22(1)**: (1980) S. 28–32.
- [111] C.E. CAMPBELL; F.J. MILFORD; A.D. NOVACO und M. SCHICK. *Helium-monolayer completion on graphite*. Physical Review A (General Physics) **Band 6(4)**: (1972) S. 1648–52.
- [112] M. PIERCE und E. MANOUSAKIS. *Phase diagram of second layer of ^4He adsorbed on graphite*. Physical Review Letters **Band 81(1)**: (1998) S. 156–9.
- [113] A.A. ANTONIOU. *The adsorption of neon on graphitized carbon in the submonolayer and multilayer region between 1.5 and 30K*. Journal of Chemical Physics **Band 64(12)**: (1976) S. 4901–11.
- [114] P.M. FERM und G.M. MCCLELLAND. *Infrared-induced desorption of HD from lithium fluoride*. Journal of Chemical Physics **Band 98(1)**: (1993) S. 700–11.
- [115] G. BLAHUSCH und CH.L. SPIEL. *Neon desorption by the impact of helium atoms*. Surface Science **Band 377-379**: (1997) S. 696–8.
- [116] S. EARNSHAW. *On the nature of the molecular forces which regulate the constitution of the luminiferous ether*. Transactions of the Cambridge Philosophical Society **Band 7**: (1842) S. 97–112.

Ein Hinweis zum Ausdrucken

Beim Ausdrucken der Arbeit hat sich herausgestellt, daß verschiedene Abbildungen unter bestimmten Bedingungen nur teilweise richtig dargestellt werden. So fehlten sehr oft Linien im Druck, welche auf dem Monitor (mit Adobe Acrobat Reader) korrekt wiedergegeben wurden. Leider habe ich kein zufriedenstellendes *workaround* gefunden.

Dieser Fehler scheint ein Problem speziell dieser Installation von Win98SE zu sein. Sollte er dennoch auch auf anderen Rechnern auftreten, so hilft die Option "Print as image" im Print-Menü des Readers. Weitere Möglichkeiten sind der Ausdruck auf einem Postscript-Drucker oder ein Wechsel zu einem Rechner mit einer anderen Installation. So gab es z.B. mit einem WinXP-System oder einer alten Win98-Installation keine Probleme.

