



Matthias Lust

Der Einfluss von CO auf das Wachstum von ultradünnen Metallfilmen untersucht mittels IR-Spektroskopie

Diplomarbeit

Document No. HD-KIP-01-21

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Matthias Lust
aus Kirchheim unter Teck

2001

Der Einfluss von CO auf das Wachstum von ultradünnen Metallfilmen
untersucht mittels IR-Spektroskopie.

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

Der Einfluss von CO auf das Wachstum von ultradünnen Metallfilmen untersucht mittels IR-Spektroskopie:

Die Anwesenheit von CO während des Wachstums ultradünner Fe- und Cu-Filme auf MgO(001) führt zu einer Änderung im Vergleich zum Wachstum ohne CO. IR-Transmissionsspektren zeigen eine Abnahme der Transmission sowie eine Änderung der Form der Spektren bei gleicher Dicke. Für Eisen wird dies auch in Abhängigkeit vom Druck im Bereich von 2×10^{-6} Pa bis 8×10^{-6} Pa gezeigt. Ein noch größerer Effekt des CO wird bei Eisen bei einer höheren Temperatur von 430K gemessen. Simulationen der Spektren mit einem modifizierten Drudemodell zeigen eine geringere Relaxationsrate (für Eisen und Kupfer) verglichen mit Filmen, die ohne CO gewachsen sind.

Der Befund für Eisen und Kupfer kann durch eine geänderte Morphologie wegen Anwesenheit des CO erklärt werden. Die Qualität der gewachsenen Filme nimmt zu, sie sind glatter und die Perkolation ist bei einer geringeren Dicke.

Ich schlage einen Einfluss von CO auf die Oberflächenenergie als Erklärung vor, auch ein Einfluss auf kinetische Prozesse ist möglich.

Influence of CO on the growth of ultrathin metal films investigated with IR spectroscopy:

The presence of CO during the growth of Fe and Cu ultrathin films on MgO(001) leads to a change in comparison to growth without CO. IR-transmission spectra show a decrease in transmittance and also a change in the shape of the spectra at the same thickness. For iron this is shown also in dependence of the pressure in the range of 2×10^{-6} Pa to 8×10^{-6} Pa.

An even stronger effect of CO is measured for iron at an elevated temperature of 430K. Simulation of the spectra with an extended Drude model show a lower surface relaxation (for iron and copper) compared with films grown without CO. The finding for iron and copper can be explained with a different morphology due to the presence of CO.

The quality of the grown films increases, they are smoother, and the percolation is at a lower thickness.

I suggest an influence of CO to the surface free energy as an explanation of the changes of the growth, also an influence to kinetic processes is possible.

*„Grundsatzfragen sind zwar im
allgemeinen Fragen auf so hohem
theoretischem Niveau, daß eine praktische
Verwertbarkeit der Antworten mit großer
Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden
kann. Aber man kommt um sie nicht ganz
herum, weil ihre Nichtbeantwortung die
Gefahr, daß spezielle Fragen falsch
beantwortet werden, vergrößert.“*

Aus „Manfred Rommels gesammelte Sprüche“, Engelhorn Verlag
Stuttgart, 1988.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen.....	2
1. Einleitung.....	5
2. Versuchsaufbau.....	7
2.1 UHV-Apparatur	7
2.2 IR-Spektroskopie	9
2.3 Gas und Gasleitungssystem	12
2.4 Quarzwaage, Massenbelegung.....	13
2.5 Heizung/ Kühlung.....	13
2.6 LEED	14
3. Theoretische Grundlagen	15
3.1 Wachstum dünner Filme	15
3.2 Surfactants beim Filmwachstum.....	17
3.3 Metallfilm-Optik	19
3.4 Drude-Modell – Absorption durch freie Ladungsträger	20
3.5 Adsorbatmoleküle – Absorption durch Adsorbatschwingungen	22
4. Experiment.....	25
4.1 Substrat.....	25
4.2 Metalle	26
4.3 Probenhalter	27
4.4 Vorbereitung und Durchführung.....	27
4.5 IR-Messung während des Wachstums	29
4.6 IR-Spektren von adsorbiertem CO bei 100K.....	35
4.7 Modellierung von Spektren und Fit-Algorithmus.....	38
4.7.1 Korrektur von Temperaturdrift und Nichtlinearität des Detektors ..	39
4.7.2 SCOUT.....	40
4.7.3 Scoutole.....	40
4.7.4 Fit-Parameter.....	41
5. Experimentelle Ergebnisse.....	43
5.1 Experimentübersicht	43
5.2 IR-Spektren im Vergleich	45
5.3 Fit der IR-Spektren.....	55
5.4 CO-Strukturen während des Wachstums	63
5.5 Adsorbatexperimente bei 100K	69
6. Diskussion.....	75
7. Zusammenfassung.....	81
8. Literaturverzeichnis	83
9. Anhang.....	87
9.1 Übersicht über die verwendeten Abkürzungen.....	87
9.2 Auftreffraten von CO und Fe auf die MgO-Oberfläche.....	89
9.3 Makroprogramme.....	90

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

Tabelle 1: Erklärungen der Abkürzungen für Abbildung 1.....	9
Tabelle 2: Materialeigenschaften von Eisen und Kupfer. Die Angaben stammen aus [Ash76], [Che], [Rie94].....	26
Tabelle 3: Messr5r, Amess25.....	43
Tabelle 4: Übersicht über die im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Experimente.	44
Abbildung 1: Experimenteller Aufbau zur IR-Spektroskopie von Adsorbaten und dünnen Filmen unter UHV-Bedingungen. Erklärung der Abkürzungen siehe Tabelle 1.....	8
Abbildung 2: Schema eines Fourier-Transform-Spektrometers mit Michelson-Interferometer:	9
Abbildung 3: Beispiele für Spektren (links) und den ihnen entsprechenden Interferogrammen (rechts).....	10
Abbildung 4: Transmissionspektrum von MgO (430K) und die zugrundeliegenden Einkanalpektren. (a) ist das Probeneinkanalpektrum, (b) das Referenzeinkanalpektrum und (c) ist das Transmissionspektrum.	11
Abbildung 5: Schema einer Anordnung zur Beobachtung von LEED-Reflexion an einkristallinen Oberflächen [Iba95].....	14
Abbildung 6: Verschiedene Arten von heteroepitaktischem Wachstum. Zu sehen sind: a) Frank-van-der-Merve-Wachstum, b) Volmer-Weber-Wachstum, c) Stranski-Krastanov-Wachstum	15
Abbildung 7: Mikroskopische Begründung des Ehrlich-Schwoebel-Effekts. Zu sehen ist der energetisch ungünstige Zwischenzustand (strichliert). Das Bild stammt aus [Jül97].	16
Abbildung 8: STM-Bilder nach Deposition von 0,15ML Pt auf Pt(111) bei verschiedenen CO-Partialdrücken. Das CO wurde 100 Sekunden vor der Deposition zugeführt. Entnommen aus [Kal98].	18
Abbildung 9: Schema zu den Fresnelschen Formeln: I_E einfallender Lichtstrahl, I_R reflektierter Lichtstrahl, I_T transmittierter Lichtstrahl, $n_{1,2}$ Brechzahlen der beiden Medien.	19
Abbildung 10: Der Donation-Back-Donation-Mechanismus für chemisorbiertes CO [Hof83].....	22
Abbildung 11: Eigenschwingungen eines an einer Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls für unterschiedliche Adsorptionsplatzgeometrien. Links: einfach koordiniert (on top), rechts: zweifach koordiniert (Brückenplatz). Die Abbildung stammt aus [Ric79].	23
Abbildung 12: Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der fcc-MgO(001)- und der bcc-Fe(001)-Ebene (Darstellung aus [Kra99]).	25
Abbildung 13: Skizze des Probenhalter in Originalgröße.	27
Abbildung 14: Aufdampfspektren von Eisen auf MgO relativ zu MgO. Der Eisenfilm ist gewachsen bei Raumtemperatur während eines CO-Angebots von 4×10^{-6} Pa.	29
Abbildung 15: Entwicklung der Transmission über der Dicke. MImess5: Eisen auf MgO gewachsen bei Raumtemperatur und CO-Angebot von 4×10^{-6} Pa.....	30
Abbildung 16: Vergleich der Aufdampfspektren ohne und mit CO-Angebot beim Wachstum von Fe auf MgO bei Raumtemperatur, bezogen auf MgO als Referenz.....	31
Abbildung 17: Diese Abbildung zeigt die durch adsorbiertes CO verursachten Absorptionslinien aus Abbildung 16 (rechts) für den Dickenbereich in dem sie am stärksten auftreten. (Der herausgenommene Bereich erstreckt sich über 3 cm^{-1} . Dort befindet sich das Laser-Signal des Interferometers.).....	32
Abbildung 18: Eisen auf MgO bei 1,1nm Dicke, präpariert bei 300K und CO-Angebot von 4×10^{-6} Pa. Oben ist das Spektrum und eine Basislinie zu sehen. Unten ist das Spektrum	

durch die Basis geteilt um die Linienform deutlich zu machen und eine Zuordnung der Frequenz zu erleichtern.....	33
Abbildung 19: Eisen auf MgO bei 1,1nm Dicke, präpariert bei 300K und CO-Angebot von 2×10^{-6} Pa. Das Spektrum ist wie in Abbildung 18 durch eine geeignete Basis geteilt.....	34
Abbildung 20: Transmission von CO/Fe/MgO, normiert auf die Transmission von Fe/MgO. Der bei Raumtemperatur präparierte Film hat eine Dicke von 6,2nm.	35
Abbildung 21: Die mit der Ionisationsmessröhre aufgenommene Druckkurve über der Zeit zeigt den Basisdruck und den Druck, der während des CO-Adsorptionsexperiments herrschte. Die CO-Dosis wird aus der Fläche unter der Kurve bestimmt.....	35
Abbildung 22: Spektren des CO-Adsorptionsexperiments bei 100K, gegeneinander verschoben....	36
Abbildung 23: Gegenüberstellung der Spektren von Fe/MgO bis zur Dicke von 1nm, die bei Raumtemperatur unter verschiedenen CO-Drücken gewachsen sind. Von links nach recht 2×10^{-6} Pa, 4×10^{-6} Pa, 8×10^{-6} Pa.	45
Abbildung 24: Vergleich der Spektren von Fe/MgO bis zur Dicke von 1nm, ohne und mit CO-Angebot (4×10^{-6} Pa) bei 430K gewachsen.....	46
Abbildung 25: Vergleich der Spektren von Eisen auf UHV- und luftgespaltenem MgO. Filme wurden bei Raumtemperatur mit CO präpariert und werden alle 0,1nm dargestellt.....	47
Abbildung 26: Transmission über der Dicke bei 2500cm^{-1} für Fe/MgO, welches bei Raumtemperatur präpariert wurde. Der Druck variiert von 2×10^{-6} Pa bis 8×10^{-6} Pa, zur Verwendung kam UHV- und luftgespaltenes MgO.....	48
Abbildung 27: Fe/MgO-Spektren am optical crossover, präpariert mit CO-Angebot.....	49
Abbildung 28: Optical crossover abhängig von CO-Druck und Spaltmethode für das MgO-Substrat. Eisenfilme, die bei Raumtemperatur und 430K gewachsen sind.....	50
Abbildung 29: LEED-Bilder von Fe/MgO, präpariert bei 430K, links ohne, rechts mit CO-Angebot. Die Beschleunigungsenergie ist oben auf 310eV eingestellt worden, unteres Bild ist bei 212eV. Aufladungen traten bei der Präparation mit CO unterhalb von etwa 208eV, ohne CO unterhalb von 220eV auf.....	51
Abbildung 30: Cu/MgO ohne und mit CO bei Raumtemperatur gewachsen. Rechts ist der Film mit einem CO-Angebot von 4×10^{-6} Pa dargestellt. Beide Filme wurde auf UHV-gespaltenem MgO präpariert.....	52
Abbildung 31: Vergleich des Anfangswachstums von Kupfer auf MgO, ohne und mit CO-Angebot präpariert. Die Temperatur betrug während des Aufdampfens etwa 300 K.....	53
Abbildung 32: LEED-Bilder von Cu/MgO, präpariert bei Raumtemperatur ohne CO (links) und mit CO-Angebot (rechts). Die Beschleunigungsenergie ist auf 273eV (links) und auf 226eV (rechts) eingestellt.	53
Abbildung 33: Vergleich der Spektren die mit verschiedenen Aperturblenden aufgenommen wurden. Eisen auf MgO einer Dicke von 6,2nm, unter Gasangebot (4×10^{-6} Pa), bei Raumtemperatur gewachsen.	55
Abbildung 34: Fit eines Fe/MgO-Spektrums. Das Spektrum ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (5.1) aus den zwei IR-Spektren, die vor und nach dem Bedampfen (mit einer 0,5mm Aperturblende) gemessen wurden. Der Parameter g aus Formel (4.2) wurde jeweils fest gewählt, α und β^2 wurden zum Fit freigegeben.	56
Abbildung 35: $\alpha - \beta^2$ -Fit von Eisen auf MgO, welche bei Raumtemperatur mit Gasangebot von 4×10^{-6} Pa gewachsen ist. Zugrunde liegt das modifizierte Drudemodell mit den Bulkwerten nach [Ord85].	58
Abbildung 36: „Rasterfit“ des Parameterraums von α und β^2 mit den zugehörigen mittleren quadratischen Abweichungen als Höhenlinien dargestellt. Es handelt sich um das Spektrum bei 4Å von MImess5 (siehe Tabelle 4).....	60

Abbildung 37: Vergleich von Fit und Aufdampfspektren ohne und mit CO-Angebot beim Wachstum. Fe auf MgO bei Raumtemperatur, bezogen auf MgO als Referenz.....	61
Abbildung 38: Vergleich für Kupfer von Fit und Aufdampfspektren ohne und mit CO-Angebot beim Wachstum (Mmess11 und 10). Cu auf MgO bei Raumtemperatur, bezogen auf MgO als Referenz.....	62
Abbildung 39: Gesamtstreureate bei 2000cm^{-1} aufgetragen über der Filmdicke. Aufgrund des starken Inselwachstums können die Cu/MgO-Filme und Fe/MgO-Filme (bei 430K) kaum ohne EMT beschrieben werden. Der $\alpha - \beta^2$ -Fit des modifizierte Drudemodells führt in manchen Fällen zu fehlenden Punkten.	62
Abbildung 40: Veranschaulichung der Integration der „Peakfläche“ mit dem in OPUS geschriebenen Makro. Aufgetragen ist die Transmission über der Wellenzahl, im Beispielspektrum (1,2nm Fe/MgO, bei Raumtemperatur und $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ CO) sieht man den Absorptionspeak, verursacht durch adsorbiertes CO.....	63
Abbildung 41: Aufgetragen ist der numerische Integrationswert der CO-Peaks über der Dicke für Mmess5. Der Eisenfilm wurde bei Raumtemperatur auf MgO aufgedampft bei einem CO-Angebot von $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$	64
Abbildung 42: Numerischer Integrationswert des CO-Absorptionspeaks für verschiedene Messungen.....	65
Abbildung 43: Verschiedene Modellkörper an denen die Veränderung der Mantelfläche mit zunehmendem Volumen berechnet werden soll. A: Zylinder mit verschwindender Höhe; B: Pyramide mit quadratischer Grundfläche und gleichseitigen Dreiecksflächen; C: Pyramide mit quadratischer Grundfläche und fester Höhe.....	66
Abbildung 44: Dickenabhängigkeit der Peakflächenberechnung für verschiedene Messungen (Mmess4, 5 und 6), sowie der Mantelfläche bestimmter Modellinseln (aus Abbildung 43).....	67
Abbildung 45: CO-Adsorptionsexperiment bei 100K für Mmess6 (5,6nm Fe/MgO, RT, $8 \times 10^{-6}\text{Pa}$ CO). Spektren sind gegeneinander verschoben.....	69
Abbildung 46: Mmess7, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,35nm Fe/MgO, 430K). Spektren sind gegeneinander verschoben.....	71
Abbildung 47: Mmess9, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,3nm Fe/MgO, 430K, $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$). Spektren sind gegeneinander verschoben.....	71
Abbildung 48: Mmess11, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,1nm Cu/MgO, RT). Spektren sind gegeneinander verschoben.....	72
Abbildung 49 Mmess10, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,15nm Cu/MgO, RT, $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$). Spektren sind gegeneinander verschoben.....	73
Abbildung 50: Übersicht über die Sättigungsspektren aller Adsorbatexperimente bei 100K.....	73

1. Einleitung

Die Entwicklung in der Informationstechnik und Mikroelektronik wird zunehmend durch den Einsatz neuer Materialien und Materialtechnologien bestimmt. Dabei spielen immer feinere Strukturierungsverfahren eine Rolle. Darüber hinaus wird versucht die Bauelementefunktionen (z.B. Kondensator oder Transistor) von der molekularen Ebene aus zu entwickeln. Für das Vordringen in immer kleinere Dimensionen ist ein mikroskopisches Verständnis der Materialien essentiell.

Die Informationstechnik ist nur ein Bereich, in dem die gezielte Herstellung bestimmter atomarer Strukturen von großer Bedeutung ist. Andere Bereiche sind z.B. die Katalyse oder Sensorik. Ein grundlegender Aspekt ist die Herstellung einer dünnen Schicht. Man wünscht sich atomar flache und defektfreie Filme. Aber auch andere Strukturen sind in der wissenschaftlichen Forschung sowie in der praktischen Nutzung von enormen Interesse. Zum Beispiel wird oft für die Katalyse die Herstellung von Strukturen mit möglichst großer Oberfläche angestrebt.

Die dünnen Schichten können besondere, von denen des massiven Materials abweichende, Eigenschaften haben. Gerade die elektrischen Eigenschaften unterscheiden sich auffällig von denen kompakter Festkörper. Allein durch Variation der Schichtdicke und der Temperatur lässt sich durch dünne Schichten die gesamte Skala der messbaren Widerstände, die sich über 40 Zehnerpotenzen erstreckt, überdecken [Lex].

Ein zentrales Anliegen der Forschung ist damit die Untersuchung und Herstellung dünner Schichten (und anderer Strukturen) auf atomarem Niveau. Um möglichst definierte Bedingungen zu haben, wird das Filmwachstum in der Oberflächenphysik meist unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Dabei kommt es während des Wachstums zu einer Beeinflussung durch die Temperatur und einer Reihe anderer Parameter [Wul96], [Mal98], [Eag95].

Ein möglicher Parameter für das Wachstum ist das Vorhandensein von Fremdatomen oder Fremdmolekülen. Allein der Hintergrunddruck stellt eine Quelle für solche Fremdstoffe dar. Die Beeinflussung des Filmwachstums durch Adsorbate ist in der Literatur schon viele Jahre ein Thema.

Erstens interessiert es in wie fern die in der UHV-Apparatur vorhandenen Restgase das Wachstum beeinflussen [Kal98]. Oder anders ausgedrückt, wie weit man den Hintergrunddruck verringern muss, um einen solchen Einfluss weitgehend auszuschließen. Da man den Druck nicht beliebig verringern kann ist ein mikroskopisches Verständnis von Nöten, wie durch verschwindende Mengen fremder Atome das Wachstum verändert werden kann.

Zweitens will man gezielt das Wachstum beeinflussen. Durch eine geringe Menge an Fremdatomen, die als ein sogenanntes Surfactant wirkt, verändert sich das Filmwachstum. Dieser Zweig der Forschung, die Manipulation des Wachstums durch Surfactants, wird seit ein paar Jahren verstärkt untersucht.

Als Surfactants kommen je nach System verschiedene Materialien wie z.B. Gase oder Metalle in Frage. Zu den vielfach untersuchten Systemen gehören u.a. Ge/Si [Cop89], Ag/Ag [Alv00] und Pt/Pt [Esc94]. Surfactants bieten sich immer dann an, wenn die Temperatur als veränderlicher Parameter zur Manipulation des Wachstums ungeeignet ist. So kann es bei tiefen Temperaturen und bestimmten Systemen

(z.B. Si/Si) zu einem unerwünschten Übergang in eine amorphe Phase kommen [Eag95]. Bei hoher Temperatur kann die erhöhte Diffusion der Atome zu Lagenwachstum führen, nur würde sich z.B. beim Schichtsystem Co/Cu das Co im Cu lösen. Man versucht daher Surfactants einzusetzen, um die für den Giant Magneto Resistant (GMR)-Effekt relevanten Co/Cu Schichten zu erzeugen [Lin00].

Für einen technologischen Einsatz von Surfactants ist es wichtig, zugeführte Fremdstoffe nach dem Wachstumsprozess wieder zu entfernen. Dies führt zu dem Wunsch, einfache Gase zu benutzen, die leicht entfernt werden können. Kohlenmonoxid ist ein solches Gas und wird oft in der Oberflächen-Infrarotspektroskopie eingesetzt [Cha88].

In der hier vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von Kohlenmonoxid auf das Wachstum von Eisen und Kupfer auf Magnesiumoxid (MgO) untersucht. Geringste Mengen von CO wurden während der Molekularstrahlepitaxie im UHV angeboten. Durch Infrarot-Transmissions-Spektroskopie war die Untersuchung des Filmwachstums in situ, d.h. während der Filmpräparation möglich. Profitieren konnte ich dabei von den umfangreichen Erfahrungen in der Gruppe bezüglich des Wachstums von Fe/MgO(001).

Die Arbeit untergliedert sich in folgende Kapitel:

Kapitel 2 beschreibt die „Instrumente“ zur Präparation der Metallfilme und deren Untersuchung. Kapitel 3 hat die theoretischen Grundlagen des Wachstums und der IR-optischen Eigenschaften dünner Metallfilme zum Inhalt. Auf den Ablauf des Experiments und dessen Auswertung gehe ich in Kapitel 4 ein, dort werden auch die Methoden zur Auswertung und zum Fit vorgestellt, sowie die Metalle und das Substrat beschrieben. Kapitel 5 zeigt die Messergebnisse und deren Interpretationsmöglichkeiten. In Kapitel 6 ist die Diskussion der gezeigten Ergebnisse zu finden.

2. Versuchsaufbau

2.1 UHV-Apparatur

Abbildung 1 zeigt den experimentellen Aufbau, wie er schon seit einigen Jahren besteht, ohne dass größere Änderungen vorgenommen wurden. Die zwei wesentlichen Bestandteile sind die Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer und das Infrarot (IR)-Spektrometer. Die UHV-Kammer sowie das Spektrometer sind an einem Stahlgestell angebracht, das auf schwingungsgedämpften Füßen (Newport) steht. Die Methode der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist Inhalt von Kapitel 2.2.

Die UHV-Kammer (Firma VAb) ist ein Edelstahlzylinder, an den über Flansche eine Vielzahl von Geräten zur Analyse und Manipulation angebracht sind. Der Basisdruck von ca. 2×10^{-8} Pa in der Kammer wird durch eine Ionengetterpumpe mit integrierter und durch flüssigen Stickstoff (LN₂) gekühlter Titansublimationspumpe erreicht und gehalten.

Um die Probe zu positionieren steht ein dreh- und verschiebbarer Manipulator (M) der Firma VAb zur Verfügung, der eine Widerstandsheizung und einen Kryostaten zur Kühlung beinhaltet.

Die Spaltzange (Cleave) ist ein Eigenbau und dient der Präparation von hochreinen Kristalloberflächen im UHV. Nach dem Prinzip einer Guillotine wird durch eine seitlich anzusetzende Schneide aus Werkzeugstahl eine 1-2mm dicke Scheibe des Kristalls abgespalten.

Die ultradünnen Metallfilme werden mittels zweier Metallverdampfer (Omicron EFM3) hergestellt, ein definierter Zeitpunkt für Start und Ende des Aufdampfvorgangs ist durch den Verschluss (Shutter) am Ofen realisierbar.

Zur Bestimmung der Schichtdicke der dünnen Metallfilme ist ein Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät (Tetra MTM-10) an der Kammer angebracht. Mehr dazu siehe Kapitel 2.4.

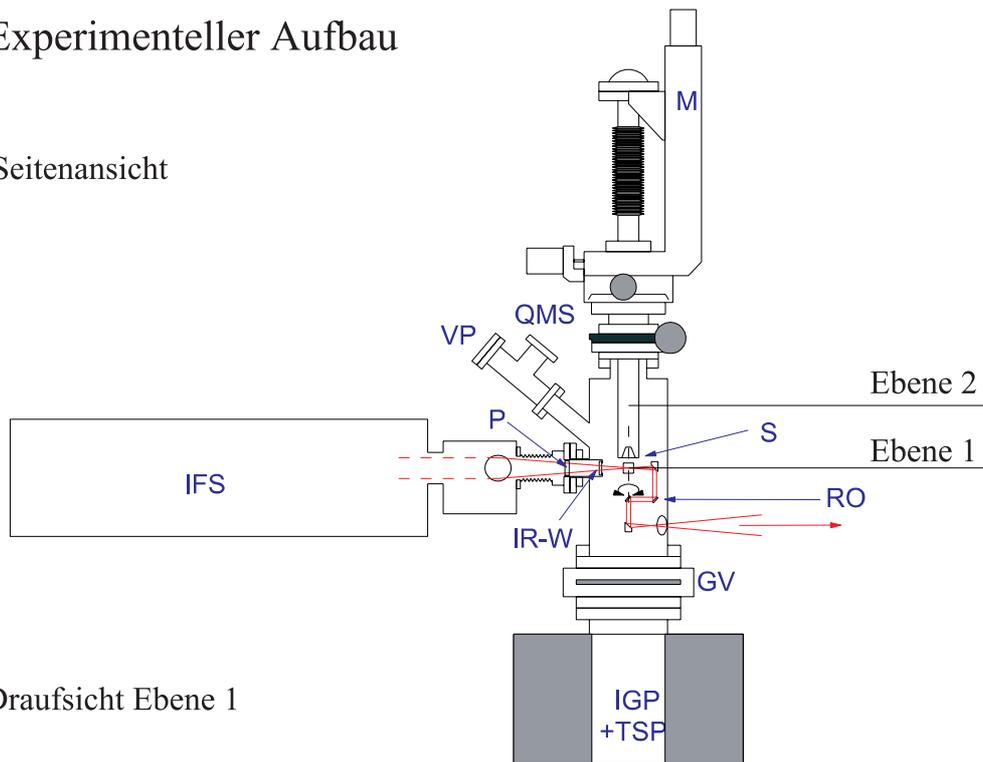
Die für Adsorptionsexperimente nötigen Gase werden über Feindosierventile (Varian) eingelassen. In den von mir durchgeführten Experimenten ist die Änderung des Metallfilm-Wachstums unter dem Einfluss von Kohlenmonoxid (CO) von Interesse, weswegen dem CO und dem Gasleitungssystem besondere Beachtung geschenkt werden muss (siehe Kapitel 2.3). Zur Analyse der Gaszusammensetzung in der UHV-Kammer steht ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS; Vacuum Generators) zur Verfügung.

Zur weiteren Beurteilung der präparierten Filme ist ein LEED-System (Low Energy Electron Diffraction; Omicron SPECTA-LEED) in der Kammer installiert.

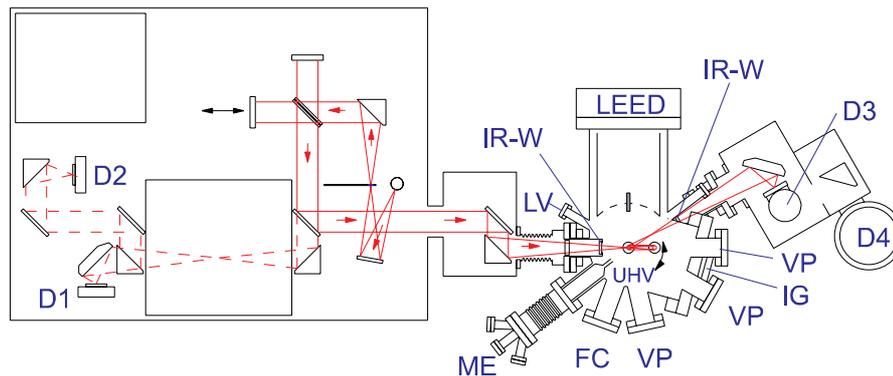
Über ein Plattenventil ist die UHV-Kammer mit dem vorgelagerten Transfersystem verbunden, in dem ein Druck von etwa 10^{-6} Pa herrscht. Eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 260) hält den Druck im Transfersystem aufrecht. Das Transfersystem besteht aus einer kleinen Kammer und einem Transferstab, der die Linearbewegung zur Übergabe an den Manipulator (bei geöffnetem Plattenventil) ermöglicht. Von außen ist die Transferkammer über den als SP bezeichneten Flansch zugänglich.

Experimenteller Aufbau

Seitenansicht



Draufsicht Ebene 1



Draufsicht Ebene 2

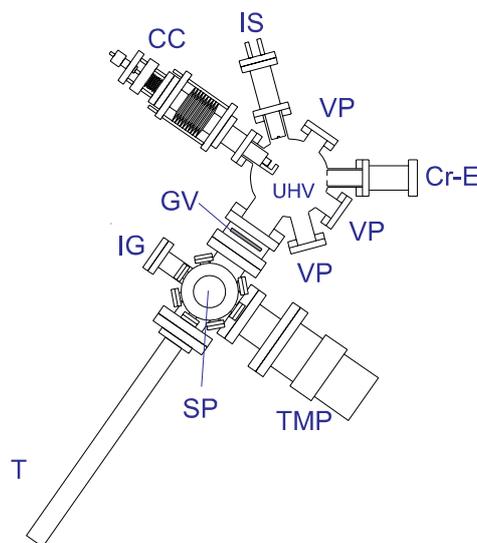


Abbildung 1: Experimenteller Aufbau zur IR-Spektroskopie von Adsorbaten und dünnen Filmen unter UHV-Bedingungen. Erklärung der Abkürzungen siehe Tabelle 1.

CC	Kristallspaltzange	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

Tabelle 1: Erklärungen der Abkürzungen für Abbildung 1.

Diese Schleuse ermöglicht es, innerhalb kurzer Zeit Proben zu wechseln ohne die Kammer zu belüften und die UHV-Bedingungen zu brechen. Wird die Kammer einmal belüftet, wie es für Umbau- und Wartungsarbeiten nötig ist, wird eine zeit- aufwendige Ausheizprozedur [Kra99] fällig, um den Basisdruck wieder zu erreichen.

Der hier in aller Kürze beschriebene experimentelle Aufbau wurde schon in früheren Arbeiten [Kra99], [Mag99], [Gre99], [Pri00] ausführlich dargestellt. Er ermöglicht Präparation und Untersuchung definierter Metallfilme unter weitgehendem Ausschluss von Störungen, wie sie z.B. durch Moleküle der Umgebung unter Normalbedingungen, aber auch schon bei Hochvakuum-Bedingung, herrschen würden. Dass der hohe Aufwand, der zum Erreichen und Halten des geringen Basisdrucks nötig, gerechtfertigt und unerlässlich ist, machen insbesondere die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente deutlich.

2.2 IR-Spektroskopie

Das verwendete IR-Spektrometer (Bruker IFS66v/S) enthält als wesentlichen Bestandteil ein Michelson-Interferometer, wie es schematisch in Abbildung 2 zu sehen ist.

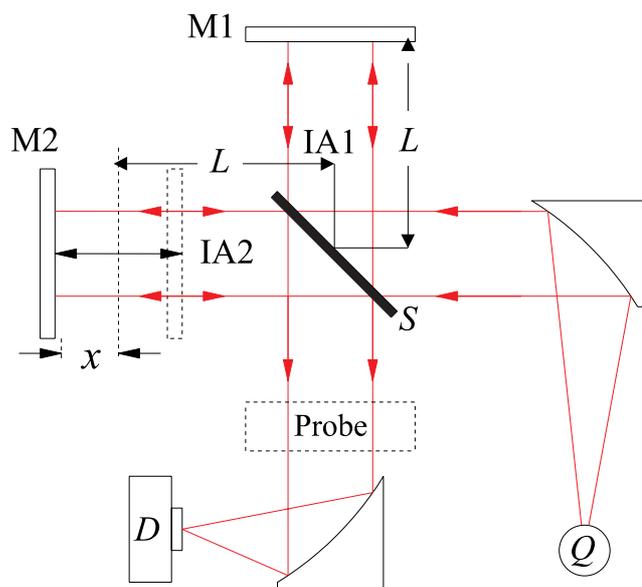


Abbildung 2: Schema eines Fourier-Transform-Spektrometers mit Michelson-Interferometer:

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

Die von der Strahlungsquelle Q ausgehende IR-Strahlung wird am Strahlteiler S in zwei Anteile geteilt, welche die unterschiedlichen Interferometerarme durchlaufen und vor der Detektion zur Interferenz gebracht werden. Durch einen beweglichen Spiegel (M2) kommt es zu einer Phasendifferenz zwischen den beiden Teilstrahlen, die von der Auslenkung x des beweglichen Spiegels abhängt.

Beim Durchstrahlen der Probe soll deren Transmission $T(\omega)$ gemessen werden.

Die Intensität I ist proportional dem Betragsquadrat der Feldstärke der beiden interferierenden Lichtbündel, und ergibt sich zu [Iba95]:

$$I(x) = \int dI = I_0 \int_0^{\infty} T(\omega) d\omega + I_0 \int_0^{\infty} T(\omega) \cos(2\omega x/c) d\omega. \quad (2.1)$$

Dabei ist I_0 die wellenlängenunabhängige Intensität der Quelle. Der erste Term ergibt eine Konstante $I(\infty)$ und der zweite stellt die Fourier-Transformierte der Transmission $T(\omega)$ dar.

Das gemessene Interferogramm $I(x)$ wird im Computer (abzüglich $I(\infty)$) Fourier-transformiert und ergibt das Transmissionsspektrum. Abbildung 3 zeigt Beispiele von Spektren und zugehörigen Interferogrammen. Als Vorteil gegenüber der konventionellen Spektroskopie wird während der Messung das gesamte Spektrum erfasst und verarbeitet, nicht nur jeweils ein kleiner durch die Auflösung begrenzter Frequenzbereich.

Durch die endliche Verschiebung des Spiegels kommt es zu einer Ungenauigkeit in der Transformation, welche zu einer begrenzten Auflösung führt.

Um die Fehler durch den begrenzten Spiegelweg zu minimieren wird eine Apodisationsfunktion benutzt, weiteres hierzu und eine genauere Betrachtung zur Ausführung der FT findet sich in [Kra99].

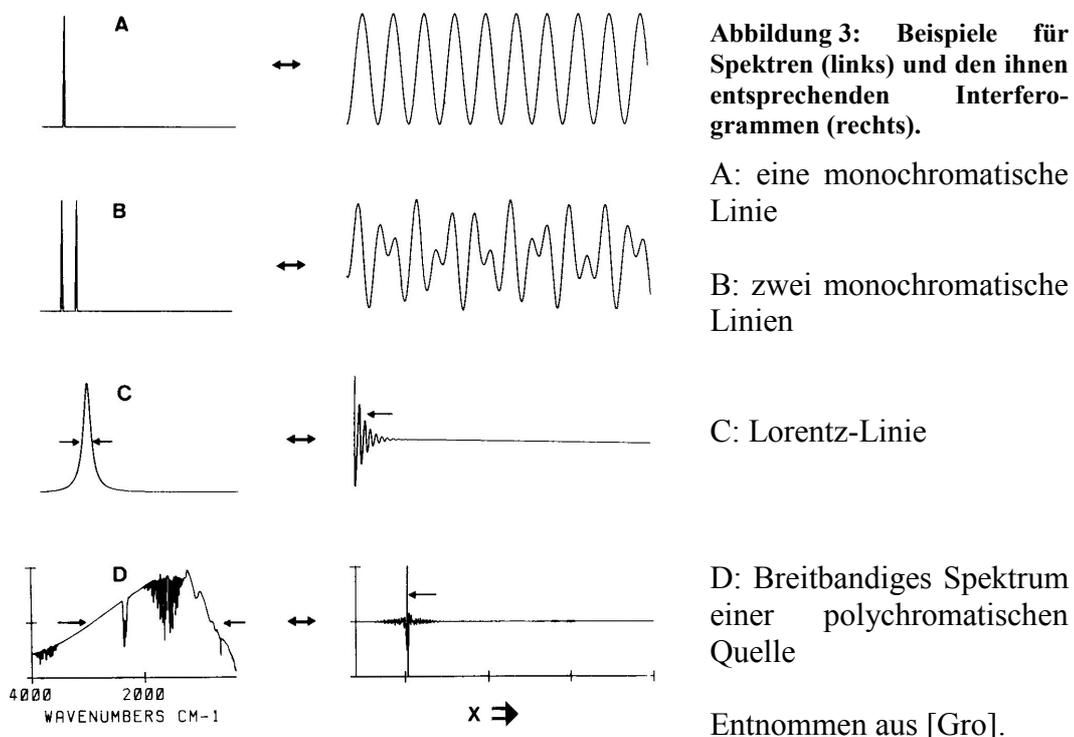


Abbildung 3: Beispiele für Spektren (links) und den ihnen entsprechenden Interferogrammen (rechts).

A: eine monochromatische Linie

B: zwei monochromatische Linien

C: Lorentz-Linie

D: Breitbandiges Spektrum einer polychromatischen Quelle

Entnommen aus [Gro].

Die Strahlungsquelle, hier ein Globar, erzeugt eine Spektralverteilung mit einem Maximum bei 1750cm^{-1} . Die IR-Strahlung wird über IR-Fenster in die UHV-Kammer ein- und ausgekoppelt. Zur Anwendung kommen Fenster aus KBr. Der gesamte Strahlweg befindet sich im Vakuum.

Das durch Fourier-Transformation aus dem Interferogramm erhaltene Spektrum ist ein sogenanntes Einkanalspektrum. Darin enthalten ist das Emissionsspektrum der Strahlungsquelle, die Empfindlichkeit des Detektors, die Eigenschaften von Spiegeln, Strahlteiler und natürlich der Probe.

Um die Eigenschaften der Probe darzustellen nimmt man das gemessene Einkanalspektrum und dividiert es durch ein Referenzspektrum ohne Probe.

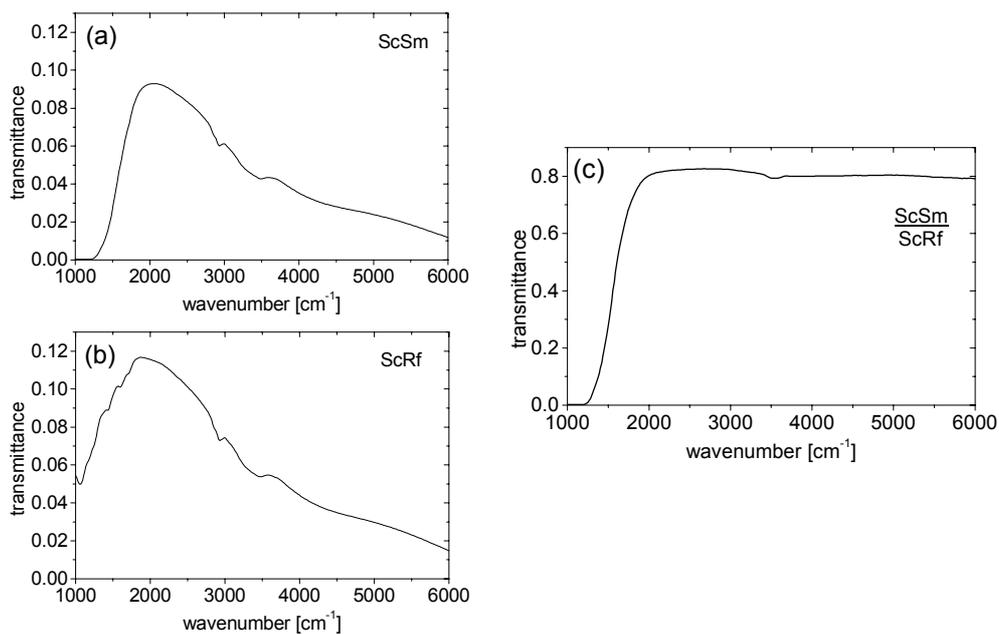


Abbildung 4: Transmissionspektrum von MgO (430K) und die zugrundeliegenden Einkanalspektren. (a) ist das Probeneinkanalspektrum, (b) das Referenzeinkanalspektrum und (c) ist das Transmissionspektrum.

Am Beispiel einer MgO-Transmissionsmessung ist die Vorgehensweise in Abbildung 4 verdeutlicht. Als Referenz dient das Einkanalspektrum ohne Probe, welches mit ScRf (Single channel Reference) bezeichnet wird. Nachdem man das MgO in den Strahlengang gebracht hat wird ein weiteres Einkanalspektrum aufgenommen, dieses Spektrum bezeichnet man als ScSm (Single channel Sample). Das Transmissionspektrum ergibt sich durch: $T = \frac{ScSm}{ScRf}$.

Man kann auch das Spektrum des MgO als Referenz benutzen, wie es zur Messung der Metallfilmeigenschaften sinnvoll ist. Die Wahl der Referenz hängt von den zu messenden Veränderungen ab.

Als Detektor für die hier gezeigten Messungen im mittleren IR wurde der MCT (Mercury-Cadmium-Tellurid)-Detektor verwendet, welcher auf Detektorposition D3 montiert war (siehe Abbildung 1). Dieser auf dem inneren photoelektrischen Effekt beruhende Detektor besitzt einen entscheidenden Geschwindigkeitsvorteil gegenüber der Alternative, dem DTGS (deuteriertes Triglycerin-Sulfat)-Detektor. Dadurch war es möglich, das Wachstums der Metallfilme mit einer Genauigkeit im Submonolagenbereich zu untersuchen und dabei das Signal-zu-Rausch-Verhältnis

in einem Rahmen zu halten, der gleichzeitig die Beobachtung der CO-Absorptionspeaks möglich macht.

Leider hat der MCT-Detektor den Nachteil, dass er nicht linear arbeitet, d.h. seine Empfindlichkeit hängt von der eingehenden Strahlungsleistung ab.

Die Spektrometersoftware OPUS [Opus] besitzt eine automatische Korrektur, die aber nicht in allen Fällen zufriedenstellend ist. Zusätzlich ist eine weitere Korrektur der Nichtlinearität möglich, wie sie in Kapitel 4.7.1 besprochen wird.

2.3 Gas und Gasleitungssystem

Bei den von mir durchgeführten Messungen wurde Kohlenmonoxid (CO) während des Filmwachstums angeboten. Eine elementare Frage ist dabei die zuverlässige und reproduzierbare Einstellung des Gasangebots. Der Einlass zur Kammer ist über ein Feindosierventil einstellbar und ermöglicht geringste Mengen von Gas einzulassen. Der dabei vorherrschende Kammerdruck und die verstrichene Zeit sind als Maß für das Angebot zu betrachten. Definiert ist das Angebot χ durch:

$$\chi = \int_{t_1}^{t_2} p \cdot dt' . \quad (2.2)$$

Als Einheit findet sich in der Literatur oft das Langmuir (L), die Umrechnung ergibt:

$$1L = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot s = 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s . \quad (2.3)$$

Für Adsorptionsexperimente, wie sie später noch gezeigt werden, wird das Angebot über den aufgezeichneten Druck berechnet (siehe Abbildung 21). Um die Bedingungen während des Wachstums zu beurteilen ist es wichtig, welches Anzahlverhältnis zwischen den CO-Molekülen und verdampften Eisenatomen herrscht. Es kommt also auf den Druck relativ zur eingestellten Verdampferate an. Eine grobe Abschätzung dazu ist im Anhang (Kapitel 9.2) zu finden.

Der Wert der Druckmessung mit der Ionisationsmessröhre beinhaltet einen systematischen Fehler, da das Gerät auf Stickstoff geeicht ist. Mit der bekannten relativen Ionisationswahrscheinlichkeit von CO zu Stickstoff von 1,07 [Hen94] kann dieser Fehler korrigiert werden.

Außerdem ist das Restgas in der Kammer nicht berücksichtigt. Das Restgas macht bei einem Kammerdruck von $<2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ vor und $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ nach Gaseinlass nur einen kleinen Anteil aus. Zudem handelt es sich zu einem großen Teil um CO, wie Messungen mit dem Massenspektrometer belegen.

Verschiedene Gase können über das Leitungssystem für Adsorptionsexperimente in die Kammer eingelassen werden. Aktuell steht neben Kohlenmonoxid auch Sauerstoff und Ethylen zur Verfügung. Außerdem ist Argon an die Zuleitung zum Ionenputtern angebracht.

Das Leitungssystem kann über Vorpumpen oder aber auch über die Turbomolekularpumpe des Transfersystems evakuiert werden.

Das bei den hier vorgestellten Experimenten verwendete CO hatte eine Reinheit von 99,997%.

2.4 Quarzwaage, Massenbelegung

Wichtig für das Studium von ultradünnen Metallfilmen ist das Wissen um die Dicke der gewachsenen Schicht. Im hier vorgestellten Versuchsaufbau wird zur Bestimmung der Dicke ein Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät benutzt, welches vor und nach dem Experiment an Stelle der Probe in die Kammermitte gefahren wird. Metall wird mittels Metallverdampfer [Kra99] auf dem piezoelektrischen Quarzkristall abgeschieden und ändert damit dessen Masse und Eigenfrequenz. Im Prinzip wird aus der Änderung der Schwingungsfrequenz und der dabei verstrichenen Zeit eine Aufdampfrate berechnet. Aufdampfrate und während des Experiments vergangene Zeit lassen auf die Massenbelegung bzw. die Schichtdicke schließen, wobei man dabei von der Dichte des Metalls im Bulk-Material ausgeht. Der Fehler von etwa 5% bei dieser Art der Dickenbestimmung ist bei Eisen relativ groß und kann bei Kupfer wegen des ungünstigeren Einfallswinkels sogar bis zu 15% betragen. Er beruht im wesentlichen auf Instabilitäten des Verdampfers, sowie auf Ungenauigkeiten in der Positionierung von Quarzwaage und Metallverdampfer. Der Metaldampfstrahl hat in der Kammermitte etwa einen Durchmesser von nur 10mm und sollte relativ homogen sein. Bei der Dickenbestimmung werden die unterschiedlichen Aufdampfwinkel für Substrat und Schwingquarz mit einem Geometriefaktor berücksichtigt. Die Oberflächennormale des Schwingquarz ist um $37,5^\circ$ gegenüber der des Substrats gekippt.

2.5 Heizung/ Kühlung

Um Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchführen zu können steht die Möglichkeit der Heizung bzw. Kühlung zur Verfügung.

Zur Kühlung kann der Kryostat mit flüssigem Stickstoff (oder flüssigem Helium) befüllt werden, was zu einer Temperatur von etwa 100K am Probehalter (Kapitel 4.3) führt.

Zur Heizung gibt es die Möglichkeit die am Kryostaten installierte Widerstandsheizung zu benutzen, die bei den Messungen MImess7 und MImess9 (siehe Tabelle 4) zum Einsatz kam. Hierbei kann bis zu einer Endtemperatur von etwa 430K mit einem Elektronischen Regler (Eurotherm) geregelt werden. Diese Art der Heizung ist außerordentlich träge und benötigt damit eine sorgfältige Planung des Experiments. Am Anfang kommt es bei der Regelung zu einem Überschwingen und die Temperatur steigt kurzzeitig bis etwa 450K, bevor sich nach ca. 12 Stunden eine stabile Temperatur einstellt. Das sich einstellende Gleichgewicht muss zum Spalten unglücklicherweise kurz vor der eigentlichen Messung gestört werden, um den Kristall auf Raumtemperatur abzukühlen (siehe Kapitel 4.4). Nach dem Spalten wird der Probehalter wieder kontaktiert, was bis zur Einstellung einer stabilen Probertemperatur zu einer zusätzlich Wartezeit von bis zu einer Stunde führt.

Bei der Messreihe mit der Bezeichnung MImess12 (siehe Tabelle 4) kam eine andere Art des Heizens zum Tragen, nämlich über Filamente, die mit einem Gleichspannungsnetzteil betrieben wurden. Dabei geschah in Ermangelung eines regelbaren Eingangs des Netzteils die Regelung per Hand, was aber zu guten Ergebnissen führte (auf 1K genau). Die Filamente sind am Manipulator angebracht und werden auch bei der Elektronenstoß-Heizung eingesetzt, wenn der Probehalter einen Kontakt zum Anlegen von Hochspannung besitzt.

2.6 LEED

LEED steht wie schon erwähnt für Low Energy Electron Diffraction. Niederenergetische Elektronen werden an einer Oberfläche gebeugt und auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht.

Das dabei entstehende Bild ist ein Abbild des reziproken Gitters der Probenoberfläche. Über Videokamera und TV-Karte werden die Bilder am Computer aufgenommen. Man erfährt etwas über die Struktur der obersten Atomlagen, denn die Elektronen mit einer Energie von 10-1000eV dringen nur wenige Netzebenen tief in das Material ein.

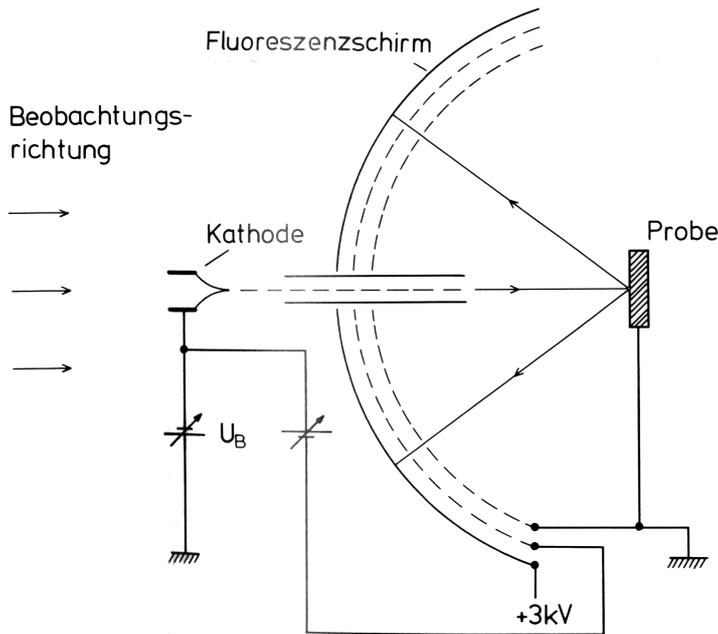


Abbildung 5: Schema einer Anordnung zur Beobachtung von LEED-Reflexion an einkristallinen Oberflächen [Iba95].

Durch mehrere elektrostatische Linsen wird der Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Objektoberfläche fokussiert. Das Netz direkt vor dem Fluoreszenzschirm ist etwas negativer geladen als die Probe und hält die unelastisch gestreuten Elektronen vom Schirm fern. Adsorbate auf Oberflächen können LEED-Bilder verändern.

Wie man bei der in unserer Anlage installierten LEED-Anordnung durch Vermessen der aufgenommenen Bilder auf die Gitterkonstante kommt ist in [Sin00] beschrieben.

3. Theoretische Grundlagen

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt deutlich auf dem experimentellen Gebiet. Ohne Frage ist es wünschenswert, die gemessenen Spektren auch mathematisch beschreiben zu können und durch passende Modelle zu einem tieferen Verständnis der den Messungen zugrundeliegenden Physik zu kommen.

So ist ein Teil dieses Kapitels der Beschreibung der IR-optischen Eigenschaften dünner Metallfilme gewidmet.

Da bei der Entwicklung der ultradünnen Metallfilme mehrere Stadien des Wachstums durchlaufen werden, kann es von Vorteil sein, auch bei der modellmäßigen Beschreibung der Metallfilmeigenschaften abschnittsweise vorzugehen. So wurde in der Arbeitsgruppe bei der theoretischen Beschreibung der Spektren von Eisen auf MgO im Dickenbereich (mehrere nm) nach der Perkolation bisher sehr erfolgreich ein modifiziertes Drudemodell eingesetzt [Fah00a], [Fah00b], [Mag99]. Ein Effektive-Medien-Theorie-Ansatz (Yamaguchi/Yoshida) wurde zur Beschreibung der Eigenschaften von Metallinselfilmen beim Wachstum bis zur Perkolation (Å-bis nm-Bereich) und den damit verbundenen Spektren angewendet, wie in der Arbeit von A. Bartel [Bar98] beschrieben. Zuletzt gab es auch recht erfolgreiche Bemühungen die dielektrischen Eigenschaften des Fe/MgO-Systems im gesamten Dickenbereich zu beschreiben [Sta00].

In den folgenden Unterkapiteln soll nach einer Betrachtung zum Wachstum dünner Filme, ein kurzer Überblick über die theoretischen Grundlagen der optischen Transmissionsmessung (im mittleren IR) einerseits und der Beschreibung der Metallfilmeigenschaften andererseits gegeben werden.

3.1 Wachstum dünner Filme

Unter epitaktischem Wachstum versteht man die gitterkohärente Anlagerung von Schichten durch Deposition von Atomen auf die Oberfläche von Kristallen [Jül97]. Die Heteroepitaxie betrachtet das Wachstum eines Materials A auf einem von A unterschiedlichen Substrat B. Man kann dabei die auftretenden Wachstumsmodi nach den Oberflächenenergien der beteiligten Materialien unterteilen [Jül97]:

- Die spezifische freie Oberflächenenergie des Substrats (B) ist größer als die des aufwachsenden Films (A). Der Film A benetzt das Substrat B und es tritt glattes, lagenweises Wachstum auf (Frank-van-der-Merve-Wachstum).
- Ist die Oberflächenenergie des Substrats B kleiner als die des aufgetragenen Films, so benetzt Material A Material B nicht. Material A ordnet sich so an, dass es möglichst wenig Oberfläche des Substrats bedeckt, es kommt zum 3D-Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum).
- Mischform aus Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov).

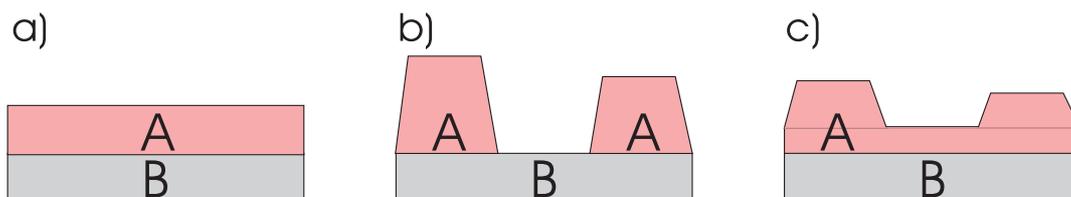


Abbildung 6: Verschiedene Arten von heteroepitaktischem Wachstum. Zu sehen sind: a) Frank-van-der-Merve-Wachstum, b) Volmer-Weber-Wachstum, c) Stranski-Krastanov-Wachstum.

Zur Erklärung des Stranski-Krastanov-Wachstums ist neben der Oberflächenspannung auch die Gitterfehlpassung wichtig. Mit a_A und a_B als Gitterkonstanten der wachsenden Schicht bzw. des Substrats ergibt sich die Gitterfehlpassung zu:

$$\eta = (a_A - a_B) / a_B. \quad (3.1)$$

Dem wachsenden Film wird zunächst die Gitterkonstante des Substrats aufgeprägt. Dies führt zu einer Gitterverspannung im Film. Diese Gitterverspannung ist mit einer filmdickenabhängigen Verspannungsenergie verbunden, welche mit zunehmender Filmdicke größer wird. Ab einer kritischen Filmdicke ist der glatte Film dann energetisch ungünstig und ein Übergang zum Inselwachstum erfolgt, wie in Abbildung 6 c) zu sehen ist. Modellrechnungen zur Abhängigkeit des Wachstums von der Gitterfehlpassung sind in einer Arbeit von H. R. Eisenberg und D. Kandel zu finden [Eis00].

Bei den vereinfachten Betrachtungen des vorigen Abschnitts handelt es sich nur um Energiebetrachtungen von Gleichgewichtszuständen. Streng genommen befindet sich das System aber zu jeder Zeit fern vom thermischen Gleichgewicht. *Kinetische Effekte* bestimmen das Wachstum. Wichtig werden die verschiedenen Längen- und Zeitskalen der Oberflächenprozesse wie z.B. von Adsorption, Diffusion, Agglomeration und Desorption. Eine zentrale Rolle spielt dabei die Temperatur [Stu94]. Auch wichtig sind Beschaffenheit der Substratoberfläche [Fah00a], [Nil01], die Depositionsrate [Mal98] und beteiligte Energiebarrieren [Thü95], [Mer97].

Der Massentransport über eine Stufe hinweg kann durch eine Energiebarriere gehemmt sein. Ankommende Atome können am Rand einer Terrasse oder Insel reflektiert werden, anstatt herabzudiffundieren. Die mikroskopische Erklärung wird in Abbildung 7 dargestellt. Ein Sprung über den Rand ist mit einer Energiebarriere von ΔE_s verbunden, denn das Atom muss einen Zwischenzustand annehmen, in dem es von allen Nachbaratomen weit entfernt ist. Diese Barriere besteht nicht für ein Atom, welches sich an einer aufsteigenden Stufe anlagert. Es kommt also zu einer Asymmetrie – die Anlagerung „von oben“ wird gegenüber der „von unten“ um einen Boltzmann-Faktor $\exp(-\Delta E_s/k_B T)$ unterdrückt [Jül97].

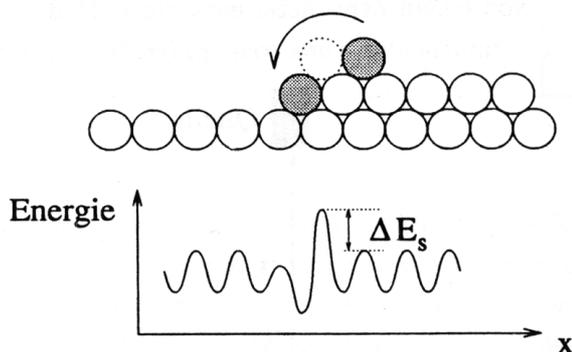


Abbildung 7: Mikroskopische Begründung des Ehrlich-Schwoebel-Effekts. Zu sehen ist der energetisch ungünstige Zwischenzustand (strichliert). Das Bild stammt aus [Jül97].

Erwähnt werden sollte, dass eine Anlagerung „von oben“ auch durch eine Bewegung mehrerer Atome denkbar ist, dies ist aber auch mit einer Energiebarriere verbunden.

Im Grenzfall ist es den Atomen nicht erlaubt die Kristalllage über eine Stufenkante zu verlassen, damit kann es zu extrem rauen Morphologien kommen.

3.2 *Surfactants beim Filmwachstum*

Die Parameter des Wachstums können sich durch Anlagerung von Fremdatomen ändern, die versehentlich oder gezielt das Wachstum beeinflussen. Eine Substanz, deren Anwesenheit das Filmwachstum beeinflusst, ohne selbst eingebaut oder verändert zu werden nennt man **Surfactant** (surface active agents) [Mar96], [Mei99], [Sch00].

Der mikroskopische Mechanismus des Surfactant kann für verschiedene Systeme an verschiedenen Punkten ansetzen. Ein Surfactant kann die Substratoberfläche ebnen, oder Spannungen reduzieren, wenn es eingebaut wird. Durch Veränderung der Oberflächenenergien kann sich die Inselnform ändern [Gra98]. Weiter können Surfactants einen Einfluss auf die Diffusion ausüben [Wol99]. Die ankommenden Atome haben möglicherweise eine geänderte Mobilität. Bei manchen Systemen ändert sich das Wachstum, indem bei CO-Angebot Carbonyle gebildet werden [Bäu97]. Die Keimdichte kann geändert werden [Ros93], davon hängen auch die Inselndimensionen bei gegebener Massenbelegung ab. Möglich wird eine höhere Keimdichte z.B. durch eine eingeschränkte Mobilität der Atome.

Die Höhe der Ehrlich-Schwoebel-Barriere kann sich durch ein Surfactant verringern [Esc94] oder erhöhen. Dies erfolgt durch strukturelle oder elektronische Änderungen in der Nähe der Stufen. Daraus folgt eine Veränderung der „Interlayer-Diffusion“. Der Begriff Interlayer-Diffusion steht für die Bewegung der Atome über die Stufenkante auf tiefere oder höhere Terrassen. Zusätzlich zur Barriere an der Stufenkante haben auch veränderte Inselabmessungen sowie eine Änderungen der Diffusion einen Einfluss auf diesen Massentransport. Denn erstens müssen die Atome die Stufenkante erreichen und zweitens dann „herunterfallen“ (oft sind mehrere Anläufe nötig). Es kann also durch ein Surfactant zu recht komplexen Eingriffen in das Wachstum kommen.

Welchen Effekt geringe Mengen von CO auf das homoepitaktische Platin-Wachstum haben kann, wurde von M. Kalff, G. Comsa und T. Michely in einem Artikel in den Phys. Rev. Lett. dargestellt [Kal98]. Die Änderung im Wachstum abhängig vom CO-Partialdruck wurde mit einer STM (Scanning Tunneling Microscope) Apparatur gemessen, ein Teil der STM-Bilder sind in Abbildung 8 zu sehen.

Beobachtet wurde eine Verringerung der Inselndichte, wenn sich der CO-Partialdruck erhöht. Dies ist auch in Abbildung 8 in der Reihenfolge von a bis e zu erkennen. Zudem ist in der Arbeit eine Zunahme der Rauigkeit mit CO im Vergleich zu Messungen ohne CO für zwei verschiedene Temperaturen gezeigt. Es ändert sich auch die Inselnform und die Ehrlich-Schwoebel-Barriere durch das CO-Angebot. Dabei ist die Änderung der Barriere in Abbildung 8 (e gegenüber a) durch die Zunahme des Anteils von Inseln, auf denen eine zweite Lage begonnen wurde, zu erkennen.

Zur Erklärung der Änderung von Inselnform, Rauigkeit und Ehrlich-Schwoebel-Barriere wird auf das Adsorptionsverhalten des CO verwiesen. Die Bindung zwischen CO und Pt scheint umso stärker zu werden, je niedriger die Pt-Koordination ist. Im Grenzfall niedriger Bedeckung ist die Bindungsstärke 1,4eV auf der Terrasse und etwa 1,7eV auf Stufenkanten. Bei den betrachteten Temperaturen ist CO höchst beweglich. Bei ständigem Wechsel zwischen Terrasse und Stufenkante bevorzugt das CO die Stufenkante bei weitem. Die Sättigungsbedeckung von Stufen

beträgt ein CO-Molekül pro Stufenatom. Durch die starke Bevorzugung der Bindung von CO an Stufenkanten wird plausibel, warum schon geringe CO-Mengen so effektiv wirken.

Zur Erklärung des Effekts, den CO auf die Inseldichte haben kann, werden zwei mögliche Erklärungen genannt. Dabei beruhen beide auf der bevorzugten Bindung von CO auf niedrig koordinierten Platinatomen:

1. CO schwächt die Bindung des Platinatoms an die Terrasse und führt damit zu einem höheren Diffusionskoeffizienten („skyhook“-Mechanismus).
2. Die CO-Moleküle die auf einem Platincluster gebunden sind, schwächen die Clusterbindung und fördert die Cluster-Dissoziation.

Sowohl reduzierte Clusterstabilität als auch verstärkte Adatom-Diffusion verringern die Inseldichte.

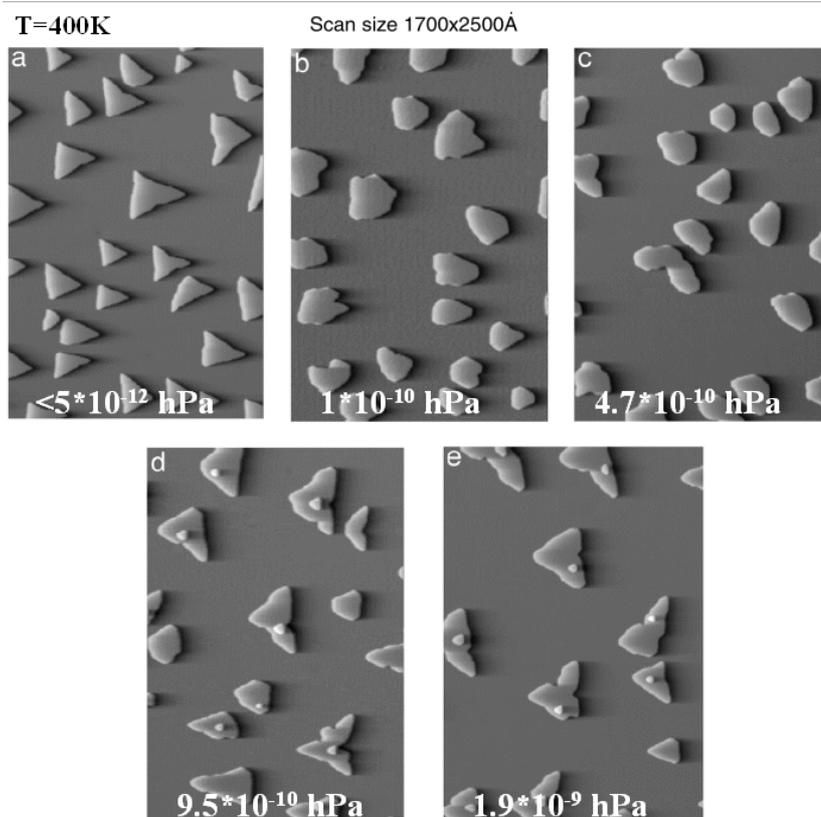


Abbildung 8: STM-Bilder nach Deposition von 0,15ML Pt auf Pt(111) bei verschiedenen CO-Partialdrücken. Das CO wurde 100 Sekunden vor der Deposition zugeführt. Entnommen aus [Kal98].

Aber wie macht das CO die Umwandlung der Inselform? Die spekulative Erklärung beruht auf der durch CO vermittelten Änderung der freien Energie an den Stufen zusammen mit einer geänderten Diffusion entlang der Stufen. Für die Betrachtung der Diffusion entlang von Stufen wird auf eine Untersuchung am Beispiel von Ir verwiesen [Fu96].

Es zeigt sich also Anhand des Beispiels vom homoepitaktischen Pt-Wachstum [Kal98], wie weitreichend die Änderungen durch geringe Mengen CO sein können.

3.3 Metallfilm-Optik

In einer einfachen Annahme geht man bei dem Metallfilm/Substrat-System von einem Zwei-Schichten-System aus. Diese Annahme ermöglicht es uns, die kommerziell erhältliche Software SCOUT [The00] zu verwenden. Die Annahme einer planparallelen Eischicht mit einer isotropen dielektrischen Funktion (von Bulk-Material) scheint bei der Art der Herstellung nicht gerechtfertigt. Doch führt sie aber ab der Perkolation des Metallfilmes zu guten Ergebnissen bei der in Kapitel 4.7 beschriebenen Modellierung der Spektren.

Zunächst ist für Transmissionsmessungen wichtig, was an den Grenzflächen und im Material passiert.

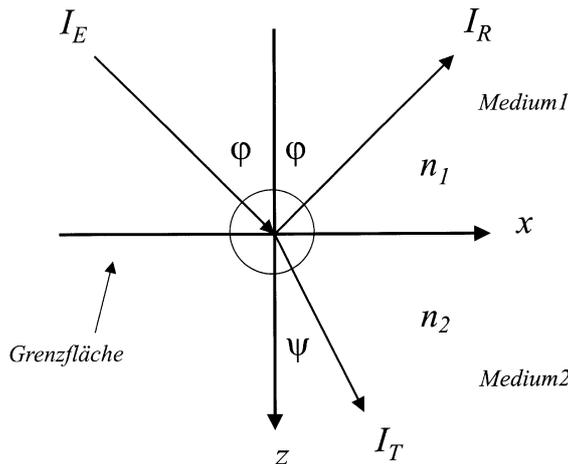


Abbildung 9: Schema zu den Fresnelschen Formeln: I_E einfallender Lichtstrahl, I_R reflektierter Lichtstrahl, I_T transmittierter Lichtstrahl, $n_{1,2}$ Brechzahlen der beiden Medien.

Ein einfallender Lichtstrahl I_E trifft auf eine Grenzfläche, wird zu einem Teil reflektiert, und geht zum anderen Teil von Medium 1 mit Brechzahl n_1 in das Medium 2 mit Brechzahl n_2 über.

Aus den Maxwell-Gleichungen lassen sich die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten für p- und s-polarisiertes Licht herleiten [Ste96], die durch die Fresnelschen Formeln beschrieben werden:

$$r_p = \frac{n_2 \cos \varphi - n_1 \cos \Psi}{n_2 \cos \varphi + n_1 \cos \Psi}, \quad (3.2)$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \varphi}{n_2 \cos \varphi + n_1 \cos \Psi}, \quad (3.3)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \varphi - n_2 \cos \Psi}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \Psi} \text{ und} \quad (3.4)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \varphi}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \Psi}. \quad (3.5)$$

Beim Übergang von Medium 1 nach Medium 2 gilt das um 1618 aufgestellte Snelliussche Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \Psi} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (3.6)$$

Das Reflexionsvermögen ist gegeben durch:

$$R = rr^*, \quad (3.7)$$

wobei die Fresnel-Koeffizienten im allgemeinen Fall komplexe Größen darstellen.

Das Transmissionsvermögen ergibt sich zu:

$$T = \frac{n_2 \cos \Psi}{n_1 \cos \varphi} tt^*, \quad (3.8)$$

dabei sind bei absorbierenden Medien die Brechzahlen komplex:

$$n = n' + i\kappa, \quad (3.9)$$

Es steht n' für die (reelle) Brechzahl und κ für den Extinktionskoeffizient.

Bei einem Schichtsystem mit mehreren Grenzflächen sind natürlich auch Mehrfachreflexionen möglich, die bei der Berechnung der Transmissionsspektren berücksichtigt werden müssen. So wird für die Metallschicht kohärente, für das Substrat inkohärente Überlagerung mehrfach reflektierter Teilstrahlen angenommen und mithilfe des Programms „SCOUT“ (siehe Kapitel 4.7.2) berechnet.

3.4 Drude-Modell – Absorption durch freie Ladungsträger

Im Abschnitt vorher wurde als Ausgangspunkt für die Berechnung des Transmissionsspektrums von der Kenntnis der optischen Konstanten ausgegangen. Ein einfaches Modell, welches aus der Spezifik des Probenmaterials auf die optischen Materialeigenschaften des Systems schließen lässt, stammt von P. Drude.

Das von P. Drude 1900 aufgestellte Modell betrachtet die freien Elektronen im Festkörper wie Teilchen eines idealen Gases, welche durch Stöße nach einer mittleren Stoßzeit τ in eine beliebige Richtung gestreut werden. Diese Stöße ergeben in der Bewegungsgleichung der Elektronen einen geschwindigkeitsbegrenzenden Reibungsterm, bezeichnet mit ρ . Damit hat die gedämpfte Differentialgleichung für die Bewegung der Elektronen folgende Form:

$$m^* \ddot{\vec{r}} + \rho \dot{\vec{r}} = -e\vec{E}, \quad (3.10)$$

dabei steht \vec{E} für das äußere elektrische Feld, e für die Elementarladung und m^* für die effektive Masse der Elektronen (diese ist durch die Krümmung der Energiefläche bestimmt).

Der Zusammenhang zwischen der mittleren Stoßzeit τ und ρ besteht in $\rho = \frac{m^*}{\tau}$.

Man kann aber auch die in der Spektroskopie übliche Streurate ω_τ einführen:

$\omega_\tau = \frac{1}{\tau}$. Für die Stromdichte j ergibt sich mit der Ladungsträgerdichte n_f für die

freien Leitungselektronen: $j = -en_f \dot{\vec{r}}$.

Beim Anlegen eines Wechselfeldes $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ (IR-Strahlung) werden die Elektronen zu harmonischen Oszillationen angeregt. Bei Gültigkeit des ohmschen Gesetzes $j = -\sigma_{dyn} \vec{E}$ kommt man unter Verwendung der Plasmafrequenz ω_p auf die dynamische Leitfähigkeit σ_{dyn} von

$$\sigma_{dyn}(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2(\omega)}{\omega_\tau(\omega) - i\omega}, \quad \text{mit} \quad (3.11)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_f e^2}{\epsilon_0 m^*}}, \quad (3.12)$$

dabei steht ϵ_0 für die Dielektrizitätskonstante. In der Gleichung (3.11) ist die Frequenzabhängigkeit der Drudeparameter ω_τ und ω_p schon mitberücksichtigt, siehe Kapitel 4.7. Setzt man $\omega = 0$ geht die dynamische in die statische Leitfähigkeit σ_0 über.

Die komplexe dielektrische Funktion ergibt sich aus den Maxwellgleichungen und einer linearen Materialgleichung $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E$ zu:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma_{dyn}(\omega)}{\omega \epsilon_0}, \quad (3.13)$$

mit ϵ_∞ als Hintergrundpolarisation.

Aus Gleichung (3.13) und (3.11) lässt sich ein Zusammenhang herleiten, der für den Fit der Spektren (Kapitel 4.7) Verwendung findet. Mit ϵ_1 und ϵ_2 als Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ergibt sich die frequenzabhängige Relaxationsrate und Plasmafrequenz zu:

$$\omega_\tau = \frac{\omega \epsilon_2}{\epsilon_\infty - \epsilon_1} \quad \text{und} \quad (3.14)$$

$$\omega_p = \sqrt{(\epsilon_\infty - \epsilon_1) - (\omega^2 + \omega_\tau^2)} \quad \text{mit } \epsilon_\infty = 1. \quad (3.15)$$

Um an den optischen Teil in Kapitel 3.3 anzuknüpfen fehlt noch der Zusammenhang zwischen dielektrischer Funktion und den optischen Größen Brechzahl n und Extinktionskoeffizient κ . Der Zusammenhang zwischen den Größen n , κ und ϵ_1 , ϵ_2 besteht dabei wie folgt,

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon_1 + \epsilon_2}. \quad (3.16)$$

Für die Beschreibung der ultradünnen Metallfilme wurde eine Modifikation des Drudemodells vorgenommen, um Effekte wie die Streuung der Elektronen an der Metallfilm-Oberfläche zu berücksichtigen. Dazu wurde die Streurrate durch einen additiven Term erweitert [Fah00a], der eine Abhängigkeit von der Dicke d beinhaltet:

$$\omega_\tau^{TF}(\omega, d) = \omega_\tau^{bulk}(\omega) + \alpha(d) \frac{v_F}{2d}, \quad (3.17)$$

mit v_F als der Fermigeschwindigkeit des Metalls. Der dickenabhängige Faktor α beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Stoß mit der Grenzfläche nichtspiegelnd ist, er wird auch Rauigkeitsparameter genannt. Der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt durch die räumliche Mittelung zustande, denn relevant ist nur die Geschwindigkeitskomponente v_F^\perp senkrecht zur Grenzfläche.

Ebenso wird eine dickenabhängige Skalierung der Plasmafrequenz mit einem Faktor β^2 vorgenommen [Fah00a],

$$(\omega_p^{TF}(\omega, d))^2 = \beta^2(d) \cdot \omega_p^2(\omega), \quad (3.18)$$

um Depolarisationseffekte und Quanten-Size-Effekte [Tri88] zu berücksichtigen. Dass Streuung der Elektronen an der Oberfläche einen maßgeblichen Anteil an der Relaxation ausmachen kann, wird plausibel, wenn man die freie Weglänge mit der Filmdicke vergleicht. Rechnet man mit einer typischen mittleren Stoßzeit von 10^{-14} s

und einer Fermi-Geschwindigkeit von etwa 10^6m/s , so kommt man auf eine freie Weglänge von $l_{MFP} = v_F \cdot \tau \approx 10\text{nm}$. Die von mir präparierten Metallfilme hatten eine Dicke von etwa 6nm !

Auf die Vorgehensweise bei der Modellierung der Transmissionsspektren soll in Kapitel 4.7 eingegangen werden.

3.5 Adsorbatmoleküle – Absorption durch Adsorbatschwingungen

Für die zu betrachtenden Messungen ist die Reaktion von auf der Metalloberfläche adsorbierten CO-Moleküle auf ein äußeres Wechselfeld von Interesse. Durch die Bindung an die Metalloberfläche ändert sich das IR-Absorptionsspektrum grundlegend gegenüber dem eines freien CO-Moleküls.

Mögliche Eigenschwingungen, die das auf der Oberfläche adsorbierte CO-Molekül auf einfach und zweifach koordinierten Adsorptionsplätzen ausführen kann, sind in Abbildung 11 dargestellt. Alle dort gezeigten Schwingungen sind infrarotaktiv.

Für meine Arbeit ist die interne Schwingung ν_1 , die Adsorbat-Streckschwingung wichtig, sie liegt im zugänglichen Frequenzbereich der Apparatur.

Die Bindung ist für unterschiedliche Adsorptionsplatzgeometrien verschieden, womit sich auch die Frequenz der C-O-Streckschwingung ändert.

Der dabei wichtige *chemische Anteil* in der Frequenzverschiebung wird in einem Modell von Blyholder [Bly64] behandelt, zu dessen Veranschaulichung Abbildung 10 dient.

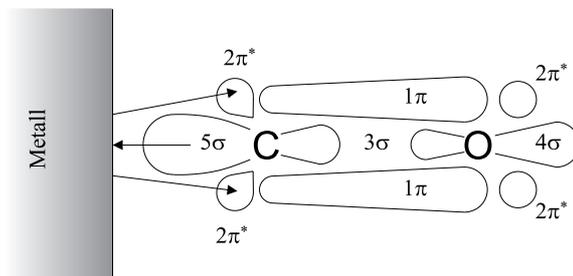


Abbildung 10: Der Donation-Back-Donation-Mechanismus für chemisorbiertes CO [Hof83].

Blyholder geht von einem starken Ladungstransfer (Donation) zum Metallatom aus, was in Abbildung 10 durch den Pfeil in Richtung Metall angedeutet ist. Durch diese Verschiebung der Elektronendichte liegen die 2π -Orbitale energetisch niedriger als das d-Band des Metalls. Es kommt zu einem Ladungstransfer in das anti-bindende π -Orbital (Backdonation). Der als Backdonation bezeichnete Ladungstransfer hat eine Lockerung der C-O-Bindung zur Folge, die sich in einer Änderung der Schwingungsfrequenz (Rotverschiebung) bemerkbar macht.

Im mechanischen Bild, das die Bindungen zwischen C und O sowie zwischen C und dem Metall als Federn mit der Kraftkonstanten K_{CO} bzw. K_{CM} beschreibt, kommt es zur *mechanischen Verschiebung*. Im Modell gekoppelter Massen ergibt sich für die C-O-Streckschwingung eine Frequenzverschiebung, relativ zum Gasphasenwert ω_g , in erster Näherung von [Hof83]:

$$\omega_{ads} = \omega_g \left(1 + \frac{K_{CM}}{K_{CO}} \cdot \frac{\mu^2}{2M_C^2} \right). \quad (3.19)$$

Dabei ist μ die reduzierte Masse des CO-Moleküls, und M_C die Masse des Kohlenstoffatoms. Es kommt zur Verschiebung hin zu höheren Frequenzen, die typischerweise bei $+50\text{cm}^{-1}$ liegt.

Der *Self-image-Effekt* [Hof83] beruht auf der Wechselwirkung des als Dipol zu betrachtenden CO-Moleküls mit seinem in der Metalloberfläche induzierten Bild-dipol. Dieser Self-image-Effekt führt zu einer Erniedrigung (Rotverschiebung) der Resonanzfrequenz des CO gegenüber dem Gasphasenwert von ca. -30cm^{-1} bis -50cm^{-1} und hebt damit die mechanische Blauverschiebung in etwa auf.

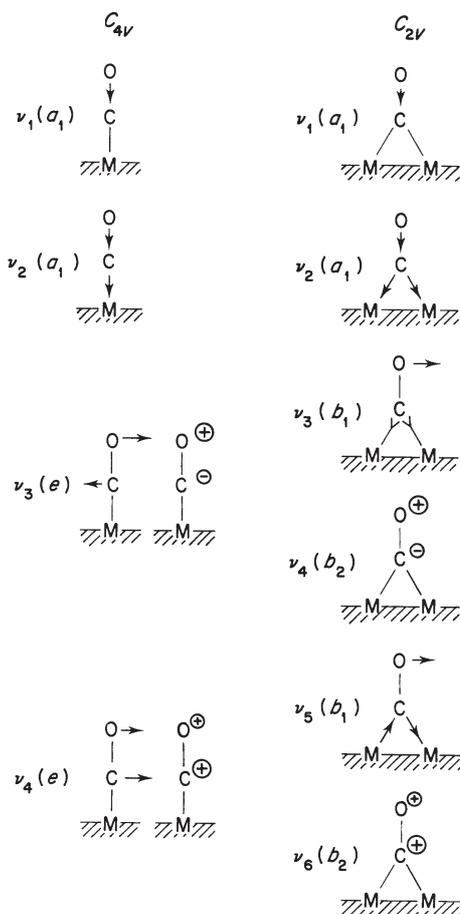


Abbildung 11: Eigenschwingungen eines an einer Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls für unterschiedliche Adsorptionsplatzgeometrien. Links: einfach koordiniert (on top), rechts: zweifach koordiniert (Brückenplatz). Die Abbildung stammt aus [Ric79].

Insgesamt betrachtet kommt es also zu einer Rotverschiebung, der im wesentlichen die chemische Verschiebung zugrunde liegt. Experimentell beobachtet wird zusätzlich eine Bedeckungsabhängigkeit der Frequenzverschiebung. Verantwortlich dafür sind einerseits chemische Effekte, andererseits die *Dipol-Dipol-Wechselwirkungen* benachbarter Adsorbatmoleküle. Im Blyholder-Modell ist der chemische Beitrag verständlich, die Adsorbate machen sich gegenseitig Konkurrenz beim Ladungstransfer. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist z. B. in einer Arbeit von B. N. J. Persson und R. Ryberg [Per81] näher beschrieben und kann sich für parallel zur Oberfläche orientierte Dipole sowohl in einer positiven als auch negativen Frequenzverschiebung bemerkbar machen.

Durch die Abhängigkeit der Frequenz der CO-Streckschwingung vom Umfeld des chemisorbierten CO-Moleküls lassen sich umgekehrt Rückschlüsse von gemessenen Absorptionsfrequenzen auf den Charakter des Adsorptionsplatzes ziehen. Damit sind Aussagen über die Morphologie der Metalloberfläche möglich.

4. Experiment

4.1 Substrat

Als Unterlage für die dünnen Metallfilme sollte ein geeignetes Substrat zur Verfügung stehen: Es sollte in Transmission die IR-Eigenschaften des Systems zugänglich machen, außerdem sollte die Gitterfehlpassung von Substrat und Metallfilm gering sein, um epitaktisches Wachstum zu ermöglichen. Gut geeignet ist Magnesiumoxid, denn als Isolator bietet es den Vorteil, dass die Messung der dynamischen Leitfähigkeit der Metallfilme durch die Unterlage nicht verfälscht wird. MgO ist im mittleren Infrarot über einen weiten Bereich transparent und passt damit zum gesamten Aufbau, zur Lichtquelle und dem Detektor. Ein weiterer Aspekt ist die relativ gute Handhabbarkeit der Kristalle. Die Kristalle werden entweder an Luft oder im UHV gespalten, was trotz der relativ großen Härte von MgO recht gut funktioniert. Im UHV kommt eine Kristallspaltzange zum Einsatz. Der Probenhalter (siehe Kapitel 4.3) wurde so konzipiert, dass er die dabei auftretenden Kräfte aushält. Die entstehenden Spaltflächen sind gut definierte fcc-MgO(001)-Flächen, welche extrem sauber sind. Der Gitterabstand von bcc-Fe(001) in der [110]-Richtung ist 0,406nm und von fcc-MgO(001) in der [100]-Richtung 0,421nm. Daraus ergibt sich einen Gitteranpassungsfehler von etwa 3,6%.

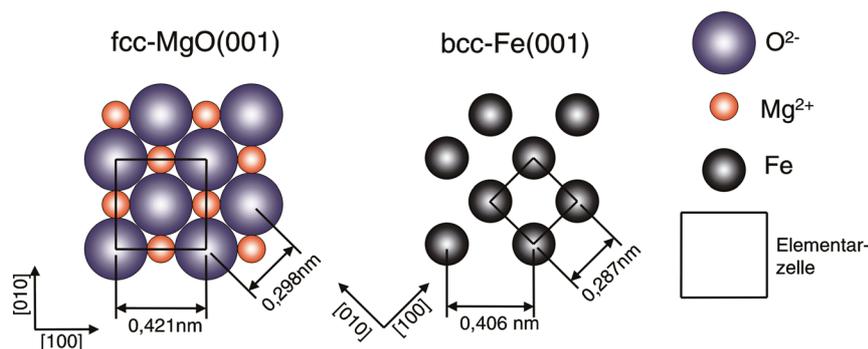


Abbildung 12: Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der fcc-MgO(001)- und der bcc-Fe(001)-Ebene (Darstellung aus [Kra99]).

Beim Spalten an Luft kommen handelsübliche Metallklingen zum Einsatz, die durch einen Hammerschlag den Kristall zerteilen. Die umgebende Luft führt bei der MgO-Spaltfläche zu einem Effekt, der sich im Wachstum durch eine höhere Keimdichte bemerkbar macht und sich durch eine größere Dichte an Punktdefekten erklären lässt [Fah00a].

Die durch Spalten erzeugten Flächen wurden mit dem AFM (Atomic Force Microscope) untersucht [San99]. Sie zeichnen sich durch Multilagenstufen aus, die parallele Streifen bilden. Zwischen den Stufen liegen relativ flache Regionen von bis zu mehreren hundert Nanometern Breite. Die von uns verwendeten Kristalle des Lieferanten TBL-Kelpin (Reinheit >99,9%) haben Abmessungen von etwa 7x7x15mm, wenn sie zur Spaltung in der UHV-Kammer vorbereitet werden und ermöglichen im besten Fall vier Aufdampfexperimente mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Probenhalter.

4.2 Metalle

In der hier vorgestellten Arbeit wurden Eisen und Kupfer als hochreine Materialien (Reinheit 99,98%) für die Präparation dünner Metallfilme verwendet.

Das Eisen wächst auf dem MgO in der bcc-Struktur auf, der Vergleich der Abmessungen zu dem MgO-Substrat zeigt Abbildung 12. Das verwendete Kupfer wächst in fcc-Struktur auf und zeigt mit einem Atomabstand von 0,361nm relativ große Abweichungen von den Abmessungen des MgO-Substrats. Die Gitterfehlpassung beträgt damit 14%. Tabelle 2 zeigt einige Eigenschaften der beiden Metalle.

G. Fahsold et al. untersuchten das Wachstum von Eisen auf MgO in einem Temperaturbereich von 140K bis 670K mit der Methode der Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS)[Fah00c]. Das Wachstum zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Es kommt bevorzugt zu Inselwachstum, wobei Form und Größe der Inseln von der Temperatur während der Präparation abhängt. Bei tiefer Temperatur (140K) führt der schwache Massentransport vom Substrat auf die Inseln zu einer schnelle Substratbedeckung, allerdings kommt es zu erhöhter Rauigkeit. Bei hoher Temperatur kommt es zum Zusammenwachsen größerer Inseln und das Substrat wird erst bei größeren Filmdicken komplett bedeckt.

Bei Kupfer auf MgO kommt es ebenfalls zu Inselwachstum [Mew01]. Die Gitterfehlpassung zusammen mit einer schwachen Bindung von Cu an MgO (im Vergleich zu Cu-Cu) lässt nichts anderes erwarten. Auch hier ist die Inseldichte und Inselnform stark abhängig von der Temperatur [Eil00].

	Fe	Cu
Gitterstruktur	bcc	fcc
Gitterabstand	2,87 Å	3,61 Å
E_F	11,1eV	7,0eV
v_F	$1,98 \times 10^6$ m/s	$1,57 \times 10^6$ m/s
Dichte (293K)	7,86 g/cm ³	8,96 g/cm ³
relative Atommasse	55,85	63,55
Schmelzpunkt	1808,2K	1356,6K
Elektronegativität (nach Allred und Rochow)	1,6	1,8
Härte	4,5 Mohs	2,75 Mohs
Elektrische Leitfähigkeit (293K)	$102,987$ (mΩ) ⁻¹ cm ⁻¹	$595,8$ (mΩ) ⁻¹ cm ⁻¹

Tabelle 2: Materialeigenschaften von Eisen und Kupfer. Die Angaben stammen aus [Ash76], [Che], [Rie94].

Das Metall wird in einem wassergekühlten Metallverdampfer durch Elektronenstoß geheizt und erreicht den MgO-Kristall in der Kammermitte, wo es zum Wachstum ultradünner Schichten kommt. Das Wachstum der Metallschicht wird mit der IR-Messung in Echtzeit verfolgt.

4.3 Probenhalter

An einen geeigneten Probenhalter werden vielfältige Ansprüche gestellt. Zum einen sollte man problemlos im UHV mit dem Cleaver den MgO-Kristall spalten können, ohne dass die dabei auftretenden Kräfte den Kristall aus seiner Befestigung lösen oder etwas beschädigen. Zum anderen muss aber die Befestigung des Kristalls so geschaffen sein, dass sie großen Temperaturänderungen standhält.

An einen Kupferkegelstumpf aus OFHC-Kupfer (Oxygen Free High Conductivity), der genau in den Manipulator passt und durch die große Oberfläche den Wärmekontakt zum Manipulator herstellt ist ein Kupferrahmen geschraubt. Zwischen Kegel und Rahmen befindet sich eine Saphirplatte, welche für die gegenseitige elektrische Isolation der angebrachten Pins (Stecker) bei gleichzeitig gutem Wärmekontakt des gesamten Probenhalters sorgt. Die zwei Pins sind für die Temperaturmessung da (siehe Kapitel 2.5), es handelt sich um ein Chromel-Alumel-Paar vom Typ K, welches die Temperatur des Kupferrahmens misst. Die Kammer ist so ausgelegt, dass zwei weitere Pins zum Einsatz kommen können, z.B. um Hochspannung zur Elektronenstoßheizung anzulegen. Am unteren Ende des Rahmens befindet sich eine Aussparung um den Kristall aufzunehmen, der mit zwei Schrauben mittels eines Stahlbalkens angepresst wird.

Die ursprüngliche Konstruktion für Messungen bei Raumtemperatur war ohne Saphirplatte und Thermoelemente, der Umbau wurde erst für die Messung 7 durchgeführt. Zu erwähnen bleibt dabei, dass der Wärmekontakt nicht mehr dem vor dem Umbau entspricht und damit eine geringfügige Abweichung in der mit flüssigem Stickstoff erreichbaren tiefsten Temperatur einhergeht.

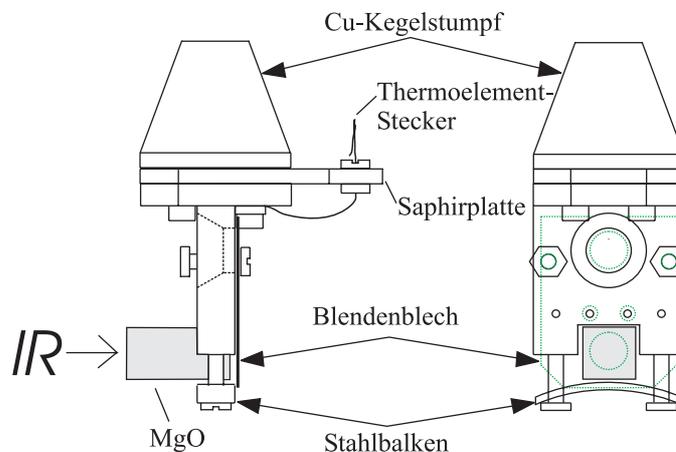


Abbildung 13: Skizze des Probenhalter in Originalgröße.

4.4 Vorbereitung und Durchführung

Um einen guten Hintergrunddruck zu gewährleisten sollten Probe und Probenhalter möglichst sauber in die Kammer eingeschleust werden. Die Reinigung des Probenhalters vor dem ersten Gebrauch bestand aus Ultraschallbädern in Bioson60®, destilliertem Wasser, Bioson70®, Aceton und Ethanol. In der Folgezeit wurden immer wieder vor neuen Experimenten Ultraschallbäder in Aceton gemacht.

Das MgO wurde für die ersten Experimente mit Sollbruchstellen versehen, welche mit einer Diamanttrennscheibe seitlich eingefräst wurden. In späteren Experimenten konnte auf diesen Arbeitsschritt verzichtet werden. Ohne Sollbruchstellen

kommt man zu ebenso guten Spaltergebnissen, zusätzlich vereinfacht sich aber das Anfahren der Klinge und man erreicht eine größere Variabilität in der Dicke des abgespaltenen MgO-Plättchens. Wichtig für das Spaltergebnis ist auch die Temperatur des Kristalls. Um gute Spaltflächen zu bekommen, sollte bei Raumtemperatur gespalten werden, auch wenn danach bei hoher Substrattemperatur aufgedampft wird.

Der Probenhalter wird zuerst in das Transfersystem eingeschleust, wo er bei ca. 500K mehrere Stunden im Hochvakuum ausgast. Dann wird der erkaltete Probenhalter mit dem Transferstab in die Kammer eingeschleust und vom Manipulator übernommen.

Vor dem Experiment muss flüssiger Stickstoff bereitgestellt werden. Dieser dient der Detektorkühlung und gegebenenfalls der Probenkühlung. Das Gasleitungssystem wird bei geplanten Adsorbat-Experimenten vorbereitet. Der Metallverdampfer samt Wasserkühlung wird in Betrieb genommen und nötigenfalls noch einmal ausgegast. Die Aufzeichnung der Daten mit dem Massenspektrometer wird gestartet, ebenso die Datenerfassung mittels eines Mehrkanal-Digital-Multimeters (Keithley DMM 2000) zur Aufzeichnung von u.a. Druck und Temperatur. Die Eichung der Aufdampftrate des Metallverdampfers durch die an der Kammer angebrachte Quarzwaage wird, wie ausführlich schon im Kapitel 2.4 dargestellt, durchgeführt.

Nach dem Spalten des MgO wird die Frontfläche geometrisch mithilfe eines Fernrohrs ausgerichtet, um die möglichst exakte Positionierung in der Kammermitte unter einem Winkel zum IR-Strahl von 90° , also in senkrechter Transmissionsgeometrie, zu erreichen. Jetzt beginnt das eigentliche Experiment mit der Aufnahme der IR-Transmissionsspektren. Nach einigen aufgenommenen Infrarotspektren, welche für eine spätere Driftkorrektur (siehe Kapitel 4.7.1) verwendet werden können, kann mit dem Öffnen des Shutters das Aufdampfen des Metallfilms gestartet werden.

Nach etwa einer Stunde ist die gewünschte Enddicke der Metallfilme von 6nm erreicht, bei einer Rate von 0,1nm pro Minute.

Nach dem Aufdampfen wurden bei späteren Experimenten Adsorbate bei etwa 100K angeboten. Vor dem Kühlen muss der Kammerdruck wieder im unteren 10^{-8} Pa-Bereich sein um möglichst wenig Restgasmoleküle vor dem Start der Spektren-Aufzeichnung zu adsorbieren.

Zusätzlich wurden nach der Filmpräparation LEED-Bilder aufgenommen.

4.5 IR-Messung während des Wachstums

Am Beispiel der Messung MImess5 (siehe Tabelle 4) werde ich die gemessenen Transmissionspektren und deren Auswertung vorstellen. Um weitere Schlussfolgerungen zu ziehen werden im Kapitel „Experimentelle Ergebnisse“ die verschiedenen Messungen verglichen und tiefergehend betrachtet.

Bei relativen Transmissionspektren wird die Änderung gegenüber eines Referenzspektrums dargestellt. Ein Spektrum, welches bei 1 liegt (100%-Linie) entspricht dem Spektrum des Substrats ohne Metallfilm. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Absorption zu und damit die Transmission ab.

Bei MImess5 handelt es sich um einen bei Raumtemperatur gewachsenen Eisenfilm, der eine Enddicke von 6,2nm erreicht. Während des Wachstums wird der vor dem Öffnen des Shutters eingestellte CO-Druck von 4×10^{-6} Pa beibehalten. Das Substrat ist UHV-gespaltenes MgO und hat eine Dicke von etwa 10,5mm. Bei einer Auflösung der Spektren von 2 cm^{-1} und 20 Scans dauert die Aufnahme eines Spektrums etwa 14 Sekunden, dabei wächst der Film um 0,025nm.

In der folgenden Grafik ist eine Auswahl der aufgenommenen Spektren im Abstand von 0,2nm, im Bereich von 1500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dargestellt.

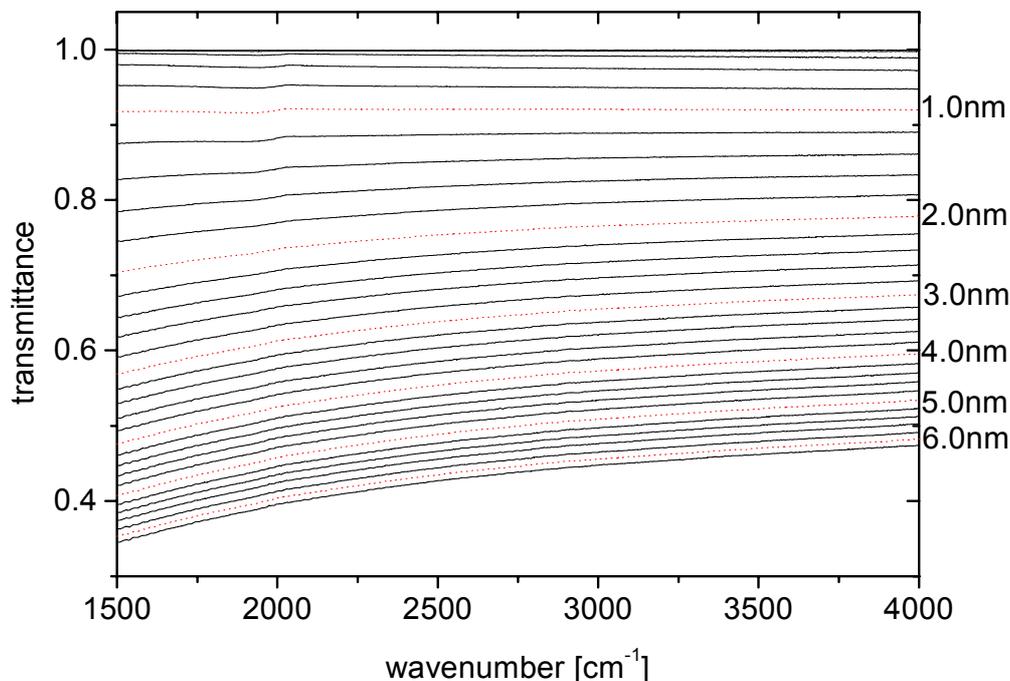


Abbildung 14: Aufdampfspektren von Eisen auf MgO relativ zu MgO. Der Eisenfilm ist gewachsen bei Raumtemperatur während eines CO-Angebots von 4×10^{-6} Pa.

Zu sehen ist der typische Verlauf der Spektren, der Wechsel von zuerst negativer Steigung (abh. von der Wellenzahl) zu einem Bereich ohne Frequenzabhängigkeit und schließlich zu einem Bereich mit positiver Steigung. Das kann man so verstehen, dass der zuerst dielektrische Charakter bei kleinen Schichtdicken ($< 1 \text{ nm}$) mit wachsender Schichtdicke abnimmt, die metallischen Eigenschaften zunehmen.

Man kann also grob die aufgenommenen Spektren in zwei Bereiche unterteilen, den nichtmetallischen und den metallischen. Die Stelle des Übergangs wird hier mit dem Begriff IR-optical-crossover bezeichnet. Es ist der Bereich, in dem das Spektrum waagrecht verläuft [Ber97], [Fah00a].

Nachdem die Inseln sich berühren und eine geschlossene Schicht entsteht, ist bei guten Metallen wie Cu (mit konstanter Plasmafrequenz) ein metall-typisches Spektrum zu erwarten. Bei Eisen zeigt der Vergleich von Heliumatomstreuexperimenten [Fah00c] mit IR-Messungen, dass nicht nur morphologische Effekte eine Rolle spielen, sondern dass auch der, erst oberhalb der Perkolationschwelle zu findende, optical crossover mit den Eigenschaften des dünnen geschlossenen Eisenfilms zusammenhängt [Fah00b].

Auf die Perkolationschwelle soll später noch näher eingegangen werden, wenn die Fit-Parameter zur Beschreibung der gemessenen Spektren besprochen werden.

Den Bereich unterhalb des optical crossover anzusehen kann Informationen über das Anfangsstadium des Wachstums liefern. Die Infrarotspektroskopie ist sehr empfindlich und theoretisch in der Lage, Unterschiede in der Morphologie von gewachsenen Metallfilmen sichtbar zu machen. Wenn man sich vorstellt, dass die Absorption der IR-Strahlung von der Abregung der Elektronen abhängt, also maßgeblich von deren Wechselwirkungen, erwartet man (im Fall einer freien Weglänge der Elektronen in der Größenordnung der Inselabmessungen) einen Unterschied im spektralen Verlauf (in der Dispersion). Das Anfangswachstum soll erst im nächsten Kapitel (unter 5.2) genauer betrachtet werden.

Eine andere Möglichkeit, die Änderung der Dispersion und den optical crossover darzustellen, bietet die folgende Auftragung. Es ist für eine Anzahl von festgehaltenen Wellenzahlen die Entwicklung der Transmission über der Dicke dargestellt. Eine Auftragung, wie sie öfter in der Literatur gewählt wird [Dvo01], [Yag88].

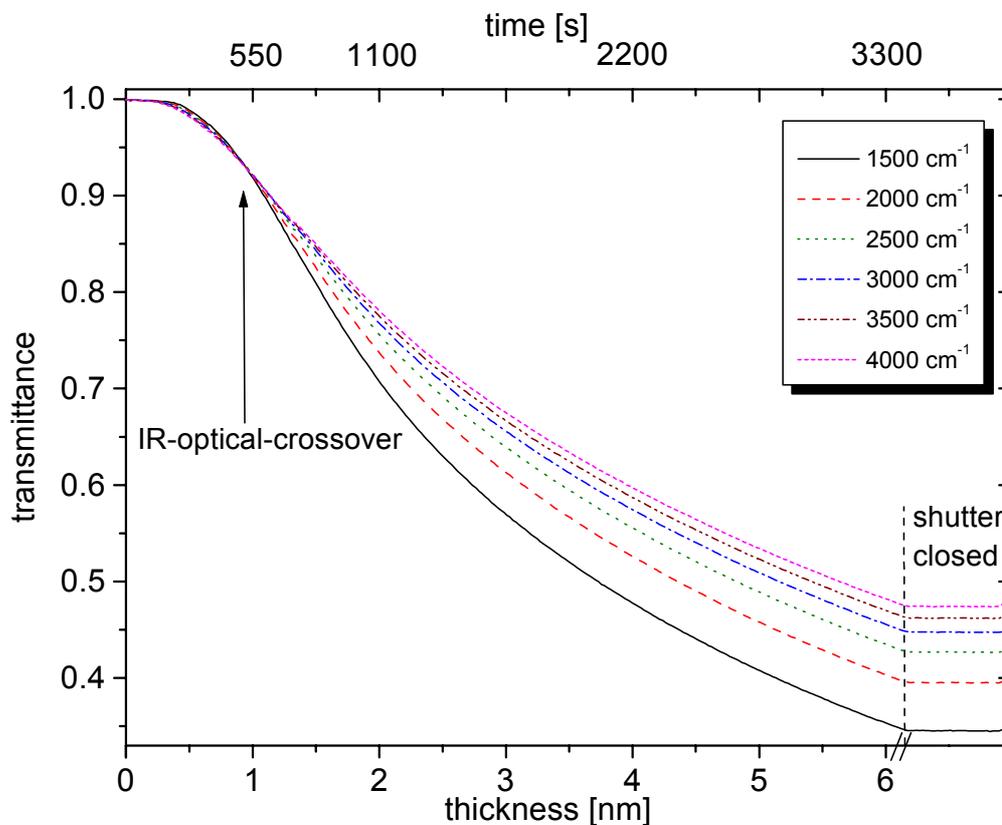


Abbildung 15: Entwicklung der Transmission über der Dicke. MImess5: Eisen auf MgO gewachsen bei Raumtemperatur und CO-Angebot von 4×10^{-6} Pa.

Der optical crossover zeigt sich als Schnittpunkt der Kurven. Im Diagramm ändert sich der Kurvenverlauf ab 6,2nm nicht mehr, da der zeitliche Verlauf dargestellt ist und die verstrichene Zeit einfach in die Dicke umgerechnet wurde. Das Wachstum wurde bei 6,2nm durch das Schließen des Shutters am Metallverdampfer beendet.

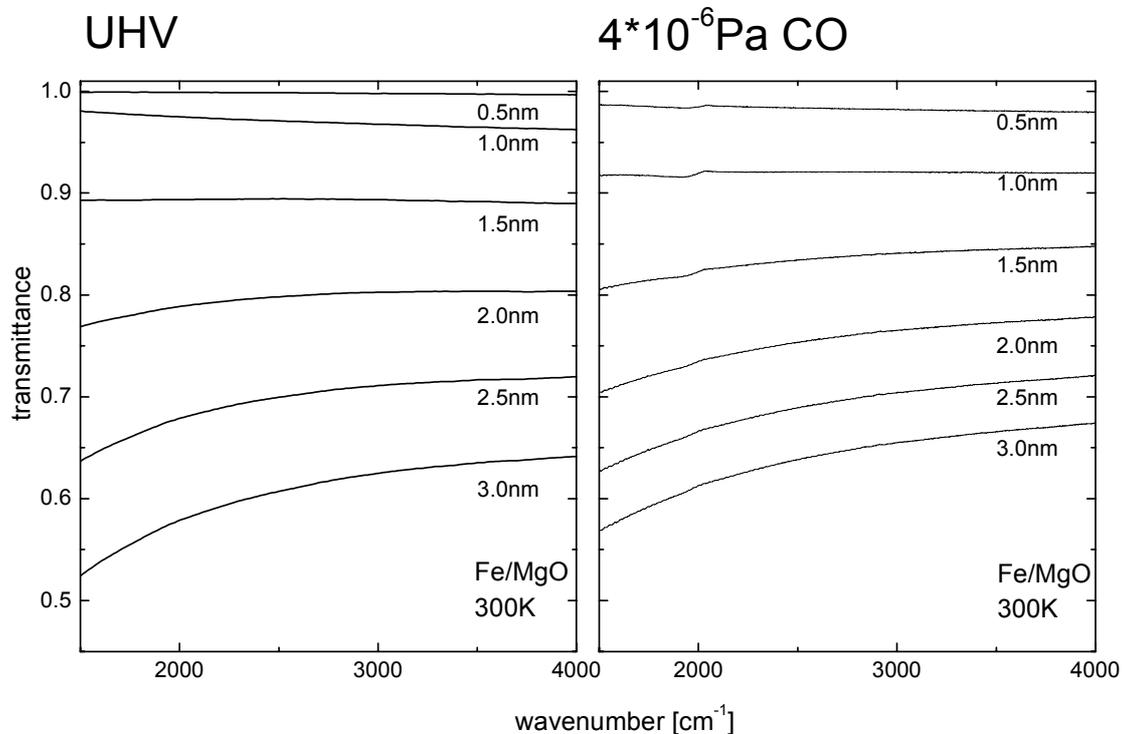


Abbildung 16: Vergleich der Aufdampfspektren ohne und mit CO-Angebot beim Wachstum von Fe auf MgO bei Raumtemperatur, bezogen auf MgO als Referenz.

Der Vergleich mit einem ohne CO-Angebot präparierten Metallfilm (Messr5r, siehe Tabelle 3) wird in Abbildung 16 gezeigt. Es ist ein deutlicher Einfluss des Kohlenmonoxids zu sehen. Der optical crossover tritt bei geringerer Schichtdicke auf, der Film schließt früher.

Bei gleicher Dicke der Filme hat der mit CO präparierte Film eine geringere Transmission. Die Struktur auf der rechten Seite bei 2000cm^{-1} , welche bei 1nm besonders stark ausgeprägt ist, stammt von adsorbierten CO-Molekülen.

Der metallische Bereich beider Messungen lässt sich gut durch das modifizierte Drudemodell für Eisen (Gleichungen (3.11), (3.17) und (3.18)) beschreiben, ein Hinweis darauf, dass es sich in beiden Fällen um Eisen handelt und nicht um zwei völlig verschiedene Materialien. Der Fit der korrigierten Spektren wird in Kapitel 5.3 gezeigt und besprochen.

IR-Linien von adsorbiertem CO können auch Indizien für die Morphologie der Metallfilme während des Wachstums liefern. Allerdings sind während des Wachstums keine scharfen Absorptionspeaks zu erwarten und auch nicht zu sehen. Das liegt an den vielen möglichen Adsorptionsplätzen, die den CO-Molekülen während des Wachstums zur Verfügung stehen und der davon abhängigen Schwingungsfrequenz. Die Ursache für diese Frequenzabhängigkeit, wurde in Kapitel 3.5 behandelt.

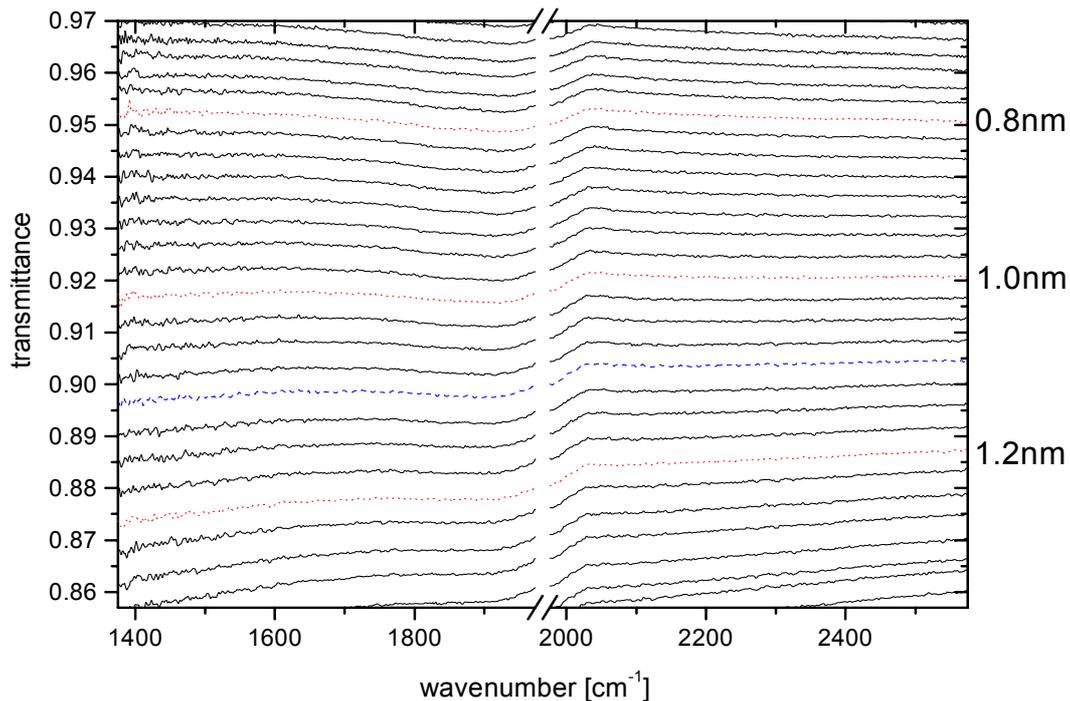


Abbildung 17: Diese Abbildung zeigt die durch adsorbiertes CO verursachten Absorptionslinien aus Abbildung 16 (rechts) für den Dickenbereich in dem sie am stärksten auftreten. (Der herausgenommene Bereich erstreckt sich über 3cm^{-1} . Dort befindet sich das Laser-Signal des Interferometers.)

In dem in Abbildung 17 dargestellten Bereich, der einen Ausschnitt aus Abbildung 16 (rechts) vergrößert darstellt, sind die durch das adsorbierte CO verursachten Strukturen deutlich zu sehen und haben die Form einer Stufe.

Die Entwicklung der Absorptionslinien mit zunehmender Dicke wird noch in Kapitel 5.4 besprochen. Hier werde ich erst einmal ein Spektrum der Dicke 1,1nm herausnehmen und genauer betrachten.

Es ist anzumerken, dass die Größe der Signale sich nur durch einen Verstärkungseffekt erklären lässt, wobei es sich vermutlich um eine Verstärkung von mindestens zwei Größenordnungen gegenüber dem adiabatischen Fall handelt [Kra99c], [Kra99]. Dieser Effekt wird oberflächenverstärkte Infrarotabsorption genannt (SEIRA, Surface Enhanced Infrared Absorption)¹.

Der spektrale Verlauf der Spektren ändert sich so, dass es mit zunehmender Dicke immer schwieriger wird, die Höhe oder Fläche des CO-Absorptionspeaks zu beurteilen. Deshalb wird eine Basislinienkorrektur unternommen. Die Basislinienkorrektur ist für jedes Spektrum durchzuführen, daher wird es nötig diesen Schritt zu automatisieren und nicht, wie in diesem Unterkapitel gezeigt, von Hand durchzuführen. Ein OPUS-Makro kann diese Aufgabe erledigen, sie ist Teil der Peakflächenberechnung, wie sie in Kapitel 5.4 zu sehen sein wird.

Das strichliert dargestellte Spektrum aus Abbildung 17 liegt bei 1,1nm und wird zur weiteren Betrachtung herausgegriffen siehe (Abbildung 18).

¹ Es wird angenommen, dass mindestens zwei Mechanismen zum SEIRA-Effekt beitragen, ein elektromagnetischer und ein chemischer.

In Abbildung 18 oben ist eine geeignete Basis aus sieben Punkten eingezeichnet, unten ist das Spektrum durch diese Basislinie geteilt.

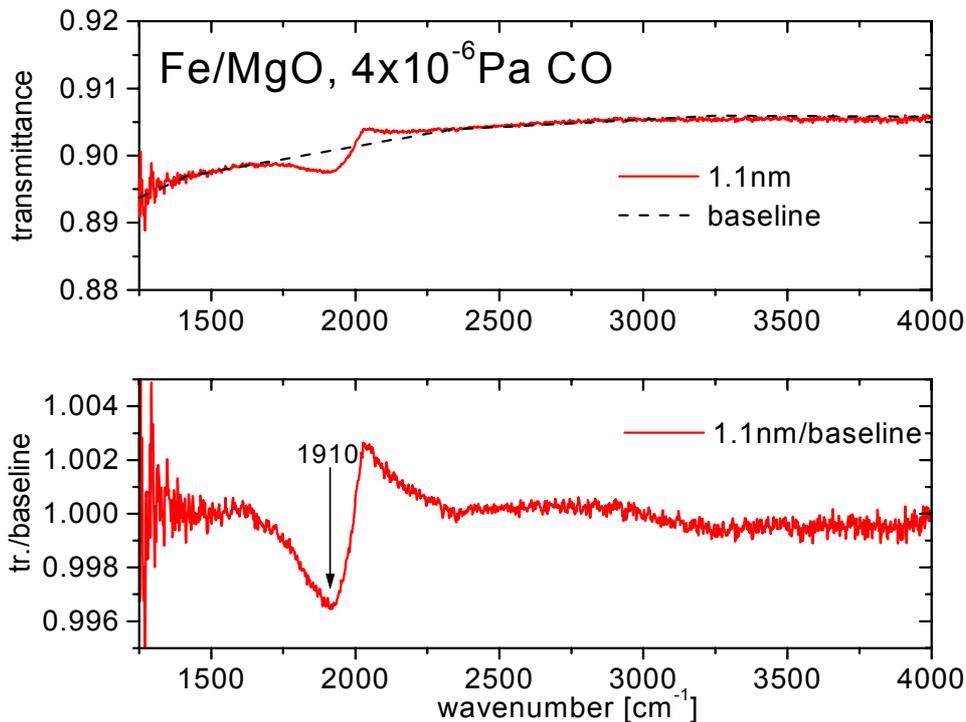


Abbildung 18: Eisen auf MgO bei 1,1nm Dicke, präpariert bei 300K und CO-Angebot von 4×10^{-6} Pa. Oben ist das Spektrum und eine Basislinie zu sehen. Unten ist das Spektrum durch die Basis geteilt um die Linienform deutlich zu machen und eine Zuordnung der Frequenz zu erleichtern.

Was sofort auffällt, ist die asymmetrische Form und die große Breite dieser durch das adsorbierte CO verursachten Strukturen, weshalb auch der Begriff Peak eher ungeeignet ist.

Der Befund einer starken Verbreiterung und einer asymmetrischen Linienform wurde schon in früheren CO-Adsorptionsexperimenten am System Fe/MgO bei tiefer Temperatur beobachtet [Kra99]. Durch die Adsorption des CO an die Metalloberfläche stehen dem angeregten Molekül mehr Zerfallswege (im Vergleich zur Gasphase) offen, und die damit verbundene kürzere Lebensdauer führt zu einer Verbreiterung der Absorptionspeaks. Die möglichen Dämpfungsmechanismen, wie z.B. die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren sind in der Dissertation von O. Krauth angesprochen [Kra99].

Das basislinienkorrigierte Spektrum von Abbildung 18 hat verblüffende Ähnlichkeit mit einem Adsorbatspektrum vom Juli 1997 von O. Krauth (unpublished). Der Film wurde damals ohne CO bei 310K präpariert (Dicke etwa 0,8nm), und anschließend mit CO bei einem Druck von etwa 1×10^{-5} Pa begast. Das Angebot von mehr als 7L CO führte zu einem Minimum bei 1920cm^{-1} und einer vergleichbaren Höhe und Breite des Peaks.

Abbildung 18 zeigt im basislinienkorrigierten Spektrum ein Minimum bei 1910cm^{-1} . In diesem Wellenzahlenbereich erwartet man die Streckschwingung von CO auf on-top-Plätzen einer Fe (110)-Facette. Es ist also anzunehmen, dass der Eisenfilm zumindest teilweise aus diesen Facetten besteht. Die Erhöhung bei 2035cm^{-1} („Antiabsorptionspeak“) auf der hochfrequenten Seite gehört zu dieser stark asymmetrischen Absorptionslinie. Die Breite von mehr als zweihundert Wellenzahlen lässt aber vermuten, dass vielleicht noch eine Reihe weiterer schwächer ausgeprägter Absorptionslinien (durch andere Plätze) in der Struktur enthalten sind.

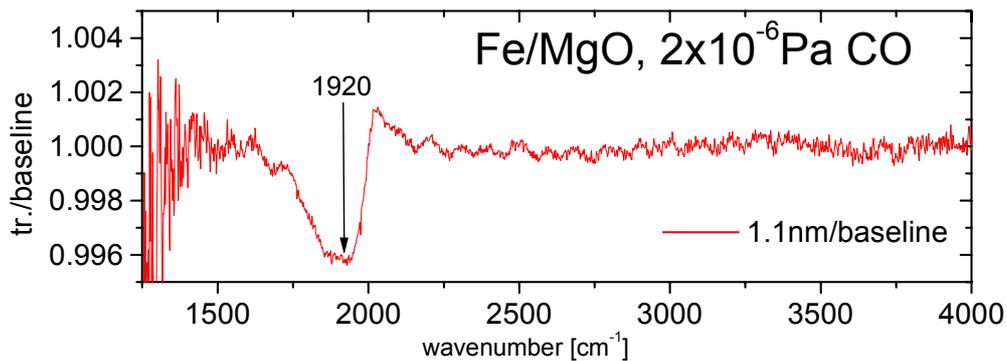


Abbildung 19: Eisen auf MgO bei 1,1nm Dicke, präpariert bei 300K und CO-Angebot von $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$. Das Spektrum ist wie in Abbildung 18 durch eine geeignete Basis geteilt.

In Abbildung 19 ist die Breite von gleicher Größenordnung. Das geringere CO-Angebot der dort betrachteten Messung M1mess4 führt, bei sonst gleichen Bedingungen, zu einem sehr ähnlichen Spektrum wie in Abbildung 18. Die Welligkeit rührt von Interferenzen her, deren mögliche Ursache eine nicht ideale Spaltfläche des MgO-Kristalls bei M1mess4 sein könnte.

Das Minimum des Absorptionspeaks liegt bei einem Wert von etwa 1920cm^{-1} .

Wichtig ist bei Messungen in senkrechter Transmission das Vorhandensein einer zur Substratoberfläche parallelen Komponente des dynamischen Dipolmoments, sonst kommt es nicht zur Absorption.

Bei Messung M1mess5 mit einem CO-Angebot von $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ während des Wachstums wurde nach der Filmpräparation ein CO-Adsorptionsexperiment bei tiefer Temperatur durchgeführt. Man bekommt zusätzliche Informationen über die Morphologie des Metallfilms, einerseits durch die Zuordnung der Frequenzen zu Adsorptionsplätzen und andererseits durch die Signalstärke in Abhängigkeit von der Dosis des CO. Dies soll Inhalt des nächsten Unterkapitels sein.

4.6 IR-Spektren von adsorbiertem CO bei 100K

Bei Mlmess5 (siehe Tabelle 4) und den folgenden Experimenten wurde nach der Filmpräparation auf 100K heruntergekühlt und Kohlenmonoxid angeboten. Bei den aufgenommenen IR-Spektren handelt es sich wieder um Relativspektren in Transmission; diesmal ist die Referenz jedoch der Eisenfilm auf MgO.

Es wurde bei einem CO-Druck von 2×10^{-6} Pa die relative Änderung des Spektrums, mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und 20 Scans pro Spektrum, aufgezeichnet. Man erreicht ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch die gewählte 3,5mm statt 2,0mm Apertur-Blende.

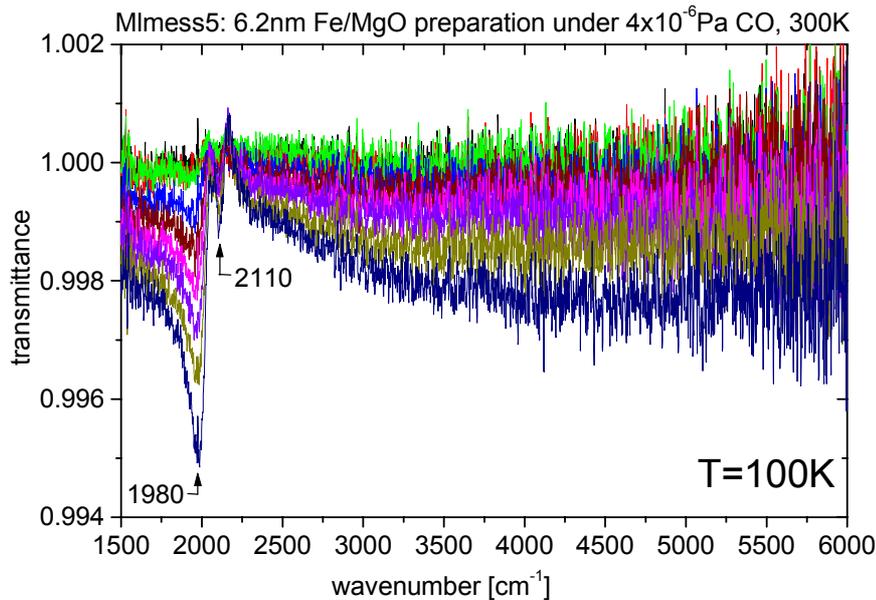


Abbildung 20: Transmission von CO/Fe/MgO, normiert auf die Transmission von Fe/MgO. Der bei Raumtemperatur präparierte Film hat eine Dicke von 6,2nm.

Abbildung 20 zeigt den Effekt des CO, so wie er gemessen wurde, nur die Drift des Detektors wurde korrigiert (Kapitel 4.7.1). Zu sehen ist eine Verschiebung der Grundlinie um etwa 0,2% nach unten. Außerdem ist ein Absorptionspeak bei etwa 1980 cm^{-1} , sowie ein zweiter Peak bei etwa 2110 cm^{-1} zu sehen. Zur weiteren Diskussion dient Abbildung 22, bei der die Spektren gegeneinander vertikal verschoben sind, um eine bessere Beurteilung der Spektrenentwicklung mit zunehmender Dosis zu ermöglichen.

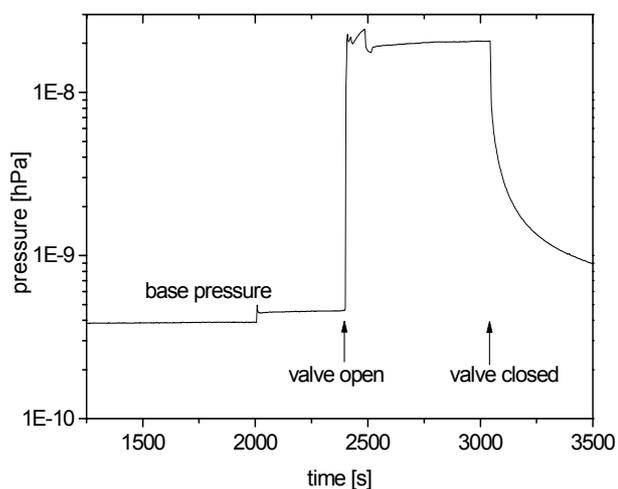


Abbildung 21: Die mit der Ionisationsmessröhre aufgenommene Druckkurve über der Zeit zeigt den Basisdruck und den Druck, der während des CO-Adsorptionsexperiments herrschte. Die CO-Dosis wird aus der Fläche unter der Kurve bestimmt.

Abbildung 21 zeigt den Verlauf des Drucks beim zweiten Teil der Messung Mlmess5, der auch für die anderen Adsorptionsmessungen bei 100K typisch ist.

Die Dosis wird durch die Integration von CO-Druck über der Zeit bestimmt. Die Dosis entspricht also der Fläche unter der Kurve in Abbildung 21 und nimmt nach dem Öffnen des Ventils im Idealfall gleichmäßig zu.

Aber schon vorher können sich Moleküle aus dem Hintergrundgas auf dem Eisenfilm festsetzen. Dieser unerwünschte Effekt ist umso stärker, je länger man nach dem Kühlen mit dem Start des Experiments wartet. Nun vergeht leider immer erst eine gewisse Zeitspanne, bis die Probertemperatur so stabil ist, dass die Messung sinnvoll durchzuführen ist. Um eine Vorstellung dieses nicht zu vernachlässigenden Effekts zu vermitteln, habe ich bei allen Experimenten eine Abschätzung der Vorbedeckung vorgenommen.

Für die Vorbedeckung durch CO im Restgas ($P_{\text{base}}=4 \times 10^{-8}\text{Pa}$) ergibt sich ein Wert von 0,5L bei MImess5, der wie gesagt nur eine Abschätzung nach oben darstellt. Dieser Wert ist zu dem in Abbildung 22 angegebenen zu addieren. Auf jeden Fall ist ein Einfluss der Vorbedeckung auf die Signalgröße bei Sättigung zu bedenken.

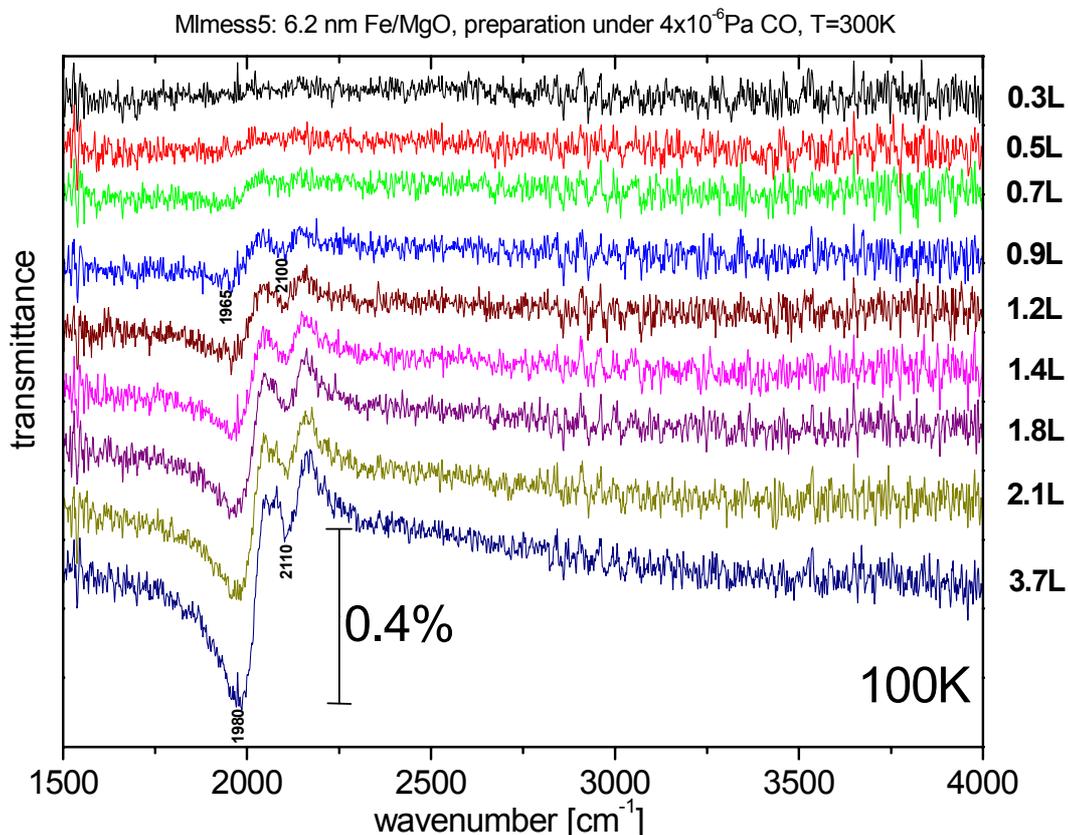


Abbildung 22: Spektren des CO-Adsorptionsexperiments bei 100K, gegeneinander verschoben.

Bei den meisten von mir durchgeführten Experimenten wurde während des Wachstums CO angeboten, es ist nicht auszuschließen, dass im Vergleich zu Messungen an Filmen, die ohne CO präpariert wurden, Unterschiede in den CO-Adsorptionsspektren auftreten können, die nicht auf morphologische Unterschiede zurückzuführen sind.

Wenn CO schon vor dem Kühlen (bzw. Gasangebot bei 100K) auf bestimmten Plätzen sitzt, ist der Absorptionspeak bei den später aufgezeichneten Relativspekt-

ren weder in der Höhe noch in der Frequenzverschiebung (mit zunehmender Dosis), identisch mit dem Fall ohne CO-Angebot während der Filmpräparation.

Wie in Kapitel 5.2 der Dissertation von O. Krauth [Kra99] zu sehen ist, liegen die Frequenzverschiebungen mit zunehmender Dosis (für Filme zwischen 0,5nm und 3,4nm) zwischen 60cm^{-1} - 100cm^{-1} . Bei den hier vorgestellten Messungen (etwa 6nm) liegen sie zwischen 10cm^{-1} und 30cm^{-1} . Es ergeben sich auch kleinere Signalgrößen bei Sättigung. Die Sättigungsdosis ist viel geringer, auch wenn man die geschätzte Vorbedeckung von 0,5L dazuaddiert.

Der Befund einer geringeren Frequenzverschiebung und eines kleineren Signals, wie er bei meinen Messungen im Vergleich zu früheren Messungen [Kra99] auftritt, lässt sich aber nicht durch den oben genannten Effekt erklären, sondern liegt an der anderen Morphologie, die durch das CO-Angebot während des Wachstums bewirkt wird.

Zu sehen ist dies besonders gut im Vergleich der Messungen an Filmen, die bei 430K gewachsen sind, dieser Vergleich des Filmwachstums mit und ohne CO-Angebot ist in Kapitel 5.5 zu sehen.

Abbildung 22 zeigt eine Auswahl der gemessenen Spektren, die vertikal gegeneinander verschoben sind. Bei einem Angebot von 0,5L ist eine Veränderung im Spektrum zu sehen, bei 0,7L deuten sich schon zwei Peaks an. Erst bei 0,9L ist die Asymmetrie der Linien deutlich zu erkennen, die eine hat ihr Minimum bei 1965cm^{-1} , die andere bei 2100cm^{-1} .

Bei 2,1L sättigt der höherfrequente Peak, bei einer Wellenzahl von 2110cm^{-1} . Im letzten Spektrum der Auftragung sättigt der größere Peak bei 1980cm^{-1} , und erreicht dabei eine Höhe von ca. 0,4%.

Die Messung der CO-Peaks von adsorbiertem CO nach vollendetem Filmwachstum lässt eine zuverlässigere Beurteilung des Films zu als die im vorigen Unterkapitel gezeigten Absorptionsspektren. Es stehen einige Vergleichsmessungen (unterschiedlich dicker Filme) zur Verfügung, außerdem ist die Abhängigkeit von der Dosis zu sehen. Im Vergleich zu Abbildung 18 ist die Breite des Peaks geringer, daher liegt die Vermutung nahe, es handelt sich nur noch um die CO-Streckschwingung auf der Fe (110)-Facette. Die Signalhöhe ist mit etwa 0,4% geringer als bei Messungen ohne CO-Angebot [Kra99]. Der Film ist relativ glatt gewachsen, wie LEED-Bilder zeigen. Das passt zu dem frühen Schließen des Eisenfilms, welches durch das Gasangebot während des Wachstums bewirkt wird. Nur ein weiterer Peak bei 2110cm^{-1} tritt auf, der nicht zu Literaturdaten [Bar98], [Ben85], [Erl81], [Moo87], [Moo85] der CO-Frequenzen auf Fe(110), Fe(100) und Fe(111) passt, und dessen Herkunft noch genauer zu klären ist.

Bei der Frequenz von 2110cm^{-1} wurde schon einmal ein Peak beobachtet [Pri00]. Es sind in dem dort gezeigten Spektrum vier Peaks unterschiedlicher Frequenzen zu sehen. Bei dem als rauher Film bezeichneten Präparat von 1nm Eisen besteht die Vermutung, dass die beiden höherfrequenten Peaks zu einer zweiten Lage CO (schwächer gebunden an die Adsorptionsplätze) gehören, wie sie z.B. in Spalten auftreten könnten. Dafür spricht, dass die beiden höherfrequenten Peaks erst ab 2 L aus dem Untergrund herauswachsen. Also wäre eine mögliche Zuordnung zu den Adsorptionsplätzen gegeben. Die Frequenz von 2110cm^{-1} gehört zu einer CO-

Schwingung der zweiten Lage auf der Fe(110)-Facette, die Schwingung bei 2138cm^{-1} zur zweiten Lage von Fe(100). Die Werte liegen nah am Gasphasenwert der CO-Schwingung von 2143cm^{-1} .

Das passt zu den Beobachtungen bei MImess5, da der höherfrequente Peak auch erst bei größerer Dosis zu sehen ist und eine sehr geringe Frequenzverschiebung zeigt. Weitere Hinweise, dass 2110cm^{-1} dem Fe(110) Platz zuzuordnen ist, existieren nicht.

Auf die hier gezeigten Spektren werde ich mich in Kapitel 5 bei einem Vergleich der verschiedenen Messungen wieder beziehen.

Als weiterer Schritt zur Charakterisierung der präparierten Metallfilme folgt die modellmäßige Beschreibung der gemessenen Aufdampfspektren. Hier in Kapitel 4 soll die Grundlage und Technik beschrieben werden, die zum Fit der Spektren führt.

4.7 Modellierung von Spektren und Fit-Algorithmus

Das modifizierte Drude-Modell ist nur für geschlossene Metallfilme sinnvoll. Man erwartet daher den Zusammenbruch des Modells bei kleineren Dicken (Inselfilme), wie er in der Divergenz der Fit-Parameter sichtbar wird, siehe Kapitel 5.3. Wenn der Volumenanteil des Metalls (an der effektiven Dicke) zu kleineren Massenbelegungen hin immer geringer wird werden zur sinnvollen Beschreibung Effektive-Medien-Modelle notwendig.

Alle von mir für Eisenfilme durchgeführten Fits, welche später zu sehen sind, liegen im Frequenzbereich von 2200cm^{-1} - 4500cm^{-1} . Damit werden die mittleren quadratischen Abweichungen (Δ^2 , siehe Text zu Abbildung 35) untereinander vergleichbar.

Für die Wahl des Frequenzbereichs gibt es verschiedene Gründe. Das MgO hat zwischen 1200cm^{-1} und 2000cm^{-1} seine Absorptionskante (siehe Abbildung 4 rechts), damit sind Messungen in Transmissionsgeometrie unterhalb von 1200cm^{-1} mit der hier beschriebenen Apparatur ausgeschlossen. Zwischen 1600cm^{-1} und 2150cm^{-1} sind Absorptionen durch adsorbiertes CO zu sehen, wenn das Filmwachstum bei CO-Angebot vonstatten geht. Interbandübergänge bei Eisen beeinflussen verstärkt ab 5000cm^{-1} das Spektrum [Nau86], [Wea79]. Der Detektor und die verschiedenen optischen Komponenten, wie z.B. der Strahlteiler, werden im oben genannten Bereich innerhalb ihrer Spezifikationen betrieben.

Beim Fit geht es mir um die breitbandige Beschreibung der Transmissionsspektren. Der Bereich der CO-Absorption ist wie eben gesagt ausgeklammert¹, die Modellierung der Absorptionspeaks von Adsorbaten geht über den Rahmen dieser Diplomarbeit hinaus. Zum Fit der Absorptionspeaks von CO auf Eisen sei auf [Kra00], [Kra99] und [Pri] verwiesen.

¹ Die Messungen von Adsorbatspektren bei 100K (zu sehen in Kapitel 5.5) zeigen auch eine Änderung der Grundlinie. Eine breitbandige Veränderung im Aufdampf-Spektrum durch das adsorbierte CO fällt bei der Beschreibung der Aufdampfspektren nicht ins Gewicht, die darauf beruhende Änderung der Fitparameter liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Ganz anders zu sehen ist der indirekte Einfluss des adsorbierten CO auf die Spektren über die Änderung im Filmwachstum!

In Kapitel 5.3, Fit der IR-Spektren, wird neben der Frage nach den prinzipiellen Eigenschaften (dielektrische, optische Eigenschaften; Morphologie) der präparierten Metallfilme auch die Frage zu klären sein, ob es durch Angebot von CO während des Wachstums zu Inkorporation von Fremdatomen in das Eisen bzw. Kupfer kommt.

4.7.1 Korrektur von Temperaturdrift und Nichtlinearität des Detektors

Dieses Unterkapitel zeigt Bemühungen, messtechnisch bedingte Störungen in den Spektren von echten physikalischen Eigenschaften zu trennen.

Der MCT-Detektor wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Dazu wird der detektor-eigene Dewar befüllt. Langzeitmessungen ([Pri00]) haben gezeigt, dass der Detektor nach einer Stabilisierungsphase von etwa zwei Stunden für einen Zeitraum von vier bis fünf Stunden stabil arbeitet. Mit fortschreitender Zeit erwärmt sich der Detektor und seine Empfindlichkeit nimmt ab. Dies geschieht annähernd linear und kann relativ leicht korrigiert werden.

Spätestens vor dem Fit der Spektren sollte, anhand der eigens dazu vor dem Start des Metallfilmwachstums aufgenommenen Spektren, die Temperaturdrift des Detektors bestimmt und korrigiert werden. Dazu steht ein OPUS-Makro zur Verfügung. Ohne Detektordrift sollten die (Relativ-)Spektren bei unveränderter Anordnung 100%-Linien ergeben. Es kommt aber zu einer Drift in der Größenordnung von 1% pro Stunde.

Die Nichtlinearität des MCT-Detektors, seine Empfindlichkeit hängt von der eingehenden Strahlungsleistung ab, hat sich als nicht zu unterschätzender Faktor herausgestellt. Sie führt in manchen Fällen zu Verfälschung der Spektren in dem Maße, dass sich die Änderungen in veränderten Fit-Parametern widerspiegeln.

Schon frühere Vergleichsmessungen [Mag99] zwischen MCT- und DTGS-Detektor haben gezeigt, dass die automatische Korrektur der Nichtlinearität des Detektors von OPUS nicht immer ausreichend ist. Diese Nichtlinearität sollte klein gehalten und wenn möglich nachträglich korrigiert werden.

Der unerwünschte Effekt ist durch die Wahl einer kleinen Aperturblende zu mindern. Diese Möglichkeit war bei meinen Messungen, bei denen auch die CO-Absorptionspeaks während des Aufdampfens interessieren, nur begrenzt möglich. Für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurde am Anfang eine 2mm, später eine 1mm-Aperturblende benutzt.

Um trotz großer Aperturblende bessere Spektren zu erhalten kann man nachträglich korrigieren, wenn man vor und nach dem Filmwachstum ein Spektrum mit kleinerer Aperturblende aufnimmt. Dann ist zusätzlich zur automatischen Korrektur durch OPUS eine weitere Korrektur der Nichtlinearität mithilfe Formel (5.1) und des selbstgeschriebenen NLC-Makros (siehe Anhang) möglich. NLC steht hier für Non-Linearity Correction.

Die Intensität, die am Detektor ankommt, hängt vom Strahlenversatz bzw. der Änderung des Fokus durch die Probe ab, wenn relativ zum leeren Strahlengang gemessen wird. Man kann an der Aperturblende noch einen zusätzlichen Filter, ein

MgO-Plättchen welches als Hochpassfilter wirkt, anbringen. Durch diese Methode wird ein „besseres“ Vakuum (als Referenz) produziert [Mag99].

4.7.2 SCOUT

SCOUT [The00] steht für **S**pectroscopic **O**bjects and **U**tilities, einer Software zur Simulation von Spektren. SCOUT berechnet die Spektren von Schichtsystemen nach dem Matrix-Formalismus und enthält die Möglichkeit, durch Variation von Parametern, den Fit an die gemessenen Spektren durchzuführen. Da der Matrix-Formalismus nur kohärente Reflexion vorsieht, werden inkohärente Reflexionen in SCOUT dadurch simuliert, dass die Schichtdicke etwas variiert und die Ergebnisse gemittelt werden.

Für die von mir durchgeführten Fits besteht das Schicht-System genaugenommen aus vier Schichten:

1. Halbraum Vakuum,
2. Metall-Film,
3. Substrat,
4. Halbraum Vakuum.

Außer der Möglichkeit, implementierte Modelle zur Berechnung der dielektrischen Funktionen der einzelnen Schichten heranzuziehen, kann man die dielektrischen Daten auch importieren. Es gibt eine OLE (Object Linking and Embedding) Schnittstelle zur externen Steuerung des Programms. Das Opus-File-Format der Software des FTIR-Spektrometers kann direkt eingelesen werden.

Die dielektrische Funktion für die Metalle Kupfer und Eisen stammt aus Literaturdaten. Ordal et al. [Ord85] haben Werte der dielektrischen Funktion (ϵ_1 und ϵ_2) für 14 Metalle zusammengetragen. Dabei handelt es sich um Reflexionsmessungen an Bulk-Material bei Raumtemperatur. Mit den Gleichungen (3.14) und (3.15) kann man daraus die frequenzabhängige Relaxationsrate und Plasmafrequenz berechnen.

Auch die dielektrische Funktion für das MgO-Substrat stammt aus Literaturdaten. In einer Datensammlung von Roessler und Huffman [Roe91] findet sich tabellarisch aufgeführt Brechzahl n und Extinktionskoeffizient κ . Der Zusammenhang zwischen diesen und ϵ_1 und ϵ_2 wird durch Gleichung (3.16) beschrieben.

4.7.3 Scoutole

Bei dem mit Scoutole [Sin00] benannten Programm handelt es sich um eine Software zur Steuerung von SCOUT über die OLE-Schnittstelle. Das Programm leistet aber noch viel mehr als nur eine Automatisierung von Arbeitsschritten, es optimiert die Fitparameter mittels des SUPLEX-Algorithmuses. Dazu wird die mittlere quadratische Abweichung Δ^2 zwischen Fit und gemessenem Spektrum berechnet und minimiert.

Aus den Ordal-Bulk-Daten [Ord85] werden dazu im ersten Schritt die Bulk-Relaxationsrate und Bulk-Plasmafrequenz berechnet. Im nächsten Schritt wird mit den Korrekturparametern α und β^2 in den Gleichungen (3.17) und (3.18) eine effektive dielektrische Funktion berechnet. Damit wird die von den Parametern

abhängige Abweichung der simulierten von den gemessenen Spektren berechnet und zur Bestimmung neuer Parameter herangezogen. Die letzten beiden Schritte werden vielfach wiederholt.

4.7.4 Fit-Parameter

Als Fitparameter dienen α und β^2 , die zur Erweiterung des Drudemodells für dünne Metallfilme schon in Abschnitt 3.4 eingeführt wurden (Gleichung (3.17), (3.18)).

Bei der Beschreibung von (Eisen-)Spektren, die nicht bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, kann ein weiterer Parameter wichtig werden. Dieser Fitparameter γ skaliert den frequenzabhängigen Teil der Relaxation und wurde eingeführt um dessen Abhängigkeit von Temperatur und Defektdichte zu berücksichtigen [Fah00b].

Die temperaturabhängige Streurrate ergibt sich aus folgender Formel [Smi82]:

$$\omega_{\tau}^{Bulk}(\omega, T) = \omega_{\tau}^0(T) + \gamma(T)\omega^2. \quad (4.1)$$

Ein solcher Zusammenhang entspricht den Ordal-Bulk-Daten für $\varepsilon(\omega)$. In γ sind Anteile durch die Streuung von Elektronen an Elektronen, Elektronen an Phononen und Elektronen an Defekten enthalten [Smi82].

Durch die Anpassung der Formel (4.1) an die Bulk-Daten für Eisen berechnen sich ω_{τ}^0 zu 180cm^{-1} und γ zu $3,2 \times 10^{-4}\text{cm}$ [Bar98].

Bei den von mir durchgeführten Fits habe ich nicht die analytische Formel (4.1) benutzt, sondern das aus den Ordal-Bulk-Werten für $\varepsilon(\omega)$ berechnete $\omega_{\tau}(\omega)$ durch einen Term $g \cdot \omega^2$ additiv erweitert. Bei g handelt es sich also um eine Abweichung von den Ordal-Bulk-Werten, sozusagen um ein $\Delta\gamma$:

$$\omega_{\tau}^{TF}(\omega, T, d) = \omega_{\tau}^{Ordal-Bulk}(\omega) + g(T)\omega^2 + \alpha(d)\frac{v_F}{2d}. \quad (4.2)$$

Bei meinen Berechnungen habe ich auch für Raumtemperatur-Messungen den Parameter g zur genaueren Beschreibung der Spektren getestet. Schließlich ist nicht von vornherein zu erwarten, dass die Ordal-Bulk-Daten auch auf Metallfilme, die unter Gasangebot gewachsen sind, passen. Um es schon vorwegzunehmen, dieser zusätzliche Parameter war letztlich bei Raumtemperaturmessungen nicht nötig, es kommt dadurch zu keiner besseren Beschreibung der Transmissionsspektren.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1 Experimentübersicht

In der Tabelle 4 auf der nächsten Seite sind alle Experimente und deren wichtigste Parameter gegenübergestellt. Es wurden für Eisen und Kupfer Experimente bei CO-Drücken von 2×10^{-6} Pa bis 8×10^{-6} Pa, sowie bei einem Druck von weniger als 9×10^{-8} Pa gemacht. Außer den vielen Messungen bei Raumtemperatur (RT) wurden für Eisen auch Messungen bei einer Substrattemperatur von etwa 430K durchgeführt.

Bedingt durch die Präparation im UHV sind die Dicken des MgO-Substrats unterschiedlich; ebenso ließ sich nicht immer die exakt gleiche Aufdampfrate erzielen. Die Aufdampfrate bewegt sich in einem Bereich von 0,09nm pro Minute bis 0,11nm pro Minute.

Zum Vergleich werden noch zwei weitere Experimente herangezogen. Es handelt sich zum einen um eine Messung von Eisen auf MgO bei Raumtemperatur, die schon mehrmals in der Arbeitsgruppe durchgeführt wurde, sie trägt die Bezeichnung Messr5r, und stammt zuletzt von Norbert Magg [Mag99], [Fah00b].

Die andere Messung besteht aus dem ersten Teil einer Messung, die im Rahmen der Dissertation von Andreas Priebe durchgeführt wurde und trägt die Bezeichnung Amess25 [Pri].

	Datum	Temp. [K]	Film-dicke [nm]	Druck [Pa]	Aufdampf-rate nm pro min	Substrat
Messr5r	12.01.99	313	4,5	$5,5 \times 10^{-8}$	0,18	8mm MgO UHV-gespalten
Amess25	12.04.01	300	1,9	4×10^{-6} CO	0,11	MgO luftgespalten

Tabelle 3: Messr5r, Amess25.

Die Messreihe mit der Bezeichnung Mmess12 besteht aus fünf Teilen. Fünf Spaltflächen, teils an Luft gespalten, teils im UHV, wurden mit ca. 1nm Eisen bei 430K bedampft. Die daran durchgeführten AFM-Aufnahmen ließen sich aufgrund unzureichender Stabilität des Geräts durch Schwankungen in der Spannungsversorgung nicht auswerten. Da die Messungen aber innerhalb von 24h bei annähernd identischen Bedingungen durchgeführt wurden, ist ein Vergleich der IR-Spektren sehr interessant.

Die Messungen Mmess1-Mmess11 haben alle gemeinsam, dass das MgO im UHV gespalten wurde, ebenso ist die Auflösung von 2cm^{-1} und die Anzahl der Scans (20) identisch. Nicht aufgeschlüsselt ist, bei welchen Experimenten noch Messungen mit kleinerer Aperturblende existieren und wann zusätzlich MgO-Plättchen (als optischer Filter) benutzt wurden. Alle Adsorbat-Spektren wurden mit einer 3,5mm Aperturblende aufgezeichnet. Mmess1-3 wurden bei eingebauten Diamantfenstern durchgeführt, alle späteren Messungen mit KBr-Fenstern. Die Angabe des Drucks bezieht sich auf die Aufzeichnung der Werte der Ionisationsmessröhre (vgl. Abbildung 21).

	Mlmess1	Mlmess2	Mlmess3	Mlmess4	Mlmess5	Mlmess6
Datum	23.10.00	24.10.00	24.10.00	23.11.00	24.11.00	27.11.00
Material	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
Temp. ¹ [K]	RT	RT	RT	RT	RT	RT
Filmdicke [nm]	?	5.7	6.25	6.6	6.2	5.6
MgO ² -Dicke[mm]	11.5	9.8	8.5	14.2	10.5	9.3
Rate [nm/min]	?	0.092	0.111	0.113	0.109	0.092
Druck [Pa]	2×10^{-6}	2×10^{-6}	4×10^{-6}	2×10^{-6}	4×10^{-6}	8×10^{-6}
Blende[mm]	3	3	3	2	2	2
Adsorbat-Experiment					CO, 100K	CO, 100K
Sättigung ³ CO-Struktur					4.2 L	3.9 L
Bemerkung	Ofen instabil		Ofen kurzzeitig auf 0.126 nm pro min	Nach Kammerausheizen, IG an T-Flansch		

	Mlmess7	Mlmess9	Mlmess10	Mlmess11	Mlmess12	
Datum	10.01.01	15.01.01	17.01.01	20.01.01	03.07.01	
Material	Fe	Fe	Cu	Cu	Fe	
Temp. ¹ [K]	430	430	RT	RT	430	
Filmdicke [nm]	6.35	6.3	6.15	6.1		
MgO ² -Dicke[mm]	12.9	8	5.8	11	air/UHV-cleaved	
Rate [nm/min]	0.102	0.100	0.105	0.100		
Druck [Pa]	$< 7 \times 10^{-8}$	4×10^{-6}	4×10^{-6}	$< 9 \times 10^{-8}$	$< 6 \times 10^{-8}$ u. 4×10^{-6}	
Blende[mm]	2	2	2	2	1	
Adsorbat-Experiment	CO,100K	CO, 100K	CO, 100K	CO, 100K		
Sättigung ³ CO-Struktur	6.7 L	5.9 L	5.5 L	5.4 L		
Bemerkung	Polarisator ⁴ , Probenhalter umgebaut, Thermopin ⁵	Polarisator ⁴	Polarisator ⁴	Polarisator ⁴	Nach Kammerausheizen, IG und CO - System anders	

Tabelle 4: Übersicht über die im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Experimente.

¹ RT bedeutet Raumtemperatur, hier etwa 300K-310K.

² MgO UHV-gespalten.

³ Abschätzung dieses Maximalwerts, siehe Kapitel 4.6 und 5.5.

⁴ Polarisator im Strahlengang, schwächt die Intensität.

⁵ Temperaturmessung am Probenhalter mit Thermoelement ab jetzt möglich.

5.2 IR-Spektren im Vergleich

Nachdem in Abbildung 16 zu sehen war, dass das angebotene CO einen beträchtlichen Einfluss auf das Wachstum von Eisen auf MgO hat, verglichen mit einem ohne CO-Angebot gewachsenen Film, sollen nun Unterschiede durch verschiedenen CO-Druck dargestellt werden.

Es wird also als veränderlicher Parameter der Druck angesehen, die Temperatur und die anderen Präparationsbedingung sollen vergleichbar sein. Bei den Messungen mit den Bezeichnungen MImess4, MImess5 und MImess6 handelt es sich um Eisenfilme, die auf UHV-gespaltenem MgO bei Raumtemperatur aufgewachsen sind. Die Unterschiede bestehen im wesentlichen im vorherrschenden CO-Druck während des Wachstums. Die Aperturblende ist in allen drei Fällen 2mm groß gewesen. In Abbildung 23 ist eine Auswahl der Spektren bis zur Dicke von 1nm zu sehen, zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spektren wächst der Film um 0,1nm.

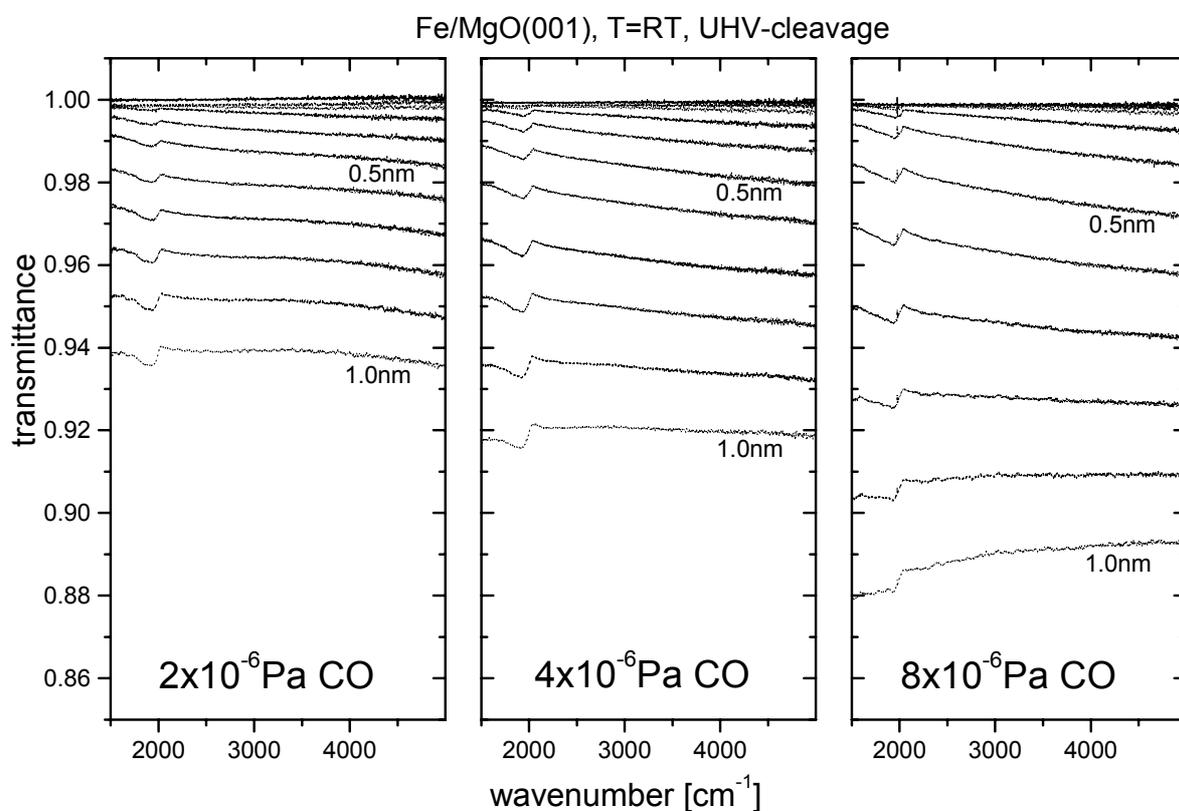


Abbildung 23: Gegenüberstellung der Spektren von Fe/MgO bis zur Dicke von 1nm, die bei Raumtemperatur unter verschiedenen CO-Drücken gewachsen sind. Von links nach recht 2×10^{-6} Pa, 4×10^{-6} Pa, 8×10^{-6} Pa.

Auf den ersten Blick sieht man die Tendenz, dass je höher der CO-Druck, umso niedriger die Transmission bei gleicher Schichtdicke ist. Am deutlichsten ist das bei den 1nm Spektren zu sehen. Um 2000 cm^{-1} erkennt man wieder den CO-Peak, sonst sind die Spektren relativ strukturlos.

Der Vergleich der Messung bei 2×10^{-6} Pa (linke Seite in Abbildung 23) zur 4×10^{-6} Pa Messung (Mitte) zeigt bei gleichen Dicken etwa die gleiche Krümmung. Es scheint nur im Niveau der Transmission eine „Verschiebung“ zu bestehen.

Anders sieht der Vergleich von 4×10^{-6} Pa (Mitte Abbildung 23) zur 8×10^{-6} Pa Messung (rechte Seite) aus, die Krümmung ist z.B. für 0,5nm rechts stärker ausgeprägt.

Damit zeigen sich also im Anfangswachstum Unterschiede, die sich durch andere Inselformen oder Inselabmessungen erklären lassen.

Der Spaltvorgang des MgO bei M1mess6 ist nicht so gut gelungen wie bei den beiden anderen Messungen, daher könnte auch dieser Punkt die Abweichung der Krümmung (Abbildung 23, rechts) erklären – anderes Wachstum durch höheren CO-Druck plus andere MgO-Spaltfläche.

Unterschiedliche Temperaturen haben einen großen Einfluss auf das Wachstum, es lässt sich ein direkter Zusammenhang von späterem Schließen des Eisen-Films zu Wachstum bei höherer Temperatur nachweisen. Dies wurde z.B. durch Helium-Atomstrahl-Streuung gezeigt [Fah00c], die auch Schlussfolgerungen in Bezug auf Unterschiede in der Inselform, Inselgröße und Inseldichte zulässt. Verstehen lässt sich das Verhalten durch die Temperaturabhängigkeit des Massentransports, der Diffusion.

Abbildung 24 zeigt welchen Einfluss das CO-Angebot auf das Wachstum bei einer von Raumtemperatur verschiedenen Aufdampftemperatur hat.

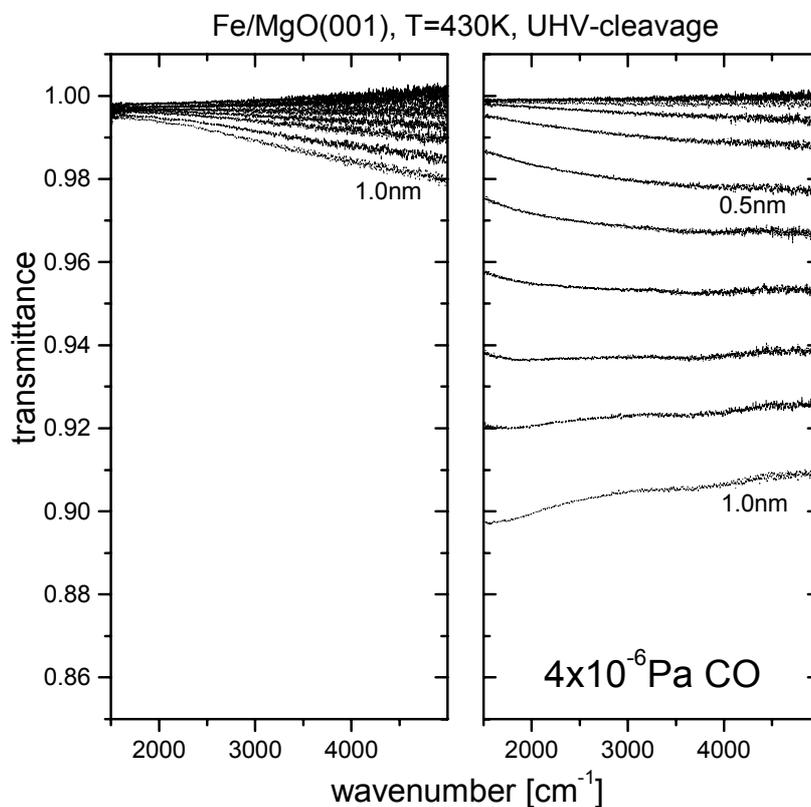


Abbildung 24: Vergleich der Spektren von Fe/MgO bis zur Dicke von 1nm, ohne und mit CO-Angebot (4×10^{-6} Pa) bei 430K gewachsen.

CO-Absorptionspeaks sind nicht zu sehen. Wie TDS-Messungen an Fe(100) zeigen, desorbiert das CO (von den Adsorptionsplätzen, die mit dem hier beschriebenen experimentellen Aufbau gemessen werden können) bei Temperaturen größer als 340K [Moo87]. Die Spektren sind wie gemessen dargestellt, deshalb ist das Startniveau nicht bei 100% gelegen und die Spektren scheinen sogar auf der hochfrequenten Seite über eins zu liegen. Temperaturschwankungen zeigen sich üblicherweise besonders bei niedrigen Frequenzen, da sich dort die Verschiebung der Absorptionskante des MgO bemerkbar macht.

Ohne CO während des Wachstums befindet sich, bei einer Filmdicke von 1nm, die Transmission noch über 98%, während sie mit CO schon auf etwa 90% abgesunken ist. Bei ca. 430K ist der Effekt durch CO während des Wachstums noch deutlicher als bei Raumtemperatur, obwohl das CO nicht dauerhaft adsorbiert ist! Es zeigt sich mit CO ein Verlauf der Spektren ähnlich dem bei 8×10^{-6} Pa CO und RT gewachsenen Eisenfilm (Abbildung 23, rechts). Den optical crossover erwartet man für Eisen auf MgO bei 430K zwischen 3nm und 4nm [Kra99], mit CO kommt es schon bei weniger als 1nm dazu!

Um ein Verständnis des Effekts von CO zu bekommen ist noch eine weitere Gegenüberstellung sinnvoll. Der Effekt, den Spalten von MgO an Luft erzielt, wurde schon untersucht [Fah00a]. Dabei zeigt sich auch ein Schließen des Eisenfilms bei Dicken von weniger als 1nm. Der erzielte Effekt lässt sich durch die Verunreinigungen des MgO erklären, welche wie Defekte des MgO-Kristalls zu verstärkter Keimbildung führen. Wenn die CO-Moleküle nur einen Effekt auf die Keimbildung hätten, dann dürften sich bei Gasangbot kaum Unterschiede im Vergleich UHV- zu luftgespaltenem MgO zeigen.

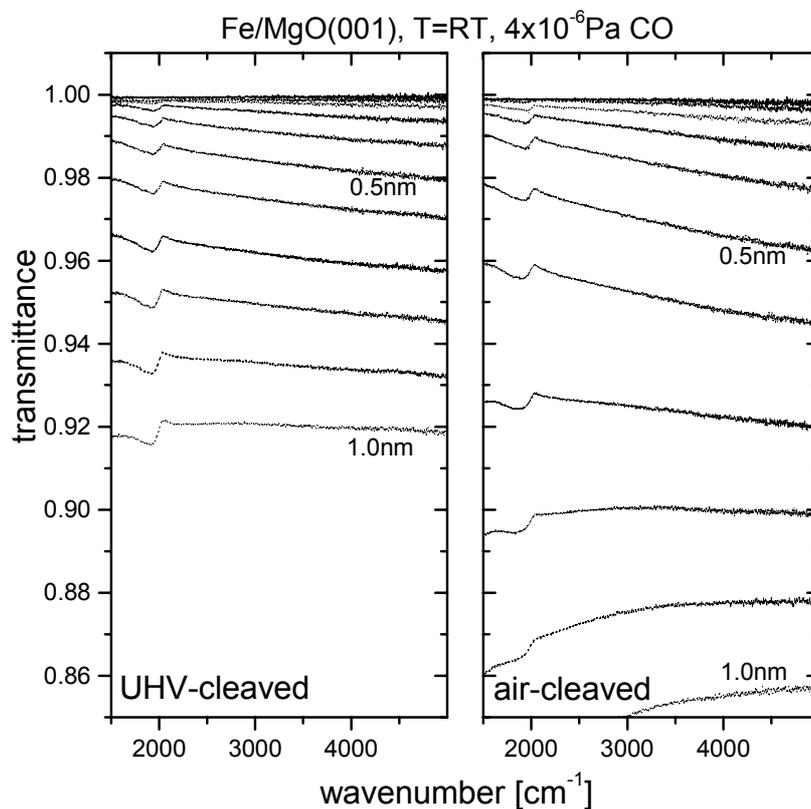


Abbildung 25: Vergleich der Spektren von Eisen auf UHV- und luftgespaltenem MgO. Filme wurden bei Raumtemperatur mit CO präpariert und werden alle 0,1nm dargestellt.

Der Film auf luftgespaltenem MgO zeigt den optical crossover bei geringerer Dicke als der auf UHV-gespaltenem. Ab 0,2nm ist ein Unterschied im Spektrum der beiden Proben zu sehen. Die Werte der Transmission sind geringer bei luftgespaltenem Probe und auch die Steigung bzw. Krümmung zeigt einen Unterschied. Zum Beispiel ist die Steigung bei gleicher Filmdicke von 0,5nm auf luftgespaltenem MgO negativer, wie Abbildung 25 erkennen lässt.

Man sieht also einen Unterschied, im Wachstum zwischen Mlmess5 (links) und der Messung auf luftgespaltenem MgO (Amess25, rechts).

Es liegt die Vermutung nahe, dass das CO nicht auf die Keimbildung Einfluss nimmt, oder zumindest eine andere Ursache überwiegt. Erstens gibt es einen Unterschied in der Dicke am optical crossover. Zweitens passt dazu die große Ähnlichkeit im Anfangsstadium des Wachstums bis ca. 0,2nm. Dort befindet sich der Nukleationsbereich [Fah00c], in dem sonst eine große Änderung zu sehen sein sollte.

Das CO haftet auf dem MgO(100) erst bei Temperaturen um 60K, nur an Defekten können geringe Mengen von CO auch bei höherer Temperatur adsorbieren [Rod01]. Daher ist plausibel, warum es im hier betrachteten Temperaturbereich wohl nicht zu einer Beeinflussung der Diffusion von Fe auf MgO und damit der Keimbildung kommt. Allerdings könnte sich die Diffusion auf den Fe-Inseln ändern, denn selbst wenn das CO nicht dauerhaft adsorbiert, wie bei den 430K Messungen, gibt es eine endliche Verweilzeit von CO auf dem Eisen.

Die Darstellung als Entwicklung der Transmission über der Dicke bei einer festen Frequenz gibt einen guten Überblick über die gezeigten Spektren. Abbildung 26 stellt die Raumtemperaturmessungen mit CO-Angebot dar.

Für kleine Dicken bleibt in allen Fällen die Transmission bei einem hohen Wert, eine Folge des Inselwachstums und der damit verbundenen Streuung der Elektronen an den Grenzflächen.

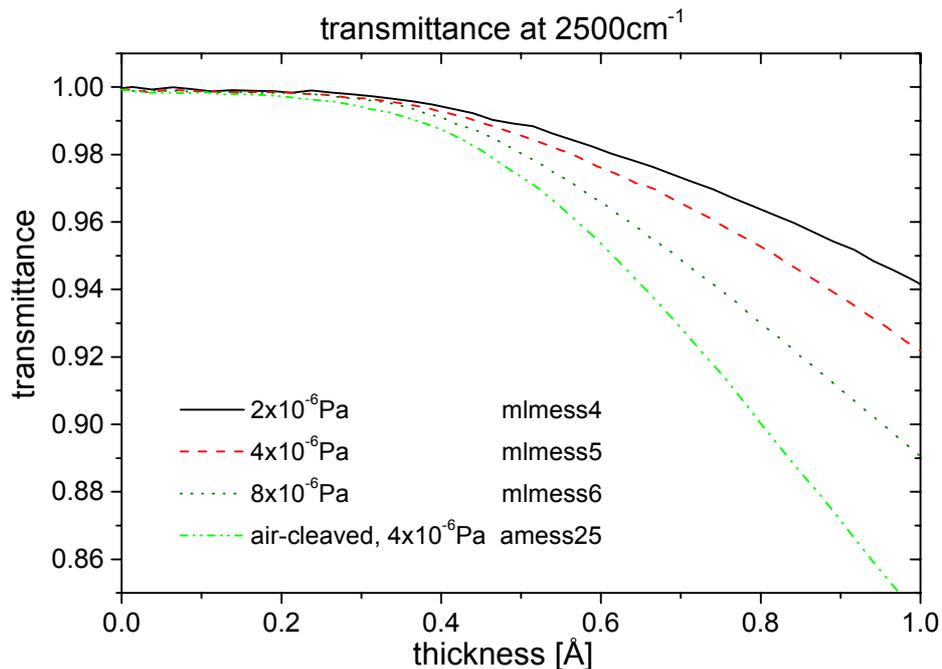


Abbildung 26: Transmission über der Dicke bei 2500cm^{-1} für Fe/MgO, welches bei Raumtemperatur präpariert wurde. Der Druck variiert von $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$ bis $8 \times 10^{-6}\text{Pa}$, zur Verwendung kam UHV- und luftgespaltenes MgO.

Man erkennt in Abbildung 26 wieder den Einfluss von zunehmendem CO-Druck, sowie den Unterschied, der zusätzlich durch luftgespaltenes MgO auftritt.

Nachdem das Anfangswachstum genauer dargestellt wurde, wird als nächstes der optical crossover als Charakteristikum der Spektren genauer betrachtet. Der optical crossover dient hier als Hinweis auf die Perkolation des Eisenfilms.

Einerseits werden die Spektren der verschiedenen Messreihen, die in etwa frequenzunabhängig sind, über ω aufgetragen. Andererseits wird eine eventuelle Abhängigkeit des optical crossovers vom CO-Druck untersucht.

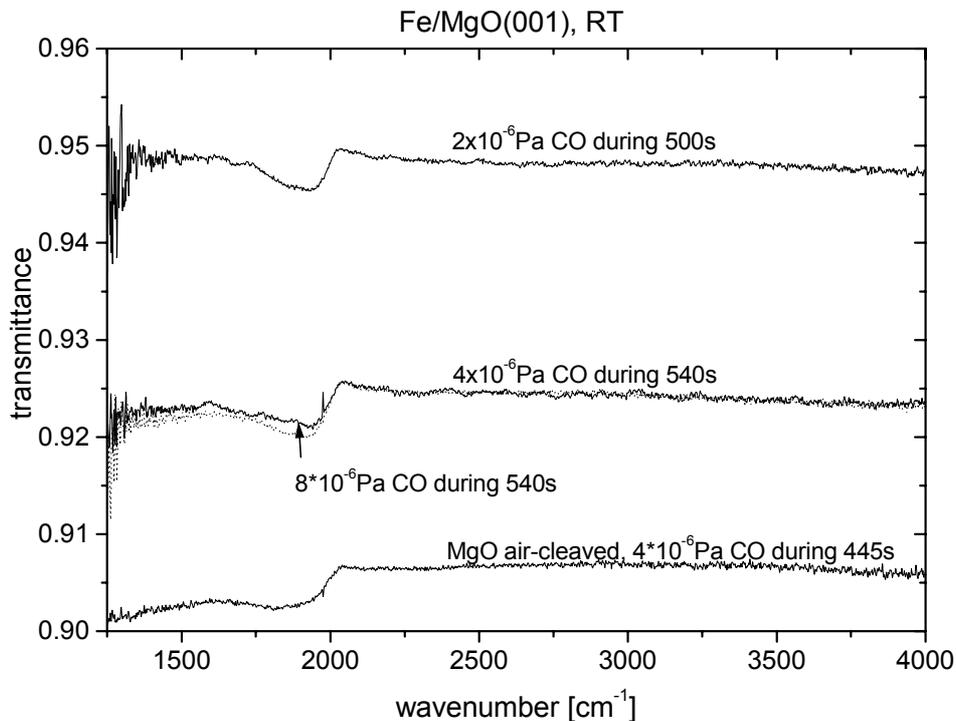


Abbildung 27: Fe/MgO-Spektren am optical crossover, präpariert mit CO-Angebot.

Abbildung 27 zeigt die Spektren des optical crossover, also die Spektren des Übergangs von negativer zu positiver Steigung. Es bleibt ein gewisser Spielraum bei der Festlegung dieser Spektren. Einerseits hat der CO-Peak einen Einfluss auf den spektralen Verlauf im Frequenzbereich um 2000cm⁻¹, andererseits sind Plasmafrequenz und Streurate frequenzabhängig (Kapitel 3.4). Durch die nicht eindeutige Zuordnung des optical crossover zu genau einem Spektrum ergibt sich, für die Auftragung über der Dicke (Abbildung 28), der beispielhaft eingezeichnete Fehler der Dicke und Transmission.

Die Transmission beim optical crossover ist in Abbildung 28 über der Dicke dargestellt. Die Transmission nimmt für Messungen mit CO-Angebot Werte von 90%-95% an. Für Messungen ohne CO ist die Transmission und Dicke stark von der Substratpräparation und Temperatur abhängig. Die Transmission liegt (ohne CO) in einem Bereich von 70-90% und der zugehörige Dickenbereich ist etwa 1nm-3nm.

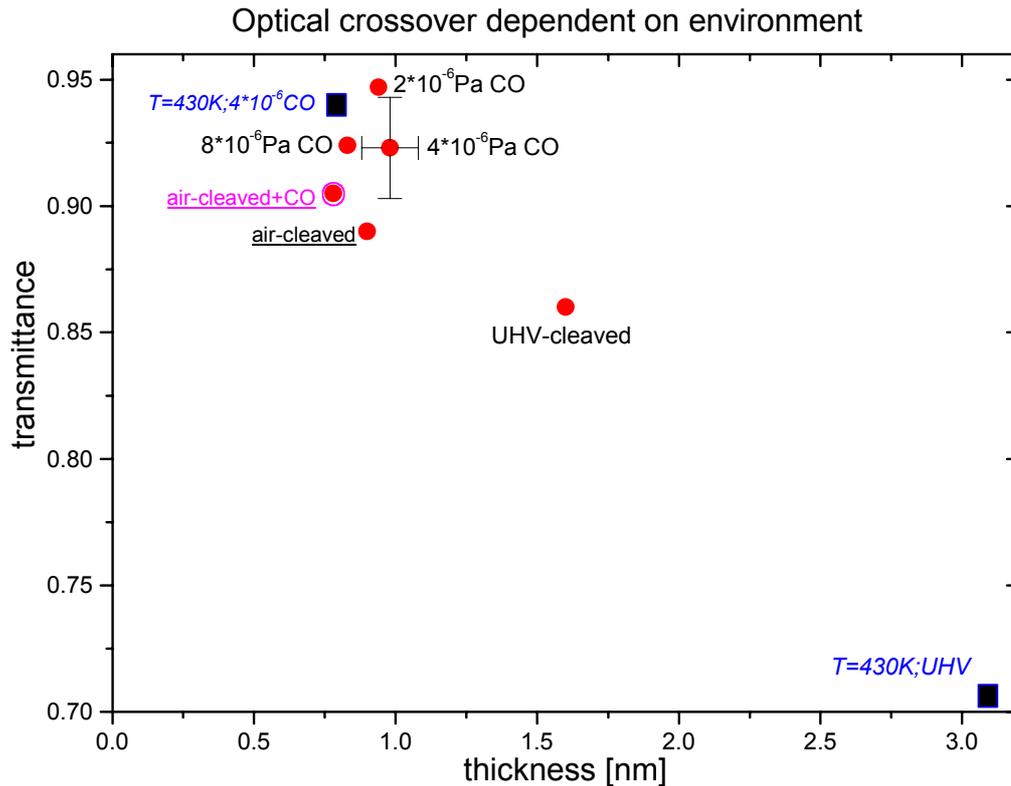


Abbildung 28: Optical crossover abhängig von CO-Druck und Spaltmethode für das MgO-Substrat. Eisenfilme, die bei Raumtemperatur und 430K gewachsen sind.

Die Abhängigkeit der Transmission von der Dicke ist nicht verwunderlich. Je dicker der Film ist, umso weniger Strahlung lässt er durch. Da der Eisenfilm bei 430K erst spät schließt, muss die Schicht beim optical crossover schon sehr dick und die Transmission gering sein (unten rechts in Abbildung 28). In der diagonal gegenüberliegenden Ecke in Abbildung 28 ist der optical crossover für die Präparation bei 430K unter Gasangebot zu finden. Hier zeigt sich wieder, dass der Effekt des CO bei hoher Temperatur am größten ist.

Zu erkennen ist die Tendenz, eine geringere Transmission gehört zu einem höheren Druck. Der crossover liegt bei luftgespaltenem Substrat bei geringerer Transmission als bei UHV-gespaltenem Substrat, dabei liegt die Schichtdicke aber auch bei ca. 1nm. Der eindeutige Unterschied (siehe Abbildung 23), verursacht durch die verschiedenen CO-Drücke, ist hier in Abbildung 28 nicht so deutlich zu erkennen. Zusätzlich ist dafür in Abbildung 28 etwas anderes deutlich zu sehen. Es scheint eine Grenze in der erreichbaren Dicke zu geben, bei der der optical crossover auftreten kann. Der Grenzwert liegt bei ca. 0,8nm. Die Perkolationsschwelle liegt vermutlich sogar bei geringerer Dicke, etwa 5 Å, siehe Kapitel 5.3.

Der Unterschied in den IR-Spektren, und damit im Wachstum, bei hoher Temperatur spiegelt sich auch in den LEED-Bildern wider (Abbildung 29).

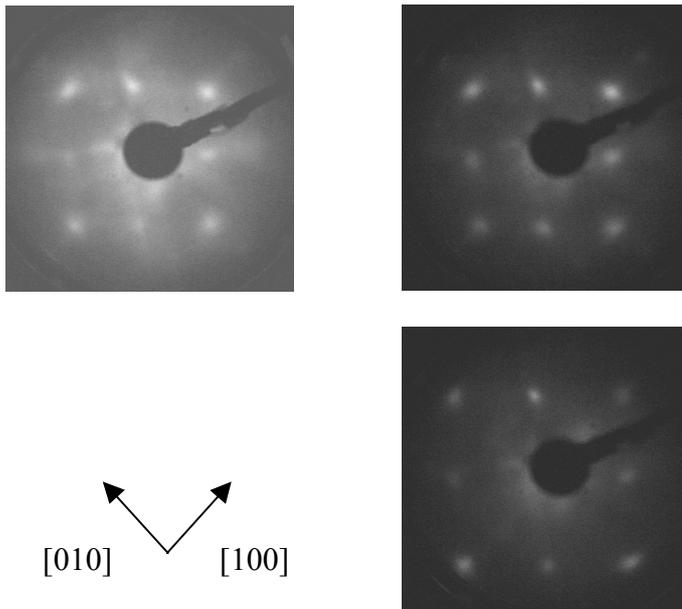


Abbildung 29: LEED-Bilder von Fe/MgO, präpariert bei 430K, links ohne, rechts mit CO-Angebot. Die Beschleunigungsenergie ist oben auf 310eV eingestellt worden, unteres Bild ist bei 212eV. Aufladungen traten bei der Präparation mit CO unterhalb von etwa 208eV, ohne CO unterhalb von 220eV auf.

In beiden Fällen handelt es sich um epitaktisch, verhältnismäßig glatt gewachsenes Eisen. Es zeigen sich aber keine punktförmigen LEED-Spots, wie es für sehr glatte Filme zu erwarten wäre. Man erkennt in den LEED-Bildern eine vierzählige Symmetrie. Außerdem ist ein qualitativer Unterschied der beiden präparierten Eisenfilme, die etwa 6,3nm dick sind, zu erkennen. Die LEED-Spots sind für den mit CO präparierten Film schärfer, der Kontrast ist stärker, es kommt auch bei niedrigerer Energie zu einem LEED-Bild.

Bisher wurden nur Eisenfilme gezeigt, aber auch bei Filmwachstum von Kupfer auf MgO ist der Effekt von CO-Angebot während des Wachstums von mir untersucht worden.

Abbildung 30 zeigt den spektralen Verlauf während des Kupferfilm-Wachstums. Die Dispersion unterscheidet sich von der der Eisenfilme. Die dielektrische Funktion ist verschieden, die Plasmfrequenz ist für Cu größer als für Fe. Daher ist auch die Absorption bei gleicher Schickdicke größer als bei Eisen.

Zudem ist das Wachstum anders, was an den unterschiedlichen Oberflächenenergien und der größeren Gitterfehlanspassung bei Cu/MgO liegt. Bei Kupfer auf MgO kommt es zu ausgeprägtem 3D-Inselwachstum bei Raumtemperatur [Mew01].

Die Krümmung ist im Anfangswachstum stärker ausgeprägt, beim Endspektrum mit CO-Angebot ist die Steigung annähernd Wellenzahlunabhängig.

Der optical crossover findet sich bei deutlich größerer Dicke im Vergleich zu Eisen, die Perkolations tritt später ein. Mit CO liegt der optical crossover der Kupferfilme bei 3,7nm statt bei 4,6nm!

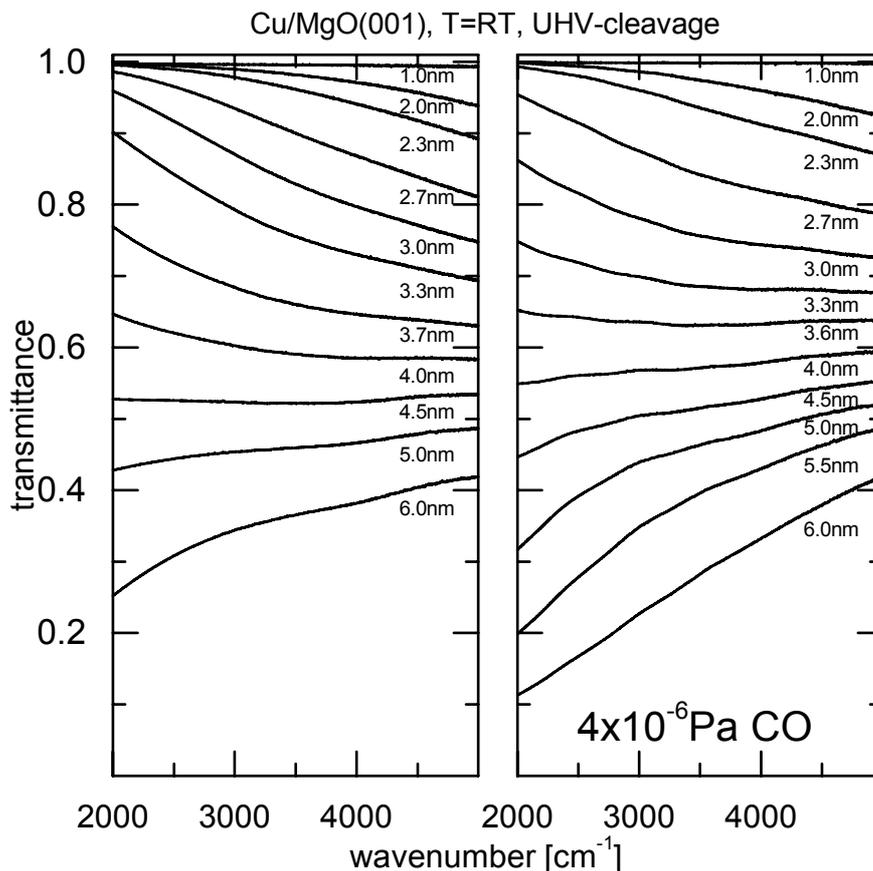


Abbildung 30: Cu/MgO ohne und mit CO bei Raumtemperatur gewachsen. Rechts ist der Film mit einem CO-Angebot von 4×10^{-6} Pa dargestellt. Beide Filme wurde auf UHV-gespalttem MgO präpariert.

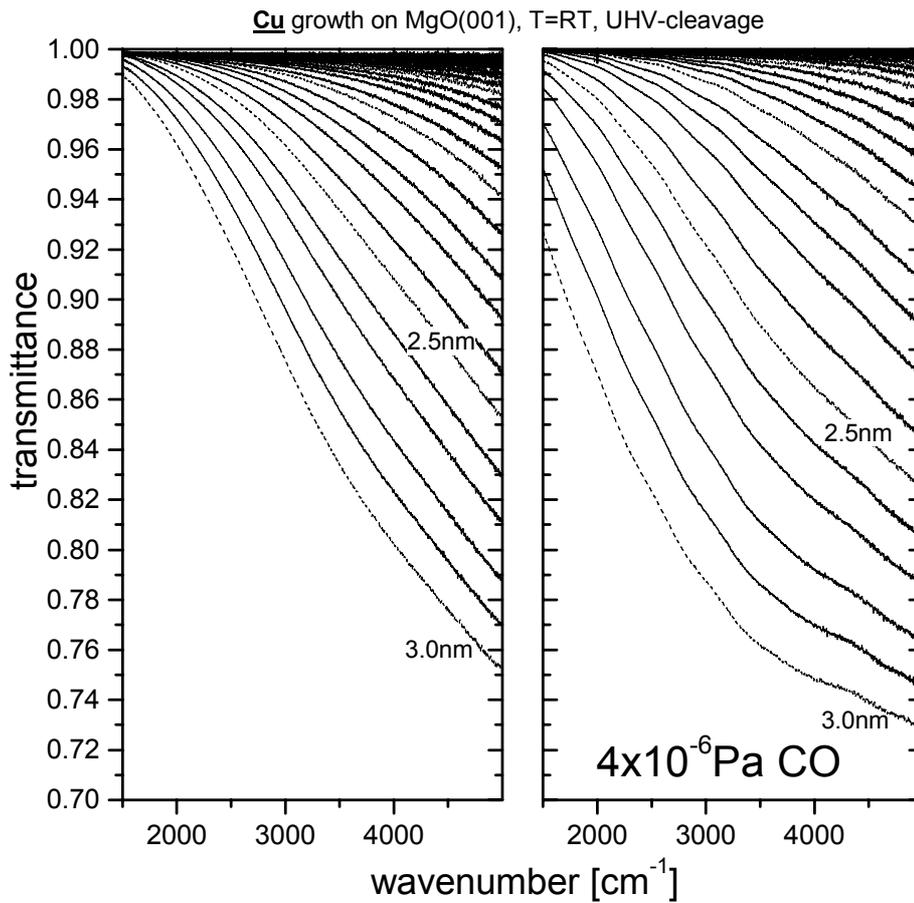


Abbildung 31: Vergleich des Anfangswachstums von Kupfer auf MgO, ohne und mit CO-Angebot präpariert. Die Temperatur betrug während des Aufdampfens etwa 300 K.

Der Unterschied im Verlauf des Anfangswachstums (Abbildung 31) lässt vermuten, dass mit CO-Angebot vielleicht breitere Inseln entstehen. Bei vergleichbarer Schichtdicke (z.B. 3nm) ist mit CO die Transmission im niedrigeren Wellenzahlenbereich stärker abgesenkt als bei höheren Wellenzahlen. Plausibel wäre dies in einer vereinfachten Vorstellung, dass eine Absorption bei größeren Wellenlängen von größerer lateraler Ausdehnung der Inseln herrührt. Zumindest ist diese negative Dispersion nicht durch das Drudemodell beschreibbar, sondern liegt an der Reaktion der getrennten Metallinseln.

Auch im LEED-Bild zeigen sich Unterschiede bei Wachstum mit und ohne CO.

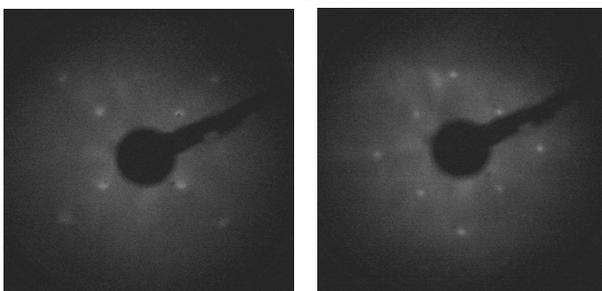


Abbildung 32: LEED-Bilder von Cu/MgO, präpariert bei Raumtemperatur ohne CO (links) und mit CO-Angebot (rechts). Die Beschleunigungsenergie ist auf 273eV (links) und auf 226eV (rechts) eingestellt.

Die LEED-Reflexe sind bei CO-Angebot schärfer, zu Aufladungen kommt es bei Anwesenheit von CO während des Wachstums erst ab 210eV gegenüber 260eV.

Der Unterschied in der Energie, unterhalb derer es zu Aufladungen kommt, kann vielleicht auch als Hinweis auf unterschiedliche Rauigkeit betrachtet werden. Es kommt zu Aufladungen, wenn man zu niedrigen Energien geht, also eine immer geringere Eindringtiefe der Elektronen hat. Gerade ein sehr rauer Kupferfilm würde erklären, dass an der Oberfläche die Ladungen nicht schnell genug abfließen können.

5.3 Fit der IR-Spektren

Zuerst ist die Frage zu klären, ob die Spektren allein durch die Fitparameter α und β^2 (Formeln (3.17) (3.18)) zu beschreiben sind bzw. ob die Literaturdaten für Eisen und Kupfer [Ord85] (zusammen mit dem erweiterten Drudemodell) auf Metallfilme die mit CO-Angebot hergestellt wurden passen. Weiter geht es darum die in Kapitel 4.7.1 vorgestellten Korrekturen und den Fit der Metallfilme im ganzen Dickenbereich auszuführen. Am Beispiel von MImess5, einem 6,2nm dicken Eisenfilm auf MgO (RT, CO-Druck von 4×10^{-6} Pa), soll die Vorgehensweise exemplarisch dargestellt werden.

Zuletzt sollen die verschiedenen Messreihen anhand der durch den Fit bestimmten Parameter verglichen werden.

Vor dem Aufdampfen des Metalls wurde mit 0,5mm Aperturblende ein Spektrum $T_{MgO/Vak}^A$ von MgO mit Vakuum als Referenz aufgenommen. Nach dem Aufdampfen wurde wieder ein Spektrum mit 0,5mm Aperturblende gemessen: $T_{Vak/(Fe/MgO)}^B$, Vakuum gegen Fe/MgO als Referenz. Die Probe wurde nicht bewegt zwischen der MgO-Messung und der Fe/MgO-Messung, um dieselbe Stelle der Probe zu treffen. Rechnerisch lässt sich damit ein Transmissionsspektrum $T_{Fe/MgO}$ des Eisenfilms mit MgO als Referenz erstellen:

$$T_{Fe/MgO} = \frac{1}{T_{MgO/Vak1}^A \cdot T_{Vak2/(Fe/MgO)}^B} = \frac{T_{Fe/MgO}^B}{T_{MgO}^A} \cdot \frac{T_{Vak1}^A}{T_{Vak2}^B}. \quad (5.1)$$

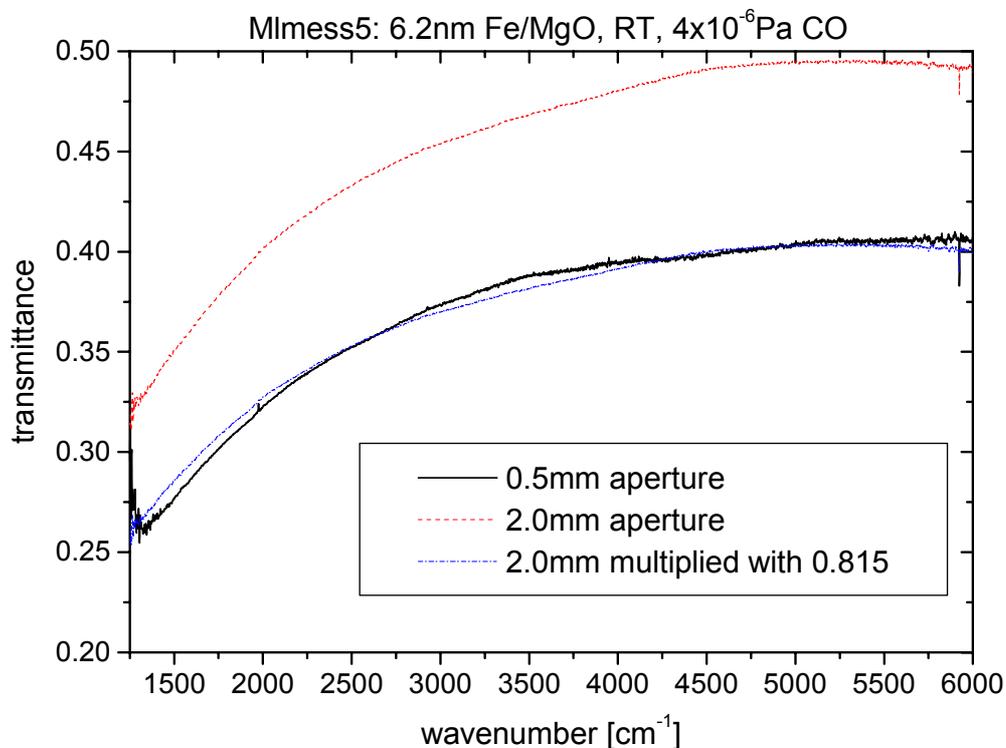


Abbildung 33: Vergleich der Spektren die mit verschiedenen Aperturblenden aufgenommen wurden. Eisen auf MgO einer Dicke von 6,2nm, unter Gasangebot (4×10^{-6} Pa), bei Raumtemperatur gewachsen.

Durch diese Vorgehensweise wird das Spektrum in Bezug auf Temperaturdrift und andere Änderungen, die zeitlich zwischen den beiden Spektrenaufnahmen auftreten (angedeutet durch die Unterscheidung Vak1 und Vak2), korrigiert. Das aus Messungen nach Gleichung (5.1) bestimmte Spektrum mit 0,5mm Aperturblende ist in Abbildung 33 als durchgezogene Linie zu sehen.

Nach der Korrektur der Detektordrift wird der Vergleich des Spektrums bei 6,2nm, welches mit einer 2mm Aperturblende aufgenommen wurde zum Spektrum mit 0,5mm Aperturblende in Abbildung 33 dargestellt. Hieraus kann man einen Multiplikationsfaktor bestimmen, durch den die Kurven aufeinander zu liegen kommen. Dieser Faktor wird zur sogenannten NLC-Korrektur (siehe Kapitel 4.7.1) mit dem Opus-Makro benutzt. Zwei Dinge fallen auf, erstens ist der Unterschied durch verschiedene Blenden sehr groß, zweitens ist nach der Multiplikation eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

Bezogen auf die Absorption ergibt sich ein Unterschied von 13% bei 3000cm^{-1} . Gerade die Krümmung im Bereich unter 2200cm^{-1} passt ganz gut durch die Multiplikation, was dem einfachsten Fall einer frequenzunabhängigen Korrektur entspricht. Das ist aber nicht bei allen Messungen so, weswegen das NLC-Makro auch nicht immer problemlos angewendet werden kann.

Das Makro soll nun unter Annahme einer linear mit der Intensitätsänderung vollzogenen Empfindlichkeitsänderung des Detektors die Kurven zu niedrigeren Transmissionswerten bringen.

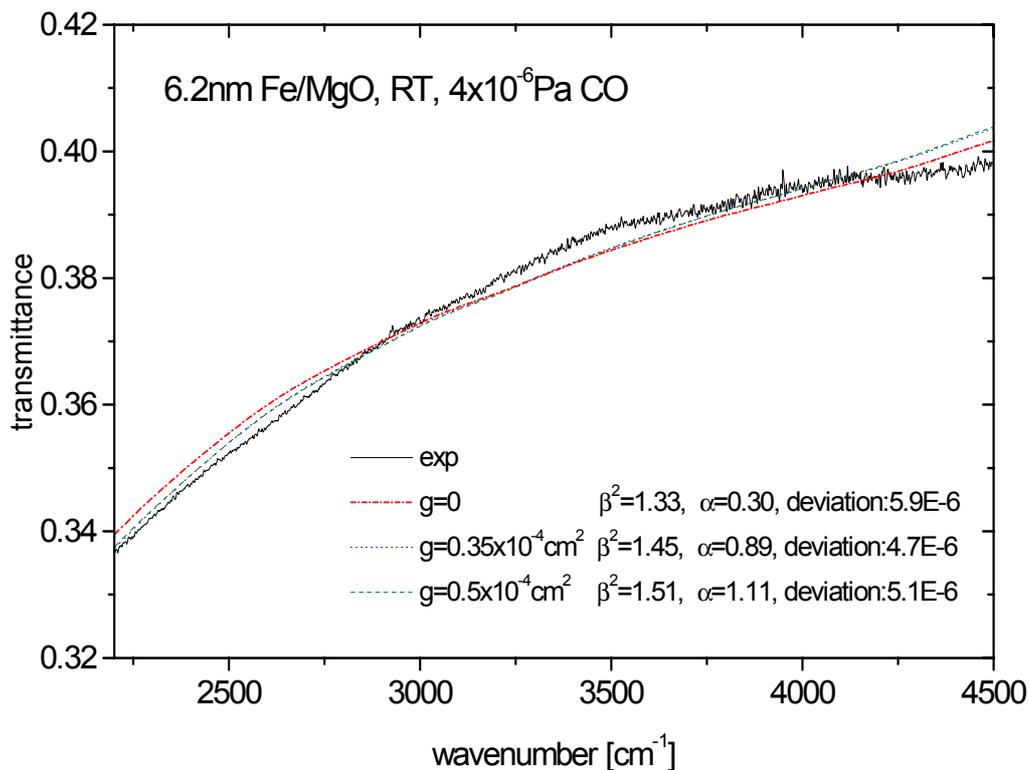


Abbildung 34: Fit eines Fe/MgO-Spektrums. Das Spektrum ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (5.1) aus den zwei IR-Spektren, die vor und nach dem Bedampfen (mit einer 0,5mm Aperturblende) gemessen wurden. Der Parameter g aus Formel (4.2) wurde jeweils fest gewählt, α und β^2 wurden zum Fit freigegeben.

Das heißt, dass ein Spektrum bei 100% Transmission unverändert bleibt, während das letzte Spektrum (6,2nm) mit 0,815 multipliziert wird (bei MImess5). Die verwendete Formel und der Quelltext des NLC-Makros sind im Anhang zu finden.

Der Fit des Spektrums (6,2nm) mit 0,5mm Aperturblende für verschiedene Werte von g (Formel (4.2)) ist in Abbildung 34 gezeigt. Zugrunde liegen die Bulk-Daten für Eisen [Ord85], mit α und β^2 als Fit-Parameter. Bei Verwendung von g (Formel (4.2)) bringt eine Erhöhung des Parameters auch eine Erhöhung der Werte von α und β^2 mit sich, wie schon von N. Magg berechnet [Mag99]. Hier zeigt sich, dass der jeweils feste Parameter g zwar einen Einfluss auf die Fit-Parameter, nicht aber auf die Qualität des Fits hat. Für die Messung bei RT ist der Parameter g also nicht nötig zum Fit des Spektrums.

Dieses Ergebnis ist nicht selbstverständlich. Das sogenannte γ -Modell¹ hat sich bei der Beschreibung von Eisenfilmen welche bei tieferer Temperatur präpariert wurden als wesentliche Verbesserung herausgestellt [Mag99]. Die größere Anzahl an Defekten, wie z.B. Korngrenzen, die aufgrund der tieferen Herstellungstemperatur entstehen führte dazu, dass die Bulk-Werte [Ord85] für 300K keine zufriedenstellende Beschreibung der Spektren erlauben.

Bei der Raumtemperaturmessung von Fe/MgO unter Gasangebot (Abbildung 34) hätte man sich auch die Entstehung einer größeren Anzahl an Defekten vorstellen können. Auch wäre eine Änderung der elektronischen Eigenschaften durch eine Reaktion von C oder O mit Eisen denkbar (nach Dissoziation des CO), wenn auch wegen der hohen Bindungsenergie von CO extrem unwahrscheinlich.

Abbildung 34 zeigt also, dass das Spektrum der Raumtemperaturmessung erfolgreich mit den zwei Fitparametern beschrieben werden kann ($g=0$). Der Fit liefert damit ein starkes Argument dafür, dass es sich um reines Eisen handelt, der Wert für β^2 von 1,3 ist vergleichbar mit Ergebnissen bei Filmherstellung ohne Gasangebot [Fah00b]. Der relativ niedrige Wert für α von 0,3 deutet auf einen relativ glatten Film hin. Die Übereinstimmung ist sehr gut, es ergibt sich eine mittlere quadratische Abweichung Δ^2 von ca. 6×10^{-6} . Oder anders ausgedrückt ist die Abweichung $\sqrt{\Delta^2} \approx 0,2\%$ für den Fit-Bereich von 2200cm^{-1} – 4500cm^{-1} . Dabei besteht die Vermutung, dass die leichte Erhöhung um 3500cm^{-1} im gemessenen Spektrum auf apparative Einflüsse zurückzuführen ist und daher nicht im Fit reproduziert wird.

Ganz anders sieht es bei den Messungen bei 430K aus. Zumindest führt der Fit mit $g=0,5 \times 10^{-4}\text{cm}$ bei der Messung mit CO (MImess9) zu einer besseren Beschreibung der Spektren, die mittlere quadratische Abweichung Δ^2 verringert sich um eine Größenordnung. Die Entwicklung der Parameter α und β^2 mit der Dicke ändert sich aber nicht gegenüber dem Fit ohne g . Und diesem Verlauf der Werte von α und β^2 soll später Beachtung geschenkt werden (Abbildung 35), es geht hier nicht vorrangig um den Vergleich der Absolutwerte.

¹ Dabei ist die Anpassung mithilfe der Formel (4.1) bzw. des dritten Parameters g , in Formel (4.2) gemeint. Tests mit der Formel (4.1), ohne Verwendung der Ordal-Werte, wurden von mir gemacht ohne im Ergebnis etwas an den Aussagen zu ändern.

Bei der Messung MImess7, ohne CO, kommt es durch Verwendung des Parameters g zu keiner besseren Beschreibung. Eine Korrektur wie für MImess5 konnte aufgrund der starken Frequenzabhängigkeit der Nichtlinearität für MImess7 und 9 nicht durchgeführt werden.

Die Änderung der Absolutwerte von α und β^2 kann man allerdings gut als Test der Spektren-Korrektur heranziehen. Dafür wurde für das korrigierte Spektrum bei MImess5 mit 2mm Aperturblende wieder ein Fit durchgeführt. Für β^2 ergibt sich ein Wert von 1,32, der hervorragend zu den 1,33 von vorher (Abbildung 34) passt. Nur bei α kommt es zu einer Verringerung auf einen Wert von annähernd Null. Hier zeigt sich, dass es nötig ist, den Fehler von α und β^2 genau zu untersuchen. Bevor ich darauf eingehe, werde ich aber erst einmal den Verlauf der Werte von α und β^2 in Abhängigkeit von der Filmdicke zeigen. Dies ist für MImess5 (siehe Tabelle 4) in Abbildung 35 dargestellt.

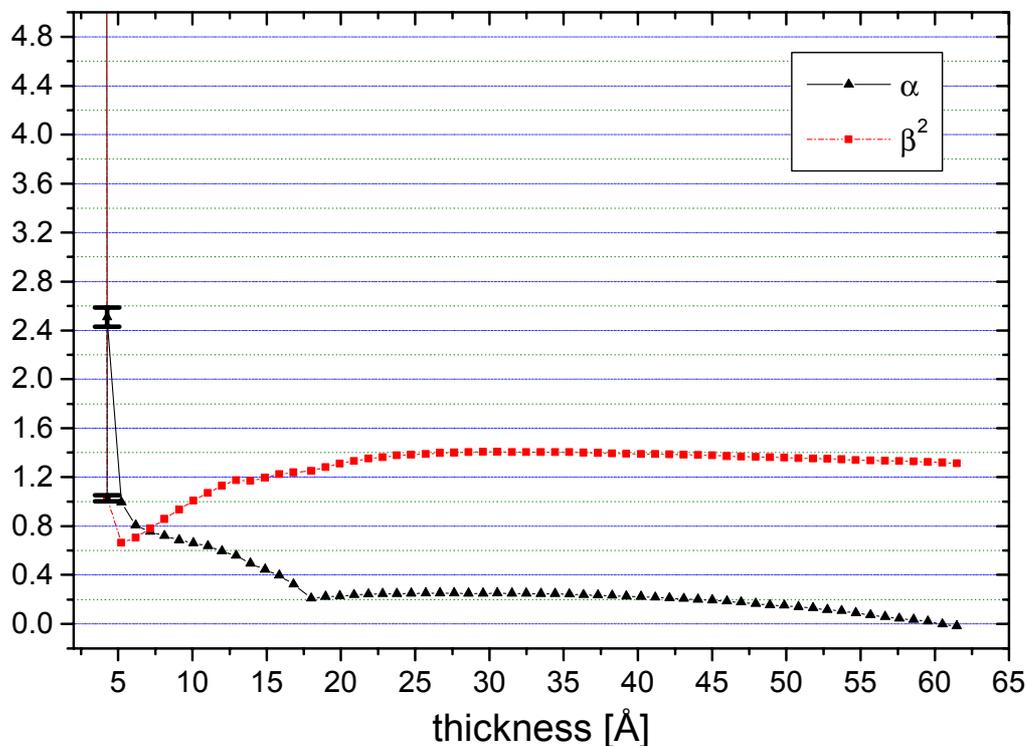


Abbildung 35: α - β^2 -Fit von Eisen auf MgO, welche bei Raumtemperatur mit Gasangebot von 4×10^{-6} Pa gewachsen ist. Zugrunde liegt das modifizierte Drudemodell mit den Bulkwerten nach [Ord85].

Der Parameter α nimmt mit zunehmender Filmdicke ab, wobei bei etwa 17 \AA ein Knick im Verlauf zu erkennen ist. Dieser Knick hat keinen physikalischen Ursprung sondern ist auf einen „Sprung“ im Fit zurückzuführen. Der Fit-Algorithmus berechnet für viele Wellenzahlen die Abweichung der zugehörigen Transmissionswerte des Fits zu den Werten des gemessenen Spektrums. Daraus wird eine mittlere quadratische Abweichung Δ^2 berechnet, die abhängig vom Fit-Bereich und von der Anzahl der „Stützstellen“ ist. Dabei kommt es dazu, dass bestimmte Wellenzahlbereiche zugunsten anderer eine schlechte Anpassung erfahren. Einmal

wird für ein geringes Δ^2 die genaue Anpassung der Krümmung im hinteren Teil des Spektrums (hohe Wellenzahl) von Vorteil sein, irgendwann ist es aber umgekehrt im vorderen Bereich des Spektrums wichtiger. Dazwischen kommt es zu einem abrupten Übergang, wie an dem „Knick“ zu sehen ist.

Für β^2 zeigt sich bei größeren Dicken ein annähernd konstanter Wert zwischen 1,2 und 1,4. Zu geringerer Schichtdicke hin nimmt der Wert bis auf ein Minimum ab. Das Minimum von β^2 liegt bei einer Filmdicke von 5,3 Å. Bei Raumtemperaturmessungen ohne CO konnte das Minimum von β^2 mit der Perkolation des Eisenfilms in Zusammenhang gebracht werden, darauf deutet auch der Vergleich mit HAS-Experimenten [Fah00b]. Auch für Messungen mit CO ist diese Interpretation plausibel.

Unterhalb des Minimums divergieren beide Fitparameter und zeigen damit für Inselfilme den Zusammenbruch des Drudemodells. Das Modell gilt für geschlossene Filme, der Fit betrachtet die Inselstruktur als homogene Schicht mit effektiven Eigenschaften. Die Plasmafrequenz ist abhängig vom Verhältnis der Volumenanteile der beiden Medien (Fe und Vakuum), die zur effektiven Dicke gehören. Für eine bessere Beschreibung der Spektren vor der Perkolation kann diesem Sachverhalt durch die Einführung eines Füllfaktors Rechnung getragen werden [Bar98].

Eine Interpretation des Minimums von β^2 und der Divergenz der Fit-Parameter als Anzeichen der Perkolation führt zu dem Schluss, dass das CO-Angebot während des Wachstums gravierende Einflüsse auf die Perkolation ausübt. Es kommt zur Perkolation bei viel geringerer Dicke im Vergleich zum Filmwachstum ohne CO [Lus01a].

Für β^2 erwartet man eigentlich einen Grenzwert von eins, beim Übergang zu großer Dicke. Die den Bulk-Werten [Ord85] entsprechende Plasmafrequenz wird übertroffen. Eine genaue Erklärung für diese Diskrepanz steht noch aus. Dieser Befund ist nichts Neues, ein zu hohes β^2 ergab sich schon bei ganz verschieden präparierten Eisenfilmen [Fah00b].

Der qualitative Verlauf des $\alpha - \beta^2$ -Fits ist in Abbildung 35 zu sehen, daran ändert sich weder im γ -Modell, noch bei der Beschreibung der unkorrigierten Spektren etwas. Wie genau sind nun die Werte für α und β^2 bestimmt, wie groß sind die Fehler?

Wenn die Dicke eingeht ist damit ein Fehler von 5-10% in α unvermeidbar. Um die Eindeutigkeit der Parameter beurteilen zu können kann man den $\alpha - \beta^2$ -Parameterbereich abrastern und die Änderung der mittleren quadratischen Abweichung betrachten. Dies ist für das Spektrum von etwa 4Å (Mlmess5) in Abbildung 36 gezeigt.

Die Abbildung zeigt deutlich, dass die Parameter nicht unabhängig voneinander sind. Für kleine Schichtdicken wie hier bei 4Å zeigt das Höhenprofil von Δ^2 keine geschlossenen Linien. Damit macht eine Fehlerangabe wenig Sinn. Geht man nur „eindimensional“ in α - oder β^2 -Richtung bis zum doppelten Wert von Δ^2 , käme man auf einen Fehler, wie er in Abbildung 35 versuchsweise eingetragen ist. Im

Höhenprofil erkennt man einen schmalen Bereich, in dem man sich vom Optimum des Fits wegbewegen kann, ohne dass sich Δ^2 wesentlich verschlechtert. Bei größeren Schichtdicken ergeben sich geschlossene Ellipsen im Konturplot, der Fehler in α und β^2 ist dabei gering und wird durch die Symbole in Abbildung 35 abgedeckt.

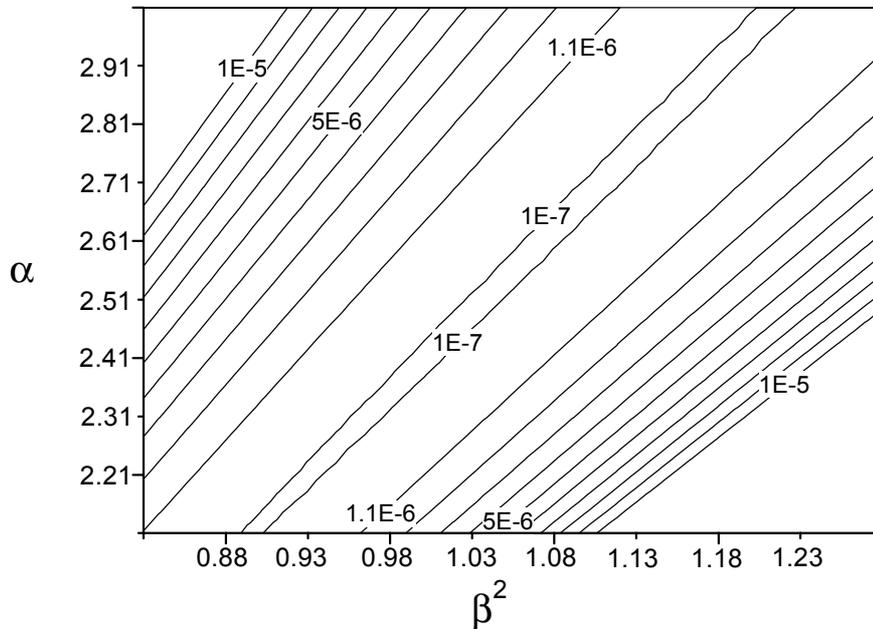


Abbildung 36: „Rasterfit“ des Parameterraums von α und β^2 mit den zugehörigen mittleren quadratischen Abweichungen als Höhenlinien dargestellt. Es handelt sich um das Spektrum bei 4\AA von MImess5 (siehe Tabelle 4).

Für das Auftreten von sehr geringen Werten von α im Fit, bis hin zu unsinnigen, negativen Werten, ist ein weiterer Faktor nicht zu vergessen. Die Streurate $\omega_{\tau}^{TF}(\omega, d)$ des Films ist in einem solchen Fall geringer als die, die sich aus den Ordal-Bulk-Werten [Ord85] ergibt, dies wird kompensiert durch ein niedrigeres α . Auch eine geringe Änderung von g bzw. γ (siehe Kapitel 4.7.4) kann schon zu großen Änderungen in α führen.

Dies ändert aber nichts an den Aussagen zur Morphologie, die aus dem Verlauf der Parameter mit der Dicke getroffen werden können.

Um die Qualität der Spektrenbeschreibung zu beurteilen zeigt die nächste Abbildung Spektren und Fit für Eisenfilme ohne und mit CO-Angebot ($4 \times 10^{-6} \text{Pa}$) während des Wachstums. In Abbildung 37 (rechts) sind im Unterschied zu Abbildung 16 (rechts) die korrigierten Spektren zu sehen.

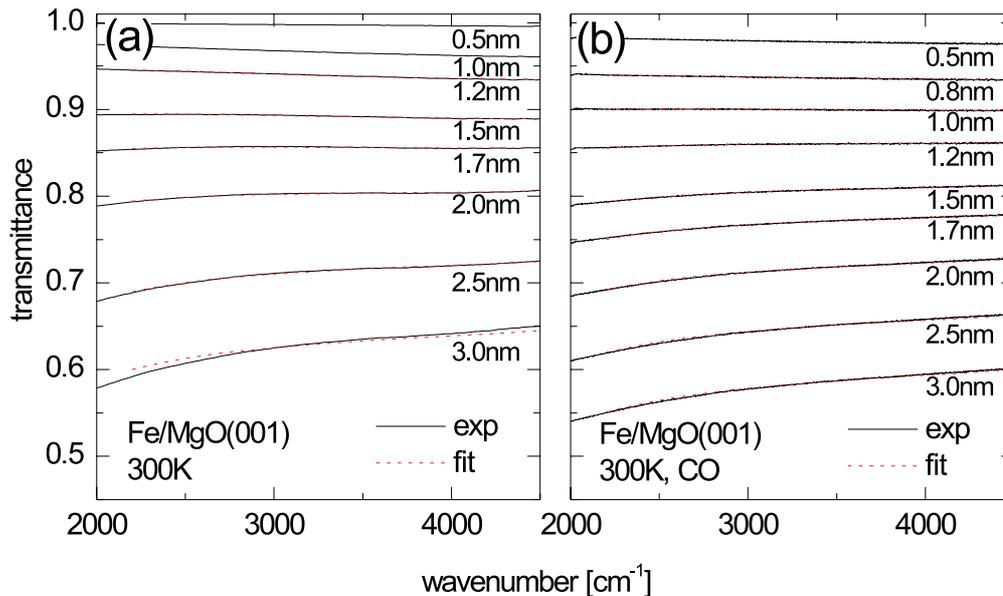


Abbildung 37: Vergleich von Fit und Aufdampfspektren ohne und mit CO-Angebot beim Wachstum. Fe auf MgO bei Raumtemperatur, bezogen auf MgO als Referenz.

In dem Maßstab, wie er hier zu sehen ist, sind die Abweichungen zwischen Fit und gemessenem Spektrum kaum mehr zu erkennen. Der Wert der mittleren quadratischen Abweichung liegt (für Mlmess5, rechts) bei $\Delta^2=10^{-7}$.

Die Fit-Versuche für Kupfer auf MgO(001), gewachsen bei Raumtemperatur zeigen eine größere mittlere quadratische Abweichung im Vergleich zum Eisenfilm-Fit für Raumtemperatur. Für Mlmess11, also ein 6,1nm dicker Kupferfilm, gewachsen bei Raumtemperatur ohne CO, ergibt sich ein Δ^2 im 10^{-4} -Bereich. Diese Abweichungen sind mit dem Auge gut zu erkennen (Abbildung 38). Der Fit liefert daher kaum sinnvolle Absolutwerte. Für eine sinnvolle Interpretation des Verlaufs der Parameter in Abhängigkeit von der Dicke habe ich versucht die Spektren nur bei höheren Frequenzen anzufitten. Der Frequenzbereich wurde auf 2500cm^{-1} – 4500cm^{-1} eingeschränkt. Einzig das Endspektrum (6,15nm) des mit CO gewachsenen Films wird gut beschrieben. Für die Spektren bei geringerer Dicke passt das Drude-Modell nicht. Hier wäre eine EMT-Auswertung nötig um den Volumenanteil des Cu zu berücksichtigen. Im Vergleich zu den Eisenfilmen ist bei Kupfer der Volumenanteil, im betrachteten Dickenbereich und bei RT, kleiner.

Der Unterschied im Filmwachstum ohne und mit CO, der schon in den Spektren zu sehen ist zeigt sich auch in den Fitparametern. Der Kupferfilm von Mlmess10, präpariert bei einem CO-Druck von $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$, zeigt die Divergenz von α erst bei viel kleineren Dicken.

Beim Wachstum von Kupfer auf MgO finde ich im Vergleich zu Eisen aus der Divergenz der Fitparameter die Perkolation bei größerer Dicke.

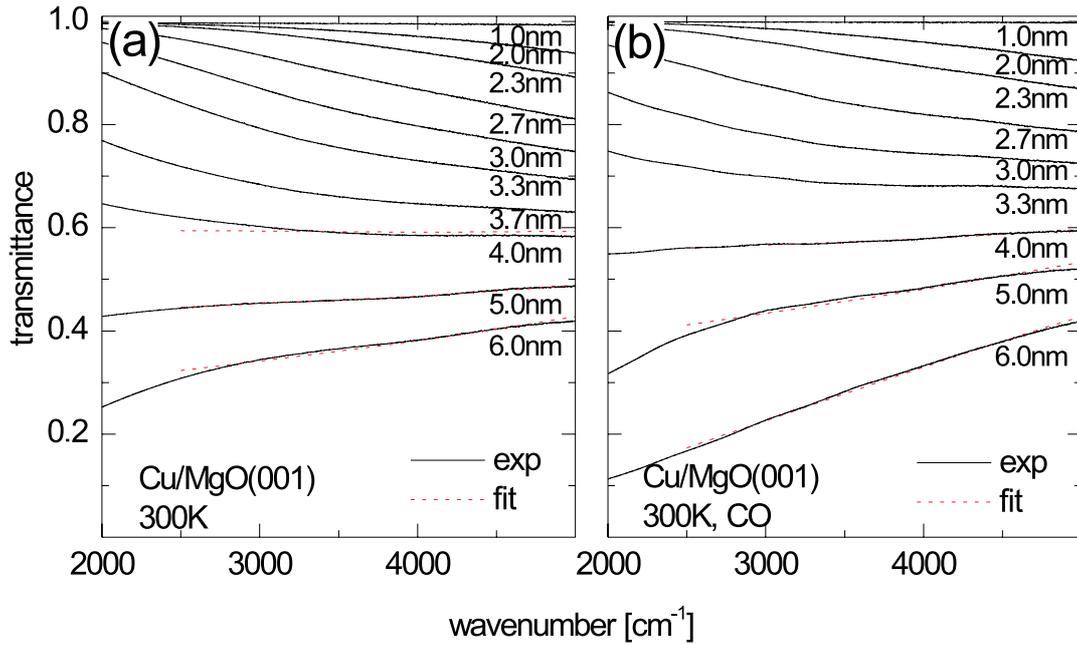


Abbildung 38: Vergleich für Kupfer von Fit und Aufdampfspektren ohne und mit CO-Angebot beim Wachstum (Mlmess11 und 10). Cu auf MgO bei Raumtemperatur, bezogen auf MgO als Referenz.

Es besteht allerdings die Vermutung, dass die Kupferfilme bei 6nm doch noch vor der Perkolationsgrenze stehen. Ein Hinweis könnte die Form der Spektren liefern. Nur das Spektrum bei 6nm mit CO Abbildung 38 (rechts) zeigt den kupfertypischen spektralen Verlauf. Dazu kommt die große mittlere quadratische Abweichung im Fit. Zur Klärung wäre es wichtig den weiteren Verlauf zu kleineren Frequenzen hin zu kennen, bzw. statischen Leitfähigkeitsmessung durchzuführen.

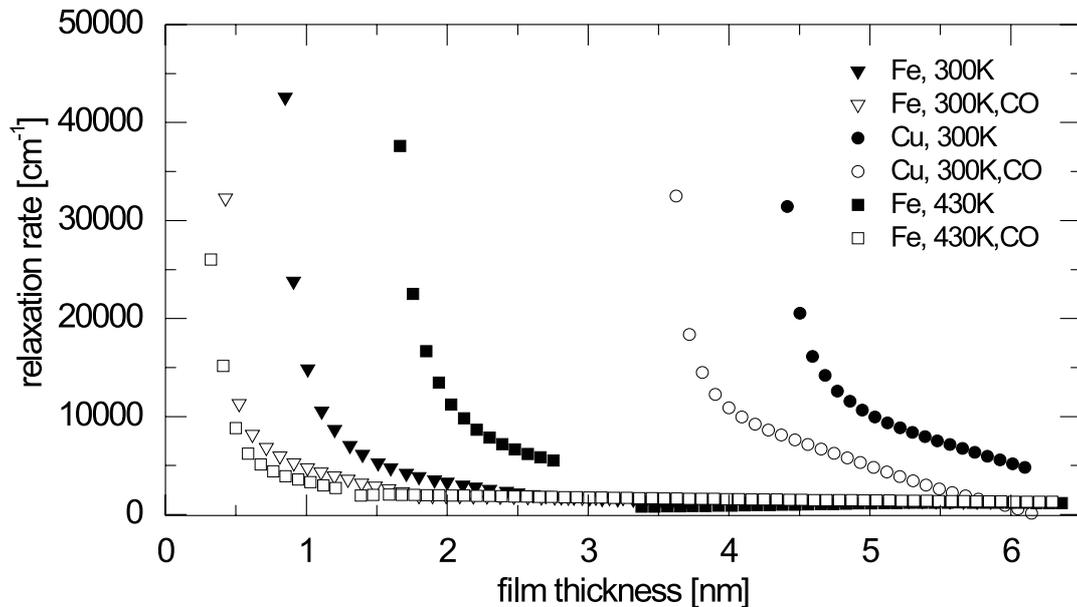


Abbildung 39: Gesamtstreurate bei 2000cm^{-1} aufgetragen über der Filmdicke. Aufgrund des starken Inselwachstums können die Cu/MgO-Filme und Fe/MgO-Filme (bei 430K) kaum ohne EMT beschrieben werden. Der $\alpha - \beta^2$ -Fit des modifizierten Drudemodells führt in manchen Fällen zu fehlenden Punkten.

Abbildung 39 zeigt für verschiedene Messungen an Fe und Cu auf MgO(001) die Gesamtstreureate bei 2000cm^{-1} . Offene Symbole stellen Experimente bei Gasangebot von $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ CO dar, geschlossene Symbole stehen für Messungen ohne CO. Man erkennt in allen Fällen, dass bei Messungen mit CO die Gesamtstreureate erst bei geringerer Schichtdicke divergiert. Der größte Effekt in der Verschiebung der Perkolationsschwelle tritt bei den Messungen bei 430K (Mlmess9 und Mlmess7) auf. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Rauigkeit ab und damit auch die Streureate.

Im Fit der RT-Messungen von Fe/MgO bei verschiedenen CO-Drücken von $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$, $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ und $8 \times 10^{-6}\text{Pa}$ zeigten sich keine wesentlichen Änderungen.

5.4 CO-Strukturen während des Wachstums

Ein Punkt, den es noch zu betrachten gilt, ist die Entwicklung des CO-Absorptionspeaks mit der Zeit bzw. zunehmender Filmdicke. Beim Wachstum unter CO-Angebot wird schnell ein Peak sichtbar, der mit größeren Schichtdicken an Größe zunimmt um dann wieder (Dicke $> 1,5\text{nm}$) zu verschwinden. Zur quantitativen Betrachtung der Signalgröße wird üblicherweise die Signalhöhe oder die Peakfläche bestimmt. Bei den hier gezeigten Messungen führt die zunehmende Krümmung der Spektren zu Schwierigkeiten in deren Bestimmung. Deshalb wurde in Kapitel 4.5 auch eine Basislinienkorrektur unternommen. Die andere Schwierigkeit ist die große Asymmetrie der Peaks, die auch von der Schichtdicke abhängt, wie in [Kra99] gezeigt wird.

Die Spektrometersoftware enthält eine Funktion zur Bestimmung der Peakfläche. Um deren Entwicklung zu bestimmen, wurden die Spektren durch ein selbst geschriebenes Makro in OPUS basislinienkorrigiert und die Fläche zwischen Basislinie und Peak integriert. Abbildung 40 veranschaulicht die Vorgehensweise an einem Beispiel-Spektrum. Diese Art der Basislinienkorrektur unterscheidet sich von der in Kapitel 4.5 vorgestellten. Die geänderte Lage der Gundlinie im Vergleich zu vorher wird nicht zuletzt aus technischen Gründen zugunsten einer sinnvollen Quantifizierung der „Flächen“-Änderung vorgenommen. Eine Auswertung der Absolutwerte soll nicht erfolgen.

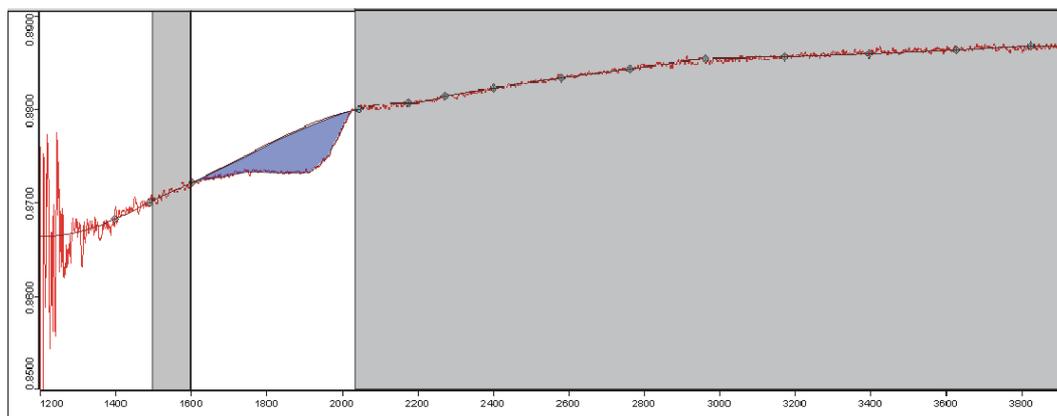


Abbildung 40: Veranschaulichung der Integration der „Peakfläche“ mit dem in OPUS geschriebenen Makro. Aufgetragen ist die Transmission über der Wellenzahl, im Beispielspektrum (1,2nm Fe/MgO, bei Raumtemperatur und $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ CO) sieht man den Absorptionspeak, verursacht durch adsorbiertes CO.

Im Ergebnis handelt es sich also um einen numerischen Integrationswert, der nur der Veranschaulichung dienen soll und nicht einer sonst üblichen Peakfläche entspricht, da die Asymmetrie unberücksichtigt bleibt. Das negative Vorzeichen welches die Integration liefert bedeutet, dass es sich um einen Absorptionswert handelt, also eine Verringerung der Transmission.

In der Abbildung 40 sind schraffierte Bereiche zu sehen, die in einer sogenannten Integrationsmethode angegeben werden. Die Integrationsmethode wird im OPUS-Makro eingelesen und enthält das „Rezept“ zur Integration, wobei die schraffierten Bereiche links und rechts des Peaks zur Bestimmung der Basislinie dienen und frei gewählt werden können.

Die Integrationsmethode sollte für jede Serie von Spektren geeignete Zahlenwerte enthalten, was im Einzelfall sicherzustellen ist.

Bei den unten gezeigten Entwicklungen des Transmissionswertes konnte für verschiedenen Messungen die selbe Integrationsmethode verwendet werden, aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren. Der linke Bereich für die Basislinienbestimmung lag zwischen 1500cm^{-1} und 1600cm^{-1} , rechts ist ein Bereich von 2030cm^{-1} bis 4000cm^{-1} gewählt worden. Der Integrationsbereich des Peaks lag zwischen 1600cm^{-1} und 2030cm^{-1} .

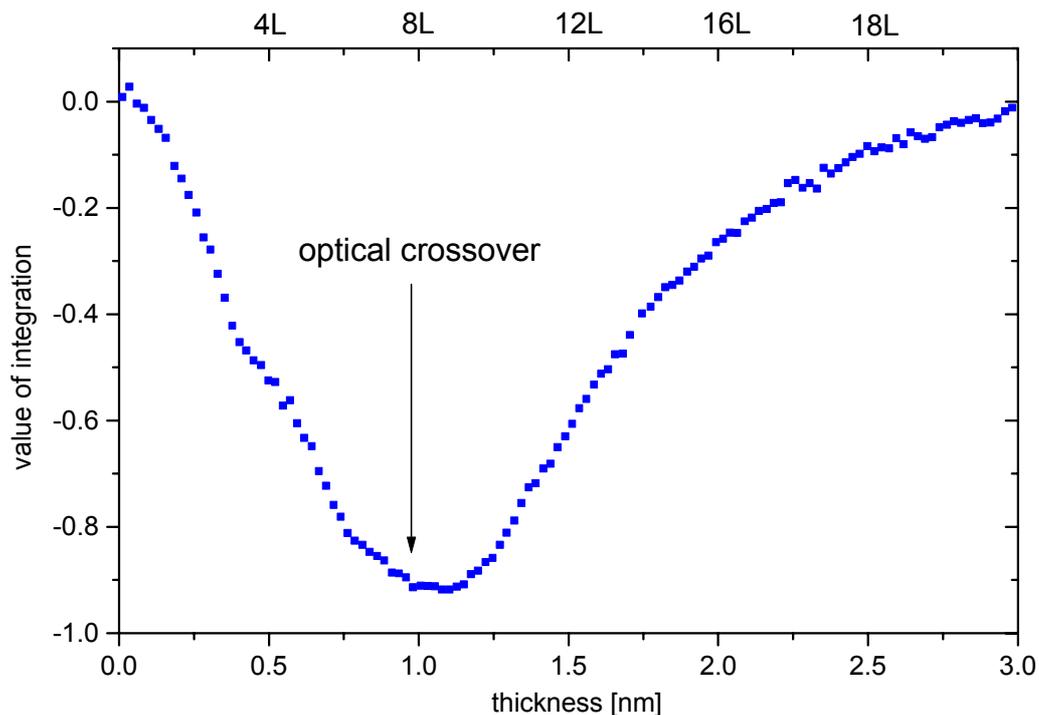


Abbildung 41: Aufgetragen ist der numerische Integrationswert der CO-Peaks über der Dicke für M1mess5. Der Eisenfilm wurde bei Raumtemperatur auf MgO aufgedampft bei einem CO-Angebot von $4 \times 10^{-6} \text{Pa}$.

Zur Kontrolle der Integrationsmethode habe ich für jede dargestellte Messreihe den Integrationswert bei 1nm „von Hand“ berechnet und dadurch den Fehler abgeschätzt (siehe Abbildung 42).

Man sieht in Abbildung 41 deutlich den Extremwert bei 1nm, der hier mit dem optical crossover zusammenfällt. Die durch den Pfeil markierte Filmdicke gehört zum Spektrum des optical crossover, das durch Betrachten des spektralen Verlaufs der Transmission (Abbildung 14) bestimmt wurde. Er markiert den Bereich, in dem das Spektrum annähernd waagrecht verläuft. Dabei ist ein Fehler bei dieser Metho-

de von bis zu vier Spektren in jede Richtung anzunehmen, was $\pm 0,1\text{nm}$ entspricht. Auch ist die Bestimmung des optical crossover durch den Schnittpunkt der 2000cm^{-1} und 4000cm^{-1} Kurve, wie in Abbildung 15 gezeigt, problematisch, da in den Bereich um 2000cm^{-1} die Absorption durch das CO fällt.

Die Übereinstimmung zwischen der Dicke des Integrationsextremalwertes von Abbildung 41 und dem mit dem Auge bestimmten optical crossover ist nicht in allen Experimenten zu finden. Zur Orientierung wurde die Dosis, die jeweils seit dem Öffnen des Shutteres besteht, berechnet und ist in der Grafik zusätzlich zur Dicke angegeben.

Wie kommt es zu dem oben dargestellten Verlauf? Mit entscheidend ist vermutlich die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors und der Asymmetrie der CO-Linie von der Metallfilmdicke, aber auch die morphologische Entwicklung des Films. Von Asymmetrie und Verstärkung sind die Schichtdickenabhängigkeiten bei Adsorptionsexperimenten (100K) an unterschiedlich dicken Filmen in [Kra99] untersucht worden, mit dem Resultat, dass die Asymmetrie und Verstärkung etwa bei einer Dicke, die der vollständigen Bedeckung des Substrats mit Eisen entspricht, am größten sind.

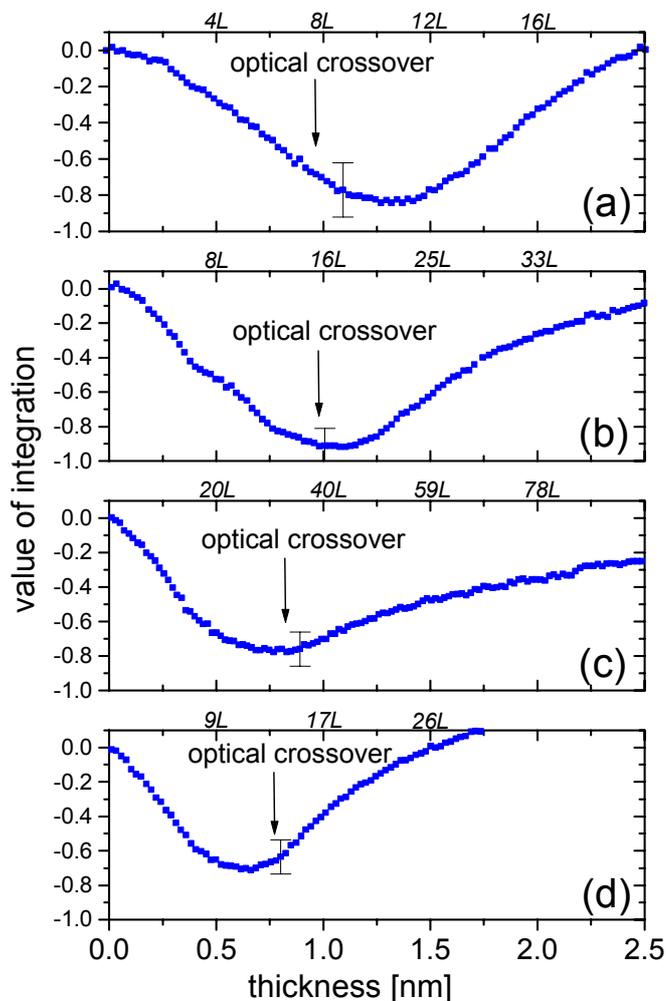


Abbildung 42: Numerischer Integrationswert des CO-Absorptionspeaks für verschiedene Messungen.

(a): Fe/MgO UHV-gespalten bei RT und Gasangebot von $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$

(b): Fe/MgO UHV-gespalten bei RT und Gasangebot von $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$

(c): Fe/MgO UHV-gespalten bei RT und Gasangebot von $8 \times 10^{-6}\text{Pa}$

(d): Fe/MgO Luft-gespalten bei RT und Gasangebot von $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$

Würde die Morphologie keine Rolle spielen, dann sollten die Extremalwerte der Integration daher mit der Schichtdicke am optical crossover korreliert sein.

Wie man aber in Abbildung 42 sieht, wandert der Extremalwert mit zunehmendem Gasangebot von (a) nach (c) zu geringeren Schichtdicken, der optical crossover

liegt dabei innerhalb des Fehlers etwa bei gleicher Dicke (vergleiche auch Abbildung 28). Auch ist die Dicke bzw. der Zeitpunkt, an dem der Extremwert auftritt eher unabhängig von der Dosis seit Öffnen des Shutters.

Es spricht also alles dafür, dass doch die Änderung der Morphologie in Abhängigkeit vom CO-Druck für die Entwicklung des Integrationswertes und die Lage des Extremalwerts maßgeblich ist.

Bei Fall (d), bei dem unter Gasangebot von $4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ CO zusätzlich ein Unterschied in der Substratpräparation besteht (luftgespalten), liegt der Extremwert bei noch geringeren Dicken, zusätzlich ist die maximale Absorption kleiner. Hier passt vielleicht auch die Integrationsmethode (die Basislinie) nicht mehr ganz so gut, wie an dem Anstieg auf Werte über Null ab 1,5nm zu sehen ist, wo eigentlich Null zu erwarten wäre.

Wodurch wird die Größe der Absorptionspeakfläche bestimmt? Auf jeden Fall sind drei Faktoren maßgeblich für die in senkrechter Transmission gemessenen Signalgrößen. Die Anzahl der Oszillatoren (adsorbiertes CO), deren Ausrichtung in Bezug auf die Polarisation des einfallenden IR-Lichts und die Verstärkung. Zu Verstärkungseffekten kann es aber durch mesoskopische Rauigkeit der Oberfläche kommen, wenn CO in Gräben sitzt und ein verstärktes lokales Feld spüren [Kra99].

Mit der Annahme, dass die Peakfläche nur von der für CO zur Verfügung stehenden Metalloberfläche abhängt, kann ich einfache Modelle für die Abhängigkeit der Peakfläche von der Massenbelegung machen. Es soll also in dem einfachen Modell die Verstärkung als unabhängig von der Schichtdicke oder Rauigkeit betrachtet werden. Außerdem gehe ich auch davon aus, dass die zur Verfügung stehende Fläche immer durch die CO-Moleküle gesättigt ist.

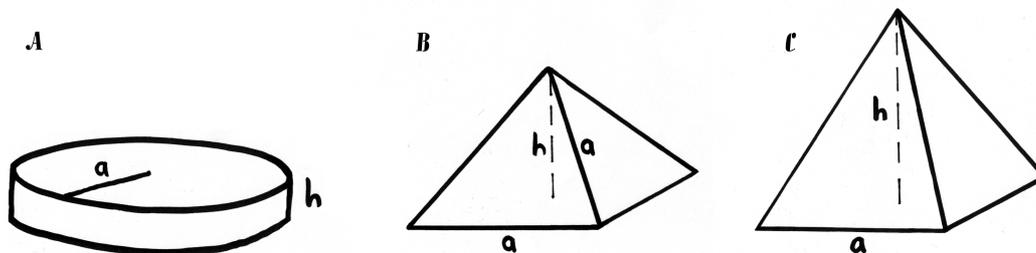


Abbildung 43: Verschiedene Modellkörper an denen die Veränderung der Mantelfläche mit zunehmendem Volumen berechnet werden soll. A: Zylinder mit verschwindender Höhe; B: Pyramide mit quadratischer Grundfläche und gleichseitigen Dreiecksflächen; C: Pyramide mit quadratischer Grundfläche und fester Höhe.

Drei denkbare Inselformen sind in Abbildung 43 dargestellt und sollen zur Berechnung der Entwicklung ihrer Mantelflächen herangezogen werden.

Dabei sind in Fall B und C die Ergebnisse identisch mit dem der entsprechenden Pyramidenstümpfe, da sich das Mantelfläche-zu-Volumen Verhältnis nicht durch „köpfen“ ändert (die Deckfläche soll nicht betrachtet werden).

Es soll die Zunahme des Volumens direkt proportional zur Massenbelegung (effektive Dicke d) sein. Bei konstanter Dichte und Aufdampftrate ist also das Volumen V proportional zur Depositionszeit t bzw. zur „Schichtdicke“ d . Die Frage nach der Zunahme der Mantelfläche M führt zu folgenden Gleichungen für die in

Abbildung 43 dargestellten Körper, wobei A für 2d-Wachstum, B für 3d-Wachstum und C für eine Mischform steht:

A: $V = h \cdot \pi \cdot a^2 \sim d$, mit konstantem h ist damit der Rand $M \sim 2\pi ah \sim d^{\frac{1}{2}}$.

B: $V = \frac{1}{3} h \cdot a^2 \sim d$, mit $h = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ist $V = \frac{1}{3\sqrt{2}} a^3 \sim d$ und $M = \sqrt{3} a^2 \sim d^{\frac{2}{3}}$.

C: $V = \frac{1}{3} h \cdot a^2 \sim d$, mit festem h ergibt sich $M = \sqrt{4a^2h^2 + a^4} \sim (d + d^2)^{\frac{1}{2}}$.

Diese berechneten Dicken-Abhängigkeiten werden, zusammen mit den durch die Integration der Spektren bestimmten, logarithmisch in Abbildung 44 aufgetragen.

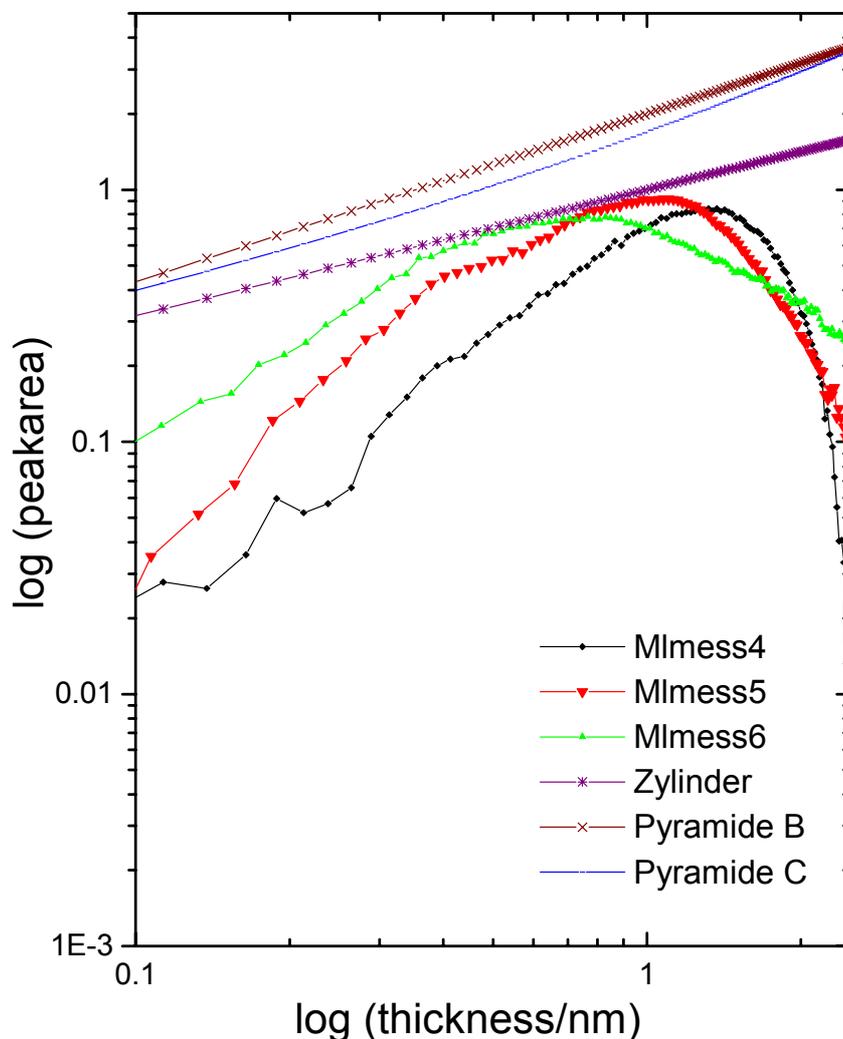


Abbildung 44: Dickenabhängigkeit der Peakflächenberechnung für verschiedene Messungen (MImess4, 5 und 6), sowie der Mantelfläche bestimmter Modellinseln (aus Abbildung 43).

Die Modelle zeigen Steigungen, die denen der durch Peakflächenberechnung bestimmten Abhängigkeit (bis zur Perkolation) ähnlich sind. Allerdings sollte schon

vor der Perkolation ein Unterschied auftraten, da die Inseln anfangen sich zu berühren, was in den einfachen Modellen auch nicht berücksichtigt wird. Der Bereich nach der Perkolation soll erstmal nicht weiter betrachtet werden, es geht um den Vergleich der Werte der Steigung von Modell und Messung (Peakflächenberechnung).

Auf den ersten Blick scheint das Modell B mit der höchsten Steigung am ehesten zu passen. Zieht man aber in Betracht, dass das angebotene CO mit der Zeit noch fern von einer Sättigungsbedeckung ist, $p \cdot \Delta t < \chi_{sat}$, dann ist für Modell B die Abhängigkeit der Anzahl der CO-Moleküle von der Zeit näherungsweise so, dass sich als Steigung 1,5 ergibt.

Wie der Vergleich mit den Modellen zeigt, wäre eine unterschiedliche Steigung in Abbildung 44 für verschiedene Messungen erklärbar durch unterschiedliche Entwicklungen der Morphologie.

5.5 Adsorbatexperimente bei 100K

Die bei 100K gemessenen CO-Absorptionsspektren erlauben den Vergleich der präparierten Filme. Die Frequenz sowie Signalgröße der CO-Absorptionspeaks ist, abhängig vom CO-Angebot, als Charakteristikum der verschiedenen Morphologien zu sehen (siehe Kapitel 3.5).

Zuerst werden die Adsorbatmessungen der bei Raumtemperatur gewachsenen Eisenfilme verglichen. Danach folgt der Vergleich der bei 430K präparierten Eisenfilme. Zuletzt folgt der Vergleich der Adsorbatspektren von Cu/MgO Filmen, die bei Raumtemperatur gewachsen sind.

Die Metallfilme der Messreihen MImess5-11 (Tabelle 4) wurden nach der jeweiligen Präparation mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach Erreichen einer stabilen Temperatur begann die IR-Messung mit der Aufnahme einer neuen Referenz: Metall auf MgO. In senkrechter Transmission wurde bei einem CO-Druck von 2×10^{-6} Pa die relative Änderung der Spektren, mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und 20 Scans pro Spektrum, aufgezeichnet. Die Akkumulation der 20 Scans ergibt alle 14s ein Spektrum. Die angegebenen Angebote in Langmuir entsprechen den integrierten Werten der aufgezeichneten Druckwerte (siehe Kapitel 4.6) nach der Hälfte der Akkumulationszeit. Es wird jeweils wieder eine Auswahl der aufgenommenen Spektren dargestellt. Zur Veranschaulichung der Entwicklung von Peakgröße und Peakposition wurden die Spektren gegeneinander verschoben.

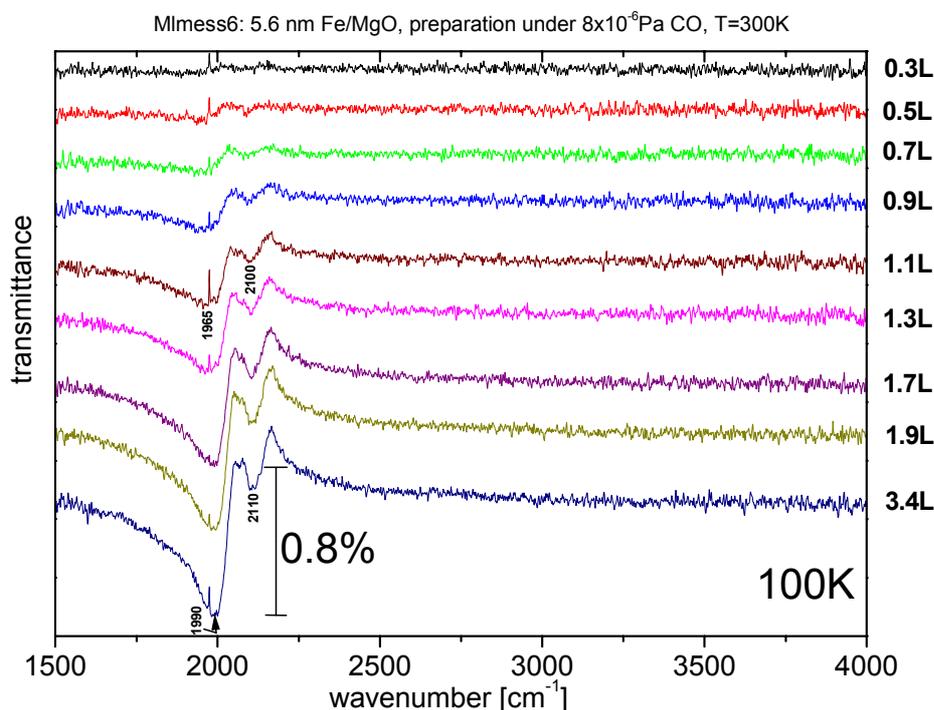


Abbildung 45: CO-Adsorptionsexperiment bei 100K für MImess6 (5,6nm Fe/MgO, RT, 8×10^{-6} Pa CO). Spektren sind gegeneinander verschoben.

Die Adsorbatspektren des bei einem CO-Druck von 8×10^{-6} Pa präparierten Eisenfilms sind in Abbildung 45 zu sehen.

Für die Vorbedeckung wurde wieder ein Wert abgeschätzt, mit 0,5L bei MImess6 ergibt sich zufälligerweise der gleiche Werte wie für MImess5, Abbildung 22.

Bei einem Angebot von 0,5L deuten sich schon zwei Peaks an. Bei 1,1L ist die Asymmetrie der Linien deutlich zu erkennen, die eine hat ihr Minimum bei 1965cm^{-1} , die andere bei 2100cm^{-1} . Die Sättigung tritt bei 3,4L ein. Dabei befindet sich der größere Peak bei 1990cm^{-1} , und erreicht eine Höhe von ca. 0,8%. Der kleinere, höherfrequente Peak, liegt bei einer Wellenzahl von 2110cm^{-1} .

Vergleicht man Abbildung 45 mit Abbildung 22, so sind beinahe alle Charakteristika identisch. Allerdings unterscheidet sich die Signalgröße um einen Faktor zwei! Die Adsorbatspektren des bei einem CO-Druck von $8 \times 10^{-6}\text{Pa}$ gegenüber $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ gewachsenen Films zeigen ein nur halb so großes Signal.

Wie in Kapitel 5.4 gesagt, wird die Größe des Absorptionspeaks durch mehrere Faktoren bestimmt. Hier werden jetzt Signalgrößen von Filme vergleichbarer Dicke (etwa 6nm) gegenübergestellt. Da nur CO-Schwingungen, die senkrecht zum einfallenden IR-Licht stehen, also parallel zur Substratoberfläche eine Absorption bewirken (mit zur Substratoberfläche parallelen Komponente des dynamischen Dipolmoments) kann man davon ausgehen, dass vor allem Seitenwände von Gräben, oder Inselberandungen zum Absorptionspeak beitragen. Denn das CO auf Eisen adsorbiert auf on-top-Plätzen im Winkel von etwa 90° [Moo87]. Zusätzlich ist eine Verstärkungen in Gräben zu erwarten, so dass ein großes Absorptionssignal einer erhöhten Rauigkeit bzw Inhomogenität der Filme zugeordnet werden kann.

Im Vergleich der Signalgröße mit einer Messung an einem Film von 3,4nm Dicke, welcher ohne CO präpariert wurde [Kra99], zeigt sich eine geringere Größe und dass, obwohl durch die größere Schichtdicke hier ein größeres Signal zu erwarten wäre. Der Film bei 3,4nm hat ein Signal von etwa 1%. Die Filme mit CO scheinen also eine geringere Rauigkeit aufzuweisen. Die Argumentation ist allerdings einfacher, wenn ich Filme mit und ohne CO bei gleicher Dicke heranziehe. Im Übrigen ist der enorme Unterschied zwischen MImess5 und MImess6 unklar, bisher gab es keinen Hinweis auf einen so deutlichen Unterschied. Als Einziges bleibt der für Abbildung 23 erwähnte Unterschied in der Dispersion im Vergleich zu MImess4 und MImess5, der möglicherweise auf eine schlechtere Spaltfläche zurückzuführen ist.

Für 430K existieren CO-Adsorptionsmessungen bei 100K an Fe/MgO mit und ohne CO, die von mir durchgeführt wurden, wobei das Eisen die gleiche Schichtdicke besitzen.

In Abbildung 46 ist die Spektrenentwicklung für die Messung ohne CO, MImess7 (siehe Tabelle 4) dargestellt. Es treten zwei Adsorptionslinien auf. Die Größere von beiden liegt bei niedriger Bedeckung (0,5L) bei 1920cm^{-1} , bei hoher Bedeckung von 5,9L bei 2000cm^{-1} . Zusätzlich ist ab etwa 4L ein Peak bei 2040cm^{-1} zu sehen, der sich mit zunehmender Bedeckung nicht verschiebt. Bei dem Peak unterhalb von 2000cm^{-1} handelt es sich um die Schwingung von CO, welches auf Fe(110) adsorbiert ist, der weitere Peak bei 2040cm^{-1} könnte der Fe(010)- und/oder Fe(100)-Facette zuzuordnen sein [Moo87], die nicht parallel zur Substratoberfläche steht.

Die Messung mit CO bei 430K (MImess9) wird in Abbildung 47 dargestellt.

Aufgrund der geringen Signalgröße kann man nicht erkennen, ob der Peak bei 2040cm^{-1} auch auftritt, aber der Hauptpeak ist bei 2020cm^{-1} zu erkennen und gehört damit wohl auch zur Fe(110)Facette.

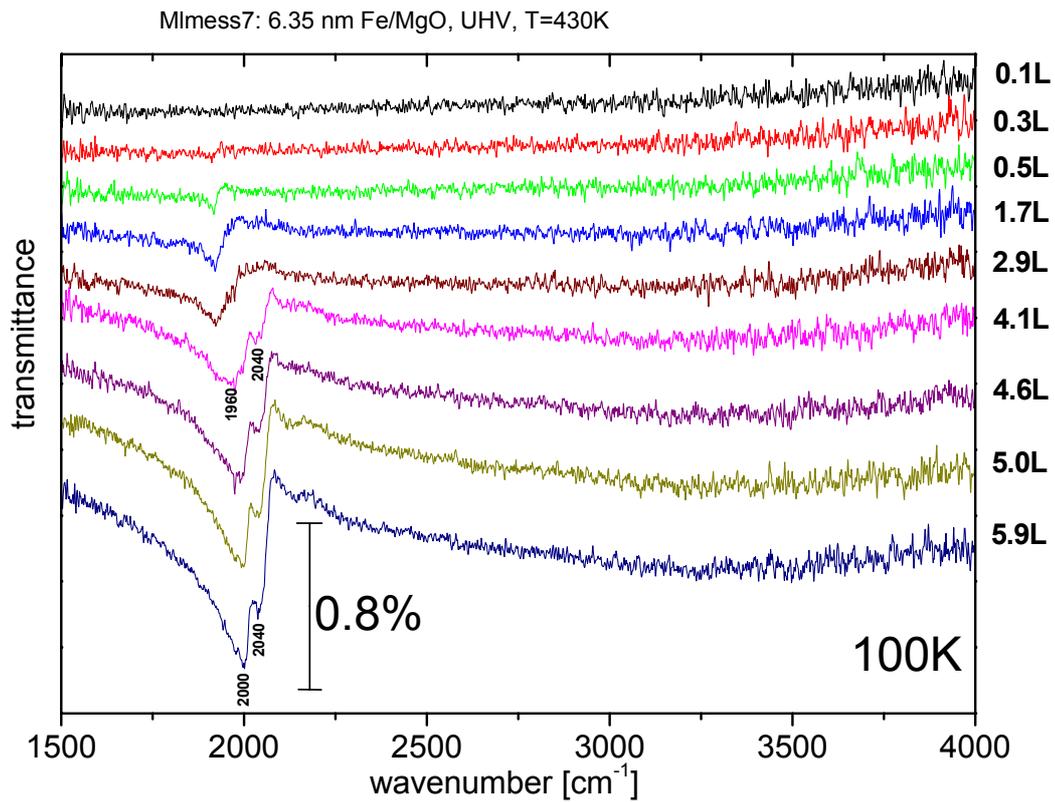


Abbildung 46: Mlmess7, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,35nm Fe/MgO, 430K). Spektren sind gegeneinander verschoben.

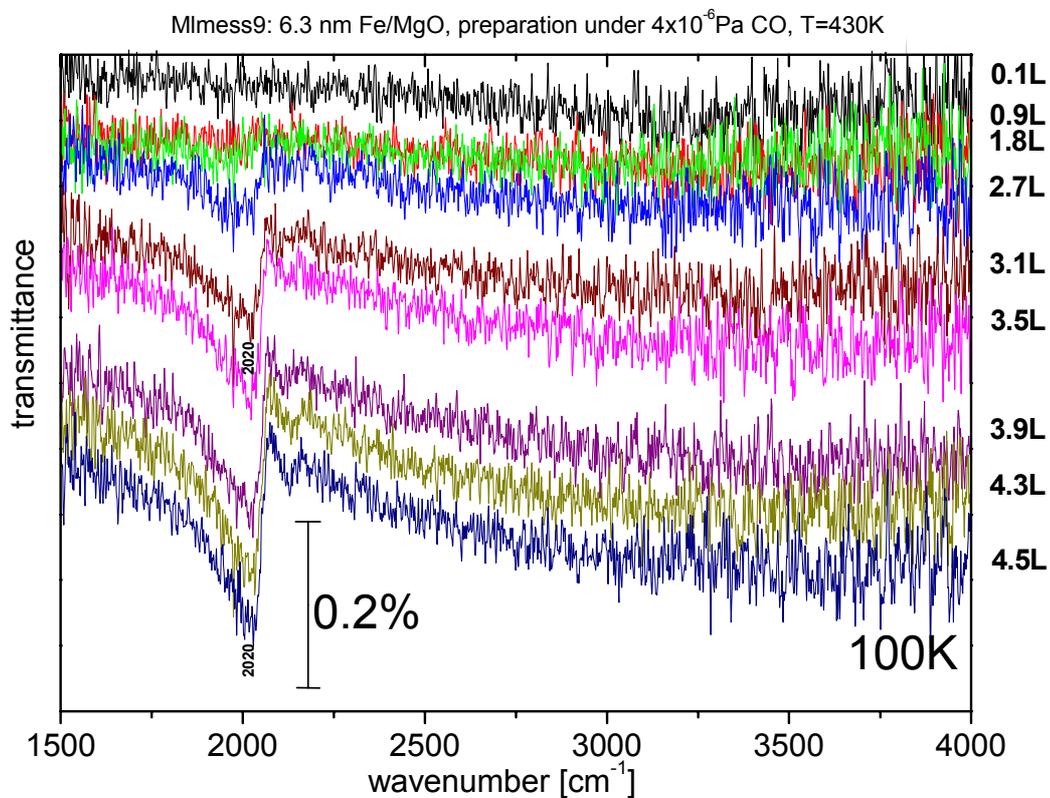


Abbildung 47: Mlmess9, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,3nm Fe/MgO, 430K, 4×10^{-6} Pa). Spektren sind gegeneinander verschoben.

Die Peakgröße in Sättigung hat sich mit CO um den Faktor vier verringert! Allerdings ist die von mir geschätzte Vorbedeckung bei der Messung MImess9 etwa 1,4L gegenüber 0,8L bei MImess7. Damit könnte sich der Größenunterschied zwar etwas relativieren, aber es bleibt immer noch ein viel kleineres Signal mit CO gegenüber ohne CO präpariertem Eisenfilm. Hieraus lässt sich wieder glattes Wachstum bei CO-Angebot folgern.

Die Adsorptionsexperimente an Cu/MgO(100) zeigen ebenso den Unterschied der Signalgröße, mit CO während der Filmpräparation ist der Absorptionspeak kleiner als ohne CO. Das zeigen die Abbildung 48 und Abbildung 49.

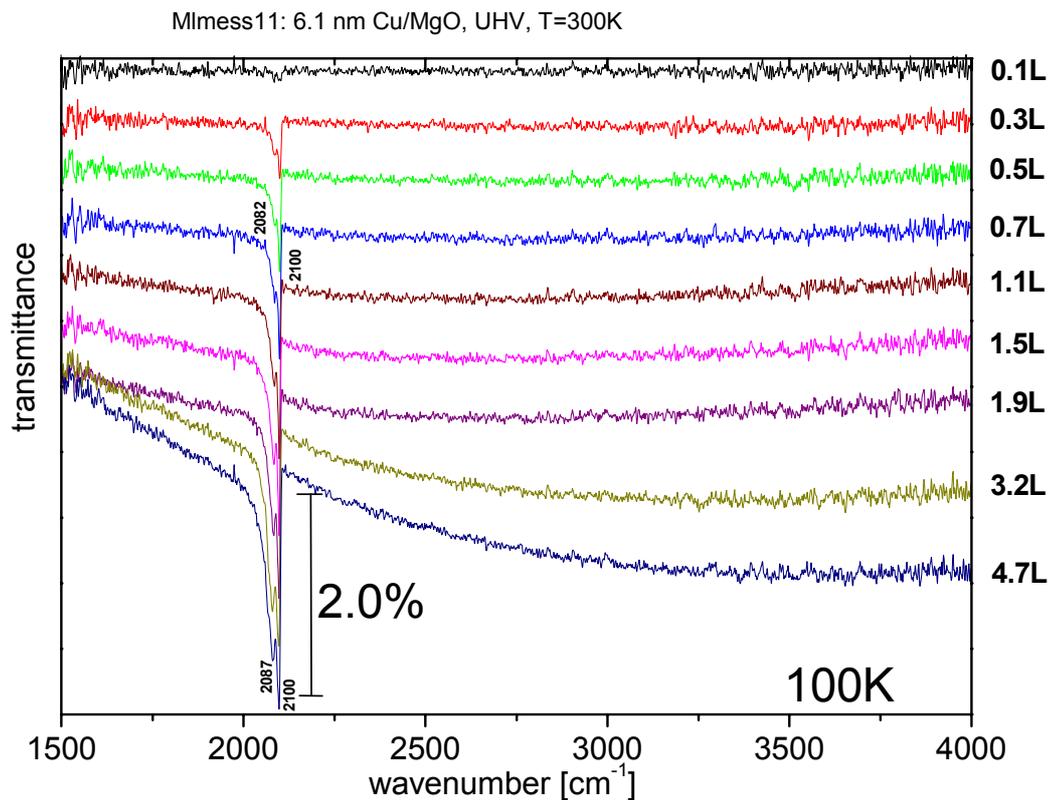


Abbildung 48: MImess11, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,1nm Cu/MgO, RT). Spektren sind gegeneinander verschoben.

Es sind zwei CO-Peaks auf dem Cu/MgO zu erkennen erstens bei 2087cm^{-1} , der der Cu(100)-Facette zuzuordnen ist und zweitens bei 2100cm^{-1} , der zu Adsorption an Stufen gehört [Hor76], [Kam94], [Ger94]. Gegenüber den Fe-Spektren bei Adsorption von CO (100K) fallen die geringeren Linienbreiten auf. Auch die Verschiebung des Peaks bei 2082cm^{-1} für niedrige Bedeckung auf 2087cm^{-1} bei Sättigungsbedeckung ist sehr gering. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 2cm^{-1} aufgenommen.

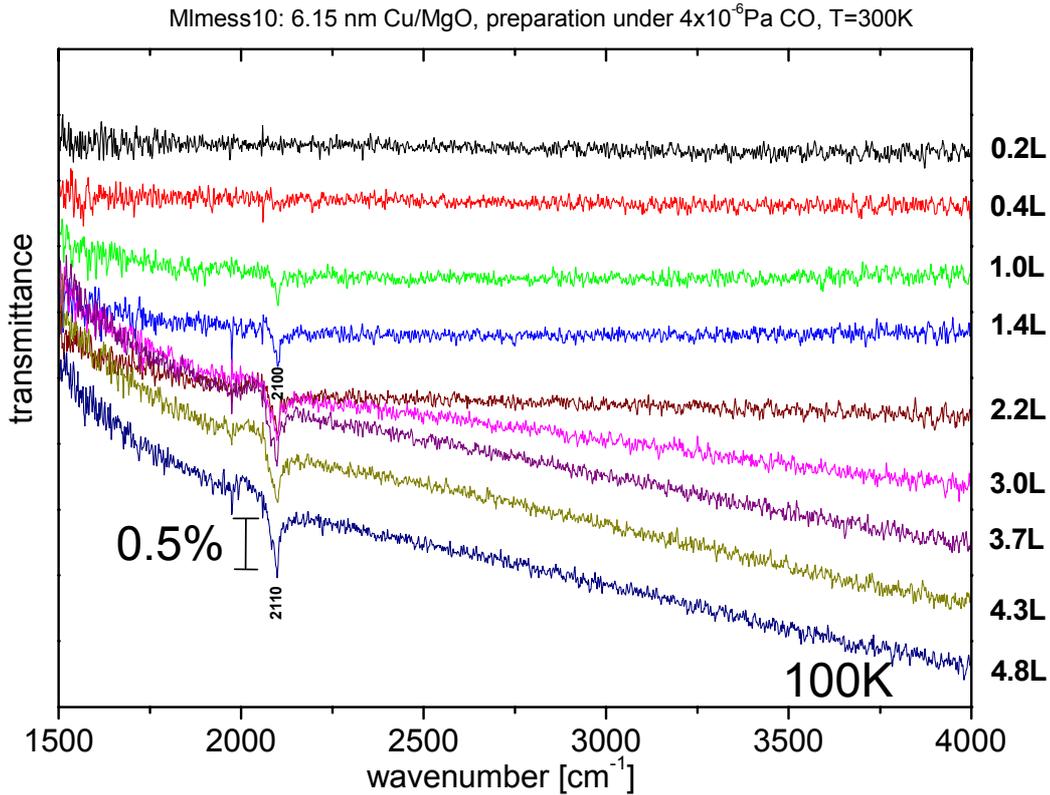


Abbildung 49 MImess10, CO-Adsorptionsexperiment bei 100K (6,15nm Cu/MgO, RT, 4×10^{-6} Pa). Spektren sind gegeneinander verschoben.

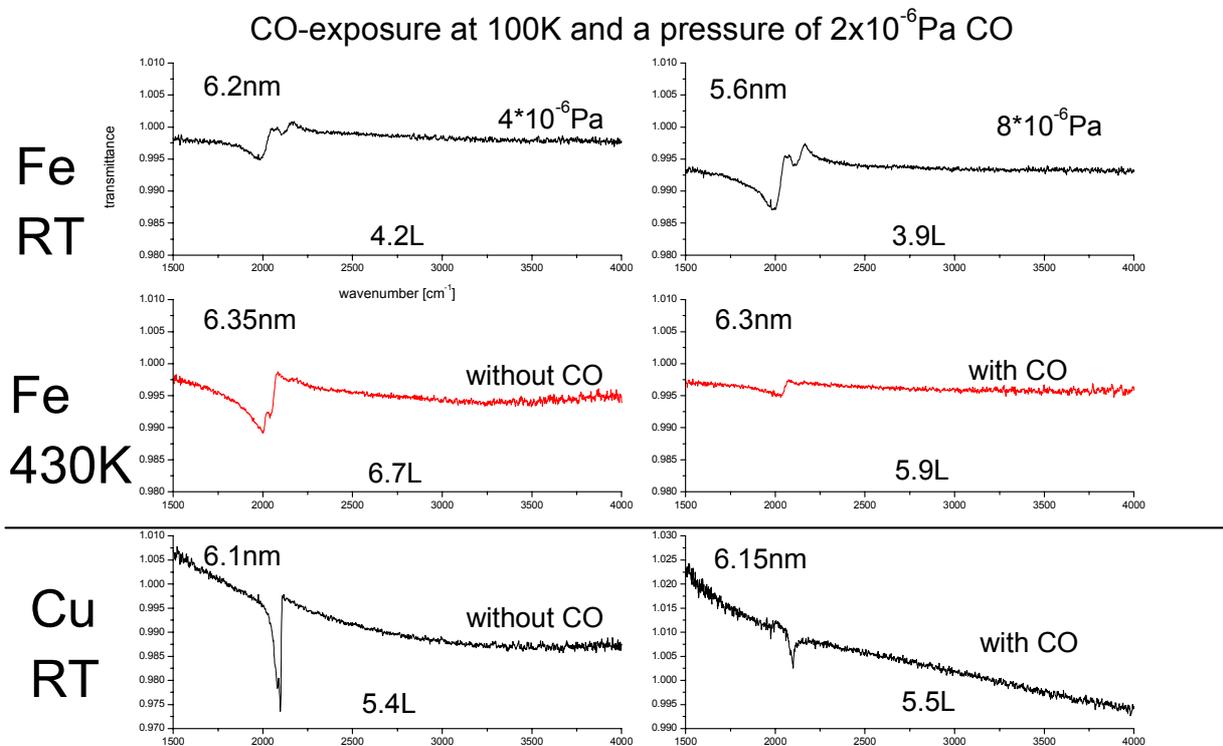


Abbildung 50: Übersicht über die Sättigungsspektren aller Adsorbatexperimente bei 100K.

Deutlich ist in Abbildung 49 nur ein CO-Peak auf dem Cu/MgO zu erkennen, es ist der bei 2100cm^{-1} . Dieser Absorptionspeak erfährt eine Verschiebung von 2100cm^{-1} , bei niedriger Bedeckung, zu 2110cm^{-1} in Sättigung. Durch das relativ große Rauschen kann man es zwar nicht mit Gewissheit sagen, aber in einer Vergrößerung ist die Andeutung eines weiteren Peaks bei 2083cm^{-1} zu erkennen.

Die Vorbedeckung für Mlmess10 und Mlmess11 wurde auf 0,7L geschätzt. Damit zeigt sich auch hier ein Faktor von vier zwischen dem kleineren Signal (0,5%) bei unter CO-Angebot gewachsenem Film, gegenüber dem größeren Signal (2%) ohne CO gewachsenem Film.

Zuletzt werden in einer Übersicht noch einmal für alle Adsorptionsexperimente die Sättigungsspektren dargestellt. In Abbildung 50 sind die Sättigungswerte in L angegeben, wie sie sich unter Berücksichtigung der geschätzten Vorbedeckung ergeben.

Die Spektren bei Adsorption von CO bei 100K zeigen insgesamt geringere Linienbreiten im Vergleich zu den CO-Absorptionspeaks während des Wachstums. Die Zahl der verschiedenen Adsorptionsplätze ist dann geringer als die während des Wachstums auf dem Inselfilm. Die Rauigkeit erreicht kurz vor der Perkolations ihr Maximum.

6. Diskussion

Nachdem in den bisherigen Kapiteln das Experiment und die Auswertung gezeigt wurden, sollen nun die Ergebnisse nach Fragestellungen geordnet und eingehender interpretiert werden.

Deutlich wurde gezeigt, dass sich das Wachstum von dünnen Eisen- und Kupferfilmen unter CO-Angebot ändert. Es stellen sich folgende Fragen:

Wird die Qualität der Metallfilme geändert? Wie ändern sich die Morphologie und die elektronischen Eigenschaften der dünnen Filme?

Mit CO ergibt sich eine starke Absenkung in den IR-Spektren bezüglich der Transmission bei vergleichbarer mittlerer Dicke gegenüber Filmen, die ohne CO gewachsen sind. Für Eisenfilme (6nm) bei Raumtemperatur war der deutliche Unterschied in Abbildung 16 zu sehen. Die Transmission sinkt bei CO-Angebot, was als Hinweis für ein schnelleres Schließen des Metallfilms anzusehen ist. Im langwelligen Bereich besitzt eine geschlossene Metallschicht eine größere Absorption als getrennte Metallinseln. Der Fit der Spektren (Kapitel 5.3) zeigt mit CO eine schnellere Abnahme des Rauigkeitsparameters α . Auch dies ist ein Zeichen für das schnellere Schließen des Films, schließlich nähert man sich damit schneller den Volumen-Eigenschaften des Materials an. Allerdings soll die Morphologie und Rauigkeit des Films später noch genauer betrachtet werden.

Als Perkolation wird der Vorgang bezeichnet, bei dem sich die größer werdenden Metallinseln zu vernetzen beginnen. Die Perkolation tritt mit CO bei geringerer Schichtdicke auf, im Vergleich zu Experimenten ohne CO. Dafür spricht das Auftreten des optical crossover bei geringerer Schichtdicke. Denn mit der Perkolation ist ein drastischer Wechsel der Leitfähigkeit verbunden, so erwartet man auch in den IR-Spektren eine Veränderung. Wenn auch der optical crossover bei Eisen und Kupfer von den Eigenschaften des dünnen Films abhängt und nicht mit der Perkolation gleichgesetzt werden darf, so erfolgt bei Eisen nach [Fah00b] die Perkolation schon vor dem optical crossover. Wichtig für das Verhalten der IR-Spektren ist die Frequenzabhängigkeit der optischen Parameter.

Wenn man die Filmdicke beim Minimum des Parameters β^2 , d.h. der Plasmafrequenz, als Maß für die Perkolationsschwelle heranzieht so ergibt sich auch hieraus ein Hinweis auf das schnellere Schließen des Films. Das Minimum von β^2 liegt für MImess5 nach Abbildung 35 bei etwa 5\AA , darunter beginnen die Fitparameter zu divergieren.

Dabei ist für Filme einer Dicke von einer Monolagen oder weniger noch unklar, ob die Filme aus fundamentalen Gründen (Quanteneffekte) nichtleitend sind, oder ob die Abstände der Metallteilchen bzw. Cluster den Zusammenbruch des Drude-Modells bewirken.

Dass sich etwas durch CO-Angebot während des Wachstums ändert wurde gezeigt. Die Frage nach der Morphologie ist jedoch nicht so einfach zu beantworten.

Man beobachtet eine Änderung der Dispersion in den Spektren mit CO, was als Hinweis auf unterschiedliche Morphologie gewertet werden kann.

Genauso sieht man beim Fit einen Unterschied in der Relaxation bzw. beim Rauigkeitsparameter α . Eisen- sowie Kupferfilme zeigen bei Präparation mit CO eine

geringere Streurate bei gleicher Dicke (Kapitel 5.3). Die Filme scheinen also glatter aufzuwachsen.

Auch der Vergleich der LEED-Bilder deutet auf glattere Metallfilme für Wachstum mit CO hin. Mit CO sind die LEED-Spots schärfer und der Hintergrund geringer. Zudem erhält man bei Messungen mit CO oft schon LEED-Bilder bei geringerer Beschleunigungsenergie.

Allerdings muss die Interpretation von Schärfe der LEED-Spots und geringerem Hintergrund mit Vorsicht behandelt werden, denn die Energien der zu vergleichenden LEED-Bilder (Abbildung 29 und Abbildung 32) sind nur bei ähnlichen, nicht identischen Energien aufgenommen worden. Zudem kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die LEED-Spots in Abbildung 32 wirklich von Kupfer stammen. Die Berechnungen der Gitterkonstanten aus den LEED-Bildern (vergleiche [Sin00]) könnten auch auf MgO hindeuten. Diese Berechnungen sind allerdings mit einem sehr großen Fehler behaftet. Genauso ist die Schärfe der Punkte im Vergleich zu Eisen verwunderlich, erwartet man doch aufgrund des starken 3d-Inselwachstums bei Cu eher ein nicht so deutliches Bild. Andererseits verwundert es auch, dass bei 6nm Cu das Substrat noch so gut zu „sehen“ sein soll. In einer Arbeit von J.-W. He und P. J. Møller [He86] waren nach Deposition von Cu einer effektiven Dicke von 8Å auf (allerdings luftgespaltenem) MgO das LEED-Muster des Substrats verschwunden und nach 15Å tauchte ein schwache Muster des Cu auf. Ähnliche Ergebnisse zeigen J. B. Zhou und T. Gustaffsson [Zho97].

Ich habe in Kapitel 5.2 auch das Auftreten von Aufladungen in den LEED-Messungen bei verschiedenen Energien als Merkmal für mögliche Qualitätsunterschiede aufgeführt. Zeigt sich doch auch hierbei ein systematischer Unterschied zwischen den mit und ohne CO präparierten Metallfilmen. Dabei hängt das Auftreten von Aufladungen natürlich nicht nur von der untersuchten Probe sondern auch maßgeblich von den Strömen ab, die fließen.

Insgesamt erscheint aber die Interpretation der Merkmale der LEED-Bilder plausibel, da bei vielen verschiedenen Messungen und Bildern die gleichen Beobachtungen gemacht wurden, was die Unterschiede der Probe bei Präparation mit und ohne CO betrifft.

Deutliche Unterschiede der Morphologien in den produzierten Metallfilmen kann man auch aus den Adsorbatexperimenten bei 100K entnehmen. Hier ist der Unterschied in der Signalgröße der CO-Absorptionspeaks als Hinweis anzusehen. Bei rauen Metallfilmen erwartet man größere Signale [Pri00], [Kra99]. Passend zu den vorangehenden Aussagen finde ich sowohl für Fe als auch für Cu kleinere Signale, wenn die Probe mit CO präpariert wurde, siehe Kapitel 5.5.

Bei sehr rauen Eisenfilmen finden sich mehrere CO-Peaks für die auf den verschiedenen Facetten adsorbierten CO-Moleküle [Pri00]. Dagegen sind z.B. bei dem mit CO-Angebot bei RT gewachsenen Eisenfilmen nur zwei Peaks zu sehen, die der Fe(110)-Facette zugeordnet werden können (Abbildung 22).

Zu sagen ist, dass ich mit der Bezeichnung „glatt“ hier keine atomar glatten Filme meine, sondern nur der Unterschied relativ zu den ohne CO gewachsenen Filmen meine. Für atomar glatte Filme, die in Lagen aufwachsen, erwartet man kein CO-Signal in senkrechter Transmission, vorausgesetzt die CO-Moleküle stehen senkrecht auf dem Film. In den hier gezeigten Messungen ist nicht nur ein Signal zu sehen, sondern es wurden Vermutungen angestellt, dass der zweite Peak bei 2110cm^{-1} (in Abbildung 22) von einer zweiten Lage CO herrührt, das in intergranularen Zwischenräumen (Spalten) sitzen könnte.

Eine Frage, deren Klärung als wichtig anzusehen ist, soll als nächstes gestellt werden:

Wird das CO auf irgendeine Weise in den Metallfilm eingebaut?

Als erstes Indiz gegen einen Einbau des CO könnte man den Vergleich von CO-Absorptionsstrukturen, welcher in Kapitel 4.5 gezogen wurde, sehen. Dort ist die Rede von einem Adsorptionsexperiment bei Raumtemperatur, welches von O. Krauth bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Dadurch, dass der CO-Peak mit denen meiner IR-Messungen während des Aufdampfens (in der Nähe des optical crossover) vergleichbar ist, könnte man annehmen, dass das CO auf der Oberfläche adsorbiert wurde.

Ein besseres Argument gegen den Einbau von CO liefert allerdings der Fit der Spektren. Eine Beschreibung der Spektren ist allein durch das modifizierte Drudemodell mit den Parametern α und β^2 möglich, ein weiterer Parameter ist nicht nötig. Dass die Absolutwerte des Parameters β^2 bei „großer“ Schichtdicke (6nm) vergleichbar werden mit denen von ohne CO gewachsenen Filmen, spricht gegen den Einbau von CO in das Metall.

Hiermit wird auch ein Einbau von C oder O nach Dissoziation des CO unwahrscheinlich.

Wie ist der Einfluss von CO verglichen bei verschiedenen Temperaturen?

Für Eisen wurden Messungen mit und ohne CO während des Aufdampfens bei 430K gemacht. Es zeigt sich nicht nur bei dieser Temperatur eine Änderung im Wachstum, sondern der Unterschied (mit/ohne CO) ist auch noch größer als bei Raumtemperatur (RT). So ist der Effekt im Anfangswachstum enorm, wie Abbildung 24 zeigt. Ohne CO ist der optical crossover bei deutlich größerer Schichtdicke als im Fall der Raumtemperatur. Mit CO dagegen ist der optical crossover bei 430K bei viel kleineren Schichtdicken, etwa wie in den RT-Experimenten, eher sogar darunter (ca. 0,7nm). Im Fit zeigt sich beim Verlauf der Relaxationsrate wieder der größere Effekt von CO bei 430K im Vergleich zum Effekt bei RT. Die Divergenz der Fitparameter und damit auch der Gesamtstreurate ist mit CO zu viel geringerer Schichtdicke verschoben.

CO während des Wachstums führt dazu, dass bei Eisen kaum Unterschiede zwischen RT- und 430K-Messung auftreten, wobei sie ohne CO sehr groß sind. Und diese Ergebnisse zeigen sich obwohl das CO nicht dauerhaft auf dem Eisen adsorbiert wird und keine Absorptionspeaks während des Aufdampfens zu sehen sind. Dieses Temperaturverhalten könnte ein Schlüssel zum Verständnis des Mechanismus der CO-Beeinflussung (bei Fe) liefern.

Welche Parameter ändern sich bei Variation des CO-Drucks?

Wie Abbildung 23 zeigt, ändert sich das Anfangswachstum von Eisenfilmen bei zunehmendem CO-Druck von 2×10^{-6} Pa über 4×10^{-6} Pa bis 8×10^{-6} Pa. Die Transmission nimmt schneller ab, die Perkolation ist zu etwas geringerer Dicke verschoben, wenn man den optical crossover als Anzeichen dafür betrachtet. Auch in der Dispersion zeigen sich Unterschiede, die auf das Wachstum breiterer Inseln deuten. Damit kann man davon ausgehen, dass auch die Morphologie vom Druck abhängt.

Dies lässt ja auch der Vergleich der „Peakflächen“, wie er in Kapitel 5.4 zu sehen ist, vermuten.

Im $\alpha - \beta^2$ -Fit zeigten sich allerdings keine signifikanten Unterschiede, daher wurde auch auf eine vergleichende Darstellung verzichtet. Der Fit scheint für die vergleichsweise geringen Unterschiede nicht sensibel genug zu sein. Möglicherweise ist beim Druck im Bereich von 10^{-6} Pa ein Bereich der Sättigung des Effekts durch CO erreicht.

Wo wirkt das CO? Gibt es einen Einfluss auf die Kinetik des Wachstums oder auf die Energieverhältnisse?

Die Diffusion der ankommenden Eisenatome auf dem MgO kann nur wenig durch das angebotene CO geändert werden, schließlich adsorbiert das CO erst unterhalb 60K auf dem MgO. Denkbar wäre allerdings eine veränderte Mobilität im Anfangsstadium des Wachstums durch Bildung von Carbonylen. Hinweise auf CO-Schwingungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sind etwa bei 2000cm^{-1} und 2040cm^{-1} zu erwarten, wie IR-Messungen in einer Argon-Matrix bei 20K zeigten [Pol73]. Damit wäre eine Differenzierung zu CO, welches auf der Eisenoberfläche gebunden ist, nicht einfach. Aber erstens erscheint das CO-Angebot für eine merkliche Bildung von Carbonylen gering. Und zweitens haben die IR-Messungen des Anfangswachstums keinen Unterschied bis etwa 2\AA gezeigt. Wenn das nicht an einer Unempfindlichkeit der Messmethode liegt, sondern unverändertes Anfangswachstum widerspiegelt, gibt es keinen Grund, davon auszugehen, dass bei CO-Angebot die Bildung von Carbonylen den Effekt der Wachstumsänderung bewirkt.

Im Vergleich der Spektren von Eisen auf luftgespaltenem zu UHV-gespaltenem MgO (jeweils mit CO) Abbildung 25, habe ich schon die Vermutung geäußert, dass CO nicht auf die Keimbildung Einfluss nimmt. Schließlich ist im Anfangswachstum kein Unterschied zu sehen.

Aber in Abbildung 28 zeigt sich im Vergleich von zwei Messungen auf luftgespaltenem MgO (Amess25 und Messr5r, siehe Tabelle 4) mit und ohne CO einen Dickenunterschied des optical crossover. Wenn also die Methode der Luftspaltung auf die Keimbildung wirkt aber CO zu einem zusätzlichen Effekt führt, dann muss eine andere Einflussnahme wesentlich für das Wachstum sein.

Als weitere Einflussnahme von CO auf das Wachstum ist eine Änderung der Ehrlich Schwoebel-Barriere denkbar. Gerade der Unterschied bei den verschiedenen Temperaturen deutet erstmal auf einen kinetischen Effekt hin. Man kann sich vorstellen, dass auch kurze Verweilzeiten von CO an einer Stufenkante zu einer Senkung der Barriere führen kann, sollte die Bindung dort bevorzugt sein. Damit kann es auch ohne Änderung der Mobilität der Atome zu einer verstärkten Interlayer-Diffusion kommen. Aber wie schon in Kapitel 3.2 angesprochen wurde, kann sich auch umgekehrt durch geänderte Inselabmessungen der Massentransport ändern (kleinere Inseln \rightarrow kürzere Wege bis zum Rand).

Eine Einflussnahme auf das Wachstum bei RT und stärker noch bei 430K wäre genauso auch bei Änderung der Oberflächenenergie durch adsorbiertes CO plausibel.

Zu Änderungen der Inselabmessungen kann es auch durch adsorbatinduzierte Änderungen der Oberflächenenergie kommen.

Eine Veränderung der Form von Metallpartikeln hervorgerufen durch Adsorption von Gas wurde mittels hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie an Pd-Partikeln beobachtet [Gra98]. Gemessen wurde die Variation der Morphologie von Pd auf MgO während des Ausheilens unter Gasangebot bei 450°C-600°C. Die Partikel hatten eine Größe von etwa 10nm und wurden auf luftgespaltenem MgO präpariert. Durch Ausheilen bei O₂-Angebot (10⁻⁸-10⁻³Torr) zeigen die Partikel eine Abflachung um 38% und Veränderungen des Verhältnisses von (100)- zu (111)-Facetten. Die durch O₂ verursachten Änderungen sind reversibel bei Reduktion mit H₂.

Durch das O₂ kam es zu einer Vergrößerung der (100)-Facetten, wobei die Partikel annähernd die Gleichgewichtsform erreichen, wie zusätzliche Rechnungen zeigen. Für die Gleichgewichtsform eines Metallpartikels ist die spezifische Oberflächenenergie der Facetten und ihr Abstand zum Zentrum entscheidend. Bevorzugt werden Facetten niedriger Oberflächenenergie, normalerweise die dicht gepackten Atomebenen. Daher kann man die relativen Ausdehnung der verschiedenen Ebenen aus dem Verhältnis der Oberflächenenergien berechnen.

Für die Änderung der Oberflächenenergie σ_s durch Adsorbate wurde folgende Formel angegeben [Gra98]:

$$d\sigma_s = -kT \cdot \Gamma_g \cdot dP / P, \quad (6.1)$$

mit Γ_g als Konzentration der adsorbierten Moleküle und dP als Druckänderung.

In Γ_g ist eine zusätzliche (schwache) Abhängigkeit von der Temperatur enthalten.

Nach Gleichung(6.1) ist eine Verringerung der Oberflächenenergie mit steigender Temperatur zu erwarten. Auch wenn es einer genaueren Betrachtung der verschiedenen Facetten bedarf, wäre hiermit möglicherweise auch eine Änderung, wie sie in den hier gezeigten Messungen (Vergleich RT zu 430K) auftritt, zu erklären.

Eine Änderung der Form kleiner Metallpartikel wurde für Rh-Deposition auf Aluminium in einer Arbeit von M. Bäumer et al. beschrieben [Bäu97]. Dort zeigen Messungen bei 90K und 300K eine Vergrößerung der Oberfläche von Rh-Partikel bei Adsorption von CO (größere Inseldurchmesser). CO-Angebot von 2x10⁻⁴ Pa während der Deposition großer Mengen Rh führt zur Bildung einer Deckschicht von Carbonyl-ähnlichen Gebilden.

Ist der Effekt bei Eisen und Kupfer vergleichbar, sind die Wirkmechanismen gleich?

Auch für Kupfer wurde eine starke Beeinflussung durch CO-Angebot während der Deposition festgestellt. Die Dicke für das Auftreten des optical crossover wird deutlich gesenkt. Auch im Fit und bei der Änderung der Signalgröße (Adsorbatexperiment bei 100K) zeigt das Wachstum mit CO einen dem bei Eisen vergleichbaren Effekt. Damit kann man annehmen, dass auch der Mechanismus für den Einfluss von CO vergleichbar ist, wenn es dafür auch keinen Beweis gibt. Dadurch wäre ein eher „universeller“ Effekt, wie das Absenken der Oberflächenenergie durch Adsorbate als ursächliche Erklärung vorzuziehen. Genauso ist aber auch eine Kombination von Änderungen in der Kinetik und den Energieverhältnissen denkbar.

Eine Reihe von Fragen sind noch offen. Die Frage, in welche Abschnitte des Wachstums (Keimbildung, Inselwachstum, Perkolation) das CO eingreift, ist mit den bisherigen Messungen nicht eindeutig zu klären. Nur ein Effekt auf die Keimbildung scheint eher ausgeschlossen.

Daher ist eine weitere Untersuchung des Effekts interessant. Die deutlichen Änderungen im Inselwachstum zeigen aber, dass es dabei zur Beeinflussung durch CO kommt. Für weitergehende Untersuchungen könnte man das CO in zukünftigen Experimenten zu bestimmten Zeiten gezielt anbieten.

Dabei wären auch direkt abbildende Methoden wie das AFM für die Aufklärung der geänderten Strukturen sinnvoll. Wichtige Hinweise wie Inselform und Insel-dichte könnten helfen, die Ursache der Wachstumsbeeinflussung zu klären. Offen ist z.B. auch noch die Temperaturabhängigkeit des Effekts für Cu/MgO, oder eine Variation des CO-Drucks. Ist CO auch bei anderen Metallen als Surfactant einsetzbar und sind die Effekte von gleicher Größenordnung?

7. Zusammenfassung

Untersucht wurde das Wachstum ultradünner Eisen- und Kupferfilme auf MgO(001). Messungen der senkrechten Transmission mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ermöglichten die in situ Beobachtung des Wachstumsprozesses.

Ziel der Arbeit war es, einen möglichen Einfluss geringer Mengen Kohlenmonoxid auf das Wachstum von Metallfilmen im Ultrahochvakuum zu untersuchen.

Durch Spalten des MgO im UHV und an Luft wurden definierte Substratoberflächen hergestellt. Bei Raumtemperatur (ca. 300K) sowie 430K wurden mittels Metallverdampfer Schichten einer Dicke von etwa 6nm präpariert. Während der Präparation wurde ein CO-Druck von 2×10^{-6} Pa - 8×10^{-6} Pa eingestellt, bzw. in Vergleichsmessungen beim Hintergrunddruck von kleiner 2×10^{-8} Pa aufgedampft.

Zur weiteren Charakterisierung der durch Molekularstrahlepitaxie hergestellten Metallfilme wurden LEED-Aufnahmen gemacht. Außerdem wurde nach der Präparation CO bei etwa 100K angeboten, um durch Messung der CO-Streckschwingung von adsorbierten Molekülen Informationen über die präparierten Filme zu bekommen.

Ein weiteres Hilfsmittel zur Beurteilung der gemessenen Aufdampfspektren lieferte die modellmäßige Beschreibung der Spektren durch ein erweitertes Drudemodell.

Festgestellt wurde ein Einfluss des CO auf das Wachstum. Es wirkt als sogenanntes Surfactant beim Eisen- als auch Kupferwachstum. Die Anwesenheit des CO verändert das Wachstum, ohne dass eine Umwandlung oder ein Einbau der CO-Moleküle festgestellt werden konnte.

Deutlich zu sehen war das Absenken der Transmission bei Metallfilmen, die mit CO-Angebot hergestellt wurden, zu denen ohne CO. Damit trat auch der Übergang von negativer zu positiver Steigung („optical crossover“) bei geringerer Schichtdicke auf (weniger als 1nm für Eisen). Daraus kann man folgern, dass die Filme mit CO bei der Präparation früher schließen.

Diesen Schluss lässt auch die Modellierung der Spektren zu. Der Skalierungsfaktor für die Plasmafrequenz (β^2) zeigt im Fit für Fe/MgO bei 300K ein Minimum bei etwa 5 \AA , dort sollte damit etwa die Perkolation des Films liegen. Die Divergenz der Fit-Parameter bei geringerer Dicke zeigt das Versagen des Modells bei der Beschreibung des Inselfilms.

Der Fit von Filmen mit CO-Angebot während des Wachstums gegenüber denen ohne CO, liefert auch einen kleineren Wert des Rauigkeitsparameters α , bei gleicher Schichtdicke. Das zeigt, dass sich auch in der Qualität der Filme etwas ändert. Mit CO erhält man glattere Filme.

Dies zeigt auch der Vergleich von CO-Absorptionslinien bei den Adsorbatmessungen bei 100K. Die Signalgröße nimmt stark ab, auf bis zu 25% zu vergleichbaren

Filmen, die ohne CO präpariert wurden. Hierin zeigt sich die geringere Rauigkeit, die bessere Qualität der Filme mit CO.

Unterstützt wurde dieser Befund durch den Vergleich der LEED-Aufnahmen, die ein schärferes Bild liefern als bei Filmen ohne CO-Angebot. Auch der Kontrast nahm zu bzw. der Hintergrund ab.

Eine Änderung der Morphologie zeigen aber auch schon die IR-Spektren. Eine geänderte Dispersion weist auf ein anderes Wachstum hin. Die Inseln werden vermutlich flacher. Das Anfangswachstum lässt aber keine Unterschiede erkennen bis zu einer Dicke von etwa 2\AA . Auch die Untersuchung der Entwicklung des CO-Absorptionspeaks, der während des Wachstums auftritt, mit der Dicke gibt Hinweise auf eine Änderung der Morphologie.

Der Effekt von CO bei einer erhöhten Temperatur von 430K auf das Eisenfilmwachstum ist im Verhältnis zu Messungen bei Raumtemperatur sehr groß. Während des Wachstums mit CO schließt der Film, präpariert bei 430K, bei ähnlicher Dicke wie bei RT (5\AA), gegenüber 2-3nm für Filme ohne CO bei der gleichen hohen Temperatur.

Auch die Zunahme des Effekts, wenngleich auch nicht sehr groß, konnte bei Steigerung des CO-Drucks festgestellt werden, wie Abbildung 23 deutlich macht.

Insgesamt ist der Einfluss durch CO, bei den hier betrachteten Materialien und verschiedenen Temperaturen gezeigt worden. Eine Steigerung der metallischen Eigenschaften der dünnen Metallfilme sowie ein geändertes Wachstum tritt bei CO-Angebot auf. Die Filme schließen früher und wachsen glatter.

Als Mechanismus für den Effekt konnte eine Änderung der Keimbildung weitgehend ausgeschlossen werden. Eine Änderung der Energieverhältnisse an den Oberflächen durch die Anwesenheit des CO scheint plausibel und wird von mir als Ursache vorgeschlagen, dabei können aber auch Änderungen der Kinetik verantwortlich sein, für den Effekt von CO.

8. Literaturverzeichnis

- [Alv00] J. Alvarez, E. Lundgren, X. Torrelles, S. Ferrer, Surf. Sci. 464, 165 (2000).
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing 1976.
- [Bar86] C. E. Bartosch, L. J. Whitmann, W. Ho, J. Chem. Phys. 85, 1052 (1986).
- [Bar98] A. Bartel, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1998.
- [Bäu97] M. Bäumer, M. Frank, J. Libuda, S. Stempel, H.-J. Freund, Surf. Sci. 391, 204 (1997).
- [Ben85] C. Benndorf, B. Krüger, F. Thieme, Surf. Sci. 163, L675 (1985).
- [Ber97] S. Berthier and J. Peiro, J. Phys. III France 7, 537-547 (1997).
- [Bly64] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964).
- [Cha88] Y. J. Chabal, Surf. Sci. Rep. 8, 211 (1988).
- [Che] <http://www.chemicool.com>
- [Cop89] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 63, 632 (1989).
- [Dvo01] M. M. Dvoynenko, A. V. Goncharenko, V. R. Romaniuk, E. F. Venger, Physika B 299, 88-93 (2001).
- [Eag95] D. J. Eaglesham, J. Appl. Phys. 77, 3597 (1995).
- [Eil00] G. Eilers, K. Mukasa, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 3780-3783 (2000).
- [Eis00] H. R. Eisenberg, D. Kandel, Phys. Rev. Lett. 85, 1286 (2000).
- [Erl81] W. Erley, J. Vac. Sci. Technol. 29 (2), 472 (1981).
- [Esc94] S. Esch, M. Hohage, Th. Michely, and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 72, 518 (1994).
- [Fah00a] G. Fahsold, A. Priebe, Norbert Magg, A. Pucci, Thin solid films 364,177 (2000).
- [Fah00b] G. Fahsold, A. Bartel, O. Krauth, N. Magg, and A. Pucci, Phys. Rev. B, 61, 14108-14113 (2000).

- [Fah00c] G. Fahsold, and A. Pucci, K.-H. Rieder, Phys. Rev. B 61, 8475-8483 (2000).
- [Fu96] T. Y. Fu, Y. R. Tzeng, and T. T. Tsong, Phys. Rev. B 54, 5932 (1996).
- [Ger94] T. A. Germer, J. C. Stephenson, E. J. Heilweil, and R. R. Cavanagh, J. Chem. Phys. 101 (2), 1704 (1994).
- [Gra98] H. Graoui, S. Giorgio, C. R. Henry, Surf. Sci. 417, 350 (1998).
- [Gre99] V. Greim, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1999.
- [Gro] J. Gronholz, W. Herres, Understanding FT-IR Data Processing, Reprint Vol. 1 (84), 3 (86), Dr. Alfred Huethig Publishers (erhältlich bei der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe).
- [He86] Jian-Wei He, P. J. Møller, Surf. Sci. 178, 934 (1986).
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, 2. Auflage (Teubner, Stuttgart 1994).
- [Hof83] F. M. Hoffmann, Surf. Sci. Rep. 3, 107 (1983).
- [Hor76] K. Horn, J. Pritchard, Surf. Sci. 55, 701-704 (1976).
- [Iba95] H. Ibach, H. Lüth. Festkörperphysik. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995.
- [Jül97] Vorlesungsmanuskript des 28. IFF-Ferienkurses, Forschungszentrum Jülich GmbH (1997).
- [Kal98] M. Kalff, G. Comsa, T. Michely, Phys. Rev. Lett. 81, 1255-1258 (1998).
- [Kam94] E. Kampshoff, E. Hahn, and K. Kern, Phys. Rev. Lett. 73, 704 (1994).
- [Kra00] O. Krauth, G. Fahsold, N. Magg, and A. Pucci, J. Chem. Phys. 113, 6330-6333 (2000).
- [Kra99] O. Krauth, Dissertation, Universität Heidelberg 1999.
- [Kra99c] O. Krauth, G. Fahsold, and A. Pucci, J. Chem. Phys. 110, 3113-3117 (1999).
- [Lex] Lexikon Harry Deutsch Verlag.
- [Lin00] W. L. Ling, O. Takeuchi, D. F. Ogletree, Z.Q. Qiu, M. Salmeron, Surf. Sci. 450, 227 (2000).

-
- [Lus01a] M. Lust, A. Priebe, G. Fahsold, A. Pucci, Surface and Interface Analysis, submitted.
- [Mag99] N. Magg, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1999.
- [Mal98] J. Malzbender, M. Przybylski, J. Giergiel, J. Kirschner, Surf. Sci. 414, 187 (1998).
- [Mar96] I. Markov, Phys. Rev. B, 53 (1996).
- [Mei99] K. Meinel, Ch. Ammer, H. Wolter, I. Sebastian, A. Beckmann, H. Neddermeyer, Surf. Sci. 420, 213 (1999).
- [Mer97] J. Merikoski, I. Vattulainen, J. Heinonen, T. Ala-Nissila, Surf. Sci. 387, 167 (1997).
- [Mew01] T. Mewes, M. Rickart, A. Mougin, S. O. Demokritov, J. Fassbender, B. Hillebrands, M. Scheib, Surf. Sci. 481 (1-3), 87-96 (2001).
- [Moo85] D. W. Moon, D. J. Dwyer and S. L. Bernasek, Surf. Sci. 163, 215 (1985).
- [Moo87] D. W. Moon, S. L. Bernasek, J. P. Lu, J. L. Gland and D. J. Dwyer, Surf. Sci. 184, 90 (1987).
- [Nau86] T. Nautiyal, S. Auluck, Phys. Rev. B 34, 2299 (1986).
- [Nil01] N. Nilius, N. Ernst, H.-J. Freund, Surf. Sci. 478, 327 (2001).
- [Opus] Spektroskopiesoftware Opus 3.1 Bruker Analytische Messtechnik GmbH.
- [Ord85] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, Jr. L. L. Long, and M. R. Querry, Applied Optics 24, 4493 (1985).
- [Per81] B. N. J. Persson, R. Ryberg, Phys. Rev. B 24, 6954 (1981).
- [Pol73] M. Poliakoff, J. J. Turner, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 13, 1351 (1973).
- [Pri] Dissertation in Vorbereitung.
- [Pri00] A. Priebe, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 2000.
- [Ric79] N. V. Richardson, A. M. Bradshaw, Surf. Sci. 88, 255 (1979).
- [Rie94] E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Berlin, New York 1994.
- [Rod01] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, M. Pérez, L. Gonzáles, A. Maiti, J. Chem. Phys. 114, 4186 (2001).

- [Roe91] D. M. Roessler and D. R. Huffman, Handbook of Optical Constants of Solids II, 919, Academic Press 1991.
- [Ros93] G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsema, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 71, 895 (1993).
- [San99] K. Sangwal, F. Sanz, P. Gorostiza, Surf. Sci. 424, 139-144 (1999).
- [Sch00] F. Schreiber, Progress in Surf. Sci. 65, 151 (2000).
- [Sin00] K. Singer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 2000. HD-KIP-00-77.
- [Smi82] J. B. Smith, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B 25, 923 (1982).
- [Sta00] P. Starzetz, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 2000.
- [Ste96] O. Stenzel, Das Dünnschichtspektrum, Akademie Verlag Berlin, 1996.
- [Stu94] R. Stumpf, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 72, 254 (1994).
- [The00] W. Theiß, Programmierer von SCOUT 2000 und früheren Versionen (Spectroscopic Objects and Utilities).
- [Thü95] K. Thürmer, R. Koch, M. Weber, and K. H. Rieder, Phys. Rev. Lett. 75, 1767 (1995).
- [Tri88] N. Trivedi, N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B 38, 12298 (1988).
- [Wea79] J. H. Weaver, E. Colavita, D. W. Lynch, R. Rosei, Phys. Rev. B 19, 3850 (1979).
- [Wol99] H. Wolter, K. Meinel, Ch. Ammer, K. Wandelt and H. Neddermeyer, J. Phys. Condens. Matter 11, 19 (1999).
- [Wul96] W. Wulfhekel, N. N. Lipkin, J. Kliewer, G. Rosenfeld, L. C. Jorritsma, B. Poelsema, G. Comsa, Surf. Sci. 348, 227 (1996).
- [Yag88] Y. Yagil, G. Deutscher, Appl. Phys. Lett. 52, 373 (1988).
- [Zho97] J. B. Zhou, T. Gustafsson, Surf. Sci. 375, 221 (1997).

9. Anhang

9.1 Übersicht über die verwendeten Abkürzungen

α	Rauigkeitskoeffizient
β^2	Plasmakoeffizient
Δ^2	mittlere quadratische Abweichung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
ϵ_1	Realteil der dielektrischen Funktion
ϵ_2	Imaginärteil der dielektrischen Funktion
ϵ_∞	Hintergrundpolarisation
γ	Vorfaktor des quadratisch frequenzabhängigen Terms in der Bulk-Streureate
Γ_g	Konzentration der adsorbierten Moleküle
η	Gitterfehlpassung (lattice mismatch)
κ	Extinktionskoeffizient
μ	reduzierte Masse
ν_1	Adsorbat-Streckschwingung
ν_F	Fermigeschwindigkeit des Metalls
ρ	Reibungsterm
σ_0	statische Leitfähigkeit
σ_{dyn}	dynamische Leitfähigkeit
σ_s	Oberflächenenergie
τ	mittlere Stoßzeit (Relaxationszeit)
ω	Wellenzahl bzw. Kreisfrequenz (je nach Kontext)
ω_τ	Streureate
ω_g	Gasphasenwert der Schwingungsfrequenz
ω_p	Plasmafrequenz
\bar{E}	äußeres elektrisches Feld
AFM	Atomic Force Microscope
Ag	Silber
Bulk	Massivmaterial bzw. Volumeneigenschaften
d	Schichtdicke
DTGS	therm. Detektor (deuteriertes Triglycerin-Sulfat)
e	Elementarladung
Ehrlich-Schwoebel-Barriere	Stufenbarriere
Einkanalspektrum	FT des Interferogramms
EMT	Effektive Medien Theorie
Fe	Eisen
FT	Fourier-Transformation
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
g	Abweichung von den Ordal-Bulk-Werten
GMR	Giant Magneto Resistance
HAS	Helium-Atomstrahl-Streuung

I(x)	Interferogramm
I ₀	einfallende Intensität
Interlayer-Diffusion	Bewegung der Atome über die Stufenkante auf tiefere (oder höhere) Terrassen
IR	Infrarot
j	Stromstärke
k _B	Boltzmann-Konstante
KBr	Kaliumbromid
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LN ₂	flüssiger Stickstoff
M	Mantelfläche
m*	effektive Masse der Elektronen
M _C	Masse des Kohlenstoffatoms
MCT	Halbleiterdetektor (Mercury-Cadmium-Tellurid)
MgO	Magnesiumoxid
ML	Monolage
n	Brechzahl
n _f	Ladungsträgerdichte
NLC	Non-Linearity Correction.
OLE	Object Linking and Embedding
optical crossover	Übergang von negativer zu positiver Steigung in der Transmission, vergleiche Abbildung 15.
Opus	Spektrometersoftware [Opus]
Ordal-Bulk-Werte	Dielektrische Funktion für Metalle aus [Ord85]
P	Druck
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
R	Reflexionsvermögen
RT	Raumtemperatur
SCOUT	Spectroscopic Objects and Utilities (Software)
Scoutole	C++ Programm zum Fit und Steuerung von SCOUT
ScRf	Single channel Reference
ScSm	Single channel Sample
SEIRA	Surface Enhanced Infrared Absorption
STM	Scanning Tunneling Microscope
Suplex	Subspace-Searching-Simplex
Surfactant	surface active agents
T	Temperatur bzw. Transmission (je nach Kontext)
t	Depositionszeit
TDS-Messung	Thermo-Desorptions-Messung
UHV	Ultrahochvakuum
V	Volumen

9.2 Auftreffraten von CO und Fe auf die MgO-Oberfläche

Es soll die Auftreffrate der CO-Moleküle auf der Probenoberfläche mit der der ankommenden Eisenatome verglichen werden. Gegeben sind dabei der Druck und die Verdampferate des Eisenofens. Die Rechnung erfolgt für eine Temperatur von 300K.

Gegeben:	Temperatur	$T = 300K$
	Boltzmannkonstante	$k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$
	Masse des CO-Moleküls	$m_{CO} = 28 \cdot 1,6605655 \cdot 10^{-27} kg$
	Gitterabstand im bcc-Fe	$d = 2,87 \cdot 10^{-10} m$

Die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auf einer Oberfläche auftreffenden Gasmoleküle ist abhängig von Druck und Temperatur nach folgendem Zusammenhang [Hen94]:

$$Z_s = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_{CO} k_B T}}. \quad (9.1)$$

Für CO ergibt sich, bei einem Druck von $P = 2 \cdot 10^{-6} Pa$, damit eine Anzahl(dichte) Z_{CO} von Molekülen pro Zeit- und Flächeneinheit:

$$Z_{CO} = 5,75 \cdot 10^{16}.$$

Die Anzahl(dichte) N_{Fe} einer Monolage (ML) von Eisenatomen in bcc-Eisen ist:

$$N_{Fe} = \frac{1}{d^2} = 1,214 \cdot 10^{19} \frac{1}{m^2}.$$

Damit ergibt sich bei der Aufdampftrate R des Metallverdampfers von

$$R = 0,12 \frac{nm}{s} \text{ bzw. } R = 0,014 \frac{ML}{s},$$

die Anzahl(dichte) Z_{Fe} der Atome pro Zeit- und Flächeneinheit von:

$$Z_{Fe} = R \cdot N_{Fe} = 1,7 \cdot 10^{17}.$$

Vergleicht man nun das Verhältnis der CO-Moleküle zu Eisenatomen erhält man:

$$\frac{Z_{CO}}{Z_{Fe}} = 0,34.$$

Für einen CO-Druck $P = 2 \cdot 10^{-6} Pa$ und einer Verdampferate von $R = 0,12 \frac{nm}{s}$ ergibt sich ein Verhältnis von CO-Molekülen zu Eisenatomen von 34%.

Soll die Zahl der auf einer Eisenoberfläche haften bleibenden Moleküle R_{ads} pro Zeit- und Flächeneinheit berechnet werden, so muss zusätzlich der Haftkoeffizient (Sticking-Koeffizient) s bekannt sein (er liegt zwischen eins und null):

$$R_{ads} = \frac{s \cdot P}{\sqrt{2\pi m_{CO} k_B T}}. \quad (9.2)$$

9.3 Makroprogramme

Das für die Korrektur der Nichtlinearität verwendete Makro besteht aus vier Teilen einem Hauptmakro (NLCKOR.MTX) und drei Untermakros, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewinnen.

Die ersten beiden Untermakros bestimmen die Werte der Transmission bei einer auszuwählenden Frequenz, für das erste und letzte Spektrum (NLC_U1.MTX und NLC_U2.MTX). Das dritte Untermakro (NLC_U3.MTX) bestimmt in einer Schleife des Hauptmakros jeweils die Transmission des aktuellen Spektrums. Es enthält damit im Prinzip die beiden Spezialfälle von vorher und soll daher als einziges Untermakro abgedruckt werden.

Bestimmt werden muss vor dem Einsatz des Makros noch der Korrekturfaktor c , wie in Abbildung 33 dargestellt.

Folgende Formel kommt für die Korrektur zum Einsatz:

$$1/(1-(\langle I_0 \rangle - \langle I_x \rangle)/(\langle I_0 \rangle - \langle I_{\max} \rangle)) * (1-c).$$

Dabei ist $\langle I_0 \rangle$ die Transmission des ersten Spektrums, $\langle I_{\max} \rangle$ die des letzten, und $\langle I_x \rangle$ die des zu korrigierenden Spektrums, es handelt sich jeweils um gemittelte Werte.

Quelltext von NLCKOR.MTX:

VARIABLES SECTION

```

NUMERIC <x> = 1;
NUMERIC <Dateiz, hler> = 2;
NUMERIC <T0> = 0;
*STRING <Arbeitsdatei(en)namen> = '01124s';
*NUMERIC <xBeginn> = 600.00000000000000;
*NUMERIC <xEnde> = 6000.00000000000000;
NUMERIC <Mittlungsfrequenz> = 2500;
*STRING <Ergebnisdatei(en)namen> = '01124t';
STRING <Methodenverzeichnis> = 'E:\OPUS\METHODS';
STRING <Integrationsmethode> = 'TRANS_T.INT';
*NUMERIC <erstesFile> = 20.00000000000000;
*NUMERIC <letztesFile> = 274.00000000000000;
*STRING <Eingabeverzeichnis> = 'E:\home\';
*STRING <Ausgabeverzeichnis> = 'E:\home\';
NUMERIC <Mittlungsintervall> = 100;
NUMERIC <I_0> = 0;
NUMERIC <I_max> = 0;
NUMERIC <I_x> = 0;
NUMERIC <MessZeit> = 0;
FILE <FArbeitsdatei(en)namen> = TR;
*NUMERIC <Endfaktor> = 0.81500000000000;
*NUMERIC <Faktor> = 1.226993865030670;
FILE <@result400>;
STRING <Pfad zu den Untermakros> = 'D:\Program Files\opus\macro2';

```

PROGRAM SECTION

```

UserDialog (0, STANDARD, EDIT:'<Eingabeverzeichnis>', EDIT:'<Arbeitsdatei(en)namen>', EDIT:'<erstesFile>',
EDIT:'<letztesFile>', BLANK, EDIT:'<Ausgabeverzeichnis>', EDIT:'<Ergebnisdatei(en)namen>', BLANK, E-
DIT:'<Pfad zu den Untermakros>', BLANK, EDIT:'<Endfaktor>', BLANK, EDIT:'<xBeginn>', EDIT:'<xEnde>');
UserDialog (0, 0, EDIT:'<Mittlungsfrequenz>', BLANK, EDIT:'<Mittlungsintervall>', BLANK, E-
DIT:'<Methodenverzeichnis>', EDIT:'<Integrationsmethode>', BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK,
BLANK, BLANK);
SaveVars ();
(<x>) = (<letztesFile>)-(<erstesFile>)+1;
(<Dateiz, hler>) = (<erstesFile>);

```

```

CallMacro ('<Pfad zu den Untermacros>\NLC_U1.MTX', {'<Eingabeverzeichnis>', '<Arbeitsdatei(en)namen>',
'<Mittelungsfrequenz>', '<Mittelungsintervall>', '<Methodenverzeichnis>', '<Integrationsmethode>', '<erstesFile>',
'<letztesFile>'}, {'<Eingabeverzeichnis>', '<Arbeitsdatei(en)namen>', '<Mittelungsfrequenz>',
'<Mittelungsintervall>', '<Methodenverzeichnis>', '<Integrationsmethode>', '<erstesFile>', '<letztesFile>', '<I_0>'});
CallMacro ('<Pfad zu den Untermacros>\NLC_U2.MTX', {'<Eingabeverzeichnis>', '<Arbeitsdatei(en)namen>',
'<Mittelungsfrequenz>', '<Mittelungsintervall>', '<Methodenverzeichnis>', '<Integrationsmethode>', '<erstesFile>',
'<letztesFile>'}, {'<Eingabeverzeichnis>', '<Arbeitsdatei(en)namen>', '<Mittelungsfrequenz>',
'<Mittelungsintervall>', '<Methodenverzeichnis>', '<Integrationsmethode>', '<erstesFile>', '<letztesFile>',
'<I_max>'});
StartLoop (<x>, 0);
CallMacro ('<Pfad zu den Untermacros>\NLC_U3.MTX', {'<Eingabeverzeichnis>', '<Arbeitsdatei(en)namen>',
'<Mittelungsfrequenz>', '<Mittelungsintervall>', '<Methodenverzeichnis>', '<Integrationsmethode>', '<erstesFile>',
'<letztesFile>', '<Dateiz,,hler>'}, {'<Eingabeverzeichnis>', '<Arbeitsdatei(en)namen>', '<Mittelungsfrequenz>',
'<Mittelungsintervall>', '<Methodenverzeichnis>', '<Integrationsmethode>', '<erstesFile>', '<letztesFile>',
'<Dateiz,,hler>', '<I_x>'});
<FArbeitsdatei(en)namen> = LoadFile ('<Eingabeverzeichnis>\<Arbeitsdatei(en)namen>.<Dateiz,,hler>', WAR-
NING | ABORT);
If (MACROERROR, .EQ., TRUE);
Message ('Error loading File', ON_SCREEN, NO_TIMEOUT);
Endif ();
(<Faktor>) = 1/(1-(((<I_0>)-(<I_x>))/((<I_0>)-(<I_max>)))*(1-(<Endfaktor>)));
[<@result400>:TR] = Calculator([<FArbeitsdatei(en)namen>:TR] ,
{FOR=[<FArbeitsdatei(en)namen>:TR]/(<Faktor>)});
Cut([<@result400>:TR] , {CFX=<xBeginn>, CLX=<xEnde>});
SaveAs([<@result400>:TR] , {OEX='1', SAN='<Ergebnisdatei(en)namen>.<Dateiz,,hler>', COF=2,
DAP='<Ausgabeverzeichnis>', INP='E:\OPUS\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT'});
Save ([<@result400>] , {OEX='1', COF=130});
Unload([<@result400>] , {});
Save ([<FArbeitsdatei(en)namen>] , {OEX='1', COF=130});
Unload([<FArbeitsdatei(en)namen>] , {});
(<Dateiz,,hler>) = (<Dateiz,,hler>)+1;
EndLoop (0);

```

PARAMETER SECTION

```

CFX=4000;
CLX=400;
SAN=DATAFILE.1;
COF=0;
INP=E:\OPUS\METHODS;
IFP=D:\Program Files\opus\METHODS;
INM=DEFAULT;
IFN=DEFAULT;

```

Quelltext des NLC_U3.MTX:

VARIABLES SECTION

```

NUMERIC <x> = 1;
NUMERIC <Dateiz,,hler> = 2;
NUMERIC <Integral> = 100;
*STRING <Arbeitsdatei(en)namen> = '01124s';
NUMERIC <erstesFile> = 0;
NUMERIC <letztesFile> = 300;
*NUMERIC <Mittelungsfrequenz> = 2500.0000000000000000;
NUMERIC <Frequenz> = 3000;
*STRING <Methodenverzeichnis> = 'E:\OPUS\METHODS';
*STRING <Eingabeverzeichnis> = 'E:\home\';
STRING <Druckzeile>;
*STRING <Integrationsmethode> = 'TRANS_T.INT';
NUMERIC <Mittelwert> = 0;
NUMERIC <I_0> = 0;
NUMERIC <I_max> = 0.1;
NUMERIC <Abschneidanfang> = 0;
NUMERIC <Abschneidende> = 0;
FILE <FArbeitsdatei(en)namen> = TR;
*NUMERIC <Mittelungsintervall> = 40.0000000000000000;
FILE <@result402>;
NUMERIC <ymin> = 0;
NUMERIC <ymax> = 0;
NUMERIC <I_x> = 0;

```

PROGRAM SECTION

```

UserDialog (0, 0, EDIT:'<Eingabeverzeichnis>', EDIT:'<Arbeitsdatei(en)namen>', EDIT:'<Mittelungsfrequenz>',
EDIT:'<Mittelungsintervall>', EDIT:'<Methodenverzeichnis>', EDIT:'<Integrationsmethode>', EDIT:'<erstesFile>',
EDIT:'<letztesFile>', EDIT:'<Dateiz„hler>', BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
SaveVars ();
<FArbeitsdatei(en)namen> = LoadFile ('<Eingabeverzeichnis>\<Arbeitsdatei(en)namen>.<Dateiz„hler>', WAR-
NING | ABORT);
If (MACROERROR, .EQ., TRUE);
Message ('Error loading File', ON_SCREEN, NO_TIMEOUT);
Endif ();
(<Abschneidanfang>) = (<Mittelungsfrequenz>)-(<Mittelungsintervall>)/2;
(<Abschneidende>) = (<Mittelungsfrequenz>)+(<Mittelungsintervall>)/2;
Cut([<FArbeitsdatei(en)namen>:TR] , {CFX=<Abschneidanfang>, CLX=<Abschneidende>});
SaveAs ([<FArbeitsdatei(en)namen>:TR], {OEX='1', COF=2, SAN=WORK.302, DAP=D:\Program Fi-
les\opus\WORK});
Restore ([<FArbeitsdatei(en)namen>:TR],{});
<@result402> = LoadFile ('D:\Program Files\opus\WORK\WORK.302', WARNING);
If (MACROERROR, .EQ., TRUE);
Message ('Error loading File', ON_SCREEN, NO_TIMEOUT);
Endif ();
<ymax> = GetParameter ([<@result402>:TR], MXY);
<ymin> = GetParameter ([<@result402>:TR], MNY);
(<l_x>) = ((<ymin>)+(<ymin>))/2;
Save ([<@result402>] , {OEX='1', COF=130});
Unload([<@result402>] , {});
Save ([<FArbeitsdatei(en)namen>] , {OEX='1', COF=130});
Unload([<FArbeitsdatei(en)namen>] , {});
SaveVars ();
UserDialog ('0', STANDARD, EDIT:'<Eingabeverzeichnis>', EDIT:'<Arbeitsdatei(en)namen>', E-
DIT:'<Mittelungsfrequenz>', EDIT:'<Mittelungsintervall>', EDIT:'<Methodenverzeichnis>', E-
DIT:'<Integrationsmethode>', EDIT:'<erstesFile>', EDIT:'<letztesFile>', EDIT:'<Dateiz„hler>', BLANK, BLANK,
EDIT:'<l_x>', BLANK, BLANK);

```

PARAMETER SECTION

```

SAN=DATAFILE.1;
COF=0;
INP=E:\OPUS\METHODS;
IFP=D:\Program Files\opus\METHODS;
INM=DEFAULT;
IFN=DEFAULT;
CFX=1200;
CLX=3000;

```

Danksagung

Frau Prof. Dr. A. Pucci danke ich für die Betreuung meiner Diplomarbeit und die Bereitstellung des interessanten Themas.

Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger möchte ich für die Übernahme der Zweitkorrektur danken.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Pucci möchte ich für den Beitrag zu einer guten und produktiven Atmosphäre danken. Im Besonderen möchte ich Herrn Dr. G. Fahsold erwähnen, der für ausführliche und anregende Diskussionen ein offenes Ohr hatte, sowie Herrn A. Priebe für die Bereitstellung von Daten.

Meinen Eltern möchte ich für die langjährige Unterstützung in vielerlei Hinsicht danken.

Allen, die zu dem schwierigen Unterfangen, nach neuer Rechtschreibung Korrektur zu lesen beigetragen haben u. a. Frau M. Weiswurm gilt Dank.

Meiner Verlobten Simone Zäpfler danke ich für ihre Unterstützung.

Erklärung:

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

Heidelberg, den

.....
(Unterschrift)