

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Diplomarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Andreas Priebe
aus Karlsruhe
Jahr der Abgabe: Januar 2000

Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption
am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen
in Reflektions- und Transmissionsgeometrie

Die Diplomarbeit wurde von Andreas Priebe ausgeführt am
Kirchhoff-Institut für Physik
unter der Betreuung von
Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci

Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen in Reflektions- und Transmissionsgeometrie

Die IR-Absorption von Kohlenmonoxid auf dünnen (<10 nm) Eisenfilmen auf Magnesiumoxid wurde in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung untersucht. Erstmals war dies in Transmission- als auch Reflektionsgeometrie an ein- und derselben Probe möglich. Durch von mir entwickelte Präparationsverfahren gelang es, das Inselwachstum von Fe auf MgO(001) zu unterdrücken und kontrolliert Filme mit unterschiedlicher Morphologie zu präparieren. An glatten 3nm dicken Filmen konnte eine Verstärkung der IR-Absorption (SEIRA) sowohl in Transmission als auch in Reflektion nachgewiesen werden. Durch Variation der Filmmorphologie konnte ein Zusammenhang zwischen Morphologie und den einzelnen Absorptionsstrukturen hergestellt werden. Dabei wurden die verschiedenen Absorptionslinien den verschiedenen Adsorptionsplätzen der kristallinen Eisenfacetten zugeordnet. Schließlich wurde für verschiedene Eisenfilmmorphologien die bedeckungsabhängige Verschiebung der Absorptionslinien bis zur Sättigung bestimmt.

Investigation of the surface enhanced infrared absorption in the case of carbon monoxide on iron thin films in reflection- and transmission geometry

The IR absorption of carbon monoxide on thin (<10 nm) iron films on magnesium oxide was examined as a function of CO coverage. For the first time this is done in transmission and reflection geometry for the same sample. I developed preparation procedures which helps to suppress the island growth of Fe on MgO(001) and which enables to prepare films with different morphologies. For smooth 3nm thick films an enhancement of the IR absorption (SEIRA) is found both in transmission and in reflection. By variation of the filmmorphology a connection between this morphology and the individual absorption structure could be observed. The different absorption lines were assigned to different adsorption sites of the crystalline iron facets. Finally for the different iron film morphologies the coverage-dependent frequency shifts of the absorptionlines investigated up to the saturation coverage.

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Die Apparatur	3
2.1	Aufbau der Anlage	3
2.1.1	Die UHV-Kammer	3
2.1.2	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4
2.1.3	Die Bestimmung des CO-Angebots	9
2.2	Fourier-Transform-Spektroskopie	10
2.2.1	Funktionsweise der Fourier-Transform-Spektroskopie	10
2.2.2	Die Aufnahme von Transmissions- und Reflektionsspektren	13
3.	Theoretische Grundlagen und Vorausberechnungen der IR-Absorption von Adsorbaten	15
3.1	Die Chemisorption von Kohlenmonoxid	15
3.1.1	Backdonation-Modell von Blyholder	15
3.2	Grundlagen zum Verständnis der IR-Spektren von Adsorbaten	19
3.2.1	Der Lorentzoszillator in der Suszeptibilität als klassisches Modell	19
3.2.2	Fano-Effekt und "Surface friction"	20
3.3	Vorausberechnungen mit dem klassischen Modell	25
3.3.1	Dünnschichtoptik	25
3.3.2	Ergebnisse der klassischen Rechnung für CO/Fe/MgO	27
4.	Präparation definierter Fe-Film-Morphologien	33
4.1	Grundlagen des Filmwachstums	33
4.1.1	Keimbildung auf Oberflächen	33
4.1.2	Filmwachstum	35
4.1.3	Das System Fe/MgO	37
4.2	Präparation und Kontrolle	39
4.2.1	Beschreibung der IR-Transmissionsspektren von Eisenfilmen	39
4.2.2	Fe-Filme auf UHV- und luftgespaltenem MgO(001)-Substrat	40
4.2.3	Wachstumsverhalten bei unterschiedlicher Probertemperatur	49

4.2.4	Erneutes Aufdampfen bei $T = 670$ K	49
4.3	LEED-Bilder	52
4.4	Kraftmikroskopie	54
4.4.1	Einführung	54
4.4.2	Kräfte zwischen Sensor und Probe	56
4.4.3	Vergleich unterschiedlicher Filmmorphologien	57
5.	IR-Spektren von CO auf Fe/MgO(001)	63
5.1	CO-Peakposition in Transmissionsspektren	63
5.2	Reflektionsmessung der CO-Absorption	70
5.3	Absorptionsfrequenz und Filmmorphologie	73
5.4	Die CO-Adsorptionslinienform	77
5.5	CO-Desorption und CO-Dissoziation	89
6.	Zusammenfassung	97
7.	Literaturverzeichnis	99
Anhang A: Dünnschichtoptik		103
Anhang B: Dynamische Bildaufnahme		105
Anhang C: Morphologie und CO-Absorption		107

1. Einleitung

Seit Anfang der achtziger Jahre ist bekannt, daß Adsorbate auf rauhen Metalloberflächen oder Metallinseln im Vergleich zu den freien Molekülen eine verstärkte Infrarotabsorption zeigen (SEIRA, *Surface Enhanced Infrared Absorption*) [Har80][Osa91][Osa97]. Diese oberflächenverstärkte Infrarotabsorption wurde sowohl in Reflektion [Nis93a] als auch in Transmission [Nis91][Sat97] beobachtet. Aus Experimenten ist bekannt, daß die Verstärkung von dem Adsorbat, dem Substratmaterial und dem Material des Metallfilmes abhängt. Eine bedeutende Rolle spielt auch die Morphologie des Metallfilmes.

Obwohl die Mechanismen, welche zu solch einer Verstärkung führen, weitgehend unverstanden sind, wurde der SEIRA-Effekt ausgenutzt, um Spuren bestimmter chemischer Verbindungen zu spektroskopieren (siehe z.B. [Nis90][Nis91][Nis93a]). Um jedoch quantitative Analysen betreiben zu können muß dieser Effekt besser verstanden sein. Hinzu kommt, daß die Wechselwirkung zwischen Metallfilm und Adsorbat zu einer assymetrischen Linienform führt. Über diese wurde erstmals von Y. J. Chabal [Cha85] berichtet, der sie beim ersten Oberton der frustrierten Rotation von H und D auf W(001) maß. Zur Erklärung dieser Spektren, die eine Fano-ähnliche Linienform aufweisen (siehe [Fan61]), wurden verschiedene Theorien vorgestellt (siehe z.B. [Per94] und [Lan87]).

Der Vergleich zwischen der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption, welche in Transmissions- bzw. in Reflektionsgeometrie gemessen wurde ist schwierig, denn dies setzt voraus, daß die Proben, an welchen diese Messungen durchgeführt wurden, eine identische Morphologie hatten. Dies ist jedoch nicht unbedingt gewährleistet. Denn die Morphologie der Metallfilme hängt stark von dem Metall/Substrat-System sowie von den Präparationsbedingungen während der Filmherstellung ab. Dies ließ es bisher nicht zu, eindeutige Vergleiche zwischen Transmissions- und Reflektionsmessungen zu ziehen.

In dieser Arbeit ist es das Ziel, vergleichbare Messungen der Infrarotabsorption der Adsorbat-Streckschwingung von Kohlenmonoxid auf Fe-Filmen auf MgO(001) sowohl in Transmissions- und Reflektionsgeometrie zu ermöglichen. Die Messung in beiden Geometrien an einer Probe mußte somit ermöglicht werden.

Da die Morphologie der Metallfilme eine entscheidende Rolle für die Absorptionslinien einnimmt, war es von Interesse, eine reproduzierbare Möglichkeit zu finden, um einen Fe-Film so zu präparieren, daß dieser möglichst glatt ist und z.B. 3nm dick ist. Denn dies vereinfacht die theoretische Beschreibung der Absorptionslinien. Die Frage, ob die Adsorptionslinien von CO-Molekülen stammen, welche auf einer Metallfacette parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche stehen, wäre nicht mehr vorhanden, da auf einer

glatten Oberfläche keine "Gräben" vorhanden sind, in welchen Metallfacetten senkrecht zur Substratoberfläche existieren.

In dieser Arbeit werde ich zu Beginn die Apparatur mit der von mir verbesserten Optikeinheit vorstellen (Kapitel 2), mit welcher es mir erstmals gelungen ist, sowohl Transmissions- als auch Reflektionsmessungen an einer Probe während eines Experimentes durchzuführen. Im Anschluß (Kapitel 3) werde ich die theoretischen Grundlagen und Vorausberechnungen zum Verständnis der IR-Absorptionslinien des Kohlenmonoxids vorstellen. Unter anderem werde ich Effekte vorstellen, welche die Frequenz und das Linienformprofil der Absorptionslinie im IR-Spektrum von Adsorbaten beeinflussen. Die theoretischen Grundlagen, welche zum Verständnis der Präparation und Untersuchung dieser Eisenfilme benötigt werden, wurden in dem Kapitel 4 mit aufgenommen. Die Charakterisierung der Eisenfilme erfolgt mit unterschiedlichen Methoden. Insbesondere die Infrarot-Spektroskopie stellt eine sehr wichtige Methode dar, da sie die Untersuchung der morphologischen Entwicklung des Films im Sub-Å-Bereich erlaubt. Als weitere Methoden der Charakterisierung von Eisenfilmen werden in dieser Arbeit die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED: *low energy electron diffraction*) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM: *atomic force microscopy*) verwendet. Im Kapitel 5 werden die IR-spektroskopischen Untersuchungen in Transmission und Reflektion der Absorption von Kohlenmonoxid auf sowohl morphologisch unterschiedlichen als auch morphologisch gleichen Eisenfilmen unterschiedlicher Dicken vorgestellt und diskutiert. Zum Ende dieses Kapitels werde ich mich der Desorption und der Dissoziation des Kohlenmonoxids zuwenden. Ebenfalls werde ich mich damit beschäftigen, welchen Einfluß das dissoziierte Kohlenmonoxid bei erneutem CO-Angebot auf die IR-Absorptionslinie hat.

2. Die Apparatur

In diesem Kapitel stelle ich zuerst die Apparatur vor, mit der unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) Proben präpariert und untersucht werden können. Es wird unter anderem die Verbesserung der Optikeinheit vorgestellt. Im zweiten Teil dieses Kapitels werde ich die Fourier-Transform-Spektroskopie vorstellen.

2.1 Aufbau der Anlage

Diese Anlage besteht aus zwei Hauptkomponenten. Dies sind die UHV-Kammer aus Edelstahl (Firma Vab) und das Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) (Bruker IFS66v/S), welches an die UHV-Kammer optisch angekoppelt ist, so daß sich der Strahlengang vollständig im Vakuum befindet. An die UHV-Kammer selbst sind verschiedene Geräte zur Präparation und Analyse sowie eine Schleuse angebracht, die im folgenden vorgestellt werden.

2.1.1 Die UHV-Kammer

Das Konzept der UHV-Kammer sieht 3 typische Probenpositionen vor: Die Kammerebenen 1 und 2 sowie das Transfersystem. Das Transfersystem besteht aus einer kleinen Kammer, die über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 260) evakuiert wird. Dabei beträgt der Druck ca. $10^{-6} Pa$. Über eine Schleusentür (SP) wird der Probenhalter in den Transferstab (T) gesetzt. Zwei Filamente ermöglichen ein Heizen des Probenhalters im Hochvakuum. Hierbei werden typischerweise Temperaturen von ca. 500K erreicht. In Kammerebene 2 (siehe Abb. 2.1, Ebene2) wird der Probenhalter mit Probe über eine Plattenventil (GV) vom Transfersystem in die UHV-Kammer eingeschleust, das UHV wird bei diesem Vorgang nicht zerstört. Mit Hilfe eines kühl- und heizbaren Manipulators (M) (Firma Vab) kann der Probenhalter aus dem Transferstab entnommen und in der UHV-Kammer an die verschiedenen Kammerpositionen gebracht werden. Die Probe kann mit einer Spaltzange (CC)(Eigenbau) gespalten werden, was die Herstellung von hochreinen Kristalloberflächen ermöglicht. Ein Chrom-Verdampfer (Cr-E) (Eigenbau [Gre99]) ermöglicht durch Aufbringen von Chromkontakten Leitfähigkeitsmessungen. Erste Messungen habe ich bereits durchgeführt, werde jedoch in dieser Arbeit nicht darauf eingehen.

In Kammerebene 1 (Ebene 1) befindet sich die eigentliche Experimentierposition. Hier wird die Meltallschicht aufgebracht und untersucht. Es besteht die Möglichkeit, Kupfer und Eisen aufzudampfen. Zwei wassergekühlte Elektronenstoß-Metallverdampfer (ME) (Omicron EFM3) stehen hierzu zur Verfügung. Die Bestimmung der aufgetragenen Schichtdicke erfolgt mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdickenmeßgeräts (Tetra MTM-10), welches sich an die Aufdampfposition der Probe fahren läßt. Bei Adsorptionsexperimenten werden mit einem Feindosierventil (LV) (Varian) kleinste Mengen CO in die

UHV-Kammer eingelassen. Der typische Druck ist $p_{CO} \approx 2 \times 10^{-6} Pa$.

Eine Möglichkeit zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit bietet das in dieser Ebene eingebaute LEED-System (Low Energy Electron Diffraction) (Omicron SPECTA-LEED). Zur Untersuchung des Restgases steht ein Quadropolmassenspektrometer (QMS) (Vacuum Generators) zur Verfügung.

Die Erzeugung von Ultrahochvakuumbedingungen in unserer UHV-Kammer wird durch den Einsatz einer Ionengetterpumpe und einer integrierten Titansublimationspumpe erreicht. Die Titansublimationspumpe wird während der Experimente mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Plattenventil trennt das Transfersystem vom Ultrahochvakuumbereich ab, so daß während der Experimente die Turbomolekularpumpe abgeschaltet werden kann.

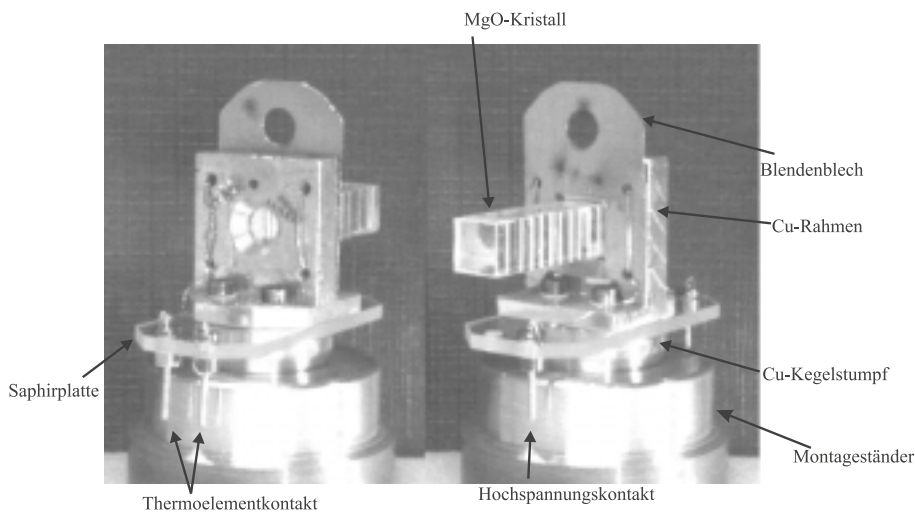


Abb. 2.2: Abbildung des Probenhalters (Blick auf Montageständer), **links:** Rückansicht, **rechts:** Vorderansicht.

Im Experiment wurden zumeist MgO(001)-Kristalle von einer Dicke von ca.3mm verwendet.

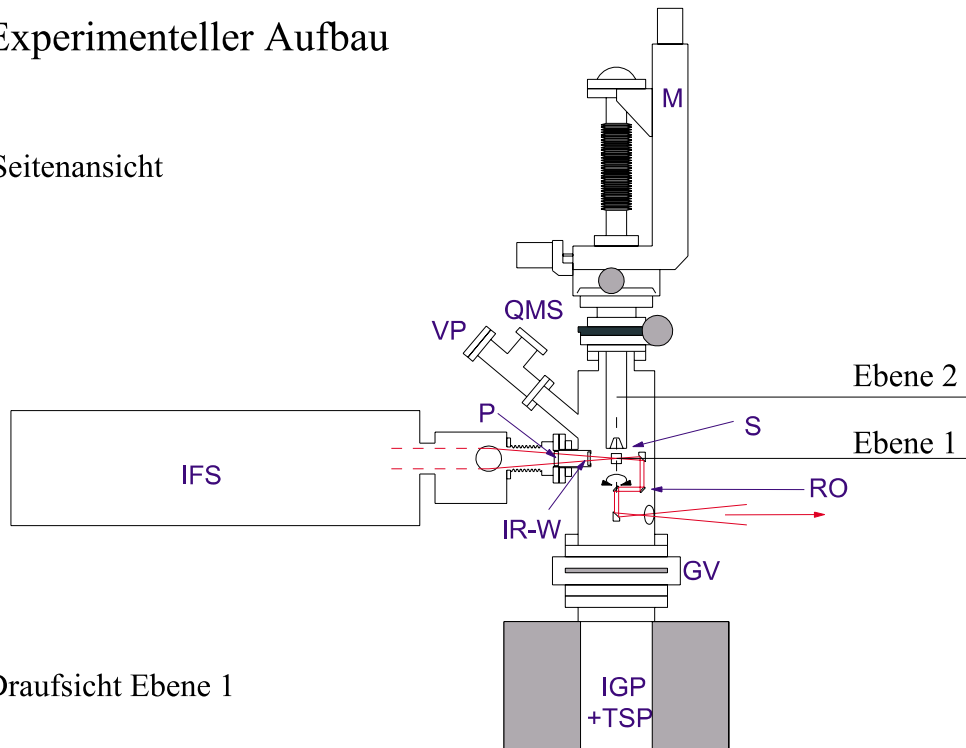
Der Probenhalter (siehe Abb. 2.2), den ich für meine Messungen verwendet habe, war so konzipiert, daß es möglich war, die Probe sowohl durch Elektronenstoß auf $T \approx 700K$ zu heizen, als auch mit Hilfe der Stickstoffkühlung des Manipulators auf $T \approx 90K$ zu kühlen. Mit Hilfe von Thermoelementen, welche mit der Probe thermisch kontaktiert wurden, konnte die Probertemperatur bestimmt werden.

2.1.2 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

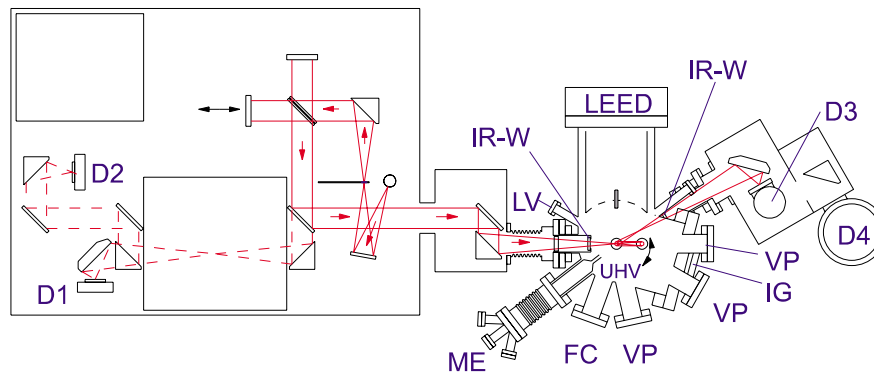
Das FTIR-Spektrometer ist seitlich an die Kammer angekoppelt. Sein Strahlengang ist so ausgelegt, daß der IR-Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert werden kann. Der

Experimenteller Aufbau

Seitenansicht



Draufsicht Ebene 1



Draufsicht Ebene 2

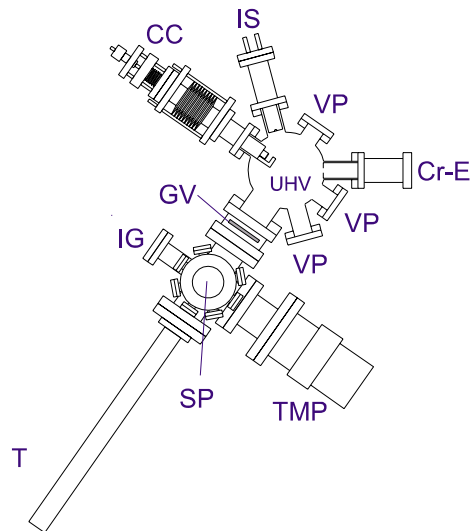


Abb. 2.1: Experimenteller Aufbau zur IR-Spektroskopie von Adsorbaten und dünnen Filmen unter UHV-Bedingungen. Erklärungen der Abkürzungen siehe Tabelle 2.1.

CC	Kristallsplätzange	M	Manipulator
Cr-E	Chrom-Verdampfer	ME	Metallverdampfer (Fe)
D1, D2, D3, D4	Detektorpositionen	P	Polarisatorhalterung
FC	Elektronenkollektor	QMS	Quadrupolmassenspektrometer
GV	Plattenventil	RO	winkelverstellbare Optikeinheit
IFS	FTIR-Spektrometer	S	Probenposition
IG	Ionisationsmeßröhre	SP	Schleusentür
IGP	Ionengetterpumpe	T	Transferstab
IR-W	Infrarotfenster	TMP	Turbomolekularpumpe
IS	Ionenquelle (Ar ⁺)	TSP	Titansublimationspumpe
LV	Dosierventil	VP	Sichtfenster

Tab. 2.1: Erklärungen der Abkürzungen in Abb. 2.1.

Übergang zwischen FTIR-Spektrometer und UHV-Kammer bzw. UHV-Kammer und Detektor-Kammer wird durch IR-durchlässige Si-Fenster (IR-W) ermöglicht. Für die Detektion des IR-Signals wurde die Detektorposition D3 (Siehe Abb. 2.1) verwendet. Die Möglichkeit des Wechsels zwischen Reflektions- und Transmissionsgeometrie ohne Umbau der UHV-Apparatur ist durch eine winkelverstellbare Optikeinheit (RO) (Eigenbau [Krauth]) gegeben (Umkonstruktion siehe folgendes Kapitel). Um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erlangen, verwendete ich in meinen Messungen als Strahlteiler einen mit Germanium beschichteten KBr-Strahlteiler für das mittlere Infrarot ($400\text{-}4800\text{cm}^{-1}$) in Kombination mit einem mit flüssigem Stickstoff ($T=77\text{K}$) gekühlten MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellurid) mit einem Spektralbereich von $600\text{-}7000\text{cm}^{-1}$. Die Lichtquelle des Fourier-Transform-Infrarotspektrometers ist ein Temperaturstrahler, dessen Intensitätsmaximum bei ca. 1750cm^{-1} liegt [Bru35].

Reproduzierbarkeit beim Wechsel des IR-Strahlengangs

Das Hauptthema meiner Arbeit ist, an einer Probe sowohl Transmission als auch Reflexion in situ zu messen. Die CO-Spektren, die hierbei gemessen werden, sind Relativmessungen, d.h. zuerst wird eine Messung ohne CO, anschließend eine Messung mit CO durchgeführt. Danach wird aus beiden sich ergebenden Spektren das Verhältnis gebildet. Um jeweils beide Messungen zu ermöglichen, wäre eine Apparatur mit zwei getrennten Strahlengängen für Reflexions- und Transmissionsmessung denkbar. Dies hätte jedoch unweigerlich ein größeres Umrüsten des Strahlengangs der Apparatur erforderlich gemacht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zunächst eine Messung der Reflexion vorzunehmen und danach die Optikeinheit in Transmissionsstellung zu bringen. Hierzu muß zunächst eine Transmissions- und Reflektionsmessung ohne CO-Angebot durchgeführt werden, danach mit CO. Diese Prozedur erfordert allerdings eine hohe Reproduzierbarkeit des Signals beim Hin- und Zurückfahren der Optikeinheit zwischen

den einzelnen Meßgeometrien. Erst meine Umkonstruktion der Optikeinheit ermöglichte es, die Reproduzierbarkeitsanforderungen zu erfüllen.

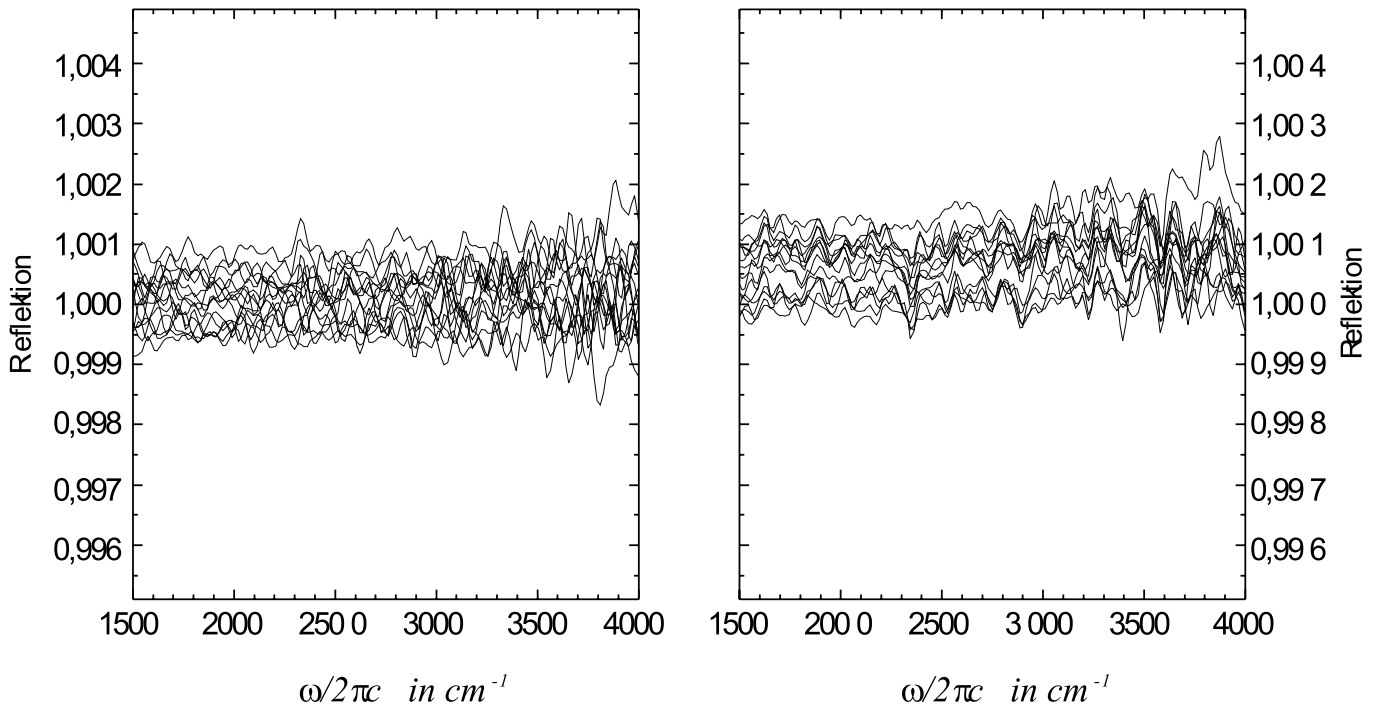


Abb. 2.3: Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Einstellung der verbesserten inneren Optikeinheit wurden jeweils 100% Linien in Reflektion gemessen. Links nach zwischenzeitlicher Änderung der Meßgeometrie, rechts ohne Veränderung der Optik. Weitere Erläuterungen im Text.

Die Überprüfung der reproduzierbaren Einstellung der Optikeinheit erfolgte über zwei Tests. Beide Tests waren Reflektionsmessungen mit einem Einfallswinkel von 75° (siehe Abb. 2.3). Der erste Test soll zeigen, wie groß die Änderungen einer 100% -Linie sind (siehe Abb. 2.3 links). Für jedes dieser Relativspektren wurde ein eigener Referenzkanal aufgenommen. Sodann wurde die Winkelposition der Optikeinheit verändert und anschließend wieder in ihre Ausgangsposition gefahren, in der nun das Spektrum aufgenommen wurde. Bei absoluter Reproduzierbarkeit und ohne jegliches Rauschen bzw. Driften würde das Verhältnis zwischen Referenzkanal und Spektrum für alle Frequenzen "eins" ergeben. Dies ist nicht der Fall, wie man in der linken Abbildung erkennen kann. Zum Vergleich wurde daher eine Messreihe durchgeführt, bei der hintereinander 15 Spektren nach dem Schema des vorherigen Tests aufgenommen wurden, wobei jedoch diesmal die Konfiguration der Optikeinheit unverändert blieb. Vergleicht man beide Experimente, so läßt sich anhand der Spektren im Bereich von 1500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} kein Unterschied feststellen. Somit ist mit der neu modifizierten Optikeinheit die bisherige Problematik der extremen Nichtreproduzierbarkeit im Rahmen der Meßgenauigkeit behoben.

Zur genauen Bestimmung der erforderlichen Position des Spiegels in einem Reflektions-

experiment wurde bei konstanter Probenposition das Signal in Abhängigkeit der Spiegelposition aufgezeichnet (siehe 2.4). Das gemessene Signal, welches bei 75°-Reflektion gemessen wird, kann ausschließlich von der Reflektion stammen. Denn wie in Abb. 2.4 zu sehen ist, erreicht ohne Probe kein Licht den Spiegel an dieser Position. Vor jedem Experiment wurde die genaue Spiegelposition sowohl in Transmission als auch in Reflektion überprüft.

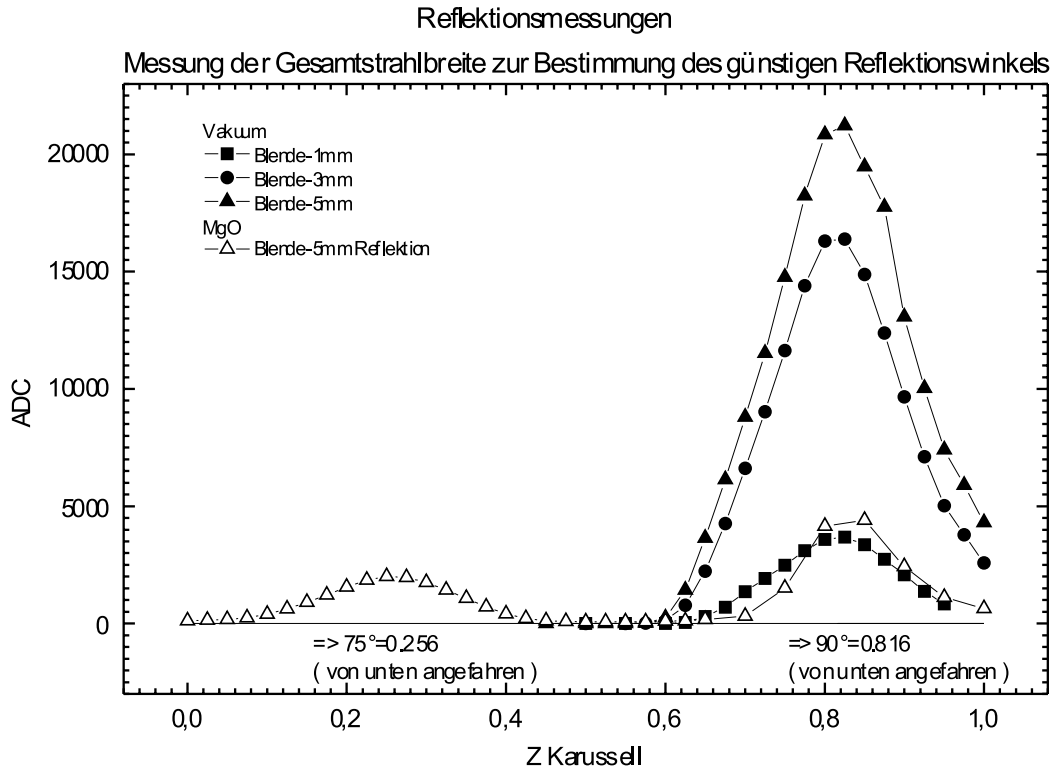


Abb. 2.4: Die Signalintensität am Detektor ist in Abhängigkeit der Spiegelposition dargestellt. Es wurde sowohl ohne Probe bei verschiedenen Aperturblenden, als auch mit Probe (Position der Probe ist auf 75°-Reflektion eingestellt) gemessen.

Thermische Drift

Ein weiteres Problem stellt die Temperaturstabilität des Labors dar. Das Spektrometer besitzt einen Temperaturstrahler mit unregelmäßiger Wasserkühlung. Eine Temperaturschwankung im Labor wirkt sich damit über die Kühlwassertemperatur auch auf die Temperatur des Temperaturstrahlers aus. Dies war Anlaß, im Labor eine Klimaanlage zu installieren, um eine konstante Labortemperatur zu gewährleisten. Messungen zur Stabilität des Infrarotdetektors wiesen Oszillationen im Spektralverhalten auf. In Abb. 2.5 ist die gemessene relative Signaländerung für verschiedene Frequenzen gegenüber der Zeit aufgetragen. Deutlich ist ein gleichmäßiger Abfall des Signals zu sehen, welchem

eine zusätzliche Oszillation aufgeprägt ist. Der nahezu lineare Abfall ist ein typisches Aufwärmverhalten des Detektors. Eingehendere Untersuchungen konnten diese Oszillationen im Spektralverhalten mit dem Ein- und Ausschalten der Klimaanlage in Verbindung bringen. Trotz Klimaanlage sind oszillatorische Raumtemperaturschwankungen von ca. 1°C gemessen worden. Die Oszillationsperiode liegt je nach Jahreszeit und Wetter zwischen 20 bis 80 Minuten pro Schwingung. Zu beachten ist dabei, daß das Abkühlen des Labors aufgrund des Einschaltens der Klimaanlage sehr viel schneller erfolgte als das Aufwärmen des Labors.

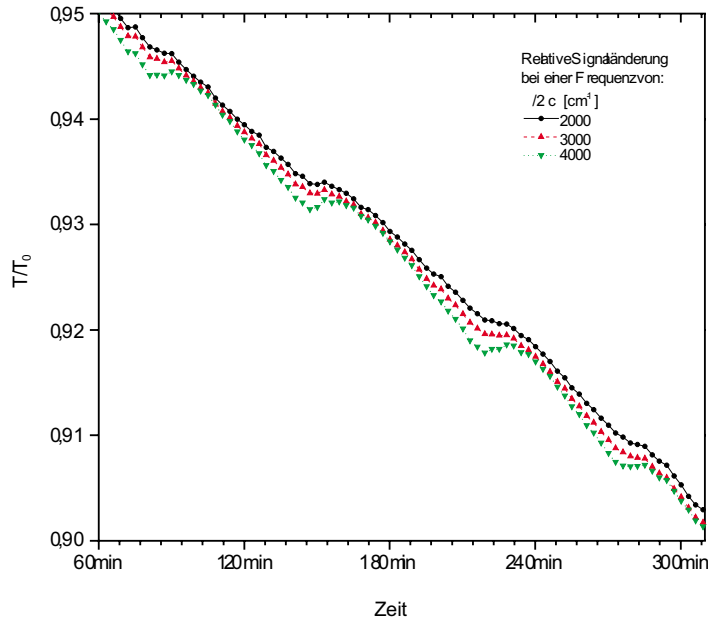


Abb. 2.5: Dargestellt ist die spektrale Entwicklung einer 100% -Linie in Transmission durch die Probenkammer ohne Probe bei verschiedenen Frequenzen.

2.1.3 Die Bestimmung des CO-Angebots

Bei der Untersuchung des Verhaltens der IR-Absorption von Kohlenmonoxid auf Eisenfilmen muß das CO-Angebot bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird der Druck in der UHV-Kammer gemessen. Dies erfolgt mit Hilfe einer Ionisationsmessröhre. Das Spannungssignal wurde im Sekundentakt während des Experiments aufgezeichnet. Der Filamentstrom betrug stets $I_{Fil} = 10\text{mA}$. Zwischen dem ausgelesenen Spannungssignal U (in V) und dem Druck p (in hPa) besteht folgender Zusammenhang:

$$\log_{10} p = -12,3 + 3,95 U .$$

Die Meßröhre ist auf Stickstoff geeicht. Somit ist ein systematischer Fehler in der CO-Angebotsbestimmung vorhanden, denn die Ionisationswahrscheinlichkeit von N_2 und CO ist in geringem Maße unterschiedlich. Die Empfindlichkeit einer solchen Messröhre beträgt 1,07 für CO relativ zur Empfindlichkeit auf N_2 [Hen94]. Es stellt sich nun die

Frage, ob die Bestimmung des UHV-Kammerdrucks sinnvoll ist, da der CO-Partialdruck die eigentliche Größe darstellt. Vor dem CO-Einlaß liegt der Druck jedoch in der Größenordnung von $\sim 6 \times 10^{-9} Pa$ und während des CO-Angebots bei $\sim 2 \times 10^{-6} Pa$, was bedeutet, daß der Restgasdruck vernachlässigbar klein ist. Hinzu kommt, daß das Restgas zu einem Großteil aus Kohlenmonoxid besteht. Innerhalb einer halben Stunde werden somit ca. 0.05L CO angeboten. Aus diesem Grund wird ein schnelles Erreichen einer stabilen Probestemperatur angestrebt.

Die Zahl Z_s der pro Zeit- und Flächeneinheit auf einer Oberfläche auftreffenden Gasmoleküle ist eine druck- und temperaturabhängige Größe. Sie kann in folgender Form beschrieben werden [Hen94]:

$$Z_s = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.$$

Die Boltzmann-Konstante wird mit k_B , die Masse des Gasmoleküls mit m und die Gas-temperatur mit T ausgedrückt. Eine wichtige Größe ist demzufolge das Angebot (oder auch "Dosis"), welches definiert ist durch $\int_0^t p dt'$. In der Literatur ist es allgemein üblich, das Angebot in Langmuir (L) anzugeben

$$1L = 10^{-6} Torr \cdot s = 1,333 \times 10^{-4} Pa \cdot s.$$

In meiner Arbeit gebe ich die CO-Dosis bis auf zwei Nachkommastellen genau an. Für den Vergleich der Messungen untereinander ist dies gerechtfertigt, da die Bestimmung immer auf die gleiche Weise erfolgte. Vergleicht man die Angebotsabhängigkeit der Adsorptionslinien mit Daten aus der Literatur, so kann dieser Vergleich jedoch nur grob erfolgen, da die Angebotsbestimmung von einer Reihe von experimentellen Faktoren abhängt. Die Vorgehensweise der Bestimmung des Angebots ist in der Literatur oft ungenügend beschrieben.

2.2 Fourier-Transform-Spektroskopie

2.2.1 Funktionsweise der Fourier-Transform-Spektroskopie

Die Entwicklung der Infrarotspektroskopie begann schon im Jahre 1800 mit *Sir William Herschel*. Er untersuchte damals die Energieverteilung im Sonnenlicht [Heise]. Der erste Einsatz eines Interferometers für die Spektroskopie geht auf *Michelson* zurück [Mills]. Schon in den fünfziger Jahren wurden die Vorteile der interferometrischen Technik gegenüber der dispersiven Technik erkannt. Die ersten kommerziellen FT-Spektrometer erschienen jedoch erst 1960. Die damalige Rechnerleistung war ein Problem bei der Fourier-Transformation der Interferogramme. Dies änderte sich erst mit der sprunghaften Weiterentwicklung von Computern in den achtziger Jahren.

Das Herzstück eines Fourier-Transform-Spektrometers stellt das Michelson-Interferometer dar (siehe Abb. 2.6).

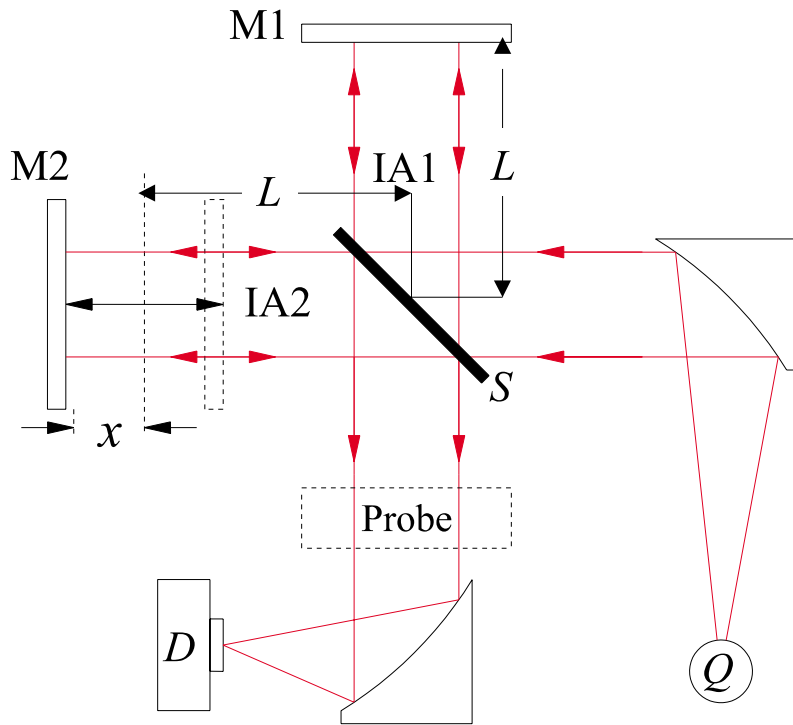


Abb. 2.6: Schema eines Fourier-Transform-Spektrometers mit Michelson-Interferometer:

Q : Strahlungsquelle, D : Detektor, S : Strahlteiler, $IA1$, $IA2$: Interferometerarm 1 bzw. 2, $M1$: Feststehender Planspiegel, $M2$: Beweglicher Planspiegel, x : Spiegelverschiebung.

Der von der Quelle (Q) ausgehende Strahl wird durch einen Strahlteiler (S) in 2 Teilstrahlen aufgespalten. Die beiden Teilstrahlen werden jeweils an einem Spiegel reflektiert, wobei einer der Spiegel beweglich ($M2$), der andere feststehend ($M1$) ist. Der Strahlteiler rekombiniert die beiden Teilstrahlen wieder und bringt sie somit in Interferenz. Der zur Strahlenquelle gerichtete Anteil geht verloren. Die Phasendifferenz der beiden Teilstrahlen wird durch Veränderung der optischen Wegstrecke (Verändern der Spiegelposition des Spiegels $M2$) moduliert, womit sich auch die Interferenzamplitude ändert. Das Signal einer monochromatischen Strahlungsquelle in Abhängigkeit des Wegunterschieds (x), welches an einem Detektor erfaßt wird, hat folgende Form [Gün95]:

$$I(x) = I_0 \{1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)\} . \quad (2.1)$$

Ist die Strahlenquelle jedoch nicht monochromatisch, so entspricht das Interferenzmuster am Detektor der Summe der Signale der Einzelfrequenzen. Das so erhaltene symmetrische Interferogramm läßt sich durch Fourier-Transformation in das Spektrum umwandeln

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx . \quad (2.2)$$

Die experimentell erhaltenen Interferogramme sind in der Regel nicht symmetrisch. Dies beruht auf frequenzabhängigen Phasenverschiebungen, hervorgerufen durch optische und elektronische Effekte. Demzufolge muß eine komplexe Fourier-Transformation durchgeführt werden, in der auch die unsymmetrischen Teile des Interferogramms betrachtet werden (siehe [Krauth]).

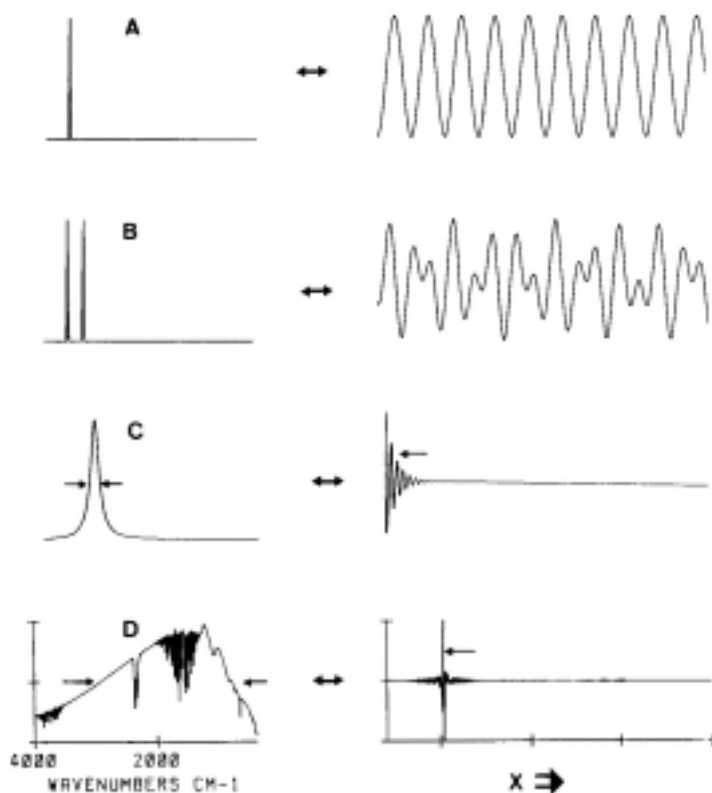


Abb. 2.7: Beispiele für Spektren (links) und den ihnen entsprechenden Interferogrammen (rechts).

A eine monochromatische Linie,

B zwei monochromatische Linien,

C Lorentz-Linie,

D breitbandiges Spektrum einer polychromatischen Quelle.

Entnommen aus [Gro].

Die Bestimmung des Wegunterschieds erfolgt durch Bestimmung eines simultan aufgenommenen Interferenzsignals, welches von einem He-Ne-Lasers erzeugt wurde. Die maximale Frequenz bzw. Wellenzahl, die noch eindeutig detektiert werden kann, hängt aus signaltheoretischen Gründen vom Abstand Δx zwischen zwei Meßpunkten im Interferogramm ab. Weiterhin stellt sich heraus, daß ein beliebiges Signal ohne Informationsverlust digitalisiert werden kann, wenn eine Abtastfrequenz vorliegt, die größer oder zumindest gleich dem Doppelten der Bandbreite des zu messenden Signals ist. Diese Aussage ist das sogenannte *Nyquist-Kriterium*, welches für die Fourier-Transform-Spektroskopie sehr wichtig ist. Als Gleichung läßt sich dieses Kriterium in folgender Form darstellen [Gün95]:

$$\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min} = 1/(2\Delta x) . \quad (2.3)$$

Das spektrale Auflösungsvermögen eines Fourier-Transform-Spektrometers läßt sich leicht durch folgende Überlegungen erklären: Betrachtet man das Interferogramm einer monochromatischen Linie, so läßt sich dieses als ein Cosinus-Signal darstellen. Zwei monochromatische Linien lassen sich als Produkt zweier Cosinus-Signale beschreiben, wobei bei dem einen die Periodizität durch den Mittelwert der beiden Wellenzahlen $(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2)/2$, beim anderen durch die Differenz $(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)/2$ gegeben ist. Das Auflösungsvermögen ist dadurch gegeben, daß man beide Linien voneinander trennen kann. Dies

ist gleichbedeutend mit der Bestimmung von $\Delta\tilde{\nu} = (\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)$. Das Interferogramm muß hierbei mindestens von einem Schwebungsminimum bis zum anderem ausgemessen werden. Es ergibt sich daraus folgendes: Je kleiner $\Delta\tilde{\nu}$ sein soll, desto größer muß der maximale optische Wegunterschied x_{max} sein. Aus apparativen Gründen ist somit das Auflösungsvermögen limitiert. Es gilt allgemein für die spektrale Auflösung [Gün95]:

$$\Delta\tilde{\nu} = 1/(2x_{max}) . \quad (2.4)$$

2.2.2 Die Aufnahme von Transmissions- und Reflektionsspektren

Als Einkanalspektrum bezeichnet man ein Spektrum, welches durch Fourier-Transformation eines Interferogramms entstanden ist. Die Information über die zu untersuchenden Substanz ist in einem solchem Einkanalspektrum verborgen. Da diese Information überlagert wird von den Eigenschaften des Detektors, der Strahlenquelle, der Spiegel und Fenster, der Restgase und weiterer Faktoren. In der Regel interessiert man sich nur für die Eigenschaften der Probe, weshalb eine Referenz benötigt wird. Anhand einer MgO-Reflektionsmessung (p -polarisiert, Einfallswinkel 45°) soll dieses Verfahren veranschaulicht werden (Abb. 2.8 [Krauth]). Die Reflektion an einem Au-Spiegel wird als Referenz verwendet, das aus diesem Interferogramm erzeugte Spektrum wird als $p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})$ (ScRf: *Single channel Reference*) bezeichnet. Nun wird die Probe in den Strahlengang gebracht und ein weiteres Interferogramm aufgenommen, dessen Spektrum als $p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})$ (ScSm: *Single channel Sample*) bezeichnet wird. Im Fall der Transmission wird als Referenz z.B. ein Spektrum ohne Probe verwendet. Das Verhältnis der beiden Spektren ergibt das zu untersuchende Transmissions- bzw Reflektionsspektrum der Probe.

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})}{p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})} \quad \text{bzw.} \quad R(\tilde{\nu}) = \frac{p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})}{p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})} . \quad (2.5)$$

Bei der Untersuchung von Adsorbaten auf Oberflächen werden sehr kleine Effekte beobachtet. Eine einfache Lösung dieses Problems ergibt sich, wenn man nur die Änderungen der optischen Eigenschaften der Probe durch Aufbringen des Adsorbats betrachtet. Als Referenz verwendet man hierbei die Probe ohne Adsorbat.

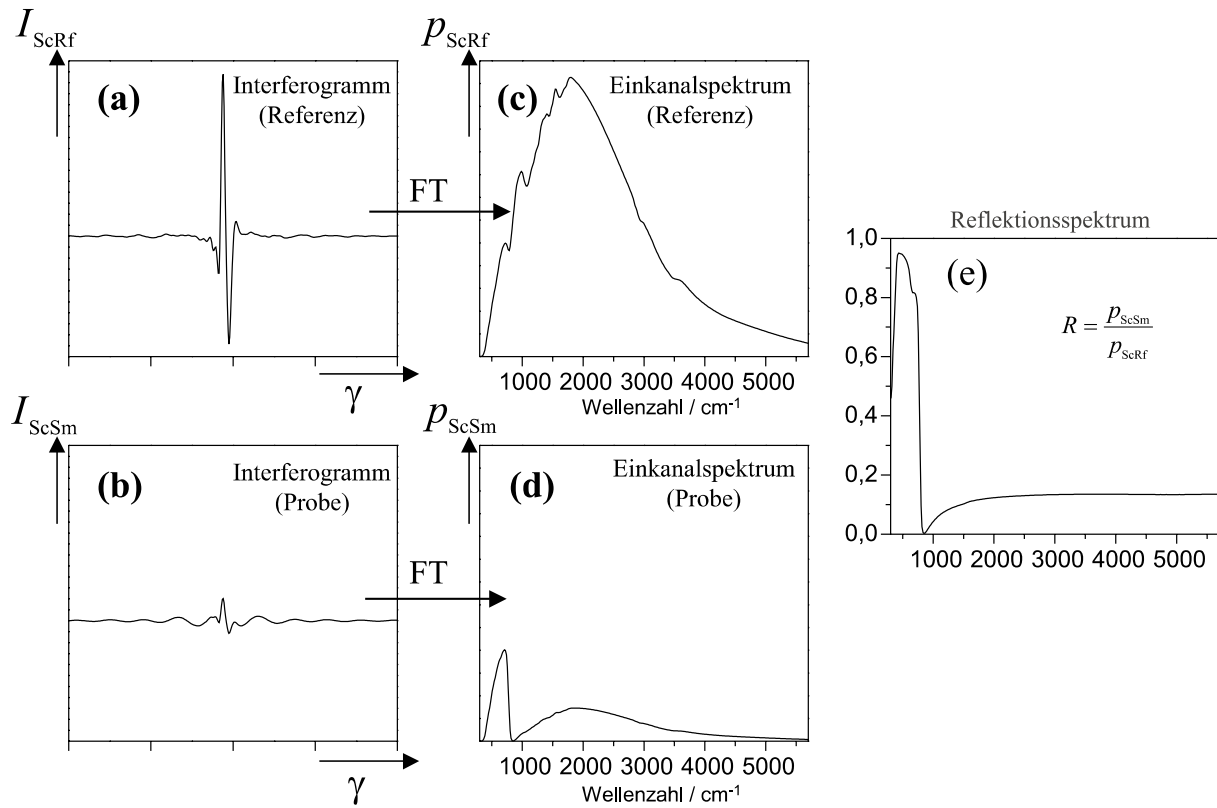


Abb. 2.8: Vom Interferogramm zum Reflektionsspektrum.

- (a) Interferogramm $I_{\text{ScRf}}(\gamma)$ der Referenz (Au-Spiegel),
- (b) Interferogramm $I_{\text{ScSm}}(\gamma)$ der Probe (MgO-Kristall),
- (c) Referenzeinkanalspektrum $p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})$,
- (d) Probeneinkanalspektrum $p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})$,
- (e) Reflektionsvermögen $R(\tilde{\nu}) = p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu}) / p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})$, p -polarisiert, Einfallswinkel 45° .

3. Theoretische Grundlagen und Vorausberechnungen der IR-Absorption von Adsorbaten

3.1 Die Chemisorption von Kohlenmonoxid

In dieser Arbeit wurden IR-Spektren von Kohlenmonoxid auf Metallfilmen untersucht. Zum Verständnis der Absorptionsbanden soll der Prozeß der Chemisorption und die in diesem Zusammenhang entstehenden Änderungen der Schwingungsresonanz des CO-Moleküls erläutert werden. Anschließend sollen die Grundlagen der IR-Spektren von Adsorbaten vorgestellt und Vorausberechnungen gemacht werden.

3.1.1 Backdonation-Modell von Blyholder

Das freie CO-Molekül

Die Chemisorption des CO-Moleküls auf Metalloberflächen wurde bereits im Jahr 1964 von *Blyholder* erklärt [Bly64]. Zu Anfang soll die Bindung eines isolierten CO-Moleküls betrachtet werden.

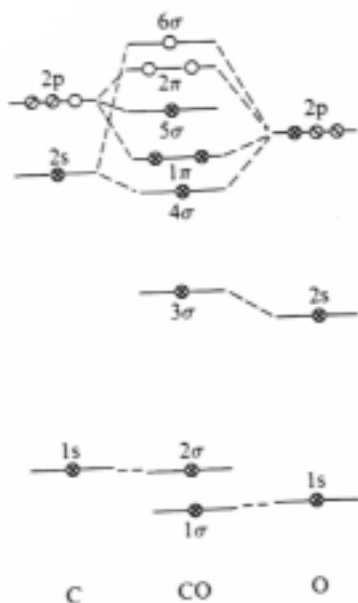


Abb. 3.1: CO-Bindung im Vakuum [Zan92]

Die Bindung eines isolierten CO-Moleküls beruht zum einen auf einer σ -Bindung und zum anderen auf einer π -Bindung. Die σ -Bindung entsteht aus der Kombination eines sp_z -Hybridorbitals des Kohlenstoffs und eines p_z -Orbitals des Sauerstoffs. Die zwei π -Bindungen resultieren aus der Kombination der p_x - und p_y -Orbitale von Kohlenstoff und Sauerstoff. Wie in Abb. 3.1 zu sehen ist, verbleiben zwei Elektronen im sp_z -Hybridorbital

des Kohlenstoffs (5σ -Molekülorbital). Sie können für eine Bindung an einem Akzeptor-Orbital zur Verfügung stehen. Eine solche Bindung kann z.B. mit dem d-Orbital eines Metallatoms eingegangen werden. Dies würde zu einer σ -Bindung führen.

Das CO-Molekül an Metalloberflächen

Befindet sich das CO-Molekül auf einer Metalloberfläche (z.B. Fe) so kann es, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, chemisorbieren. Das sp_z -Hybridorbital bindet sich unter Ausbildung einer σ -Bindung an ein d-Orbital gleicher Symmetrie des Metalls. Dies hat zur Folge, daß ein starker Ladungstransfer (sog. *donation*) zum Metallatom stattfindet. Eine solche Verschiebung der Elektronendichte bewirkt, daß nun das antibindende 2π -Orbital energetisch niedriger liegt als das d-Band des Metalls. Somit bildet sich eine π -Bindung aus, welche bewirkt, daß Ladung in das antibindende 2π -Orbital übergeht (sog. *backdonation*). Backdonation hat, wie aus der Änderung der Schwingungsfrequenz des CO-Moleküls ersichtlich ist, eine Lockerung der CO-Bindung zur Folge.

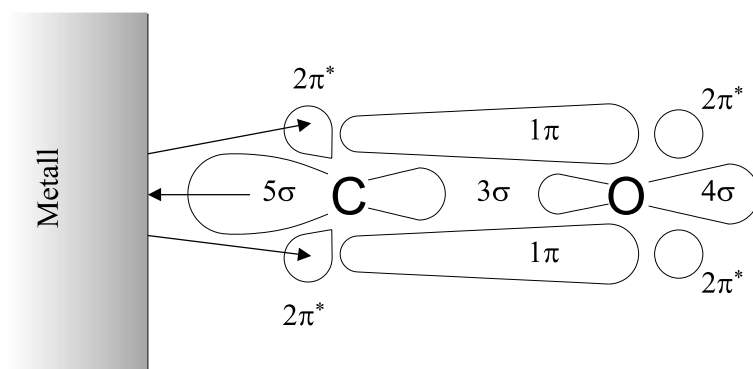


Abb. 3.2: Der Bindungsmechanismus des CO an einer Metalloberfläche (Modell nach Blyholder). [Hof83]

Mit diesem Modell ist es unter anderem möglich, eine vom Chemisorptionsplatz und der Bedeckung abhängige Frequenzverschiebung zu erklären. Mit zunehmender Bedeckung wird der Backdonation-Mechanismus geringer, da immer mehr CO-Moleküle vorhanden sind, welche um die vorhandenen 3d-Elektronen konkurrieren.

Die Chemisorption von CO-Molekülen auf Fe-Oberflächen ist von verschiedenen Gruppen theoretisch untersucht worden, was zu einem tieferen Verständnis führte. Für weitere Information zu diesem Gebiet sei hier auf [Mee90] [Meh88] verwiesen.

Weitere frequenzverschiebende Effekte

Zu dem oben erwähnten chemischen Effekt, welcher zu der Verschiebung der Resonanzfrequenz der CO-Streckschwingung relativ zum Gasphasenwert führte, gibt es weitere Mechanismen, die zu derartigen Verschiebungen führen. Auch diese Verschiebungen können bedeckungsabhängig sein. Im folgenden sollen weitere Effekte vorgestellt werden, welche zu einer Verschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz führen. Wir gehen dabei von einem senkrecht zur Oberfläche stehendem CO-Molekül aus. Die Betrachtungen

gelten für eine IRAS-Geometrie (Infrared-Reflection-Absorption-Spektroskopie).

Mechanische Verschiebung:

Betrachten wir das freie CO-Molekül und das adsorbierte CO-Molekül als zwei mit einer Feder verbundene Massen, welche ihrerseits wiederum über eine Feder mit der Oberfläche verbunden sind. Das gesamte Molekül ist in der Lage, gegenüber der Oberfläche zu schwingen. Beide Schwingungsmoden lassen sich als ein gekoppeltes System betrachten. In diesem System ändert sich die Eigenfrequenz der CO-Streckschwingung (ω_a) gegenüber dem Gasphasenwert (ω_0) in erster Näherung wie folgt ([Hof83]):

$$\omega_a = \omega_0 \left(1 + \frac{k_1}{k_0} \frac{\mu^2}{2M_c^2} \right) . \quad (3.1)$$

Die Federkonstanten des Systems sind mit k_1 für die Feder zwischen Metall und Kohlenstoff und mit k_2 für die Feder zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff beschrieben. Die reduzierte Masse des CO-Moleküls ist mit μ bezeichnet, die Masse des Kohlenstoffs mit M_c . Anhand der Gleichung ist zu erkennen, daß es zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen kommt. Diese beträgt typisch $+ 50 \text{ cm}^{-1}$.

Self-image-Effekt:

Wird ein Dipol in die Nähe einer ideal leitenden Metalloberfläche gebracht, so entsteht ein Bildipol ([Jac83]). Mit diesem Bildipol kommt es zu einer Wechselwirkung, welche wiederum zu einer Frequenzverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz gegenüber dem Gasphasenwert führt

$$(\omega/\omega_0)^2 = 1 + \frac{\alpha_v(S(\Theta) - 1/(4d^3))}{1 + \alpha_e(S(\Theta) - 1/(4d^3))} .$$

Die Gittersumme $S(\Theta)$ berücksichtigt bedeckungsabhängig die Wechselwirkung mit anderen Dipolen, wobei angenommen wird, daß die anderen Dipole perfekt angeordnet sind. Falls alle Dipole gleich sind und den gleichen Adsorbtionsplatz besitzen, so kann man die bedeckungsabhängige Gittersumme wie folgt berechnen:

$$S(\Theta) = \sum_{k;k \neq j} \frac{1}{|R_k - R_j|^3} + \frac{1}{(|R_k - R_j|^2 + 4d^2)^{3/2}} - \frac{12d^2}{(|R_k - R_j|^2 + 4d^2)^{5/2}} .$$

Der Abstand des Bildipols zur Oberfläche wird mit d gekennzeichnet. Die dynamische Polarisierbarkeit α ist in zwei Komponenten aufgeteilt (α_e : Elektronischer Beitrag, α_v : Vibrations-Beitrag (siehe [Hof83])). Dieser Self-image-Effekt führt zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz der CO-Streckschwingung im Bereich von ca. -30 cm^{-1} bis -50 cm^{-1} .

Schwingungsmoden

Das CO-Molekül in der Gasphase besitzt sechs Freiheitsgrade: Einen Schwingungs-, zwei Rotations- und drei Translationsfreiheitsgrade. Die Aufnahme eines IR-Absorptionsspektrum führt zu einer Vielzahl von Absorptionslinien. Dies beruht darauf, daß eine Aufspaltung der Schwingungszustände durch die Rotationszustände vorliegt. Die Resonanzfrequenz der Streckschwingung liegt bei $\omega/2\pi c = 2143\text{cm}^{-1}$ (siehe [Ibach]). Ist das CO-Molekül jedoch auf einer Oberfläche chemisorbiert, so existieren die Rotations- und Translationsfreiheitsgrade nur noch bedingt; sie sind durch die Bindung an die Oberfläche "frustriert". Dies wird auch als *frustrierte Rotation* bzw. *frustrierte Translation* bezeichnet.

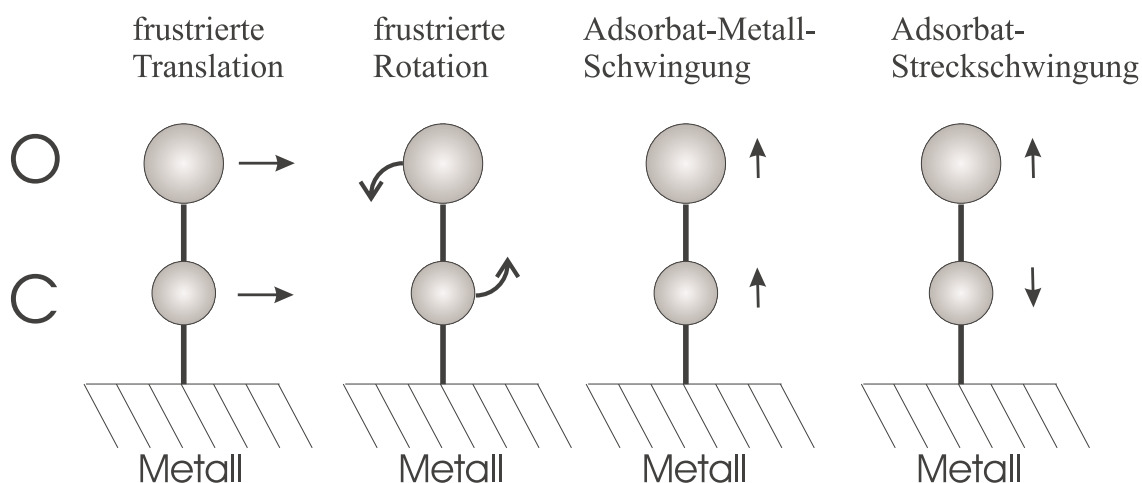


Abb. 3.3: In dieser Abbildung sind die Adsorbatschwingungsformen eines CO-Moleküls auf einer Metalloberfläche ("on-top"-Position) dargestellt.

Die unterschiedlichen Schwingungsformen eines CO-Moleküls auf einem "on-top"-Platz (Siehe Kap.5) einer Metalloberfläche sind in Abb. 3.3 dargestellt. Jedoch werde ich mich in meiner Arbeit ausschließlich mit der Adsorbat-Streckschwingung befassen. Mit dem bisher vorhandenen Aufbau ist eine Untersuchung der anderen Schwingungsformen nicht möglich, da diese in einem Frequenzbereich liegen, welcher für mich noch nicht zugänglich ist.

3.2 Grundlagen zum Verständnis der IR-Spektren von Adsorbaten

3.2.1 Der Lorentzoszillator in der Suszeptibilität als klassisches Modell

Das Adsorbat sei auf der Oberfläche gebunden, so daß folgende Voraussetzungen erfüllt sind: Die Ladung q des Dipol soll so betrachtet werden, als ob sie an einem Ort r lokalisiert sei. Sie kann bei einem angelegten Feld E nur wenig verschoben werden. Legt man nun ein veränderliches Feld an ein solches Adsorbat an, so stellt man fest, daß sich die Ladung um ihre Gleichgewichtslage bewegt. Dies führt zu einer Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Wechselfeld. Man kann dieses System als einen harmonischen Oszillator verstehen und gelangt zu folgendem Ansatz [Ste96] [Cha88] für eine Feldrichtung (z.B. senkrecht zur Oberfläche).

$$qE = m\ddot{r} + 2\gamma m\dot{r} + m(\omega_0)^2 r . \quad (3.2)$$

Die Resonanzfrequenz des Oszillators ist ω_0 und die natürliche Linienbreite ist γ . Die reduzierte Masse ist m . Wählt man für $r \sim r_0 e^{-i\omega t}$, so erhält man als Lösung:

$$r = \frac{qE}{m} \frac{1}{(\omega_0)^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} . \quad (3.3)$$

Somit gilt für den elementaren Dipol p :

$$p = qr = \frac{q^2 E}{m} \frac{1}{(\omega_0)^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} . \quad (3.4)$$

Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit dieses Dipoles läßt sich schreiben als:

$$\alpha(\omega) = \frac{q^2}{m} \frac{1}{(\omega_0)^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} . \quad (3.5)$$

Im weiteren muß noch berücksichtigt werden, daß das Adsorbat einen elektronischen Anteil liefert, welcher den Beitrag von Valenzelektronen und Rumpfelektronen beinhaltet (α_e). Es soll jedoch nicht genauer auf dieses α_e eingegangen werden. Da das System asymmetrisch ist, wird auch die verallgemeinerte Polarisierbarkeit nicht in jede Raumrichtung äquivalent sein. Es kann unter Umständen sinnvoll sein, hier eine Unterscheidung zu treffen. Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit läßt sich somit durch einen normalerweise frequenzunabhängigen Anteil α_e und einen frequenzabhängigen Anteil α_v , welcher die harmonische Oszillation berücksichtigt, ausdrücken.

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \alpha_e + \alpha_v(\omega) \\ &= \alpha_e + \frac{q^{*2}}{m} \frac{1}{(\omega_0)^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} \\ &= \alpha_e + \frac{2\mu^2\omega_0}{(\omega_0)^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Aufgrund der Polarisierbarkeit α_e , ist hier die effektive dynamische Ladung q^* zu verwenden. Das dynamische Dipolmoment wird mit μ bezeichnet. Die dielektrische Funktion für die Adsorbatschicht mit einem Isolator läßt sich nun näherungsweise angeben [Ste96] [Cha88]:

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= 1 + \frac{N_s}{\epsilon_v d} \alpha(\omega) , \\ &= \epsilon_\infty + \frac{(\omega_p)^2}{(\omega_0)^2 - \omega - 2i\omega\gamma} , \\ (\omega_p)^2 &= \frac{N_s}{\epsilon_v d} \frac{q^{*2}}{m} .\end{aligned}\tag{3.7}$$

Hierbei beinhaltet $\epsilon_\infty = 1 + \frac{N_s}{\epsilon_v d} \alpha_e(\omega)$ den elektronischen Anteil der dielektrischen Funktion. Die Plasmafrequenz ist ω_p . Die Anzahl der Oszillatoren pro Volumeneinheit wurde mit N_s/d bezeichnet. Die Größe ^{3.1}

$$\mu = \frac{q^*}{\sqrt{2m^*\omega_0}}\tag{3.8}$$

entspricht dem dynamischen Dipolmoment. Als Beispiel ist die dielektrische Funktion $(\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty)$ eines harmonischen Oszillators, wie er unter bestimmten Voraussetzungen im Falle des Kohlenmonoxids auf Eisenoberflächen vorkommt, in Abb. 3.4 dargestellt.

Die oben gezeigten Relationen für $\alpha(\omega)$ und $\epsilon(\omega)$ können für andere Feldrichtungen andere Parameter erfordern (Anisotropere).

3.2.2 Fano-Effekt und "Surface friction"

Die experimentellen Spektren weisen zum Teil stark asymmetrische Linienformen auf. Asymmetrische Linien können für einen einfachen harmonischen Oszillator dann gemessen werden, wenn die bestimmten Voraussetzungen bezüglich Filmeigenschaften und Meßgeometrie gegeben sind [Tob92]. Als Beispiel einer solchen asymmetrischen Linie ist ein simulierter Reflektions-Peak mit Einfallswinkel von 75° für p-polarisiertes Licht dargestellt. Das Substrat ist ein 16 nm dicker Eisenfilm (Bulk-Werte [Ord85]) auf einem Magnesiumoxid-Kristall (dielektrische Funktion in Anlehnung an Literatur [Flu80]). Als harmonischer Oszillator wurde das in Abb. 3.5 dargestellte Modell, ausgestattet mit $\epsilon_\infty = 1.07$ ([Pucci]), verwendet. Das simulierte Spektrum wurde mit dem Programm Scout98 gerechnet [Sco98].

^{3.1} Eigentlich müßte auf der rechten Seite von Gl. (3.8) $q^* \sqrt{\hbar}/\sqrt{2m^*\omega_0}$ stehen, da für das mittlere Auslenkungsquadrat gilt: $\langle u^2 \rangle = (\hbar/2m^*\omega_0)$ (für $\hbar\omega_0 \ll k_B T$). Die in dieser Arbeit als dynamisches Dipolmoment bezeichnete Größe μ ist eigentlich '(dynamisches Dipolmoment)/ $\sqrt{\hbar}$ '. In der theoretisch orientierten Literatur [Cha88][Zha89], nach der sich der Autor hier richtet, wird $\hbar=1$ gesetzt.

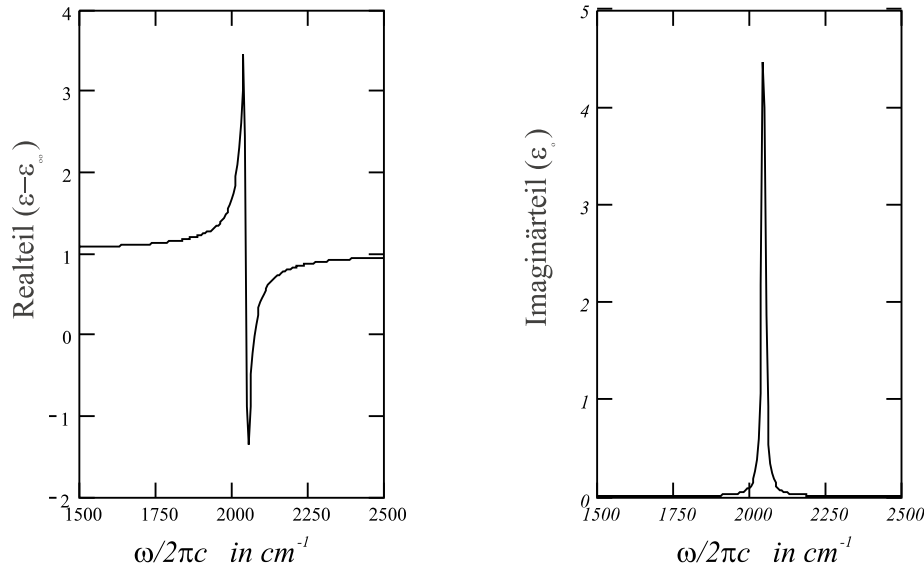


Abb. 3.4: Dielektrische Funktion ($\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty$) eines harmonischen Oszillators. Rechts ist der Realteil und links der Imaginärteil gegenüber der Kreisfrequenz (in cm^{-1}) aufgetragen. Die Parameter entsprechen dem Verhalten eines isotropen CO-Molekülfilms der Dicke 0.244nm (jedoch ohne ϵ_∞).

Plasmafrequenz: $\omega_p = 354 cm^{-1}$

Resonanzfrequenz: $\omega_0 = 2047 cm^{-1}$

Linienbreite: $\gamma = 12.5 cm^{-1}$

Eine andere Möglichkeit, asymmetrische Linien zu erklären, liegt in der Annahme einer inhomogenen Linienverbreiterung. Diese inhomogene Linienverbreiterung läßt sich veranschaulichen, wenn man bedenkt, daß reale Oberflächen nicht perfekt sind. Das Adsorbat besitzt eine leicht unterschiedliche Resonanzfrequenz aufgrund der chemischen Umgebung. Diese wird durch Defekte und Domängengrenzen beeinflusst. Dies erklärt allerdings nicht extrem asymmetrische experimentelle Linien in Transmissionsspektren bei senkrechten Lichteinfall.

Zur Erklärung von extrem asymmetrischen Linienformen entstanden verschiedene theoretische Ansätze. Im Bereich der Atomphysik wurden sie zuerst 1961 von U. Fano [Fan61] diskutiert. Man bezeichnet sie seither als *Fano-Linien*. Im Jahre 1984 wurde ein Artikel von *David C. Langreth* eingereicht [Lan85], welcher erstmals die "Fano-artige" Linienform für Absorptionslinien von Adsorbaten beschreibt. Als Ursache dieser Linienform ist demnach der dynamische Energietransfer zwischen Adsorbat und Metalloberfläche zu betrachten. Hierbei ist die Wechselwirkung von Schwingung und Elektron-Loch-Paar ausschlaggebend. In diesem Zusammenhang betrachtete D.C. Langreth Adsorbate, welche einen besetzten Zustand nahe der Fermikante besitzen. Wenn sich ein Elektron in einem ansonsten neutralen Adsorbat in diesem Zustand befindet, so erzeugt es in der

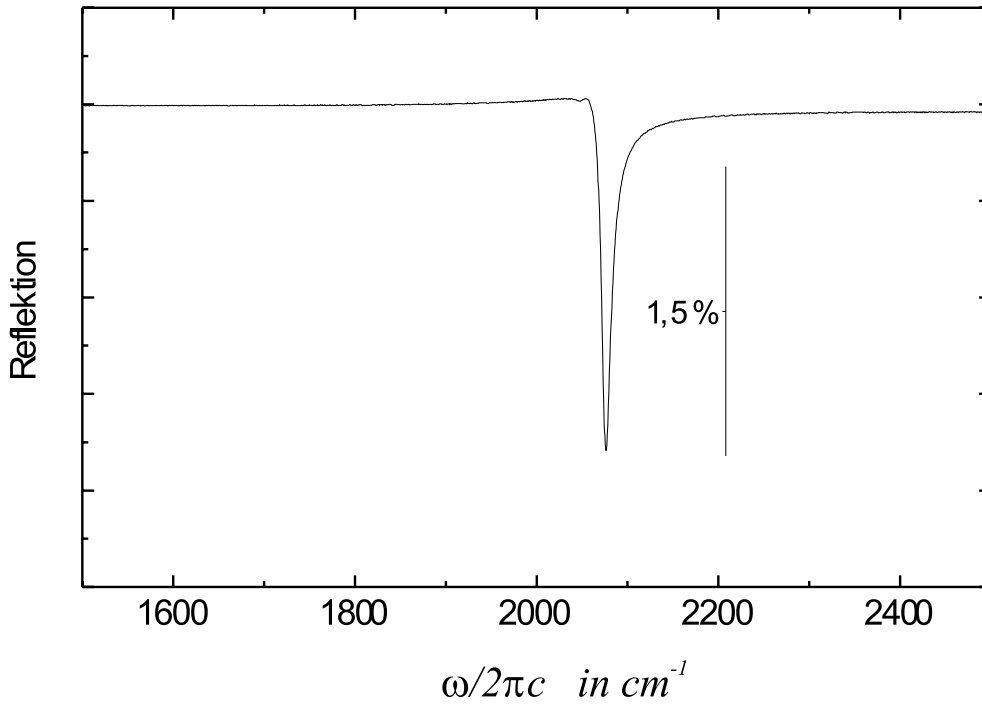


Abb. 3.5: Relative Reflektion eines harmonischen Oszillators auf 16nm Fe/MgO(001) unter einem Einfallswinkel von 75° mit p-polarisiertem Licht. Der Oszillator für die CO-Stretch-Schwingung hat folgende Werte:

$$\epsilon_\infty = 1.07$$

$$\text{Plasmafrequenz: } \omega_p = 354 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Resonanzfrequenz: } \omega_0 = 2047 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Natürliche Linienbreite: } \gamma = 12.5 \text{ cm}^{-1}$$

Metalloberfläche eine attraktive Bildladung. In der Regel hat dies zur Folge, daß dieser Zustand energetisch absinkt, sobald das Adsorbat die Oberfläche erreicht. Führt das Adsorbat Schwingungen aus, so oszilliert ebenfalls die energetische Position des Zustandes relativ zur Fermikante. Es handelt sich bei diesen Oszillationen nicht mehr um einen adiabatischen Prozeß. Ein Parameter zur Charakterisierung ist die Phase $\omega\tau$ des nun komplexen Übergangsdipolmoments, mit der Tunnelrate τ^{-1} zwischen Adsorbatzustand und Metalloberfläche [Lan87].

Die folgende Betrachtung ist analog zu der von Langreth ([Lan87], [Crl87]). Da Elektronen tunneln und Elektronen-Lochpaaren bilden, wird sich die Linienbreite im Vergleich zum Oszillatormodell ohne Energietransfer verbreitern. Der Tunnelprozeß benötigt ein endliches Zeitintervall. Dies hat zur Folge, daß zwischen der Oszillation des Adsorbates und den Elektronen eine Phasenverschiebung entsteht. Betrachten wir zunächst die Polarisierbarkeit dieses Systems, welche sich folgendermaßen schreiben läßt:

$$\alpha(\omega) = \alpha_e(\omega) + \alpha_v(\omega) . \quad (3.9)$$

Im Vergleich zu Gleichung(3.6) ist auch der elektronische Teil der Polarisierbarkeit frequenzabhängig. Dieser kann jedoch in einen frequenzabhängigen und in einen frequenzun-

abhängigen Beitrag aufgeteilt werden:

$$\alpha_e(\omega) = \alpha_c + \alpha_r(\omega) .$$

Der erste Teil α_c beinhaltet den Beitrag der Valenz- und Rumpfelektronen, welcher im zu untersuchenden Frequenzbereich als frequenzunabhängig betrachtet werden kann. Der zweite Teil $\alpha_r(\omega)$ beschreibt (nach Newns und Anderson [New69]) die Polarisierbarkeit des induzierten resonanten Zustands. Dies ist jedoch eine Näherung in erster Ordnung von ω . Der Tunnelprozeß führt zu einer Phasenverschiebung, was zu einem Imaginärteil des Dipolmomentes in der Polarisierbarkeit $\alpha_r(\omega)$ führt (siehe [Cr187]). Dieser Sachverhalt läßt sich wie folgt darstellen (siehe [Lan87]):

$$\mu = \mu_1 + i\mu_2(\omega) , \quad (3.11a)$$

$$\mu_1 = \mu_v + \text{Re } \mu_r , \quad (3.11b)$$

$$\mu_2 = \text{Im } \mu_r(\omega) , \quad (3.11c)$$

$$\alpha_r(\omega) = \mu_1^2 2\omega_r \frac{\tau}{\gamma} (\beta + i\omega\tau) \quad [\text{New69}], \quad (3.11)$$

mit

$$\beta = \frac{\mu_1^r}{\mu_1} , \quad (3.11e)$$

$$\tau = \frac{\mu_1^r}{\mu_1} \pi \rho_a(\epsilon_F) , \quad (3.11f)$$

$$\omega\tau = \mu_2(\omega) / \mu_1 . \quad (3.11g)$$

Die Zustandsdichte des Adsorbats am Fermi-niveau wird mit $\rho_a(\epsilon_F)$ bezeichnet. Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit dieses nicht-adiabatischen Systems läßt sich unter Berücksichtigung von μ_r in $\alpha_r(\omega)$ auf die folgende Form bringen (siehe [Cr187], [Lan87], [Lan85], [Vol89]):

$$\alpha(\omega) = \alpha_c + \underbrace{\left(\frac{\mu_1^r}{\mu_1} + i\omega\tau \right) \frac{2\mu_1^2\omega_0\tau}{\gamma}}_{\alpha_r(\omega)} + \underbrace{2\mu_1^2\omega_0 \frac{(1+i\omega\tau)^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}}_{\alpha_v(\omega)} . \quad (3.12)$$

Hier ist zu beachten, daß sich der Betrag des Dipolmomentes in $\alpha_v(\omega)$ im Vergleich zum rein adiabatischen Wert (siehe Gl (3.6)) vergrößert hat (siehe (3.11b)). Der erste und zweite Term in Gleichung (3.12) entsprechen den elektronischen Beiträgen, wobei im Vergleich zu Gleichung (3.6) nun auch eine Frequenzabhängigkeit auftritt. Der dritte

Term $\alpha_v(\omega)$ beschreibt den Schwingungsbeitrag. Wie sich die Asymmetrie im Schwingungsterm bemerkbar macht, ist in Graphik 3.6 verdeutlicht. Die dielektrische Funktion ϵ ist für den dritten Term in Gleichung (3.12) errechnet. Der Asymmetrieparameter $\omega_0\tau$ ist in der Darstellung variiert, während die Parameter Oszillatorstärke μ_1^2 , Linienbreite γ und Resonanzfrequenz ω_0 konstant gehalten wurden.

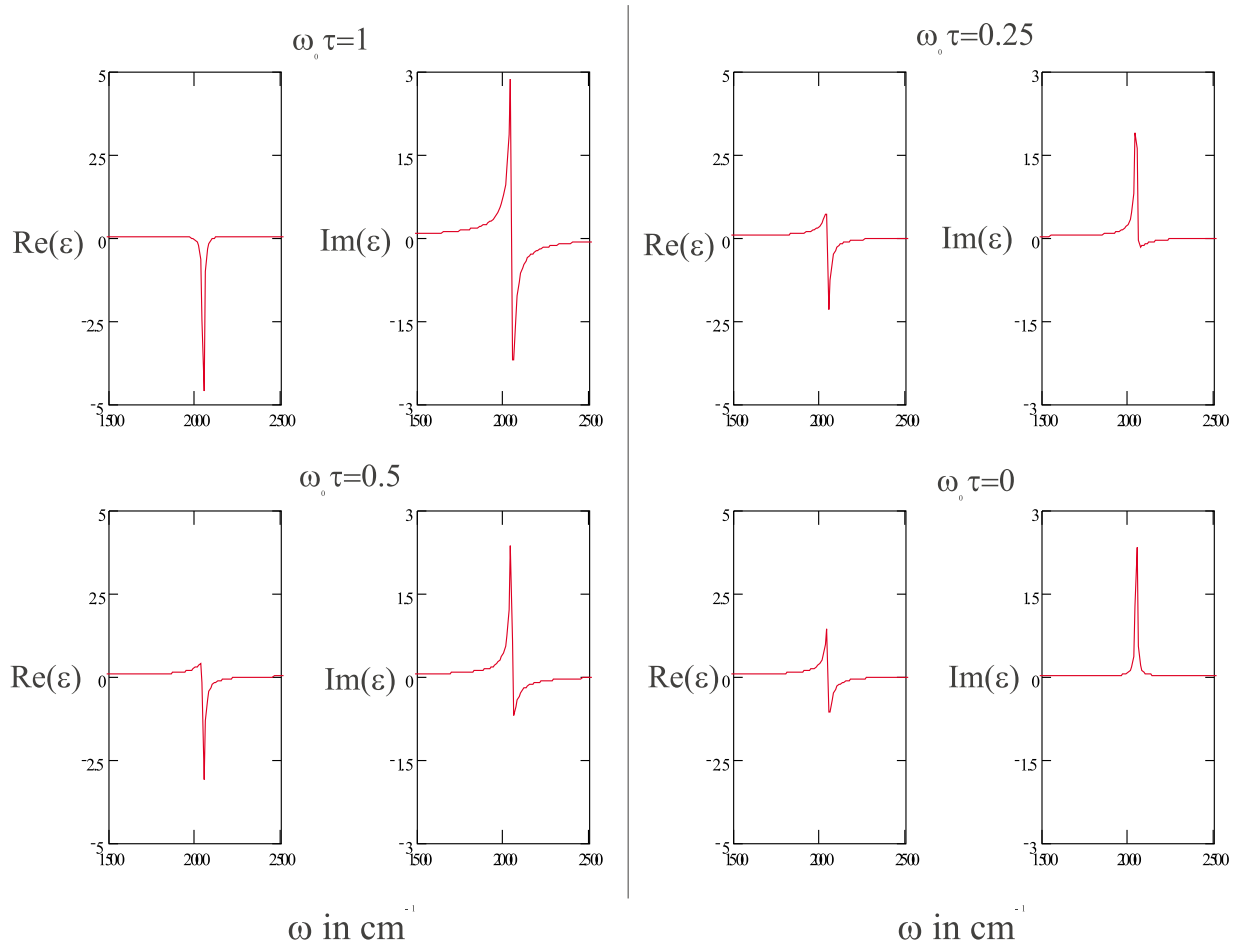


Abb. 3.6: Linienformen von $\epsilon(\omega)$ für verschiedene Asymmetrieparameter $\omega_0\tau$. Jeweils rechts ist der Imaginärteil, links der Realteil in willkürlichen Einheiten gegenüber der Frequenz dargestellt. Die Resonanzfrequenz beträgt $\omega_0 = 2047\text{cm}^{-1}$ und die Linienbreite $\gamma = 12,5\text{cm}^{-1}$. Der Asymmetrieparameter ist oberhalb der jeweiligen Graphen angegeben.

Einen anderen Ansatz zur Erklärung asymmetrischer Linienformen und ungewöhnlicher Absorption schlug *B. N. J. Persson* vor [Per91][Per94]. In seiner Theorie werden nur die Elektronen direkt von der einfallenden Strahlung angeregt. Im nächsten Schritt wird das angeregte Elektron an einem Adsorbat an der Oberfläche gestreut. Das Elektron verliert seine Phasenkorrelation. Wenn die Anregungsfrequenz des Feldes mit der Schwingungsenergie übereinstimmt, ist dieser Streumechanismus unwirksam und eine

starke asymmetrische Struktur kann im IR-Spektrum erscheinen.

Die Theorien von *David C. Langreth* und *B. N. J. Persson* unterscheiden sich grundlegend. Laut Persson wechselwirken die Schwingungen nicht direkt mit dem einfallenden Licht. Gemäß der hier vorgestellten Theorie von *David C. Langreth* bzw. dem Fano-Effekt, wechselwirken sowohl die Elektronen als auch die Schwingung mit dem äußeren Feld. Experimente zeigen jedoch, daß Schwingungen, die nach bisherigem Wissen mit dem äußeren Feld nicht wechselwirken sollten, IR-spektroskopisch detektiert werden können. Hierzu sei z.B. auf IRAS- (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) Experimente am System Kohlenmonoxid(CO) auf Kupfer(Cu(100)) von *C. J. Hirschmugl* verwiesen [Hir90].

Zu Berechnungen dieses Effektes für Transmissionsspektren von CO auf Fe-Filmen im Rahmen der Persson-Theorie sei auf die Arbeit von *J. Lichtenberger* verwiesen [Lic99].

3.3 Vorausberechnungen mit dem klassischen Modell

3.3.1 Dünnschichtoptik

Gehen wir zunächst von einem einfachen System aus: Ein definierter Lichtstrahl fällt auf das zu untersuchende Objekt und trifft auf dessen erste Grenzfläche. Ein Teil des Lichts dringt in die Probe ein und breitet sich hier in Abhängigkeit von deren Beschaffenheit aus. Das Verhalten des Lichts an Grenzflächen und die Absorption im Material bestimmen das anschließend gemessene Signal. Dieser Sachverhalt soll im folgenden erläutert werden.

Fresnelsche Formeln

Um experimentell gemessene Reflektions- und Transmissionsspektren mit bekannten optischen Konstanten vergleichen zu können, muß man in der Lage sein, die Grenzflächen zu berücksichtigen. Dies ist mit Hilfe der sogenannten *Fresnelschen* Formeln möglich. Mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen lassen sich die Fresnel-Koeffizienten herleiten. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Beschreibung der Ergebnisse (Herleitung siehe [Ste96]). Die Fresnel-Gleichungen nehmen folgende Form an, für die reflektierte Amplitude und Polarisation parallel zur Einfallsebene:

$$\text{für : } r_p = \frac{n_2 \cos \varphi - n_1 \cos \psi}{n_2 \cos \varphi + n_1 \cos \psi}, \quad (3.13a)$$

$$\text{für : } t_p = \frac{2n_1 \cos \varphi}{n_2 \cos \varphi + n_1 \cos \psi}, \quad (3.13b)$$

$$\text{für : } r_s = \frac{n_1 \cos \varphi - n_2 \cos \psi}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \psi} \text{ und} \quad (3.13c)$$

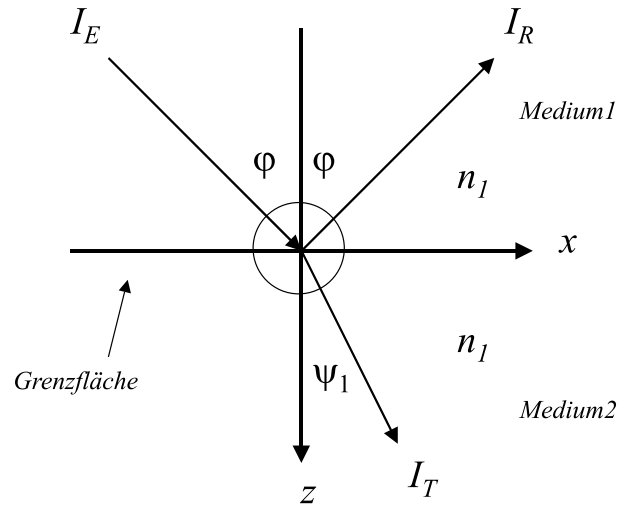


Abb. 3.7: Schema zu den fresnelschen Formeln:
 I_E einfallender Lichtstrahl I_R reflektierter Lichtstrahl I_T transmittierter Lichtstrahl
 $n_{1,2}$ Brechzahlen der Mediums

$$\text{für : } t_s = \frac{2n_1 \cos \varphi}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \psi} . \quad (3.13c)$$

Die Beziehung zwischen den Winkeln ist durch das Brechungsgesetz gegeben:

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{n_2}{n_1} . \quad (3.14)$$

Für das Reflektionsvermögen einer Grenzfläche ergibt sich dann:

$$R = rr^* . \quad (3.15)$$

In der Regel ist zu beachten, daß die sogenannten Fresnel-Koeffizienten r_p , r_s , t_p , t_s komplexe Größen sind. Für das Transmissionsvermögen einer Grenzfläche gilt:

$$T = 1 - R . \quad (3.16)$$

Gleichung (3.16) gilt nur, wenn keine Grenzflächenstreuung oder Absorption zu berücksichtigen sind. In meiner Arbeit habe ich ausschließlich MgO(001), welches oberhalb von 1500cm^{-1} transparent ist als Substrat verwendet.

In Bild 3.8 erkennt man, daß das Reflektionsvermögen für p-polarisiertes Licht für einen bestimmten Winkel verschwindet. Dieser Winkel wird als Brewsterwinkel bezeichnet. Er beträgt im Fall des MgO(001) $\varphi = 60^\circ$. Dies bedeutet, daß bei einem Reflektionsexperiment mit p-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von $\varphi = 60^\circ$ kein Signal beobachtet werden kann. Dies ist ein Kriterium, das bei der Auswahl der Experimentgeometrie beachtet werden muß.

Eine genauere Betrachtung für den Fall einer dünnen Schicht auf einem transparentem Substrat ist im Anhang A beschrieben.

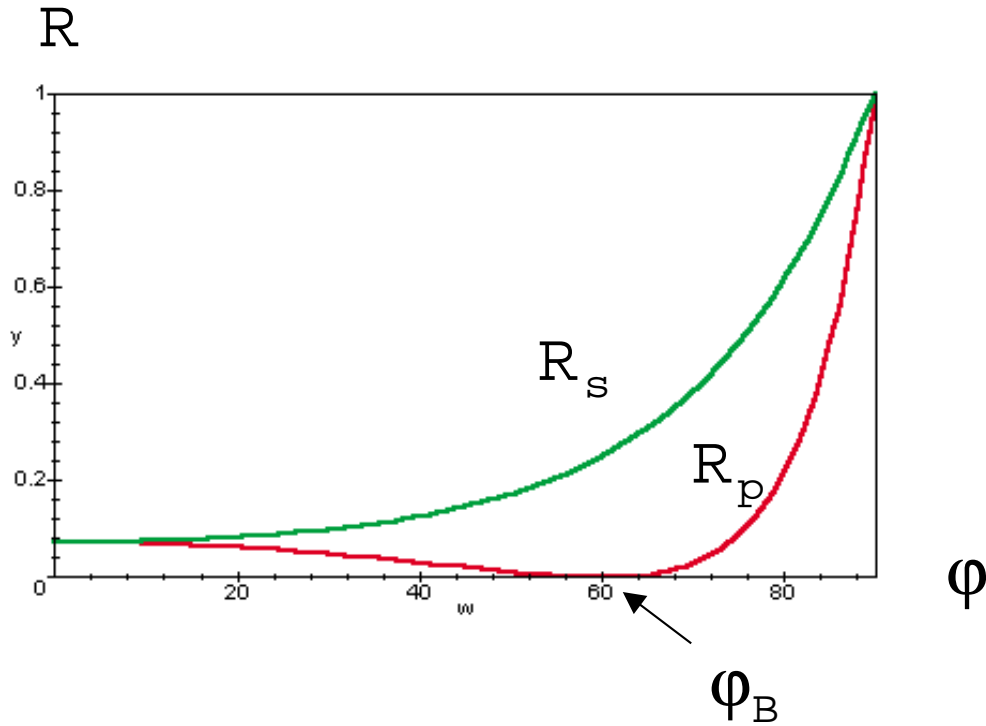


Abb. 3.8: Reflektionsvermögen von MgO(001) ($n=1.736$), errechnet mit fresnel-schen Formeln.
 R Reflektionsvermögen, φ Einfallswinkel, R_s Reflektionsvermögen für s-polarisiertes Licht, R_p Reflektionsvermögen für p-polarisiertes Licht, φ_B Brewsterwinkel

3.3.2 Ergebnisse der klassischen Rechnung für CO/Fe/MgO

Die folgenden Rechnungen wurden mit der kommerziellen Software SCOUT ([Sco98]) durchgeführt, welche optische Schichtrechnung ermöglicht. Sie kann allerdings nur isotrop rechnen. Damit läßt sich jedoch nicht die bei uns vorliegende Situation erfassen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da chemisorbiertes Kohlenmonoxid nahezu senkrecht auf der Metalloberfläche [Mar94] steht und somit nur in eine Richtung anregbar ist. In der Reflektion hat dies die Auswirkung, daß rechnerisch zwei Strukturen zu sehen sind (siehe Abb. 3.9). Für die Beschreibung der optischen Eigenschaften des Eisenfilms wurde mit Bulk-Werte [Ord85] verwendet. Die dielektrische Funktion des Magnesiumoxid-Kristall wurde in Anlehnung an die Literatur [Flu80] ermittelt.

Transmission

In Abb. 3.10 ist die relative Transmission durch eine 0.3 nm dicke Oszillatorschicht, welche auf einem 3nm dicken Fe-Film auf MgO(001) liegt, dargestellt. Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit zwischen Signalgröße und Oszillatorstärke wurde bei diesen unterschiedlichen Kurven die Oszillatorstärke variiert. Es ist zu beobachten, daß das Signal ohne Linienformänderung mit zunehmender Oszillatorstärke ansteigt.

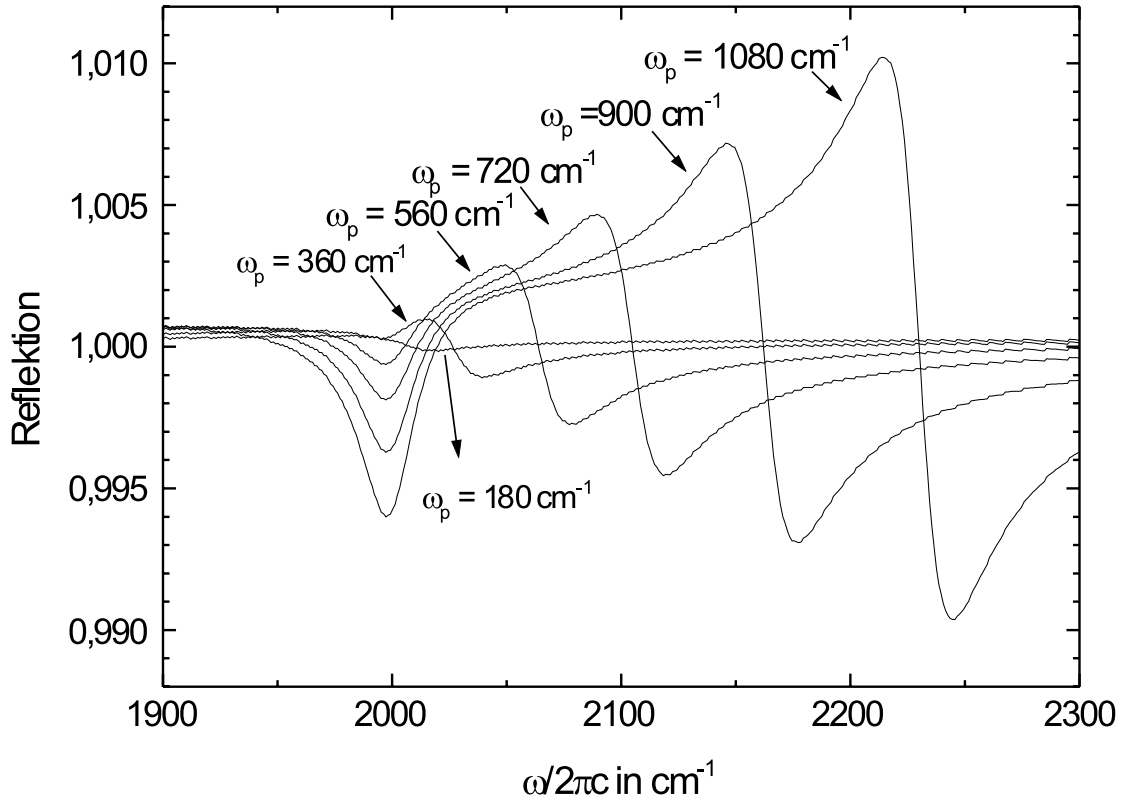


Abb. 3.9: Die relative Reflektion von einem harmonischen Oszillator (Schichtdicke: 0.3 nm) auf Fe/ MgO(001), dargestellt für verschiedene Oszillatorstärken. Der Einfallswinkel des p-polarisierten IR-Strahls beträgt 75° . Der Oszillator hat folgende Werte:

$$\epsilon_\infty = 1.20$$

$$\text{Resonanzfrequenz } \omega_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{natürliche Linienbreite } \gamma = 30 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Oszillatorstärke } \omega_p = 180, 360, 560, 720, 900, 1080, 1260 \text{ cm}^{-1}$$

Fe-Filmdicken: 3 nm.

Für die Berechnung der Transmission mußte ω_p^2 und ϵ_∞ einer CO-Schicht abgeschätzt werden. Ohne Berücksichtigung der Dipol-Dipol Wechselwirkung, kann für ϵ_∞

$$\epsilon_\infty \sim 1 + \frac{\Theta}{d_{C-O}} \alpha_e$$

angenommen werden. Für die Bedeckung Θ wird angenommen, daß zwei CO-Moleküle pro Fe-Atom (auf der Fe(001) Facette) Adsorbiert sind [Mee90]. Für die Dicke der CO-Schicht wurde $d_{C-O} = 0.244 \text{ nm}$ verwendet, dies entspricht dem doppelten C-O-Abstand. Es wurde für die Polarisierbarkeit $\alpha_e = 0.003 \text{ nm}^3$ [Per81] verwendet. Die Oszillatorstärke bzw. ω_p^2 läßt sich wie folgt abschätzen:

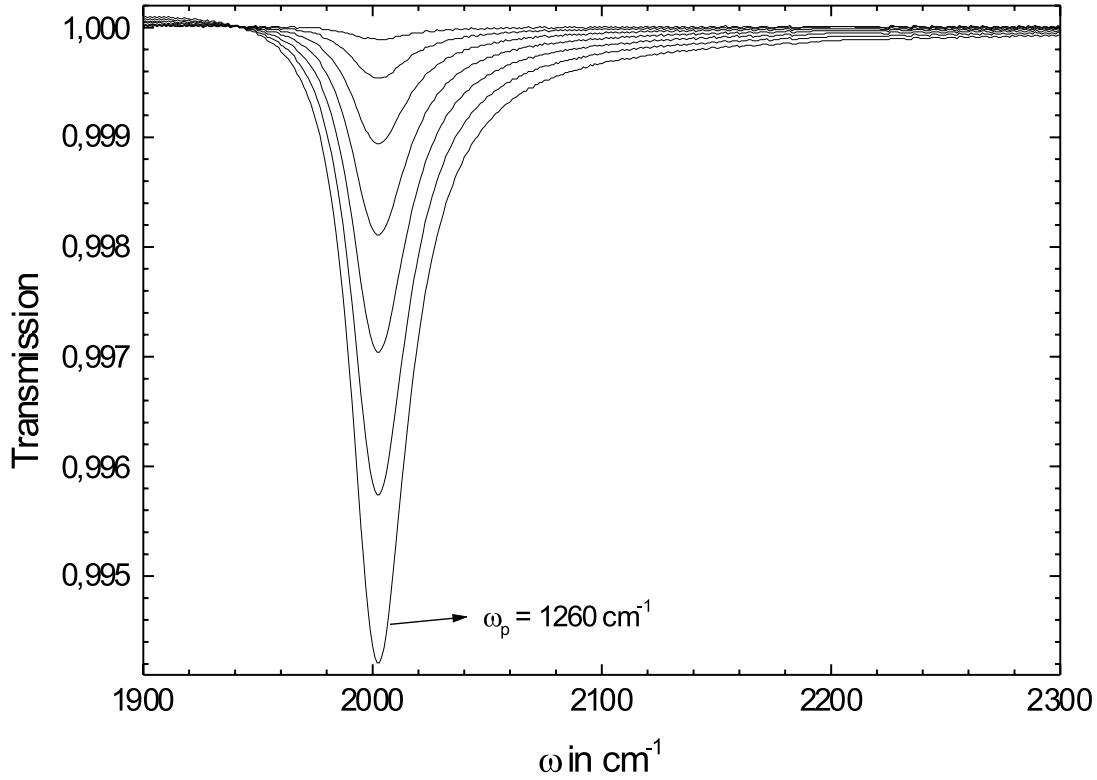


Abb. 3.10: Die relative Transmission von harmonischen Oszillatoren (Schichtdicke: 0.3 nm) auf 3nm Fe/ MgO(001) ist dargestellt für verschiedene Oszillatorstärken. Die Oszillatoren haben folgende Werte:

$$\epsilon_{\infty} = 1.20$$

$$\text{Resonanzfrequenz: } \omega_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{natürliche Linienbreite: } \gamma = 30 \text{ cm}^{-1}$$

Oszillatorstärke:

$$\omega_p = 180, 360, 560, 720, 900, 1080, 1260 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_a q^{*2}}{3\epsilon_v m^*}} = 194 \text{ cm}^{-1}, \quad (3.17)$$

mit :

$$N_a = 9.95 * 10^{28} \text{ m}^{-3},$$

$$q^* = 0.39 * 1.6 * 10^{-19} \text{ C} \text{ [Kra99]},$$

$$m^* = 6.86 * 1.60 * 10^{-27} \text{ kg}.$$

Der Faktor $\sqrt{1/3}$ wird benötigt, da bei diesen Rechnungen eine Isotropie der Dipolori-

entierung vorliegt. Mit m^* wird die reduzierte Masse des CO-Moleküls bezeichnet. Mit dieser Abschätzung erhält man in Transmission eine Peakhöhe des CO-Absorptionspeak von 0.011% (genauere Angaben zur Schichtfolge und zum Oszillator siehe Abb. 3.10). Meine Messungen werden jedoch wesentlich größere Peakstrukturen aufweisen (siehe Kapitel 5.1). So fand ich zum Beispiel in Messreihe "Amess5" (siehe Tab. 4.1) eine CO-Absorptionspeakhöhe in Transmission von $\approx 0.33\%$. Solch ein großer Peak ist jedoch erst bei einer Oszillatorstärke von $\omega_p \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Dies würde allerdings bedeuten, daß die Dichte der CO-Moleküle um einen Faktor ≈ 30 bei ansonsten gleichen Parametern zunehmen müßten, was in der ersten Lage allein nicht möglich ist. Die Moleküle einer zweiten Lage haben eine andere Frequenz ω_0 .

Betrachtet man die Schichtdickenabhängigkeit des CO-Absorptionspeaks (siehe Abb. 3.11), so ist eine starke Abnahme der Peakhöhe mit der Fe-Filmstärke erkennbar. Von einem 16nm dicken Fe-Film im Vergleich zu einem 3nm dicken Fe-Film verringert sich die Peakhöhe um 57%.

Reflektion

In Abb. 3.9 ist die Änderung der Reflektivität eines 3 nm dicken Fe-Films auf MgO(001) bei zunehmender Oszillatorstärke dargestellt. Deutlich sind zwei Strukturen zu erkennen, wenn der Wert von ω_p über 180 cm^{-1} liegt. Sollte dieser Effekt in den Messungen auftreten, so wäre hierfür eine Komponente der dynamischen Polarisierbarkeit parallel zur Probenoberfläche von beträchtlicher Stärke erforderlich. Es ist jedoch davon auszugehen, daß die CO-Moleküle nahezu senkrecht auf der Fe-Oberfläche stehen (siehe [Mar94]).

Wenn die obigen Abschätzungen (siehe Gl.(3.17)) zutreffend sind, so sind Signale zu erwarten, die sehr klein sind. Sie dürften in den Spektren kaum erkennbar sein. Da sogar starke Absorptionssignale gemessen wurden, muß ein Verstärkungsmechanismus vorhanden sein (siehe hierzu [Krauth]).

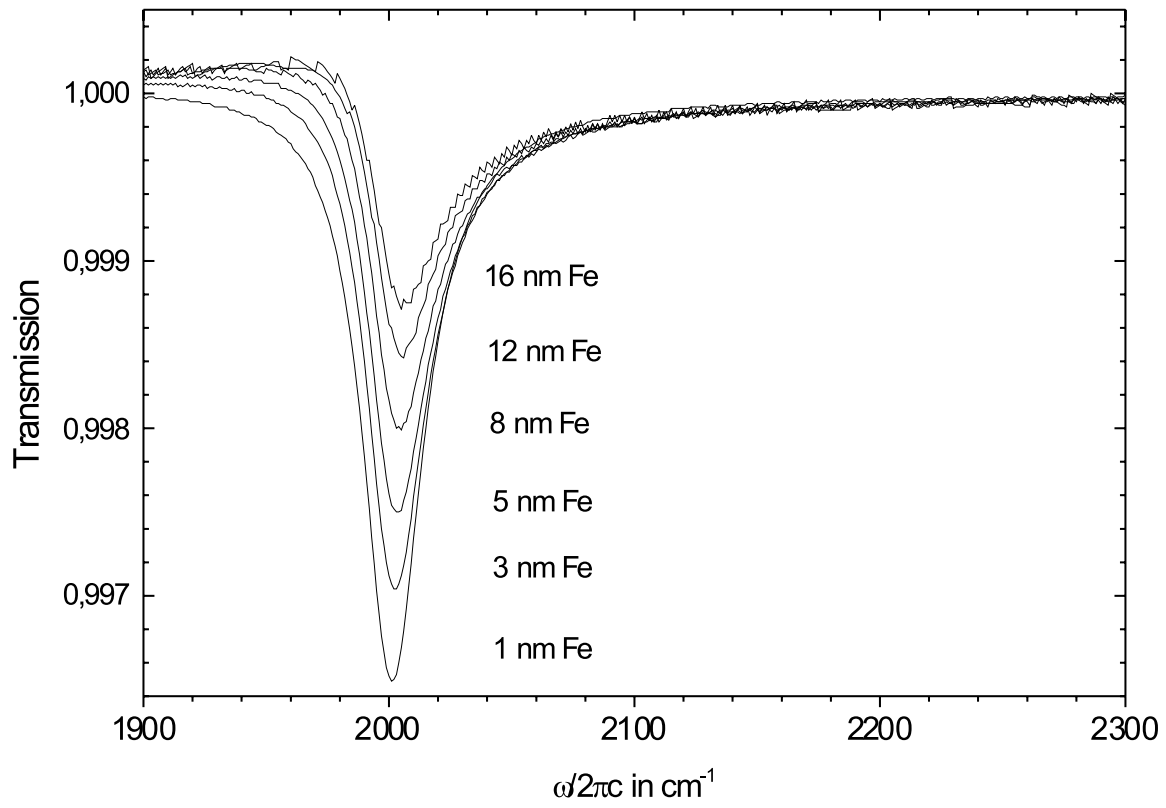


Abb. 3.11: Die relative Transmission von einem harmonischen Oszillator (Schichtdicke 0.3 nm) auf Fe/ MgO(001), dargestellt für verschiedene Fe-Filmdicken. Der Oszillator hat folgende Werte:

$$\epsilon_{\infty} = 1.20$$

$$\text{Resonanzfrequenz } \omega_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{natürliche Linienbreite } \gamma = 30 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Oszillatorstärke } \omega_p = 900 \text{ cm}^{-1}$$

Fe-Filmdicken: 1, 3, 5, 8, 12, 16 nm

4. Präparation definierter Fe-Film-Morphologien

Ein Verfahren zur Herstellung von sauberen dünnen Schichten auf einem Substrat ist das Aufdampfen im UHV. Die Schichtdicke läßt sich durch die Aufdampftrate, welche zuvor bestimmt wurde, ermitteln. Das Aufwachsen einer kristallinen Schicht kann erfolgen, wenn das Substrat kristallin ist und die Gitterkonstanten von Substrat und Film ähnlich sind. Man bezeichnet das kristalline Aufwachsen einer Schicht auf einem Substrat als Epitaxie. In diesem Kapitel sollen die Grundlagen des Filmwachstums vorgestellt werden. Anschließend soll meine Präparation und die IR-spektroskopische Klassifizierung der Fe-Filme erläutert werden, mit welcher es mir gelang, über zwei Aufdampfprozesse "glatte" Fe-Filme auf MgO(001) herzustellen. Zum Ende dieses Kapitels werde ich auf die Untersuchung der Morphologie der Fe-Filme mittels LEED (*low energy electron diffraction*) und AFM (*atomic force microscopy*) eingehen.

4.1 Grundlagen des Filmwachstums

Das Verhalten der Adsorption von CO-Molekülen hängt stark von der Oberfläche des Fe-Films ab. Es lag nun in unserem Interesse, einen Fe-Film mit großen Facetten herzustellen. Um eine Vorstellung bezüglich der Wahl der Filmpräparation zu vermitteln, möchte ich mich im folgenden dem Wachstum von dünnen Festkörperfilmen widmen.

4.1.1 Keimbildung auf Oberflächen

Zuerst wollen wir uns damit beschäftigen, wie die ersten Schritte der Kondensation vor sich gehen und von welchen Parametern sie abhängen [Weis]. Von großer Bedeutung wird sein, wie sich Temperatur und Defekte auf das 2D-Wachstum auswirken.

Die klassische Theorie der Keimbildung wurde von *Gibbs* und *Volmer* begründet. In der Theorie wird die Änderung der freien Enthalpie ΔG_K in Abhängigkeit von phänomenologischen Größen bei der Bildung eines Keimes betrachtet. Es gilt danach für einen sphärischen Keim in einer homogenen Phase:

$$\Delta G_K = 4\pi\rho_K^2\epsilon_s - \frac{4\pi\rho_K^3}{3}\frac{1}{\Omega}k_B T \ln \frac{p}{p_0}. \quad (4.1)$$

(ρ_K - Radius des Keims; ϵ_s - spezifische Oberflächenenergie; Ω - Volumen des Atoms; $\frac{p}{p_0}$ - Übersättigung)

Für den kritischen Radius hat dieser Ausdruck ein Maximum in dem Punkt:

$$|\rho_K(krit)| = \frac{2\epsilon_s\Omega}{k_B T \ln \frac{p}{p_0}}. \quad (4.2)$$

Hieraus läßt sich folgern, daß Keime mit kleinerem Radius thermodynamisch instabil sein müssen. Keime mit größerem Radius hingegen bilden eine stabile Phase aus. Dieses

Modell läßt sich sehr gut auf Fragestellungen wie z.B. die der Bildung von Flüssigkeitströpfchen in der Atmosphäre anwenden. Jedoch kann dieses Modell für die Nukleation von Fe auf MgO(001) nicht ausreichend sein, denn dieser Ansatz basiert auf phänomenologischen Größen, welche ihre Aussagekraft in unserem Falle verlieren, da einzelne chemisorbierte Atome als primäre Keime betrachtet werden müßen (siehe [Weis]).

Die Nukleation auf Festkörperoberflächen kann durch atomistische kinetische Ansätze beschrieben werden. *Zinsmeister* gibt für den Fall kritischer Keime mit einem Atom folgende Raten Gleichungen für die Anzahl n_i von Keimen mit i Atomen an:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_{g1}}{dt} - \frac{n_1}{\tau_s} - 2\lambda_1 n_1 - \sum_{i \geq 2} \lambda_i n_i, \quad (4.3a)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \lambda_{i-1} n_{i-1} - \lambda_i n_i. \quad (4.3b)$$

In der ersten Gleichung wird die Änderung der Anzahl einzeln adsorbierter Teilchen (Monomere) betrachtet. Die zeitliche Änderung hängt von verschiedenen Parametern ab. Es können neue Teilchen durch Adsorption auf die Oberfläche gelangen. Dies wird durch den Parameter $\frac{dn_{g1}}{dt}$ beschrieben. Gebundene Teilchen, die von der Oberfläche desorbieren, werden durch den Faktor $\frac{n_1}{\tau_s}$ berücksichtigt. Die mittlere Verweilzeit einzelner Teilchen wird mit τ_s bezeichnet. Es kann auch vorkommen, daß sich zwei einzelne Teilchen zusammen lagern (z.B. Dimerbildung). Die Oberflächendichte der einzeln vorkommenden Teilchen wird hierbei um z.B. zwei Teilchen erniedrigt. Analog können sich Teilchen auch an schon vorhandene Gruppierungen angliedern. Diese beiden Prozesse sind durch den Term $-2\lambda_1 n_1 - \sum_{i \geq 2} \lambda_i n_i$ beschrieben. Die Änderungsrate wird der Dichte der jeweils vorhandenen Keimen n_i proportional gesetzt. Die Zahl der adsorbierten Teilchen pro Zeiteinheit wird in diesem Fall durch den Faktor λ_i ausgedrückt. Dieser hängt bei kleinen Keimen von folgenden Größen ab:

$$\lambda_i = \sigma_i D_s n_1.$$

D_s bezeichnet den Diffusionskoeffizient auf der Oberfläche und σ_i einen geometrischer Faktor. In den zwei folgenden Gleichungen betrachten wir die Änderung der Oberflächendichte von Keimen aus mehr als einem Atom. Da nur Monomere mobil sind, werden nur jeweils zwei Prozesse in dieser Betrachtungsweise berücksichtigt. Zum einen eine Erhöhung der Oberflächendichte durch das Anlagern einzelner Teilchen an die Keimklasse n_{i-1} , zum anderen eine Erniedrigung durch das Anlagern einzelner Teilchen an die Keimklasse n_i .

Unberücksichtigt bleiben in diesem Ansatz Prozesse, in denen ganze Keime höherer Ordnung auf die Oberfläche diffundieren und sich mit anderen zusammen lagern.

Die Lösung dieses Gleichungssystems führt zu einer Beschreibung der relativen Häufigkeit von Keimen der Größe i in Abhängigkeit der Zeit bei kontinuierlichem Kondensieren von Teilchen. Folgende Schlüsse können aus diesem Ansatz gezogen werden:

In der Nachbarschaft von Keimen verarmt die Oberfläche an adsorbierten Monomeren. Demzufolge ist die Wahrscheinlichkeit geringer, daß in der Nähe eines Keimes neue Keime entstehen. Zunächst nimmt die gesamte Keimdichte zu, bis sie ein Maximum erreicht. Dies beruht darauf, daß sich praktisch alle neu kondensierten Teilchen schon bestehenden Keimen angliedern. Schließlich folgt ein Abfall der Keimdichte, weil die Keime bei weiterem Wachstum zu einer geschlossenen Schicht verschmelzen. Den Übergang von einer aus getrennten Kristallkeimen bestehenden Inselstruktur zu einer geschlossenen Schicht bezeichnet man als *Koaleszenz*.

Bei Betrachtung der Gleichung (4.3) stellt man fest, daß es sich bei den experimentell beeinflussbaren Parameter um die Rate der hinzukommenden Einzelteilchen $\frac{dn_{g1}}{dt}$ und λ_i handelt. Für die folgenden Überlegungen soll $\frac{dn_{g1}}{dt}$ als konstant betrachtet werden. Experimenteller Zugang zu λ_i erfolgt über den Diffusionskoeffizienten, denn dieser ist unter anderem abhängig von der Probenoberfläche und der Anzahl der Defekte auf der Probenoberfläche. Je kleiner der Diffusionskoeffizient ist, desto kleiner ist auch der Abstand der Dimere, die sich zu Anfang bilden müssen. Der Extremfall eines sehr kleinen Diffusionskoeffizienten würde zur Folge haben, daß sich die kondensierenden Teilchen nahezu nicht auf der Oberfläche bewegen, sondern an Ort und Stelle liegen bleiben. In diesem Fall würden Dimerbildung und Koaleszenz ineinander übergehen.

Für die Präparation der Fe-Filme wissen wir nun, in welcher Weise Einfluß auf das Wachstum, den Diffusionskoeffizienten und die Keimdichte genommen werden kann. Eine Möglichkeit besteht darin, das Substrat zu kühlen, da der Diffusionskoeffizient eine temperaturabhängige Größe ist. Die andere Möglichkeit besteht darin, Oberflächen-defekte bzw. Oberflächenverunreinigungen auf dem Substrat zu erzeugen. An diesen Defekten können inelastische Streuungen stattfinden oder sie können selbst als Keime fungieren, womit wiederum der Diffusionskoeffizient vermindert wäre.

4.1.2 Filmwachstum

Beim 3D-Wachsen eines Filmes können unterschiedliche Prozesse auftreten. Teilweise sind diese thermodynamisch verboten, teilweise befinden sie sich auch in einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht. Obwohl der gesamte Prozeß des Filmwachstums ein Nichtgleichgewichtszustand ist, können lokal thermodynamische Gleichgewichtsargumente verwendet werden. Hier soll nur eine phänomenologische Betrachtung stattfinden, welche eine Hilfe in der Klassifikation der präparierten Fe-Filme ist.

Im allgemeinen kann zwischen drei verschiedenen Wachstumsmoden unterschieden wer-

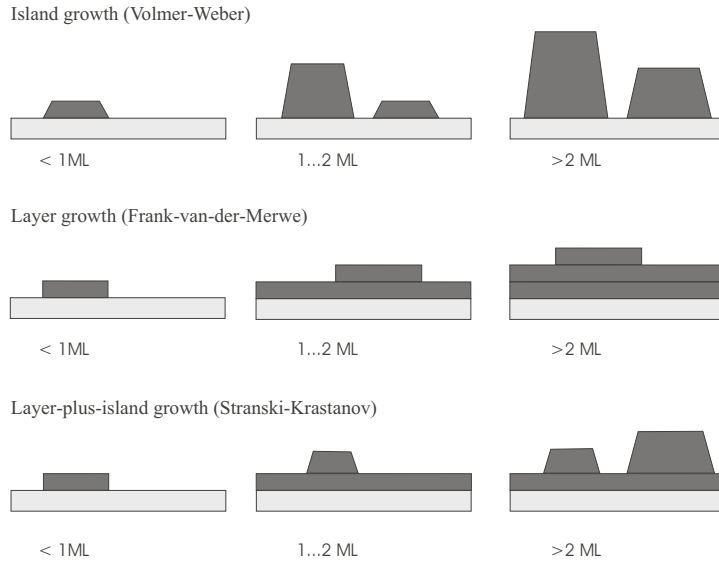


Abb. 4.1: Verschiedene Arten des Schichtwachstums bei zunehmendem Bedeckungsgrad, die in Monolagen (ML) angegeben sind. Das Substrat ist durch einen helleren Farbton gekennzeichnet.

den [Lüth]. Ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schichtatom stärker als zu einem weiteren Schichtatom, so wird erst dann das Wachstum einer neuen Lage beginnen, wenn die vorhergehende bereits geschlossen ist. Voraussetzung ist jedoch, daß die Diffusion groß genug ist. Dieses Verhalten wird als *Frank-van-der-Merwe-Wachstum* oder *layer-by-layer growth* bezeichnet. Im entgegengesetzten Fall, daß die Wechselwirkung zu einem anderem Schichtatom größer ist, wird es zu 3D-Inselwachstum (*island growth*) kommen. Dies bezeichnet man auch als *Volmer-Weber-Wachstum*. Der dritte Fall, *layer-plus-island growth* bzw. *Stransky-Krastanov-Wachstum*, ist eine Kombination aus beiden. Hierbei beginnt das Wachstum zunächst mit Lagewachstum. Mit Abschluß der ersten oder weiterer Lagen setzt 3D-Inselwachstum ein.

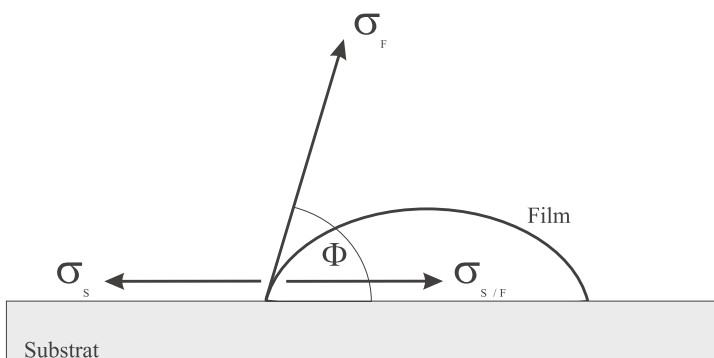


Abb. 4.2: Schematische Darstellung einer Insel des Filmes auf der Substratoberfläche. σ_S , σ_F und $\sigma_{S/F}$ sind die Oberflächenspannungen zwischen Substrat und Vakuum, zwischen Film und Vakuum und zwischen Substrat und Film. **RLuth**

Ein einfaches Unterscheidungsmerkmal für das Auftreten der verschiedenen Wachstumsmoden kann in Form einer Oberflächenspannung σ gegeben werden. Dieses σ kann auch als eine Bindungskraft pro Längeneinheit betrachtet werden. Ein Kräftegleichgewicht an einem Punkt, in dem sich 3D-Inselrand und Substratoberfläche berühren, erfordert (siehe Abb. 4.2)

$$\sigma_S = \sigma_{S/F} + \sigma_F \cos \phi , \quad (4.4)$$

wobei σ_S die Oberflächenspannung zwischen Substrat und Vakuum, $\sigma_{S/F}$ zwischen Substrat und Film und σ_F zwischen Film und Vakuum ist. Die zwei Grenzfälle des Filmwachstums, Frank-van-der-Merve-Wachstum (layer-by-layer growth) und Volmer-Weber-Wachstum (island growth) können durch den Winkel ϕ unterschieden werden.

(i) Frank-van-der-Merve-Wachstum:

$$\text{für : } \phi = 0 : \quad \sigma_S \geq \sigma_{S/F} + \sigma_F . \quad (4.5)$$

(ii) Volmer-Weber-Wachstum

$$\text{für : } \phi > 0 : \quad \sigma_S < \sigma_{S/F} + \sigma_F . \quad (4.6)$$

Das gemischte Stranski-Krastanov-Filmwachstum kann in diesem Modell leicht erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Gitterkonstanten von Substrat und Film unterschiedlich sind. Die Gitterstruktur des aufgebrachtten Films paßt sich der Gitterstruktur des Substrates an, ein Vorgang, welcher elastische Deformationsenergie erfordert. Der Übergang von Lagenwachstum zu Inselwachstum findet statt, wenn durch die räumliche Ausdehnung des elastischen Spannungsfeldes die Adhäsionskraft im Innern des Filmes überschritten wird.

4.1.3 Das System Fe/MgO

Wie in den vorherigen Abschnitten dargestellt wurde, hängt das Wachstum eines Filmes von verschiedenen Faktoren ab. In meinen Experimenten verwendete ich ausschließlich MgO(001) als Substrat, auf welches ich Eisen aufgedampft habe. Substrat und Schicht bestehen aus chemisch unterschiedlichen Materialien. Deshalb erwartet man unterschiedliche Gitterperiodizitäten und Bindungseigenschaften. In diesem Fall spricht man bei einkristallinem Aufwachsen von *Heteroepitaxie*. Bei der Heteroepitaxie müssen sich Substrat- und Schichtgitter an den Grenzflächen aneinander anpassen. Dies kann z.B. durch elastische Deformation oder Einbau von Anpassungsversetzungen geschehen.

Magnesiumoxid (fcc-MgO(001)) eignet sich sehr gut als Substrat für Eisen (bcc-Fe(001)), denn die Gitterfehlpassung ist in diesem Fall sehr gering (siehe Abb. 4.3). So ist der Gitterabstand von bcc-Fe(001) in der (110)-Richtung 0.406 nm und von fcc-MgO(001) in der (100)-Richtung 0.421 nm [Par95] [Dur90] [Müg94]. Aus LEED-Messungen ist bekannt, daß Eisenatome auf Magnesiumoxid die Position oberhalb des Sauerstoffes einnehmen. Vergleicht man die freie Oberflächenenergie, welche für das Eisen 2.9 J/m^2 und

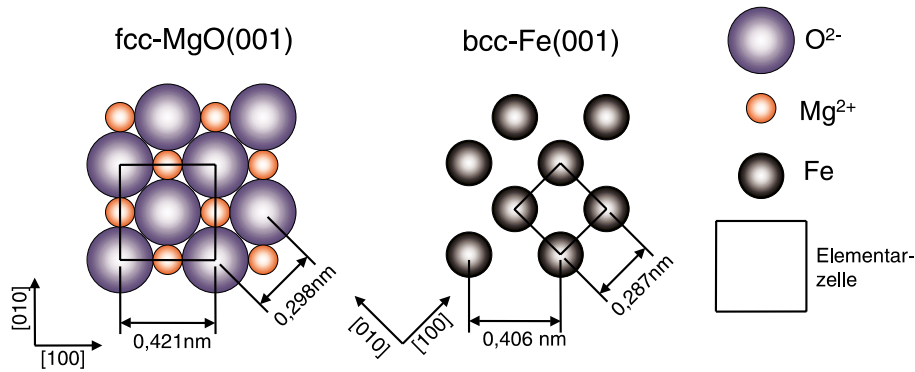


Abb. 4.3: Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der fcc-MgO(001)- und der bcc-Fe(001)-Ebene (Darstellung aus [Krauth]).

für das MgO(001) 1.1 J/m^2 beträgt ([Fah99c]), so ist aufgrund des großen Unterschiedes in der freien Oberflächenenergie für das Wachstum bevorzugt ein Inselwachstum zu erwarten. In einer Arbeit von G. Fahsold *et al.* [Fah99c] wurde das Wachstumsverhalten von Eisen auf UHV-gespaltene MgO(001)-Oberflächen mit Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) untersucht.

Die HAS ist -wie auch die IR-Spektroskopie- eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode. Dies ist besonders wichtig bei Untersuchungen von Wachstumsprozessen, denn die Methode der Untersuchung darf selbst keinen Einfluß auf das Wachstumsverhalten ausüben. Diese Untersuchungen waren für meine Arbeit von entscheidender Bedeutung. Besonders von Interesse sind die Ergebnisse, die bezüglich des Eintretens der vollständigen Bedeckung des MgO durch Eisen gewonnen wurde. In Abb. 4.4 ist die Schichtdicke, bei der die gesamte MgO-Oberfläche bedeckt ist, in Abhängigkeit von der Proben temperatur dargestellt. Dabei läßt sich erkennen, daß das Wachstumsverhalten stark temperaturabhängig ist. Unterhalb der gestrichelten Gerade sind Inseln vorhanden, welche noch nicht komplett ineinander übergehen. Oberhalb der Geraden sind alle Inseln zusammengewachsen.

Mit Hilfe der HAS konnten aufgrund des Wachstums Aussagen über die Form der Metallinseln gemacht werden (genauere Erläuterungen über die Art der Auswertung der HAS-Daten siehe [Fah99c]). So können bei Raumtemperatur hinzukommende Atome nicht vom Substrat auf eine schon vorhandene Metallinsel gelangen, sondern lagern sich bevorzugt am Rande einer Insel an. Dieses System ist jedoch nicht im thermischen Gleichgewicht. Für ein hinzukommendes Metallatom ist es energetisch günstiger, sich auf einen Platz zu setzen, an dem die Zahl der nächsten Metallatomnachbarn am höchsten ist. Dies wird jedoch bei tiefen Temperaturen ($T = 300 \text{ K}$) verhindert, da die Energie zum Aufbrechen der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat nicht ausreicht. Ein solches Verhalten führt zu einem lateralen Wachsen der Inseln. Mit steigender Temperatur können die Diffusionsbarrieren überwunden werden, und es kommt zum Inselwachstum.

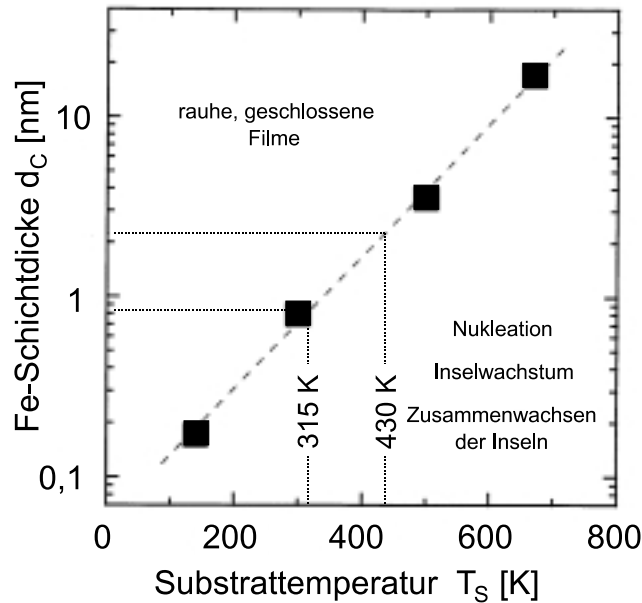


Abb. 4.4: Fe-Filmdicke d_c für die vollständige Bedeckung der MgO(001)-Oberfläche (gespalten im UHV), abgeleitet aus HAS-Daten (gefüllte Quadrate). Die Symbolgröße entspricht den Unsicherheiten der Werte. Die gestrichelte Gerade ergab sich durch Anpassung an die Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Daten sind aus [Fah99c] entnommen.

Die HAS-Experimente, welche das Filmwachstum bei Temperaturen von $T = 670 \text{ K}$ untersuchen, erbrachten die Erkenntnis, daß bei bereits geschlossenen Filmen ein Wachstum durch Stufenfließen stattfindet. Dies ist auch aus der Homoepitaxie bekannt. Die hohe Mobilität der auf die Oberfläche eintreffenden Atome bewirkt, daß der energetisch günstigste Platz besetzt wird. Dieser Platz ist durch die Anlagerung an eine Stufe gekennzeichnet. Es entstehen auf diese Art großfacettige Eisenoberflächen.

4.2 Präparation und Kontrolle

4.2.1 Beschreibung der IR-Transmissionsspektren von Eisenfilmen

Das optische Verhalten von Eisenfilmen im Mittelinfrarotbereich hängt von den elektronischen Eigenschaften des Filmes ab. Diese Eigenschaften sind durch mittlere Streuzeit und effektive Masse charakterisiert. Beide Parameter sind frequenzabhängig. Wendet man sich der Untersuchung dünner Filme zu, so muß berücksichtigt werden, daß Geometrie und Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit) einen entscheidenden Einfluß auf die IR-optischen Eigenschaften haben können [FaPr00].

Schon im Jahre 1900 wurde von P. Drude [Dru00] [Ash76] ein einfaches Modell eingeführt, welches zur Beschreibung der dielektrische Funktion eines Metalls beitrug:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2(\omega)}{\omega^2 - i\omega\omega_\tau(\omega)}. \quad (4.7)$$

Die Plasmafrequenz wird hier mit $\omega_p(\omega) = \sqrt{\frac{n\epsilon^2}{\epsilon_0 m^*(\omega)}}$ bezeichnet, wobei m^* der effektiven optischen Masse entspricht. Die Streurrate der Elektronen wird als ω_τ bezeichnet. Zur Beschreibung der Eisenfilme wurde $\epsilon_\infty = 1$ verwendet.

Dieses Drude-Modell befaßt sich ursprünglich nicht mit dünnen Filmen. Vergleicht man gerechnete Transmissionsspektren, die von diesem Drude-Modell unter Verwendung von Festkörperdaten (*bulk* Daten) ausgehen, mit gemessenen Spektren, so stellt man starke Abweichungen fest. Es müssen somit Korrekturen angesetzt werden. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Eisen beträgt ca. 10nm. Die Metallfilmedicken, die ich untersucht habe, liegen im Bereich von 16nm bis 1nm. Das Streuen der Elektronen an der Metalloberfläche wird zu einem entscheidenden Prozeß. Es kommt ein dickenabhängiger Faktor zur Streurrate hinzu

$$\omega_{\tau,eff}(\omega) = \omega_{\tau,bulk}(\omega) + \alpha(d)\frac{v_F}{2d} . \quad (4.8)$$

Die Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen v_F geht hier mit einem Faktor 1/2 ein, da nur die zur Oberfläche senkrechte Komponente der Elektronengeschwindigkeit eine Rolle spielt. Der Proportionalitätsfaktor $\alpha(d)$ hat im vorliegenden Fall zwei unterschiedliche Bedeutungen. Zum einen ist von Bedeutung, in welchem Ausmaß die Metalloberfläche die Elektronen spiegelnd streut [Fu38]: Falls $\alpha = 0$ ist, bedeutet dies, daß alle Elektronen spiegelnd gestreut werden. Die Grenzfläche hat also für $\alpha = 0$ keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit bzw. auf ω_τ . Zum anderen muß auch berücksichtigt werden, daß die Oberfläche eine gewisse Rauigkeit aufweist, welche sich wiederum als Erhöhung im sogenannten Rauigkeitskoeffizient auswirkt.

Im weiteren sind im Fall dünner Filme auch Quanten-Size-Effekte sowie Depolarisations-Effekte für nicht glatte Oberflächen zu berücksichtigen. Dies wird hier durch einen von der Dicke abhängigen Faktor $\beta(d)$ dargestellt:

$$\omega_{p,eff}(\omega) = \beta(d)\omega_{p,bulk}(\omega) . \quad (4.9)$$

Dieses Modell ([Fah99b]) erlaubt es jedoch nicht, Metallfilme zu beschreiben, die nicht vollständig geschlossen sind. Für genauere Details sei auf die Arbeit von N. Magg verwiesen [Mag99].

4.2.2 Fe-Filme auf UHV- und luftgespaltenem MgO(001)-Substrat

Substratpräparation

Als Substrat für meine Experimente verwendete ich MgO-Kristalle ($7x7x15 \text{ mm}^3$) mit einer Reinheit $> 99,9\%$. Die Präparation der ultrasauberen MgO-Oberfläche erfolgte durch Spalten im UHV. Das Einschleusen des Kristalls in die UHV-Kammer erfolgte mittels Transfersystem. Im UHV wurde der Kristall kurz vor dem Aufdampfen des

Eisens mittels Spaltzange gespalten.

Oberflächen mit hoher Defektdichte wurden durch Spalten an Luft erzeugt. Der Kristall wurde dazu mit Aceton gereinigt und anschließend an Luft gespalten. Hierbei wurde eine 2 – 3mm dicke Scheibe abgespalten. Ich verwendete hierbei eine Metallklinge, welche in eine zuvor mit Diamantwerkzeug eingefräßte Nut gesetzt wurde. Durch einen Schlag mit einem Hammer auf die Klinge bricht der Kristall entlang der (001)-Ebene. Er wurde mit einer Aluminiumfolie aufgefangen, in einen Probenhalter eingebaut und im Transfersystem unter Hochvakuum ca. 20 Stunden bei ca. $T = 470\text{ K}$ geheizt. Die Probe wurde danach in die UHV-Kammer transferiert, in welcher sie nochmals bei ca. $T = 670\text{ K}$ für etwa 2 Stunden ausgegast wurde. Aus den HAS-Untersuchungen ist bekannt, daß an einer solchen an Luft gespaltenen Probe viele Defekte vorhanden sind [Fah99c].

IR-Transmissionsverhalten der Proben

Mit Hilfe der IR-Transmissions-Untersuchungen ist es möglich, Änderungen im Aufwuchsverhalten von Eisenfilmen zu studieren. Während des Aufdampfprozesses wurden Infrarotmessungen durchgeführt. Da ich möglichst viele Spektren pro Zeiteinheit aufnehmen wollten um das Filmwachstum so genau wie möglich zu charakterisieren, wählten ich für die Wellenzahlauflösung bei diesen Spektren $\Delta\omega/2\pi c = 32\text{ cm}^{-1}$. Damit ließen sich die breitbandigen IR-Eigenschaften des Fe-Filmes untersuchen. Um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu bekommen, wurden jeweils 100 Scans je Spektrum aufgenommen. Die Änderung der Schichtdicke zwischen den einzelnen Spektren betrug 0.02 nm , was uns eine Untersuchung des Wachstumsverhalten mit einer Genauigkeit im Submonolagenbereich ermöglichte.

Die zuvor erfolgten Überlegungen (Kap. 4.1) lassen auf ein unterschiedliches Filmwachstumsverhalten bei einer an der Luft gespaltenen Probe und der im Vakuum gespaltenen Probe schließen. In Abb. 4.5 ist das IR-optische Verhalten solcher Proben dargestellt, wobei zum Zweck der Übersichtlichkeit nur etwa jedes 10te Spektrum dargestellt ist. Die oberen beiden Bilder zeigen das IR-Transmissionsspektrum des Eisenfilmes auf MgO. Als Referenz wurde bei diesen Spektren jeweils das MgO-Einkanalspektrum verwendet.

Ein Charakteristikum dieser Art von Kurven ist die Steigung der Spektren. Anfangs sieht man in beiden Spektren eine negative Steigung. Ein solcher spektraler Verlauf ist für Inselfilme bei niedriger Bedeckung zu erwarten, da diese ein dielektrisches Verhalten aufweisen [Ber89a]. Für ein metallisches Verhalten wird hingegen eine positive Steigung erwartet. Der Übergang von negativer in positive Steigung wird allgemein als IR-optical-crossover bezeichnet [Ber97]. Im unteren Teil der Abb. 4.5 ist die IR-Transmission der beiden Proben für jeweils $\omega/2\pi c = 2000\text{ und }4000\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Der Wachstumsprozeß auf luftgespaltenem bzw. UHV-gespaltenem Magnesiumoxid scheint sehr verschieden

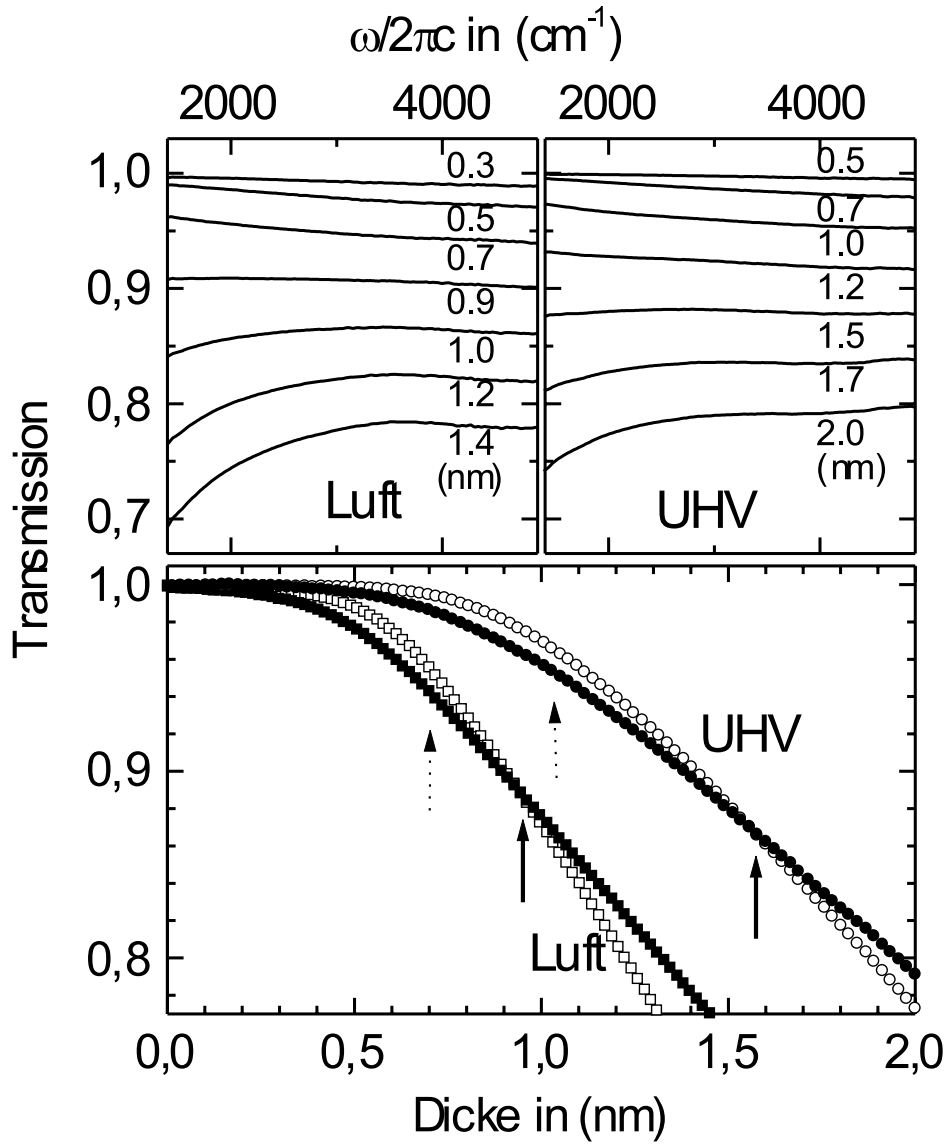


Abb. 4.5: Im oberen Teil der Abbildung sind die IR-Transmissionsspektren von Eisen auf MgO (001) dargestellt, wobei links die Probe mit luftgespaltenem MgO und rechts mit UHV-gespaltenem MgO abgebildet ist. Das Aufdampfen erfolgte bei $T \sim 300\text{K}$. Der untere Teil der Abbildung zeigt das IR-Transmissionsverhalten der beiden Proben. Die offenen Symbole entsprechen dem Verhalten bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$, die ausgefüllten Symbole bei $\omega/2\pi c = 4000 \text{ cm}^{-1}$

zu sein. Auf der luftgespaltenen Probe findet der IR-optical-crossover bei $\sim 0.9 \text{ nm}$ statt, bei der UHV-gespaltenen Probe hingegen erst bei $\sim 1.6 \text{ nm}$. Im weiteren ist festzustellen, daß die IR-Transmission für den Film auf der luftgespaltenen Probe bei gleicher Dicke wesentlich geringer ist.

Modellrechnungen

Zum genaueren Verständnis der Proben wurden mit Hilfe dieser Spektren die dielektrische Funktion nach dem oben beschriebenen Modell angefitet (siehe Abb. 4.6). Die Berechnung dieser Spektren wurde mit dem Programm Scout98 [Sco98] durchgeführt.

Mit Hilfe des Anfittens der Spektren mit unserem Modell ist es möglich, die Unterschiede der beiden Filme anhand der Fittparameter aufzuzeigen. Hierbei läßt sich für das an der Luft gespalte Substrat ein Minimum von 0.7 nm , sowie für das im UHV gespalte Substrat ein Minimum von 1.0 nm in β^2 erkennen. Bei kleineren Filmdicken ist ein steiles Ansteigen von β^2 zu beobachten. Dies hat jedoch keinen physikalischen Sinn, sondern zeigt, daß das Modell bei diesen Dicken versagt. Auch der Rauigkeitskoeffizient α divergiert. Dies geschieht jedoch bei Filmdicken von 0.4 nm bzw. 0.7 nm der luft- bzw. UHV-gespaltenen Probe.

Der Koeffizient α als Maß der Oberflächenrauigkeit

Betrachtet man das Verhalten des Koeffizienten α (siehe Abb. 4.6 Mitte), so sind seine Werte im Fall der UHV-gespaltenen Probe größer als im Fall der luftgespaltenen Probe für gleiche Massenbelegung. Weiterhin ist ein Abfallen von α mit wachsender Massenbelegung in beiden Fällen zu erkennen, wobei der Unterschied zwischen den beiden Kurven geringer wird. Da die Temperatur in beiden Fällen gleich und konstant war, kann dies nicht allein durch eine Rauigkeit auf atomarem Niveau erklärt werden. Vielmehr muß eine langreichweitige Rauigkeit vorhanden sein, die die Unterschiede in α zu erklären vermag. Nun ist für die UHV-gespalte Probe ein Vollmer-Weber-Wachstum bei Raumtemperatur zu erwarten. Im Bereich niedriger Bedeckung hat dies zur Folge, daß sich kleine Inseln bilden, welche langsam zusammenwachsen. Ungeachtet von der Form der Inseln (z.B. Pyramidenstumpf), ist klar, daß die Form und die Größe einen Einfluß auf die mittlere freie Weglänge der Elektronen haben muß, weil die Inseln Abmessungen haben, welche kleiner sind als die freie Weglänge im Volumen. Beim Zusammenwachsen der Inseln ist anzunehmen, daß die freie Weglänge rasch zunimmt, da die Grenzflächen zwischen den Inseln verschwinden. Die anzunehmende höhere Defektdichte für die luftgespalte Probe ist mit dem Ergebnis der IR-Analyse vereinbar ([Fah99c])!

Der Korrekturfaktor β^2 der Plasmafrequenz

Um das Ansteigen von β^2 mit zunehmender Schichtdicke (siehe Abb. 4.6 unten) zu

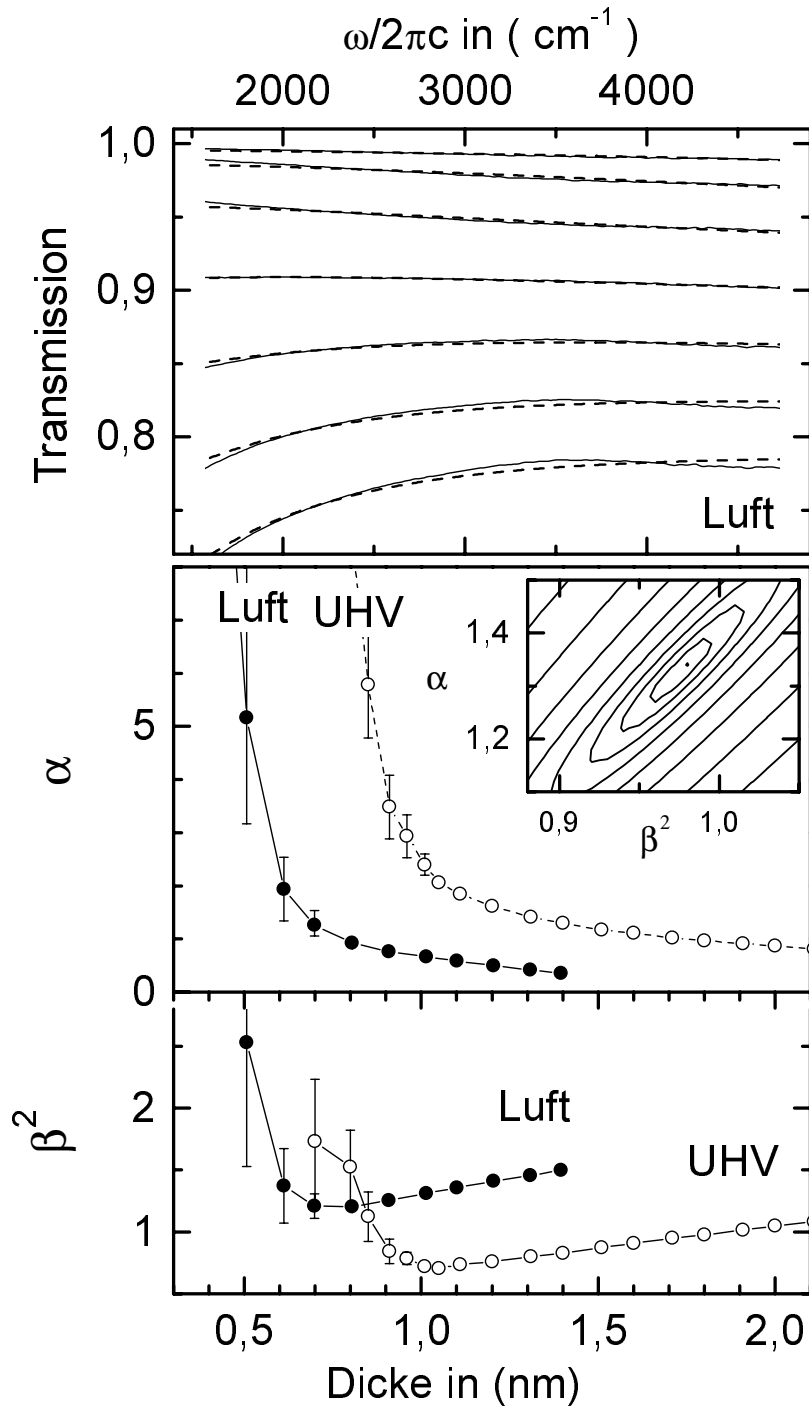


Abb. 4.6: Im oberen Teil der Darstellung sind die Spektren der luftgespaltenen Probe (Fe-Filmstärke wie in Abbildung 4.5) im Vergleich mit rechnerisch angefitzten Kurven (gestichelte Kurve) abgebildet. Die beiden unteren Graphen stellen die angefitzten Parameter α und β^2 in Abhängigkeit zur Filmdicke dar. Die kleine Darstellung in der Mitte stellt Fittgenauigkeit für α und β^2 dar (für 1,5 nm Fe/MgO (UHV gespalten)). Ausgehend von dem Punkt in der Mitte entspricht jeder Schritt zur nächsten Ellipse einer Verschlechterung des mittleren Abweichungsquadrates der Fittkurve um einen Faktor zwei.

erklären, betrachtet man die eben beschriebene Inselstruktur als eine glatte Schicht mit effektiven Eigenschaften. Für diese homogene Schicht wird eine effektive dielektrische Funktion angenommen. *Berthier* und *Driss-Khodja* sagten voraus, daß die Plasmafrequenz abhängig von dem Verhältnis der beiden Medien [Ber89a], in unserem Fall also Eisen und Vakuum ist. Je mehr Eisen sich im Vergleich zum Vakuum in diesem Volumen befindet, desto größer wird die Plasmafrequenz sein. Dieses Ansteigen der effektiven Plasmafrequenz ist durch ein Ansteigen von β^2 zu beobachten. Eigentlich würde man erwarten, daß sich der Faktor β^2 dem Wert "eins" annähert. Die Plasmafrequenz, die wir in unserer Routine verwendet haben, wurden aus Bulk-Messungen [Ord85] extrahiert. Die Tatsache, daß β^2 nicht gegen eins strebt, weist darauf hin, daß ein aufwachsender Film nicht korrekt durch Bulk-Eigenschaften erklärt werden kann.

Eigentlich interessierte ich mich für den Zeitpunkt des Aufdampfprozesses, bei dem der Film gerade vollständig das Substrat bedeckt (d_c siehe Abb. 4.4). Dieser Punkt kann jedoch nicht direkt bestimmt werden. Es gibt allerdings Anzeichen, die auf den Punkt der vollständigen Bedeckung hinweisen. Das Modell, welches zur Beschreibung der Spektren herangezogen wurde, gilt nur für geschlossene Filme. Ein Versagen des Modells macht sich in der Divergenz von α und β^2 bemerkbar. Dies wiederum läßt vermuten, daß das Eintreten der vollständigen Bedeckung kurz unterhalb des Minimums von β^2 stattfindet. Für die luftgespaltene Probe läge dies bei 0.7 nm und für die UHV-gespaltene Probe bei 1.0 nm .

Unterschiede zwischen den Filmen auf luftgespaltenem Substrat

Ein großes Problem meiner Methode der Probenpräparation liegt darin, daß es schwierig ist, reproduzierbare Spaltflächen herzustellen. So kann man in Abb. 4.7 deutliche Unterschiede im IR-Transmissionsverhalten bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$ erkennen. Bei der Probenpräparation des Magnesiumoxids wurde zwar stets an Luft gespalten, jedoch variierten bei dieser Art der Probenpräparation viele Parameter. So wurden die Proben zum Beispiel zu unterschiedlichen Jahreszeiten präpariert. Dies hat Einfluß auf die Temperatur, Luftfeuchtigkeit und die Zusammensetzung der Luft (erhöhte Ozonwerte oder ähnliches) im Labor. In welchem Maße sich diese Parameter auf das spätere Verhalten des Filmwachstums auswirkten, ist jedoch nicht im Detail bekannt. Zudem variierte auch die Zeit, in der die Probe an der Luft gewesen ist, sowie die Zeit und die Temperatur der einzelnen Heizprozesse.

Sehr interessant ist die Aufdampfkurve von Amess7 (siehe Tab. 4.1 und Abb. 4.7), denn sie zeigt schon bei sehr niedriger Fe-Bedeckung eine Abnahme der Transmission. Dies ist erstaunlich, denn es bedeutet, daß wir im Gegensatz zu den anderen Proben am Anfang des Aufdampfens keine verschwindende Leitfähigkeit haben. Der Hauptunterschied in der Präparation dieser Probe bestand darin, daß sie vor dem Aufdampfen nochmals aus

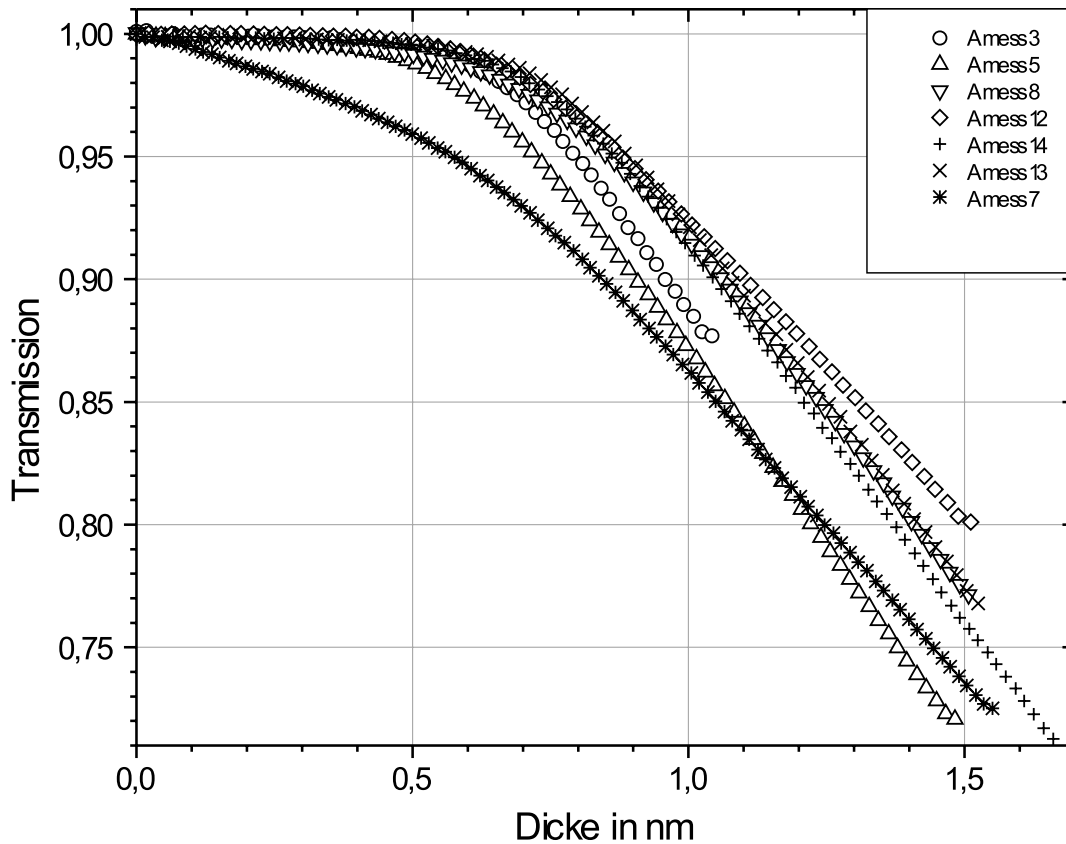


Abb. 4.7: Diese Abbildung zeigt das IR-Transmissionsverhalten bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$ verschiedener luftgespaltener Proben. Das Aufdampfen erfolgte bei $T \sim 300 \text{ K}$. Bei den hier gezeigten Kurven wurde eine Driftkorrektur vorgenommen.

der UHV-Kammer ausgeschleust werden mußte, da der Probenhalter nicht elektrisch kontaktiert werden konnte. Der Probenhalter wurde in die mechanische Werkstatt gebracht, um nötige elektrische Verbindungen wieder herzustellen. Bei diesem Transport wurde die MgO-Spaltfläche einer hohen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt (es hat geregnet), zudem ist die Luft in einer mechanischen Werkstatt durch Schmier- und Kühlmittel verunreinigt. Diese Faktoren führten vermutlich dazu, daß die MgO-Oberfläche ungewöhnlich stark verunreinigt war. Die Kombination von noch vorhandenem "Dreck" und Eisen könnte womöglich eine Erklärung für das andersartige Verhalten sein. Die Tatsache, daß sich das Verhalten mit zunehmender Schichtdicke dem der anderen Proben annähert, spricht auch für diese Annahme.

Probenparameter:

	Amess1	Amess2	Amess3	Amess4
Tag der Durchführung	17.02.99	30.03.99	12.04.99	26.04.99
Mgo Dicke			2.1 nm	3.1 nm
Ausheizen	UHV cleaved	650°C 0.5h	410°C 1.2h	593°C 1-2h
Aufdampfrate	380 sec/nm	444 sec/nm	448 sec/nm	448sec/nm Vgl Amess5: 397 sec/nm
1.Aufdampfen	9.48 nm	3.3 nm	1 nm	0.937 nm
	T=32°C	T=160°C	T=34°C	T=-13°C
	P=6.5*10 ⁻¹⁰ mbar	P=6.4*10 ⁻¹⁰ mbar	P=1.6*10 ⁻¹⁰ mbar	P=2.2*10 ⁻¹⁰ mbar
Ausheilen		T=444°C		
2.Aufdampfen		1.08nm	1nm	0.937 nm
		T=400°C	T=400°C	T=400°C
		P=9.8*10 ⁻¹⁰ mbar		
Ausheilen		T=600°C		
3.Aufdampfen		0.99 nm		
		T=534°C		
Fe dicke	9.48nm	5.38nm	2nm	1.87nm
CO				
1.Angebot	Refl	Trans	Trans	
Druck				
Sättigung	5.2 L	4.56 L	4.17L	
Temp	T=-169°C	T=-175°C	T=-176°C	
spektren	Refl/Trans.	Trans.	Trans	
2.Angebot				
heizen				
Sättigung				
Temp				
spektren				
3.Angebot				
heizen				
Sättigung				
Temp				
spektren				
Sonstiges		AFM	AFM	Insgesamt 5 mal aufgedampft

	Amess5	Amess6	Amess7	Amess8
Tag der Durchführung	03.05.99	17.05.99	17.06.99	01.07.99
Mgo Dicke	3.5 nm	2.9 nm	6.1 nm wurde nochmals ausgebaut	ca. 4 mm nach 20 min ins Transfersystem
Ausheizen	450°C 2h	450°C 1-2h	450°C ca3h	480°C
Aufdampfrate	425 sec/nm	405 sec/nm	496 sec/nm	434 sec/nm
1.Aufdampfen	1.48nm	0.5nm	1.49nm	1.5nm
	T=31°C	T=3°C	T=15°C	T=27°C
	P=1.5*10 ⁻¹⁰ mbar	P=1.9*10 ⁻¹⁰ mbar	P=2.2*10 ⁻¹⁰ mbar	P=2.5*10 ⁻¹⁰ mbar
Ausheilen				
2.Aufdampfen	1.48nm	0.5nm	1.51nm	1.5nm
	T=400°C	T=400°C	T=400°C	T=400°C
	P=3.3*10 ⁻¹⁰ mbar	P=3.2*10 ⁻¹⁰ mbar	P=1*10 ⁻¹⁰ mbar	P=1.4*10 ⁻¹⁰ mbar
Ausheilen				
3.Aufdampfen				
Fe dicke	2.96nm	1nm	3nm	3nm
CO				/
1.Angebot	Trans	Trans	Refl	/
Druck				/
Sättigung	4.46L	3.42 L	3.42 L	/
Temp	T=-181°C	T=-171°C	T=-182°C	/
spektren	Trans	Trans	Trans Refl	/
2.Angebot				
heizen				
Sättigung				
Temp				
spektren				
3.Angebot				
heizen				
Sättigung				
Temp				
spektren				
Sonstiges		AFM	P-Pol	Probe hat keinen Termischen Kontakt

Tab. 4.1a: Zusammenstellung von Daten wichtiger Experimente.

Probenparameter:

	Amess9	Amess10	Amess11	Amess11b
Tag der Durchführung	08.07.99	16.07.99	03.08.99	04.08.99
Mgo Dicke	3.25 nm	Amess9 + ca 2.5 nm bei RT	Amess10	Amess11
Ausheizen	450°C ca 4h 480 °C ca 0.5h	400 °C		300 °C
Aufdampfrate	425 sec/nm	442 sec/nm	506 sec/nm	
1.Aufdampfen	1.5nm T=32°C P=1.3*10 ⁻¹⁰ mbar	6.5nm T=400°C P=3.3*10 ⁻¹⁰ mbar	3 nm T=400°C P=4*10 ⁻¹⁰ mbar	
Ausheilen	keine Spektren Platte war voll			
2.Aufdampfen	1.5nm T=400°C P=3*10 ⁻¹⁰ mbar			
Ausheilen				
3.Aufdampfen				
Fe dicke	3nm	12 nm bzw 13nm	16nm	
CO				
1.Angebot	Trans	Refl	Refl	Refl P-Pol
Druck				
Sättigung	3.78 L	2.68 L	2.85 L	3.21 L
Temp	T=-178°C	T=-179°C	T=-180°C	T=-178°C
spektren	Trans Refl	Trans Refl	Trans Refl	Trans Refl
2.Angebot	Trans	Trans		Refl ohne-Pol
heizen	T=200°C	Aufdampfen T=400°C 1nm		T=240°C
Sättigung	3.82 L	? 5.94 L		2.82 L
Temp	T=-177°C	T=176°C		T=-179°C
spektren	Trans Refl	Trans Refl		Refl
3.Angebot	Trans			
heizen	T=200°C			
Sättigung	3.23 L			
Temp	T=178°C			
spektren	Trans Refl			
Sonstiges	<u>Wahrscheinlich unpolarisiert</u> , LEED vor und nach CO	<u>kein Polarisator</u>	<u>p - Polarisator</u> exp und theorie gleich	Variation der Winkel

	Amess12	Amess13	Amess13 zweiterteil	Amess14	Amess14 zweiterteil
Tag der Durchführung	12.08.99	14.08.99	14.08.99	18.08.99	19.08.99
Mgo Dicke	450°C 1-2h	2.9 nm	Amess13	3 nm	Amess14
Ausheizen	450°C 1-2h	450°C	CO ist noch auf der Probe	450°C	
Aufdampfrate	359 sec/nm	389 sec/nm	473 sec/nm	454 sec/nm	446 sec/nm
1.Aufdampfen	1.5nm T=32°C P=2*10 ⁻¹⁰ mbar	1.5nm vgl Amess5 1.3nm T=28°C P=1.1*10 ⁻¹⁰ mbar	1 nm T=-160°C P=2.3*10 ⁻¹⁰ mbar	1.5nm T=33°C P=9.4*10 ⁻¹¹ mbar	3 nm T=400°C P=1.8*10 ⁻¹⁰ mbar
Ausheilen					
2.Aufdampfen	1.5nm T=400°C P=6*10 ⁻¹⁰ mbar	1.5 nm T=400°C P=3.3*10 ⁻¹⁰ mbar	2 nm (454 sec/nm) T=400°C	1.5 nm (430 sec/nm) T=400°C P=4*10 ⁻¹⁰ mbar	
Ausheilen					
3.Aufdampfen					
Fe dicke		? 3 nm	6 nm	3nm	6 nm
CO					
1.Angebot		Refl	Trans	Trans	Trans
Druck					
Sättigung		4.7 L	4.65 L	4.4 L	4.79 L
Temp		T=-179°C	T=-175°C	T=-177°C	T=-177°C
spektren		Trans Refl	Trans Refl	Trans Refl	Trans Refl
2.Angebot				Trans	Trans
heizen				T=200°C ca 1min	T=278°C ca 27 min
Sättigung				3.94 L	4.75 L
Temp				T=-180°C	T=-179°C
spektren				Trans	Trans
3.Angebot				Trans	Trans
heizen				T=200°C ca 20 min	T=260°C + 0.3 nm Fe
Sättigung				3.73 L	4.99 L
Temp				T=-179°C	T=-177°C
spektren				Trans	Trans
Sonstiges	Film aufgerissen	P-POL	P-POL	P-POL	P-POL

Tab. 4.1b: Zusammenstellung von Daten wichtiger Experimente.

Beachtet man das Transmissionsverhalten der Messreihe Amess12, so stellt man fest, daß die Transmission bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$ sehr viel größer ist als bei der soeben besprochenen Messung (Amess7: 86%, Amess12: 92%). Jedoch ist diese Transmission im Vergleich zur UHV-gespaltenen Probe immer noch geringer (UHV-gespalten: 97%). Die Probenpräparation ist zu diesem Zeitpunkt zu einem Routineablauf geworden. Demzufolge ist sie immer besser in Bezug auf die Sauberkeit der Probenoberfläche geworden. Dies führte zu einer geringeren Keimdichte. Es kann jedoch auch einer der oben genannten Gründe eine ausschlaggebende Ursache für diese Veränderung gewesen sein. Hier möchte ich auf Kapitel 4.2.4 verweisen, in dem ich nochmals auf diese Proben eingehen werde.

4.2.3 Wachstumsverhalten bei unterschiedlicher Probentemperatur

Wie schon besprochen, ist zu erwarten, daß das Wachstumsverhalten eines dünnen Eisenfilmes von der Temperatur abhängt.

In Abb. 4.8 wird das IR-Transmissionsverhalten in Abhängigkeit zur Schichtdicke für zwei Proben gezeigt. Bei beiden Proben handelt es sich um luftgespaltene Proben, wobei die Aufdampf-temperatur der einen $T = 300 \text{ K}$ (Quadrate), die der anderen $T = 460 \text{ K}$ (Kreise) betrug. In dieser Darstellung entsprechen die offenen Symbole dem IR-Transmissionsverhalten bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$ und die ausgefüllten Symbole dem Verhalten bei $\omega/2\pi c = 3000 \text{ cm}^{-1}$. Deutlich ist bei der Probe, welche bei $T = 460 \text{ K}$ hergestellt wurde, zu erkennen, daß erst bei ca. 1 nm die IR-Absorption einsetzt. Dies läßt auf ein ausgeprägtes Inselwachstum schließen. Auch der IR optical crossover findet bei der Probe, welche bei $T = 460 \text{ K}$ hergestellt wurde, erst bei einer Dicke von $\sim 2.1 \text{ nm}$, bei der Probe, welche bei Raumtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) hergestellt wurde, schon bei $\sim 0.9 \text{ nm}$ statt. Betrachtet man, wie stark sich die Temperatur im Vergleich zur Defektdichte auf das Wachstumsverhalten auswirkt, so zeigt sich, daß die Temperatur die dominierende Größe ist, denn selbst bei der UHV-gespaltenen Probe setzt der IR-optical-crossover früher ($\sim 1.6 \text{ nm}$) ein. Somit ist eindrucksvoll gezeigt, wie stark die Temperatur das Wachstumsverhalten beeinflusst. Diese Aussagen gelten, obwohl $\omega_{\tau,bulk}$ temperaturabhängig ist. Denn unterhalb von 4nm Fe-Filmdicke ist die Oberflächenstreuung bis zu einer Temperatur von über $T = 670 \text{ K}$ der dominierende Faktor.

4.2.4 Erneutes Aufdampfen bei $T = 670 \text{ K}$

Das eigentliche Ziel war die Präparation eines ultradünnen Eisenfilms, welcher geschlossen und glatt sein sollte. Mit dem bisherigen Verfahren ist es gelungen, Eisenfilme zu produzieren, die sich sehr früh schließen. Jedoch weisen meine Proben keine großen einheitlichen Facetten auf. Dies ist verständlich, da der Film wie vorher beschrieben insel förmig aufgewachsen ist. Naheliegender ist, daß man im folgenden einen Aufdampfprozeß benötigt, welcher die vorhandene "rauhe" Struktur beseitigt.

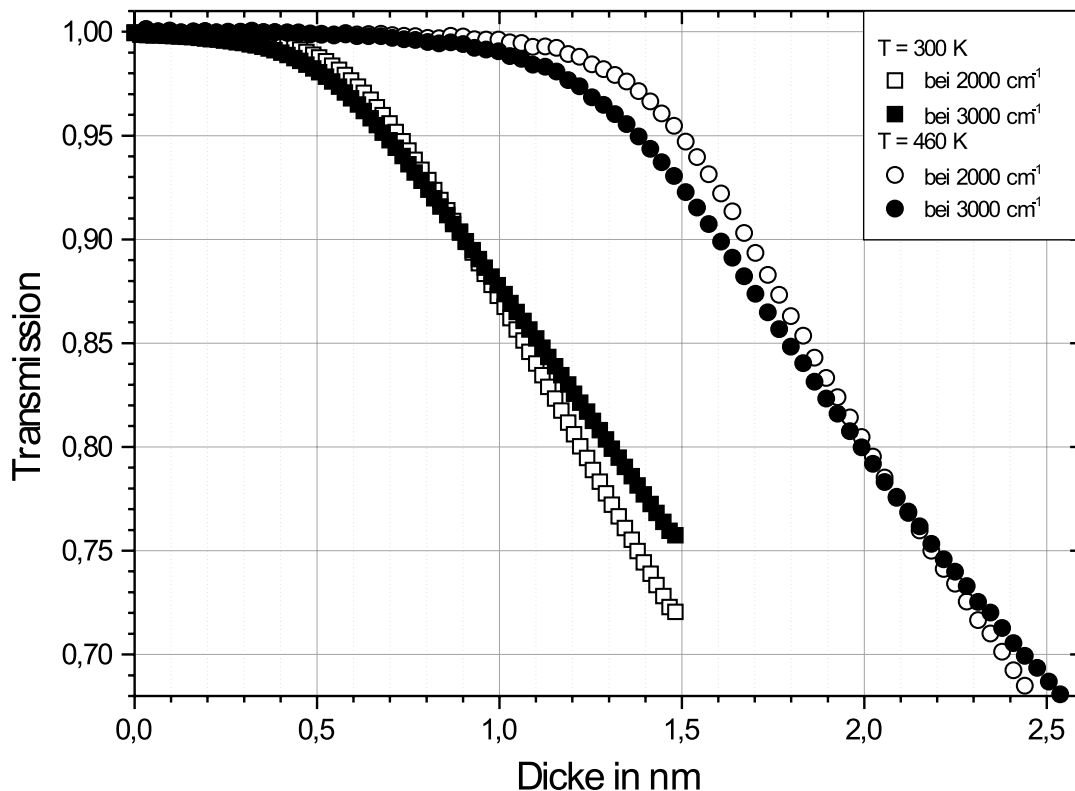


Abb. 4.8: Diese Abbildung zeigt das IR-Transmissionsverhalten bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega/2\pi c = 3000 \text{ cm}^{-1}$ verschiedener luftgespaltener Proben in Abhängigkeit der Schichtdicke für zwei verschiedene Aufdampftemperaturen. Die Quadrate gehören zu der Aufdampftemperatur von $T=300\text{K}$ ("Amess5"), die Kreise zu $T=460\text{K}$ ("Amess2"). Bei den hier gezeigten Kurven wurde eine Driftkorrektur der Spektren vorgenommen.

Wie aus den HAS-Experimenten bekannt ist, wächst Eisen bei $T = 670 \text{ K}$ auf einen bereits geschlossenen Film im Stufen-Fließen-Wachstum auf. Dies ist genau das Verhalten, welches benötigt wird, um die bereits vorhandene rauhe Oberflächenstruktur zu beseitigen. Somit wurden die Proben nach dem ersten Aufdampfprozeß auf $T = 670 \text{ K}$ geheizt. Der Heizprozeß wurde mittels Elektronenstoßheizen durchgeführt. Dabei wurde die Heizleistung durch Regelung der Hochspannung so gesteuert, daß sich die Temperatur der Proben um 15 K/min erhöhte, bis sie die Solltemperatur von $T = 670 \text{ K}$ erreicht hatte. Anschließend wurde erneut auf den schon vorhandenen Eisenfilm aufgedampft. Auch hier wurden gleichzeitig IR-Transmissionsspektren aufgenommen. In Abb. 4.9 ist die Änderung der IR-Transmission in Abhängigkeit der hinzukommenden Eisenschichtdicke aufgetragen. Die Kurven mit offenen Symbolen entsprechen der IR-Transmission

bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$, diejenigen mit geschlossenen Symbolen der IR-Transmission bei $\omega/2\pi c = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

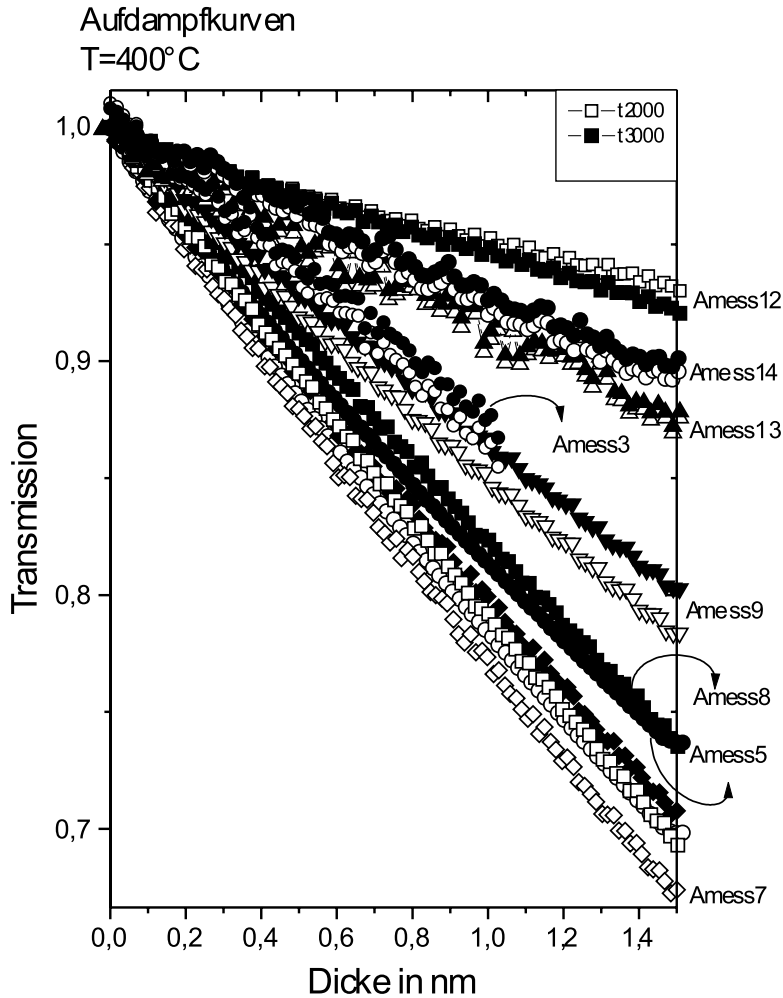


Abb. 4.9: Diese Abbildung zeigt das IR-Transmissionsverhalten bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega/2\pi c = 3000 \text{ cm}^{-1}$ von verschiedenen Proben (siehe Tab. 4.1) beim zweiten Aufdampfen bei einer Temperatur von $T = 670 \text{ K}$. Bei den hier gezeigten Kurven wurde eine Driftkorrektur der Spektren vorgenommen.

In Abb 4.9 sieht man Messreihe Amess7. Die Spektren dieser Messreihe weisen mit zunehmender Filmdicke eine zunehmende positive Steigung auf. Es zeigt sich daran, daß bei $\omega/2\pi c = 2000 \text{ cm}^{-1}$ die Spektren ein zunehmend geringeres IR-Transmissionsvermögen im Vergleich zu $\omega/2\pi c = 3000 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Im Gegensatz hierzu verhalten sich die Spektren der Messreihe Amess12 genau umgekehrt. Anscheinend ist der zweite Aufdampfprozeß bei $T = 670 \text{ K}$ davon abhängig, in welchem Maße der Film im vorangegangenen Aufdampfprozeß bei Raumtemperatur gewachsen ist. Bis auf Amess3 wurden jeweils 1.5 nm Eisen bei Raumtemperatur und 1.5 nm Eisen bei $T = 670 \text{ K}$ aufgedampft.

Die Unterschiede in der Morphologie werden sich ganz deutlich in den CO-Absorptionsspektren zeigen. Im Moment ist hier eine Argumentation schwierig. Jedoch ist durch unser Modell verständlich geworden, daß bei einem sehr glatten Film die Absorption im Vergleich zu einem "rauhem" Film (bei dem die Inselstruktur stark ausgeprägt ist) größer ist. Vermutlich verhält sich der Sachverhalt folgendermaßen: Je geringer die Transmissionsänderung in Abb. 4.9 ist, desto kleiner sind die Eisenfacetten. Diese Aussage ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die gleiche Menge Eisen aufgedampft wurde.

4.3 LEED-Bilder

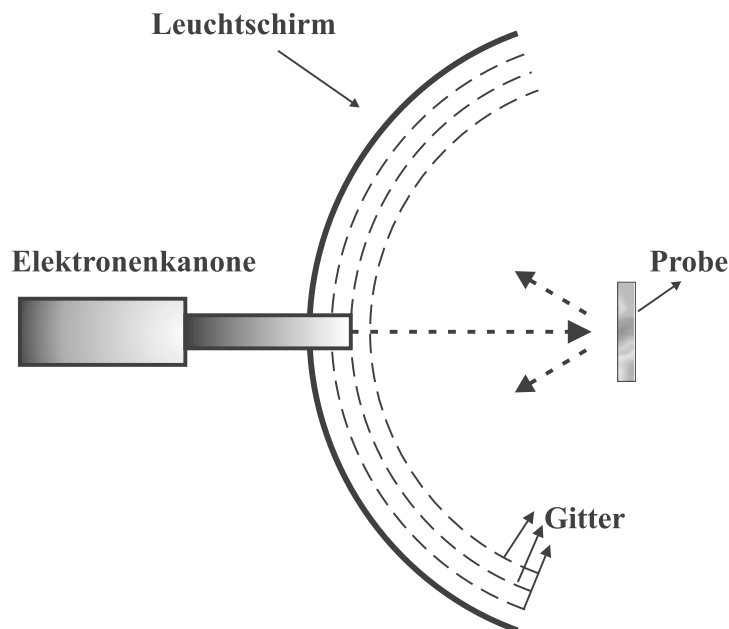


Abb. 4.10: Prinzip einer LEED-Apparatur.

Eine Standardmethode zur Charakterisierung einkristalliner Oberflächen ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED: *low energy electron diffraction*). In Abb. 4.10 ist das Schema einer LEED-Apparatur dargestellt. Ein kollimierter monoenergetischer Elektronenstrahl mit einer Energie zwischen 10eV und 500eV wird an der Oberfläche der Probe kohärent gestreut. Die Probe befindet sich im Zentrum eines Systems von sphärischen Gittern und einem Schirm, welche die gestreuten Elektronen durch Fluoreszenz sichtbar machen. Die Beschreibung der LEED-Reflexe kann ähnlich vorgenommen werden wie bei der Röntgenbeugung. Die Beugung langsamer Elektronen verhält sich wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen qualitativ anders als die Röntgenbeugung; die Lauesche Interferenzbedingung gilt nicht mehr zwingend für den Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche (siehe [Iba79]).

In Abb. 4.11 sind die LEED-Aufnahmen des Fe-Film der Messreihe "Amess2" nach den einzelnen Präparationsschritten dargestellt. Es wurde jeweils die gleiche Beschleunigungsspannung gewählt, jedoch wurden die Bilder bei unterschiedlichem Emissionsstrom aufgenommen. Zuerst wurde ca. 3.3 nm Eisen bei $T = 433K$ aufgedampft. Nach diesem

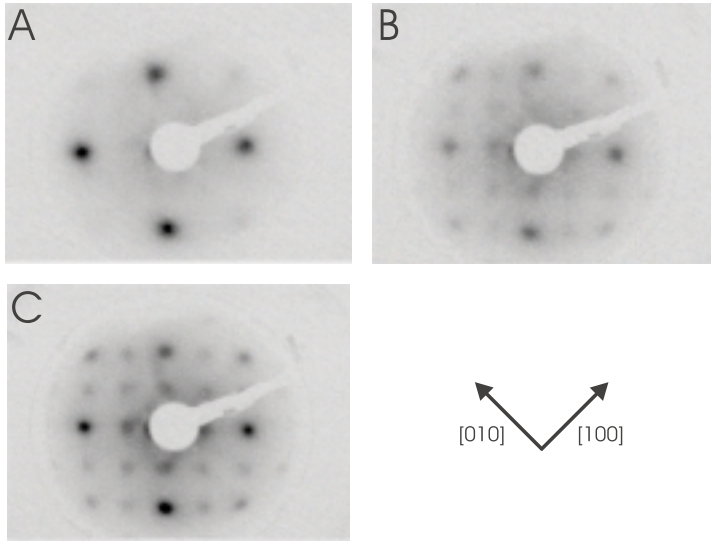


Abb. 4.11: Diese Darstellung zeigt die Veränderung des LEED-Bilds eines Fe-Films auf MgO ("Amess2") als Folge der Präparationsschritte (siehe Text). Die Beschleunigungsenergie betrug $E = 174eV$. Die Darstellung erfolgt hier als Negativ.

ersten Aufdampfen wurde ein LEED-Bild aufgenommen (siehe Abb. 4.11A) die LEED-Spots sind relativ unscharf und unvollständig. Dies läßt auf eine Oberfläche schließen, welche viele Stufen und Defekte besitzt. Die Probe wurde danach bei $T = 717K$ ausgeheilt (siehe Abb. 4.11B). Es ist deutlich zu erkennen, daß das LEED-Bild sich verändert hat. Die zuvor fehlenden LEED-Spots sind nun erkennbar geworden. Die Zahl der Stufen bzw. der Defekte hat abgenommen. Anschließend wurde ca. $1.0nm$ Fe bei $T = 673K$ aufgedampft. Das LEED-Bild (siehe Abb. 4.11C) nach diesem Prozeß läßt aufgrund der scharfen LEED-Spots auf eine glatte Oberfläche mit wenig Stufen schließen.

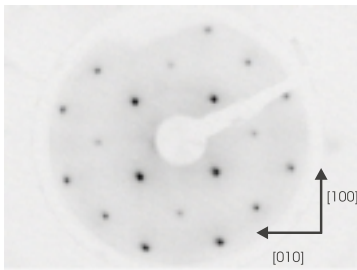


Abb. 4.12: Diese Darstellung zeigt das LEED-Bild von MgO ("Amess3"). Die Beschleunigungsenergie betrug $E = 174eV$. Die Darstellung erfolgt hier als Negativ.

Daß es sich in Abb. 4.11 tatsächlich um das LEED-Bild von Eisen handelt, läßt sich erkennen, wenn man diese Bilder mit einer LEED-Aufnahmen des MgO-Substrats vergleicht (siehe Abb. 4.12).

Zur Veranschaulichung der Unterschiede des LEED-Bildes eines Fe-Filmes, welcher bei Raumtemperatur aufgewachsen ist (siehe Abb. 4.13B), und einem, welcher über meine Präparationsmethodik (Aufdampfen bei verschiedenen Temperaturen) entstanden ist (siehe Abb. 4.13A), habe ich einen ca. $10nm$ dicken Fe-Film bei $T \approx 305K$ auf MgO(001)(luftgespalten) aufgedampft. Deutlich ist in Abb. 4.13B die vierfache Aufspaltung des LEED-Reflexes zu erkennen. Dies läßt auf ein Filmwachstum schließen, bei

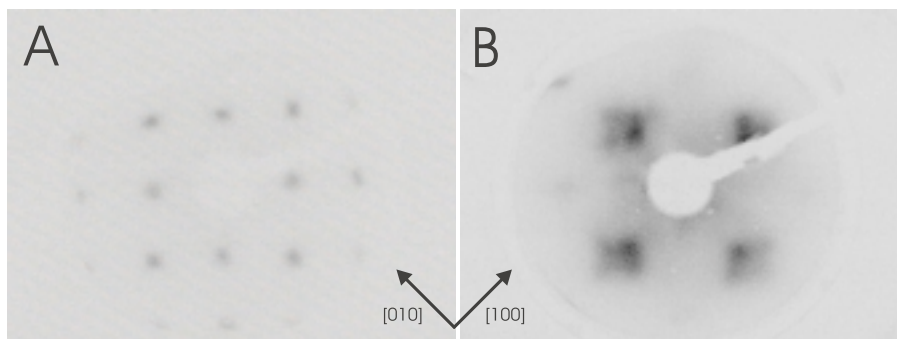


Abb. 4.13: Diese Darstellung zeigt das LEED-Bild zweier unterschiedliche Fe-Filmmorphologien (siehe Text). Die Beschleunigungsenergie in Darstellung A betrug $E = 90\text{eV}$, in B $E = 106\text{eV}$. Die Darstellung erfolgt hier als Negativ.

welchem das Eisen in Form von "Pyramiden" gewachsen ist. Ganz im Gegensatz dazu ist in Abb. 4.13A das LEED-Bild der fcc-Fe(001)-Facette erkennbar.

4.4 Kraftmikroskopie

4.4.1 Einführung

Die Rastermikroskopie ist eine heutzutage weit verbreitete Technik. [Wick89]. Unterschiedliche Verfahren wurden entwickelt, für die der englische Name SXM (Scanning X Microscopy) vorgeschlagen wurde. X steht hierbei für Force (Kraft), Near-Field Optical (optisches Nahfeld), Thermal (Thermisch), usw. In meinem Fall habe ich die Rasterkraftmikroskopie (RKM), engl. Scanning Force Microscopy (SFM) bzw. atomic force microscopy (AFM), die ursprünglich von *Binnig*, *Quate* und *Gerber* [Bin86] eingeführt wurde, verwendet. Mit diesem Verfahren wurde es möglich, atomare Kräfte elektrischer und magnetischer Natur bis zu einer atomaren Skala zu untersuchen. Besonders interessant ist an diesem Verfahren, daß man die Topographie elektrisch isolierender Oberflächen abbilden kann.

Prinzip der Kraftdetektion

Es wird eine feine Spitze an einem langem, dünnen und biegsamen Hebel, der Kraftfeder, befestigt. Dieser Sensor biegt sich aufgrund der anziehenden oder auch abstoßenden Kraftwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche. Rastert man die Kraftfeder samt Spitze über eine Oberfläche bzw. umgekehrt und zeichnet dabei ihre z-Bewegung auf, so erhält man ein Bild der Oberfläche.

Die feinen Kraftfederauslenkungen lassen sich mit optischen Methoden detektieren. Dies kann auf unterschiedliche Art bewerkstelligt werden:

Beispielsweise kann ein Laserstrahl von der Oberfläche der Feder reflektiert und anschließend mit einem vor der Reflexion abgelenkten Teilstrahl überlagert und zur In-

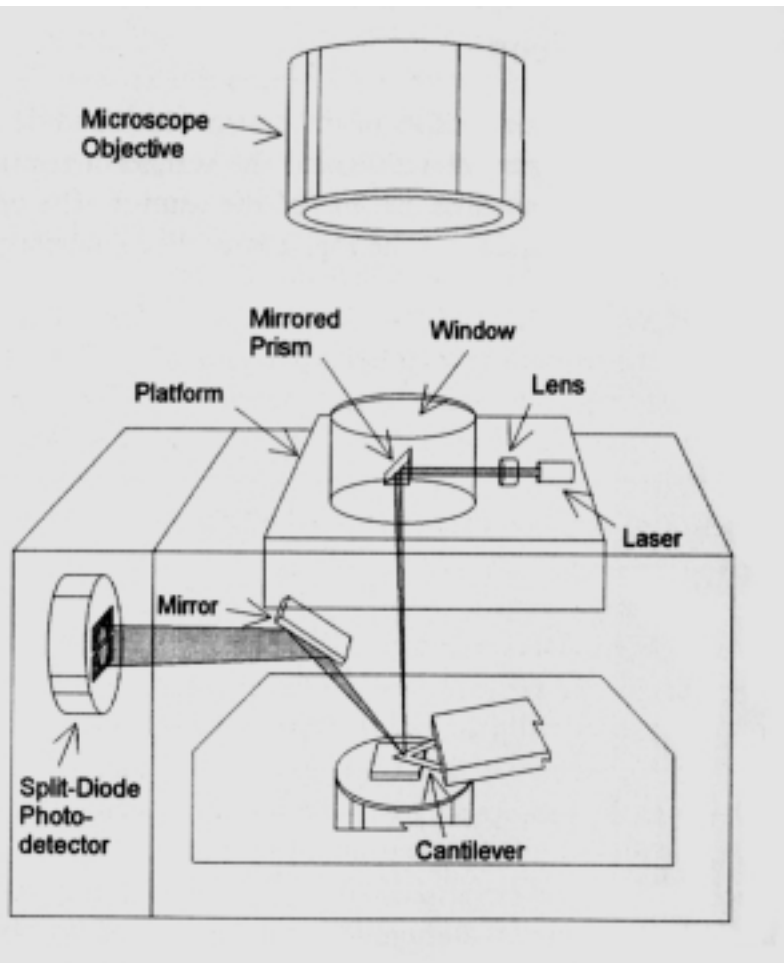


Abb. 4.14: Prinzip eines Rasterkraftmikroskops (siehe [Ser96]). Der Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem auf den Cantilever gelenkt, an welchem die Spitze befestigt ist. Zur Positionsbestimmung wird das reflektierte Licht auf einen geteilten Photodetektor gelenkt. Das zusätzliche Lichtmikroskop dient der Positionierung des Laserstrahls.

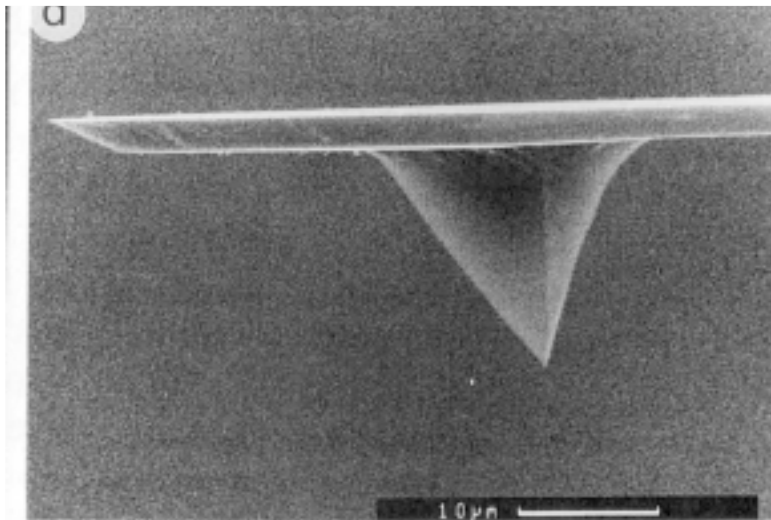


Abb. 4.15: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer Si-Spitze am Ende eines Silizium Cantilevers [Ser96].

terferenz gebracht werden.

Eine weitere Methode besteht darin, mittels einer ortsempfindlichen Photodiode den unter einem Winkel von der Kraftfeder reflektierten Laserstrahl zu detektieren.

Der Kraftsensor

In der Kraftmikroskopie ist der Kraftsensor der kritischste Teil des Mikroskops. Wichtige Anforderungen eines Kraftsensors sind insbesondere die Federkonstante von der Größenordnung $D = 0.1 - 10 \text{ N/m}$ und die Resonanzfrequenz, welche möglichst hoch sein sollte. Durch letzteres ist das Rasterkraftmikroskop weniger empfindlich gegenüber niederfrequentem Rauschen und erzeugt hohe Rasterraten. Die Resonanzfrequenz ist, ähnlich wie bei einem Federpendel, proportional zu $\sqrt{\frac{D}{m}}$, weshalb die Masse des Sensors möglichst klein sein sollte. Hergestellt werden solche Spitzen mit Methoden der Mikrostrukturierung aus SiO_2 oder Si_3N_4 . Die Form der Kraftspitze bestimmt das Auflösungsvermögen der Rasterkraftmikroskops. Sensoren aus SiO_2 haben eine Oberflächenrauigkeit, so daß mit herausstehenden Mikrospitzen eine atomare Auflösung auf sehr flachen Oberflächen möglich ist. Noch feinere Sensoren wurden aus kristallinem Si hergestellt. Eine solche Spitze kann aufgrund ihrer kristallographischen Orientierung ein einziges Atom am vordersten Ende besitzen [Roh90].

4.4.2 Kräfte zwischen Sensor und Probe

Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Kräfte beruhen auf dem Coulomb-Gesetz und können jeweils als negativer Gradient eines Potentials U dargestellt werden gemäß $K = -\delta U / \delta r$, wobei r der Abstand der in Wechselwirkung stehenden Objekte ist. Im folgenden sind die auftretenden Wechselwirkungen aufgelistet, wobei der Verlauf von U als Funktion von r angegeben ist [Moo86].

1. Coulomb-WW zwischen Ionen, $U \sim r^{-1}$.
2. Ion-Dipol-WW, $U \sim r^{-4}$.
3. Dipol-Dipol-WW, $U \sim r^{-6}$.
4. WW zwischen Molekülen mit permanentem Dipolmoment und solchen ohne Dipolmoment, $U \sim r^{-6}$.
5. WW zwischen Atomen oder Molekülen ohne permanentes Dipolmoment (Dispersionskräfte) z.B. Edelgasatome, $U \sim r^{-6}$.

- Überlappungsenergie durch die WW der positiven Kerne und der Elektronenhüllen zweier eng benachbarter Moleküle; die Überlappung führt zur Abstoßung bei sehr kleinen intermolekularen Abständen mit $U \sim r^{-9}$ bis r^{-12} .

Erläuterungen zu den obigen Punkten: Permanente Dipolmomente induzieren in einem Atom oder Molekül ein Dipolmoment, über das die WW vermittelt wird. Die Stärke dieser WW hängt von der Polarisierbarkeit α der beteiligten Atome oder Moleküle ab. Was ist jedoch, wenn keiner der beteiligten Partner ein Dipolmoment besitzt? Die Ladungsverteilung der Elektronenhülle um den Kern ist nur im Zeitmittel kugelsymmetrisch. Während kleiner Zeitintervalle ist die Ladungsverteilung durchaus unsymmetrisch, so daß das Atom kurzzeitig einen elektrischen Dipol darstellt, der sofort einen antiparallelen Dipol im Nachbaratom induziert. Dies führt zu einer anziehenden Kraft, der sog. Dispersionskraft.

Bei genügender Annäherung von Probe und Spitze kann als dominierende Kraft auch Abstoßung zwischen den ionischen Atomrümpfen auftreten. Ein in diesem Kraftbereich aufgenommenes Rasterbild spiegelt die Oberflächentopographie der Probe wieder.

Magnetostatische Kräfte

Wenn die Sensorspitze ein magnetisches Dipolmoment \vec{m} hat, so läßt sich ein aus einer Probe austretendes Magnetfeld \vec{B} über der Kraft $grad(\vec{m}\vec{B})$ detektieren. Der Abstand zwischen Sensor und Oberfläche beträgt notwendigerweise einige nm, um gegenüber magnetischen und nicht elektrischen Kräften empfindlich zu sein.

Bildaufnahme

Die klassische Bildaufnahmetechnik beim Kraftmikroskop verwendet die Abweichung ΔF der Kraft von ihrem Sollwert F_0 zur Erzeugung eines Regelsignals. Je nach Vorzeichen der Abweichung wird die Probe entweder zurückgezogen oder näher an die Spitze herangeführt, um den Sollwert wieder herzustellen. Das Regelsignal seinerseits dient der Bilderzeugung. Zur dynamische Methode siehe Anhang B.

4.4.3 Vergleich unterschiedlicher Filmmorphologien

”Glatte” Fe-Filme und ”rauhe” Fe-Filme

Die hier dargestellten AFM-Bilder sind in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie entstanden. Da dieses Institut ca. 5km entfernt ist, mußte die Probe aus der UHV-Kammer ausgeschleust werden. Die Probe wurde anschließend in einem Exsikator aufbewahrt und in das Institut für Physikalische Chemie gefahren, wo ich die Aufnahmen machen konnte. Das verwendete AFM wurde in Luft betrieben. Es ist sehr

wahrscheinlich, daß die Probenoberfläche, die über mehrer Stunden an der Luft gewesen war, oxidierte.

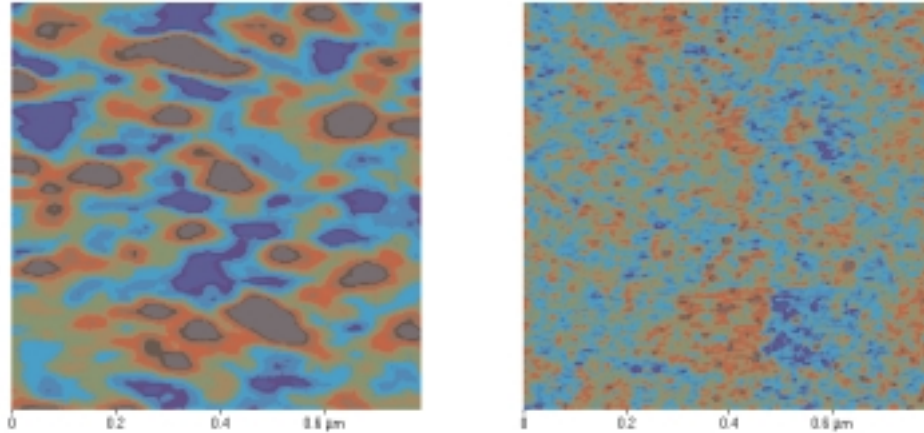


Abb. 4.16: Diese AFM Darstellung zeigt zwei unterschiedlich präparierte Fe-Filme (links "Amess3" "glatt", rechts "Amess6" "rau", siehe Tab.4.1). Der Farbverlauf ist so gewählt, daß der Übergang von einem Farbton zum nächsten einer Höhenänderung von ca. einer Monolage Eisen entspricht. Die dunkelfarbenen großen Bereiche (vor allem in der linken Darstellung) entsprechen einer Höhe, welche nicht mehr im Bereich der Farbkodierung liegt. Die Aufnahme der Bilder erfolgte im Kontaktmodus.

In Abb. 4.16 sind die AFM-Aufnahmen zweier unterschiedlich präparierter Fe-Filme auf MgO(001) dargestellt. In beiden Fällen handelt es sich um Fe-Filme, welche auf eine luftgespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft wurden. Das erste Aufdampfen erfolgte bei Raumtemperatur ($T = 307\text{ K}$). Es wurde in diesem Schritt ca. 1.0 nm Eisen bei der linken Probe ("Amess3") und 0.5 nm Eisen bei der rechten Probe ("Amess6") aufgedampft. Zu erwarten war, daß die linke Probe im Gegensatz zur rechten Probe nach diesem Prozeß bereits einen geschlossenen Fe-Film besitzen würde. Das zweite Aufdampfen bei beiden Proben erfolgte bei $T = 673\text{ K}$, wobei noch einmal die selbe Menge Eisen aufgedampft wurde. Während des zweiten Aufdampfens sollten sich bei der Probe in der linken Darstellung große Facetten ausgebildet haben. Die andere Probe sollte weiterhin ein "rauhe" kleinfacettige Struktur aufweisen. Vergleicht man beide Bilder, so wird diese Vermutung bestätigt. Die Größe der Terrassen des "glatten" Films (Amess3, linke Darstellung) läßt sich auf eine mittlere Kantenlänge von ungefähr 30 nm abschätzen. Im Fall des "rauen" Films (Amess6, rechte Darstellung) findet man eine mittlere Kantenlänge von ca. 6 nm .

Eine Bestätigung dieser Aussagen bringen zusätzliche LEED-Aufnahmen. Im Fall der rauhen Probe (Amess6, rechte Darstellung in Abb. 4.16) war es aufgrund von Aufladungseffekten nicht möglich, LEED-Aufnahmen zu machen. Dies entspricht Erfahrungen, die man mit aus einzelnen Clustern bestehenden Inselfilmen gemacht hat. Ganz im Gegensatz hierzu ließen sich im Fall der "glatten" Probe (Amess3, links Darstellung in Abb. 4.16) bis in den Bereich von kleinen Beschleunigungsenergien LEED-Aufnahmen erstellen.

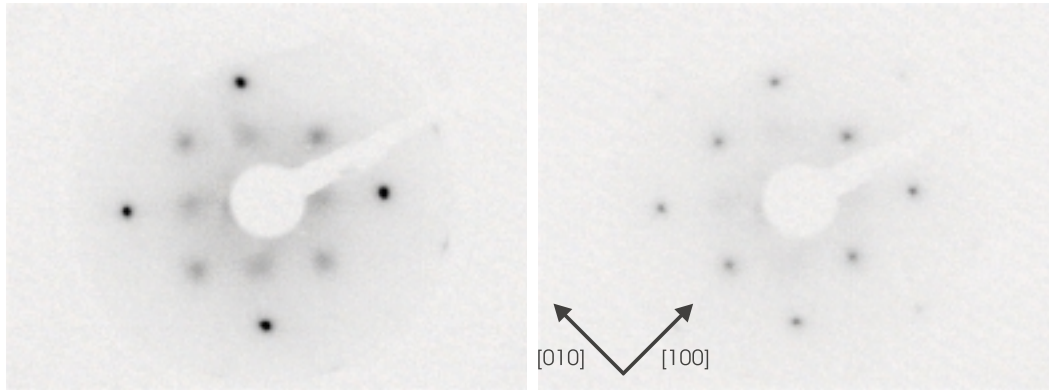


Abb. 4.17: LEED-Aufnahmen eines glatten 2nm dicken Fe-Film auf MgO(001), welche bei einer Temperatur von $T \approx 180\text{ K}$ aufgenommen wurden ("Amess3"). Die Beschleunigungsenergie im Fall der linken Darstellung betrug $E = 137\text{ eV}$, im Fall der rechten Darstellung $E = 145\text{ eV}$. Die Darstellung erfolgt hier als Negativ.

In Abb. 4.17 sind zwei LEED-Bilder des "glatten"-Fe-Films ("Amess3") bei unterschiedlicher Beschleunigungsspannung dargestellt. In beiden Darstellungen sind deutlich scharfe LEED-Reflexe der bcc-Fe(001) Facette zu erkennen. Da die Facettengröße ein Maß für die Schärfe der LEED-Reflexe ist (siehe [Iba79]), läßt sich von den LEED-Aufnahmen auf eine Oberfläche mit großen Facetten schließen.

Aufgerissene Fe-Filme

Das AFM-Bild in Abb. 4.18 zeigt einen aufgerissenen Fe-Film (siehe Tab.4.1, Amess2). Die Präparation dieses Filmes beinhaltet mehrere Aufdampfprozesse. Zuerst wurde ca. 3.3 nm Eisen bei $T = 433\text{ K}$ aufgedampft, danach wurde der Fe-Film bei $T = 717\text{ K}$ ausgeheilt. Anschließend wurde ca. 1.0 nm Fe bei $T = 673\text{ K}$ aufgedampft. Eine LEED-Aufnahme nach diesem Prozeß ist in Abb. 4.19 zu sehen. Die Probe wurde im nächsten Präparationsschritt zum Ausheilen auf eine Temperatur von $T = 873\text{ K}$ geheizt und es wurde nochmals ca. 1 nm Eisen bei $T = 807\text{ K}$ aufgedampft. Nach dieser Präparation war kein LEED-Bild mehr möglich. Dies ließ vermuten, daß der Film aufgerissen war. Die Bestätigung der Vermutung brachte die AFM-Aufnahme (Abb. 4.18), in welcher eindeutig ausgebildete Gräben vorhanden sind. An diesem Punkt sei angemerkt, daß die Schmelztemperatur des Eisens weit höher liegt ($T_{\text{Schmelz}} = 1808\text{ K}$ [Ber92]). Es kann sich auch nicht um eine allotrope Umwandlung von $\alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$ zu $\gamma\text{-Fe}(\text{fcc})$ gehandelt

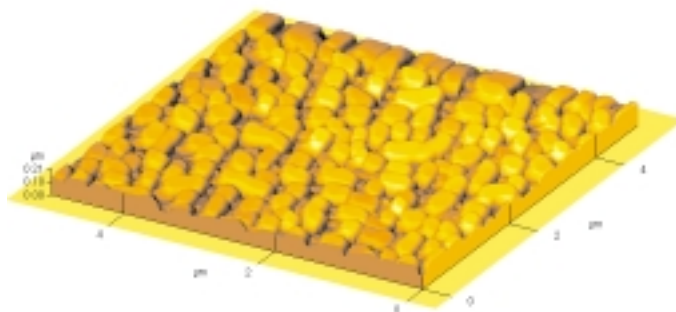


Abb. 4.18: AFM-Aufnahme eines aufgerissenen Fe-Filmes ("Amess2"). Die Aufnahme erfolgte im Kontaktmodus. Präparation siehe Text.

haben, denn hierfür wäre eine Temperatur von ca. $T = 1173K$ nötig gewesen [Hor91].

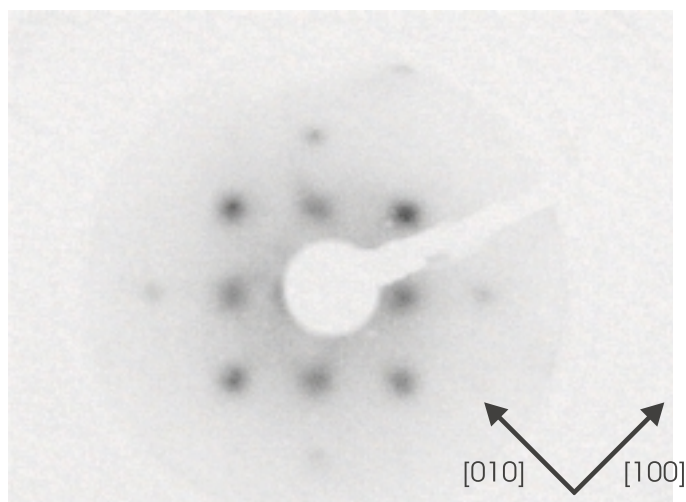


Abb. 4.19: LEED-Aufnahmen eines ca. $4.3nm$ dicken Fe-Films auf $MgO(001)$, welche bei einer Temperatur von $T \approx 500 K$ aufgenommen wurden (vor dem Aufreißen "Amess2"). Die Beschleunigungsenergie betrug $E = 137eV$. Die Darstellung erfolgt hier als Negativ.

Für das Aufreißen des Films gibt es auch IR-spektroskopische Anzeichen. Dies ist in Abb. 4.20 verdeutlicht. Dargestellt ist das Absolutspektrum des $MgO(001)$ -Substrats und seine Veränderung während des Aufdampfprozesses bis zu einer Fe-Filmstärke von $4.3nm$ ("Amess2", siehe vorheriger Absatz). Zusätzlich ist das Absolutspektrum nach dem Aufheizen bis $T = 873K$ dargestellt. Man kann feststellen, daß es durch den Heizprozeß zu einer starken Transmissionserhöhung gekommen ist. Die Absoluttransmissionskurve ähnelt sehr stark derjenigen Kurve, welche für das Substrat gemessen wurde. Beachtet man den Unterschied zwischen der Transmission des MgO -Substrates und der Transmission nach dem Aufheizen bis $T = 873K$ genauer, so stellt man fest, daß die Steigung oberhalb von $2000 cm^{-1}$ für das MgO nicht so negativ ist. Dies ist ein

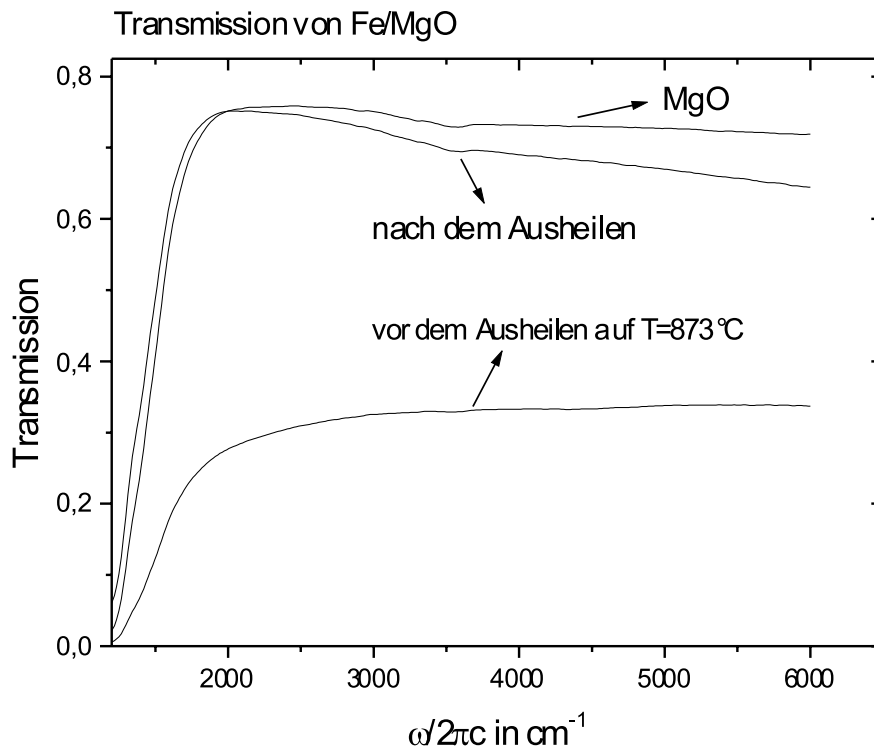


Abb. 4.20: Die IR-spektroskopischen Veränderungen der Absoluttransmission eines ca. 4.3nm dicken Fe-Films auf MgO(001) vor und nach dem Aufreißen im Vergleich zur Absoluttransmission von MgO(001). Das Absolutniveau dieser Kurven ist nicht mit Literaturwerten vergleichbar, da Fokussierungsproblematiken zu einer Veränderung des Absolutniveaus führen.

Verhalten, welches für isolierte Fe-Cluster zu erwarten ist. Diese Änderungen sind ein Anzeichen dafür, daß der Film aufgerissen ist.

Zusammenfassung:

Im folgenden Teil der Arbeit werde ich also zwischen vier Filmmorphologien unterscheiden:

- I. "Glatte" Filme mit großen Fe-Facetten (z.B. "Amess3")
Hierunter verstehe ich einen Film, welcher geschlossen ist und große ($\sim 30\text{nm}$) Fe(001)-Facetten besitzt. Eine AFM Aufnahme eines solchen Films ist in Abbildung 4.16(links) zu sehen.

- II. "Rauhe" Fe-Filme mit "Pyramidenstümpfen" (z.B. "Amess6")
Hierunter verstehe ich einen Film, welcher nicht geschlossen ist und kleine ($\sim 6\text{nm}$) Fe(001)-Facetten und Fe(011)-Facetten besitzt. Eine AFM Aufnahme eines solchen Films ist in Abbildung 4.16 (rechts) zu sehen.

- III. Aufgerissene Fe-Filme mit tiefen Gräben (z.B. "Amess2")
Hierunter verstehe ich einen Film, welcher eine ähnliche Oberfläche besitzt wie Typ I, jedoch ist dieser Film durch Heizen gerissen, so daß tiefe Gräben vorhanden sind. Es sind somit Inseln entstanden. Eine AFM-Aufnahme ist in Abbildung 4.18 zu sehen.

- IV. Fe-Filme mit kleinen Facetten (z.B. "Amess14")
Dies ist eine Film, bei welchem die Morphologie nicht eindeutig geklärt ist. Die Untersuchung der CO-Absorptionsspektren und die IR-Absorption des Fe-Filmes weisen daraufhin, daß die Facettengröße kleiner als in Typ I ist. Ob der Film ebenfalls aufgerissen ist, ist nicht klar.

5. IR-Spektren von CO auf Fe/MgO(001)

In diesem Kapitel werde ich die von mir durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf dünnen Fe-Filmen vorstellen. Meine Untersuchungen wurden sowohl in Transmission unter senkrechtem Lichteinfall als auch in Reflektion bei einem Einfallswinkel von ca. 75° durchgeführt.

In einer Reihe von Experimenten wurde die IR-Absorption von Kohlenmonoxid auf unterschiedlich hergestellten Proben untersucht (siehe Tab.4.1). Bei diesen Experimenten wurden die Proben nach der Herstellung innerhalb von ca. 60 min auf $T \approx 95\text{ K}$ abgekühlt. Der Druck in der UHV-Kammer während des Abkühlens betrug ca. $4 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ bis $6 \times 10^{-9}\text{ Pa}$. Nachdem die Probentemperatur stabil war, wurde Kohlenmonoxid bei einem Druck von $p_{CO} \approx 2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ angeboten. Zur genauen Ermittlung der CO-Dosis wurde während des CO-Angebots der Druck in der UHV-Kammer aufgezeichnet. Da der Basisdruck vor CO-Angebot im Bereich von typischerweise $6 \times 10^{-9}\text{ Pa}$ lag, wurde die Restgasmenge bei der Bestimmung der CO-Dosis vernachlässigt. Das Kohlenmonoxid hatte eine Reinheit von 99.997 Vol%. Die zu den Spektren angegebene CO-Dosis entspricht der Dosis, welche nach der Hälfte der aufgenommenen *scans* des jeweiligen Spektrums erreicht wurde. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} bzw. mit 2 cm^{-1} ab Messreihe "Amess10". Für jedes Spektrum wurden insgesamt 50 *scans* aufgenommen. Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Messreihen zeigen eine Auswahl der aufgenommenen Spektren der jeweiligen Messreihe. Diese Spektren wurden zur Veranschaulichung der Peakpositionsentwicklung gegeneinander verschoben, wobei das unterste Spektrum dem Spektrum bei Sättigung entspricht. Der Zeitpunkt der Sättigung wurde bestimmt, wenn sich sowohl die Peakposition als auch die Peakform der CO-Absorptionslinie nicht mehr veränderte. Zu den einzelnen Messreihen existierten jeweils Untersuchungen des unbedeckten Fe-Filmes (siehe Kap. 4).

5.1 CO-Peakposition in Transmissionsspektren

Der Ablauf der Spektrenaufnahmen soll an dieser Stelle vorgestellt werden. Da ich zum Teil Reflektions- und Transmissionsspektren an einer Probe aufgenommen habe, gab es unterschiedliche Abläufe in der Spektrenaufnahme. Zum einem habe ich das Kohlenmonoxid während der Transmissionmessung angeboten, zum anderem während der Reflektion. Für den Fall, daß das Kohlenmonoxid während der Transmissionmessung angeboten wurde, ergab sich das Relativspektrum für den CO-Einfluß als Quotient aus CO/Fe/MgO(001)-Einkanalspektrum und Fe/MgO(001)-Einkanalspektrum. Nach der Aufnahme der Referenz (Fe/MgO(001)-Einkanalspektrum) wurden ca. 10 Relativspektren ohne CO-Angebot aufgenommen. Dies erfolgte zur Kontrolle der Stabilität. Eine 100%-Linie ist im Fall eines stabilen Systems zu erwarten. Es kam jedoch auch vor, daß starke Schwankungen in den Spektren auftraten. In diesem Fall kontrollierte ich

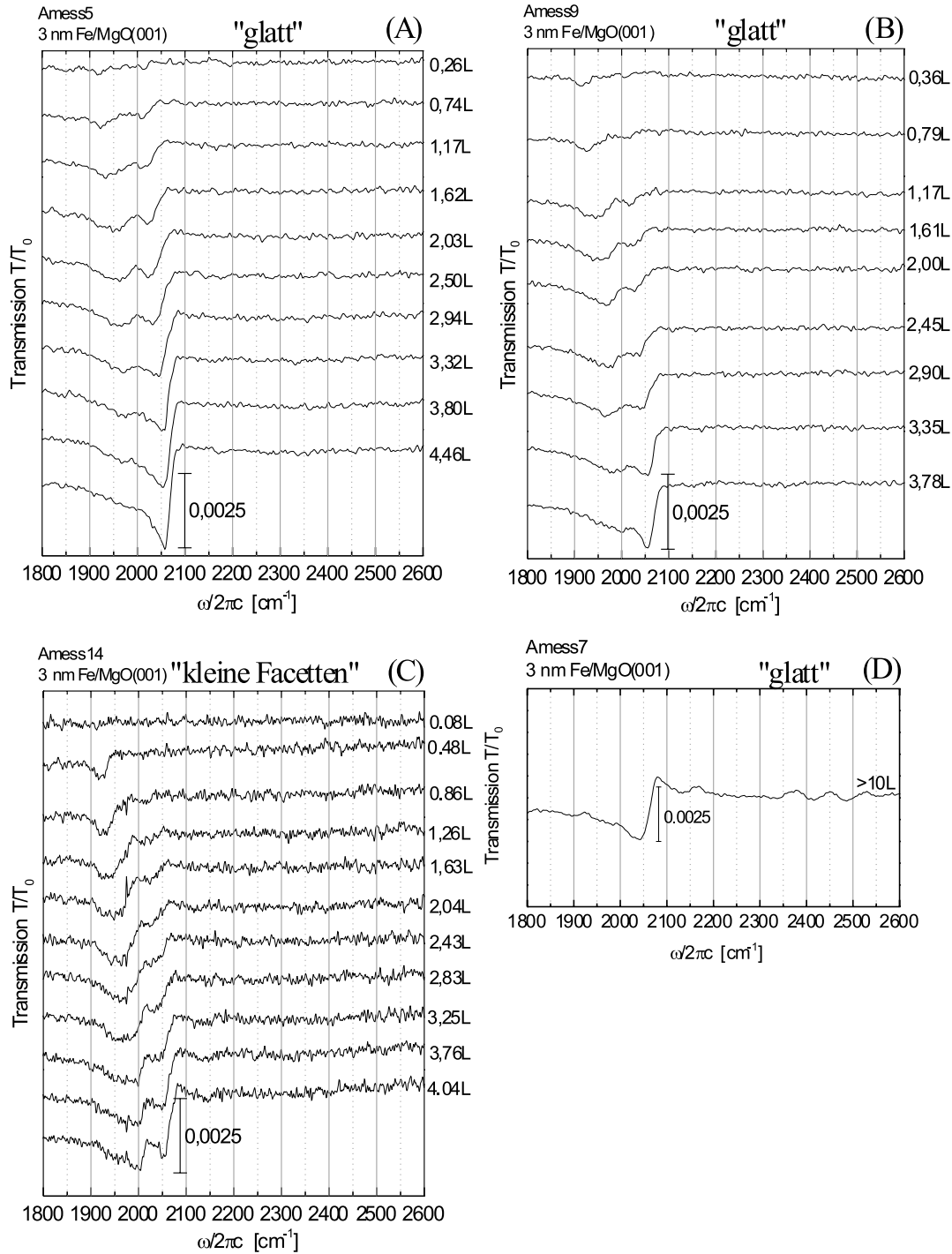


Abb. 5.1: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Das einzelne Spektrum ("Amess7") wurde bei Sättigung aufgenommen (CO-Dosis $> 10L$). Die Fe-Filmdicke betrug ca. 3 nm. Es wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen. Zur Präparation und Temperatur, bei welcher das CO angeboten wurde, siehe Tab. 4.1.

die Kühlung und nahm anschließend eine neue Referenz auf, bis die gewünschte Stabilität erreicht war. Im Fall, daß das Kohlenmonoxid während der Reflektionsmessung angeboten wurde, mußte vor dem CO-Angebot eine Referenzmessung der Probe ohne CO-Bedeckung in Transmission aufgenommen werden. Als Referenzmessung wurde ein Absolutspektrum der unbedeckten Probe aufgenommen, welches aus dem Quotienten des Einkanalspektrum der unbedeckten Probe und dem freien Strahlengang gebildet wurde. Nach dem CO-Angebot, welches während der Reflektionsmessung angeboten wurde, erfolgte eine Aufnahme des Absolutspektrums von dieser Probe mit Kohlenmonoxid. Das Relativspektrum für den CO-Einfluß ergab sich als Quotient aus CO/Fe/MgO(001)-Absolutspektrum und Fe/MgO(001)-Absolutspektrum. Dieser Ablauf war erforderlich, um die Drift der Empfindlichkeit des MCT-Detektors zu berücksichtigen.

CO/ 3nm Fe/MgO(001)

In Abb. 5.1 sind vier verschiedene Proben dargestellt. Es handelt sich dabei jeweils um 3nm dicke Eisenfilme auf MgO(001)(luftgespalten). Das Aufdampfen erfolgte in zwei Schritten: 1. Aufdampfen bei Raumtemperatur, 2. Aufdampfen bei $T = 670\text{ K}$ (siehe Tab. 4.1). In Abb. 5.1(C), ("Amess7") wurde zuvor ein Reflektionsexperiment durchgeführt, so daß hier nur das Sättigungsspektrum vorhanden ist.

Zu Beginn des CO-Angebotes bildet sich eine Adsorptionslinie bei $\sim 1910\text{ cm}^{-1}$ aus (siehe Abb. 5.1(A) ("Amess5") und Abb. 5.1(B) ("Amess9")). Eine zweite Adsorptionslinie ist in den oberen beiden Darstellungen bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Mit zunehmender CO-Dosis verschieben sich beide Adsorptionslinien zu höheren Frequenzen. In Sättigung erreicht die höherfrequente Adsorptionslinie eine Frequenz von $\sim 2060\text{ cm}^{-1}$. Die Peakhöhe der niederfrequenten Adsorptionslinie nimmt mit steigender Bedeckung ab. Dies hat in "Amess5" zur Folge, daß bei Sättigungsbedeckung dieser Peak nicht mehr zu erkennen ist. In Messreihe "Amess9" ist die starke Abnahme der Peakhöhe ebenfalls vorhanden, jedoch ist in diesem Fall die Adsorptionslinie in Sättigung noch erkennbar. Sie ist zu einer Frequenz von $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ verschoben. In beiden Messreihen ist zu erkennen, daß die Abnahme der einen Adsorptionslinie mit der Zunahme der anderen einhergeht.

In Messreihe "Amess14" (siehe Abb. 5.1(C)) tritt zu Beginn des CO-Angebots nur die niederfrequente Adsorptionslinie in den Vordergrund. Erst bei einer CO-Dosis von $\sim 0.8L$ erscheint ein zweiter Peak bei $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$. Die Frequenzverschiebung in Position der Adsorptionslinie ist mit derjenigen von "Amess9" (Abb. 5.1(B)) vergleichbar. Jedoch sind hier auch bei Sättigung noch deutlich zwei Adsorptionslinien zu erkennen. Bei einer Bedeckung von ca. 3.5L scheint sich die niederfrequente Adsorptionslinie nicht mehr zu verändern.

Nur das einzelne IR-Transmissions-Relativspektrum in Abb. 5.1(D) ("Amess7") wurde grundlinienkorrigiert (dies war im Fall der anderen Spektren nicht notwendig). Die

Sättigungsposition der Adsorptionslinie beträgt $\sim 2045 \text{ cm}^{-1}$.

CO/ca.6nm Fe/MgO(001)

Drei Proben, welche in zwei unterschiedlichen Präparationsmethoden entwickelt wurden, sind in Abb. 5.2 zu sehen. In Messreihe "Amess2" (Abb. 5.2(A)) handelt es sich um eine Probe, welche tiefe Gräben besitzt, jedoch vermutlich auch große Facetten besitzt (Siehe Kap. 4 bzw. Tab. 4.1). Die anderen beiden Proben entstanden durch nochmaliges Aufdampfen auf einen 3nm dicken Fe-Film.

Auch bei diesem Experiment ist zu erkennen, daß zwei Adsorptionslinien auftreten. Eine beginnt bei $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ und endet bei $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, die andere beginnt bei $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ und endet bei $\sim 2060 \text{ cm}^{-1}$. Die zweite Adsorptionslinie bildet sich allerdings erst bei relativ hoher Bedeckung aus (ca. 2L). Die Peakhöhe der höherfrequenten Adsorptionslinie ist klein im Vergleich zu den anderen in dieser Abbildung. Der niederfrequente Absorptionspeak verschwindet mit zunehmender Bedeckung fast vollständig (vgl. 5.1(B), "Amess9"), was vermuten läßt, daß auch dieser Fe-Film aus großen Facetten besteht.

Die Proben "Amess13", Abb. 5.2(B) und "Amess14", Abb. 5.2(C) zeigen ein vergleichbares Verhalten in den IR-Spektren. Dies verdeutlicht die mögliche Reproduzierbarkeit der Eisenfilme. In diesen Spektren ist wiederum das gleiche Verhalten bezüglich der Adsorptionslinienposition zu erkennen. Auch hier kommt die zweite Adsorptionslinie bei ca. 0.8L hinzu (vgl. Abb. 5.1(C), "Amess14"). Jedoch tritt die Sättigung des niederfrequenten Peaks erst bei einer CO-Dosis von ca 4 – 4.5L ein. Die Peakhöhe in diesen beiden Messreihen ist außerdem im Vergleich zur Peakhöhe von Abb. 5.1(C), "Amess14", wesentlich größer .

Weitere Proben mit unterschiedlicher Morphologie

Eine weitere Reihe von IR-Absorptionsspektren ist in Abb. 5.3 dargestellt. Es handelt sich hierbei um verschiedenartige Eisenfilme auf MgO(001).

Betrachtet man Messreihe "Amess6" (Abb. 5.3(A)), so erkennt man, daß sich die Position der Adsorptionslinien anders als in Abb. 5.1 und in Abb. 5.2 verschiebt. Bei dieser Probe handelt es sich um einen Fe-Film, welcher nur 1nm dick ist, nicht geschlossen ist und sehr kleine Facetten besitzt (Siehe Kap 4). Zu Beginn des CO-Angebots bilden sich zwei Adsorptionslinien aus. Die niederfrequente Adsorptionslinie weist am Anfang eine sehr hohe Halbwertsbreite auf. Diese wird mit zunehmender CO-Dosis jedoch schnell kleiner, wobei sich die Peakposition ebenfalls schnell von $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ auf $\sim 1960 \text{ cm}^{-1}$ verschiebt. Nach ca.1.4L ist kaum noch eine Veränderung in der Peakposition erkennbar. Die zweite Adsorptionslinie beginnt bei etwa $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ und erreicht bei einer CO-Dosis von ca.3L ihre Endposition von $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Spektrum sieht man auf dem großen "Hauptpeak" (bei $\sim 2000 - 2040 \text{ cm}^{-1}$) noch einen weiteren Peak, welcher

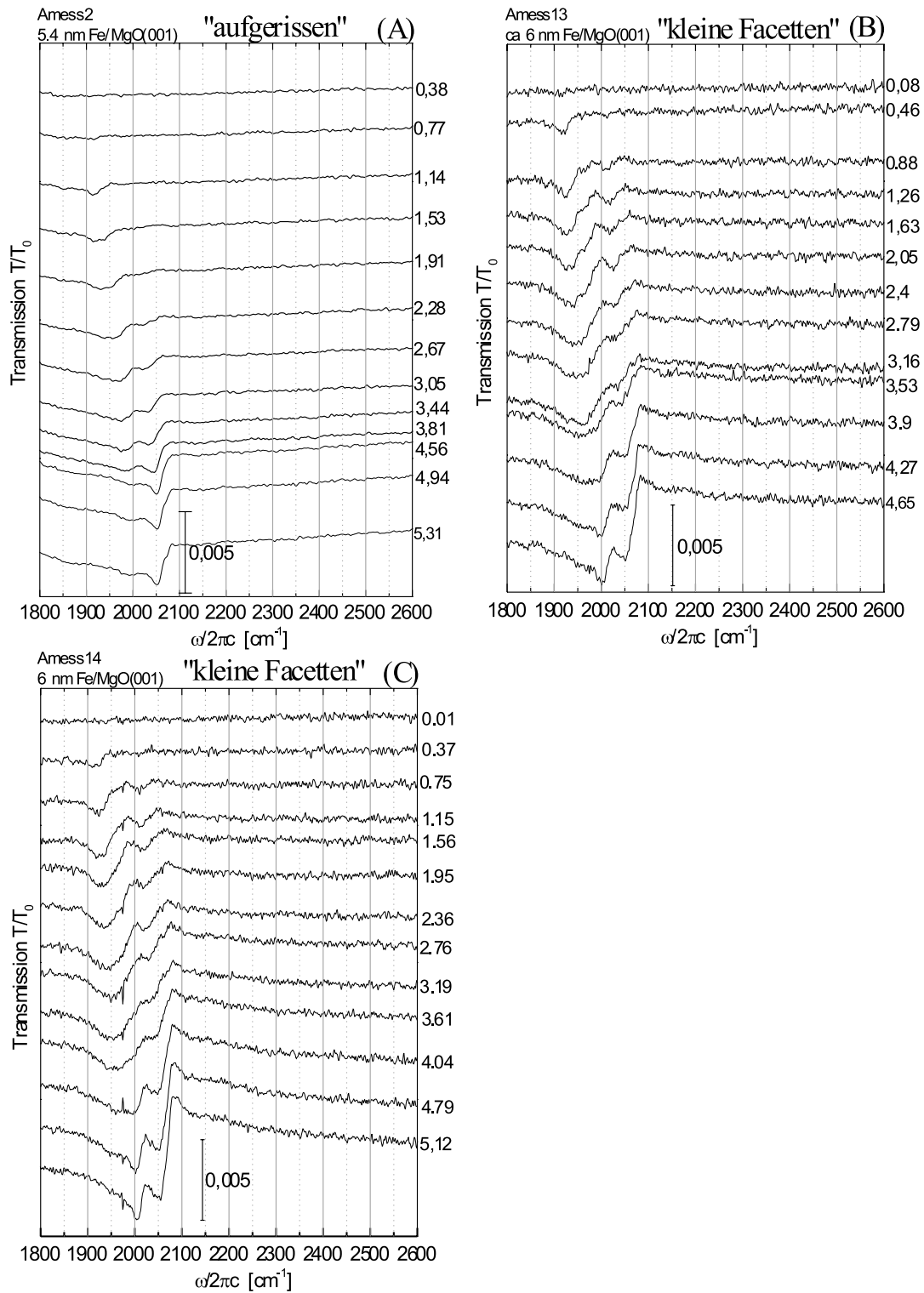


Abb. 5.2: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Fe-Filmstärke beträgt 6 nm bzw. 5.4 nm. Es wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen. Zur Präparation und Temperatur, bei welcher das CO angeboten wurde, siehe Tab. 4.1.

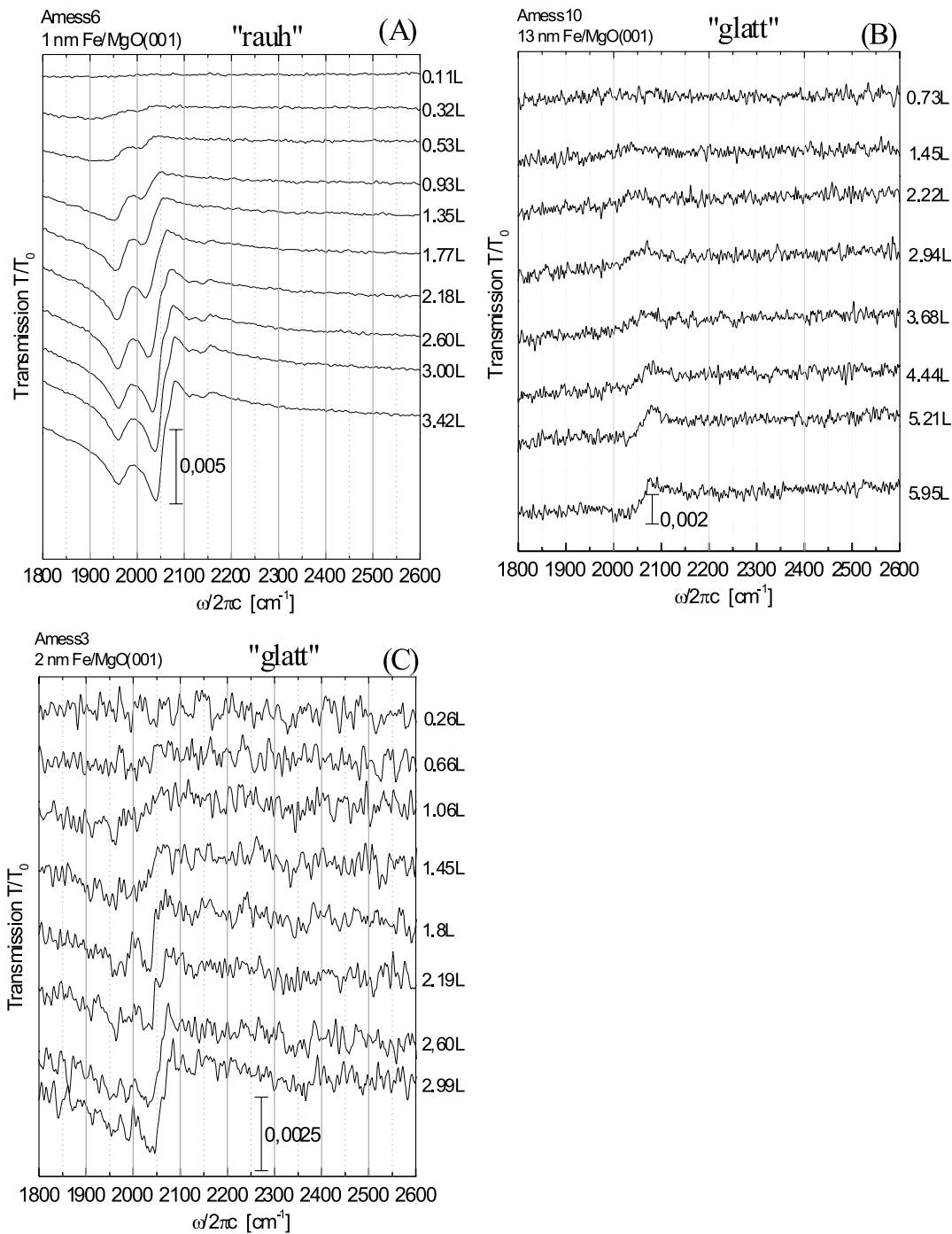


Abb. 5.3: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Es wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen. Zur Präparation und Temperatur, bei der CO angeboten wurde, siehe Tab. 4.1.

ab einer CO-Dosis von *ca.* 1.8L in Erscheinung tritt. Er beginnt bei einer Frequenz von $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$ und verschiebt sich mit zunehmendem CO-Angebot zu einer Frequenz von $\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$.

Zu beachten ist weiterhin, daß in Abb. 5.3(A) ("Amess6") noch zwei weitere Adsorptionslinien ab einer CO-Dosis von *ca.* 2L erkennbar sind. Die Verschiebung der Adsorptionslinie mit zunehmendem CO-Angebot liegt bei $\sim 2110 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich von *ca.* 2 cm^{-1} . Diese Aussage ist jedoch zweifelhaft, da die entsprechenden Spektren mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen wurden und die Signalgröße nicht sehr viel größer als das Rauschen ist. Die andere Adsorptionslinie bei $\sim 2138 \text{ cm}^{-1}$ weist keine erkennbare Verschiebung auf.

Die in Abb. 5.3(C) ("Amess3") dargestellte Messreihe zeigt die IR-Absorption von CO auf einem 2nm dicken Fe-Film (Siehe Kap 4). Die Spektren sind sehr verrauscht, da eine zu kleine Aperturblende verwendet wurde. Es ist jedoch ein Verhalten erkennbar, welches demjenigen in Abb. 5.1(A) ("Amess5") stark ähnelt. So lassen sich bei einer Dosis von 1.8L deutlich zwei Adsorptionslinien erkennen, von welchen die niederfrequenterere bei zunehmender CO-Dosis verschwindet. Auch die Peakhöhe ist mit der von Abb. 5.1(A) ("Amess5") im Gegensatz zu der von "Amess6" vergleichbar. Dies weist darauf hin, daß die Morphologie der Fe-Filme von "Amess3" und "Amess5" ähnlich sind.

Das IR-Transmissionsspektrum von CO auf einem 13nm dickem Fe-Film auf MgO(001) ist in Abb. 5.3(B) ("Amess10") dargestellt. Das Spektrum in diesem Experiment ist sehr verrauscht. Das beruht auf einer geringen Intensität, hervorgerufen durch die starke Absorption des Fe-Films bei dieser Dicke. Die Struktur im Spektrum ähnelt denen in Abb. 5.4, insbesondere "Amess11".

In Abb. 5.4 sind zwei weitere Einzelspektren unterschiedlicher Proben aus relativ dicken Fe-Filmen dargestellt. Die CO-Absorptionslinien stellen jeweils Sättigungsspektren dar (CO-Dosis $> 10L$). Im Fall "Amess1" handelt es sich um eine Probe, bei welcher das MgO(001) im UHV gespalten wurde. Solche Filme wachsen inselförmig und sind ab *ca.* 1nm kontinuierlich, aber mit einer rauen Oberfläche [Fah99c]. Der Fe-Film ist *ca.* 9.5nm dick (siehe Tab. 4.1). Bemerkenswert ist die Peakhöhe, welche sehr viel größer ist als bei den anderen Spektren. Wenn man in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit der Signalgröße von der Fe-Filmstärke betrachtet (siehe Abb. 3.9), so würde man mit zunehmender Fe-Filmstärke ein kleiner werdendes Signal bei gleicher CO-Dosis erwarten, vorausgesetzt, daß die Morphologie gleich geblieben ist. Bei der hier vorliegenden Absorptionslinien-Struktur ist es schwer zu entscheiden, wie viele Einzelabsorptionslinien vorhanden sind. Aber es ist sehr wahrscheinlich, daß die Struktur zwischen $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ aus zwei Adsorptionslinien besteht.

Obwohl die Transmission an einem "glatten", 16nm dicken Fe-Film auf MgO(001) nur

sehr gering ist, konnte eine CO-Absorptionslinie aufgenommen werden (siehe Abb. 5.4, "Amess11").

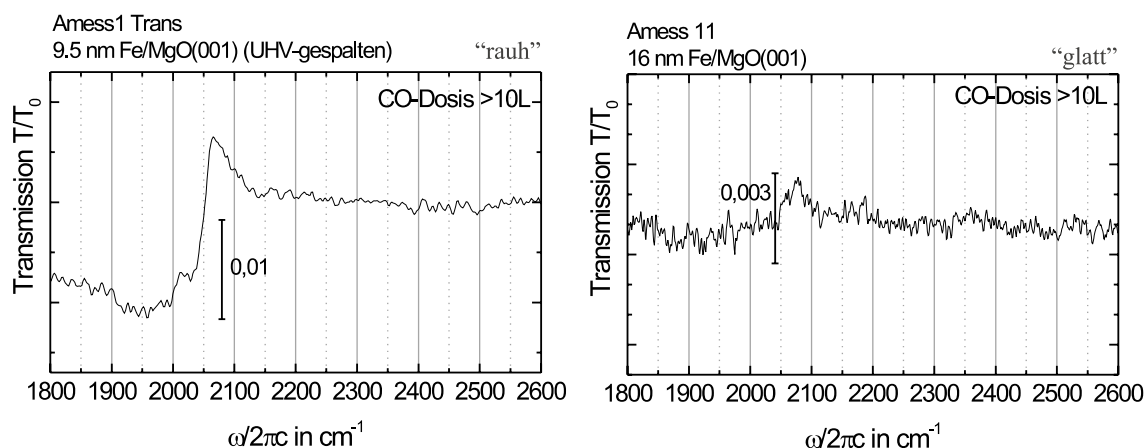


Abb. 5.4: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001). Die Spektren sind bei Sättigungsbedeckung aufgenommen (CO-Dosis $> 10L$). Es wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen. Zur Präparation und Temperatur, bei der CO angeboten wurde, siehe Tab. 4.1. Die Grundlinie wurde korrigiert.

5.2 Reflektionsmessung der CO-Absorption

In diesem Abschnitt werde ich die von mir aufgenommenen relativen IR-Reflektionsspektren vorstellen. Im Fall, daß das CO während der Reflektionsmessung angeboten wurde, wurde die Reflektion von CO/Fe/MgO(001) relativ zur Reflektion von Fe/MgO(001) aufgenommen. Ist jedoch das CO bei einer Transmissionsmessung angeboten worden, so mußte zuvor eine Referenz der unbedeckten Probe aufgenommen werden. Die Referenz ergab sich als Quotient aus Fe/MgO(001)-Einkanalspektrum in Reflektion und Vakuum-Einkanalspektrum in Transmission. Nach dem CO-Angebot wurde die Probenmessung durchgeführt. Diese ergab sich als Quotient aus CO/Fe/MgO(001)-Einkanalspektrum in Reflektion und Vakuum-Einkanalspektrum in Transmission. Die relativen IR-Reflektionsspektren ergaben sich als Quotient aus Probenmessung und Referenz. Dieser Messablauf wurde ausgeführt um die Drift des MCT-Detektors berücksichtigen zu können. In den dargestellten Meßreihen wurden die Spektren künstlich vertikal gegeneinander verschoben. Bei einzelnen Sättigungsspektren lag eine CO-Dosis von $> 10L$ vor.

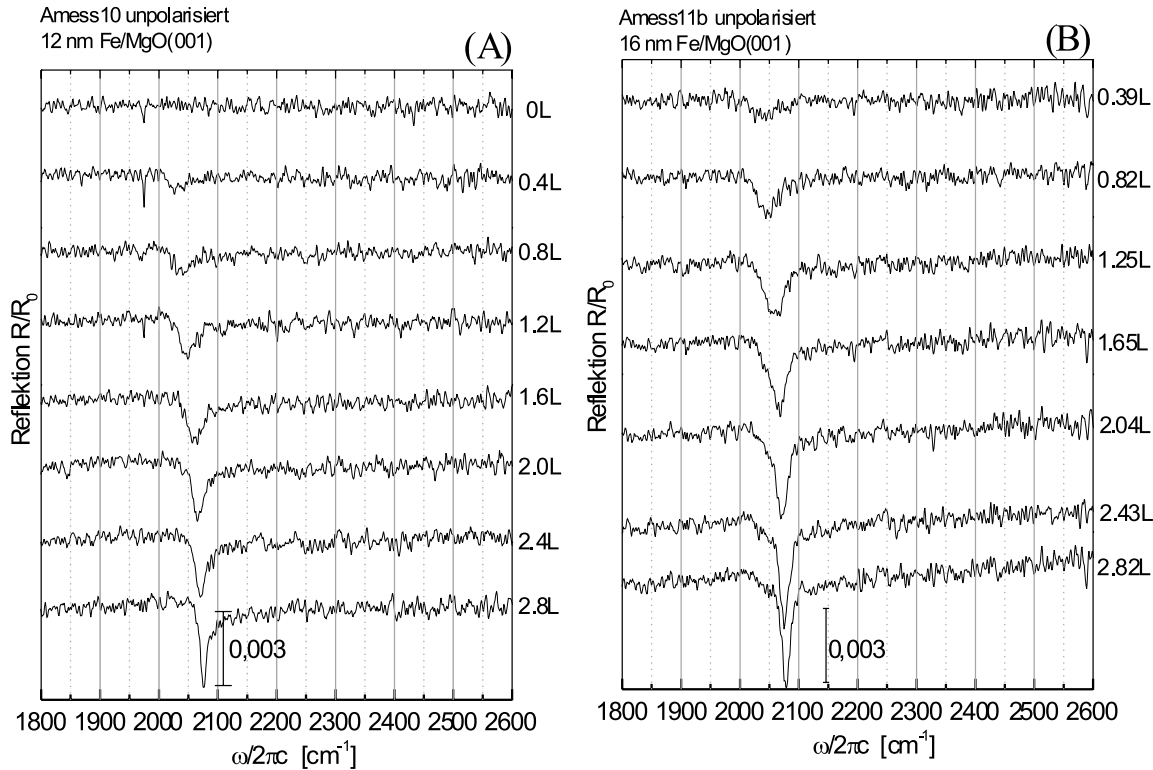


Abb. 5.5: Reflektion von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Reflektion von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Fe-Filmstärke beträgt 12 nm bzw. 16 nm. Es wurde bei einem Lichteinfallswinkel von 75° mit einem unpolarisierten IR-Strahl gemessen. Zur Präparation und Temperatur, bei der CO angeboten wurde, siehe Tab. 4.1.

In Abb. 5.5 sind zwei Meßreihen dargestellt, welche an Eisenfilmen mit einer Dicke von ca. 12 nm bzw. ca. 16 nm (Abb. 5.5(A), "Amess10") bzw. Abb. 5.5(B), "Amess11b") durchgeführt wurden. Die Aufnahmen erfolgten hier leider (noch) mit einem nichtpolarisierten IR-Strahl unter einem Einfallswinkel von 75° . Die Verschiebung der Position der Adsorptionslinie ist in beiden Fällen vergleichbar. Jedoch ist die Peakhöhe für den dickeren Film größer. Vergleicht man das Reflektionssignal, welches mit einem polarisierten IR-Strahl aufgenommen wurde (Abb. 5.6(B), "Amess11"), so zeigt sich das gleiche Verhalten, die gemessene Peakhöhe ist jedoch erwartungsgemäß wesentlich größer ([Cha85]).

Die Abhängigkeit der IR-Absorptionslinie des Kohlenmonoxids auf einem ca. 9.5 nm dickem Fe-Film, welcher auf einem im UHV gespaltenen MgO(001)-Kristall aufgewachsen ist, ist in Abb. 5.6(A) ("Amess1") dargestellt. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist hier sehr schlecht, da die Größe der Aperturblende zu klein gewählt wurde und da der rauhe Film weniger gut reflektierte.

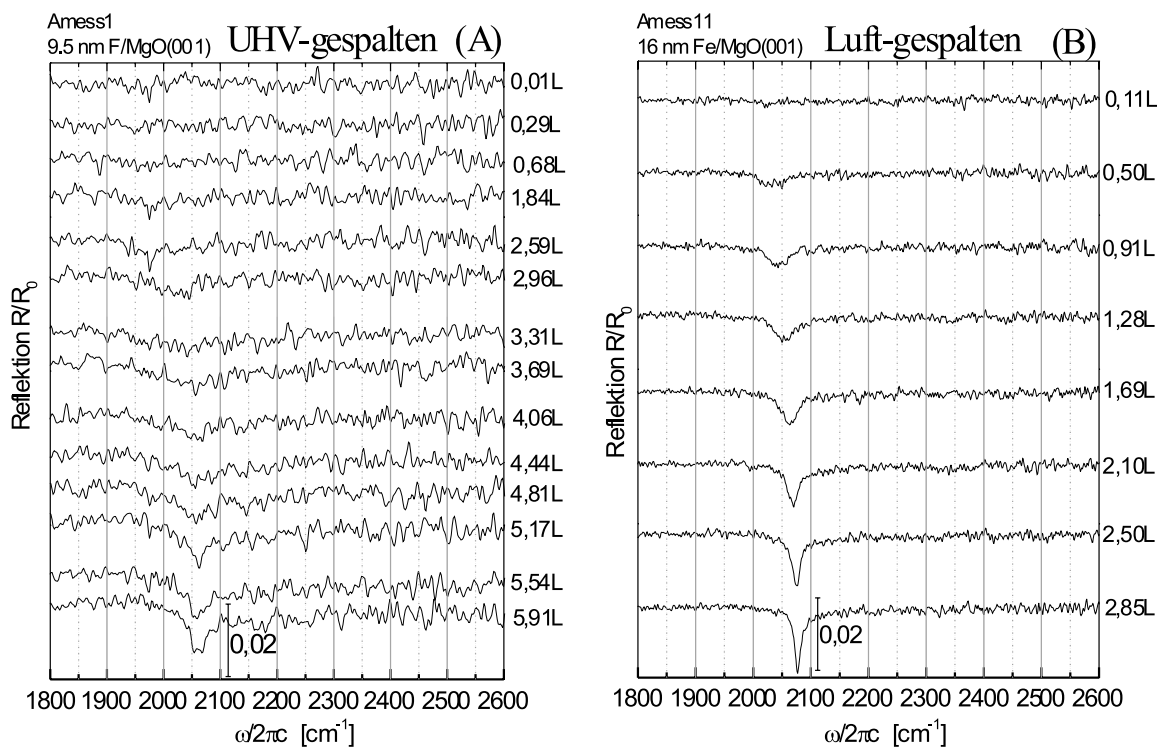


Abb. 5.6: Reflektion von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Reflektion von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Fe-Filmstärke beträgt 9.5 nm (UHV-gespaltenes MgO(001)) bzw. 16 nm. Es wurde bei einem Lichteinfallswinkel von 75° mit einem p-polarisierten IR-Strahl gemessen. Zur Präparation und Temperatur, bei der CO angeboten wurde, siehe Tab. 4.1.

Das bedeckungsabhängige Verhalten an einem 3nm dicken Fe-Film ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die gezeigten Meßreihen wurden mit unterschiedlichen Auflösungen aufgenommen. Die linke Messreihe in 5.7(A) wurde mit 2cm^{-1} , die rechte mit 4cm^{-1} aufgenommen. Dies erklärt das unterschiedliche Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Reflektivität eines 3nm dicken Fe-Filmes ist relativ klein, demzufolge sind auch die Spektren im Vergleich zu Abb 5.5 stark verrauscht. Eine eingehendere Diskussion ist hier nur schwer möglich. Erkennbar ist jedoch in beiden Fällen eine starke Asymmetrie der Spektren Struktur.

In Abb. 5.8 sind in der linken Hälfte der Abbildung nochmals die Experimente an 3nm dicken Fe-Filmen bei Sättigungsbedeckung dargestellt (Abb. 5.8 A,B,C). Die Messreihen "Amess13" (A) und "Amess14" (B) lassen auf zwei Absorptionslinien schließen. Hingegen ist in Messreihe "Amess7" (C) nur ein Peak zu erkennen. Dies paßt zu den in Transmission aufgenommenen Spektren (siehe Abb. 5.1 und Abb. 5.2).

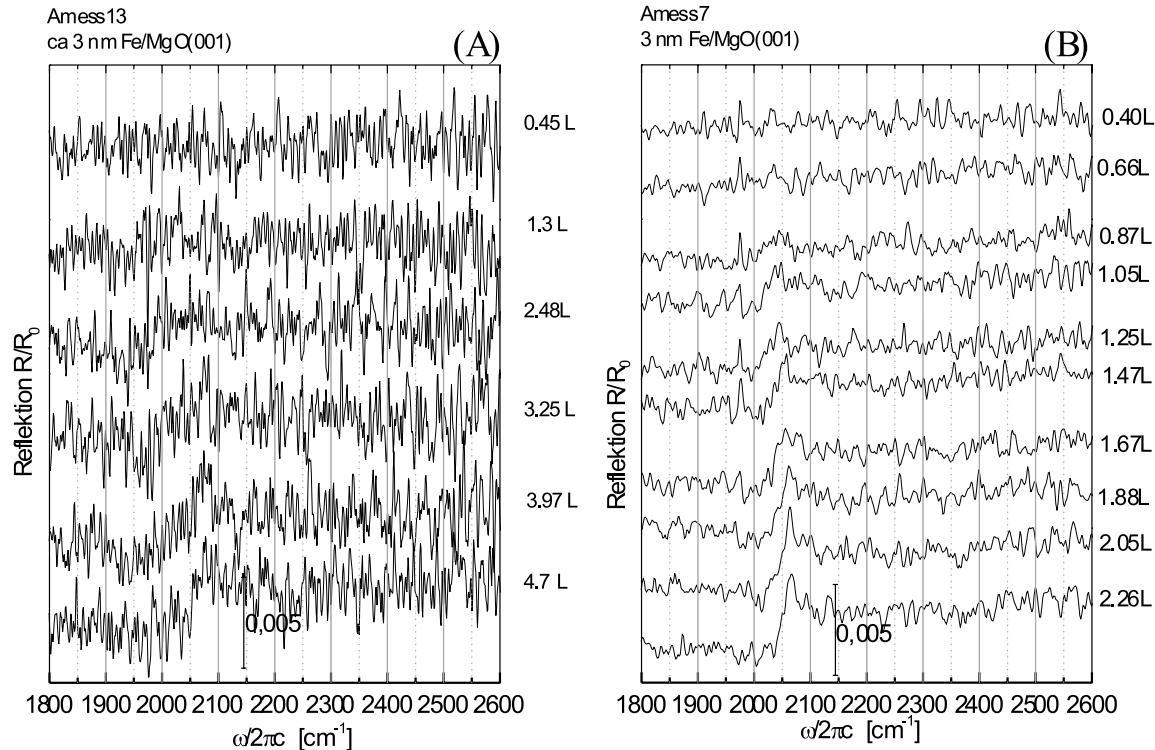


Abb. 5.7: Entwicklung der Reflektion von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Reflektion von Fe/MgO(001), während des CO-Angebots. Die Fe-Filmstärke beträgt 3 nm. Es wurde bei einem Lichteinfallswinkel von 75° mit einem p-polarisierten IR-Strahl gemessen. Zur Präparation und Temperatur, bei der CO angeboten wurde, siehe Tab. 4.1.

Die Reflektionsmessungen an den ca. 6 nm dicken Fe-Filmen sind in (Abb. 5.8 "Amess13" (D) und "Amess14" (E)) zu sehen. Die stärkere Reflektion des dickeren Fe-Filmes bewirkt ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. In beiden Abbildungen sind nahezu identische Spektren zu erkennen; dies spricht für die Reproduzierbarkeit von Präparation und Messung. Dies ist besonders wichtig, weil derartige IR-Reflektionsspektren bisher nicht beobachtet worden sind.

5.3 Absorptionsfrequenz und Filmmorphologie

Es existieren unterschiedliche Schwingungsmoden für das System CO/Fe/MgO (siehe Abb. 3.3). Es ist jedoch mit unseren derzeitigen experimentellen Gegebenheiten auch in Reflektion nur möglich, die Adsorbat-Streckschwingung zu beobachten. Wie schon in Kap. 3 angedeutet, hängt die Schwingungsfrequenz des adsorbierten CO-Moleküls stark von der Geometrie der Metalloberfläche und von der Geometrie des Adsorptionsplatzes (einfach oder mehrfach koordiniert) ab. Mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS, *High Resolution Electron Energy Spectroscopy*) wurden Adsorbatschwingungen des CO auf Eiseneinkristalloberflächen unterschiedlicher Orientierungen durchgeführt (CO/Fe(001) [Moo85] [Moo87] [Ben85] [Ben86] [Lu89] [Lu90]

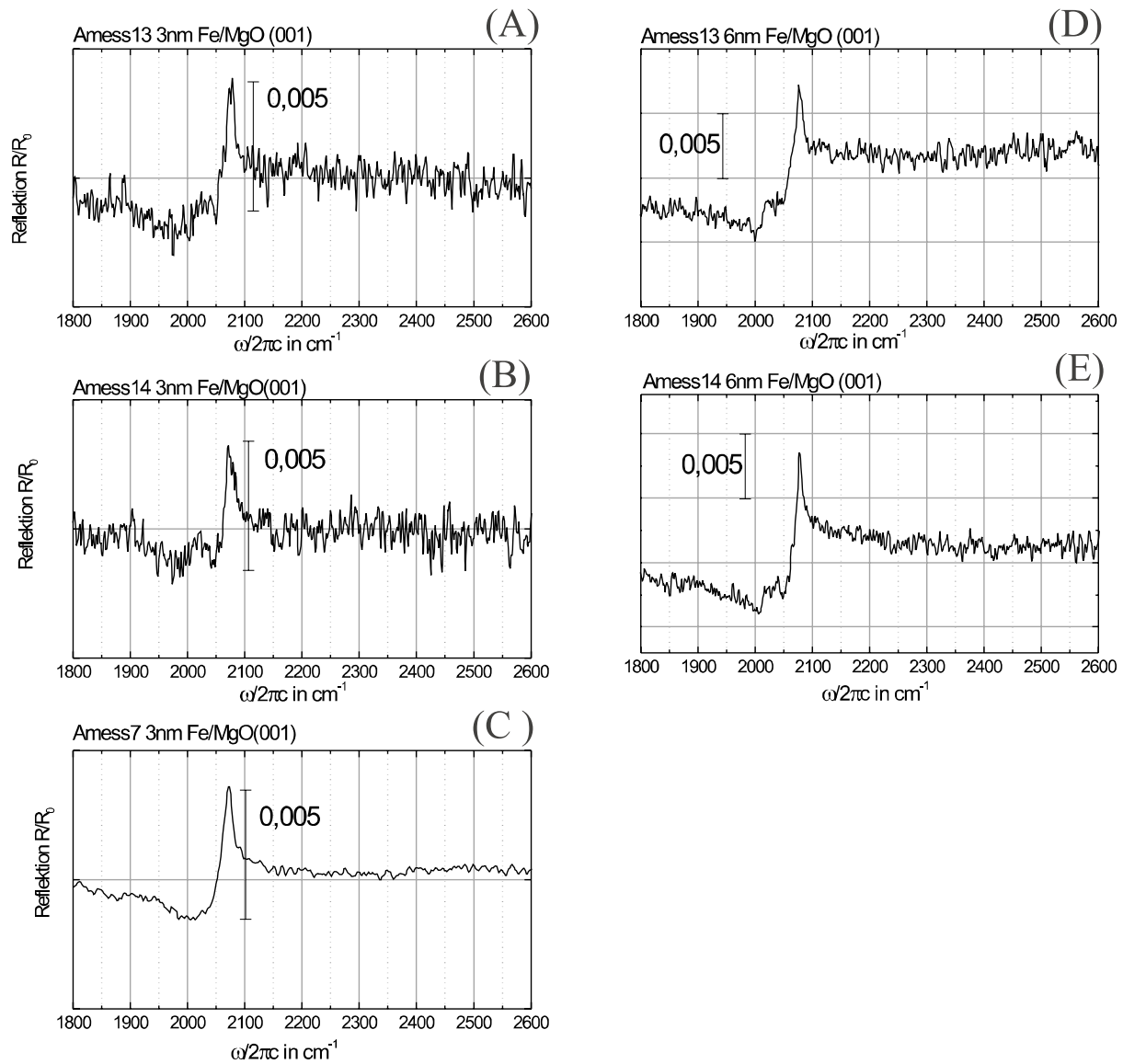


Abb. 5.8: Reflektion von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Reflektion von Fe/MgO(001), bei Sättigung (CO-Angebots $> 10L$). Die Fe-Filmstärke beträgt ca. 3nm in den Abbildungen links und ca. 6nm in den rechten Abbildungen. Es wurde bei einem Lichteinfallswinkel von 75° mit einem p-polarisierten IR-Strahl gemessen. Die Grundlinie dieser Spektren wurde korrigiert, eine Angabe der 100% Linie ist nicht sinnvoll. Zur Präparation und Temperatur, bei der CO angeboten wurde, siehe ab. 4.1.

[Mer92], CO/Fe(011) [Erl81], CO/Fe(111) [Sei84] [Bar86]).

CO auf der Fe(001)-Facette

In Abb. 5.9 sind die unterschiedlichen Adsorptionsplätze auf der Fe(001)-Facette dargestellt. Die Position der Adsorptionslinie für Kohlenmonoxid auf dem vierfach koordinierten Platz wird in einem Bereich von $\sim 1210 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ angegeben (siehe [Moo87]). Dieser Platz ist mit einer festliegenden Orientierung des CO verknüpft. Die Absorpti-

onslinie konnte bei meinem Experiment zum einen nicht detektiert werden, da in diesem Frequenzbereich die Signaldetektion zu gering ist, zum anderen existiert sie nur bei sehr geringer Bedeckung. Die Aufnahmedauer eines Spektrums ist zu lang, um bei laufender CO-Dosierung unter dem verwendeten CO-Druck derart niedrige Bedeckungen zu untersuchen. Die Suche und Beobachtung der CO-Linien für sehr kleine Bedeckungen war nicht Gegenstand meiner Arbeit.

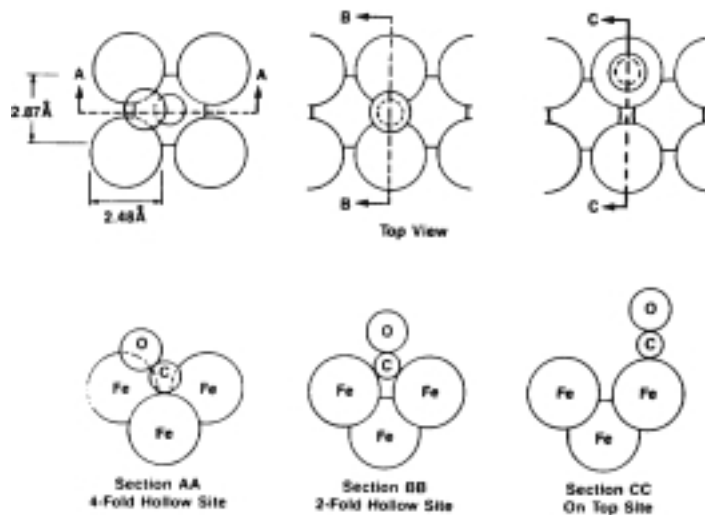


Abb. 5.9: Mögliche Adsorptionsplätze für CO auf der Fe(001)-Oberfläche. In der oberen Reihe sind die Adsorptionsplätze in der Aufsicht, darunter die jeweiligen Schnittbilder dargestellt. Ganz links ist der vierfach koordinierte Platz, in der Mitte der zweifach, rechts der einfach (*on top*) koordinierte Platz dargestellt. Abb. aus [Moo87]

Für die anderen beiden Adsorptionsplätze wird für Schwingungsfrequenzen des Kohlenmonoxids ein Bereich von $\sim 1900 - 2055$ bzw. 2070 cm^{-1} ([Moo87][Ben85]) angegeben. Die Absorptionslinie des Kohlenmonoxids auf dem einfach koordinierten Platz verschiebt sich von $\sim 2020 - 2070 \text{ cm}^{-1}$ [Moo87]. Die Position der Absorptionslinie des zweifach koordinierte Platzes wird bei hoher CO-Bedeckung mit $\sim 2000 - 2020 \text{ cm}^{-1}$ angegeben ([Moo87][Ben85]). In meinen Spektren (siehe Abb. 5.10) sind diese Absorptionslinien deutlich zu erkennen. Die CO-Orientierung für die "on-top"- und 2-fold-hollow-Plätze ist nahezu senkrecht, wie aus HREELS-Daten gefolgert wurde.

CO auf der Fe(011)-Facette

Auf dieser Facette ist der einfach koordinierte Platz von Interesse. Die Absorptionslinie der CO-Schwingung wird auf diesem Platz mit $\sim 1890 \text{ cm}^{-1}$ bei $0.05L$ und mit $\sim 1985 \text{ cm}^{-1}$ bei $1.5L$ angegeben (siehe [Erl81]). Das Spektrum von CO auf einem 1nm dickem Fe-Film auf MgO(001) (siehe 5.3" Amess6") zeigt zwei Peaks, welche sich voneinander unabhängig entwickeln. Dies weist darauf hin, daß es sich um Absorptionslinien

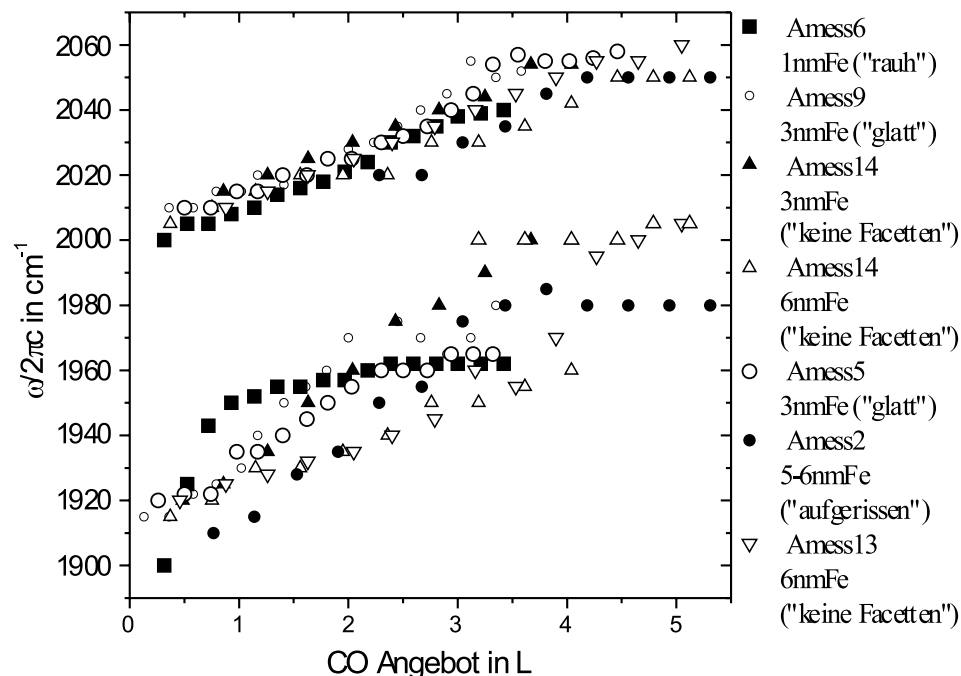


Abb. 5.10: Die Peakposition der Absorptionslinien in den Relativ-Transmissionsspektren ist gegenüber der Bedeckung für verschiedene Messreihen aufgetragen. Der Fehler beträgt für die niederfrequenten Absorptionslinien *ca.* $\pm 15\text{cm}^{-1}$ und für die höherfrequenten *ca.* $\pm 10\text{cm}^{-1}$.

des Kohlenmonoxids handelt, welche sich auf unterschiedlichen Facetten befinden. Wie in Kap 4 gezeigt, handelt es sich hier um einen sehr rauhen Film, auf welchem die Ausbildung unterschiedlicher Facetten möglich ist. Die Tatsache, daß sich die Absorptionslinie bei $\sim 1960\text{cm}^{-1}$ ab einer Dosis von *ca.* $1.4L$ mit zunehmendem CO-Angebot nur wenig weiter verschiebt (siehe Abb. 5.10), läßt eine Zuordnung der CO-Absorptionslinien zu einem *on top*-Platz auf der Fe(011)-Facette zu. Absorptionslinien, die von den anderen Plätzen stammen könnten, wurden in meinen Experimenten nicht beobachtet.

In Abb. 5.10 ist die Verschiebung der Absorptionslinie mit zunehmender CO-Bedeckung für unterschiedliche Meßreihen dargesellt. Für alle dargestellten Meßreihen zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten für den höherfrequenten Absorptionspeak. Dieser läßt sich eindeutig der CO-Absorptionslinie des sich auf dem *on-top*-Platz der Fe(001)-Facette befindlichen CO-Moleküls zuordnen. Ab einer CO-Dosis von *ca.* $2.5L$ variiert die bedeckungsabhängige Frequenzverschiebung; offensichtlich setzt die Sättigung probenabhängig bei verschiedenen Dosen ein. Betrachtet man die übrigen niederfrequenten Absorptionslinien, so ist eine genaue Aussage bezüglich des dazugehörigen Absorptionsplatz schwierig. Besonders aus dem allgemeinen Trend herausfallend ist der Verlauf für den 1nm dicken, "rauh" Fe-Film in "Amess6".

5.4 Die CO-Adsorptionslinienform

Die klassische Beschreibung der Reflektion

Dicke Fe-Filme

An dicken Fe-Filmen ist ein Verhalten zu erwarten, wie man es von Fe-Oberfläche kennt. Um dies zu zeigen ist in Abb. 5.11 ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment aufgeführt. Die hier dargestellte Messung wurde an einem 16nm dickem, glattem Fe-Film durchgeführt (siehe Tab.4.1, "Amess11"). Das simulierte Spektrum wurde mit dem Programm Scout98 gerechnet [Sco98]. Es wurden folgende Parameter für die Simulation des Kohlenmonoxids verwendet:

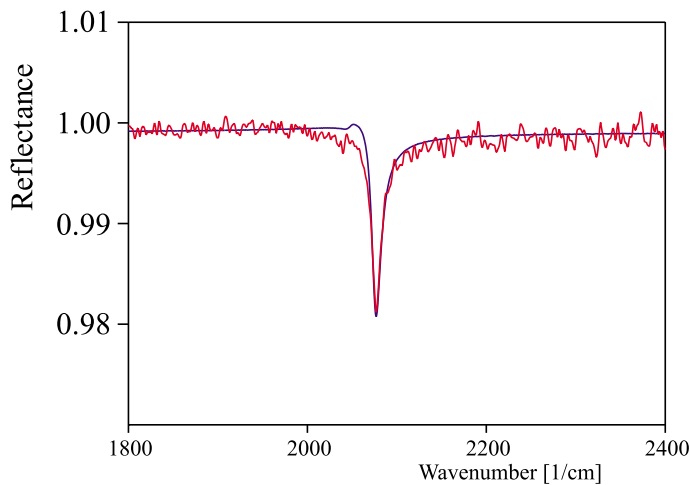


Abb. 5.11: Vergleich zwischen klassischer Theorie und Experiment der Reflektion von 1ML CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Reflektion von Fe/MgO(001). Die Reflektion erfolgte mit p-polarisiertem Licht unter einem Winkel von 75° . Die Fe-Filmstärke betrug ca. 16nm (siehe Tab.4.1, "Amess11"). Die Sättigung erfolgte nach ca. $2.85L$.

$$d_{CO} = 0.244 \text{ nm}$$

$$\epsilon_\infty = 1.07$$

$$\text{Plasmafrequenz: } \omega_p = 354 \text{ cm}^{-1}$$

Diese Parameter beschreiben die dielektrische Funktion eines aus senkrechten adsorbierten CO-Molekülen bestehenden Films so, daß das isotrop rechnende Programm SCOUT die Response der Anregung senkrecht zur Oberfläche richtig beschreibt [Pucci]. Zugrunde liegt die Bedeckung von 2 CO-Molekülen je Oberflächen-Eisenatom und die dynamische effektive Ladung $0.42e$ (siehe [Kra99b]), Außerdem wird die CO-Polarisierbarkeit (0.003 nm^3) berücksichtigt.

Angefittet wurden folgende Parameter:

Resonanzfrequenz: $\omega_0 = 2047\text{cm}^{-1}$

natürliche Linienbreite: $\gamma = 12.5\text{cm}^{-1}$

In Abb. 5.11 ist in der Theoriekurve eine Abweichung zu erkennen (Überschwinger links von der Absorptionslinie). Diese Abweichung wird durch das isotrope Rechenmodell vorgetäuscht (siehe [Lan89]).

Dünne Fe-Filme

Die Beschreibung der IR-Absorptionsspektren des Kohlenmonoxids auf dünnen Fe-Filmen in Reflektion ist mit der klassische Beschreibung ebenfalls nicht möglich. Dies ist in Abb. 5.12 verdeutlicht. In dieser Darstellung ist das relative IR-Absorptionsspektren des Kohlenmonoxids auf einem 3nm dünnen Fe-Film auf MgO(001) (Messreihe "Amess7") abgebildet. Die theoretische Kurve ist mit den gleichen Parametern wie in Abb. 5.11 berechnet worden, jedoch für eine andere Dicke des Fe-Filmes. Die Abweichungen, können nicht nur durch das isotrope Rechenmodell erklärt werden; das experimentelle Spektrum zeigt gerade die Strukturen der Schwingung parallel zur Oberfläche verstärkt und diejenigen für Schwingungen senkrecht zur Oberfläche unterdrückt. Das ist ohne weitere Annahmen nicht verständlich für CO, welches nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert ist.

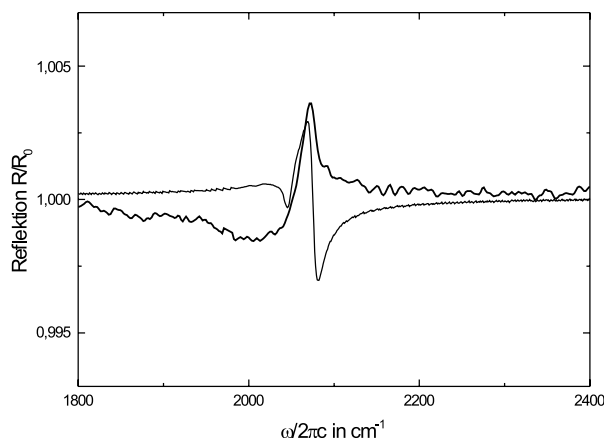


Abb. 5.12: Vergleich zwischen klassischer Theorie und Experiment der Reflektion von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Reflektion von Fe/MgO(001). Die Reflektion erfolgte mit p-polarisiertem Licht unter einem Winkel von 75° . Die Fe-Filmstärke betrug ca. 3nm (siehe Tab.4.1 "Amess7"). Das Spektrum wurde nach Erreichen der Sättigung aufgenommen (10L).

Die Beschreibung der Transmission im Fall dünner Fe-Filme

Eine genauere Betrachtung der Adsorptionslinienform soll nun im Fall der Messreihe "Amess5" gemacht werden, da diese die Anforderungen an einen glatten, 3 nm dicken Film am besten erfüllen konnte. Hinzu kommt, daß während des CO-Angebotes keine

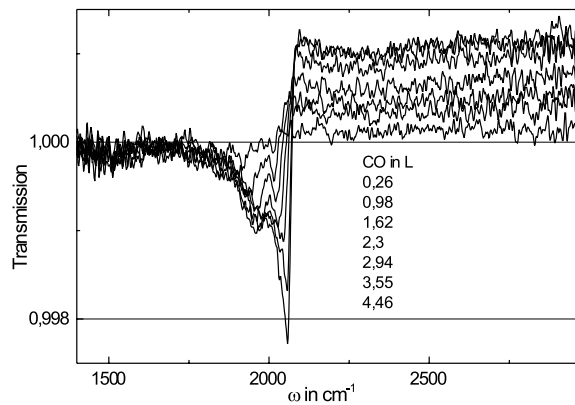


Abb. 5.13: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Fe-Filmstärke betrug ca. 3nm (siehe Tab.4.1 "Amess5"). Die CO-Dosis ist in Form einer Tabelle im Bild angegeben, mit zunehmendem Angebot steigt die Peakgröße an.

Drift festzustellen waren, so daß keine Grundlinienkorrektur erforderlich war. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 5.13 eine Folge von nicht verschobenen und unkorrigierten Spektren dargestellt.

Deutlich ist in Abb. 5.13 das Verhalten der Grundlinie während des CO-Angebots zu erkennen. Nur für Frequenzen oberhalb des Absorptionspeaks ist eine Veränderung der Grundlinie erkennbar. Mit zunehmendem CO-Angebot steigt die Transmission bei gleichzeitiger Zunahme der Peakhöhe des Absorptionspeaks oberhalb des Absorptionspeaks an. Dieses asymmetrische Verhalten soll im folgendem genauer untersucht werden.

Die klassische Beschreibung der Transmission

Die relative Änderung der Transmission durch CO auf einem dünnem (3nm) Fe-Film auf MgO verhält sich ganz anders als es klassisch zu erwarten wäre. Um dies zu zeigen ist in Abb. 5.14 ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment aufgeführt. Die hier dargestellte Messung wurde an einem 3nm dicken, glatten Fe-Film durchgeführt (siehe Tab.4.1, "Amess5"). Das simulierte Spektrum wurde mit dem Programm Scout98 gerechnet [Sco98]. Es wurden folgende Parameter für die zwei Simulationen des Kohlenmonoxids verwendet:

$$d_{CO} = 0.244 \text{ nm (1ML)}$$

$$\epsilon_{\infty} = 1.2$$

$$\text{Resonanzfrequenz: } \omega_0 = 2055 \text{ cm}^{-1}$$

Die Plasmafrequenz wurde so gewählt, daß die Peakhöhe mit der experimentellen Peakhöhe (hier: von der Grundlinie bis zum Minimum) übereinstimmt.

$$\text{Plasmafrequenz: } \omega_p = 925 \text{ cm}^{-1}, 1150 \text{ cm}^{-1}$$

natürliche Linienbreite: $\gamma = 35\text{cm}^{-1}$, 55cm^{-1}

Die Linienform der berechneten und der experimentell gemessenen Kurve weisen eine ganz unterschiedliche Linienform auf. Die Plasmafrequenz zur Erklärung der Signalgröße ist wesentlich größer als in den Vorausberechnungen (Gl. Frefoszistarke).

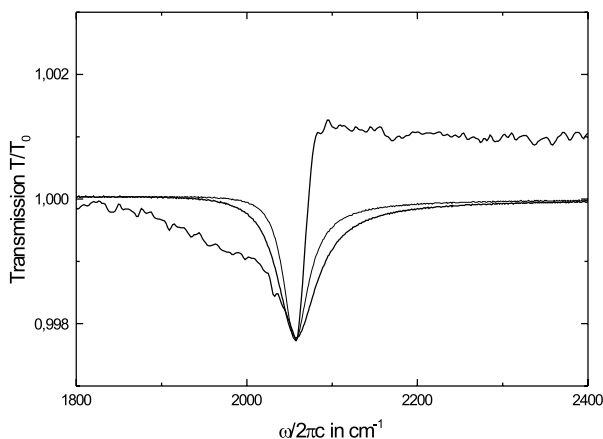


Abb. 5.14: Vergleich zwischen Theorie und Experiment der Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001). Die Fe-Filmstärke betrug ca. 3nm (siehe Tab.4.1, "Amess7"). Die Sättigung erfolgte nach ca. $4.5L$.

Fano-Linien-Modell

Zur Parametrisierung der Linienform wurde die von D. C. Langreth für den Fall einer nicht-adiabatischen Kopplung zwischen Adsorbatschwingung und elektronischen Anregungen abgeleitete Fano-Linienformfunktion verwendet (siehe Abschnitt 3.2.2). Zur Beschreibung der Spektren wurden folgende Näherungen gemacht: Im Fall eines dicken Substrats, bei welchem die Reflektion an der Substratrückseite vernachlässigt werden kann, und wenn die Dicke des Fe-Films klein gegenüber der Wellenlänge der IR-Strahlung ist (im Fall des 3nm dicken Fe-Films "Amess5" sind diese Voraussetzungen grob erfüllt), kann ausgehend von Gl. (7.4) die relative Transmission näherungsweise beschrieben werden durch (siehe [Leh88][Cha93]):

$$\frac{T_{\text{fs}}}{T_{\text{s}}} \approx 1 - \frac{2\omega d}{c(n_{\text{s}} + 1)} \text{Im} \varepsilon_{\parallel}(\omega), \quad (5.1)$$

Die Transmission des Substrates wird mit T_{s} bezeichnet und im Fall Film und Substrat mit T_{fs} . Der Brechungsindex des Substrates wird mit n_{s} bezeichnet und für das umgebende Vakuum wird $\varepsilon_{\text{v}} = 1$ angenommen. Diese Gleichung läßt sich umschreiben in die Form:

$$\frac{T_{\text{afs}}}{T_{\text{fs}}} = 1 - \frac{4\pi \omega N_{\text{s}}}{\varepsilon_{\text{v}}(n_{\text{s}} + 1)} \text{Im} \alpha_{\parallel}(\omega). \quad (5.2)$$

Nun kann der Imaginärteil der von D. C. Langreth abgeleiteten Linienformfunktion verwendet werden (siehe Abschnitt 3.2.2, Gl. (3.12))

$$\text{Im } \alpha_{\parallel}(\omega) = \text{Im } \alpha_{r\parallel}(\omega) + \left(\frac{\mu_{1,\parallel}^2 \omega_0}{\pi c} \right) \frac{\omega \Gamma (1 - \omega^2 \tau^2) - 2\omega \tau (\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}, \quad (5.3)$$

wobei der Index '||' jeweils die Komponenten für elektrische Felder parallel zur Oberfläche bezeichnet. Es wird angenommen, daß die CO-Moleküle für mittlere Bedeckung senkrecht auf der Oberfläche stehen, was zur Folge hat, daß eigentlich keine Absorptionslinie in senkrechter Transmission gemessen werden sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Hinzu kommt, daß der Winkel, unter welchem das Kohlenmonoxid auf der Oberfläche adsorbiert ist, eine bedeckungsabhängige Größe ist, welche nicht genau bekannt ist. Somit kann diese Winkelabhängigkeit nur erwähnt, nicht aber berücksichtigt werden.

Der Imaginärteil $\text{Im } \alpha_{r\parallel}(\omega)$ der Polarisierbarkeit des induzierten resonanten Zustands bewirkt eine breitbandige, linear mit der Wellenzahl ansteigende Hintergrundsabsorption. Die Linearität ist jedoch nicht zwingend (siehe [Fra93]). Um die Änderung der Grundlinie zu verdeutlichen, wurde die Hintergrundsabsorption im weiteren jedoch nicht berücksichtigt. Die somit resultierende Gleichung, welche zur Beschreibung der Absorptionslinien verwendet wurde, hatte folgende Form:

$$\frac{T_{\text{afs}}}{T_{\text{fs}}} = 1 - \frac{4 (N_s \mu_{1,\parallel}^2) \omega \omega_0}{\varepsilon_v c (n_s + 1)} \left[\frac{\omega \Gamma (1 - \omega^2 \tau^2) - 2\omega \tau (\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \right]. \quad (5.4)$$

Zur Beschreibung des Substrats wurde $n_{MgO} = 1.63$ verwendet [Krauth]. Die Dämpfung wurde zunächst nicht variiert, es ging vorrangig um die Bestimmung der Oszillatorstärke. Mit einem Modell, welches besser als das Lorentzsche geeignet ist, bleiben folgende Variationsparameter:

1. den Oszillatorstärkeparameter $N_s \mu_{1,\parallel}^2$ (Bedeckung N_s , $\mu_{1,\parallel}$ Realteil des dynamischen Dipolmoments parall zur Substratoberfläche)
2. die Resonanzwellenzahl ω_0 ,
3. den Parameter τ meist, sowie auch hier, angegeben in Form des Asymmetrieparameters $\omega_0 \tau$, welcher das fanoartige Linienformprofil verursacht.

Das soeben beschriebene Modell enthält nur eine Adsorbatschwingungsmoden. Somit ist das Modell für die Beschreibung der Fano-Linienform im Fall von zwei Adsorbatschwingungsmoden eigentlich überfordert. Aus diesem Grund wurde bei der Anpassung der Linienformparameter der Einfluß der niederfrequenten Absorptionslinie nicht beachtet. Die ausgewerteten Spektren sind in Abb. 5.15 dargestellt. Die zugehörigen Linienformparameter $N_s \mu_{1,\parallel}^2$, ω_0 , Γ und τ bzw. $\tilde{\nu}_0 \tau$ sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Die Fehler durch die Anpassungsunsicherheit für in der Tabelle 5.1 angegebenen Linienformparameter sind für $N_s \mu_{1,\parallel}^2 \pm 5\%$, für $\tilde{\nu}_0 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, für $\Gamma \pm 15\%$ und für $\tilde{\nu}_0 \tau \pm 10\%$.

Aus den in Abb. 5.15 dargestellten Spektren wird erkennbar, daß die Beschreibung der Messdaten bei einem CO-Angebot $< 2.7L$ mit nur einem Oszillator eigentlich unzureichend ist, da hier die niederfrequente Absorptionslinie zu sehr ausgeprägt ist. Betrachtet

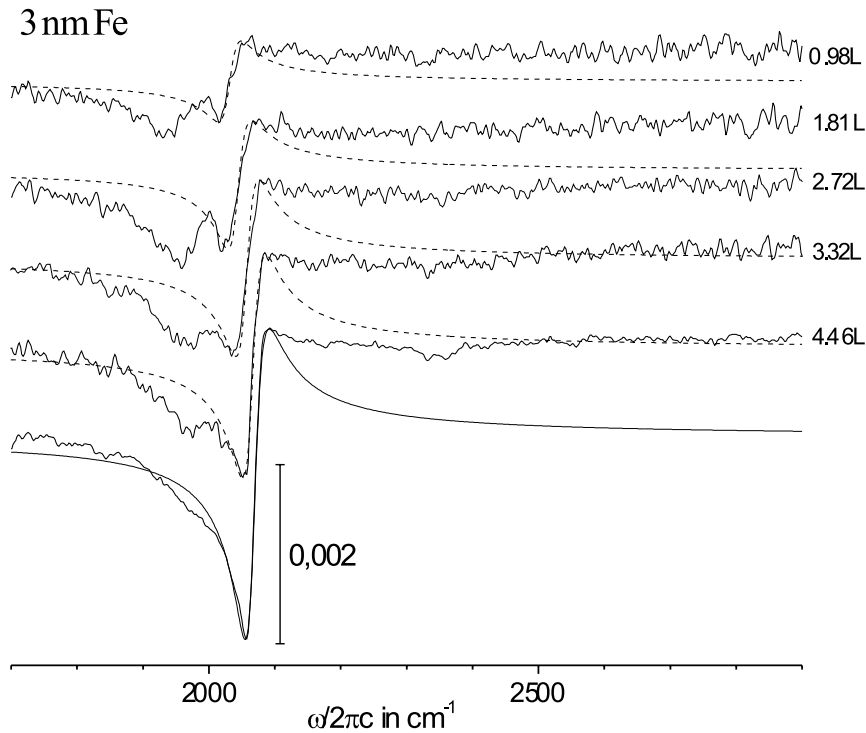


Abb. 5.15: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Es handelt sich um einen "glatten", 3nm dicken Fe-Film ("Amess5"). Durchgezogene Linien: Messungen. Gestrichelte Linien: Anpassung von Gl. (5.4) an die Daten (Parameter siehe Tab. 5.1).

man die Übereinstimmung der angefitzten Kurve an die Messdaten, so ist erkennbar, daß das Ansteigen der Transmission rechts von der Absorptionslinie natürlich nicht ausreichend beschrieben werden kann.

In Abb. 5.16(A) ist das bedeckungsabhängige Verhalten des Oszillatorstärkeparameters dargestellt. Systematische Fehler des Modells wurden nicht eingezeichnet. Die erstaunlich geringe Abweichung von dem linearen Verhalten des Oszillatorstärkeparameters paßt zur geringen Bedeckungsabhängigkeit des Stickingkoeffizient für CO auf Metall.

Der Asymmetrieparameter $\omega_0\tau$ liegt etwa bei 0.8. Da die Dämpfung Γ jedoch festlag, ist der berechnete Trend von $\omega_0\tau$ nicht relevant.

In Abb. 5.16(B) ist die Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit des CO-Angebotes

CO/Fe/MgO(001)

d_{Fe} [nm]	CO-Angebot [L]	$N_s \mu_{\parallel}^2$ [A/V]	ν_0 [cm ⁻¹]	Γ [cm ⁻¹]	τ [cm]	$\nu_0 \tau$
	0,98	1,10E-08	2032	35	5,1E-04	1,03632
3	1,81	2,20E-08	2043	35	4,0E-04	0,8172
	2,72	2,70E-08	2057	35	4,5E-04	0,92565
	3,32	3,60E-08	2066	35	4,2E-04	0,86856
	4,46	5,65E-08	2068	35	3,6E-04	0,74448

Tab. 5.1: Linienformparameter zu den Kurven in Abb. 5.15. Die Fehler der angegebenen Linienformparameter ist für ein CO-Angebot $> 2.7L$ für $N_s \mu_{\parallel}^2 \pm 5\%$, für $\tilde{\nu}_0 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, und für $\tilde{\nu}_0 \tau \pm 5\%$.

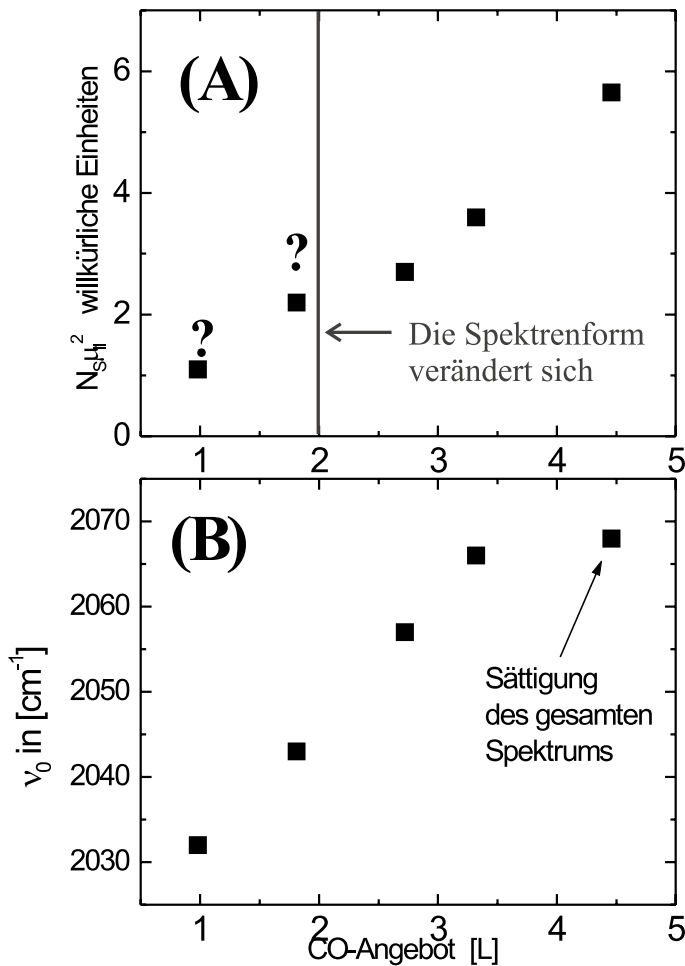


Abb. 5.16: Linienformparameter zu den Kurven in Abb. 5.15 (Parameter siehe Tab. 5.1). Die Fehler der Werte entsprechen der Größe der Punkte in Darstellung (A) und (B). Ungefähren Wert für die Oszillatorstärke siehe Tab. 5.1.

dargestellt. Anhand der Art der Frequenzverschiebung und der Schwingungsfrequenz bei Sättigungsbedeckung läßt sich eine eindeutige Zuordnung zum Adsorptionsplatz treffen.

Sie läßt sich der CO-Streckschwingung eines CO-Moleküls zuordnen, welches auf einem *on-top*-Platz der Fe(001)-Facette adsorbiert ist (siehe Absatz 5.3).

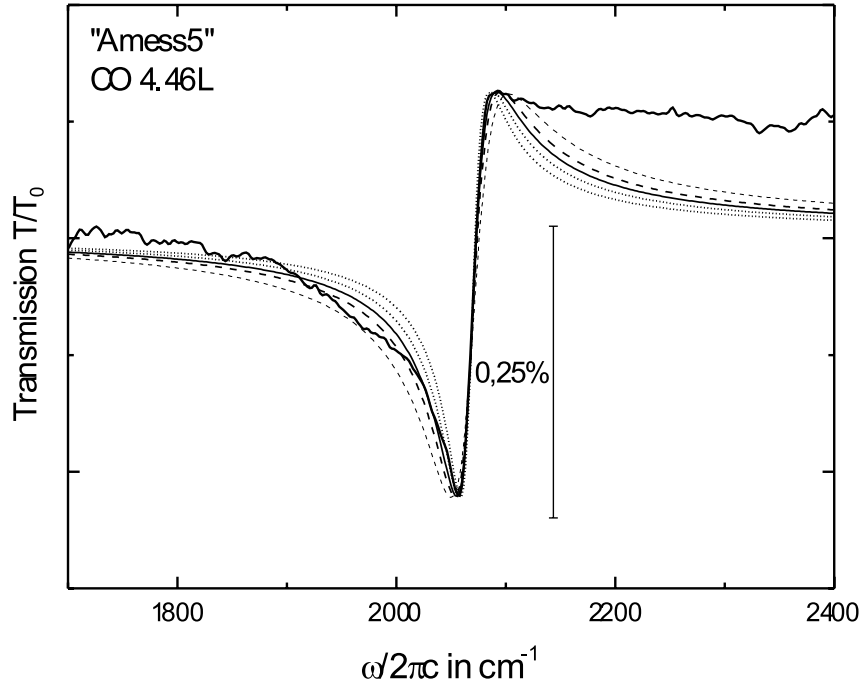


Abb. 5.17: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), für verschiedene Dämpfungen Γ . Es handelt sich um einen "glatten", 3nm dicken Fe-Film ("Amess5"). Durchgezogene Linien: Messungen. Gestrichelte Linien: Anpassung von Gl. (5.4) an die Daten (Parameter siehe Tab. 5.2).

Wie sich die Dämpfung Γ auf den Oszillatorstärkeparameter $N_s \mu_{1,\parallel}^2$ im Falle einer Fano-Linienanpassung auswirkt, ist in Abb. 5.17 verdeutlicht. Es wurde in dieser Darstellung für die fest vorgegebene Dämpfungen der Oszillatorstärkeparameter und der Asymmetrieparameters angepasst. Die steile Flanke der Absorptionsstruktur kann am besten mit einer Dämpfung von $\Gamma = 35 \text{cm}^{-1}$ beschrieben werden. Als obere Grenze läßt sich ein Wert von $\Gamma = 50 \text{cm}^{-1}$ und als untere Grenze ein Wert von $\Gamma = 25 \text{cm}^{-1}$ angeben.

Der Verstärkungseffekt auf einem glattem Fe-Film soll nun anhand der angefitzten Kurven für die Sättigungsbedeckung abgeschätzt werden. Die Angabe der Verstärkung der IR-Absorption werde ich als Verhältnis V der Quadrate $(\mu_1^2)_{\text{mF}}$ und $(\mu^2)_{\text{oF}}$ des dynami-

CO/Fe/MgO(001)						
d_{Fe} [nm]	CO-Angebot [L]	$N_s \mu_{\parallel}^2$ [A/V]	ν_0 [cm ⁻¹]	Γ [cm ⁻¹]	τ [cm]	$\nu_0 \tau$
	4,46	4,05E-08	2068	25	3,6E-04	0,74
	4,46	4,85E-08	2068	30	3,6E-04	0,74
3	4,46	5,68E-08	2068	35	3,6E-04	0,74
	4,46	6,45E-08	2068	40	3,6E-04	0,74
	4,46	8,10E-08	2068	50	3,5E-04	0,72

Tab. 5.2: Linienformparameter zu den Kurven in Abb. 5.17. Die Fehler der angegebenen Linienformparameter sind für $N_s \mu_{\parallel}^2 \pm 5\%$, für $\tilde{\nu}_0 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ und für $\tilde{\nu}_0 \tau \pm 5\%$.

schen Dipolmoments mit bzw. ohne Fe-Film verwenden (siehe [Krauth]):

$$V := \frac{(\mu_{\parallel}^2)_{\text{mF}}}{(\mu^2)_{\text{oF}}} . \quad (5.5)$$

Für die Bestimmung des dynamischen Dipolmomentes ohne Fe-Film $(\mu)_{\text{oF}}$ bin ich ähnlich wie O. Krauth [Krauth] in seiner Arbeit vorgegangen. Ausgegangen bin ich von der Gleichung für das dynamische Dipolmoment^{5.1}

$$\mu = \frac{q^*}{\sqrt{2m^* \omega_0}} = 2.392 \cdot 10^{-14} \text{ m A}^{1/2} \text{ V}^{-1/2} .$$

Die effektive dynamische Ladung pro Ion wurde mit $q^* = 0.42e_0$ (e_0 : Elementarladung) angenommen (siehe Gl. (3.17)), wobei die Resonanzfrequenz mit $\omega/2\pi c = 1910 \text{ cm}^{-1}$ verwendet wurde (siehe [Kra99b]). Mit m^* wird die reduzierte Masse des CO-Moleküls bezeichnet.

Da beim Linienformparameter $N_s \mu_{\parallel}^2$ die Bedeckung eine Rolle spielt, muß eine weitere Abschätzung zur Bedeckung erfolgen. Für hohe Bedeckungen wird von einer Bedeckung von $\Theta \approx 2$ (d.h. 2 CO pro Fe) ausgegangen [Mee90]. Weiterhin betrachte ich hier den Extremfall für ein maximales Signal, liegende Moleküle, d.h. ich gehe von $\mu_{\parallel}^2 = (\mu_{\parallel} / \cos(0^\circ))^2$ aus. Die Verstärkung ist somit eine Mindestverstärkung:

$$V_{4.46L} := \frac{N_s (\mu_{\parallel}^2)_{\text{mF}}}{N_s (\mu^2)_{\text{oF}}} \approx 4 \pm 2 . \quad (5.6)$$

Der Fehler in Gl. (5.6) ergibt sich durch Betrachtung des maximalen und minimalen Wertes des Oszillatorstärkeparameter in Tab. 5.2. Diese in Gl. (5.5) definierte Verstärkung

^{5.1} Wird hier berücksichtigt, daß μ eigentlich die Größe '(dynamisches Dipolmoment)/ $\sqrt{\hbar}$ ' ist (siehe Fußnote 3.1), so liefert $\sqrt{\mu_{\text{oF}}^2 \hbar} / (0,4 e_0) \approx 0,037 \text{ \AA}$ als Wurzel des mittleren Auslenkungsquadrats.

läßt sich auch schreiben als:

$$V := \frac{(\omega_p^2)_{\text{mF}}}{(\omega_p^2)_{\text{oF}}}. \quad (5.7)$$

Für den unverstärkten Fall läßt sich die Plasmafrequenz bestimmen. Ich gehe in diesem Fall davon aus, daß alle CO-Moleküle direkt angeregt werden, also liegen. Die effektive dynamische Ladung pro Ion wurde mit $e^* = 0.42e_0$ angenommen (siehe Gl. (3.17)). Weiterhin gehe ich davon aus, das pro Fe-Oberflächenatom 2 CO-Moleküle adsorbiert sind. Die Dicke dieser Oszillatorschicht wird mit 2.44nm angenommen. Hieraus ergibt sich für den unverstärkten Fall eine maximal mögliche Plasmafrequenz:

$$\omega_p = 354\text{cm}^{-1}.$$

Mit den angepaßten Plasmafrequenzen aus Abb. 5.14 ergibt sich somit eine Verstärkung von:

$$6 \lesssim V \lesssim 10.$$

Diese Angabe der Verstärkung ist jedoch sehr fragwürdig, da es sich um unterschiedliche Linienformen handelt.

Vergleich zwischen Transmission und Reflektion

Der Unterschied zwischen der relativen CO-Absorptionslinie in Reflektion und Transmission ist in Abb. 5.18 veranschaulicht. Es handelt sich in diesem Experiment um einen 6nm dicken Fe-Film, welcher vermutlich aus kleinen Facetten bestand. Die Reflektion und Transmission fand erstmalig an ein- und derselben Fe-Oberfläche statt, so daß eine Variation in der Morphologie des Fe-Filmes nicht möglich sein konnte. Der Unterschied im Signal-zu-Rauschverhältnis der beiden Messungen begründet sich auf die geringere Reflektivität des Fe-Filmes im Vergleich zum Transmissionsvermögen. Vergleicht man diese Messung mit einer Probe, bei welcher der Fe-Film vermutlich die gleiche Morphologie besaß, jedoch nur 3nm dick war, so stellt man fest, daß die CO-Absorption wesentlich kleiner ist, jedoch das gleiche Verhalten im Vergleich zwischen Reflektion und Transmission aufweist (siehe Abb. 5.19). Diese Ergebnisse konnten durch eine Wiederholung des Experimentes bestätigt werden.

In beiden Spektren sind zwei Absorptionslinien erkennbar. Die Signale beider Spektren ähneln sich in Form und Größe sehr stark. Dies kann nur durch die Dominanz von $\text{Im}\alpha_{\parallel}$ gegenüber $\text{Im}\alpha_{\perp}$ erklärt werden. Der starke Ausschlag des Signals nach oben in der Reflektion entspricht in der Näherung für anisotrope Oberflächenabsorptionsbeiträgen von D.C. Langreth [Lan89] dem Beitrag von $\text{Re}\alpha_{\parallel}$, allerdings verstärkt. Dasselbe spektrale Verhalten ist auch im Fall des "glatten", 3nm dicken Fe-Film ("Amess7") erkennbar (siehe Abb. 5.20). Die Grundlinie mußte hier für die Transmission korrigiert werden, dies bewirkt eine gewisse Unsicherheit in der genauen Absorptionslinienstruktur, zeigt jedoch die Tendenz der Linienform.

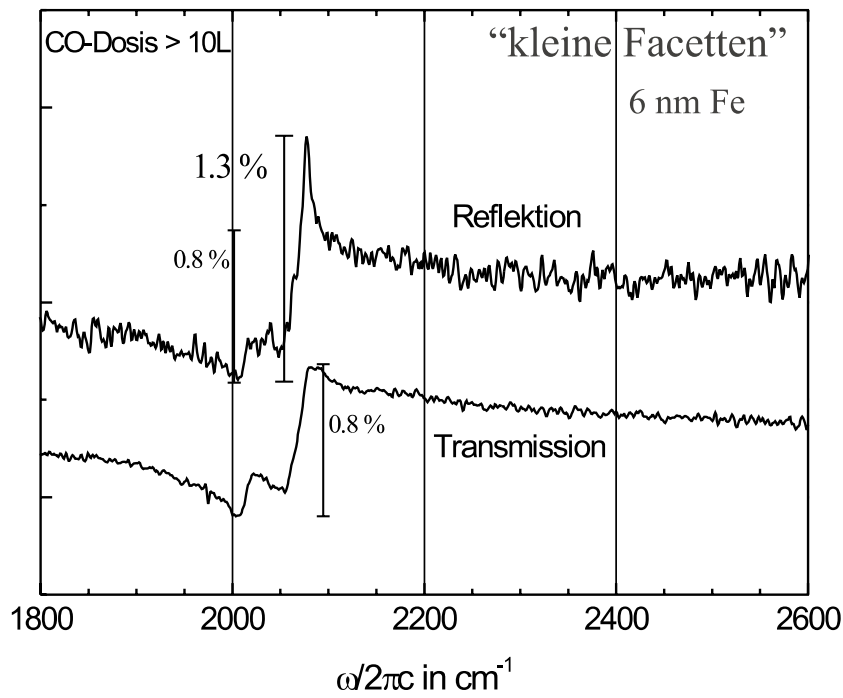


Abb. 5.18: Dargestellt ist die Transmission und die Reflektion (p-polarisierter IR-Strahl, unter 75° Einfallswinkel) von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission und die Reflektion von Fe/MgO(001). Die Fe-Film-Dicke betrug 6 nm (“Amess14”).

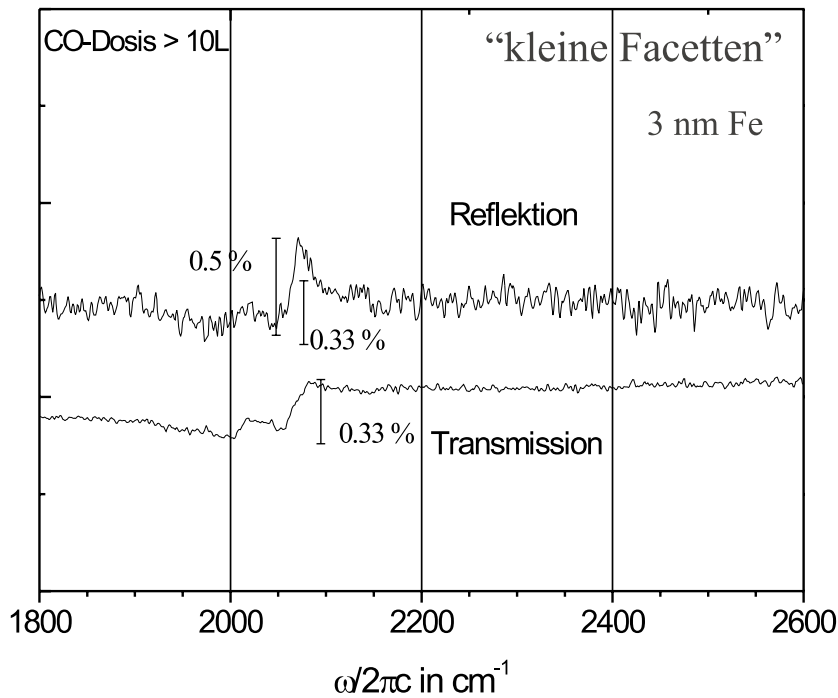


Abb. 5.19: Dargestellt ist die Transmission und die Reflektion (p-polarisierter IR-Strahl, unter 75° Einfallswinkel) von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission und die Reflektion von Fe/MgO(001). Die Fe-Film-Dicke betrug 3 nm (“Amess14”). Die Skalierung entspricht der in Abb. 5.18

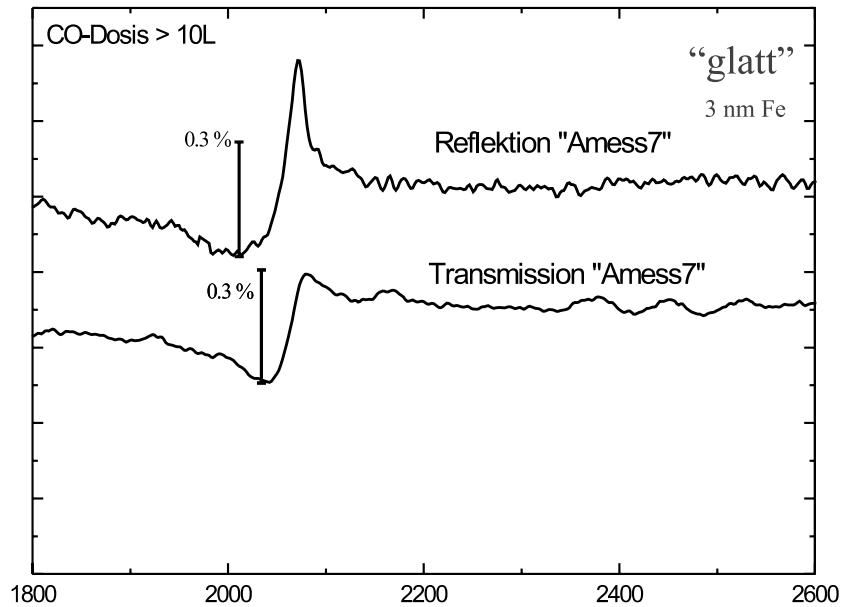


Abb. 5.20: Dargestellt ist die Transmission und die Reflektion (p-polarisierter IR-Strahl, unter 75° Einfallswinkel) von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission und die Reflektion von Fe/MgO(001). Die Fe-Film-Dicke betrug 3 nm ("Amess7").

Im Gegensatz hierzu ist in Abb. 5.21 ein ganz anderes Verhalten zu erkennen. Es handelt sich in dieser Abb. um einen "rauhem", ca. 9.5 nm dickem Fe-Film. Das MgO wurde im UHV-gespalten ("Amess1"). Die Reflektion zeigt ein ähnliches Verhalten der Absorptionsstruktur wie es an den dicken Fe-Filmen beobachtet wurde (vgl. Abb. 5.11). In Transmission (auch hier mußte die Grundlinie korrigiert werden) ist die Struktur der Absorptionslinie immer noch ähnlich zu denen in Abb 5.18 und Abb 5.20. Auffallende ist die Signalgröße welche wesentlich höher als in den anderen beiden Experimenten erscheint. Dies ist ein Effekt welcher mit der großen Rauigkeit des Fe-Filmes zusammenhängt [Krauth]. Die Reflektion ähnelt schon eher einem "normalem" IRAS-Spektrum, während die CO-Linien in der Transmission im Vergleich zu glatten Fe-Filmen stark erhöht ist, was auf die Grabenwände zurückzuführen ist.

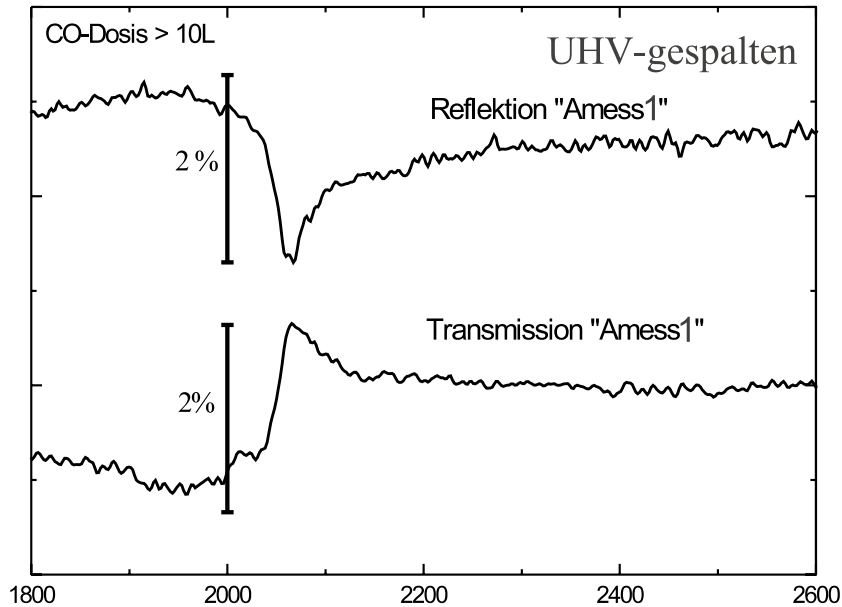


Abb. 5.21: Dargestellt ist die Transmission und die Reflektion (p-polarisierter IR-Strahl, unter 75° Einfallswinkel) von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission und die Reflektion von Fe/MgO(001). Die Fe-Film-Dicke betrug 9.5nm ("Amess1").

5.5 CO-Desorption und CO-Dissoziation

CO ist ein bekannter Schadstoff, welcher bei unvollständiger Verbrennung entsteht. Demzufolge ist es sehr von Interesse, Katalysatoren zu entwickeln und zu verbessern. Unterschiedliche Möglichkeiten zur Beseitigung dieses Schadstoffes sind denkbar. Man kann CO beispielsweise chemisch binden oder aber zerstören, was bedeutet, daß die Bindungen aufgebrochen werden. Bei diesem Prozeß, den man auch als 'Dissoziation' bezeichnet, werden C und O in eine andere chemische Konfiguration überführt. Hierbei verwendet man unter anderem Metalloberflächen als Katalysator. Als Beispiel sei hier auf die Fischer-Tropsch-Synthese verwiesen, bei welcher der wichtige Einfluß der CO-Dissoziation schon in den ersten Studien festgestellt werden konnte [Fis26].

Bekannt ist, daß die Tendenz der Dissoziation von CO an Metalloberflächen ansteigt, je weiter links und je weiter oben das Metall im Periodensystem steht[Bro76]. Im theoretischen Vorschlag von *S. S. Sung* [Sun85] wird diese Tendenz in Zusammenhang mit der Erhöhung der Energie und zunehmender Delokalisierung der Metall-d-Orbitale gebracht, welche bei der Ausbildung der CO-Chemisorptionsformation Elektronenaufenthaltsdichte in die antibindenden $2\pi^*$ Orbitale des CO donatieren.

D. W. Moon und *S. L. Bernasek* [Lu89] [Moo87] [Moo85] untersuchten das Verhalten der Desorption und Dissoziation von CO auf einer Fe(100)-Oberfläche. Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) konnten sie auf der Oberfläche Sauerstoff und Kohlenstoff nachweisen, welche durch die Dissoziation entstanden waren. Festgestellt werden konnte, daß ein Teil des CO unterhalb von $T = 440\text{ K}$ desorbiert und erst ab Temperaturen oberhalb von $T = 440\text{ K}$ Desorption und Dissoziation vorliegt. Wird die Probe auf $T = 820\text{ K}$ geheizt, so können Sauerstoff und Kohlenstoff rekombinieren und anschließend desorbieren. Mit Hilfe von Thermodesorptionsspektren (TDS) konnte gezeigt werden (siehe Abb. 5.22), daß das CO in Abhängigkeit des Adsorptionsplatzes bei verschiedenen Temperaturen desorbiert (siehe [Moo85]). Auf der Fe(100)-Oberfläche gibt es vierfach verschiedene Adsorptionsplätze: Den einfach koordinierten Platz $\text{CO}(\alpha_1)$, den zweifach koordinierten Platz $\text{CO}(\alpha_2)$ und den dreifach koordinierten Platz $\text{CO}(\alpha_3)$. Bei hoher CO-Bedeckung (ca. 5L) können bei der Thermodesorption drei Peaks unterhalb von $T = 600\text{ K}$ beobachtet und den drei Adsorptionsplätzen zugeordnet werden. Demzufolge ist das Desorptionsmaximum des $\text{CO}(\alpha_1)$ -Platzes bei $T = 220\text{ K}$, bei $\text{CO}(\alpha_2)$ $T = 306\text{ K}$ und bei $\text{CO}(\alpha_3)$ $T = 440\text{ K}$. Somit konnte die Dissoziation auf der Fe(100)-Oberfläche alleinig dem $\text{CO}(\alpha_3)$ -Platz zugewiesen werden. Das CO-Molekül besitzt auf diesem Platz eine Schwingungsfrequenz von 1260 cm^{-1} . Dieser Peak konnte in meinen Transmissionsmessungen jedoch nicht beobachtet werden, da im entsprechenden Frequenzbereich MgO-Kristalle kein Licht transmittieren.

Eine der wichtigsten Fragen in diesem Zusammenhang ist, warum drei Peaks zu erkennen sind. Diese Frage scheint trivial zu sein, denn auf der Fe(100)-Oberfläche existieren ja auch drei Adsorptionsplätze. Es ist jedoch bekannt, daß mit zunehmender Bedeckung eine Umbesetzung stattfindet. Bei Sättigungsbedeckung befinden sich im Idealfall (Fe(100)-Oberfläche ohne Defekte) alle CO-Moleküle auf dem "on-top"-Platz. Auf diesem Platz sind die CO-Moleküle am schwächsten gebunden, doch die Wechselwirkung untereinander führt dazu, daß dieser Platz bei hohen Bedeckungen am günstigsten ist. Die Thermodesorption, welche an Proben mit Sättigungsbedeckung durchgeführt wurde, zeigt ebenfalls drei Peaks. Die Tatsache weist darauf hin, daß während des Heizens durch Abnehmen der Bedeckung eine CO-Adsorptionsplatzumbesetzung stattfindet. Dies wiederum hat zur Folge, daß alle Adsorptionsplätze im Thermodesorptionsspektrum erkennbar sind. *D. W. Moon* [Moo87] zeigte mittels hochauflösender Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS), daß diese Umbesetzung tatsächlich stattfindet.

Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, welche Bedeutung der vierte TDS-Peak bei $T = 820\text{ K}$ in Abb. 5.22 hat. Bei dieser Temperatur findet eine Rekombination des dissoziierten CO statt, welches anschließend desorbiert wird. Voraussetzung, daß diese überhaupt stattfinden kann, ist die vorangegangene Dissoziation des CO, bei welcher Sauerstoff und Kohlenstoff auf der Eisenoberfläche zurückgeblieben sind. Mit Hilfe

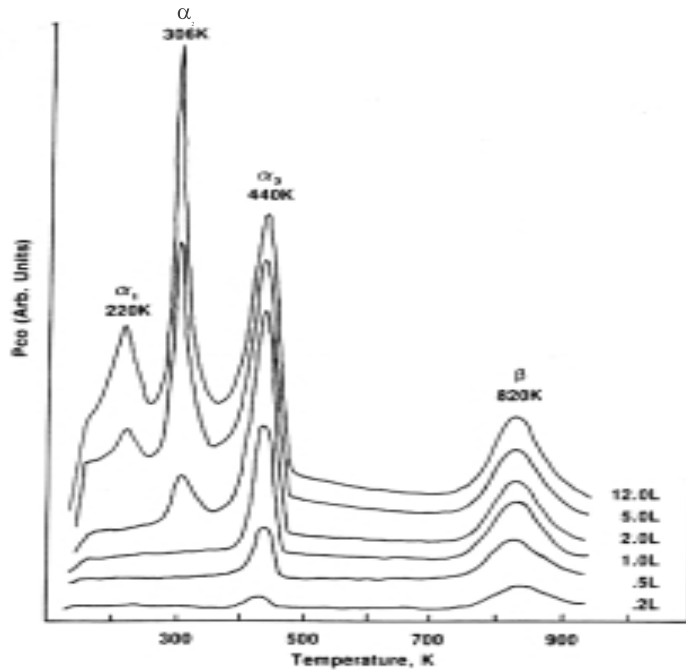


Abb. 5.22: CO-Thermodesorptionsspektrum auf einer Fe(100)-Oberfläche als Funktion des CO-Angebots (Abbildung aus [Moo85]).

der Photoelektronenspektroskopie (XPS) konnte man diesen Sachverhalt nachweisen. Weiterhin konnte die Dissoziation des CO-Moleküls durch eine XPS-Untersuchung dem vierfach koordinierten Platz zugeordnet werden.

Experimentelle Ergebnisse

Besonders von Interesse war das Verhalten der Eisenoberfläche nach einer Desorption. Bedeckungsabhängige Untersuchungen der CO-Spektren in Reflexion und Transmission an einer Probe wären möglich, wenn nach dem Desorbieren des Kohlenmonoxids das Verhalten bei erneutem CO-Angebot identisch wäre.

Drei Experimente wurden in diesem Zusammenhang durchgeführt. Verwendet wurden zwei 3nm dicke Fe-Filme auf MgO(001) und ein 6nm dicker Fe-Film auf MgO(001). In Abb. 5.23 ist das erste Experiment dargestellt, bei welchem die Probe geheizt wurde. Die Heizleistung wurde bei jedem Experiment so geregelt, daß die Proben temperatur jeweils um 15K pro Minute anstieg. Der 3nm dicke Eisenfilm (genaue Probenpräparation siehe Tab.4.1, "Amess9") wurde auf eine Temperatur von $T = 95K$ mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Bei einem Basisdruck von $P = 8 * 10^{-11} mbar$ wurde CO bei einem Druck

von $P = 2 * 10^{-8} \text{ mbar}$ bis zur Sättigung angeboten. Gleichzeitig erfolgte die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren (Abb. 5.23 links). Anschließend wurde die Probe auf eine Temperatur von $T = 470 \text{ K}$ geheizt und danach zurück auf $T = 95 \text{ K}$ gekühlt. Nach diesem Heizvorgang sollte das Kohlenmonoxid desorbiert bzw. dissoziiert sein. Beim Vergleich des IR-Absorptionsspektrum vor dem CO-Angebot mit dem Spektrum nach dem erneuten Abkühlen konnte kein CO mehr festgestellt werden.

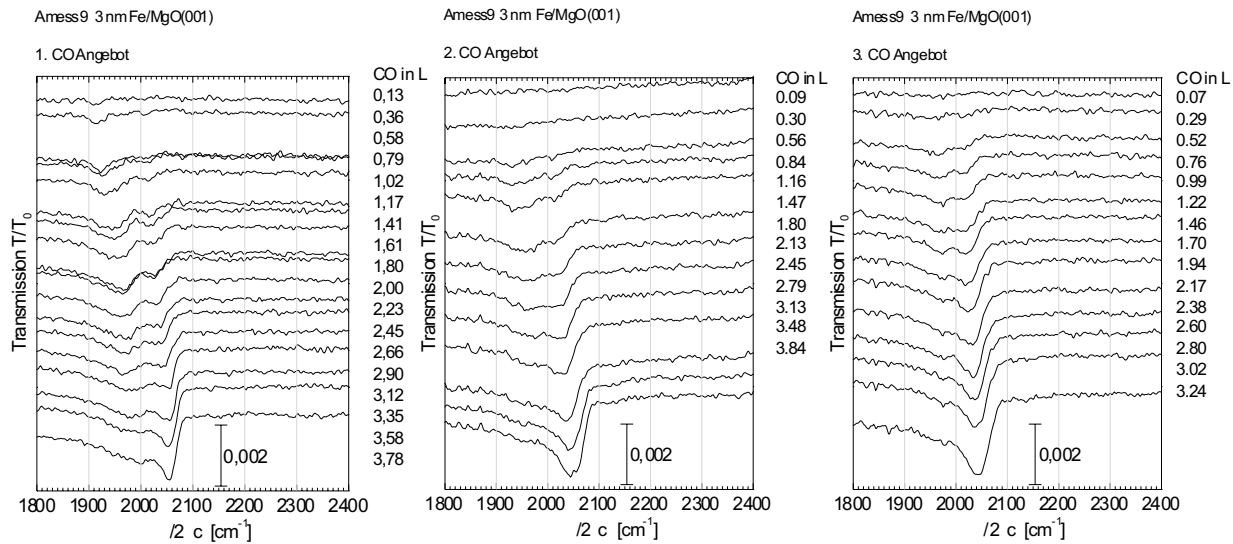


Abb. 5.23: Dargestellt sind die CO-Transmissionsspektren bei verschiedenen CO-Angebotsdosen für einen 3 nm Fe-Film auf MgO ("Amess9"). Die Grundlinien der Spektren sind zur Darstellung verschoben.

- 1.CO-Angebot: Aufgenommen vor dem ersten Heizen
- 2.CO-Angebot: Aufgenommen nach dem ersten Heizen auf $T = 470 \text{ K}$
- 3.CO-Angebot: Aufgenommen nach dem zweiten Heizen auf $T = 470 \text{ K}$

Nun wurde ein zweites Mal CO bei einem Druck von $P = 2 * 10^{-8} \text{ mbar}$ angeboten (Abb. 5.23, Mitte), wobei diesmal der Basisdruck $P = 1,5 * 10^{-10} \text{ mbar}$ betrug. Diese Heiz- und Kühlprozedur wurde anschließend wiederholt und CO ein drittes Mal angeboten (Abb. 5.23 rechts).

Betrachtet man das linke Bild, so fällt auf, daß zuerst ein niederfrequenter Peak in Erscheinung tritt. Dieser nimmt zu, während ein zweiter Peak aus der Grundlinie heraus wächst. Bei einer Bedeckung von ca. 2.2L nimmt der niederfrequente Peak zu Gunsten des höherfrequenten stark ab, bis er schließlich fast vollständig verschwindet. Die zugehörigen Frequenzen und das Verhalten der Peaks läßt auf eine Fe(001)-Oberfläche schließen, auf welcher zuerst der $\text{CO}(\alpha_2)$ -Platz besetzt wird und mit zunehmender Bedeckung die Besetzung dieses $\text{CO}(\alpha_2)$ -Platzes zugunsten des $\text{CO}(\alpha_1)$ abnimmt.

Nach dem ersten Heizprozeß ist das Verhalten in der Weise geändert, daß der $\text{CO}(\alpha_2)$ -Platz weniger besetzt wird. Die Breite des $\text{CO}(\alpha_1)$ -Peaks hat deutlich zugenommen. Der dritte Aufheizprozeß weist ähnliche Eigenschaften auf. Man sieht jedoch, daß sich die Resonanzfrequenz des niederfrequenten CO-Peaks verändert hat (siehe Abb. 5.24).

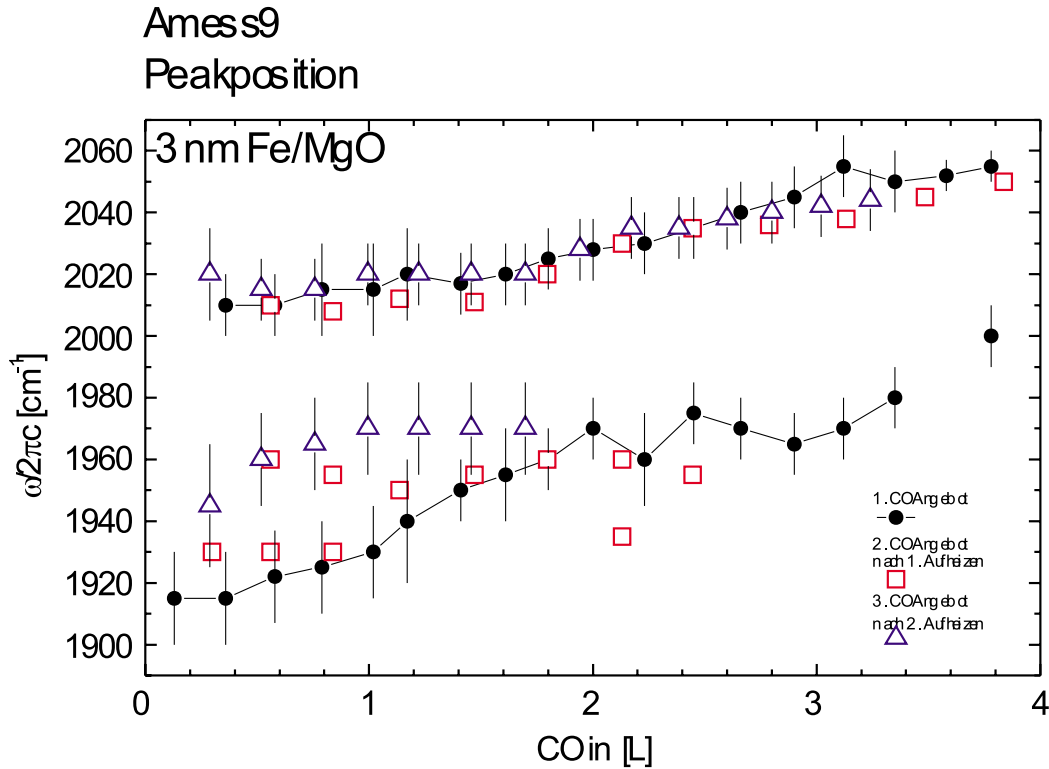


Abb. 5.24: Dargestellt sind die Peakpositionen der CO-Relativtransmissionsspektren aus Abb. 5.23 bei verschiedenen CO-Angebotsdosen.

Das zweite Experiment (siehe Abb. 5.25), welches sich mit dem Verhalten der Eisenoberfläche nach Desorption bzw. Dissoziation des adsorbierten Kohlenmonoxid beschäftigt, wurde an einer Probe durchgeführt, bei der man deutlich zwei CO-Adsorptionsplätze bei Sättigung sehen konnte. Zur Präparation der Eisenoberfläche sei auch hier auf Tabelle 4.1 verwiesen. Im vorliegenden Experiment wurde die Probe beim ersten Heizprozeß für die Dauer von ca. einer Minute bei einer Temperatur von $T = 470\text{K}$ gehalten. Der darauf folgende Heizprozeß wurde so ausgelegt, daß die Probe erst nach einer Zeit von ca. 20min von $T = 470\text{K}$ zurück auf ca. $T = 95\text{K}$ gekühlt wurde.

Dieses Experiment zeigte die Veränderung des Absorptionsverhalten viel eindrucksvoller.

Der niederfrequente CO-Absorptionspeak, welcher vor dem Heizen noch bei Sättigung zu sehen war, verschwand durch die Heizprozesse in Sättigung völlig. Auch die Peakbreite nahm wie im ersten Experiment stark zu.

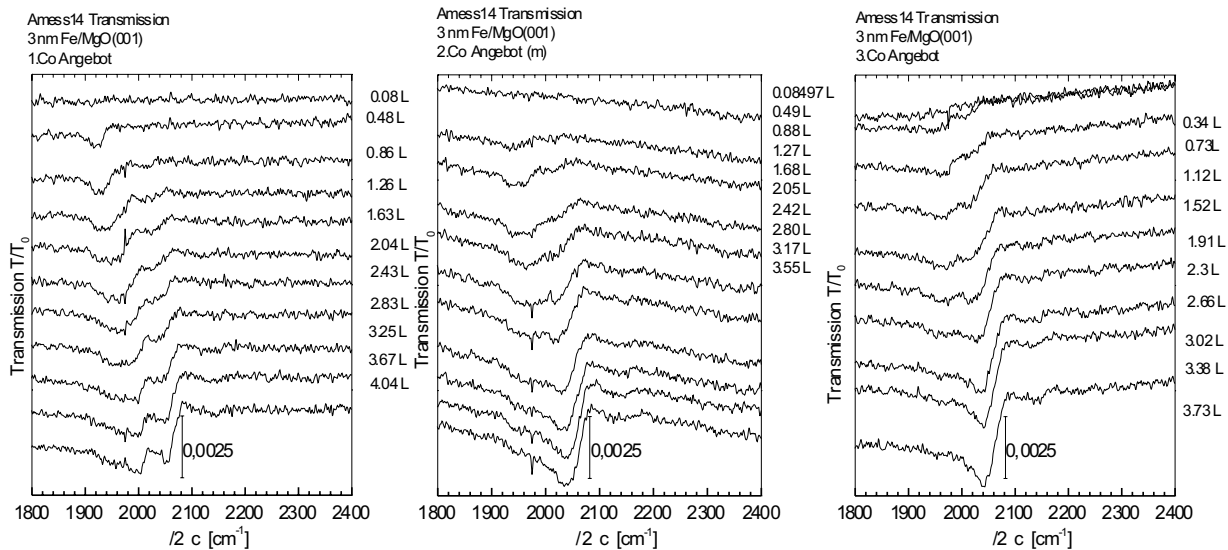


Abb. 5.25: Dargestellt sind die CO-Relativtransmissionsspektren bei verschiedenen CO-Angebotsdosen von einem 3nm Fe-Film auf MgO ("Amess14"). Die Grundlinien der Spektren sind zur Darstellung verschoben.

- 1.CO-Angebot: Aufgenommen vor dem ersten Heizen
- 2.CO-Angebot: Aufgenommen nach dem ersten Heizen auf $T = 470$ K
- 3.CO-Angebot: Aufgenommen nach dem zweiten Heizen auf $T = 470$ K

Das letzte Experiment, welches ich in diesem Zusammenhang durchgeführt habe, beschäftigte sich mit der Frage, ob sich die beschriebene Veränderung auch bei dickeren Filmen zeigt. Es wurde deshalb auf die Probe nochmals 3nm Eisen bei $T = 673$ K aufgedampft. Auffallend ist hier (Abb. 5.26), daß es sich bei dem niederfrequenten Absorptionspeak wahrscheinlich um zwei Plätze handelt. Dies würde die Tatsache erklären, daß der Peak bei niederen Bedeckungen breit und bei hohen Bedeckungen schmal ist. Es ist jedoch schwer, genauere Unterscheidungen vorzunehmen, da Informationen über die bedeckungsabhängigen Peakpositionen für Fe in der Literatur nur unzureichend vorhanden sind.

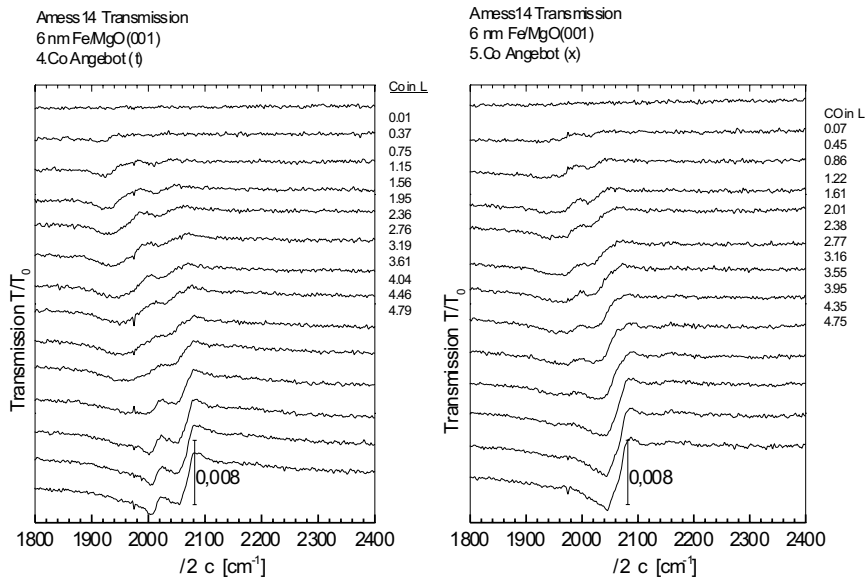


Abb. 5.26: Dargestellt sind die CO-Relativtransmissionsspektren bei verschiedenen CO-Angebotsdosen von einem 6nm Fe-Film auf MgO ("Amess14"). Die Grundlinien der Spektren sind zur Darstellung verschoben.

- 1.CO-Angebot: Aufgenommen vor dem ersten Heizen
- 2.CO-Angebot: Aufgenommen nach dem ersten Heizen auf $T = 470$ K

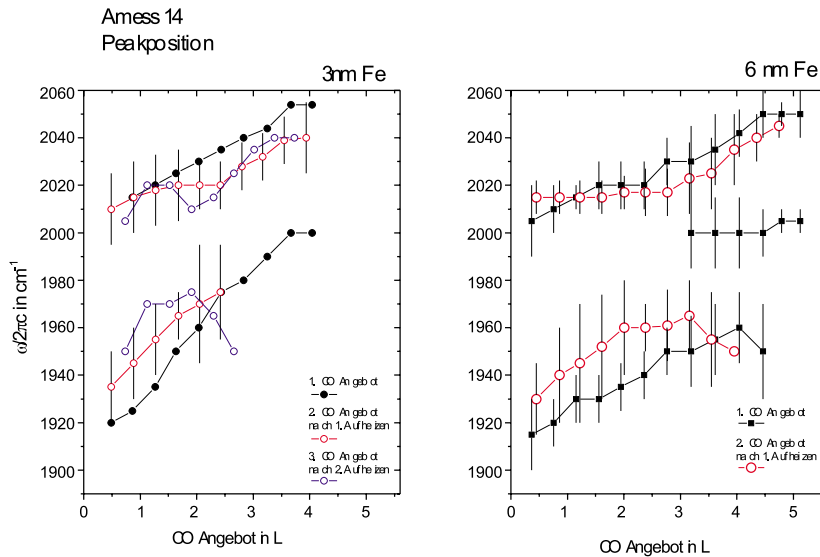


Abb. 5.27: Dargestellt sind die Peakpositionen der CO-Relativtransmissionsspektren aus Abb. 5.26 und Abb. 5.25 bei verschiedenen CO-Angebotsdosen.

Sauerstoff und Kohlenstoff, welche auf der Fe-Oberfläche aufgrund der Dissoziation zurückgeblieben sind, beeinflussen stark das Adsorptionsverhalten der Fe-Oberfläche. Man würde vermuten, daß nur der dreifach koordinierte CO-Adsorptionsplatz blockiert ist, denn der Sauerstoff besetzt diesen Platz (siehe [Mar89] [Rib81]). Dies ist wahrscheinlich auch bei Kohlenstoff der Fall. Es ist jedoch auch ein Einfluß auf den zweifach koordinierten CO-Adsorptionsplatz zu erkennen ($\omega/2\pi c \approx 1900-2000 \text{ cm}^{-1}$). Zum einen ändert sich die Peakposition der CO-Moleküle, welche sich auf diesem Platz befinden, zum anderen findet der Platzwechsel auf dem einfach koordinierten CO-Adsorptionsplatz schon bei niedrigeren Bedeckungen statt. Diese Prozesse lassen darauf schließen, daß die Bindungsstärke des CO auf diesem Adsorptionsplatz reduziert ist.

In Abb. 5.25 und Abb. 5.26 sollte der niederfrequente Peak, sofern es sich dabei um einen zweifach koordinierten CO-Adsorptionsplatz auf der Fe(001)-Oberfläche handelt, bei hohen Bedeckungen verschwinden. Denkbar wäre auch ein Adsorptionsplatz auf der Fe(011)-Oberfläche. Hier wäre jedoch keine Dissoziation zu erwarten ([Meh88]). Eine Erklärung für das Vorhandensein eines solchen Peaks bei hoher Bedeckung läge darin, daß der zweifach koordinierte CO-Adsorptionsplatz auf der Fe(001)-Oberfläche (bzw. auf einem ähnlichen Platz) auch bei hoher Bedeckung existiert, weil die Fe-Oberfläche aus kleinen Facetten besteht und Randeffekte im Bestreben des Platzwechsels eine Rolle spielen. Die Größe der Facetten ist sicher von Bedeutung, da sich auf kleinen Facetten nicht so viele CO-Moleküle befinden, die untereinander Wechselwirkungen ausüben. Das Vorhandensein des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs auf diesen Facetten bewirkt, daß der niederfrequente Peak bei hoher Bedeckung verschwindet. Wir können schlußfolgern, daß der Peak von einem Adsorptionsplatz auf der Fe(001)-Facette herrührt. Anderenfalls wäre die Wechselwirkung mit den Rückständen der Dissoziation nicht zu erklären.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden IR-spektroskopische Untersuchungen von Adsorbaten (CO) und ultradünnen Fe-Filmen im UHV durchgeführt. Die Untersuchung der Adsorbate erfolgte erstmals sowohl in Transmission als auch in Reflektion an einer Probe.

Die hier durchgeführte Arbeit läßt sich in drei Teilbereiche aufteilen. Zu Beginn der Arbeit mußte die experimentelle Voraussetzung geschaffen werden, welche einen reproduzierbaren Wechsel zwischen Transmissions- und Reflektionsgeometrie ermöglichte. Dies erforderte eine Umkonstruktion der Optikeinheit im UHV. Der zweite Teil, mit dem ich mich während meiner Arbeit befasste, war die reproduzierbare Herstellung ultradünner Fe-Filme auf MgO(001), wobei ich mir als präparatives Ziel die Herstellung eines glatten, ultradünnen Fe-Films auf MgO(001) gesetzt hatte. Der entscheidende Teil meiner Arbeit lag jedoch in der Untersuchung von IR-Absorptionsspektren der CO-Streckschwingung. Neu sollte hierbei die Durchführung von Transmissions- und Reflektions-Experimenten an ein und der selben, möglichst gut definierten Probe sein.

Durch die Konstruktion einer spielfreien Mechanik der Optikeinheit im UHV ist es mir gelungen, mit hoher Reproduzierbarkeit unter UHV-Bedingungen den Wechsel zwischen Reflexions- und Transmissionsgeometrie innerhalb von etwa einer Minute zu wechseln. Ein schneller Wechsel ist wichtig, da nach der Präparation der Fe-Oberfläche ca. 2 Stunden verbleiben, bis diese zu sehr durch das Restgas verunreinigt ist.

Für das Verständnis der IR-Absorptionslinien des Kohlenstoffs auf Metalloberflächen ist es wichtig, gezieht Metalloberflächen präparieren zu können. Die Fe-Filme, welche ich präparierte, wurden unter UHV-Bedingungen durch Verdampfen von höchstreinem Eisen mittels Elektronenstoßheizung auf das Substrat hergestellt. In meinen Experimenten erfolgte das Aufdampfen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Als Substrat wurde MgO(001) verwendet. Eine Variation der Substrateigenschaften, zum Studium des Einflusses auf die Filmmorphologie, wurde durch das Spalten des MgO(001) an Luft bzw. im UHV erreicht. Der experimentelle Aufbau ermöglichte es, mittels IR-spektroskopischen Messungen das Fe-Filmwachstum während des Aufdampfens in situ zu studieren und Aussagen über die Morphologie des Fe-Filmes zu machen. Die gezielte Präparation unterschiedlicher Filmmorphologien ("glatt", "rauh") ist durch eine spezielle Wahl von Temperatur und Spaltbedingungen des Substrates möglich geworden. Die Bestätigung der Aussagen über die Filmmorphologie, welche anhand der IR-spektroskopischen Messungen gemacht wurden, erfolgte mittels AFM- und LEED-Untersuchungen. Die Präparation von 3nm dicken, glatten Fe-Filmen auf MgO(001) wurden im Rahmen meiner Arbeit ermöglicht.

Die spektroskopische Zielsetzung der durchgeführten Arbeit war es, das Verhalten der Infrarotabsorption von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf glatten und rauhen Fe-Filmen auf MgO(001) in Reflektion und Transmission zu untersuchen. An einem 16nm dicken, glatten Fe-Filme wurde das klassisch erwartete Absorptions-Spektrum in Reflektion gemessen. Im Fall von Fe-Filmen, welche dünner als 10 nm waren, traten Abweichungen von einfachen Lorentzoszillator auf.

Bemerkenswert ist, daß für dünne glatte Fe-Filme (z.B. 3 nm) eine merkliche Verstärkung der CO-Absorptionslinie nachgewiesen werden konnte. Die ermittelte Verstärkung vom Faktor ≈ 4 ist eine Mindestverstärkung. Auch im Fall der Reflektionsmessung an wenige nm-dicke Fe-Filmen mit CO, ließ sich eine Verstärkung des Signals für dynamische Dipolmomente parallel zur Oberfläche feststellen. Weiterhin ist es gelungen, zwei unterschiedlich dicke Fe-Filme mit vermutlich gleicher Morphologie herzustellen und jeweils die Reflektion und die Transmission der CO-Absorptionslinie zu messen. Somit wurde eine Abhängigkeit der Verstärkung von der Fe-Filmdicke festgestellt. Genauere theoretische Auswertungen sind für diese Messungen geplant. Im weiteren wurde die bedeckungsabhängige Verschiebung der Absorptionslinien der CO-Streckschwingung bis zur CO-Sättigungsdosis untersucht.

Offen bleibt jedoch die Frage der tatsächlichen Verstärkung und ihrer Ursache. Die Lösung dieses Problems beinhaltet die Erforschung der genauen Adsorptionsgeometrie. Die bisher vorliegenden Literaturdaten sind nicht ausreichend. Mit Hilfe der gemessenen Reflektions- und Transmissionsspektren kann diese Fragestellung genauer untersucht werden. Dafür muß die numerische Spektrenauswertung auf anisotrope Systeme erweitert werden. Auch der Vergleich mit der Absorption der anderen Schwingungsmoden (Adsorbat-Metall-Schwingung, frustrierte Translation bzw. Rotation) soll noch durch Messungen an einer FIRS (fare infrared sorce) realisiert werden.

7. Literaturverzeichnis

- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin *Solid State Physics*, 2. Auflage (Saunders College Publishing, 1976)
- [Bar86] C. E. Bartosch, L. J. Whitmann, W. Ho, *J. Chem. Phys.* **85**, 1052 (1986)
- [Ben85] C. Benndorf, B. Krüger, F. Thieme, *Surf. Sci.* **163**, L675 (1985)
- [Ben86] C. Benndorf, B. Nieber, B. Krüger, *Surf. Sci.* **177**, L907 (1986)
- [Ber89a] S. Berthier, K. Driss-Khodja, *Physica A* **157**, 356 (1989)
- [Ber92] Bergmann, Schaefer *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6*, (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992)
- [Ber97] S. Berthier, J. Peiro, *J. Phys. III France* **7**, 537 (1997)
- [Bin86] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- [Bly64] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964)
- [Bro76] G. Brodén, T. N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow and Z. Hurych, *Surface Sci* **59**, 593 (1976)
- [Bru35] D. A. G. Bruggemann, *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636 (1935)
- [Cha85] Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 845 (1985)
- [Cha88] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **8**, 211 (1998)
- [Cha93] Y. J. Chabal, A. L. Harris, K. Raghavachari, J. C. Tully, *Intern. J. Mod. Phys. B* **7** (4), 1031 (1993)
- [Crl87] Ž. Crljen, D.C. Langreth, *Phys. Rev. B* **35**, 4224 (1987)
- [Dru00] *Annalen der Physik* **1**, 566 und **3**, 369 (1900)
- [Dur90] C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry, J.M. Rickard, *Surf. Sci.* **230**, 123 (1990)
- [Erl81] W. Erley, *J. Vac. Sci. Technol.* **29**(2), 472 (1981)
- [Fah99b] G. Fahsold, A. Bartel, O. Krauth, N. Magg, A. Pucci, in preparation
- [Fah99c] G. Fahsold, A. Pucci, K. H. Rieder, submitted to *Phys. Rev. B*
- [Fan61] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961)
- [FaPr00] G. Fahsold, A. Priebe, N. Magg, A. Pucci, *Thin Solid Films* in press
- [Fis26] F. Fischer and H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* **7**, 97 (1926)

- [Flu80] S. Flügge, *Encyclopedia of physics*, Band XXV/2d Light and Matter (Springer, 1980)
- [Fra93] M. Franz, Y.R. Wang, *Surf. Sci.* **293**, 114 (1993)
- [Fu38] K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34**, 100 (1938)
- [Gre99] V. Greim, *IR-Spektroskopie an ultradünnen Eisenfilmen auf Si(111)7×7* Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1999)
- [Gro] J. Gronholz, W. Herres, *Understanding FT-IR Data Processing*, Reprint Vols. 1(84), 3(85), Dr. Alfred Huethig Publishers (erhältlich bei der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe)
- [Gün95] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, 2. Auflage (VCH, Weinheim, 1995)
- [Har80] A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 201 (1980)
- [Heise] H. M. Heise, F. Winther, H. Lutz, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 531 (1981)
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Auflage (Teubner, Stuttgart 1994)
- [Hir90] C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, F. M. Hoffmann, Y.J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 480 (1990)
- [Hof83] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **3**, 107 (1983)
- [Hor91] E. Hornbogen. *Werkstoffe*, (Springer, Berlin 1991)
- [Iba79] H. Ibach, *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, (Springer, Berlin 1979)
- [Ibach] H. Ibach, D.L. Mills *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, (Academic Press, New York, 1982)
- [Jac83] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 2. Auflage (de Gruyter, Berlin, New York 1983)
- [Kra99b] O. Krauth, G. Fahsold, A. Pucci, *J. Molec. Struc.* **482**, 237(1999)
- [Kra99] O. Krauth, G. Fahsold, A. Pucci, *J. Chem. Phys.* **110**, 3113 (1999)
- [Lan85] D.C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 126 (1985)
- [Lan87] D.C. Langreth, *Phys. Scr.* **35**, 185 (1987)
- [Lan89] D.C. Langreth, *Phys. Rev. B* **39**, 10020 (1989)
- [Leh88] A. Lehmann, *phys. stat. sol. (b)* **148**, 401 (1988)
- [Lic99] J. Lichtenberger, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1999)
- [Lu89] J.-P. Lu, M.R. Albert, S.L. Bernasek, *Surf. Sci.* **217**, 55 (1989)

- [Lu90] J.-P. Lu, M.R. Albert, C.C. Chang, S.L. Bernasek, *Surf. Sci.* **227**, 317 (1990)
- [Lüth] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3. Auflage (Springer, 1995)
- [Mag99] N. Magg, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1999)
- [Mar89] J. -P. LU. Mark, r. Albert, S. L. Bernasek, d. J. Dwyer, *Surf. Sci.* **215**, 348 (1989)
- [Mar94] T. Maruyama, Y. Sakisaka, H. Kato, Y. Aiura, H. Yanashima, *Surf. Sci.* **304**, 281 (1994)
- [Mee90] T. E. Meehan, J. D. Head, *Surf. Sci. Lett.* **243**, L55 (1990)
- [Meh88] S. P. Mehandru, A. B. Anderson, *Surf. Sci.* **201**, 345 (1988)
- [Mer92] P. B. Merrill, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **271**, 81 (1992)
- [Mills] I. A. Mills, *Understanding Spectra of Highly Excited Vibrational States, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* **1575**, 96 (1992)
- [Moo85] D. W. Moon, D. J. Dwyer, S. L. Bernasek, *Surf. Sci.* **163**, 215 (1985)
- [Moo86] W. J. Moore, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage (de Gruyter, 1986)
- [Moo87] D. W. Moon, S. L. Bernasek, J. P. Lu, J. L. Gland, D. J. Dwyer, *Surf. Sci.* **184**, 90 (1987)
- [Müg94] T. Mühge, A. Stierle, N. Metoki, H. Zabel, U. Pietsch, *Appl. Phys. S* **59**, 659 (1994)
- [New69] D. Newns, *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969)
- [Nis90] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima, *Appl. Spectrosc.* **44**, 691 (1990)
- [Nis91] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima, *Appl. Spectrosc.* **45**, 747 (1991)
- [Nis93a] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataka, M. Osawa, *Anal. Chem.* **65**, 556 (1993)
- [Krauth] O. Krauth, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1999)
- [Ord85] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, Jr. L. L. Long and M. R. Querry, *Applied Optics* **24**, 4493 (1985)
- [Osa91] M. Osawa, M. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **95**, 9914 (1991)
- [Osa97] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2861 (1997)
- [Par95] Y. Park, E. Fullerton, S. D. Bader, *Appl. Phys. Lett* **66**, 2140 (1995)
- [Per81] B. N. J. Persson, R. Ryberg, *Phys. Rev. B* **24**(12), 6954 (1981)

- [Per91] B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B* **44**, 3277 (1991)
- [Per94] B. N. J. Persson, A. I. Volokitin, *Surf. Sci.* **310**, 314 (1994)
- [Pucci] A. Pucci, Private Korrespondenz, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (18.08.1999)
- [Rib81] M. W. Ribarsky, *Solid State Commun.* **38**, 953 (1981)
- [Roh90] R. J. Behm, N. Garacia, H. Rohrer, *Applied Sciences* **184**, 447 (1990)
- [Sat97] S. Sato, T. Suzuki, *Appl. Spectrosc.* **51**, 1170 (1997)
- [Sco98] SCOUT-98 (software package for optical spectroscopy), supplied by M.Theiss Hard- and Software (Aachen, Germany)
- [Sei84] U. Seip, M.-C. Tsai, K. Christmann, J. Küppers, G. Ertl, *Surf. Sci.* **139**, 29 (1984)
- [Ser96] Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, 1. Auflage (VCH, Weinheim 1996)
- [Ste96] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum*, 1. Auflage (Akademie, Berlin 1996)
- [Sun85] S. -S. Sung, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc* **107**, 578 (1985)
- [Tob92] R. G. Tobin, *Phys. Rev. B* **45**, 12110 (1992)
- [Vol89] A. I. Volokitin, *Surf. Sci.* **224**, 359 (1989)
- [Weis] Ch. Weißmantel, C. Hamann *Grundlagen der Festkörperphysik*, 4. Auflage (Johann Ambrosius Barth Verlag, 1995)
- [Wick89] H. K. Wickramasinghe, *Scientific American* (Oct.1989)
- [Zan92] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (University Press, Cambridge, 1992)
- [Zha89] Z. Y. Zhang, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **39**, 10028 (1989)

Anhang A: Dünnschichtoptik

Betrachtung im Fall dünner Schichten

Versucht man, das Reflektions- bzw. Transmissionsvermögen von dünnen Filmen zu berechnen, so ist Folgendes zu beachten: Im Fall, daß die Kohärenzlänge des Lichts größer als die zu untersuchenden Schichten ist, muß ein kohärenter Ansatz gewählt werden.

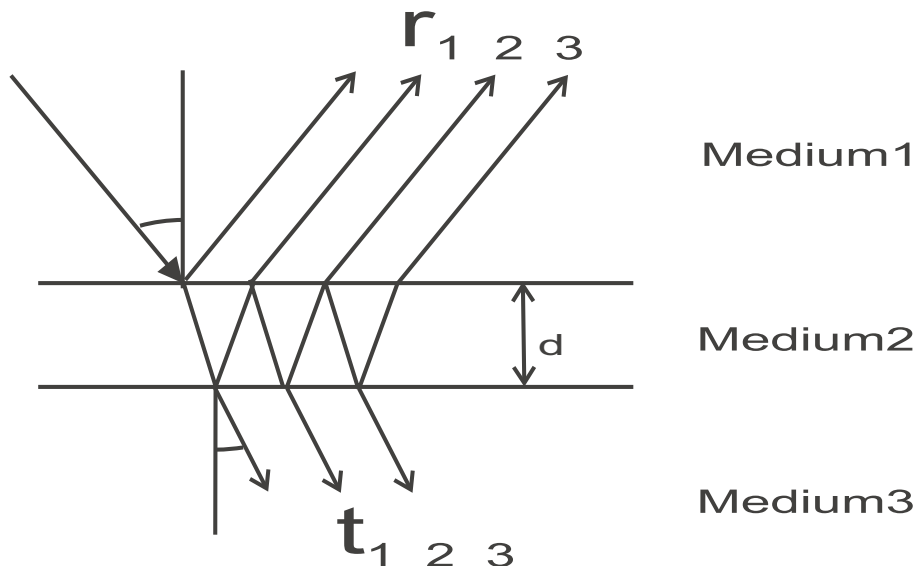


Abb. A.1: Es ist der Fall einer dünnen Schicht auf einem halbumendlichen Substrat dargestellt

Das in Abb. A.1 dargestellte einfache Dünnschichtsystem soll nun hergeleitet werden. Es wird angenommen, daß das Licht aus Medium 1 auf die Grenzfläche auftrifft. Medium 2 stellt die dünne Schicht dar, Medium 3 das halbumendliche Substrat (es soll keine weitere Grenzfläche betrachtet werden). Da wir ein System betrachten, in dem kohärente Überlagerungen der Felder eine Rolle spielen, müssen die Reflektions- bzw. Transmissionskoeffizienten der elektrischen Feldstärken verwendet werden. Diese beschreibt man durch die Fresnel-Koeffizienten. Der Lichtstrahl kann sich beim Auftreffen auf die einzelnen Grenzflächen unterschiedlich verhalten, was jeweils berücksichtigt werden soll. Beim Auftreffen des Strahles auf die Grenzfläche zwischen Medium 1 und Medium 2 kann dieser direkt reflektiert werden, ein Prozess, der durch den Fresnel-Koeffizienten r_{12} beschrieben wird. In dieser Bezeichnung muß je nach Polarisation entweder r_s oder r_p für den Übergang von Medium 1 nach Medium 2 eingesetzt werden. Im Folgenden wird der Lichtstrahl durch die erste Grenzfläche transmittiert und an der zweiten reflektiert. Hier besteht allerdings schon eine Phasendifferenz im Vergleich zum ersten Fall. Der transmittierte Anteil muß nun in der Betrachtung der Reflexion nicht mehr berücksichtigt werden. Beim

reflektierten Anteil kommt es wiederum zu einer Phasenverschiebung, bis er -diesmal aus der entgegengesetzten Richtung- erneut auf die erste Grenzfläche trifft. Zwei Möglichkeiten müssen nun betrachtet werden: Entweder transmittiert der Strahl und trägt somit zum Gesamttransmissionsvermögen bei oder er wird reflektiert. In letzterem Fall müssen weitere Betrachtungen an der zweiten Grenzfläche vorgenommen werden. Mit Hilfe der Fresnel-Koeffizienten läßt sich dies leicht ausdrücken:

$$\begin{aligned}
 r_{123} &= r_{12} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + \dots \\
 &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\beta}(1 + r_{12}r_{23}e^{2i\beta}) \\
 &= r_{12} + \frac{t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\beta}}{1 - r_{12}r_{23}e^{2i\beta}}
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Analoge Betrachtungen lassen sich für die Transmission durchführen.

$$\begin{aligned}
 t_{123} &= t_{12}e^{i\beta}t_{23} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}t_{23} + \dots \\
 &= \frac{t_{12}t_{21}e^{i\beta}}{1 - r_{12}r_{23}e^{2i\beta}}
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Bisher wurde der Phasenfaktor β nicht näher betrachtet. Das elektrische Feld des Lichtes habe die Form:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$$

Der doppelte Phasenfaktor beschreibt die optische Wegdifferenz des einmal durch die Probe hin und zurück gelaufenen Strahls zu dem direkt reflektierten Strahl. Anhand einfacher geometrischer Überlegungen erhält man:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi} \tag{A.3}$$

Hierbei bezeichnet λ die Wellenlänge des Lichtes für den Fall, daß es sich in einem Medium mit dem Brechungsindex 1 ausbreitet.

Im Experiment werden Intensitäten gemessen. Für die Reflektion ergeben sich diese einfach als Betragsquadrat. Bei der Transmission muß beachtet werden, daß sich Medium 1 und Medium 3 unterscheiden können, so daß sich für das Transmissionsvermögen folgender Ausdruck ergibt:

$$\begin{aligned}
 R &= |r_{123}|^2 \\
 T &= \frac{n_3 \cos \varphi_3}{n_1 \cos \varphi} |t_{123}|^2
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

In dieser Betrachtung ist das Absorptionsvermögen automatisch enthalten, wenn der Brechungsindex als komplex angenommen wird.

Anhang B: Dynamische Bildaufnahme

Die dynamische Methode arbeitet mit einer erzwungenen Schwingung des Kraftsensors. Diese Methode soll im Folgenden erläutert werden. Der Abstand Probe-Spitze sei s , die Spitze habe die vertikale Position z . Es sei F_a die äußere Kraft, die die erzwungene Schwingung anregt und $F_{int}(s)$ die Kraft zwischen Probe und Spitze. Wenn sich der Abstand s beim Rastern um Δz ändert, so hat dies eine Änderung ΔF_{int} der Kraft F_{int} zur Folge, die sich folgendermaßen beschreiben läßt:

$$\Delta F_{int} = F_{int}(s + \Delta z) - F_{int}(s) \approx \frac{\delta F_{int}(s)}{\delta z} \Delta z = F'_{int} \Delta z \quad (B.1)$$

Die rücktreibende Federkraft ändert sich um $-\chi \Delta z$, da sich ein neues Gleichgewicht einstellt. Die Bewegungsgleichung lautet:

$$m_{eff} \frac{d^2}{dt^2}(\Delta z) = -\chi \Delta z + F'_{int} \Delta z + \Delta F_a(t) \quad (7.2a)$$

$$0 = \frac{d^2}{dt^2}(\Delta z) + \Delta z \underbrace{\frac{\chi - F'_{int}}{m_{eff}}}_{= \omega^2} - \frac{\Delta F_a}{m_{eff}} \quad (7.2b)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\chi - F'_{int}}{m_{eff}}} \quad (7.2c)$$

Man bezeichnet $\chi - F'_{int}$ als effektive Federkonstante, bei m_{eff} handelt es sich um die effektive Federmasse. Beim Rastern von einem Punkt 1 zu einem Punkt 2 ändert sich die Resonanzfrequenz um:

$$\Delta \omega = \omega - \omega' = \frac{1}{\sqrt{m_{eff}}} \left\{ \sqrt{\chi - F'_{int,1}} - \sqrt{\chi - F'_{int,2}} \right\} \quad (B.3)$$

Mit Taylor-Entwicklung folgt:

$$\Delta \omega \approx \frac{1}{\sqrt{m_{eff}}} \sqrt{\chi} \left\{ \left(1 - \frac{F'_{int,1}}{2\chi} \right) - \left(1 - \frac{F'_{int,2}}{2\chi} \right) \right\} \quad (B.4)$$

Für $\chi \gg F'_{int}$

$$\Delta \omega \approx \omega \frac{F'_{int,2} - F'_{int,1}}{2\chi} \quad (B.5)$$

F'_{int} ist dimensionsmäßig eine Federkonstante, und die Änderung $F'_{int,2} - F'_{int,1}$ hat eine Änderung $\Delta \omega$ der Resonanzfrequenz zur Folge. Im Fall einer anziehenden Kraft verringert

sich die Eigenfrequenz der Feder, weil die Federkonstante effektiv weicher wird. Die Änderung läßt sich detektieren als Änderung der Amplitude oder Phase der Federschwingung. Die Amplitudenänderung ΔA ist proportional zu $\Delta\omega$, A_0 , $1/\delta\omega_{HB}$ (*Halbwertsbreite*).

$$\Delta A = const \cdot A_0 \Delta\omega \frac{1}{\delta\omega_{HB}}$$

Mit phasenempfindlicher Gleichrichtung (Lock-in-Technik) läßt sich die Änderung ΔA der Modulationsamplitude detektieren. Die Referenzfrequenz des Lock-in-Verstärkers wird dem Sensor als Frequenz der erzwungenen Schwingung aufgeprägt und das vom Sensor abgegriffene Signal (z.B. über die Reflexion eines Laserstrahls) in den Lock-in-Signaleingang gegeben. Der Lock-in verarbeitet nur ein Eingangssignal, das mit seiner Referenzfrequenz moduliert ist, so daß sich auf diese Weise Verschiebungen der Sensorfrequenz erkennen lassen.

Anhang C: Morphologie und CO-Absorption

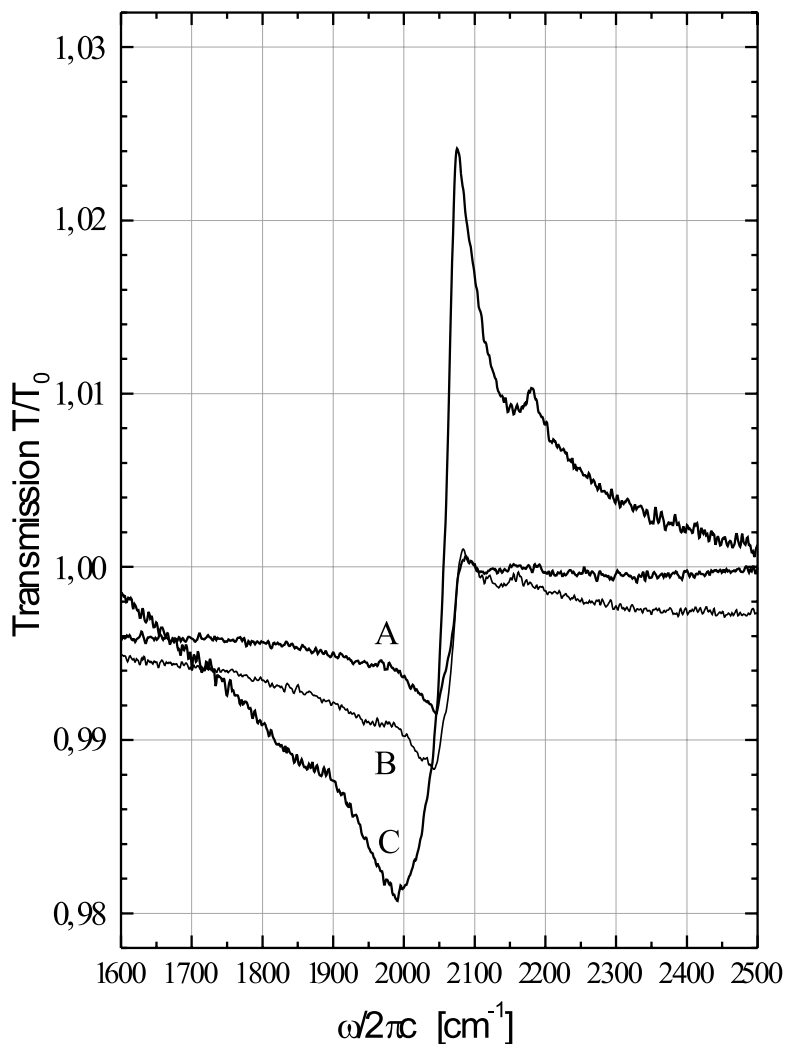


Abb. C.1: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), bei einer CO-Dosis von $> 10\text{L}$ (Sättigung). Die Grundlinien wurden in diesen Spektren korregiert. Es wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen Präparation siehe Text.

Um zu Veranschaulichen, wie sehr die Linienform von der Präparation des Fe-Filmes abhängt, sind in Abb. C.1 CO-Absorptionslinien dargestellt, welche von unterschiedlichen Fe-Filmen stammen. Spektrum A wurde bereits in der Abb. 5.26(rechts) vorgestellt. Es handelt sich hier um einen 6nm dicken Fe-Film auf MgO (siehe Tab.4.1). Der Film

wurde auf eine Temperatur von $T = 530K$ geheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden nochmals 0.3nm Eisen aufgedampft. Anschließend wurde die Probe gekühlt und erneut CO angeboten. Das gemessene Sättigungsspektrum ist in Abb. C.1 mit B gekennzeichnet. Weitere 2nm Eisen wurden anschließend bei einer Temperatur von $T \approx 95K$ aufgedampft. Ein Aufdampfen bei solch einer tiefen Temperatur hat zur Folge, daß die Diffusion der Eisenatome sehr gering ist und somit eine hohe Oberflächenrauigkeit in atomarer Skala zu erwarten ist. Eine Korrektur des CO-Absorptionsspektrums war notwendig, da berücksichtigt werden mußte, daß vor dem Eisenaufdampfen vom vorherigem Experiment noch CO vorhanden war. Das CO-Absorptionsspektrum, welches ich auf diesem ca. 8.3nm dickem Fe-Film gemessen habe, ist in Abb. C.1 mit A gekennzeichnet. Zu erkennen ist, daß das Signal wesentlich größer ist als in den zuvor gemessenen Spektren. Weiterhin scheint auch die Assymetrie größer zu sein.

— Danksagungen —

Frau Prof. Dr. A. Pucci danke ich für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und für die Betreuung meiner Diplomarbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Bille danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Für die Nutzung des AFM am Institut für Physikalisch-Chemische danke ich Prof. M. Grunze; und für die Hilfe bei der Aufnahme der AFM-Bilder danke ich Babara Jaeger.

Besonderer Dank gebührt meinem unmittelbaren Betreuer, Dr. Gerhard Fahsold, in dem ich jederzeit einen hilfsbereiten Ansprech- und Diskussionspartner fand.

Desweiteren danke ich der gesamten Arbeitsgruppe. Insbesondere bin ich Dr. Oliver Krauth, Jochen Solbrig, Norbert Magg für ihre Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet.

Meinen Eltern danke ich für ihr Vertrauen und für die vielfältige Unterstützung, welche sie mir in jeder Hinsicht über die Jahre des Studiums zukommen ließen.

Schließlich möchte ich meiner Freundin Katharina Schneider danken.

Erklärung:

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 21.12.1999

.....

(Unterschrift)