

Laser-induzierte schnelle thermische Desorption von Festkörper-Oberflächen

G. ERTL und M. NEUMANN

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität Hannover, Germany

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1607—1610 [1972]; eingegangen am 19. August 1972)

Rapid Laser Beam Induced Thermal Desorption from Solid Surfaces

Absorption of a pulse of laser light in the surface region of a solid causes a fast temperature increase, followed, after the end of the laser pulse, by a rapid decrease to the base temperature. Experiments with a Nd laser (power 10^5 – 10^6 W/cm², half width of the pulse 150 μ sec) showed that desorption of CO from a Pd surface reaches its maximum rate within the time constant of the system (~ 0.5 msec). This effect can be used for example to investigate the kinetics of adsorption/desorption processes by means of relaxation methods.

1. Einleitung

Die Untersuchung des zeitlichen Verhaltens eines Systems nach Störung des thermodynamischen Gleichgewichts hat vor allem für die Kinetik schneller Reaktionen in homogener Lösung zu hervorragenden Erfolgen geführt¹. Die Übertragung dieser Prinzipien auf heterogene Reaktionen an der Grenzfläche Festkörper/Gasphase wurde von PARAVANO² diskutiert. Bereits mehrere Jahre zuvor hatten WAGNER und Mitarbeiter³ die Verfolgung der zeitlichen Änderung des elektrischen Widerstands dünner Folien nach einer durch Bersten einer Membran innerhalb von etwa 10^{-3} sec verursachten Druckänderung dazu benutzt, um die Kinetik des Übergangs von Sauerstoff bzw. Wasserstoff in Festkörper zu untersuchen.

Bei Untersuchungen an reinen Oberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen lassen sich kurzzeitige Druckänderungen jedoch nur relativ schwer realisieren, so daß eine Veränderung des Gleichgewichts an der Oberfläche durch Variation der Temperatur vorteilhafter erscheint.

Das Prinzip der Relaxationsverfahren besteht darin, ein bestehendes chemisches Gleichgewicht kurzzeitig durch Variation eines äußeren Parameters zu stören und dann den zeitlichen Verlauf der erneuten Gleichgewichtseinstellung zu verfolgen. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß die Zeit t' , innerhalb der die Störung erfolgt, kürzer ist als die die kinetischen Konstanten enthaltende Relaxationszeit τ . Bei einem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht wird dieses bei vorgegebenem Partialdruck in der Gas-

phase p durch einen bestimmten Bedeckungsgrad $\Theta(p, T)$ der Oberfläche beschrieben. Es sollte nun möglich sein, $\Theta(p, T)$ innerhalb kurzer Zeit durch schnelle thermische Desorption und Rückkehr auf die Ausgangstemperatur T zu verändern. In beschränktem Umfang gelingt dies mit der sogenannten „flash-filament“-Technik⁴, bei der ein dünner Draht durch Stromdurchgang schnell erhitzt wird. Der Nachteil besteht darin, daß dabei das gesamte Volumen erwärmt wird, so daß die Abkühlung relativ langsam erfolgt und das Verfahren für kompakte Einkristalle ungeeignet ist.

In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie sich eine schnelle Erwärmung und nachfolgende Abkühlung einer Oberfläche und damit verbundene kurzzeitige thermische Desorption mit Hilfe eines Laserblitzes realisieren läßt. Der nächste Schritt zur Entwicklung eines vollständigen Relaxationsverfahrens würde dann in der Verfolgung des zeitlichen Verlaufs des Bedeckungsgrades bis zur erneuten Gleichgewichtseinstellung bestehen. Es ist geplant, dies an Hand der Messung des Kontaktpotentials (das bekanntlich ein Maß für den Bedeckungsgrad darstellt) mit einer Anordnung mit sehr kurzer elektronischer Anstiegszeit durchzuführen.

2. Erzeugung eines Temperatur-Impulses an der Oberfläche eines Festkörpers

Die durch Absorption von Laserlicht an Metalloberflächen eintretenden Temperatureffekte waren bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und werden zum Beispiel für die Materialbearbeitung auch praktisch angewandt⁵. So beobachteten beispielsweise LEVINE et al.⁶ die Desorption von Gasen von einer Wolfram-Oberfläche bei Einwirkung von

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. ERTL, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover, Callinstraße 46.

30 nsec langen Blitzen eines *Q*-switch Rubinlasers mit Leistungsdichten $>10 \text{ MW/cm}^2$, die sie auf Temperaturerhöhung der Oberfläche um bis zu 1200°K zurückführten. LICHTMAN und READY⁷ stellten fest, daß bei Absorption des Lichts eines Nd-Lasers durch Kohlenstoff während Zeiten $<1 \mu\text{sec}$ thermische Elektronenemission von der Oberfläche auftritt, die sie auf sehr schnelle Erwärmung und nachfolgende Abkühlung zurückführen. BEDAIR und SMITH⁸ verwendeten einen *Q*-switch Rubinlaser zur Verdampfung von Verunreinigungen von Ni- und Si-Oberflächen.

Diese Effekte sind darauf zurückzuführen, daß das nicht reflektierte Licht in Metallen auf Grund des internen Photoeffekts⁹ absorbiert wird, wobei Elektronen auf höhere Niveaus im Leitungsband angeregt werden. Bereits innerhalb 10^{-9} sec erleiden diese Elektronen zahlreiche Stöße untereinander und mit Gitterphononen, so daß eine sehr schnelle Umwandlung in Wärme stattfindet. Da die Eindringtiefe des Lichts nur etwa eine Wellenlänge beträgt, erfolgt die Wärmeproduktion im unmittelbaren Bereich der Oberfläche. Eine theoretische Behandlung des Wärmeleitungsproblems wurde von READY¹⁰ durchgeführt. Danach führt an einer Wolfram-Oberfläche ein Laserblitz von 20 ns Dauer und 17 MW pro cm^2 Leistung zu einer Temperaturerhöhung der Oberfläche um 500°K . In einer Tiefe von 10μ beträgt die maximale Temperaturerhöhung nur noch 100°K und bereits $10 \mu\text{sec}$ nach dem Laserblitz ist die Temperatur im ganzen Kristall (einschließlich Oberfläche) praktisch wieder auf den Ausgangswert abgeklungen.

Bei Variation von Impulsdauer t' und -leistung I ist es wegen der momentan einsetzenden Wärmeleitung erforderlich, zur Erzielung einer gleichbleibenden maximalen Temperaturerhöhung ΔT das Produkt $I^2 \cdot t'$ konstant zu halten¹¹. In der vorliegenden Arbeit wurde mit einem Nd-Laser mit etwa $150 \mu\text{sec}$ Blitzdauer gearbeitet. Zur Erzielung von $\Delta T = 500^\circ\text{K}$ war daher eine Flächenleistung von etwa 10^5 W/cm^2 erforderlich, die durch entsprechende Fokussierung des Lichts erreicht wurde.

3. Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abb. 1 wiedergegeben. Das UHV-System besteht aus einer Sorptionspumpe zur Erzeugung des Vorvakuum und einer 50 l/sec -Ionengetterpumpe, mit der sich ein Endvakuum von einigen 10^{-10} Torr erreichen läßt. Der Rezipient

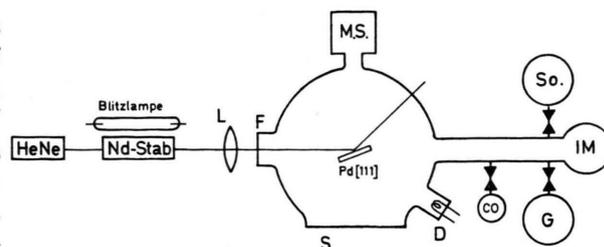


Abb. 1. Versuchsaufbau (schematisch). MS=Quadrupol-Massenspektrometer, F=Eintrittsfenster für Laserstrahlung, S=Sichtfenster, D=Verdampferquelle, CO=Gas-Vorratsbehälter, So=Sorptionspumpe, G=Ionengetterpumpe, IM=Ionisationsmanometer, L=Linse ($f=200 \text{ mm}$).

besteht aus einem kugelförmigen Kolben aus Hartglas, an den über Glas-Metallübergänge ein Probenmanipulator, eine Verdampferquelle und ein Quadrupol-Massenspektrometer angebracht sind. Gase können über ausheizbare Dosierventile eingelassen werden. Die Probe besteht aus einem Pd(111)-Einkristallscheibchen von etwa 6 mm Durchmesser und 2 mm Dicke, die über ihre Halterung geheizt werden kann und sich auf einem Manipulator befindet, der durch Rotation die Einstellung verschiedener Positionen der Probenoberfläche ermöglicht. In den hier beschriebenen Versuchen wurden reine Oberflächen durch Verdampfen von weiterem Pd von einem geheizten Draht auf die Oberfläche erzeugt. Als Adsorptiv wurde CO benutzt, da das System Pd/CO relativ einfach und gut bekannt ist¹².

Als Lichtquelle wurde ein Nd-Laser verwendet (Stab $6 \text{ mm } \phi$, ca. 75 mm lang) mit einer maximalen Impulsenergie von $1,2 \text{ J}$ bei $150 \mu\text{s}$ Halbwertsbreite. Der Laserstrahl wurde mit einer Linse auf die Probe fokussiert, so daß der Brennfleck auf der Oberfläche einen Durchmesser von ca. 1 mm besaß. Zur Justierung wurde ein HeNe-Laser verwendet. Der Laserstrahl tritt durch das Fenster F in den Rezipienten und verläßt diesen möglichst ohne zusätzliche Reflexionen. Der zeitliche Verlauf des CO-Partialdrucks bei Desorption von der Oberfläche wird vom Quadrupol-Massenspektrometer erfaßt und mit einem Speicher-Oszillographen aufgezeichnet.

4. Resultate

Nach Präparation einer reinen Oberfläche wurde kurzzeitig ein CO-Druck von etwa 10^{-6} Torr eingestellt und damit vollständige Bedeckung erreicht. Nach dem Abpumpen stellte sich im Rezipienten ein Restgasdruck von etwa $3 \cdot 10^{-9}$ Torr ein, der zum größten Teil aus CO bestand. Nach Auslösen eines Laserblitzes wurde ein zeitlicher Verlauf des CO-Partialdrucks registriert, wie in dem Oszillogramm der Abb. 2 wiedergegeben ist: Nach einem sehr schnellen Druckanstieg infolge einsetzender thermischer Desorption erfolgt ein langsamer Abfall mit einer Halbwertszeit von etwa 20 msec. Dieser Abfall ist jedoch nicht durch das langsame Abklingen

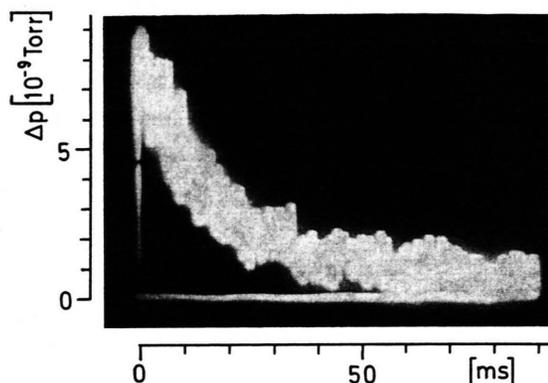


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf des CO-Partialdrucks im Quadrupol-Massenspektrometer infolge thermischer Desorption durch einen Laserblitz. Der relativ langsame Abfall wird durch die Saug Eigenschaften des Systems bedingt.

der Oberflächentemperatur bedingt, sondern lediglich durch die Geschwindigkeit des Abpumpvorgangs. Wie im vorstehenden Abschnitt erläutert wurde, erfolgt die Abkühlung der Oberfläche tatsächlich so schnell, daß bereits wenige μsec nach Beendigung des Laserblitzes die Desorption beendet sein wird. Bei den späteren eigentlichen Relaxationsmessungen wird der stationäre Druck in der Gasphase wesentlich höher sein als 10^{-8} Torr, so daß der zusätzliche Druckanstieg durch die Desorption demgegenüber zu vernachlässigen sein wird.

Wesentlich bei diesen Messungen ist, daß die Desorption tatsächlich sehr schnell einsetzt. Der Anstieg des CO-Drucks ist in Abb. 3 mit größerer Zeitauflösung registriert. Hieraus ist zu entnehmen, daß das Druckmaximum bereits nach weniger als 0,5 msec erreicht wird. Dies entspricht aber gerade der Zeit bis zum vollständigen Abklingen des Laserimpulses, außerdem nähert man sich dabei auch bereits der Zeitkonstante des Nachweissystems.

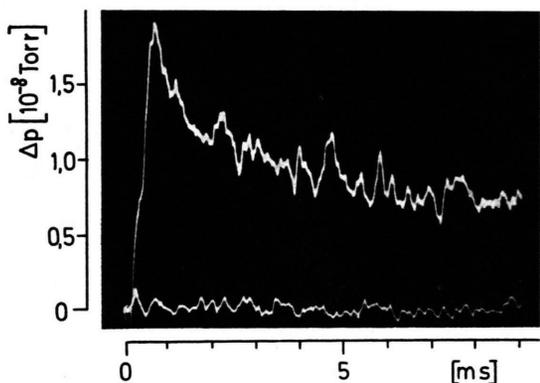


Abb. 3. Mit erhöhter zeitlicher Auflösung ist zu erkennen, daß die Desorptionsrate ihren Maximalwert innerhalb der Zeitkonstanten des Systems ($\sim 0,5$ msec) erreicht.

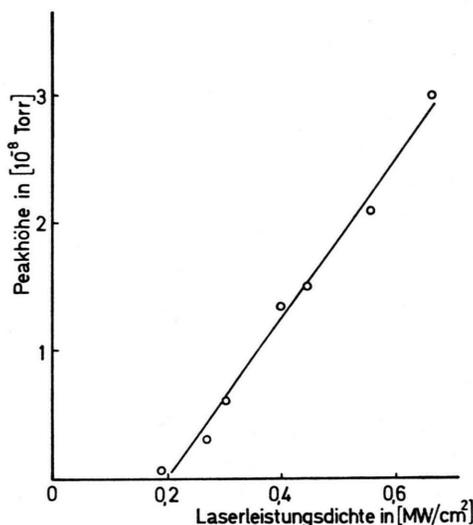


Abb. 4. Maximaler Druckanstieg als Funktion der Leistungsdichte des Laserlichts bei Desorption von jeweils vollständig belegter Oberfläche.

In Abb. 4 ist die Höhe des Druckmaximums, die mit der desorbierten Menge verknüpft ist, als Funktion der Leistungsdichte des Laserimpulses aufgetragen. Charakteristisch ist, daß Desorption erst oberhalb einer bestimmten Leistung, d. h. erreichten Oberflächentemperatur, einsetzt. Beim System Pd/CO wird auf Grund der Adsorptionsenergie von etwa 35 kcal/Mol¹² eine mittlere Adsorptionszeit von 1 msec bei etwa 500 °C erreicht. Nach der Abschätzung im 2. Abschnitt wird eine derartige Temperaturänderung aber gerade bei einer Laserleistung in der Größenordnung von 0,1 MW/cm² erreicht.

Bei weiteren Experimenten wurde ausgehend von einer vollständig belegten Oberfläche der jeweilige maximale Druckanstieg bei in konstanten Zeitabständen Δt aufeinanderfolgenden Laserblitzen registriert. Da diese Messungen bei einem Restgasdruck von $3 \cdot 10^{-9}$ Torr CO durchgeführt wurden, erfolgte in den Pausen jeweils eine teilweise Readsorption, die zu um so höheren Bedeckungsgraden führte, je länger Δt war. Das Ergebnis ist in Abb. 5 dargestellt und zeigt das erwartete Verhalten: Δp nimmt mit jedem Impuls zunächst kontinuierlich ab, bis ein stationärer Endwert dann erreicht ist, wenn die bei einem Blitz desorbierte Menge gleich der innerhalb Δt readsorbierten Menge ist. Bei größerem Δt wird natürlich auch der zugehörige Endwert von Δp höher liegen.

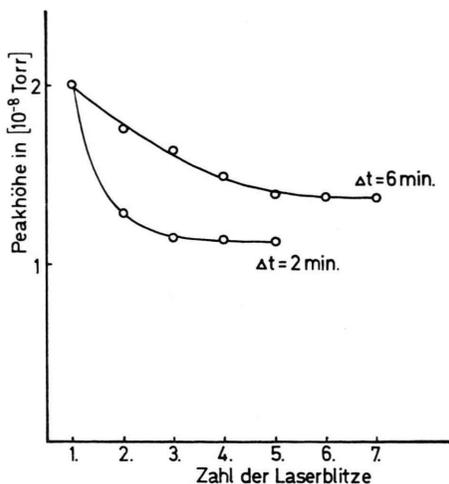


Abb.5. Desorptionsverhalten bei aufeinanderfolgenden Blitzen mit verschiedener Folgefrequenz (Leistungsdichte jeweils $0,55 \text{ MW/cm}^2$).

5. Schlußfolgerungen

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß es möglich sein sollte, Untersuchungen zur Kinetik von schnellen Adsorptions-Desorptionsprozessen mit Hilfe eines thermischen Relaxationsverfahrens durchzuführen. Mit der gegenwärtigen Meßanordnung wird die zeitliche Auflösung bei 1 msec liegen, doch sprechen keine prinzipiellen Schwierigkeiten dagegen, diesen Bereich zu noch wesentlich kürzeren Zeiten zu erweitern. Die schnelle Temperaturerhöhung der Oberfläche kann möglicherweise auch dazu benutzt werden, um Zwischenprodukte bei katalytischen Prozessen zu erfassen. Schließlich kann daran gedacht werden, bei noch höheren Impulsleistungen einen Teil der Oberfläche abzdampfen und durch massenspektrometrischen Nachweis eine Oberflächen-Analysenmethode ähnlich der Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS)¹³ zu entwickeln.

Herrn Prof. Dr. WELLING sind wir für die Bereitstellung des Nd-Lasers sehr zu Dank verpflichtet.

- ¹ M. EIGEN, in: *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. VIII (A. WEISSBERGER, ed.), Wiley, New York 1963, Part 2, p. 793. — M. EIGEN u. L. DE MAEYER, *ibid.*, p. 895. — G. H. CZERLINSKI, *Chemical Relaxation*, M. Dekker, New York 1966.
- ² G. PARRAVANO, in: *Catalysis Reviews* (H. HEINEMANN, ed.), M. Dekker, New York 1969, Vol. 3, p. 207.
- ³ S. STOTZ, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 37, 769 [1966]. — H. J. SCHÖNNAGEL u. C. WAGNER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 699 [1965].
- ⁴ P. A. REDHEAD, J. P. HOBSON u. E. V. KORNELSEN, *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum*, Chapman & Hall, London 1968.
- ⁵ H. WEBER u. G. HERZIGER, *Laser*, Physik-Verlag, Weinheim 1972.

- ⁶ L. P. LEVINE, J. F. READY u. E. BERNAL G., *J. Appl. Phys.* **38**, 331 [1967].
- ⁷ D. LICHTMAN u. J. F. READY, *Phys. Rev. Letters* **10**, 342 [1963].
- ⁸ S. M. BEDAIR u. H. P. SMITH, *J. Appl. Phys.* **40**, 4776 [1969].
- ⁹ N. F. MOTT u. H. JONES, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publ., New York 1958.
- ¹⁰ J. F. READY, *J. Appl. Phys.* **36**, 462 [1965].
- ¹¹ F. W. DABBY u. U. C. PACK, *IEEE J. Quant. Electronics* **QE-8**, 106 [1972].
- ¹² G. ERTL u. J. KOCH, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 1906 [1970].
- ¹³ A. BENNINGHOVEN, *Surface Sci.* **28**, 541 [1971].