

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Jochen Solbrig
aus Altötting.

Tag der mündlichen Prüfung: 8.5.2001

**Untersuchungen zur Oxidation von Eisenfilmen
mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie**

**Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci
Prof. Dr. Siegfried Hunklinger**

Untersuchungen zur Oxidation von Eisenfilmen mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie.

Mit Hilfe der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie wurde die Oxidation von wenige Nanometer dünnen Eisenfilmen auf MgO(001) und Si(100) und die damit verbundene Änderung der Relaxationsrate der freien Ladungsträger im Eisenfilm untersucht. Es ergab sich eine bei allen untersuchten Eisenfilmen eine frequenzabhängige Erhöhung der senkrechten Transmission von einigen Prozent. Die entsprechende Änderung der Relaxationsrate, die durch Streuung der freien Ladungsträger an den adsorbierten Sauerstoffatomen verursacht wird, kann innerhalb der ersten 10 L bis zu 100 % betragen. Bei einem Angebot von ca. 8 L O₂ und einer Temperatur von 117 K wurde Sättigung beobachtet, bei Raumtemperatur hingegen nicht. Dieses Verhalten wird von Literaturdaten, Messungen mit Auger-Elektronen-Spektroskopie und Ellipsometrie, bestätigt. Die Relaxationsratenänderungen deuten auch auf eine Abhängigkeit von der Morphologie der Eisenfilme. Messungen der relativen Reflexion mit p-polarisiertem Licht bei einem Einfallswinkel von 78° und bei Raumtemperatur ergaben eine frequenzabhängige Absenkung, die bei 2100 cm⁻¹ und einem Angebot von 235 L O₂ in etwa 1.25 % betrug. Es wurden LEED-Aufnahmen von an einer Eisenoberfläche adsorbiertem Sauerstoff (40 L O₂, Raumtemperatur) und Eisenoxid (20 L O₂, Ausheilen bei 896 K) gemacht. In beiden Fällen zeigten sich scharfe 1x1-Strukturen die auf geordnete Oberflächen schließen lassen.

Investigations on the oxidation of iron films using Fourier-Transform-Infrared Spectroscopy.

The oxidation of thin iron films on MgO(001) and Si(100) and the associated change of the relaxation rate of free carriers in the film was examined with Fourier-Transform-Infrared Spectroscopy. Each iron film showed a frequency dependent increase of the transmission at normal incidence of several percent. The corresponding change of the relaxation rate caused by scattering of the free carriers on adsorbed oxygen atoms can be up to 100 % during the first 10 L. Saturation was seen at an exposure of approx. 8 L and at a temperature of 117 K but could not be seen at room temperature. This behavior is in agreement with literature data, measurements with auger electron spectroscopy and ellipsometry. These data show a temperature dependence of the behavior of the adsorption of O₂ on iron surfaces. The change of the scattering rates also indicate a dependence on the morphology of the iron surface. Measurements of the relative reflectivity with p-polarized light at an angle of incidence of 78° and at room temperature resulted in a frequency dependent decrease. At 2100 cm⁻¹ and at an exposure of 235 L O₂ this decrease was about 1.25 %. LEED recordings of adsorbed oxygen on an iron surface (40 L O₂, room temperature) and of iron oxide (20 L O₂, annealing at 896 K) were made. In both cases sharp 1x1 structures were found which suggest ordered surfaces.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Oxidation von Eisen	5
2.1	Sauerstoffadsorption an Eisenoberflächen	5
2.2	Die Struktur der Eisenoxide FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	7
3	Infrarotspektroskopie an Oberflächen	11
3.1	Schichtoptik und Messgeometrien	11
3.1.1	Optik von Schichten	11
3.1.2	Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche	12
3.1.3	Zwei Grenzflächen	13
3.1.4	Reflexion und Transmission realer Schichtsysteme	15
3.2	Die dielektrische Funktion von Metallfilmen	16
3.2.1	Unendlich ausgedehnte Festkörper	16
3.2.2	Einfluss der Oberflächenstreuung bei dünnen Filmen	17
3.2.3	Temperaturabhängigkeit der Streurate	20
3.2.4	Reflexionsspektren	22
3.2.5	Transmissionsspektren	24
3.3	Adsorbatschwingungen	26
3.3.1	Moleküle auf Oberflächen	26
3.3.2	Adsorbierte Atome	28
3.4	Infrarotspektren von Eisenoxiden	29
4	Die experimentelle Messanordnung	33
4.1	Der Gesamtaufbau der Anlage	33
4.2	Fourier-Transform-Spektroskopie	35
4.3	Komponenten für Messungen im Infraroten	38
4.3.1	IR-Fenster und Strahlteiler	39
4.3.2	Die Detektoren	39

4.4	Die UHV-Kammer	45
4.4.1	Das Vakuumsystem	45
4.4.2	Messgeräte im UHV	45
4.5	Probenpräparation und Messvorbereitungen	45
4.5.1	Präparation des Substrats	45
4.5.2	Die Probenhalter	46
4.5.3	Bestimmung von Schichtdicke und Gasangebot	48
5	Untersuchungen oxidierender Eisenoberflächen mit IR-Spektroskopie und LEED	49
5.1	Charakterisierung der verwendeten Proben	49
5.1.1	Verwendete Substrate	49
5.1.2	Übersicht über die einzelnen Messreihen	54
5.2	Untersuchung der Systeme Fe/MgO, O/Fe/MgO und O/Fe/Si	56
5.2.1	Messungen bei gekühlter Probe (fl. N ₂)	56
5.2.2	Messungen bei Raumtemperatur	65
5.2.3	Reflexionsmessungen in p-Polarisation	75
5.2.4	Oxidpräparation und LEED-Messungen	82
6	Diskussion der Ergebnisse	87
6.1	Präparation von Fe-Filmen	87
6.2	Adsorption von Sauerstoff	89
6.2.1	Transmissionsmessungen	89
6.2.2	Reflexionsmessungen	94
6.2.3	Oxidpräparation und LEED-Messungen	95
7	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	101

1 Einleitung

Metalloxide, einschließlich der Oxide von Legierungen, werden bei der Katalyse, als korrosionsbeständige Materialien und für digitale Speichermedien eingesetzt. Schon die Eisenoxide alleine stellen ein vielfältiges Gebiet für die Forschung dar. Sie existieren in der Natur in verschiedenen Formen als Verbindungen von Eisen mit Sauerstoff und Sauerstoff+Wasser.

Bereits Anfang der 70er Jahre wurden Eisenoxide im Labor im Ultrahochvakuum (UHV) hergestellt und untersucht. Viele dieser Arbeiten beschäftigten sich vorwiegend mit der Kristallstruktur und vor allem auch dem Ablauf des Adsorptionsvorgang von Sauerstoff auf Eisen [LEk73, SDw74, BRh76, LJJ77]. Es wurde festgestellt, dass Sauerstoff dissoziativ chemisorbiert. Der Verlauf der Chemisorption von Sauerstoff hängt von der Oberflächenstruktur (Fe(100), Fe(110) [HWW94]) ab. Die elektronische Struktur wurde in einer Vielzahl von Arbeiten u.a. mit XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) untersucht.

Schwingungsmoden des Systems Sauerstoff-Eisen können mit EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) [Eib81] und Infrarotspektroskopie [SOI87, CAJ95, YOJ00] detektiert werden können. Mit Infrarotspektroskopie können ebenfalls freie Ladungsträger untersucht werden [FPM00]. Die detektierten Anregungen der Fe-O-Schwingungen liegen im ferninfrarotem Spektralbereich bei Frequenzen kleiner 1000 cm^{-1} ($\lambda > 10 \mu\text{m}$). Neben dem Nachweis von bereits gebildeten Eisenoxiden ist es mit Infrarotspektroskopie auch möglich, den Vorgang der Sauerstoffadsorption zu untersuchen. Es wurde z.B. am System O/Cu mit Infrarotspektroskopie eine breitbandige Verringerung der Reflexion um ca. 1 % bei halb mit Sauerstoff bedeckter Oberfläche gefunden [LTD94]. Breitbandige Änderungen der Reflexion und Transmission werden auch als „Basislinienänderungen“ bezeichnet.

Wie kann diese Beobachtung erklärt werden? Die Ursache für die Reflexionsänderung ist möglicherweise eine Änderung des Oberflächenwiderstandes des Cu unter dem Einfluss der Adsorbate. Nach Persson [Per91] streuen im klassischen Bild Leitungselektronen inelastisch an den Adsorbaten, wobei sich die Streurate der Leitungselektronen und damit der Oberflächenwiderstand ändert. Dieses Bild klärt je-

1 Einleitung

doch noch nicht den zugrundeliegenden Effekt: die Physik des Streuvorganges selbst. Persson untersuchte in mehreren Arbeiten auch dieses Problem, es ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. So zeigt z.B. das System CO/Cu eine breitbandige Änderung des Oberflächenwiderstandes, das System CO/Ni hingegen nicht [LTD93].

Nicht nur an Metalloberflächen angebotene Gase können die Streurate erhöhen. Alleine die Relaxation an Grenzflächen ändert bereits die Leitfähigkeit. Dieses Phänomen, als klassischer „size-Effekt“ bekannt, tritt dann auf, wenn der Metallfilm genügend dünn ist. In diesem Fall werden die physikalischen Eigenschaften des Metallfilms schichtdickenabhängig. Am bekanntesten ist das Fuchs-Sondheimer-Modell [Fuc38, Son52] für die Leitfähigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Adsorption von Sauerstoff und die Oxidation von Eisenfilmen *in situ* mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIRS) im Bereich von 300 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} untersucht. Bei den meisten Messungen habe ich Magnesiumoxidsubstrate (MgO) verwendet, weil das Wachstum von Fe auf MgO relativ gut untersucht wurde [FPR00] und MgO einen breiten Transparenzbereich hat. Für dünne Filme waren Reflexionsmessungen nicht zwingend erforderlich, Messungen in Transmission sind apparativ einfacher und ausreichend empfindlich. Filme mit Dicken oberhalb von ca. 16 nm sind im IR nahezu undurchlässig, deshalb wurden an solchen Filmen Reflexionsmessungen durchgeführt.

In dieser Arbeit werde ich in Kapitel 2 auf den Vorgang der Adsorption von Sauerstoff eingehen und die Struktur der einzelnen Oxide erwähnen. In Kapitel 3 beschreibe ich die optischen Eigenschaften von Schichtsystemen, die dielektrischen Eigenschaften dünner Metallfilme und deren Auswirkungen auf Transmissions- und Reflexionsmessungen. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels stelle ich die Theorie der Oberflächenreibung von Persson vor. Kapitel 4 beschäftigt sich mit dem Aufbau der Messapparatur und deren Komponenten wie dem Infrarotspektrometer und der Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer). Die Messergebnisse der einzelnen Proben werden in Kapitel 5 vorgestellt. Sie umfassen Transmissions- Reflexions- und LEED-Messungen. Im anschließenden Kapitel 6 folgt eine Diskussion und Interpretation der Ergebnisse, insbesondere der beobachteten Basislinienänderungen durch O₂-Adsorption. In Kapitel 7 fasse ich die Arbeit zusammen.

2 Oxidation von Eisen

2.1 Sauerstoffadsorption an Eisenoberflächen

Die Adsorption von Sauerstoffadsorption auf Fe(110) und Fe(100) kann in drei Schritte aufgeteilt werden: ein Zustand unter Beteiligung eines „mobile precursor“ bei Bedeckungen im Bereich von 1 L, dissoziative Chemisorption bei höheren Bedeckungen und anschließende Bildung von Eisenoxid [SMO84, LAB89, HWW94].

Adsorbatstruktur bzw. Struktur des Oxidfilms und Sättigungsbedeckung hängen von der Kristallstruktur der Eisenoberfläche und von Temperatur ab. Eisenoxid selbst existiert in drei stöchiometrisch verschiedenen Konfigurationen: FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄. In diesem Abschnitt gehe ich zunächst näher auf den Vorgang der Adsorption ein.

Auf Fe(110) zeigen LEED-Messungen (LEED = Low Energy Electron Diffraction) bei Raumtemperatur zunächst in eine c(2x2)-Struktur bei einer Bedeckung von 0.25 Monolagen (ML), die in eine c(3x1)-Struktur und letztendlich in die c(1x1)-Struktur von FeO übergeht [HWW94, Eib81]. Ausheilen der c(2x2)-Struktur führt zu einer geordneten (5x12)-Struktur. Mit EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) können Schwingungen der adsorbierten O-Atome angeregt werden, die bei verschiedenen Adsorptionsplätzen unterschiedliche Frequenzen haben. Erley und Ibach [Eib81] stellten mit dieser Methode fest, dass sich auf Fe(110) bei geringen O₂-Dosen ein Peak bei 500 cm⁻¹ herausbildet, der sich bei höheren Dosen zu höheren Frequenzen verschiebt. Er wird dissoziativer Chemisorption auf der „long bridge“-Seite zugeordnet. Bei höheren Bedeckungen (20 L) zeigt sich ein weiterer Peak bei 400 cm⁻¹. Hodgson et al. bestimmten den Haftkoeffizienten S₀ bei beginnender O₂-Adsorption unter Benutzung einer Molekülstrahlapparatur. Der Haftkoeffizient gibt an, welcher Anteil der angebotenen Moleküle bzw. Atome von der Oberfläche adsorbiert wird. Bei niedriger Strahlenergie (90 meV) fiel S₀ von 0.4 bei 130 K auf 0.32 bei 350 K. Mit zunehmender Bedeckung fällt der Haftkoeffizient S(300 K) stetig und sättigt bei einer relativen Bedeckung von Θ=0.5 ML. Mit STM wurde beobachtet, dass ab 0.4 ML die Nukleation bereits vorhandener FeO-Inseln beginnt [WCL95].

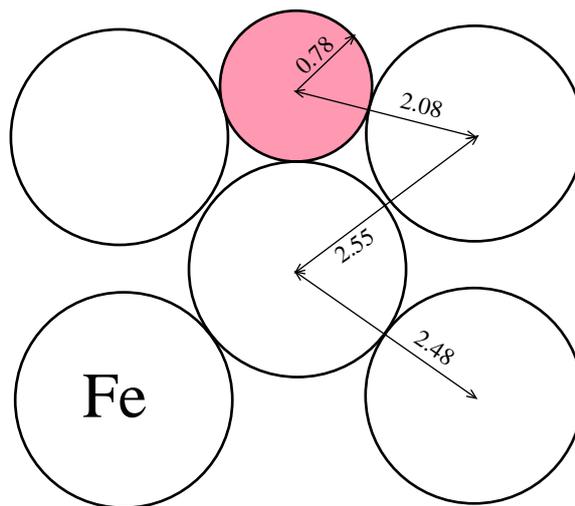


Abb. 2.1: Kugelmodell von adsorbiertem Sauerstoff auf Fe(100). Dargestellt ist ein Schnitt durch die Oberfläche längs der (110)-Richtung. Abstände in Å.

Die Adsorption von O_2 auf Fe(100) unterscheidet sich von der auf Fe(110). Die meisten unabhängigen Nachweise gibt es für eine $p(1 \times 1)$ -LEED-Struktur während eine $c(2 \times 2)$ -Struktur, die bei geringen Bedeckungen unterhalb 5 L vorkommen soll, von den meisten Forschergruppen nicht nachgewiesen wurde [LJJ77, LAB89, VGr81, VKG86]. Auf Metallen wie z.B. Pd(100) [CTh87] hingegen existiert eine (2×2) -Überstruktur, deren Zustandekommen auch theoretisch berechnet wurde [SBi99]. Die O-Atome lagern sich bei geringen Bedeckungen auf den seitlich vierfach koordinierten „hollow sites“ an (siehe Abb. 2.1). Legg et al. untersuchten die Struktur der mit O_2 bedeckten Eisenoberfläche mit dynamischem LEED. Eine Intensitätsanalyse der LEED-Reflexe ergab im Vergleich mit Bandstrukturechnungen die in Abb. 2.1 angegebenen Abstände der Fe- und der O-Atome der (1×1) -Struktur [LJJ77].

Das Ausbilden der $p(1 \times 1)$ -Struktur mit zunehmendem O_2 -Angebots äußert sich in einer Änderung der Intensität des (1×1) -LEED-Musters von Fe. Bei höheren O_2 -Dosen verschwindet das $p(1 \times 1)$ -Muster und erscheint erst wieder nach Tempern bei Temperaturen über ca. 800 K [LAB89, LJJ77]. HREELS-Messungen (High Resolution EELS) der Adsorption von O_2 auf Fe(100) ergaben eine Frequenz von 425 cm^{-1} für die Adsorption auf den vierfach koordinierten „hollow sites“ [LAB89]. Für andere Adsorptionsplätze werden in der gleichen Arbeit die Frequenzen 280, 520 und 650 cm^{-1} angegeben, also Frequenzen im ferninfraroten Spektralbereich, die mit FTIR-Spektroskopie zu beobachten sein sollten.

In Abb. 2.2 wird das AES-Peakverhältnis (AES = Auger Electron Spectroscopy) von O zu Fe für Fe(110) [SYa90] mit dem für Fe(100) [LAB89] verglichen. Die Temperatur der Probe war 90 K bzw. 103 K. Das Peakverhältnis ist ein Maß für die Zahl der O-Atome pro Flächeneinheit, d.h. für die Menge des adsorbierten Sauerstoffs. Sowohl bei Fe(100) als auch bei Fe(110) ist die Steigung der Kurve bei geringem

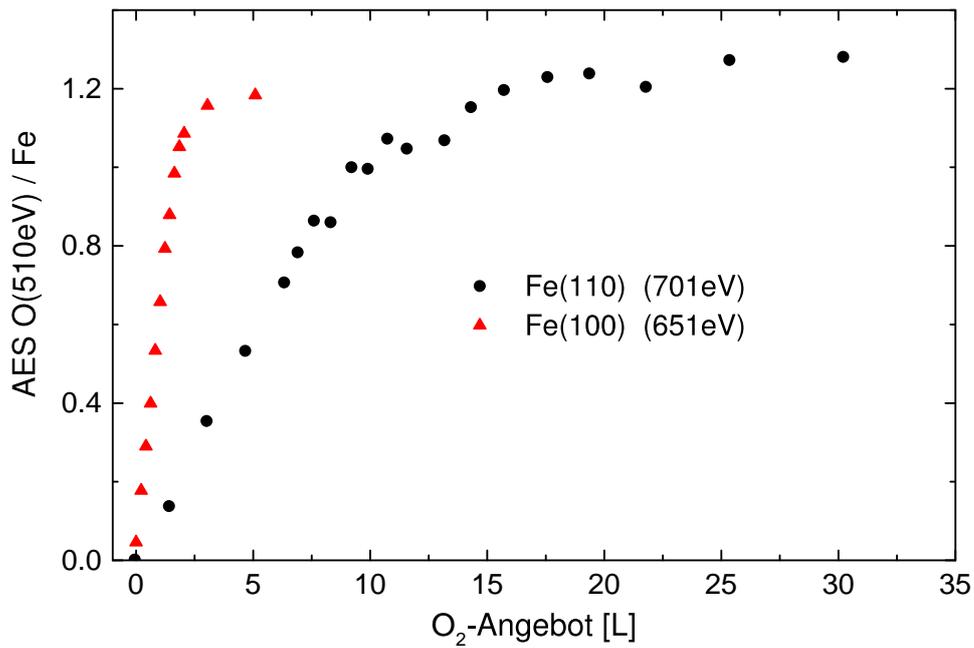


Abb. 2.2: AES-Peakverhältnis O/Fe für Fe(100) [LAB89] und Fe(110) [SYa90].

O₂-Angebot am größten. Das bedeutet, dass ein großer Teil des angebotenen Sauerstoffs auf der Oberfläche haften bleibt, mit anderen Worten, einen relativ hohen Haftkoeffizienten. Mit zunehmendem Angebot wird die Steigung der beiden Kurven und der Haftkoeffizient immer kleiner, bis Sättigung eintritt, d.h. die Oberfläche ist vollständig mit Sauerstoff bedeckt. Bei Fe(100) ist dies bei ca. 3 L der Fall, bei Fe(110) bei 20 L.

2.2 Die Struktur der Eisenoxide FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4

Eisenoxide ohne Anteile von Wasserstoff lassen sich in drei Gruppen unterteilen: FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 . FeO , auch unter der Bezeichnung „Wustit“ bekannt, kommt in der Natur als schwarzes Material vor. Es kann durch Erhitzen auf über 843 K und anschließendem schnellen Abkühlen hergestellt werden [BWV94]. FeO enthält niemals Fe und O zu gleichen Teilen, sondern existiert in einem Bereich von $\text{Fe}_{0.84}\text{O}$ bis $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$, wobei einige der Fe^{2+} -Ionen durch Fe^{3+} -Ionen ersetzt sind. Die Kristallstruktur ist in Abb. 2.3 zu sehen. FeO ist ein Isolator und besitzt eine NaCl-Struktur mit Fe^{2+} -Ionen, die zu den Sauerstoffionen oktaedrisch koordiniert sind [BWV94].

Das ferromagnetische Fe_3O_4 (Magnetit) ist ebenso wie FeO schwarz und hat eine kubisch inverse Spinell-Struktur mit Fe^{2+} -Ionen auf oktaedrischen Gitterplätzen

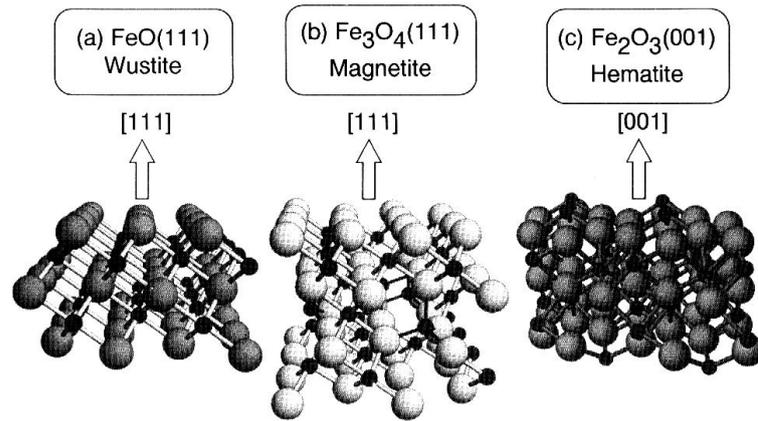


Abb. 2.3: Kristallstruktur der Eisenoxide. (a) FeO, (b) Fe₃O₄ und (c) α-Fe₂O₃. FeO besitzt eine NaCl-Struktur mit Fe²⁺-Ionen (kleine schwarze Kugeln) und Fe₃O₄ eine eine kubisch inverse Spinell-Struktur mit Fe²⁺-Ionen auf oktaedrischen Gitterplätzen und Fe³⁺-Ionen (gekennzeichnet durch schwarze Bindungen) auf okaedrischen und tetraedrischen Gitterplätzen und. Fe₂O₃ (001) (genauer α-Fe₂O₃ (001)) hat die rhomboedrische Kristallstruktur von Korundum mit Fe³⁺-Ionen in Lücken in Sauerstoffoktaedern der rhomboedrischen Kristallstruktur. Abbildung entnommen aus [SNW95].

und Fe³⁺-Ionen auf okaedrischen und tetraedrischen Gitterplätzen. Fe₃O₄ besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die einem kontinuierlichen Übergang von Elektronen zwischen Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen auf oktaedrischen Plätzen zugeordnet wird. Unterhalb von 119 K findet ein Verwey-Phasenübergang statt, wodurch die Beweglichkeit der Elektronen eingefroren wird und Fe₃O₄ ein Isolator wird [BWV94].

Fe₂O₃ ist in mehreren Modifikationen anzutreffen; die wichtigsten sind α-Fe₂O₃ und γ-Fe₂O₃. α-Fe₂O₃ (Hematit) ist das bekannteste Eisenoxid und hat eine rötliche bis graue Farbe. Es ist antiferromagnetisch und hat die rhomboedrische Kristallstruktur von Korund, wobei die Fe³⁺-Ionen in Lücken in Sauerstoffoktaedern des rhomboedrischen Gitters sitzen. γ-Fe₂O₃ (Maghemit, rot-braun) ist metastabil und hat eine kubische Spinell-Struktur, die der von Fe₃O₄ sehr ähnlich ist. In Abhängigkeit bestimmter Bedingungen wie Sauerstoffdruck und Temperatur können die Eisenoxide ineinander übergehen. In Tabelle 2.1 sind die kristallografischen Daten und die elektrischen Eigenschaften zusammengefasst.

Die elektronischen Eigenschaften der Eisenoxide werden von den 3d-Elektronen des Eisens bestimmt. In freien Fe³⁺-Ionen sind die 5 Orbitale d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z²} und d_{x²-y²} einfach besetzt (3d⁶) in Fe²⁺ ist eines der Orbitale mit 2 Elektronen mit entgegengesetzter Spinrichtung besetzt. In freien Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen sind diese Orbitale energetisch entartet. Dies ändert sich im Festkörper. Im elektrostatischen

2.2 Die Struktur der Eisenoxide FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4

Oxid	Kristallstruktur	Einheitszelle		Halbleiter- typ	Bandlücke	
		a (nm)	b (nm)		(eV)	(cm^{-1})
FeO	kubisch	0.4302		p	2.3	18533
α - Fe_2O_3	rhomboedrisch	0.5034	1.3752	n	2.2	17728
γ - Fe_2O_3	kubisch	0.835		n	2.03	16357
Fe_3O_4	kubisch	0.8396		n / p	0.1	806

Tabelle 2.1: Kristallografische Daten und elektrische Eigenschaften der Eisenoxide FeO , α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 und Fe_3O_4 . Entnommen aus [CSh96].

Feld der Sauerstoffionen spalten die Zustände auf und es bilden sich die energetisch verschiedene Orbitale e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) und t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}). Der energetische Unterschied der Orbitale e_g und t_{2g} liegt bei den Eisenoxiden im Bereich von 1 eV bis ca. 2.2 eV [SNW95]. Bei auf oktaedrischen Plätzen koordinierten Ionen liegen die e_g -Orbitale energetisch höher als die t_{2g} -Orbitale. bei auf tetraedisch koordinierten Ionen liegen die t_{2g} -Orbitale energetisch höher. Die e_g - und t_{2g} -Orbitale hybridisieren mit den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs. Diese Hybridisierung kann mit der Molekülorbital-Theorie beschrieben werden. Bei oktaedrischer Konfiguration bilden die e_g -Orbitale mit den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs σ -Bindungen und die t_{2g} -Orbitale π -Bindungen, bei tetraedrischer Konfiguration ist es umgekehrt. Diese hybridisierten Zustände spalten aufgrund der starken Austauschwechselwirkung der d-Elektronen in insgesamt 4 energetisch verschiedene Zustände auf; die Energie liegt bei wenigen eV [SNW95].

Die Stöchiometrie und Kristallstruktur von Eisenoxidfilmen auf Eisen wurde u.a. mit XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), LEED (z.B. [BWV94]) und STM (z.B. [RRW98]) untersucht. Von besonderem Interesse in Bezug auf die vorliegende Arbeit sind Infrarotspektroskopische Untersuchungen. Sowohl bei Fe_3O_4 als auch bei α - Fe_2O_3 , das mit XRD (X-Ray Diffraction) schwierig nachzuweisen ist, zeigen sich bei Frequenzen kleiner $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$ mehrere Phononenbanden [SOI87, CAJ95, YOJ00]. Anhand der Spektren lassen sich die einzelnen Oxide voneinander unterscheiden (siehe Abb. 3.10) und es ist möglich, den Verwey-Phasenübergang von Fe_3O_4 nach α - Fe_2O_3 nachzuweisen [CAJ95].

3 Infrarotspektroskopie an Oberflächen

Die bekannteste Methode der Infrarotspektroskopie an Metalloberflächen ist sicherlich IRAS, die Infrared Reflection Absorption Spectroscopy. Für sehr dünne Metallfilme sind aber auch Transmissionsmessungen möglich, die in meiner Arbeit den Großteil der Messungen ausmachen. In diesem Kapitel gehe ich deshalb sowohl auf die Reflexions- als auch die Transmissionsgeometrie ein und beschreibe deren Anwendungen auf den speziellen Fall oxidierender Metalloberflächen.

3.1 Schichtoptik und Messgeometrien

3.1.1 Optik von Schichten

Die Wahl der jeweiligen Messgeometrie wird davon bestimmt, welche optischen Eigenschaften beobachtet werden sollen. Sowohl das Substrat als auch die Dicke des Eisensfilms sind von Bedeutung. Um diese Einflüsse zu veranschaulichen ist in Abb. 3.1 die Reflexion bei 78° Einfallswinkel und die senkrechte Transmission eines 2 nm dicken und eines 50 nm dicken Fe-Films auf einem 5 mm dicken MgO-Substrates gezeigt. Die Spektren wurden mit IR-optischen Daten von Fe aus [OBA85] bzw. von MgO aus [RHu91] berechnet. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm „Scout“ [theiss]. Die absolute Transmission eines 2 nm dicken Fe-Films auf 5 mm MgO liegt im Bereich ab ca. 1000 cm^{-1} bei 65 %, während die absolute Reflexion dieses Films im gleichen Spektralbereich bei nur 20 % liegt. Reflexionsmessungen am 2 nm-Film sind also ungünstiger, da das Rauschen in diesem Fall größer wird. Im Bereich unterhalb 1000 cm^{-1} beeinflusst die Reststrahlenbande des MgO die absolute Reflexion, während die Transmission gleich 0 ist. Beim 50 nm dicken Fe-Film ist die Transmission auch im Bereich oberhalb 1000 cm^{-1} nicht mehr nachweisbar, so dass Transmissionsmessungen nicht mehr sinnvoll sind. Die Reflexion hingegen kann im gesamten Spektralbereich gemessen werden; sie liegt unterhalb von 1000 cm^{-1}

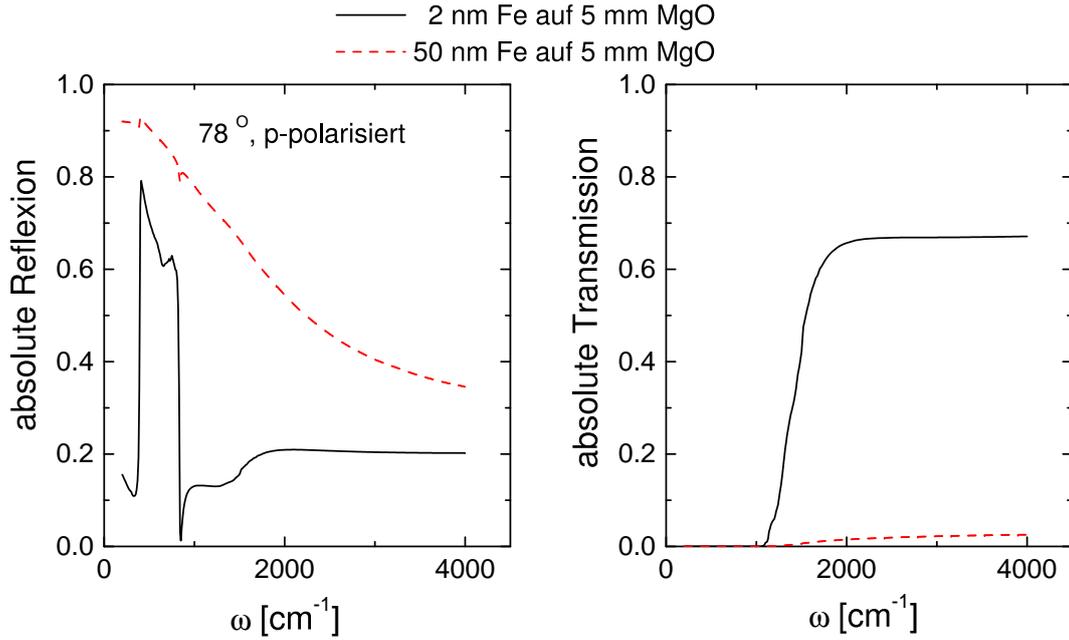


Abb. 3.1: Links: absolute Reflexion von Fe/MgO. Rechts: absolute Transmission von Fe/MgO. Die Daten für die dielektrischen Funktionen stammen aus [OBA85] (Fe) bzw. [RHu91] (MgO).

bei über 80 % und sinkt bis zu einem Wert von 40 % bei 4000 cm⁻¹. Will man im ferninfrarotem Spektralbereich ($\omega < 1000$ cm⁻¹) in Transmission messen, so muss man MgO durch ein anderes, in diesem Bereich transparentes Substrat ersetzen. Allerdings ist dann die vermutlich andere Filmmorphologie zu beachten.

3.1.2 Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche

Der einfachste Fall ist die Transmission an einer Grenzflächen zweier Medien, wie in Abb. 3.2 skizziert ist. Sämtliche Formeln gelten für den Fall absorbierender Filme, d.h. die Brechzahlen $n = n' + ik$ (k =Absorptionskoeffizient) werden als komplex angenommen.

Ein einfallender (i) Lichtstrahl der Feldstärke E_p^i bzw. E_s^i (p=parallel, s=senkrecht zur Einfallsebene polarisiert) trifft von einem Medium der Brechzahl n_1 auf ein Medium der der Brechzahl n_2 . Die Maxwellgleichungen liefern die Reflexions- (r) und Transmissionskoeffizienten (t) für p- und s-polarisiertes Licht, die durch die *Fresnelschen Formeln* (3.1) bis (3.4) beschrieben werden [Ste96].

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \phi}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \phi} \quad (3.1)$$

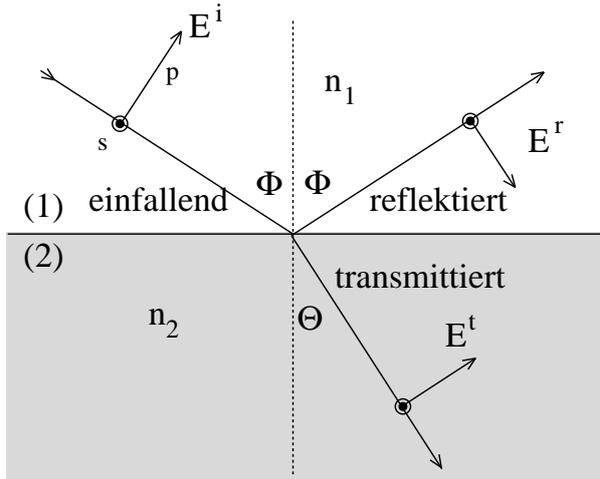


Abb. 3.2: Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zweier Medien (1) und (2) der Brechzahlen n_1 und n_2 . E : elektrische Feldstärke, s : senkrechte p : parallele Polarisation, Φ : Einfallswinkel, Θ : Ausfallswinkel.

$$t_p = \frac{E_p^t}{E_p^i} = \frac{2n_1 \cos \phi}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \phi} \quad (3.2)$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{n_1 \cos \phi - n_2 \cos \theta}{n_1 \cos \phi + n_2 \cos \theta} \quad (3.3)$$

$$t_s = \frac{E_s^t}{E_s^i} = \frac{2n_1 \cos \phi}{n_1 \cos \phi + n_2 \cos \theta} \quad (3.4)$$

Das Reflexionsvermögen ist gegeben durch

$$R = |r|^2 \quad (3.5)$$

Für die Berechnung des Transmissionsvermögens ist zu berücksichtigen, dass für das elektrische Feld an der Grenze der Medien 1 und 2 $E_{p,s}^i \mathbf{k}_1 = E_{p,s}^t \mathbf{k}_2$ gilt (Wellenvektor \mathbf{k}) [Fli97]. Man erhält [Ste96]:

$$T = \frac{n_2 \cos \phi}{n_1 \cos \theta} |t|^2. \quad (3.6)$$

Für bestimmte Einfallswinkel $\phi_B > 0$ wird r_p Null, falls $\theta = 90^\circ - \phi$. ϕ_B wird als Brewsterwinkel bezeichnet.

3.1.3 Zwei Grenzflächen

Nun soll der Fall der Reflexion- und Transmission von Licht an einem Film auf einem halbunendlichen Substrat (siehe Abb. 3.3) betrachtet werden. Der Film wird als planparallel angenommen. Ein einfallender Lichtstrahl trifft an Punkt (A) auf die Grenzfläche Vakuum-Film. Ein Anteil r_{01} des Lichtstrahls wird an der Filmoberfläche reflektiert und ein anderer Anteil t_{01} in Richtung Substrat transmittiert.

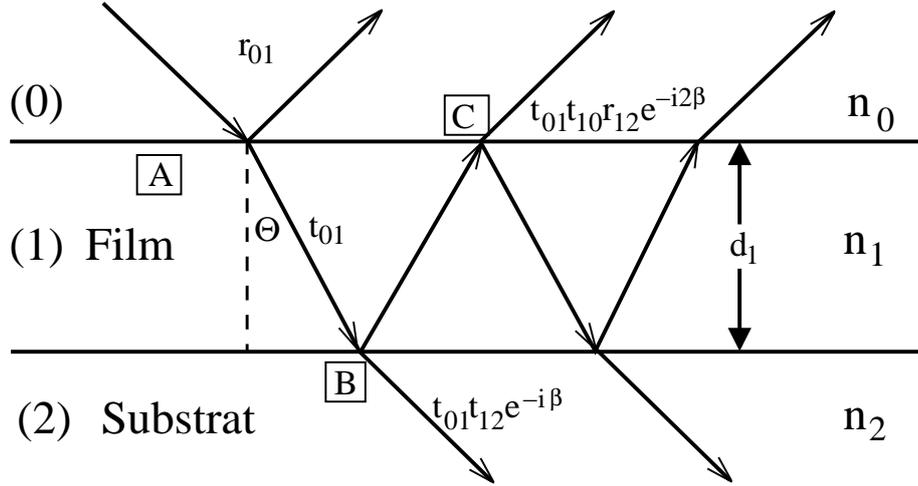


Abb. 3.3: Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls an dem System Vakuum-Film-Substrat. Das Substrat wird als halbumendlich angenommen. r , t : Reflexions- und Transmissionskoeffizienten.

Von dort (B) wird ein Anteil $t_{01}t_{12}e^{i\beta}$ in das Substrat transmittiert. An Punkt (C) an der Filmoberfläche wird ein Anteil $t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}$ des eingestrahlt Lichts zurück ins Vakuum reflektiert. Der Phasenunterschied β ist gegeben durch

$$\beta = \frac{2\pi d_1}{\lambda} n_1 \cos \Theta. \quad (3.7)$$

Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten des Lichts an einer Grenzfläche sind durch die Fresnelschen Formeln 3.1 – 3.4 gegeben. Im folgenden werden die Indices s und p für die Kennzeichnung der Polarisationsrichtung nicht mehr angeschrieben. Zur Berechnung der gesamten reflektierten bzw. transmittierten Amplitude summiert man die einzelnen Beiträge auf [Ste96]:

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + \dots, \quad (3.8)$$

$$= r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}}{1 - r_{01}r_{12}r_{12}e^{i2\beta}}, \quad (3.9)$$

$$t_{012} = t_{01}t_{12}e^{i\beta} + t_{01}t_{12}r_{01}r_{12}e^{i3\beta} + \dots, \quad (3.10)$$

$$= \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}r_{12}e^{i2\beta}}. \quad (3.11)$$

Für die bisher genannten Fälle wurde eine kohärente Überlagerung der einzelnen Teilstrahlen angenommen. Ist $n_1 = \sqrt{n_v n_2}$ und gilt

$$n_1 d = \frac{\lambda}{4}, \quad (3.12)$$

erreicht die Transmission ein Maximum und man spricht von Medium (1) als Antireflexionsschicht. Dies ist z.B. der Fall, wenn man hochbrechendes Si ($n=3.4$) an der Oberfläche mit einer SiO-Schicht überzieht.

3.1.4 Reflexion und Transmission realer Schichtsysteme

Reflexion bei streifendem Lichteinfall

Zur Berechnung der Reflexion eines dicken Metallfilms, auf dem sich ein Adsorbat befindet, kann man von einem 3-Schicht-Modell ausgehen: der Metallfilm bildet das Substrat und wird als halbunendlicher Raum betrachtet. Auf diesem Substrat befindet sich eine Schicht von einer bestimmten Dicke, in der die dielektrischen Eigenschaften durch das Adsorbat geändert sind. Die dielektrische Funktion ist bei dieser Dicke also unstetig. Um dieses Problem zu umgehen, kann für die Berechnung der Reflexionsänderung in p-Polarisation Feibelmans d-Parameter-Formalismus [Fei82] verwendet werden [LTD93]. Dieser Ansatz beschreibt den allgemeinen Fall einer sich in z-Richtung senkrecht zur Oberfläche stetig ändernden dielektrischen Funktion. Es kann jedoch unter bestimmten Bedingungen (siehe Kap. 3.2) mit einer unstetigen dielektrischen Funktion gerechnet werden [Per91]. Reflexionsmessungen werden meist in p-Polarisation und bei streifendem Lichteinfall durchgeführt da sie sowohl auf die Änderung des Oberflächenwiderstandes senkrecht zur Oberfläche als auch auf die Änderung des Oberflächenwiderstandes parallel zur Oberfläche empfindlich sind [Per91].

Senkrechte Transmission

Messungen in senkrechter Transmission sind nur auf die Änderung des Oberflächenwiderstandes parallel zur Oberfläche empfindlich. Es soll ein Schichtsystem Vakuum/Film/Substrat/Vakuum angenommen werden. Der Film kann entweder ein reiner Fe-Film oder ein durch Adsorbat modifizierter Film sein. Die Formeln für den Fall zweier Grenzflächen sind hier nicht mehr anwendbar. Um Interferenzeffekte des Substrats zu vermeiden, wurde ein Substrat mit einer entsprechend großen Dicke (im Bereich mehrerer Millimeter) gewählt.

Die Berechnungen zur Optik der Schichtsysteme wurden mit dem Programm „Scout“ [theiss] durchgeführt. Es ermöglicht die Berechnung von Reflexion und Transmission von Systemen bestehend aus beliebig vielen Schichten bei Einfallswinkeln von 0 bis 90° und s- und p-polarisiertem Licht. Für die dielektrischen Funktionen der einzelnen Schichten können vordefinierte mathematische Funktionen oder mit externen Programmen berechnete Dateien verwendet werden. Für die Kommunikation mit den externen Programmen wird die OLE-Schnittstelle von Scout verwendet.

Die ersten Programme zur „Fernsteuerung“ von Scout wurden von N. Magg [Mag99] und V. Greim [Gre99] als Excel-Makros in VisualBasic implementiert. Bei sämtlichen in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungen habe ich hingegen das zu einem späteren Zeitpunkt von K. Singer [Sin00] entwickelte Programm „Scoutole“ benutzt. Dieses in C++ geschriebene Programm ist deutlich schneller als die Excel-Makros und ermöglicht es auf eine relativ einfache Art, beliebige dielektrische Funktionen zu definieren.

Bevor Beispielrechnungen zur Reflexions- und Transmissionsänderung vorgestellt werden, wird zunächst im nächsten Kapitel die dielektrische Funktion von Eisenfilmen mit und ohne Adsorbat besprochen.

3.2 Die dielektrische Funktion von Metallfilmen

3.2.1 Unendlich ausgedehnte Festkörper

Im Jahre 1900 stellte P. Drude ein Modell der Elektronenleitung in Metallen auf, das eine Streuung der Elektronen an den Atomrümpfen annahm. Diese einfache Vorstellung berücksichtigt u.a. jedoch nicht den Einfluss von Bändern in Festkörpern. Außerdem führt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einer Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Die dielektrische Funktion der freien Ladungsträger eines Metalls kann durch

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2(\omega)}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau(\omega)} \quad (3.13)$$

ausgedrückt werden, wobei die Elektron-Phonon-Wechselwirkung im IR-Bereich zu einer Frequenzabhängigkeit der Plasmafrequenz ω_p und der Relaxationsrate $\omega_\tau = \frac{1}{2\pi c\tau}$ (in cm^{-1}) mit der Relaxationszeit τ führen kann [FPM00]. Im Drudemodell ist die Plasmafrequenz (in cm^{-1}) gegeben durch

$$\omega_p^2 = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \quad (3.14)$$

mit der Elektronendichte n , der effektiven Masse der Elektronen m^* , der Lichtgeschwindigkeit c in cm/s und der Influenzkonstanten ε_0 . Die Frequenz ω wird in der vorliegenden Arbeit in der Einheit „Wellenzahl“, cm^{-1} , angegeben. Dies führt auf den Umrechnungsfaktor $\frac{1}{(2\pi c)^2}$. Die Werte für $\omega_\tau(\omega)^{bulk}$, der Relaxationsrate im bulk lassen sich für verschiedene Metalle wie Fe und Cu aus experimentellen $\varepsilon(\omega)$ -Werten für bulk-Material nach M. Ordal [OBA85] berechnen. Die nach [OBA85] berechneten Werte $\omega_\tau(\omega)$ und $\omega_p(\omega)$ [FPR00] werden im folgenden auch als „Ordal-Daten“ bezeichnet.

Die dielektrischen Eigenschaften von Metallfilmen können auch durch die dynamische Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ ausgedrückt werden:

$$\sigma(\omega) = -i\varepsilon_0\omega[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty]. \quad (3.15)$$

Die Gleichstromleitfähigkeit und der spezifische Widerstand ρ in Festkörpern sind gegeben durch

$$\sigma = 2\pi c\varepsilon_0 \frac{\omega_p^2(\omega \rightarrow 0)}{\omega_\tau^{eff}(\omega \rightarrow 0)} = \rho^{-1}. \quad (3.16)$$

3.2.2 Einfluss der Oberflächenstreuung bei dünnen Filmen

Die Änderung der Streurrate

Bei idealen unendlich dicken Metallen kann die Streuung der Elektronen an der Oberfläche vernachlässigt werden. Ist die Schichtdicke jedoch von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge l_b der Elektronen im bulk, so führt diffuse Streuung zu einem zusätzlichen Beitrag zur Streurrate und der elektrischen Leitfähigkeit, der nicht vernachlässigt werden darf. Dieser Effekt ist unter der Bezeichnung „klassischer Size-Effekt“ bekannt [Fuc38].

Fuchs [Fuc38] ging zur Berechnung der Leitfähigkeit unter Einfluss diffuser Streuung an der Oberfläche von der Boltzmannschen Transportgleichung unter Annahme stationärer Bedingungen aus. Ein Anteil p der an der Oberfläche reflektierten Elektronen werde spiegelnd, ein Anteil $1-p$ diffus reflektiert. In der Relaxationszeitnäherung ergibt sich folgendes zu lösendes Integral für die spezifische Leitfähigkeit $\sigma(d)$:

$$\frac{\sigma(d)}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3l_b}{2d}(1-p) \int_1^\infty ds (s^{-3} - s^{-5}) \frac{1 - e^{-d/l_b t}}{1 - p e^{-d/l_b t}} \quad (3.17)$$

mit $\sigma = ne^2\tau/m$. Man kann das Integral für zwei Grenzfälle integrieren:

1. dünne Filme ($d \ll l_b$)

$$\frac{\sigma(d)}{\sigma_\infty} = \frac{3d}{4l_b} \frac{1+p}{1-p} \ln \frac{l_b}{d} \quad (3.18)$$

2. dicke Filme ($d \gg l_b$)

$$\frac{\sigma(d)}{\sigma_\infty} = \left(1 + \frac{3l_b}{8d}(1-p)\right)^{-1} \quad (3.19)$$

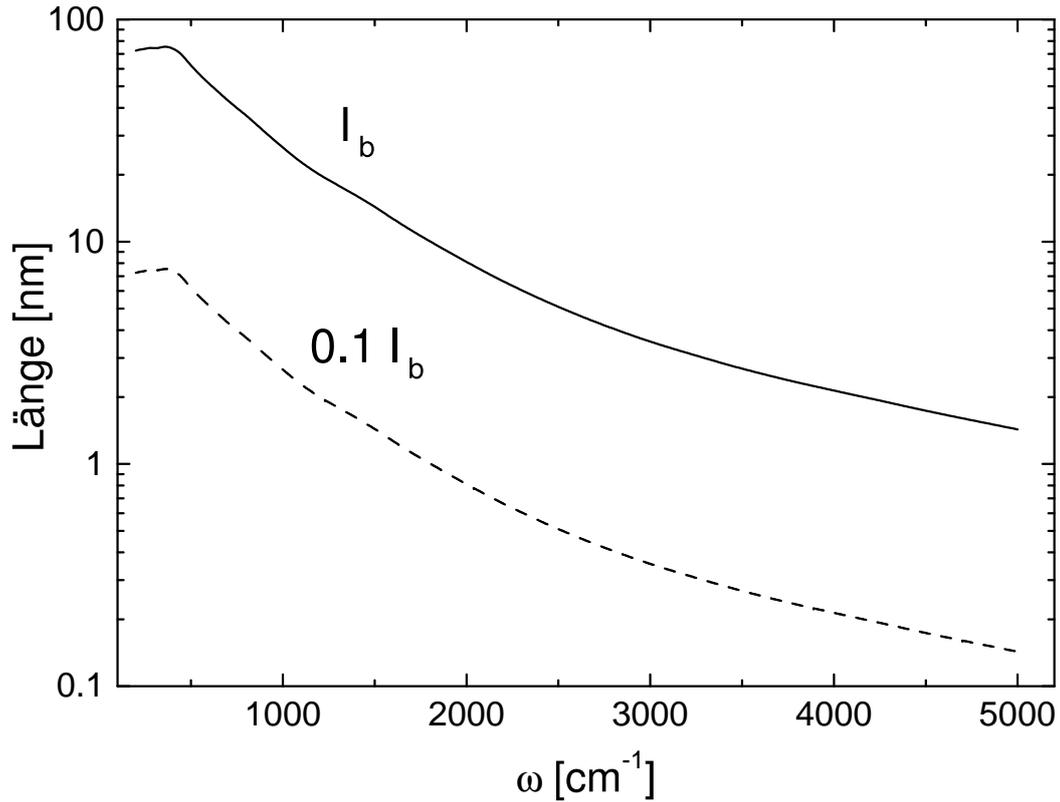


Abb. 3.4: Mittlere freie Weglänge l_b bzw. $0.1 l_b$ in Eisen, berechnet nach [OBA85].

Die Lösung 3.19 stammt von Sondheimer [Son52] und ist eine Näherung des Integrals 3.17, die nicht nur im Bereich dicker Films einsetzbar ist, sondern bis $d > 0.1 \cdot l_b$.

Es stellt sich nun die Frage, wann diese Bedingung für die von mir untersuchten Fe-Filme zutrifft. Um diese Frage zu klären, sind in Abb. 3.4 l_b und $0.1 \cdot l_b$ dargestellt. Sie wurden aus den Ordal-Daten [OBA85] und mit der Fermigeschwindigkeit $v_F = 1.98 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$ [AMe76] berechnet. Der Wert $0.1 \cdot l_b$ fällt von 8 nm bei 500 cm^{-1} auf 0.15 nm bei 5000 cm^{-1} ab. Die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Films haben eine Dicke von 1 nm. Nach Abb. 3.4 ist damit die Sondheimerlösung (3.19) für Frequenzen größer 2000 cm^{-1} gültig.¹

Gleichung (3.19) entspricht der Matthiesschen Regel (z.B. [Ohr92]), bei der verschiedene Beiträge von Streuraten addiert werden, sofern die einzelnen Beiträge voneinander unabhängig sind. Es können demnach die bulk-Streurate ω_τ^{bulk} und eine

¹Aus Bandstrukturrechnungen ergibt sich $v_F = 0.38 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$ [CWa77]. Damit verschiebt sich der Wert $0.1 \cdot l_b$ zu kleineren Längen, so dass die Näherung (3.19) auch für Frequenzen kleiner 2000 cm^{-1} gültig ist.

Oberflächenstreureate $\omega_S(d)$ addiert werden:

$$\omega_\tau^{eff}(d) = \omega_\tau^{bulk} + \omega_S(d). \quad (3.20)$$

Für ω_S kann folgender Ausdruck angegeben werden [FPM00]:

$$\omega_S(d) = \frac{1}{2\pi c} \frac{\alpha(d)v_F}{2d} \quad (3.21)$$

mit dem Rauigkeitsparameter $\alpha(d)$ und der Filmdicke d . Die Idee bei dieser Formel ist, dass die Geschwindigkeit v_F , mit der sich die Elektronen bewegen, in einen zur Oberfläche parallelen Anteil und einen senkrechten Anteil zerlegen lässt. Mittelt man über alle Geschwindigkeitskomponenten mit einem Anteil senkrecht zur Oberfläche ergibt sich ein Faktor $\frac{1}{2}$. Die Gleichungen 3.21 und 3.19 sind identisch, wenn $\alpha = \frac{3}{4}(1-p)$ ist.

Kommt die mittlere freie Weglänge $l = v_F\tau$ in die Nähe der Elektronenwellenlänge $\lambda_F = 2\pi/k_F$, die bei den meisten Metallen bei 5 Å liegt, so kann die klassische Drudetheorie nicht mehr angewandt werden [Imr97]. Nicht nur das Energiespektrum und der Wellenvektor der Elektronen senkrecht zur Filmoberfläche werden diskret („Quanten-size-Effekt“) [TAs88], sondern die vollständige Lokalisierung setzt dann ein [Imr97]. Wird die Schichtdicke variiert, können sich dem Quanten-size-Effekt übrigens Oszillationen mit einer Periode $\lambda_F/2$ überlagern, die auch bei größeren Filmdicken auftreten.

Die Änderung der Plasmafrequenz

Wird ein Metall auf ein isolierendes Substrat aufgedampft, so entstehen zumeist (abhängig von den Präparationsbedingungen) vereinzelte metallische Inseln auf dem Substrat, die bei höheren Dicken zusammenwachsen. Dieses Zusammenwachsen (Koaleszenz) wird durch die Tendenz, die freie Energie der Oberfläche zu minimieren, bestimmt. Die dielektrische Funktion hat erst ab bestimmten Dicken metallischen Charakter. Unter Berücksichtigung der Volumenanteils f des Metalls und unter bestimmten Annahmen über die Morphologie der Oberfläche, kann eine effektive dielektrische Funktion berechnet werden. Diese Theorien sind unter dem Namen „Effektive Medien Theorien“ bekannt. Berthier und Piero [BP97] z.B. beschrieben die Oberfläche durch ein quadratisches Gitter, dessen einzelne Plätze statistisch mit Gold bedeckt sind. Durch wiederholte rekursive Anwendung der nach Cohen [CCC73] modifizierten Maxwell-Garnett-Theorie für je 4 Gitterplätze berechneten sie numerisch eine effektive dielektrische Funktion des gesamten Gitters und verglichen sie mit dem folgenden Ansatz:

$$\varepsilon_e(\omega) = \varepsilon_{\infty eff} - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \quad (3.22)$$

3 Infrarotspektroskopie an Oberflächen

mit der effektiven Hintergrundpolarisation $\varepsilon_{\infty eff}$ und der effektiven Plasmafrequenz ω_{pe} , die Potenzgesetzen der Metallkonzentration gehorchen. Für freie Elektronen steigt ω_{pe} oberhalb einer kritischen Dicke an und $\varepsilon_{\infty eff}$ fällt ab.

Um diesem Effekt näherungsweise Rechnung zu tragen, wird in dieser Arbeit eine effektive Plasmafrequenz ω_p^{eff} eingeführt mit

$$(\omega_p^{eff})^2 = \beta^2 \omega_p^2. \quad (3.23)$$

Es ergibt sich für die dielektrische Funktion der Ausdruck

$$\varepsilon_e(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\beta^2 \omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_{\tau}(\omega)}. \quad (3.24)$$

Der Einfluss der Polarisierungseffekte bei festgehaltenem ε_{∞} bei Inselwachstum äußert sich hier in einem größer werdendem β bei Annäherung an die Perkolationschwelle.

3.2.3 Temperaturabhängigkeit der Streurrate

Die Daten für ω_{τ}^{bulk} kann man aus den Daten von Ordal [OBA85] durch Anwendung von Gleichung 3.13 ausrechnen [FPM00]. Die von Ordal [OBA85] sind Raumtemperaturdaten. Smith und Ehrenreich [SEh82] fanden theoretisch folgenden Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von ω_{τ}^{bulk} :

$$\omega_{\tau}^{bulk}(T) = \omega_{\tau}^0(T) + \gamma(T)\omega^2. \quad (3.25)$$

Diese Gleichung wird im folgenden auch als „ γ -Modell“ bezeichnet. Der Faktor $\gamma(T)$ setzt sich additiv aus drei Beiträgen zusammen:

- Elektron-Elektron Streuung
- Elektron-Phonon Streuung
- Elektron-Defekt-Streuung

Mit Gleichung (3.25) lassen sich ω_{τ}^{bulk} -Werte für die Ordal-Daten approximieren. Gleichung (3.25) hat gegenüber den Ordal-Daten den Vorteil, dass verschiedene temperaturabhängige Streuarten berücksichtigt werden. Wird die bulk-Streurate, mit den Ordal-Daten beschrieben, so müssen Abweichungen, verursacht z.B. durch präparationsbedingte Defektstreuung im bulk, mit Hilfe von Korrekturtermen berücksichtigt werden:

$$\omega_{\tau}^{bulk}(T) = \omega_{\tau}(\text{ordal}) + \Delta\omega_{\tau}^0(T) + \Delta\gamma(T)\omega^2. \quad (3.26)$$

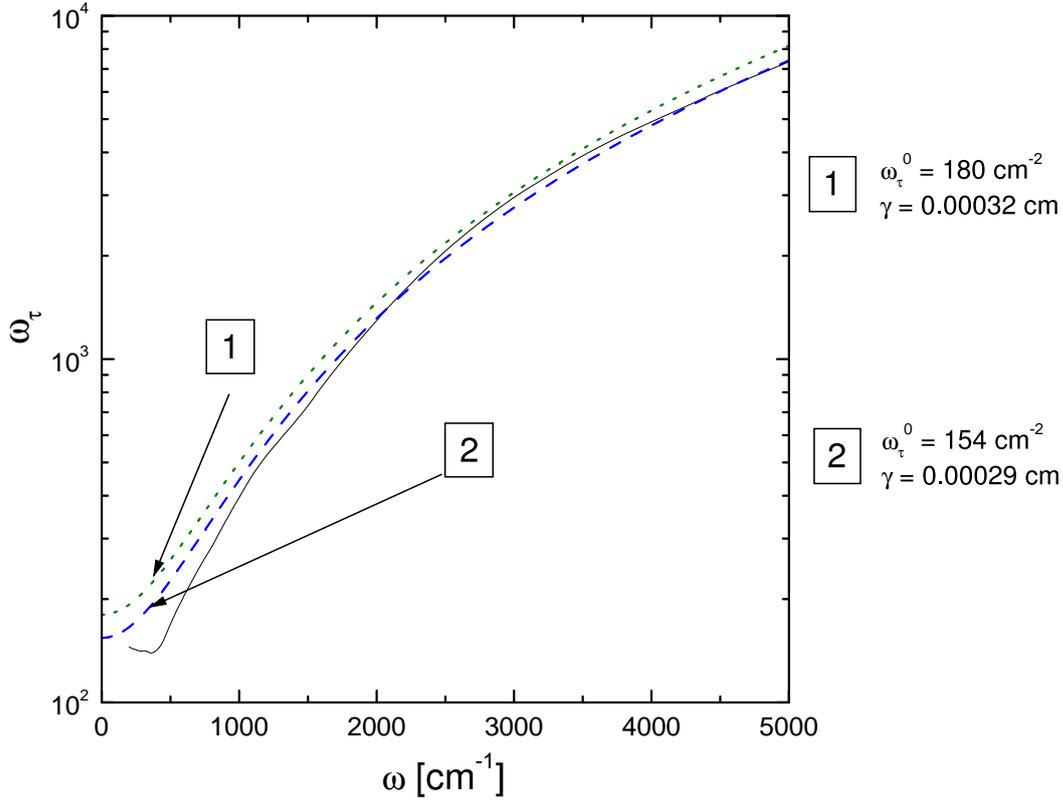


Abb. 3.5: Oberes Bild: Die Streufrequenz ω_{τ}^{bulk} beschrieben durch die Daten von Ordal (durchgezogene Kurve) und durch das „ γ -Modell“. 1 γ -Modell nach N. Magg [Mag99] und A. Bartel [Bar98] (Fits oberhalb von 1300 cm^{-1}), 2 Fit der Ordal-Daten mit dem γ -Modell zwischen 200 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} .

Die Werte für $\Delta\gamma$ erhält man aus Fits an experimentelle Spektren. Da $\Delta\gamma$ nur die bulk-Eigenschaft des Films betrifft, werden als sinnvolle Fitresultate von d unabhängige $\Delta\gamma$ -Werte für eine bestimmte Präparation erwartet.

In Abb. 3.5 sind zwei nach Gleichung (3.25) berechnete Kurven zu sehen. ω_{τ}^{bulk} nach Ordal ist zum Vergleich eingetragen. Bei den nach N. Magg [Mag99] und A. Bartel [Bar98] gefitteten Werten (Kurve 1, γ -Modell) wurde $\omega_{\tau}^0(RT)$ (RT=Raumtemperatur) aus Daten für ρ bei $T=77 \text{ K}$, 273 K und 373 K (Ashcroft, [AMe76]) durch Interpolation bestimmt und γ angefitet. Nach dem γ -Modell wurde auch Kurve 2 angefitet; der Fitbereich erstreckt sich über den gesamten, in der Abbildung dargestellten Bereich von 200 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} .

Weicht die Messtemperatur von Raumtemperatur ab, so hat man das Problem, dass entweder $\Delta\omega_{\tau}^0$ bekannt sein muss um ω_S berechnen zu können, oder umgekehrt. Dieses Problem kann leider nicht umgangen werden. In Kapitel 5.2.1 wird gezeigt,

dass unter bestimmten Voraussetzungen $\Delta\omega_\tau^0 = 0$ gesetzt werden kann und der daraus folgende Fehler in ω_S bzw. in α vernachlässigbar ist.

Die Vielzahl der Korrekturen an Gleichung (3.13) rechtfertigen es nicht mehr, nur von einem „Drudemodell“ zu sprechen. Die durch die Gleichungen (3.24), (3.21), (3.20) und (3.26) beschriebene dielektrische Funktion wird in der vorliegenden Arbeit deshalb von mir „modifiziertes Drudemodell“ bezeichnet.

3.2.4 Reflexionsspektren

Es ist sinnvoll, Reflexionsspektren an einem möglichst dicken Metallfilm zu messen (siehe Abb. 3.1), da im gesamten messbaren Frequenzbereich die Intensität hoch ist und Einflüsse durch die Reststrahlenbande des MgO-Substrates praktisch nicht mehr sichtbar sind. Zur Berechnung der Reflexion kann nach Persson [Per91] folgender Ansatz für die dynamische Leitfähigkeit gemacht werden:

$$\sigma_{S\perp} = \sigma_{bulk}, \quad (3.27)$$

$$\sigma_{S\parallel} = \sigma_{bulk} + \Delta\sigma; \quad \text{für } 0 \leq z < l_b, \quad (3.28)$$

$$\sigma_{S\parallel} = \sigma_{bulk}; \quad \text{für } z > l_b. \quad (3.29)$$

Die Leitfähigkeit im bulk sei σ_{bulk} , die Änderung der Leitfähigkeit durch Streuung der Leitungselektronen an der Oberfläche $\Delta\sigma$, $\sigma_{S\perp}$ die Leitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche und $\sigma_{S\parallel}$ die Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche. z ist die Koordinate senkrecht zur Oberfläche und l_b die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Nach Feibelman's d-Parameter-Formalismus kann die differentielle Reflexion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden. Es gilt, falls $|\varepsilon| \gg (1/\cos^2\theta) \gg 1$, mit der dielektrischen Funktion ε und dem Einfallswinkel θ :

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{8\omega\pi}{\cos\theta} (\sin^2 \text{Im}(d_\perp) + \text{Im}(d_\parallel)), \quad (\omega \text{ in } \text{cm}^{-1}). \quad (3.30)$$

Im allgemeinen können, wie in Gl. (3.27) entsprechend angenommen, die Beiträge der Adsorbate nach Persson [Per91] zu $\text{Im}d_\perp$ gegenüber den Beiträgen zu $\text{Im}d_\parallel$ vernachlässigt werden. Der Parameter d_\parallel ist durch Gleichung

$$d_\parallel = \left(\int z(\partial\sigma_\parallel/\partial z)dz \right) \left(\int (\partial\sigma_\parallel/\partial z)dz \right)^{-1}. \quad (3.31)$$

gegeben. Mit der partiellen Ableitung

$$\partial\sigma_\parallel/\partial z = \Delta\sigma\delta(z - l_b) + (\sigma_{bulk} + \Delta\sigma)\delta(z). \quad (3.32)$$

erhält man nach einsetzen in das Integral (3.31)

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\omega\pi l_b}{\cos\theta} \text{Im} \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{bulk}} \right) \quad (3.33)$$

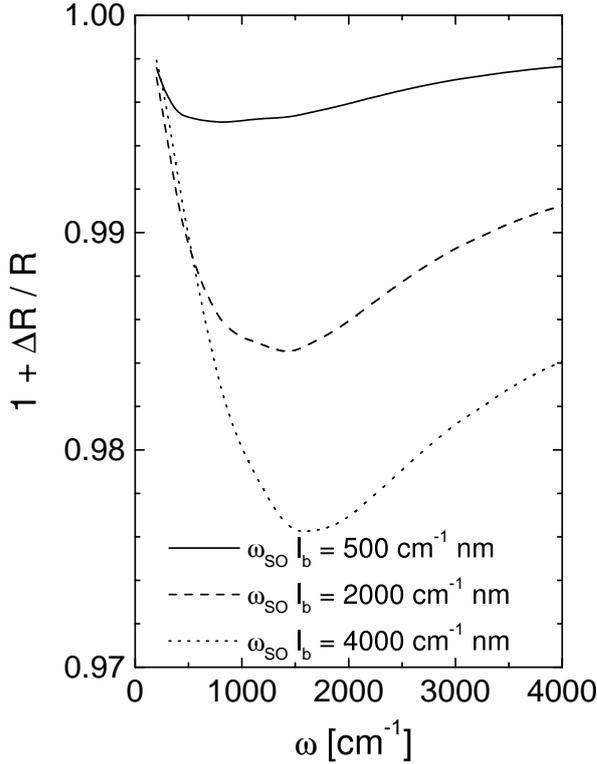


Abb. 3.6: Reflexionsspektrum bei einem Einfallswinkel von 78° von O/Fe berechnet nach Feibelmans d-Parameter-Formalismus (3.34) relativ zur Reflexion von Fe ohne Oberflächenstreuung. Die mittlere freie Weglänge wurde zu $l_b = 5 \text{ nm}$ angenommen.

Statt der Leitfähigkeit kann die dielektrische Funktion nach Gleichung (3.15) eingesetzt werden:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8\omega\pi l_b}{\cos\theta} \text{Im} \left(\frac{\Delta\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_{bulk}(\omega) - \varepsilon_\infty} \right). \quad (3.34)$$

In Abb. 3.6 wurde die Streuung der Leitungselektronen an der Oberfläche vernachlässigt ($\alpha = 0$); die Änderung in der Streurrate ω_τ^{eff} und die Reflexionsänderung kommt alleine vom Adsorbat. Des weiteren sei die Änderung in β vernachlässigt. Für die Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, beträgt sie maximal wenige Prozent. In Abb. 3.6 sind nach Gleichung (3.34) im Bereich 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} für $l_b = 5 \text{ nm}$ berechnete Spektren zu sehen. Die Angaben für ω_{SO} und $\omega_S(Fe)$ (Gleichung 3.21) wurden mit der mittleren freien Weglänge, ausgedrückt in nm multipliziert. Zu sehen ist, dass die Reflexion mit zunehmendem ω_{SO} abnimmt. Die Änderung der Reflexion ist ausserdem frequenzabhängig: sie sinkt zwischen 1000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} stärker als bei höheren und niedrigeren Frequenzen. Bei 4000 cm^{-1} ergibt sich eine maximale Änderung der Reflexion von 2.4 %.

Die Annahme Perssons, dass die Beiträge der Adsorbate zu $\text{Im}d_\perp$ gegenüber den Beiträgen zu $\text{Im}d_\parallel$ vernachlässigt werden können, bezieht sich auf das System

3 Infrarotspektroskopie an Oberflächen

CO/Cu. Ist diese Annahme nicht zutreffend, so ist $\sigma_{S\perp} \neq \sigma_{bulk}$. Im einfachsten Fall sei

$$\sigma_{S\perp} = \sigma_{S\parallel} = \sigma_{bulk} + \Delta\sigma; \quad \text{für } 0 \leq z < l_b, \quad (3.35)$$

die Änderung der Leitfähigkeit durch die Adsorbate sei also isotrop. Die Streufrequenz werde folgendermaßen berechnet:

$$\omega_\tau^{eff} = \omega_\tau(Ordal) + \omega_S(Fe) + \omega_{SO} \quad \text{für } z < l_b, \quad (3.36)$$

$$\omega_\tau^{bulk} = \omega_\tau(Ordal) \quad \text{für } z > l_b. \quad (3.37)$$

In Abb. 3.7 ist die mit scout/scoutole berechnete Reflexion im Bereich 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} für $l_b = 5 \text{ nm}$ zu sehen. ω_{SO} und $\omega_S(Fe)$ wurden mit l_b multipliziert. Zunächst wurde die Reflexion von Fe ($\omega_{SO} = 0$) mit $\omega_S(Fe) = 0$ bzw. 500 cm^{-1} nach Drude bzw. Ordal für einen Einfallswinkel von 78° und einer mittleren freien Weglänge von $l_b = 5 \text{ nm}$ berechnet. Die 4 verschiedenen Referenzspektren wurden in Abb. 3.7 mit Fe1 - Fe4 bezeichnet. Anschließend wurde ω_{SO} variiert, ein zweites Reflexionsspektrum berechnet und durch das Referenzspektrum geteilt. Die Kurven in Abb. 3.7 geben also die Änderung der Reflexion durch den Einfluss von Sauerstoff gegenüber einem Fe-Film wieder.

Bei $\omega_S(Fe) = 0$ (d.h. $\alpha = 0$) nimmt die Reflexion mit zunehmendem ω_{SO} ab und erreicht bei $\omega_{SO} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ einen Wert von 0.98. Die mit scout/scoutole berechneten Spekten unterscheiden sich kaum von den mit Gleichung (3.34) berechneten Spekten. Der Einfluss von $\sigma_{s\perp}$ ist also gering. Ist $\omega_S(Fe) = 500 \text{ cm}^{-1}$, so verschiebt sich die Lage des Minimums bei gleichem ω_{SO} geringfügig zu höheren Frequenzen. Zum Vergleich ist in Abb. 3.7 die Reflexion des gleichen Systems mit der bulk-Streureate nach dem Drudemodell zu sehen. Gerechnet wurde mit $\omega_p = 35000 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_\tau = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte entsprechen den Ordal-Daten bei einer Frequenz von ca. 2000 cm^{-1} . Ein Minimum ist nicht zu erkennen, vielmehr bleibt ab ca. 2000 cm^{-1} ($\omega_{SO} = 500 \text{ cm}^{-1}$) bis 3000 cm^{-1} ($\omega_{SO} = 500 \text{ cm}^{-1}$) die Reflexion konstant. Dieses Verhalten zeigt z.B. Cu [LTD93], das sich im IR gut durch ein Drude-Modell beschreiben lässt [OBA85].

3.2.5 Transmissionsspektren

In senkrechter Transmission werden nur Elektronen parallel zur Oberfläche angeregt, so dass $\sigma_{S\perp}$ keinen Beitrag liefert. Das System, das den Transmissionsrechnungen zugrunde lag, besteht aus einem Fe-Film mit einer über die Quarzwaageneichung berechneten Filmstärke, der sich auf einem MgO-Substrat befindet. Die Relaxation $\omega_S(Fe)$ an der Oberfläche beeinflusst hier die Ladungsträger über die gesamte Filmstärke. Zur Veranschaulichung der Einflüsse von $\omega_S(Fe)$ und ω_{SO} sind in Abb. 3.8

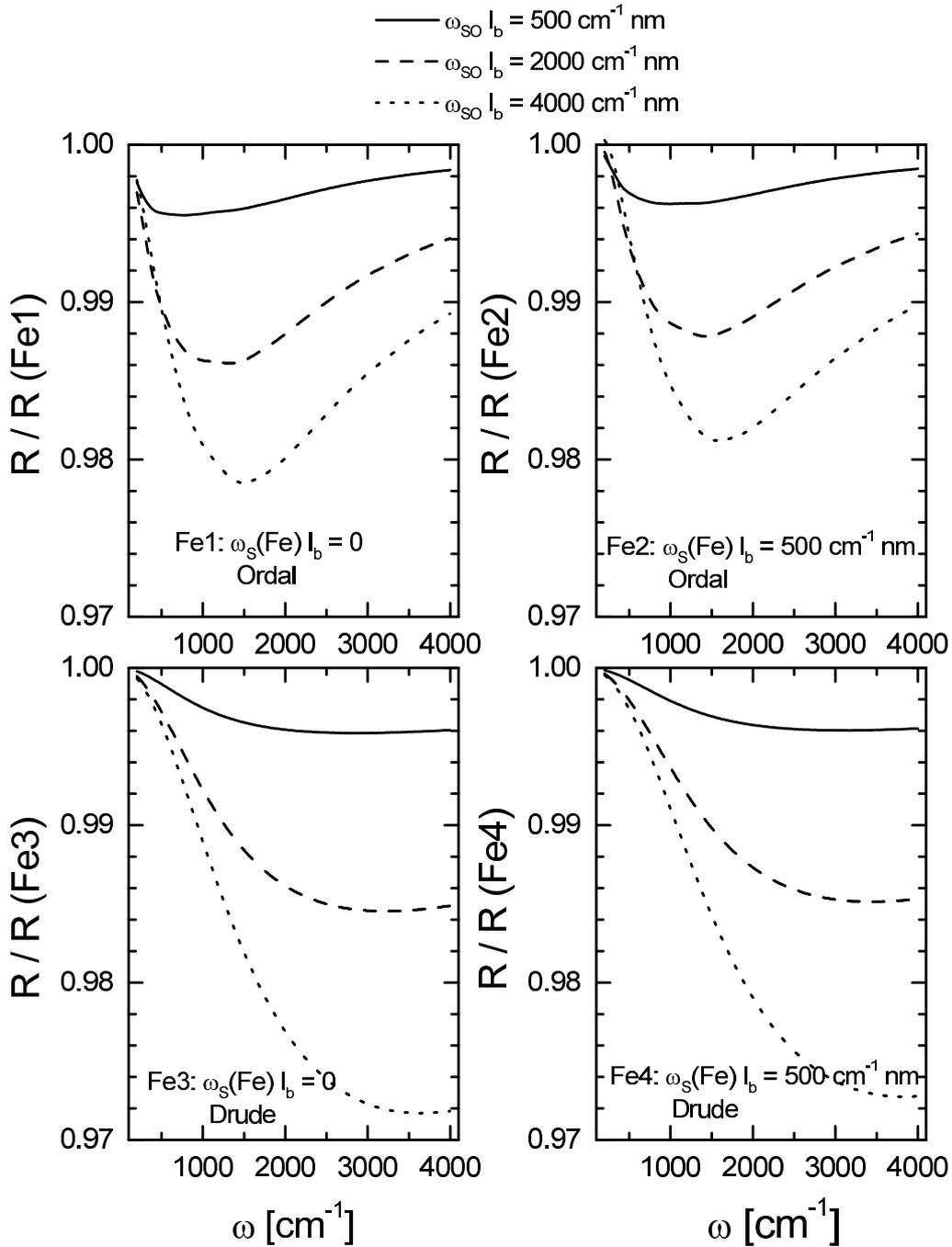


Abb. 3.7: Reflexionsspektren von O/Fe relativ zu den von Eisen ($\omega_{SO} = 0$) mit unterschiedlicher Streurrate im Oberflächenbereich von 5 nm Dicke. ω_{SO} und $\omega_S(\text{Fe})$ wurden mit der mittleren freien Weglänge $l_b = 5 \text{ nm}$ multipliziert. Gerechnet wurde mit den Programmen scout/scoutole. Die Angaben Fe1-Fe4 bezeichnen die nach den Angaben in den einzelnen Bildern berechneten Referenzspektren für Fe.

Transmissionsspektren zu sehen, die mit gleichen $\omega_S(Fe)$ - und ω_{SO} -Werten wie in Abb. 3.7 berechnet wurden. Die Bezeichnungen wurden analog denen der Reflexionsspektren gewählt, gerechnet wurde mit scout/scoutole. Die Filmdicke wurde zu $d = 2$ nm angenommen, das MgO-Substrat hat eine Dicke von 9 nm. Ist $\omega_S(Fe) = 0$, so sinkt die Transmission bei zunehmendem ω_{SO} zunächst, bevor sie bei weiter zunehmendem ω_{SO} wieder ansteigt. Die Steigung des Transmissionsspektrums ist negativ. Bei 1200 cm^{-1} und $\omega_{SO} = 4000\text{ cm}^{-1}$ erreicht sie einen Wert von 1.09, bei 5000 cm^{-1} hingegen nur 1.03. Eine mit zunehmendem ω_{SO} abfallende Transmission ist bei $\omega_S(Fe) = 500\text{ cm}^{-1}$ nicht zu sehen. Dieses Verhalten ändert sich, wenn der Rechnung frequenzunabhängige Parameter ω_p und ω_τ^{bulk} nach Drude zugrundegelegt werden. Die relative Transmission steigt zwar bei niedrigen Frequenzen auf Werte über 1 an, sinkt jedoch, abhängig von ω_{SO} , bei höheren Frequenzen auf Werte kleiner 1. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl für $\omega_S(Fe) = 0$ als auch für $\omega_S(Fe) = 500\text{ cm}^{-1}$.

3.3 Adsorbatschwingungen

3.3.1 Moleküle auf Oberflächen

Bei auf Oberflächen adsorbierten Molekülen können durch Infrarotstrahlung verschiedene Schwingungs- und Rotationsmoden angeregt werden. Im Vergleich zum freien Molekül sind jedoch im Absorptionsspektrum deutlich weniger Absorptionsstrukturen zu sehen, da die freie Beweglichkeit des Moleküls gehemmt wird. Man spricht von „frustrierter“ Translation bzw. Rotation. Bei auf einem „on-top“-Platz adsorbierten Kohlenmonoxidmolekül (CO) sind vier verschiedene Moden möglich: frustrierte Translation, frustrierte Rotation, eine Adsorbat-Metall-Schwingung und eine Adsorbat-Streckschwingung [Pri00]. Die Schwingungsfrequenzen der internen Adsorbatschwingungen sind gegenüber denen des freien Moleküls aufgrund verschiedener Effekte verschoben und hängen zudem vom Adsorptionsplatz ab.

Die CO-Adsorbat-Streckschwingung kann z.B. in senkrechter Transmission angeregt werden, wenn ein rauer Metallfilm präpariert wird und das CO senkrecht auf den Facetten adsorbiert [Kra99]. Die Absorptionslinien sind gegenüber denen des freien Moleküls deutlich verbreitert und stark asymmetrisch. Der Grund hierfür ist hauptsächlich das Vorhandensein von dissipativen Prozessen. Die zwei bekanntesten Theorien diskutieren in diesem Zusammenhang die Erzeugung von e^-h^+ -Paaren. Die erste der beiden Theorien stammt von D. C. Langreth [Lan87]. Er nimmt an, dass ein Molekül ein direkt oberhalb der Fermikante befindliches Energieniveau besitzt, das durch die Schwingung des Moleküls um die Fermikante oszilliert. Durch diesen

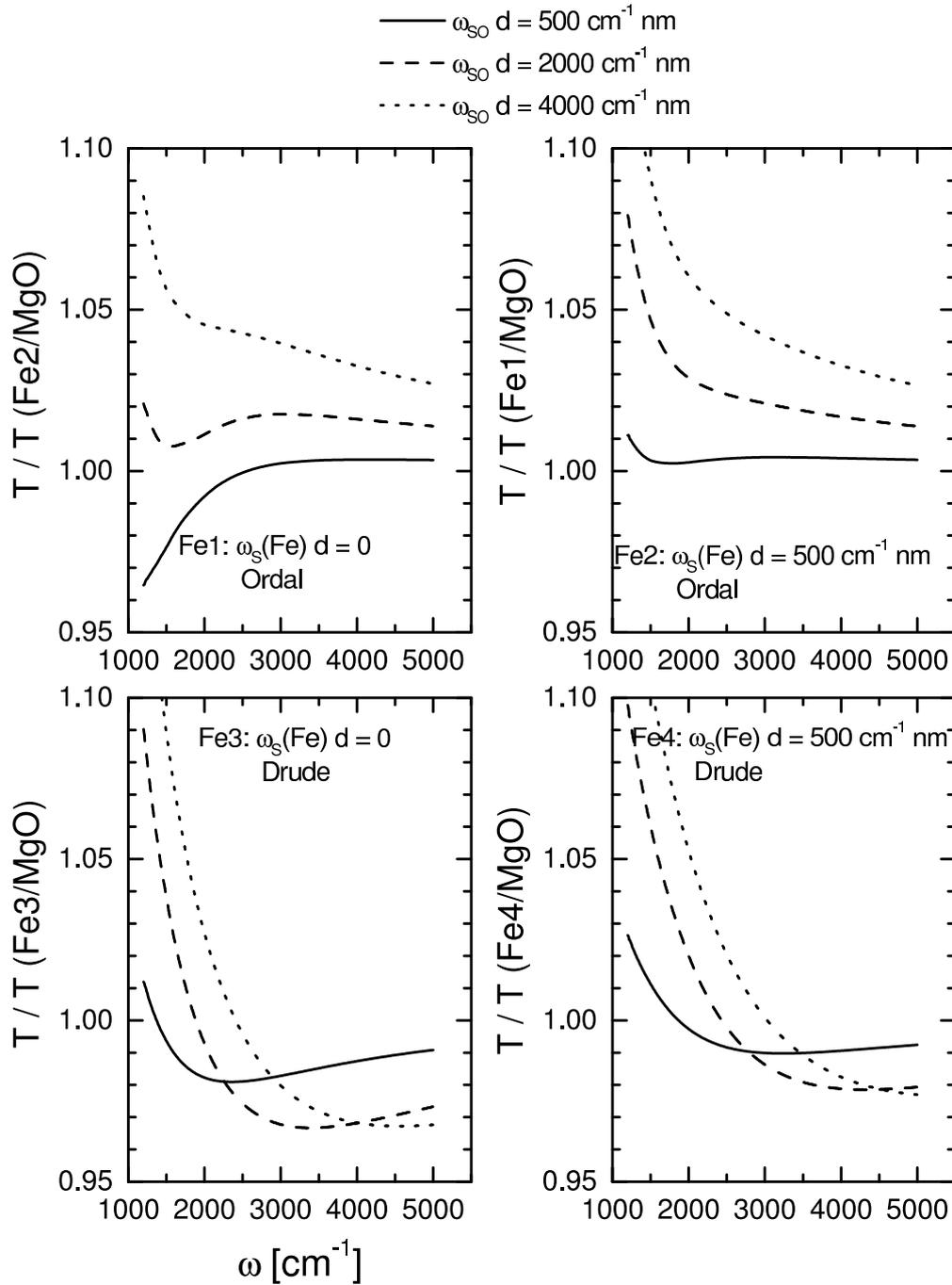


Abb. 3.8: Relative Transmissionsspektren für zusätzliche Oberflächenstreuung $\omega_{SO} \neq 0$. Die Referenzspektren entsprechen der absoluten Transmission von $\text{Fe}(\omega_{SO} = 0)/\text{MgO}$; durch sie wurde die absolute Transmission von $\text{Fe}(\omega_{SO} \neq 0)/\text{MgO}$ geteilt. Gerechnet wurde mit den gleichen Werten für $\omega_S(\text{Fe})$ und ω_{SO} wie in Abb. 3.7. Die Bezeichnungen wurden analog denen der Reflexionsspektren gewählt.

Vorgang werden e^-h^+ -Paare erzeugt, die eine Dämpfung der Schwingung bewirken, was asymmetrische und verbreiterte Linien im Absorptionsspektrum verursacht. Die zweite Theorie stammt von B. N. J. Persson [Per91]. Er nimmt im Gegensatz zu Langreth an, dass das Molekül nicht direkt mit der elektromagnetischen wechselwirkt, sondern, klassisch betrachtet, über eine Reibungskraft zwischen Elektronen und Adsorbat. Dieser Effekt ist auch als „surface friction“ bekannt und wird im nächsten Abschnitt in seiner Auswirkung auf die Basislinie beschrieben.

3.3.2 Adsorbierte Atome

Sowohl nach Langreth als auch nach Persson spielt die Anregung von e^-h^+ -Paaren eine wesentliche Rolle bei der Elektronenleitung unter dem Einfluss von Adsorbaten. Ein Adsorbat kann entweder ein Molekül oder auch ein einzelnes Atom sein. An Fe-Oberflächen adsorbierter Sauerstoff befindet sich bei niedrigen Bedeckungen in einem molekularen „precursor“-Zustand (Seite 5). Dieser Fall soll hier jedoch nicht betrachtet werden, sondern nur der bei höheren Bedeckungen dissoziierte, also atomare Sauerstoff.

Nach Persson [Per91] wird durch ein Photon ein Elektron aus einem Zustand $|\alpha\rangle$ unterhalb der Fermikante in einen virtuellen Zustand $|\gamma\rangle$ oberhalb der Fermikante angeregt, so dass in der Fermikugel ein Loch entsteht. Das Elektron im Zustand $|\gamma\rangle$ streut inelastisch am Adsorbat, regt eine Schwingung Ω an und rekombiniert mit dem Lochzustand. Klassisch gesehen ist Ω die Schwingungsfrequenz des Adsorbats.

Die Schwingung der Adsorbate kann klassisch durch

$$\delta x^a = \delta x_0^a \cos \Omega t \quad (3.38)$$

ausgedrückt werden, wobei

$$\delta x_0^a = 2\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}. \quad (3.39)$$

M ist die Masse eines Adsorbatatoms. Die gesamte, über die Probenoberfläche und die Zeit gemittelte Leistung, die zur Erzeugung der e^-h^+ -Paare nötig ist, ist durch

$$P = \frac{n_a A \hbar \Omega}{\tau_{eh}} \quad (3.40)$$

gegeben [Per91]. τ_{eh} ist die Lebensdauer der e^-h^+ -Paar-Zustände, A die Fläche der Probe und n_a die Bedeckung. Diese Leistung soll gleich der Leistung der gestreuten Elektronen sein. Nun führt man eine Galilei-Transformation der Bezugssysteme (Adsorbat) \rightarrow (Elektronen) durch, d.h. die Auslenkung der Adsorbatatome δx^a wird gleich der Auslenkung δx^e gesetzt:

$$\delta x^e = \delta x^a. \quad (3.41)$$

Der Strom der Leitungselektronen in x-Richtung (parallel zur Oberfläche) ist damit

$$J = nev = ne \frac{d}{dt} \delta x_0^a = ne \delta x_0^a \Omega \sin \Omega t. \quad (3.42)$$

Die Leistung ist in der Elektrodynamik durch den allgemeinen Ausdruck

$$P = \langle \mathbf{J} \mathbf{E} \rangle Ad. \quad (3.43)$$

gegeben. Mit dem Ohmschen Gesetz $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ folgt

$$P = (ne \delta x_0^a \Omega)^2 \frac{Ad}{2\sigma}. \quad (3.44)$$

Aus den Gleichungen (3.43) und (3.44) erhält man

$$(ne \delta x_0^a \Omega)^2 \frac{Ad}{2\sigma} = \frac{n_a A \hbar \Omega}{\tau_{eh}} \quad (3.45)$$

und nach Einsetzen von Gleichung (3.39)

$$\frac{1}{\tau_{eh}} = \frac{n^2 e^2 d}{M n_a \sigma} = \frac{n^2 e^2 d \rho}{M n_a}. \quad (3.46)$$

Die Änderung des Oberflächenwiderstandes ρ in Abhängigkeit der Bedeckung ergibt nach Gleichung (3.46)

$$d \frac{\partial \rho}{\partial n_a} \Big|_{n_a=0} = \frac{1}{\tau_{eh}} \frac{M}{n^2 e^2}. \quad (3.47)$$

3.4 Infrarotspektren von Eisenoxiden

Bei Infrarotfrequenzen $> 200 \text{ cm}^{-1}$ verhalten sich die Eisenoxide FeO, Fe₃O₄ (bei tiefen Temperaturen) und Fe₂O₃ wie Isolatoren. Die Lichtabsorption in den Eisenoxiden kommt durch Anregung optischer Phononen zustande. Um die dielektrische Funktion klassisch herzuleiten, nimmt man, an, dass ein Ion eines Ionenkristalls durch elektromagnetische Strahlung zu harmonischen Schwingungen angeregt wird. Es lässt sich für die positiven und die negativen Ladungen je eine Bewegungsgleichung aufstellen, die zu lösen ist. Auf die Ionen wirkt ein lokales elektrisches Feld, das sich aus zwei Beiträgen zusammensetzt: dem äußeren elektrischen Feld und einem durch induzierte Dipole hervorgerufenen Feld:

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (3.48)$$

Der Faktor $\frac{1}{3\epsilon_0}$ gilt für isotrope Verhältnisse. Die gesamte Polarisation ist gegeben durch das lokale elektrische Feld und die Polarisation aufgrund der Ladungsverschiebungen:

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} (e^* \mathbf{s} + \alpha \mathbf{E}_{\text{lok}}). \quad (3.49)$$

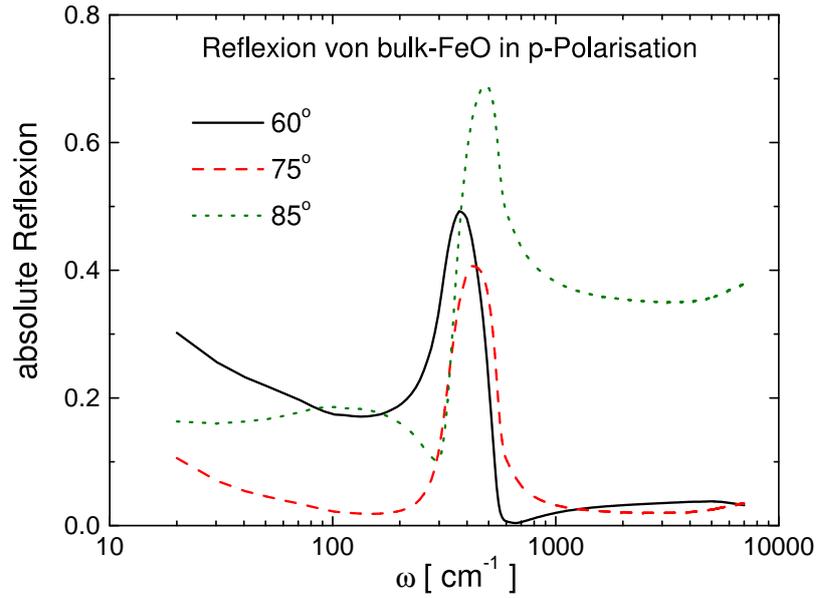


Abb. 3.9: Absolutes Reflexionsvermögen eines FeO-Halbraums bei verschiedenen Winkeln bei p-Polarisation im Bereich der Reststrahlenbande.

$\frac{N}{V}$ ist die Zahl der Ionen pro Wigner-Seitz-Zelle, s die Strecke, um die die effektive elektrische Ladung e^* verschoben wird und α die Polarisierbarkeit. Für die dielektrische Funktion ergibt sich im Falle eines Oszillators [Mad72]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.50)$$

Th. Mutschke et al. berechneten aus Reflexionsspektren von Eisenoxiden die dielektrischen Funktionen [HMu97]. In Abb. 3.10 ist für FeO, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion gegenüber der Frequenz dargestellt [Mut]. Mit den Daten der dielektrischen Funktion wurde für die Winkel 60° , 75° und 85° mit Scout die Reflexion für einen Halbraum aus FeO berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 3.9 zu sehen.

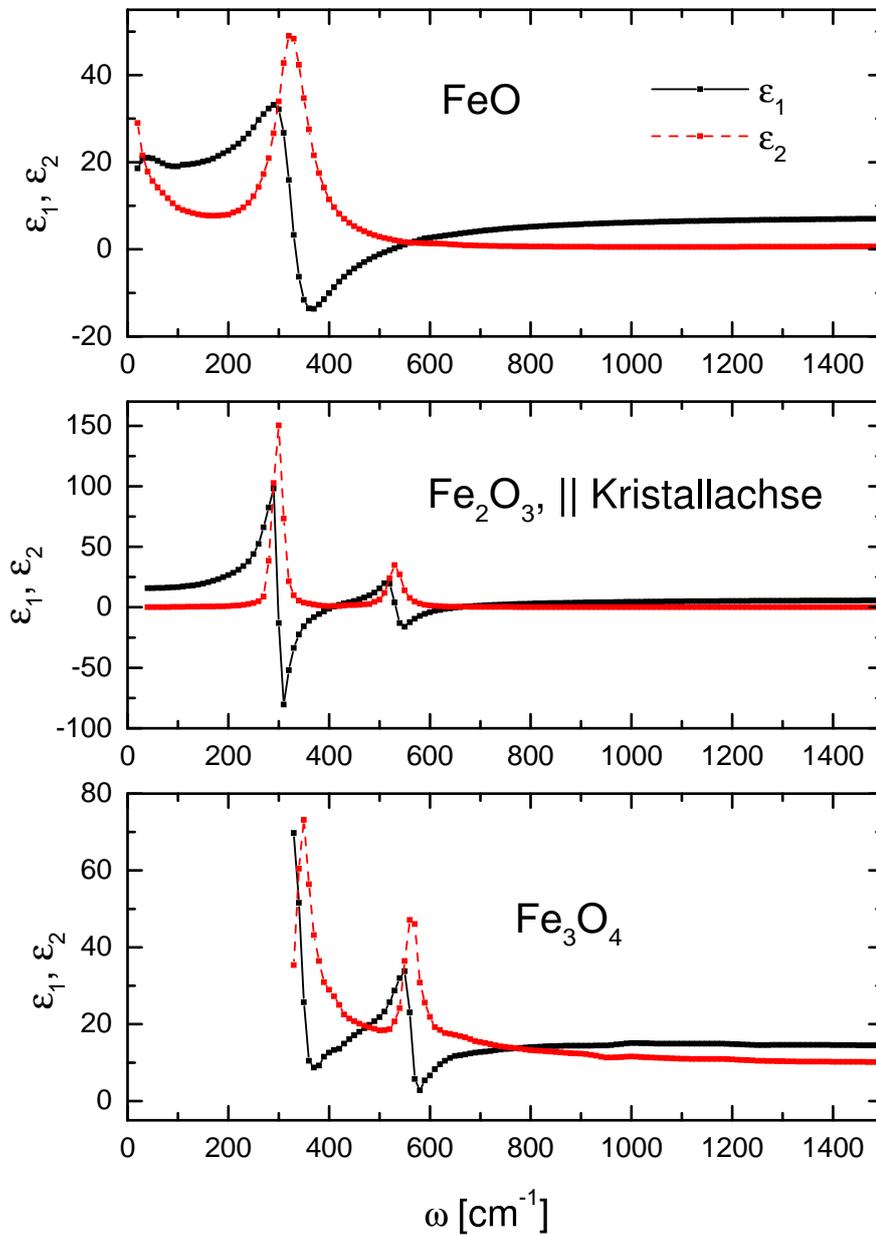


Abb. 3.10: Realteil ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion der Eisenoxide FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ nach den Daten von Th. Mutschke [Mut]. Der Anstieg von $\epsilon_2(\text{FeO})$ bei Frequenzen kleiner 250 cm^{-1} wird durch freie Ladungsträger verursacht.

4 Die experimentelle Messanordnung

In diesem Kapitel wird der Versuchsaufbau vorgestellt. In Abschnitt 4.1 gebe ich zunächst einen Überblick über die Anlage und in Abschnitt 4.2 gehe ich auf die Theorie der Fourier-Transform-Spektroskopie ein. Im nächsten Abschnitt (4.3) stelle ich die optischen Komponenten und anschließend weitere, nicht-optische Komponenten vor. Im letzten Abschnitt (4.5) bespreche ich die Verfahren, die zur Probenpräparation notwendig sind.

4.1 Der Gesamtaufbau der Anlage

In Abb. 4.1 ist die benutzte Versuchsanordnung dargestellt. Die beiden wichtigsten Bestandteile der Messanordnung sind das FTIR-Spektrometer (Bruker, IFS 66v/s,

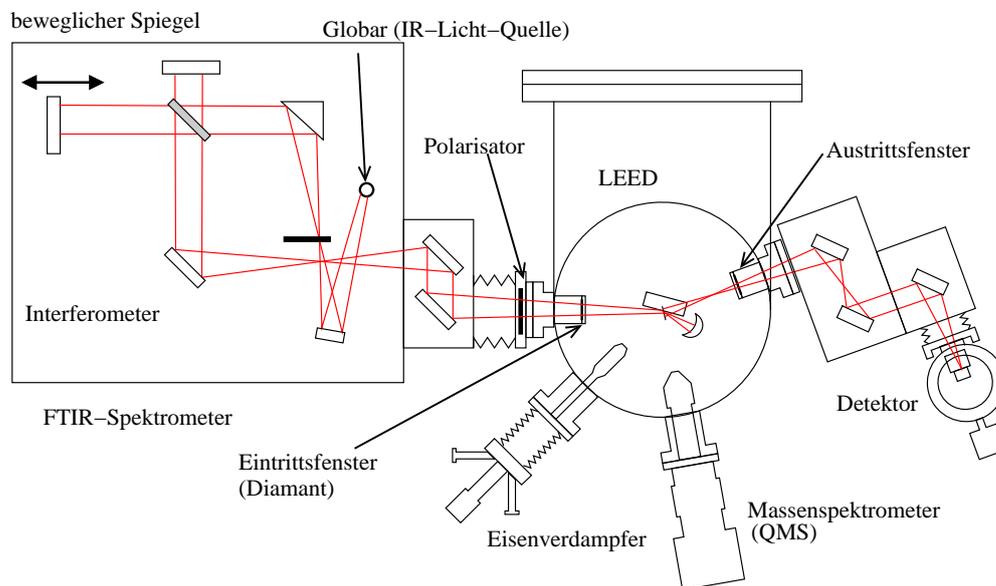


Abb. 4.1: Schematische Ansicht der Messapparatur: FTIR-Spektrometer, UHV-Kammer mit Komponenten und Detektor.

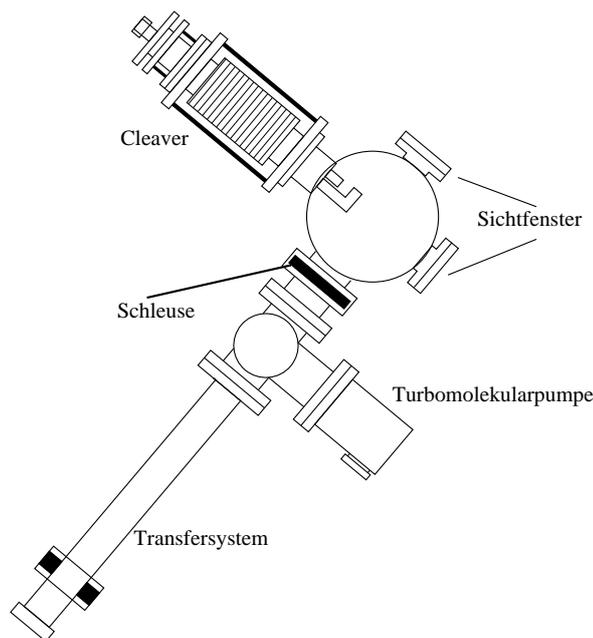


Abb. 4.2: Transferkammer und Cleaver (Kristallsplittzange).

Fourier-Transform Infrarot Spektrometer) und die UHV-Kammer, in der sich die zu untersuchende Probe befindet. Eingezeichnet ist zudem der Verlauf des Infrarotstrahls von der Quelle, einem Globar, bis zum Detektor. An die UHV-Kammer sind ein Eisenverdampfer und ein Massenspektrometer angeflanscht. Des weiteren befindet sich noch ein LEED-System in der Kammer. O_2 kann über ein Dosierventil in die Kammer eingelassen werden. Zur Probenmanipulation stehen ein Manipulator mit Kryostat (Abb. 4.3) und ein Cleaver (Abb. 4.2) zur Verfügung.

Die Probe wird über ein Transfersystem, das mit einer Schleuse von der UHV-Kammer getrennt ist und unabhängig mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert wird, in die UHV-Kammer transferiert (Abb. 4.2). Dort kann die Probe mit einem Manipulator in allen drei Raumrichtungen bewegt und um 360° gedreht werden. Abb. 4.3 zeigt einen vertikalen Schnitt durch die UHV-Kammer. Zu sehen sind der Verlauf des Infrarotstrahls durch ein drehbares Spiegelsystem und ein Manipulator, an dem eine Probe befestigt ist.

Ein vom Globar emittierter Infrarotstrahl, trifft auf ein Blendenrad, mit dem die Blende von 0.25 mm bis 12 mm variiert werden kann und gelangt in ein Michelson-Interferometer. Mit zwei Spiegeln wird das Infrarotlicht durch ein optionales Polarisationsfilter und ein infrarotdurchlässiges Fenster auf eine sich in der UHV-Kammer befindliche Probe fokussiert. Von dort reflektiertes oder transmittiertes Licht wird über ein drehbares Spiegelsystem durch ein zweites infrarotdurchlässiges Fenster

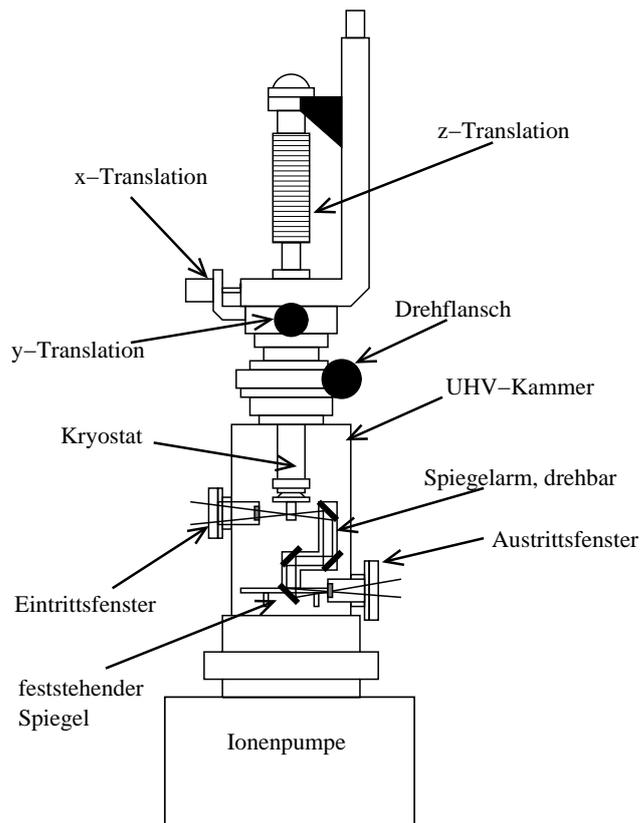


Abb. 4.3: Vertikaler Schnitt durch die UHV-Kammer.

und darauf folgende Spiegel auf den Detektor gelenkt. Das drehbare Spiegelsystem reflektiert das Infrarotlicht, nachdem es von der Probe reflektiert oder transmittiert wurde, zurück in die Drehachse (Abb. 4.3) der Probe auf einen feststehenden Spiegel. Da der Winkel IR-Strahl – feststehender Spiegel – Austrittsfenster nicht von der Stellung des Spiegelsystems abhängt, können verschiedene Reflexionswinkel eingestellt werden, ohne dass der Detektor bewegt werden muss.

Das Detektorsignal wird elektronisch vorverstärkt und von der Elektronik des Spektrometers verarbeitet. Mit einer Software „OPUS“ und einem PC wird das Spektrometer und die Messwertaufnahme der Spektren gesteuert. Software zur Steuerung des Massenspektrometers und Aufnahme von LEED-Bildern ist auf einem zweiten PC installiert.

4.2 Fourier-Transform-Spektroskopie

Die Messwertaufnahme geschieht mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker, IFS 66v/s) dessen prinzipielle Funktionsweise in diesem Kapitel beschrieben wird.

4 Die experimentelle Messanordnung

Vor ca. 1980 befanden sich vorwiegend Gitterspektrometer im Einsatz. Bei diesen Geräten wird z.B. mit einem Reflexionsgitter Licht einer bestimmte Wellenlänge selektiert und auf die Probe fokussiert bevor es detektiert wird. Dies bedeutet, dass jeweils nur ein kleiner Teil der Intensität der Quelle genutzt werden kann. Bei FT-Spektrometern hingegen fourier-transformiert ein Interferometer (Michelsoninterferometer) mit Hilfe eines beweglichen Spiegels (siehe Abb. 4.1) das Frequenzspektrum $I(\omega)$ (ω =Frequenz in cm^{-1}) der Lichtquelle in ein sog. Interferogramm $I(x)$ (x =Ort des beweglichen Spiegels) bevor es auf die Probe trifft. Auf diese Weise wird die Hälfte der Intensität der Quelle ausgenutzt. Aus dem Detektorsignal $S(x)$, das ebenfalls vom Ort des beweglichen Spiegels abhängt, muss das Signal $I(\omega)$ berechnet werden. Das ist bei einer sinnvollen Messdauer nur mit Computern realisierbar.

In Abb. 4.1 ist das Prinzip der FT-Spektroskopie zu sehen: der in das Michelson-Interferometer eintretende Infrarotstrahl wird von einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen gespalten. Ein Teilstrahl wird an einem feststehenden Spiegel reflektiert, der Andere an einem sich mit einer Frequenz von ca. 10 Hz bewegenden Spiegel. Die beiden Teilstrahlen werden auf den Strahlteiler zurückreflektiert und interferieren dort. Durch den beweglichen Spiegel ergibt sich eine Modulation der Phasendifferenz der beiden Teilstrahlen. Aus der Intensität, die vom Detektor gemessen wird, kann per Fouriertransformation das Spektrum berechnet werden:

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\omega x) dx. \quad (4.1)$$

beschrieben werden. Das ortsabhängige Interferenzsignal $I(x)$ ist gegeben durch

$$I(x) = S(x) - \frac{1}{2}S(0) \quad (4.2)$$

und wird als *Interferogramm* bezeichnet. berechnet werden. Die Rücktransformation geschieht mit

$$I(x) = \int_0^{\infty} I(\omega) \cos(2\pi\omega x) d\omega. \quad (4.3)$$

In Abb. 4.4 sind Beispiele für verschiedene Spektren und den ihnen entsprechenden Interferogrammen zu sehen.

Gleichung 4.1 beschreibt eine Integration von 0 bis $+\infty$, der Spiegelweg und damit auch das Interferogramm $I(x)$ sind jedoch begrenzt. Im Allgemeinen sind statt der reellen Integrale (4.1) und (4.3) komplexe Integrale auszurechnen; reelle Integrale können nur für den Fall symmetrischer Interferogramme verwendet werden. Mit dem Verfahren der *Apodisation* wird der Fehler durch den begrenzten Spiegelweg

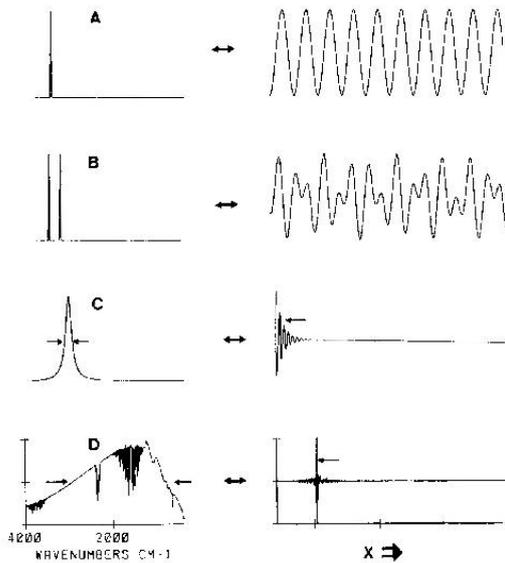


Abb. 4.4: Beispiele für Spektren und den ihnen entsprechenden Interferogrammen.

A eine monochromatische Linie,
 B zwei monochromatische Linien,
 C Lorentz-Linie,
 D breitbandiges Spektrum einer polychromatischen Quelle. Entnommen aus [Gro]

ausgeglichen. Das örtlich begrenzte Interferogramm $I(x)$ kann durch das Produkt

$$I(x) = I(x_\infty)A(x) \quad (4.4)$$

beschrieben werden, wobei $I(x_\infty)$ ein von $-\infty$ bis $+\infty$ reichendes Interferogramm und $A(x)$ eine sog. Apodisationsfunktion ist. Ohne Apodisation zeigen sich „Füße“ (engl. sidelobes) im Spektrum. $A(x)$ wird vor einer Spektrenaufnahme je nach gewünschtem Ergebnis gewählt: gewichtet $A(x)$ kleine Wegdifferenzen stärker, so werden zwar die „Füße“ reduziert und das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sich, gleichzeitig verbreitern sich hingegen Strukturen in Spektren und die Auflösung wird schlechter. Bei einem großen Spiegelweg sind Strukturen schärfer und die Auflösung besser als bei kleinem Spiegelweg. Dies soll Abb. 4.5 verdeutlichen. Die 3 Bilder auf der linken Seite zeigen Interferogramme von Diamantfenstern in der UHV-Kammer und die 3 Bilder auf der rechten Seite der Abbildung einen Ausschnitt der ihnen entsprechenden Spektren. Durch die Parallelität der Oberflächen ergeben sich Interferenzen mit einer Periode von ca. 4 cm^{-1} . Sie sind am deutlichsten zu erkennen, wenn der Spiegelweg, gegeben durch die gesamte Breite der Interferogramme, am größten ist. Wird der Spiegelweg verkürzt, so wird die Amplitude der Interferenzen kleiner und die Strukturen verschwimmen. Eine Verkürzung des Spiegelwegs bedeutet also auch eine Verringerung der Auflösung.

$I(\omega)$ wird allgemein als *Einkanalspektrum* bezeichnet. Wenn die *relative* Transmission einer Probe experimentell bestimmt wird, wird zunächst $I(\omega)$ gemessen,

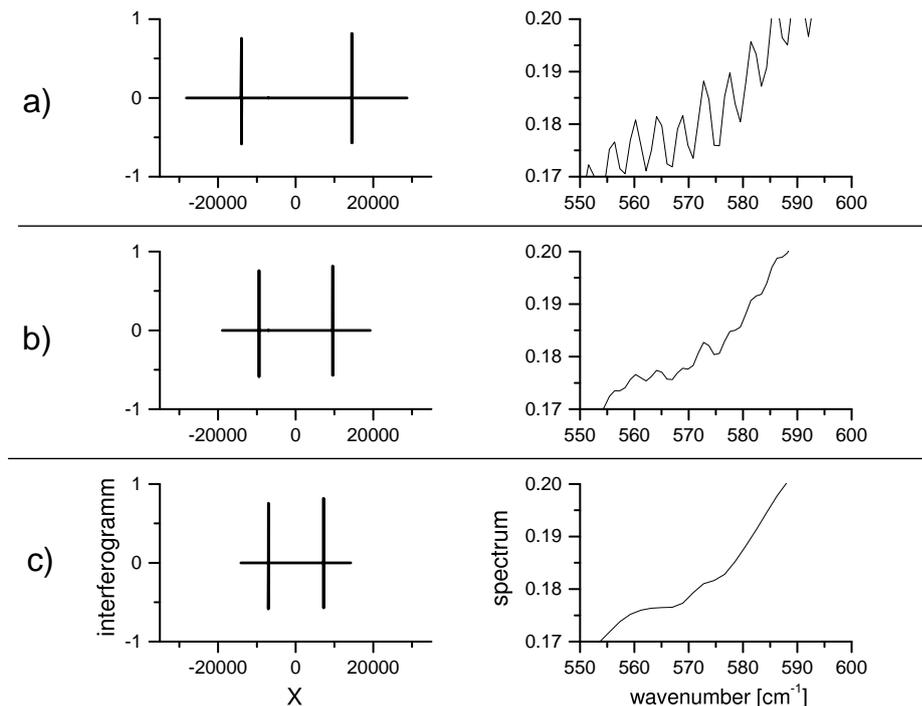


Abb. 4.5: Der Zusammenhang zwischen Auflösung und Spiegelwegsbegrenzung/Apodisation. Die Verkürzung des Spiegelwegs äußert sich in einem von a) bis c) kürzer werdenden Abstand der Interferogrammaxima.

ohne dass sich die Probe im Strahlengang befindet. Durch dieses so genannte *Leerkannelspektrum* wird das *Probenspektrum* geteilt, das man bei einer Messung mit der sich im Strahlengang befindlichen Probe erhält. Die relative Transmission gibt also die Änderungen der Intensität wieder.

4.3 Komponenten für Messungen im Infraroten

Um FTIR-Messungen im Infraroten Spektralbereich durchführen zu können, habe ich folgende Komponenten verwendet: Strahlteiler aus CsI oder KBr, Silizium bzw. Diamantfenster, einen MCT-Detektor für Messungen oberhalb von 1000 cm⁻¹ oder einen heliumgekühlten Detektor, der auch für Messungen unter 1000 cm⁻¹ geeignet ist. Für Reflexionsmessungen standen ein KRS5-Polarisator (KRS5 = Thallium-Bromiodid) und ein Metallgitterpolarisator (im FIR) zur Verfügung.

4.3.1 IR-Fenster und Strahlteiler

Die am besten geeigneten Fenster sind Diamantfenster, siehe Abb. 4.6. Bis auf die Phononenresonanz zwischen 1800 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} liegt die Transmission bei 70 %. Für zwei Fenster, dem Einkoppel- und dem Auskoppelfenster ergibt sich ein Intensitätsverlust von 51 %. Der Nachteil der Diamantfenster ist die verringerte maximale Auflösung durch Interferenzen an den parallelen Oberflächen. Bevor die Diamantfenster (Drukker International) zum Einsatz kamen, waren Fenster aus Silizium (Wacker Chemie) im Einsatz. Die Brechzahl von Si ist im IR-Bereich bis zur Absorptionskante bei 1.1 eV (8867 cm^{-1}) konstant und liegt bei 3.4. Bei 648 cm^{-1} befindet sich die Zweiphononenresonanz von Si. In Abb. 4.6 sind weitere Resonanzen erkennbar, die von Verunreinigungen wie Sauerstoff im Fenstermaterial (1199 cm^{-1}) und anderen Mehrphononenresonanzen herrühren. Die Transmission von ca. 0.5 wird durch Reflexionen vom IR-Licht an den Oberflächen verursacht. Die Oberfläche der Fenster besitzt eine kleine Rauigkeit im μm -Bereich. Dadurch werden Interferenzen wie im Fall der Diamantfenster vermieden (4.5). Der Abfall der Transmission durch Rayleigh-Streuung an der Oberflächenrauigkeit im MIR-Bereich ist nur gering. Da zwei Fenster verwendet werden, ergibt sich ein Intensitätsverlust gegenüber den Diamantfenstern von 50 %.

Der CsI-Strahlteiler (Bruker) ist für einen Wellenzahlbereich von 200 cm^{-1} bis 4800 cm^{-1} spezifiziert, während der ebenfalls vorhandene KBr-Strahlteiler bereits bei Frequenzen kleiner als 400 cm^{-1} IR-undurchlässig ist.

4.3.2 Die Detektoren

Für die Messungen im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} bis 7000 cm^{-1} habe ich einen MCT-Detektor (MCT=mercury cadmium telluride) verwendet. Da er erst ab 600 cm^{-1} IR-durchlässig ist er für Messungen im FIR jedoch nicht geeignet.

Im FIR wurde ein heliumgekühlter Detektor (EG&G, Leihgabe der DFG) verwendet. Durch eine umfangreiche Testphase wurde das Detektorrauschen minimiert und in Zusammenarbeit mit den Elektronikern des Physikalischen Instituts eine optimierte Verstärkerelektronik konstruiert. Der Detektor besteht aus einem He-Dewar, der von einem Strahlungsschild umgeben und an dessen unterem Ende ein fotoleitender zinkdotierter Germaniumkristall befestigt ist (Abb. 4.7). Der Raum zwischen Dewar und Außengehäuse wird vor Messungen mit einer Turbopumpe bis auf 10^{-6} mbar evakuiert. Eine N_2 -Dewar zur Kühlung des Strahlungsschildes ist nicht vorhanden, wodurch die Standzeit nur maximal 4 Stunden erreicht.

Mit einem Heber, der ein Nadelventil zur Steuerung des He-Flusses besitzt, wird He aus einer Kanne in den Detektor gefüllt. Der Detektor ist an eine Helium-

4 Die experimentelle Messanordnung

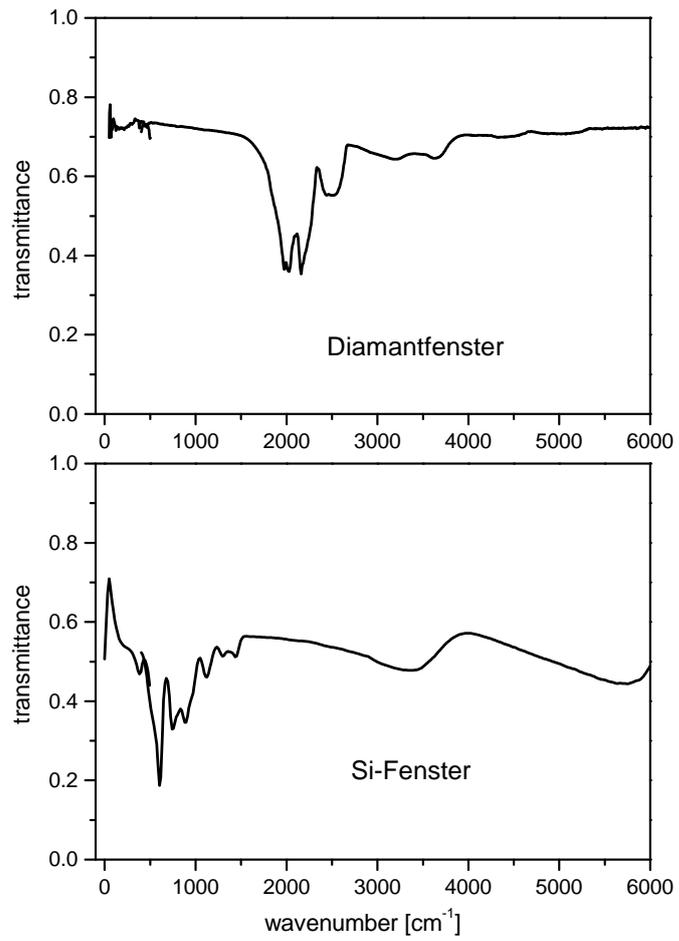


Abb. 4.6: Relative Transmission der verwendeten Si- und Diamantfenster.

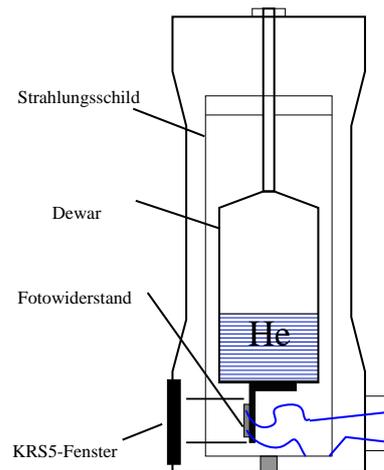


Abb. 4.7: Schnittbild des Zn-dotierten Germaniumdetektors.

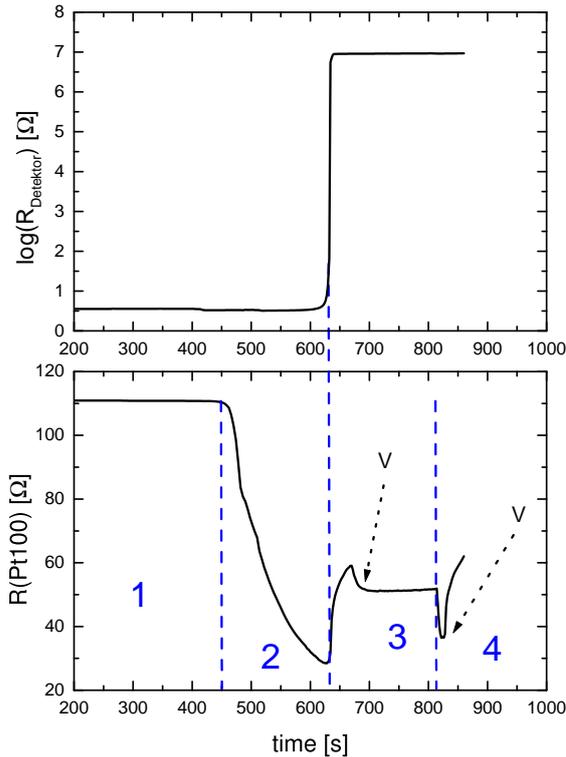


Abb. 4.8: Zeitlicher Verlauf des Detektorwiderstandes und des Widerstandes (entspricht der Temperatur) des Pt100-Elements. Abschnitt (4) zeigt die Werte bei vollständig eingekühltem Detektor. An den mit Pfeilen bezeichneten Stellen wurde leicht am Heberventil gedreht. Genauere Beschreibung: siehe Text.

Rückführleitung angeschlossen, in der sich ca. 10 cm nach dem Detektor ein Pt100-Widerstand zur Messung der Temperatur des strömenden Heliumgases befindet. Gleichzeitig kann auch der Widerstand des Detektors mit einem Multimeter kontrolliert werden. Abb. 4.8 zeigt ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Detektorwiderstandes $R_{Detektor}$ und des Widerstandes R_{Pt100} des Pt100-Elements. Abschnitt (1): In der Anfangsphase des Einkühlens strömt warmes He-Gas durch den Detektor; $R_{Detektor}$ liegt bei $3\ \Omega$ und R_{Pt100} bei $110\ \Omega$. Das He-Gas kühlt ab und R_{Pt100} sinkt auf $30\ \Omega$, Abschnitt (2). Nun befindet sich flüssiges He im Dewar, dessen Temperatur soweit abgesunken ist, dass die auch Abdampftrate rasch absinkt, Abschnitt (3). $R_{Detektor}$ steigt innerhalb weniger Sekunden auf $10^7\ \Omega$. Gleichzeitig steigt auch R_{Pt100} um $30\ \Omega$. Nach 150 Sekunden fällt R_{Pt100} erneut (Abschnitt (4)). Das flüssige Helium hat die Oberkante des Detektors erreicht, die nicht gekühlt ist. Das bedeutet, dass die Abdampftrate wieder ansteigt. Der Detektor ist voll, so dass das Nadelventil geschlossen und der Heber aus dem Dewar herausgezogen wird.

Ein Prinzipschaltbild der Elektronik des Vorverstärkers ist in Abb. 4.9 zu sehen. Der Detektorwiderstand $R_{Detektor}$ liegt über einen Vorwiderstand R_4 an einer Biasspannung von $45\ V$, die von fünf $9V$ -Akkus aufgebracht wird. Spannungsänderungen, die durch Änderungen des Detektorwiderstandes entstehen, werden durch einen spe-

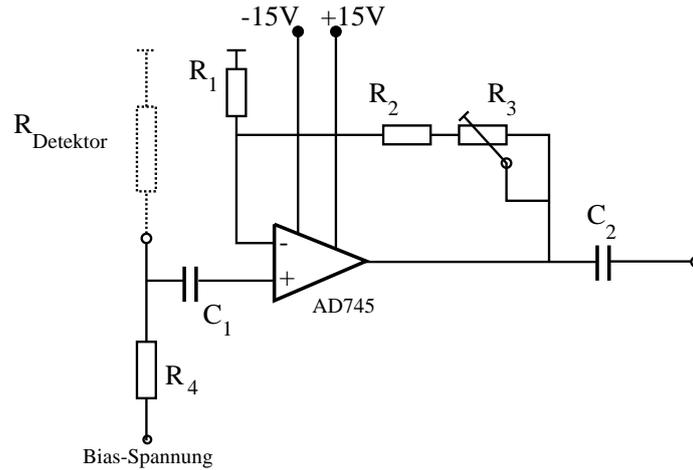


Abb. 4.9: Prinzipschaltbild der Elektronik des Vorverstärkers.

ziell rauscharmen Operationsverstärker AD745 verstärkt. Die Verstärkung ist durch das Verhältnis der Widerstände $\frac{R_1}{R_2+R_3}$ gegeben. R_3 ist ein Potentiometer, so dass der Verstärkungsfaktor angepasst werden kann. Die Bandbreite des Vorverstärkers, die ebenfalls durch R_3 eingestellt wird, liegt im Bereich 20 kHz – 1 MHz. Die Versorgungsspannung von ± 15 V liefert ein Netzgerät.

Die spezifische Detektivität D^* gibt die Empfindlichkeit eines Detektors an. Abb. 4.10A zeigt D^* des Ge:Zn-Detektors in Abhängigkeit der Temperatur. Zwischen 4 K und 10 K ist D^* praktisch konstant und sinkt ab 10 K rasch auf fast 0. Im zweiten Bild der Abb. 4.10 ist die spezifische Detektivität D^* des Ge:Zn-Detektors und des MCT-Detektors gegenüber der Wellenzahl aufgetragen. Die Werte für den Ge:Zn-Detektor stammen aus der Spezifikation des Herstellers EG&G und geben D^* unter Bedingungen an, die nicht den tatsächlichen Messbedingungen entsprechen. D^* ist als maximal mögliche Empfindlichkeit anzusehen. Über den gesamten dargestellten Frequenzbereich von 250 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} ist die Empfindlichkeit des Ge:Zn-Detektors um eine Größenordnung kleiner als die des MCT-Detektors. Der Ge:Zn-Detektor ist jedoch bis zu einer Frequenz von 250 cm^{-1} auf IR-Licht empfindlich während der Messbereich des MCT-Detektors nur bis etwa 600 cm^{-1} reicht.

Der Ge:Zn-Detektor zeigt praktisch keine Detektordrift, d.h. eine zeitliche Änderung der Empfindlichkeit, wohl aber der MCT. Die Ursache hierfür ist das Verdampfen des Kühlmittels und die damit verbundene Erwärmung. Dies bedeutet, dass bei einer länger dauernden Messung eine Änderung der Spektren zu sehen ist, die nicht von Veränderungen der Probe kommt. Dieser Detektordrift kann sich eine durch Temperaturänderungen von Probe oder optischen Bestandteilen des Spektrometers

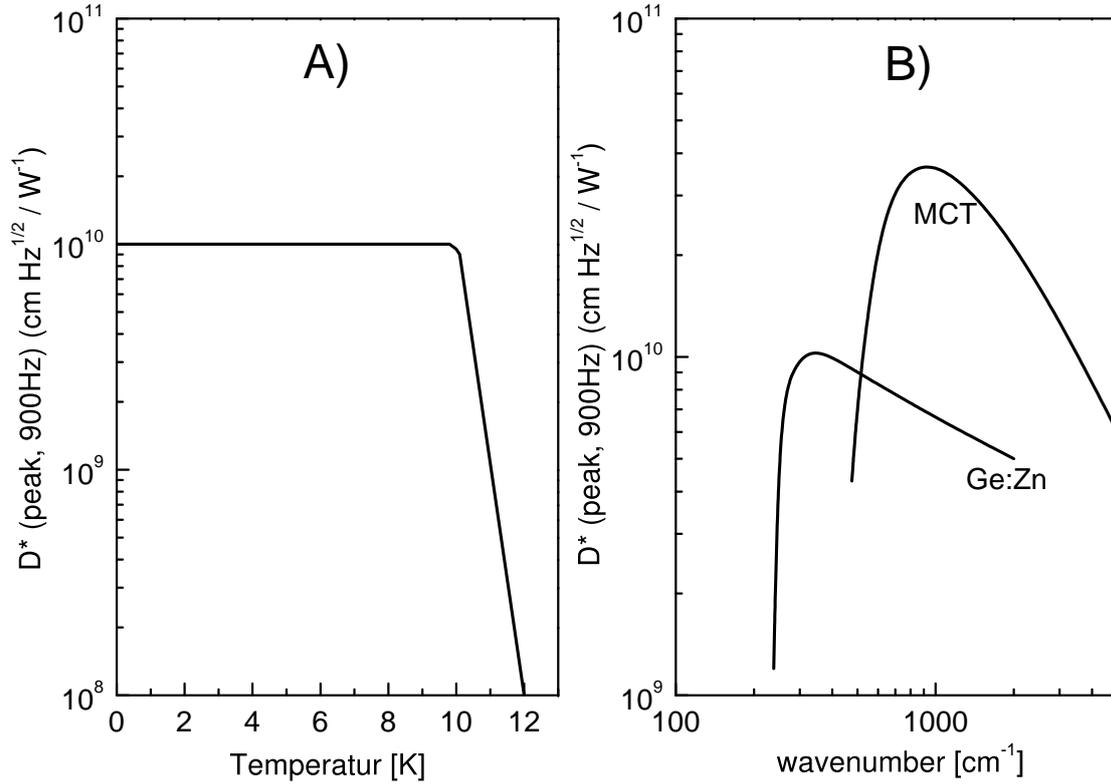


Abb. 4.10: A) Temperaturabhängigkeit der spezifischen Detektivität D^*
 B) D^* des MCT- und des Ge:Zn-Detektors in Abhängigkeit von der Wellenzahl in cm^{-1} .

verursachte Drift der Intensität des IR-Strahls überlagern. Beide Einflüsse führen zu driftverfälschten Spektren. Sie können korrigiert werden, wenn vor Beginn einer Messung eine bestimmte Zeit die Drift gemessen und quantitativ ausgewertet wird.

Um beurteilen zu können, welche Kombination aus Strahlteiler und Detektor für Infrarotmessungen geeignet sind, sind in Abb. 4.11 Einkanalspektren der Kombinationen (MCT + KBr-Strahlteiler), (MCT + CsI-Strahlteiler) und (Ge:Zn + CsI-Strahlteiler) zu sehen. Die erste Kombination wurde für einen Teil der Transmissionsmessungen verwendet. Sie ist etwa im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 7000 cm^{-1} einsetzbar. Die zweite Kombination ist zwar für Frequenzen von 600 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} günstiger, der Wellenzahlbereich reicht jedoch nur bis ca. 4500 cm^{-1} . Die dritte Kombination ermöglicht Messungen unter 600 cm^{-1} .

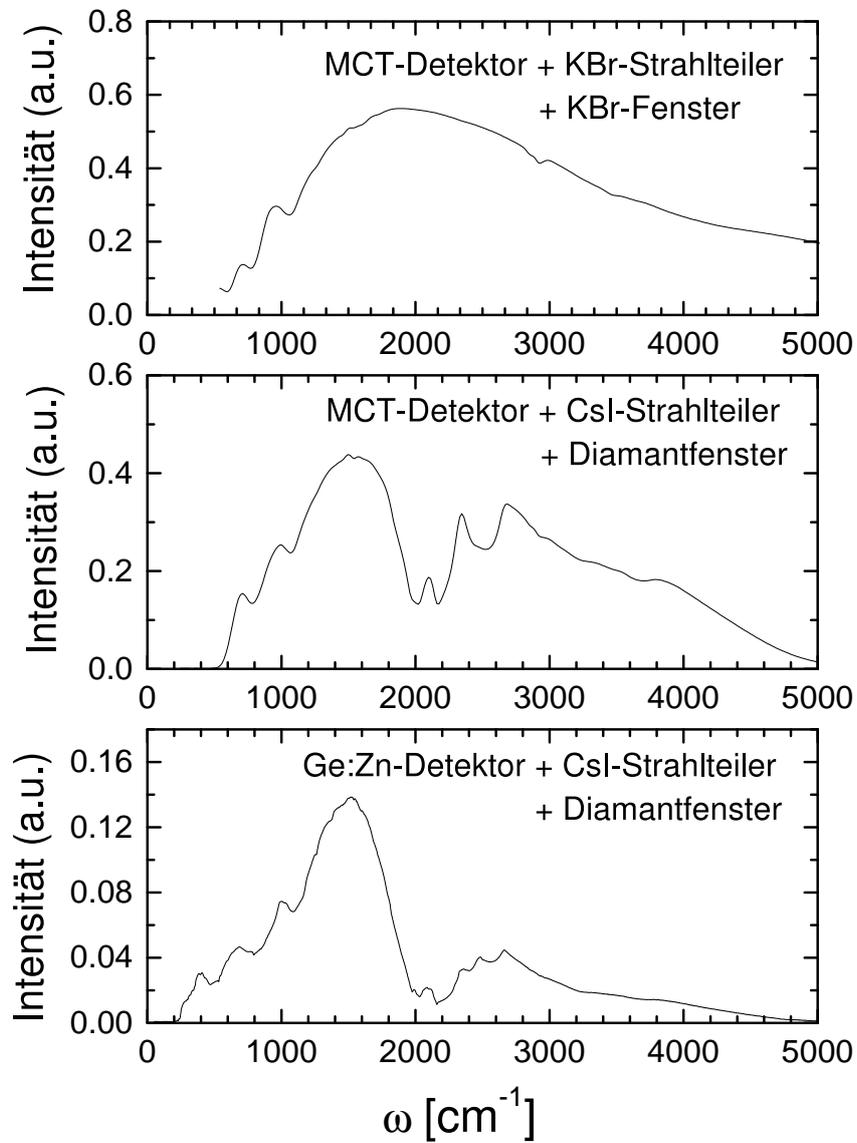


Abb. 4.11: Einkanalspektren für drei mögliche Kombinationen aus Detektor und Strahlteiler. Zwischen 2000 cm⁻¹ und 3000 cm⁻¹ sind durch die Diamantfenster hervorgerufene Strukturen zu erkennen.

4.4 Die UHV-Kammer

4.4.1 Das Vakuumsystem

Die UHV-Kammer (VAb) wird von einer Ionengetterpumpe (Varian) und einer Titan-Sublimationspumpe (TSP) gepumpt. Der Druck in der Kammer wird mit einer Ionisationsmessröhre gemessen und liegt normalerweise bei 10^{-10} mbar. Um einen besseren Druck vor Messungen zu erreichen schaltet man die TSP ein und erreicht Drücke im Bereich von 10^{-11} mbar.

Nur für Wartungsarbeiten und Umbauten muss die UHV-Kammer geöffnet werden. Die Kammer wird anschließend wieder geschlossen und muss *ausgeheizt* werden um Verunreinigungen aus der Kammer zu desorbieren und abzupumpen. Mit Hilfe von Heizbändern und einem Heissluftgebläse wird eine Temperatur von ca. 200 °C über mehrere Tage eingestellt

4.4.2 Messgeräte im UHV

Für Untersuchungen mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) wird die Probe in die entsprechende Richtung gedreht und geredet. Die LEED-Bilder, die sich auf dem Fluoreszenzschirm abzeichnen werden mit einer Videokamera aufgenommen und über eine TV-Karte und eine Software auf einem PC gespeichert. Das QMS (Quadrupol-Massenspektrometer, VG) ist an eine Elektronik angeschlossen, die über ein Kabel mit der COM1-Schnittstelle eines PCs verbunden ist. Eine Software ermöglicht das Steuern des Massenspektrometers. Das Spektrometer kann in verschiedenen Modi gefahren werden. Es kann der Ionenstrom verschiedener Massen entweder in Abhängigkeit der Zeit oder in Abhängigkeit der Masse aufgezeichnet werden. Das Massenspektrometer kann zusätzlich zur Kontrolle des Drucks und zur Kontrolle der Zusammensetzung des Restgases in der UHV-Kammer verwendet werden, um mögliche Verunreinigungen des angebotenen O₂ festzustellen. Ein typisches Restgasspektrum bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar ist in Abb. 4.12 zu sehen. Die am häufigsten vorkommenden Massen sind 2 (H₂), 18 (H₂O) und 28 (CO, nicht N₂!).

4.5 Probenpräparation und Messvorbereitungen

4.5.1 Präparation des Substrats

Als Substrat finden MgO und Si Verwendung. MgO steht als MgO(100) (TBL Kelpin) zur Verfügung und wird auf zwei verschiedene Arten präpariert:

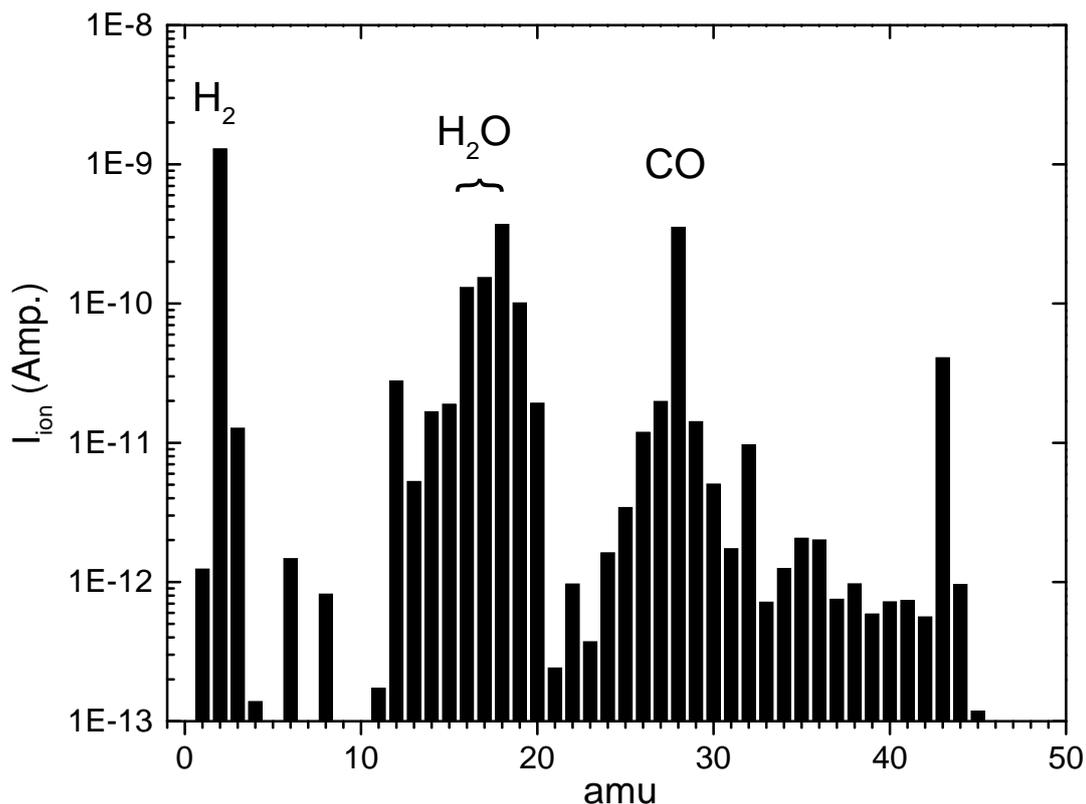


Abb. 4.12: Beispiel eines Spektrum des Restgases bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Spektrum wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen.

1. luftgespaltenes MgO: Die Fläche, auf der das Eisen aufwachsen soll wird mit einer speziellen Spaltvorrichtung an Luft präpariert.
2. UHV-gespaltenes MgO: Der Kristall, der in den Probenhalter eingebaut wird, wird an Luft präpariert, die Substratfläche hingegen mit einem Cleaver im UHV (siehe Abb. 4.2)

Das verwendete Si-Substrat ist Si(100). Es wurde ein Wafer (Wacker Chemie) mit einer Diamantspitze angeritzt und ein 1 cm x 1.5 cm großes Stück herausgebrochen. Die genaue Beschreibung der Präparation der Probe folgt in Kap 5.1.1

4.5.2 Die Probenhalter

Zuerst wird der Probenhalter in Aceton und Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt und das Substrat (MgO, Si) befestigt. Falls ein neuer, unbenutzter Probenhalter verwendet werden soll, wird er zusätzlich in einem mit einer Turbopumpe evakuier-

4.5 Probenpräparation und Messvorbereitungen

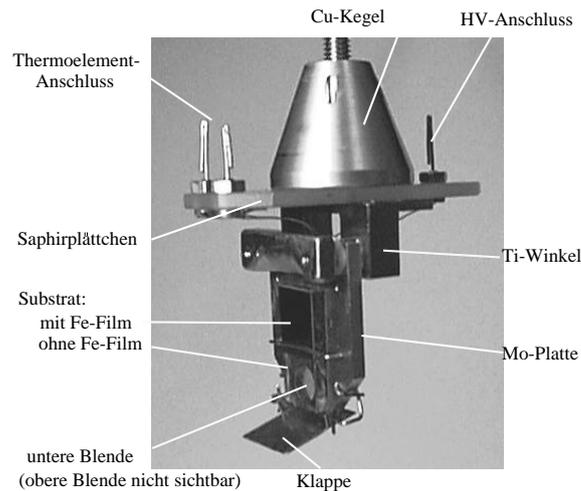


Abb. 4.13: Probenhalter für Reflexionsmessungen. Die Probe, MgO, ist mit einem Tantaldraht auf der Mo-Platte befestigt, die mit Hilfe von Keramikröhrchen gegenüber dem Ti-Winkel elektrisch, aber nicht thermisch isoliert ist. Die Klappe kann vor den unteren Teil der Probe geklappt werden, so dass nur der obere Teil mit Eisen bedampft wird.

ten Kammer per Elektronenstoßheizung geheizt, um Verunreinigungen möglichst gründlich zu entfernen, bevor er ins UHV eingeschleust wird.

Abb. 4.13 zeigt den Probenhalter, der für die Reflexionsmessungen an Fe/MgO verwendet wurde. An einem Cu-Kegel, der in den Manipulator geschraubt wird, befindet sich ein Saphirplättchen und ein Befestigungswinkel aus Titan. Daran ist eine Mo-Platte festgeschraubt, in der sich zwei Blenden befinden und worauf mit einem Draht die Probe festgeklemmt wird. Der untere Teil der Probe kann mit einer Klappe aus Mo abgedeckt werden, so daß nur der obere Teil mit Eisen bedampft wird. Auf diese Weise ist es möglich, zu jeder Zeit eine Referenzmessung in Reflexion vorzunehmen und es stehen zwei Substrate zur Verfügung. Durch keramische Isolatoren zwischen Mo-Platte und Ti-Winkel ist die Probe gegenüber dem Cu-Kegel elektrisch, aber nicht thermisch isoliert, so dass die Probe auf positive Hochspannung gelegt und per Elektronenstoß geheizt werden kann. Mit flüssigem N₂ erreicht man mit diesem Probenhalter eine Temperatur von 102 K. Die Temperatur wird mit einem Typ-K Thermoelement gemessen.

Neben dem in Abb. 4.13 Gezeigten standen für meine Messungen noch weitere Probenhalter zur Verfügung, die ebenfalls per Elektronenstoß geheizt werden können. Für die Messungen auf Si-Substrat konnte mit Hilfe zweier Hochspannungsquellen eine Temperatur von 1200 K erreicht werden.

4.5.3 Bestimmung von Schichtdicke und Gasangebot

Wichtige Probenparameter sind die Dicke des Eisenfilms und die Menge des angebotenen Sauerstoffs. Hierfür stehen eine Quarzwaage und eine Ionisationsmessröhre zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wird vor einer Messung der Messkopf einer Quarzwaage an die Probenposition gefahren, mit dem Verdampfer Eisen aufgedampft und bei vorgegebenen Parametern die Aufdampfrate bestimmt. Die tatsächliche Menge des aufgedampften Eisens ist vom Winkel der Probe zum Eisenverdampfer abhängig. Die Menge des aufgedampften Eisens wird in dieser Arbeit als „Filmdicke“ angegeben. Sie entspricht nur dann der wahren Filmdicke, wenn der Film auf ideal glattem Substrat ohne Rauigkeit aufwächst.

Das Gasangebot ist definiert durch

$$A(t) = \int_0^t p(t') dt' \quad (4.5)$$

und wird üblicherweise in der Einheit Langmuir ($1L = 10^{-6}$ torr · sec) angegeben. Um bei einer Messung jedem Spektrum das entsprechende Angebot zuzuordnen zu können, wird der Druck in Abhängigkeit von der Zeit mit einer Druckmessröhre gemessen und aufgezeichnet. Da der Druck proportional zur Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffenden Gasmoleküle ist, ist $A(t)$ proportional zur Gesamtzahl der pro Flächeneinheit aufgetroffenen Gasmoleküle.

Die Druckmessröhre ist auf verschiedene Gase unterschiedlich empfindlich, so dass die Anzeige, die auf N_2 kalibriert ist, umgerechnet werden muss. Für O_2 ergibt sich ein Faktor von 0.9. Bei den Messungen mit O_2 im Bereich von 10^{-8} mbar wurde mit einem Emissionsstrom von 1 mA gearbeitet, bei den zwei Messungen im Bereich von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar mit 0.1 mA.

5 Untersuchungen oxidierender Eisenoberflächen mit IR-Spektroskopie und LEED

5.1 Charakterisierung der verwendeten Proben

5.1.1 Verwendete Substrate

Das Substrates beeinflusst sowohl das Wachstum der Metallfilme als auch die IR-Transmission und -Reflexion. Ich habe MgO(001) und Si(001) verwendet. In diesem Kapitel werde ich zunächst auf die optischen Eigenschaften und anschließend auf die Wachstumseigenschaften von Eisen auf diesen Substraten eingehen.

IR-Eigenschaften von MgO und Si

MgO

Um die dielektrische Funktion im IR-Bereich zu bestimmen wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Messungen durchgeführt, die meisten davon in Reflexion. In der Arbeit von Roessler und Huffman [RHu91] findet sich eine Zusammenstellung von vielen dieser Ergebnisse in Form einer Datentabelle. Aus diesen Werten habe ich mit dem Programm Scout [theiss] die Reflexion (p-Polarisation bei einem Winkel von 75°) und die senkrechte Transmission einer MgO-Probe berechnet (Abb. 5.1) Bis auf einen Bereich zwischen ca. 400 cm^{-1} und 800 cm^{-1} liegt das Reflexion unterhalb 0.2. Innerhalb dieses Bereiches zeigt sich eine Struktur, die bis zu einem Wert von 0.9 reicht. Sie wird als Reststrahlenbande bezeichnet. Das Transmissionsspektrum ist 0 unterhalb von 1000 cm^{-1} , steigt zwischen 1100 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} auf einen Wert von 0.9 an und bleibt bis zu den dargestellten 4000 cm^{-1} nahezu konstant.

Um mit dem Programm *Scout* die Transmission von Fe auf MgO berechnen

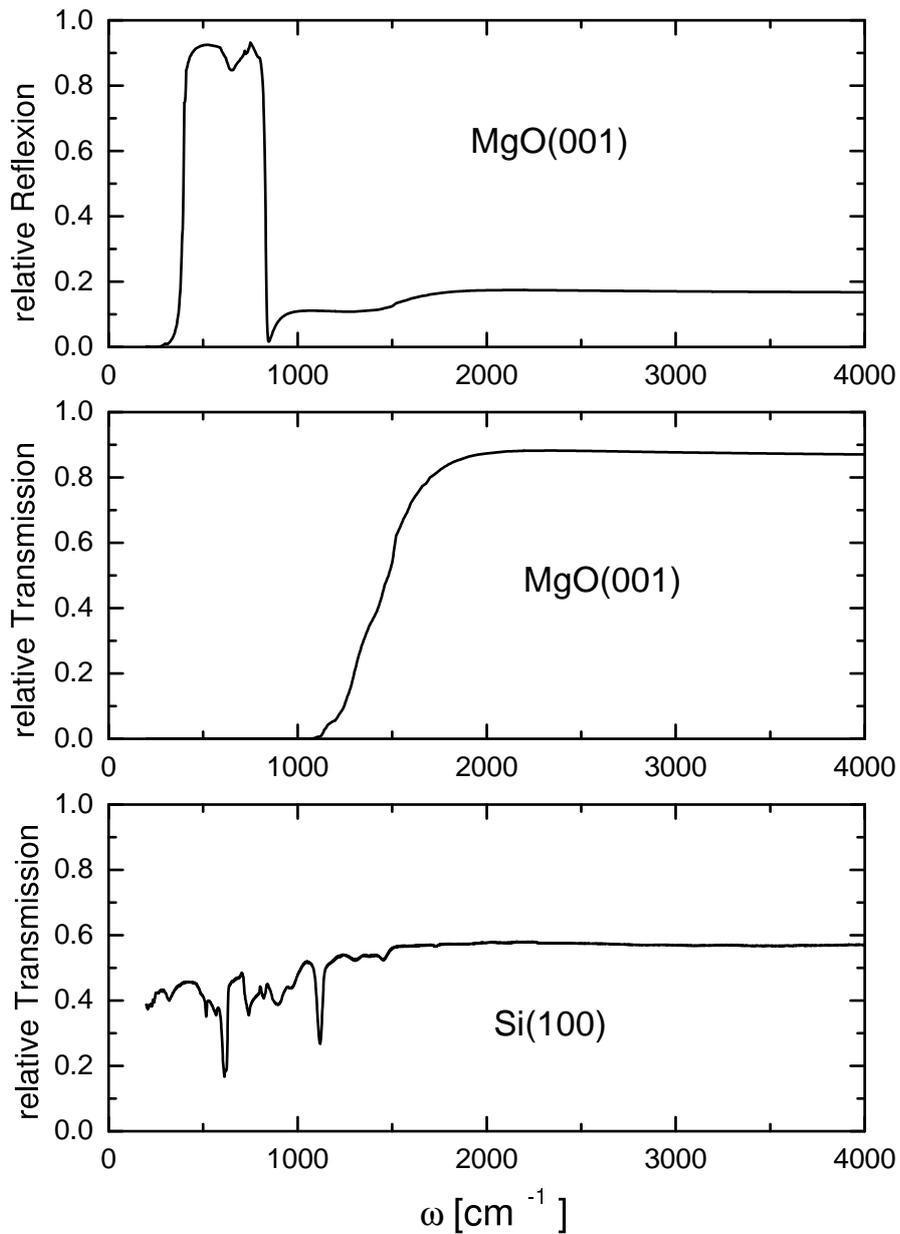


Abb. 5.1: IR-Spektren von MgO und Si. A) Reflexionsspektrum von MgO bei 75° p-Polarisation, berechnet mit dem Programm Scout nach den Daten von Roessler und Huffman [RHu91]. B) Nach den gleichen Daten berechnetes Spektrum für senkrechte Transmission. C) Gemessenes Transmissionsspektrum des Si-Substrates aus Messreihe feo8 (Kap. 5.2.1)

zu können, muss die dielektrische Funktion des verwendeten MgO-Substrates angegeben werden. Hierfür die Datensammlung von Roessler und Huffman [RHu91] zu verwenden ist aber nicht problemlos, da sie die Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt. Es ist auch möglich, das Transmissionsspektrum von MgO vor einem Experiment zu messen und die dielektrische Funktion, bestehend aus 3 Brendeloszillatoren und einem harmonischen Oszillator im Bereich für $\omega < 1000 \text{ cm}^{-1}$, anzufitten. Ein Brendeloszillator besteht aus einem Satz harmonischer Oszillatoren, die um die Resonanzfrequenz gauss-verteilt sind. Das Transmissionsspektrum wird bestimmt, indem man das Einkanalspektrum der mehrere Millimeter dicken MgO-Probe durch das Einkanalspektrum ohne Probe teilt. Die optischen Weglängen für die beiden Messungen sind unterschiedlich so dass sich der Fokus des IR-Strahls verschiebt und unterschiedliche Intensitäten für MgO-Probe und Referenz gemessen werden. Zudem ist eine durch Spalten hergestellte Oberfläche eines MgO-Kristalls nie ideal glatt, was Intensitätsverluste durch Streuung bedingt. Ich approximiere daher das MgO-Spektrum durch eine Modellfunktion und betrachte nur das relative Spektrum von Fe/MgO:

$$\frac{T_{fe/mgo}^{app}}{T_{mgo}^{app}} \sim \frac{T_{fe/mgo}^{real}}{T_{mgo}^{real}}, \quad (5.1)$$

„app“ bedeutet „approximiert“ und „real“ bezieht sich auf das gemessene Spektrum.

Silizium

In reinem Si ist eine Ein-Phonon-Absorption wie bei Ionenkristallen nicht möglich, es tritt jedoch eine Zwei-Phononen-Absorption auf [WCa87]. In Abb. 5.1 ist die Infrarottransmission der Si(100)-Probe gegenüber der Wellenzahl aufgetragen. Im Gegensatz zu MgO transmittiert Si auch unterhalb von 1000 cm^{-1} , das Niveau liegt jedoch bei ca. 0.5 und ist somit niedriger als das von MgO. Der Wert von 0.55 bei Frequenzen $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ wird nur durch Reflexionen an Vorder- und Rückseite verursacht; es existieren keine Absorptionspeaks in diesem Frequenzbereich. Im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} fallen zwei starke Peaks bei 648 cm^{-1} und bei 1108 cm^{-1} auf. Der Peak bei 648 cm^{-1} ist die bereits genannte Zwei-Phononen-Absorption, der Peak bei 1108 cm^{-1} wird von Sauerstoff im Si verursacht. Da an Luft gelagertes Si an der Oberfläche unter Bildung von SiO_2 oxidiert, ist bei den meisten Proben ein charakteristischer Peak bei 1080 cm^{-1} zu finden, der bei der in Abb. 5.1 dargestellten Probe jedoch durch den Peak bei 1108 cm^{-1} verdeckt wird.

Neben den beiden genannten Peaks findet sich noch eine Vielzahl, durch herstellungsbedingte Konzentration an Verunreinigungen (dotiertes Si) und Mehrphononenabsorption verursachte Peaks. In stark dotiertem Si befinden sich zudem freie Ladungsträger, die zusätzliche Absorption verursachen. Bei der theoretischen Be-

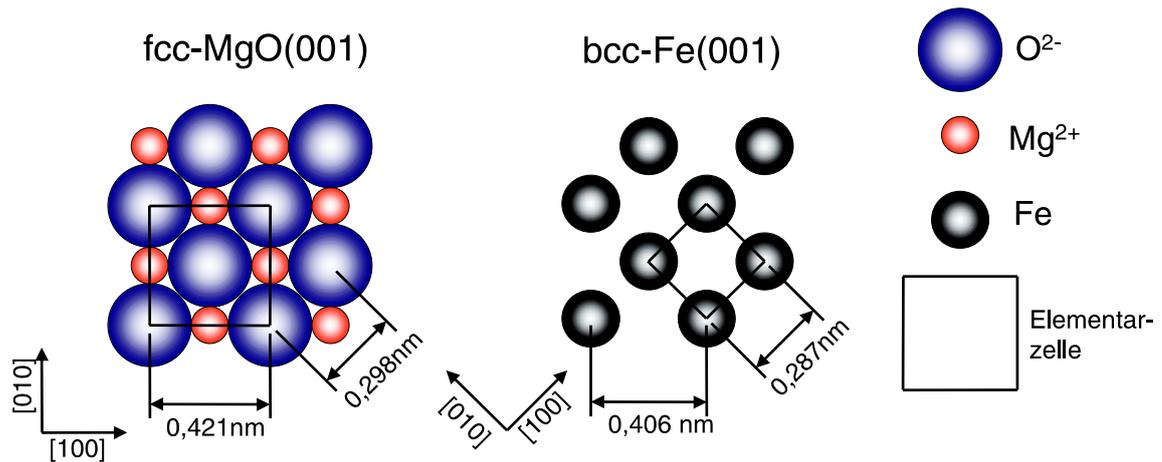


Abb. 5.2: Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der fcc-MgO(001)-Ebene und der bcc-Fe(001)-Ebene (aus [Kra99]).

schreibung des Substrats wurden die Verunreinigungen durch Brendel-Oszillatoren angepasst (siehe unten).

Eisen auf MgO und Si

Die Eignung von MgO als Substrat für Reflexions- und Transmissionsmessungen wurde bereits in Abschnitt 3.1.1 besprochen. Aus Abb. 5.1 ist ersichtlich, dass sich für Transmissionsmessung im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} nur Si eignet. Im Gegensatz zu MgO liegt die Transmission bei ca. 40 %.

Wachstumseigenschaften von Fe auf MgO und Si

Fe/MgO(001)

Die Gitterfehlpassung von fcc-MgO(001), das ich in meinen Messungen verwendet habe, zu bcc-Fe(001) beträgt nur 3.7%, so dass es sich gut als Substrat eignet. Die [100]-Richtung von Fe ist parallel zur [110]-Richtung von MgO. In Abb. 5.2 (001)-Ebenen der beiden Materialien gegenübergestellt.

G. Fahsold et al. untersuchten mit Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) [FPR00] das Wachstumsverhaltens von Fe/MgO bei verschiedenen Temperaturen. Die HAS ist ebenso wie die Infrarotspektroskopie eine zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung von Fe-Oberflächen. In Abb. 5.3 ist die Dicke d_c , bei der das MgO-Substrat vollständig mit Fe bedeckt ist, gegenüber der Wachstumstemperatur dargestellt. Der Beginn des Fe-Filmwachstums ist durch die Nukleationsphase gekennzeichnet. Fe-Atome treffen auf die MgO-Oberfläche und bilden Keimzentren für Inseln. Steigt die

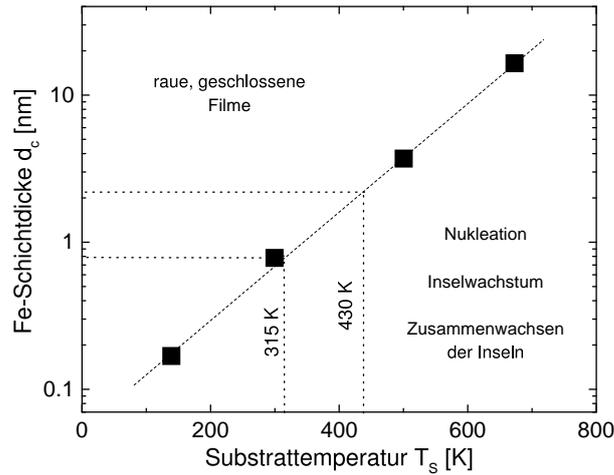


Abb. 5.3: Fe-Filmdicke d_c für vollständige Bedeckung der MgO(001)-Oberfläche (gespalten im UHV), abgeleitet aus HAS-Daten (gefüllte Quadrate). Die Symbolgröße entspricht den Unsicherheiten der Werte. Die gestrichelte Gerade ergab sich durch Anpassung an die Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Daten sind aus [FPR00] entnommen.

Zahl der Fe-Atome, so lagern sich neu hinzukommende Fe-Atome an den Keimzentren an und es entstehen Inseln. Das Inselwachstum selbst hängt von der Temperatur ab. Bei tiefer Temperatur (100 K) ist die Mobilität der Fe-Atome äußerst gering und die Zahl der Inseln ist hoch. Bei Raumtemperatur lagert sich ein Fe-Atom bevorzugt am Rand vorhandener Inseln an, bei höheren Temperaturen ist eine Anlagerung auf den Metallinseln selbst möglich. Entscheidend hierbei sind energetische Gründe. Schließlich kommt es zum Zusammenwachsen der Inseln (Perkolation). Bei Temperaturen von 670 K findet bei bereits geschlossenen Filmen ein Wachstum durch Stufenfließen statt was von A. Pribe ausgenutzt wurde um glatte und geschlossene Fe Filme bereits bei Filmdicken von 3 nm zu präparieren [Pri00]. Neben der Temperatur ist auch die Präparation der Substratoberfläche von Bedeutung. An Luft gespaltenes MgO weist eine deutlich höhere Defektdichte auf als im UHV gespaltenes MgO.

Die Erkenntnisse der Untersuchungen des Filmwachstums von Fe auf MgO sind für meine Arbeit sehr bedeutend. Für die Transmissionsmessungen von O/Fe/MgO ist ein möglichst dünner, vollständig bedeckender und glatter Fe-Film wünschenswert. Für die Präparation des Eisenfilms der Messreihe *feo10* (Transmission) und die der Reflexionsmessreihen wurden die von A. Pribe entwickelte Methode genutzt (siehe unten).

Fe/Si(001)

Bei Raumtemperatur wächst Fe nicht epitaktisch aber angeblich layer-by-layer auf Si(100) [GMi91]. Während des Filmwachstums soll eine geringen Menge Si in den Fe-Film diffundieren [SBe94]. Wird Fe/Si getempert, bildet sich ab ca. 250°C je nach Temperatur verschiedene Eisensilizide [CHS97].

5.1.2 Übersicht über die einzelnen Messreihen

Bei meinen Messungen habe ich zunächst Fe auf MgO(001) oder Si(100) bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft und anschließend, ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen, O₂ angeboten. Um die O₂-Messungen auswerten zu können war es zunächst wichtig, die Spektren, die während des Fe-Filmwachstums aufgenommen wurden, auszuwerten. Diesem Teil soll daher in den folgenden Kapiteln ebenfalls eine entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet werden. Bei den O₂-Messungen in Transmission wurde zwischen 10 L und 65 L O₂ angeboten, LEED-Messungen und Messungen mit dem QMS durchgeführt. Nach dem O₂-Angebot wurden bei einigen Messreihen die Probe auf mehrere 100°C geheizt um Eisenoxid herzustellen

In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind alle Messreihen mit ihren Parametern, wie Fe-Filmstärke, Menge des angebotenen O₂, Messtemperatur, usw. aufgeführt. In den anschließenden Kapiteln folgen die Ergebnisse der einzelnen Messreihen, wobei ich mich im wesentlichen auf eine Beschreibung beschränke. Die Diskussion der Ergebnisse folgt getrennt in Kapitel 6.

Messreihe	feo1a,b,c	feo3a,b	feo4b,c	feo8
Detektor/Strahlteiler	MCT / KBr	MCT / KBr	MCT / KBr	GeZn / CsI
Geometrie	Trans.	Trans.	Trans.	Trans.
Substrat	MgO + FeO	MgO	MgO + FeO	Si
Fe	T = 117 K	T = 103 K	T = 308 K	T = 156 K
	1/r = 126 s/nm	1/r = 213 s/nm	1/r = 622 s/nm	1/r = 264 s/nm
	d = 1.0 nm	d = 1.2 nm	d = 1.1 nm	d = 3.8 nm
O ₂ (1)	T = 115 K	T = 295 K	T = 308 K	T = 157 K
	e = 13.5 L	e = 25 L	e = 43 L	e = 5.5 L
O ₂ (2)				e = 22.5 L
O ₂ (3)				e = 110 L
FeO	T _a =723 K	T _a = 917 K	T _a = 903 K	T _a = 600 K?

Tabelle 5.1: Überblick über die Parameter der Messreihen; e: O₂-Angebot, T_a: Ausheiltemperatur. MgO/Luft: an Luft gespaltenes MgO.

5.1 Charakterisierung der verwendeten Proben

Messreihe	feo9	feo9b	feo9c	feo9d
Detektor/Strahlteiler	MCT / CsI	GeZn / CsI	GeZn / CsI	GeZn / CsI
Geometrie	Trans	Refl.	Refl.	Refl.
Substrat	MgO / Luft	MgO + 13 nm Fe	MgO + 14.4 nm Fe	MgO + 19.4 nmFe
Fe(1)	T = 297 K	T = 673 K	T = 680 K	T = 673 K
	1/r = 133 s/nm	1/r = 168 s/nm	1/r = 170 s/nm	1/r = 161 s/nm
	d = 1.1 nm	d = 1 nm	d = 5.0 nm	d = 2 nm
O ₂ (1)	T = 297 K		T = 111 K	
	e = 6.5 L		e = 20 L	
Fe(2)	T = 678 K	T = 109 K		T = 111 K
	1/r = 137 s/nm	1/r = 168 s/nm		1/r = 161 s/nm
	d = 2.3 nm	d = 2 x 0.2 nm		d = 0.2 nm
Geometrie	Refl.			
O ₂ (2)	Testmessung	T = 109 K		T = 112 K
		e = 16.5 L		e = 18 L
Detektor/Strahlteiler	GeZn /CsI			
Fe(3)	T = 675 K			
	1/r = 120 s/nm			
	d = 9 nm			
Fe(4)	T = 110 K			
	1/r = 168 s/nm			
	d = 0.4 nm			
O ₂ (3)	T = 110 K			
	e = 15 L			
FeO		T _a = 673 K		

Tabelle 5.2: Überblick über die Parameter der Messreihen; e: O₂-Angebot, T_a: Ausheiltemperatur. MgO/Luft: an Luft gespaltenes MgO.

Messreihe	feo9e	feo9f	feo9g	feo9h
Detektor/Strahlteiler	LEED-Messung	GeZn /CsI	GeZn /CsI	MCT / CsI
Geometrie		Refl.	Refl.	Refl.
Substrat	MgO + 21.6 nm	MgO + 23.6 nm Fe	MgO + 25.6 nm Fe	MgO + 27.6 nm
Fe	T = 673 K	T = 673 K	T = 371 K	T = 371 K
	1/r = 161 s/nm	1/r = 190 s/nm	1/r = 190 s/nm	1/r = 206 s/nm
	d = 2 nm	d = 2 nm	d = 2 nm	d = 2 nm
O ₂ (1)	T = 299 K	T = 308 K	T = 371 K	T = 371 K
	e ≈ 40 L	e = 2 L	e = 517 L	e = 511 L
O ₂ (2)		T = 308 K		
		e = 18 L		

Tabelle 5.3: Überblick über die Parameter der Messreihen; e: O₂-Angebot, T_a: Ausheiltemperatur. Das O₂-Angebot bei Messreihe feo9e wurde mit dem QMS gemessen.

Messreihe	feo10	feo11
Detektor	MCT / CsI	MCT / KBr
Geometrie	Trans.	Refl.
Substrat	MgO	MgO + 18 nm Fe
Fe(1)	T = 304 K	T = 673 K
	1/r = 244 s/nm	1/r = 385 s/nm
	d = 1.1 nm	d = 12 nm
Fe(2)	T = 673 K	
	1/r = 244 s/nm	
	d = 1.7 nm	
O ₂ (1)	T = 308 K	T = 321 K
	e = 62 L	e = 22 L
O ₂ (2)		e = 43 L
O ₂ (3)		e = 159 L
O ₂ (4)		e = 236 L

Tabelle 5.4: Überblick über die Parameter der Messreihen; e: O₂-Angebot, T_a: Ausheiltemperatur.

5.2 Untersuchung der Systeme Fe/MgO, O/Fe/MgO und O/Fe/Si

5.2.1 Messungen bei gekühlter Probe (fl. N₂)

Wie aus den Tabellen 5.1 und 5.2 zu entnehmen ist, wurde an zwei Proben die Transmission bei „tiefer Temperatur“, d.h. mit flüssigem N₂ gekühlten Proben, gemessen: feo1c und feo8. Die Ergebnisse der Messreihe feo1c sind bereits veröffentlicht [FSL99]. Sämtliche im folgenden gezeigte Spektren sind driftkorrigiert (siehe Kap. 4.3.2).

In Messreihe feo1c wurde auf MgO(001) zunächst eine Zwischenschicht aus ca. 3 ML Eisenoxid aufgebracht um einer Inselbildung des anschließend aufgedampften Eisens, entgegenzuwirken. Während des Filmwachstums wurden in situ Transmissionsspektren mit einer Auflösung von 32 cm⁻¹ aufgenommen. Insgesamt wurde 1 nm Fe bei einer Temperatur von 117 K aufgedampft. Anschließend wurde dem Fe-Film O₂ bei einem Druck von 1·10⁻⁸ mbar und 2·10⁻⁸ mbar angeboten und ebenfalls Spektren aufgenommen, diesmal mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹. In Abb. 5.4 ist die auf MgO+FeO bezogene Transmission eines Teils der Spektren von Fe/MgO und O₂/Fe/MgO zu sehen. Die FeO-Schicht wird im folgenden nicht mehr explizit erwähnt. Die Transmission von Fe/MgO sinkt mit ca. 2.5 % pro 2 Å. Der 10 Å dicke Fe-Film transmittiert ca. 87.5 % bei Frequenzen zwischen 3000 cm⁻¹ und

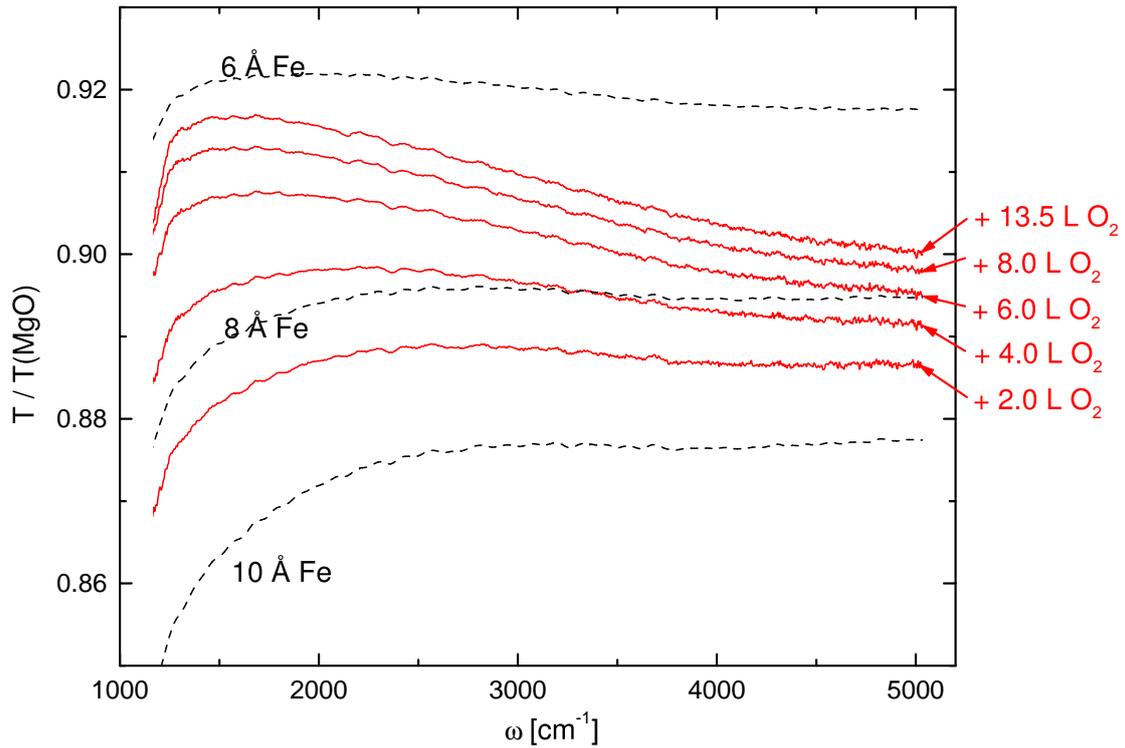


Abb. 5.4: Auf das MgO-Substrat bezogene Transmission von Fe/MgO (gestrichelte Linien) und O₂/Fe/MgO (durchgezogene Linien) der Messreihe feo1c. Mit zunehmendem O₂-Angebot steigt die Transmission in Bezug auf das Fe-Spektrum für 10 Å. Die untersten 4 O₂-Spektren entsprechen einem um je 2 L zunehmendem O₂-Angebot. Dargestellt ist nur eine Auswahl der tatsächlich gemessenen Spektren.

5000 cm⁻¹. Bei kleinen Frequenzen sinkt die Transmission schneller und erreicht 85 % bei 1500 cm⁻¹. Demgegenüber ändert sich der spektrale Verlauf bei O₂-Angebot wesentlich: zum einen steigt die Transmission an und zum anderen fällt der Anstieg bei kleinen Frequenzen größer aus als der bei hohen Frequenzen. Bei 13.5 L, dem maximalem O₂-Angebot ist die Transmission im Mittel auf 91 % angestiegen. In Abb. 5.5 sind die Fe- und O₂-Spektren noch einmal dargestellt, die Fe-Spektren decken den gesamten Dickenbereich von 0 bis 10 Å ab und die O₂-Spektren sind nicht auf MgO sondern auf das „Substrat“ Fe/MgO bezogen, so dass der relative Anstieg in Prozent deutlicher zu erkennen ist. In Abb. 5.5A ist zu sehen, dass die Steigung der Fe-Spektren bis zu einer Filmdicke von 6 Å negativ ist und erst ab dieser Dicke allmählich in eine positive Steigung übergeht. Der Anstieg der Transmission nach dem O₂-Angebot beträgt 7 % bei 1500 cm⁻¹ und 3 % bei 5000 cm⁻¹, der spektrale Verlauf ist nicht linear, sondern sind negativ gekrümmt.

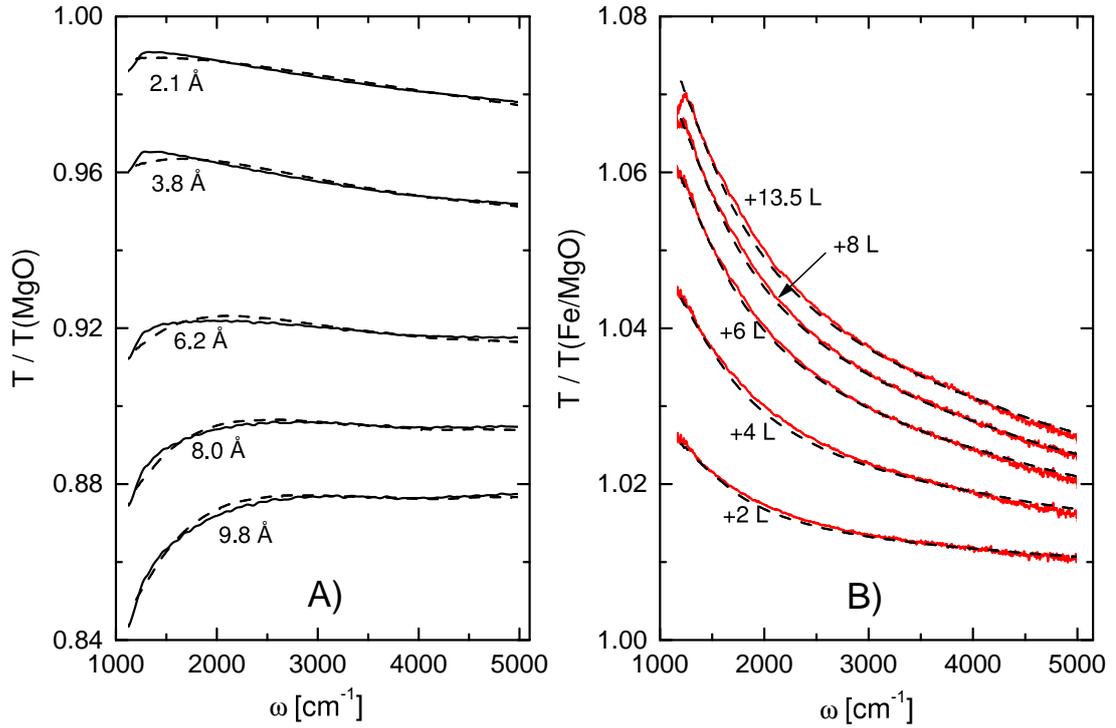


Abb. 5.5: Auf MgO bezogene Transmission von Fe/MgO (A) und auf Fe/MgO bezogene Transmission von O₂/Fe/MgO (B) der Messreihe feo1c. Die gestrichelten Linien entsprechen theoretisch berechnete Fit-Kurven an die experimentellen Spektren. Hierzu wurde das modifizierte Drudemodell (Kap. 3.2) verwendet, Gleichung (3.24).

Bereits in dieser Darstellung zeichnet sich ab, dass mit zunehmendem Angebot Sättigung auftritt, d.h. die Abstände der Spektren werden mit zunehmendem Angebot kleiner. In Abb. 5.6 ist die Transmission der Frequenzen 1500 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ gegenüber der Dicke bzw. gegenüber dem O₂-Angebot aufgetragen. Die Dicke, bei der das Spektrum horizontal verläuft, ist durch den Schnittpunkt der 3 Kurven gegeben: 7 Å. Bei Dicken > 7 Å liegt die Transmission bei hohen Frequenzen über der bei niedrigen Frequenzen, was ein Indiz für einen geschlossenen Film ist (s. Kap. 6.1). In Abb. 5.6B sieht man, dass ab 8 L der Anstieg der Transmission mit dem O₂-Angebot deutlich geringer wird, also die Sättigung eintritt.

Die Transmission des Fe-Films und die des Systems O₂/Fe/MgO wurden theoretisch berechnet. Das zugrundeliegende Modell ist das in Kap. 3.2 besprochene modifizierte Drudemodell mit einer Plasmafrequenz $\beta\omega_p(\omega)$ und einer bulk-Streufrequenz $\omega_\tau^{bulk}(\omega)$. Die effektive Streufrequenz bei Messreihe feo8 wurde nach den Gleichun-

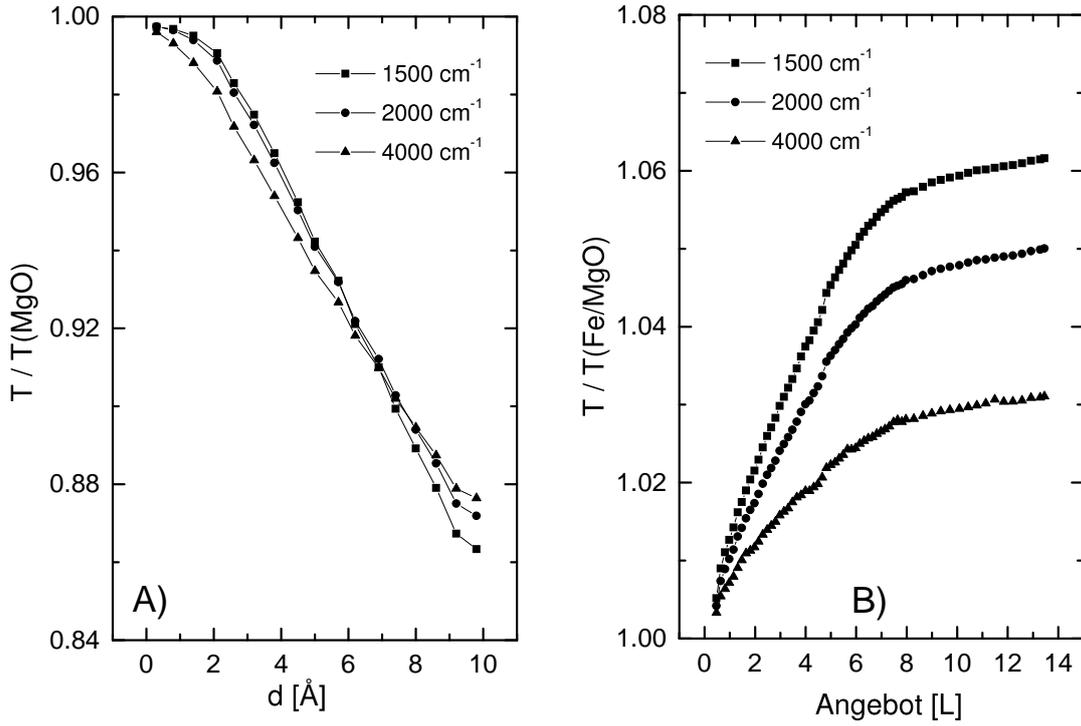


Abb. 5.6: A) Dickenabhängige Transmission und B) angebotsabhängige Transmission der Messreihe feo1c für die Frequenzen 1500 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} .

gen (3.20), (3.21) und (3.26) berechnet:

$$\omega_{\tau}^{eff} = \omega_{\tau}(\text{ordal}) + \frac{1}{2\pi c} \frac{\alpha v_F}{2d}. \quad (5.2)$$

Die Fitparameter waren α und β .

Zuerst musste das Substrat theoretisch beschrieben werden. Hierfür kommen die Daten von Roessler [RHu91] in Betracht, die jedoch für Raumtemperatur gelten. Sie wurden an die Messtemperatur von 115 K angepasst. Hierbei musste beachtet werden, dass der Absolutwert der gemessenen Transmission aufgrund der Veränderung der optischen Weglänge durch den MgO-Kristall nicht mit der tatsächlichen übereinstimmt (Gleichung 5.1).

Auch für die Berechnung der Transmission von Fe ist zu berücksichtigen, dass die Messtemperatur der Messreihen feo1c und feo8 von Raumtemperatur abweicht. Wie in Kap. 3.2.3 beschrieben, führt dies zu einem Fehler in α , wenn zur Beschreibung der bulk-Streureate Gleichung 3.26 verwendet wird. Die fehlerhafte Beschreibung von ω_{τ}^{eff} drückt sich in einem temperaturverfälschten Streuparameter α aus. Für den

absoluten Fehler in α für eine Temperatur T gilt:

$$\Delta\alpha(\omega, T) = (\Delta\omega_\tau^0(T)) \frac{4\pi c}{v_F} d. \quad (5.3)$$

Der Fehler durch Verwendung von Raumtemperaturdaten kann dann vernachlässigt werden, wenn das Verhältnis $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ klein ist. Für einen 1 nm dicken Fe-Film ergibt sich, wenn man ein maximales $\Delta\omega_\tau^0(0\text{K}) = \omega_\tau^0(\text{ordal}) = 154 \text{ cm}^{-1}$ (Kap. 3.2) angenommen wird mit der Fermigeschwindigkeit $v_F = 1.98 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$:

$$\Delta\alpha(\omega, 0\text{K}) = 154 \text{ cm}^{-1} \frac{4\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}}{1.98 \cdot 10^8 \text{ cm/s}} 10^{-7} \text{ cm} = 0.03. \quad (5.4)$$

Je rauer und je dünner der Film, desto genauer ist die Näherung. Wird hingegen ein glatter, dicker Film präpariert, so ist $\alpha < 1$ und der Fehler einer solchen Betrachtung kann sehr groß werden.

Bei der Berechnung der Transmission der O_2 -Spektren wurde erneut Gleichung 3.20 verwendet, allerdings nicht mit dem Fitparameter α , sondern ω_S . Der Parameter ω_S beinhaltet zusätzlich die Streuung an den Sauerstoffatomen: $\omega_S(\text{O} + \text{Fe})$. Damit ergab sich bei den Fits eine gesamte effektive Streufrequenz von

$$\omega_{\tau, ges}^{eff} = \omega_\tau^{bulk} + \omega_S = \omega_\tau^{bulk} + \omega_S(\text{Fe}) + \omega_{SO}. \quad (5.5)$$

Die Vermeidung von α als Fitparameter ist dadurch begründet, dass α nicht-spekulare Streuung an Oberflächen beschreibt, ω_{SO} hingegen eine adsorbatinduzierte Streuung. Bevor die Fitergebnisse in Form der Parameter $\alpha(d)$, $\beta(d)$ und $\omega_S(e)$ mit $e = \text{O}_2$ -Angebot, besprochen werden (Abb. 5.8 und 5.10), soll zunächst auf das Verhalten der Transmission der zweiten Tieftemperaturmessreihe, feo8 (38 Å Fe), eingegangen werden.

In Messreihe feo8 (38 Å Fe) wurde als Substrat Si(100) der Firma Wacker Chemie verwendet und die senkrechte Transmission mit dem Ge:Zn-Detektor gemessen. Diese Kombination ermöglichte es, den Messbereich bis 300 cm^{-1} im Vergleich zu 1200 cm^{-1} bei MgO auszudehnen. Es sollte nicht nur die Grundlinienverschiebung bei O_2 -Angebot im Ferninfraroten gemessen werden, sondern auch eventuelle O-Fe-Schwingungsmoden. Deshalb wurde die Auflösung 4 cm^{-1} gewählt, obwohl der Gewinn an Auflösung gegenüber 32 cm^{-1} bei feo1c mit einer höheren Messdauer, also einer geringeren zeitlichen Auflösung bezahlt werden muss.

Von einem 1.6 mm dicken Wafer wurde ein passendes Stück herausgebrochen und in den Probenhalter eingebaut. Sämtliche verwendeten Gerätschaften, d.h. Bechergläser, Keramikzangen usw. wurden, bevor sie mit dem Si in Kontakt kamen, in RCA-Lösung gereinigt. Da sich das Si längere Zeit an Luft befand, entstand im Laufe der Zeit eine SiO -Schicht auf der Oberfläche, die vor dem Fe-Aufdampfen entfernt

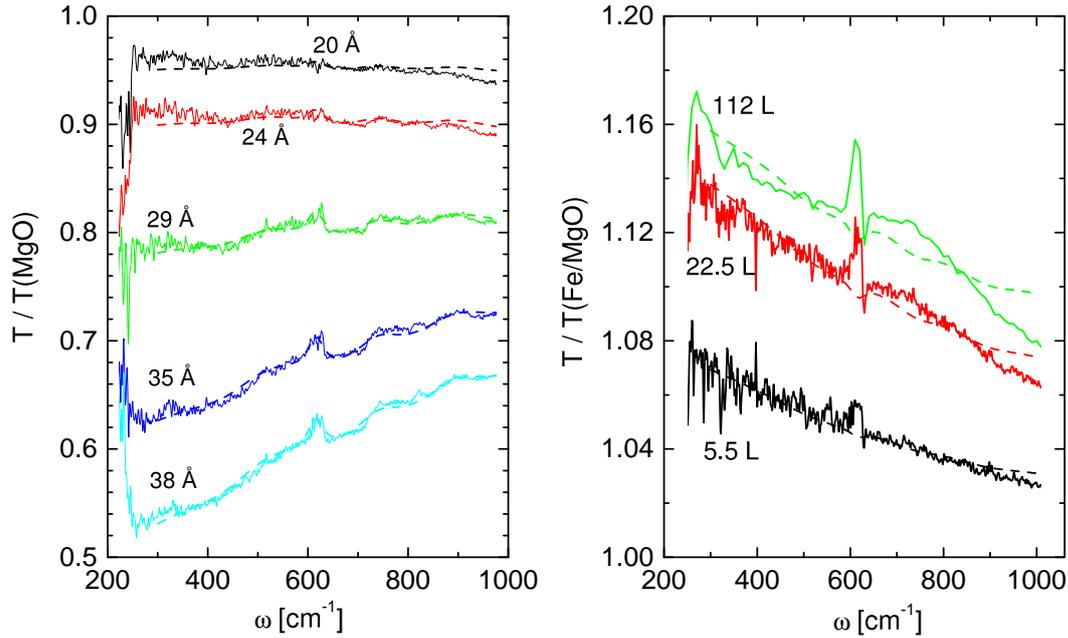


Abb. 5.7: Links: Transmission von Fe/Si, Rechts Transmission von O/Fe/Si, Messreihe feo8. Die gestrichelten Linien entsprechen Fits nach dem modifizierten Drudemodell aus Kap. 3.2.

werden musste. In der Literatur wird eine chemische Methode unter Verwendung von Flusssäure beschrieben, die jedoch wegen der Gefährlichkeit der Flusssäure nicht angewendet wurde. Stattdessen habe ich versucht, die SiO-Schicht thermisch zu desorbieren und mit Infrarotspektroskopie den entsprechenden Peak bei 1080 cm^{-1} zu beobachten. Dieser Peak ist jedoch wegen dem starken Peak bei 1104 cm^{-1} (Sauerstoff in Si, Abb. 5.1) nicht von diesem zu unterscheiden, so dass das Si-Substrat mehrmals in der UHV-Kammer bei 1500 K geflasht wurde. Auf das so präparierte Substrat wurde zunächst der Fe-Film aufgedampft. In Abb. 5.7B ist das Spektrum von Fe/Si der insgesamt aufgedampften 38 \AA zu sehen. Die Spektren sind im Bereich 300 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} dargestellt, da die Daten bei höheren Frequenzen durch Drift der Proben temperatur verfälscht sind. Die Transmission sinkt mit zunehmender Filmdicke bis auf 60% bei 38 \AA . Im Fe-Spektrum sind bereits im Si-Substrat sichtbare Strukturen von Verunreinigungen und der Zwei-Phononabsorption zu sehen. Der Probe wurde anschließend insgesamt 22.5 L O_2 in zwei Schritten angeboten: zunächst 5.5 L und anschließend die restlichen 17 L . Der Grund hierfür war, dass in der Zeit zwischen den zwei O_2 -Angeboten Spektren akkumuliert werden konnten um eine höhere Genauigkeit zu erreichen. Auch in den O_2 -Spektren zeichnen sich die Strukturen des Si-Substrates ab. Besonders deutlich fällt die Zwei-

Phononabsorption bei knapp über 600 cm^{-1} auf. Bei ca. 750 cm^{-1} ist in den O_2 -Spektren ein leichter Knick zu erkennen. Auch die Spektren der Messreihe feo8 (38 \AA Fe) wurden mit dem modifizierten Drudemodell angefitet. Das Substrat durch insgesamt 8 Brendeloszillatoren und eine freie Ladungsträger beschreibende Modellfunktion angepasst. Die hiermit berechneten theoretischen Spektren für Fe/Si sind in Abb. 5.7B als gestichelte Linien eingezeichnet.

In Abb. 5.8 sind die Parameter $\alpha(d)$ und $\beta(d)$ beider Messreihen zu sehen. Der Parameter α in beiden Messreihen steigt zu niedrigen Filmdicken deutlich an, der dickenabhängige Verlauf unterscheidet sich jedoch deutlich. Während bei feo1c α bereits bei 6 \AA ein flaches Minimum bei einem Wert von 0.6 erreicht, ist bei feo8 ein Minimum nicht zu erkennen. $\alpha(d)$ erreicht bei 38 \AA einen Wert von 0.7. Das Verhältnis $\Delta\alpha/\alpha$ beträgt 15 % bei Messreihe feo8 (38 \AA Fe) und 5 % bei Messreihe feo1c. Für beide Messreihen ist das Verhältnis $\Delta\alpha/\alpha$ mit Sicherheit als zu klein angenommen, da die Ordal-Daten ohne $\Delta\gamma$ -Korrektur in den Fit eingingen. Bei Messreihe feo1c (10 \AA Fe) divergiert α ab Filmdicken $d < 2.5 \text{ \AA}$, bei Messreihe feo8 (38 \AA Fe) bei $d < 28 \text{ \AA}$. Diese Divergenz zu kleinen Filmdicken ist nicht physikalisch, sondern liegt an einem Versagen des Modells. Beim zugrundeliegenden modifizierten Drudemodell wird ein leitfähiger Film angenommen, was für kleine Filmdicken nicht zutreffend ist, da im Anfangsstadium des Filmwachstums der Film nicht geschlossen ist. Bei Messreihe feo1c (10 \AA Fe) ist bei einer Filmdicke von 2 \AA Filmdicke $\alpha = 4$. Daraus ergibt sich bei einer Frequenz von 2000 cm^{-1} eine freie Weglänge l von

$$l = v_F \tau = v_F \left(2\pi c \omega_\tau + \frac{\alpha v_F}{2d} \right)^{-1} \quad (5.6)$$

$$l = 1 \text{ \AA}. \quad (5.7)$$

Der entsprechende bulk-Wert wäre 8 nm. Eine mittlere freie Weglänge von 1 \AA ist kleiner als die Fermiwellenlänge von 5 \AA , so dass das modifizierte Drude-Modell nicht mehr zutrifft.

Der Parameter β fällt bei beiden Messreihen bei geringen Filmdicken zunächst stark ab und geht anschliessend in einen fast konstanten Verlauf über. Bei Messreihe feo1c (10 \AA Fe) bleibt die Steigung (leicht) negativ, bei feo8 (38 \AA Fe) wird eine Steigung von 0 erreicht. Die Divergenz in β beginnt bei feo1c (10 \AA Fe) bei $d < 2.5 \text{ \AA}$, bei feo8 (38 \AA Fe) bei ca. $d < 28 \text{ \AA}$. Der Wert von β für den komplett aufgedampften Film liegt bei feo1c (10 \AA Fe) bei einem Wert von 1.1 und bei feo8 (38 \AA Fe) bei einem Wert von 0.8.

Die Änderung von $\alpha(d)$ und $\beta(d)$ mit zunehmender Filmdicke d wird vom Wachstumsverhalten des Films bestimmt. Wie in der Diskussion (Kap. 6.1) noch ausführlich dargelegt wird, handelt es sich bei den in den Messreihen feo1c (10 \AA Fe) und feo8 (38 \AA Fe) präparierten Eisenfilmen um raue, aber geschlossene Filme. Das

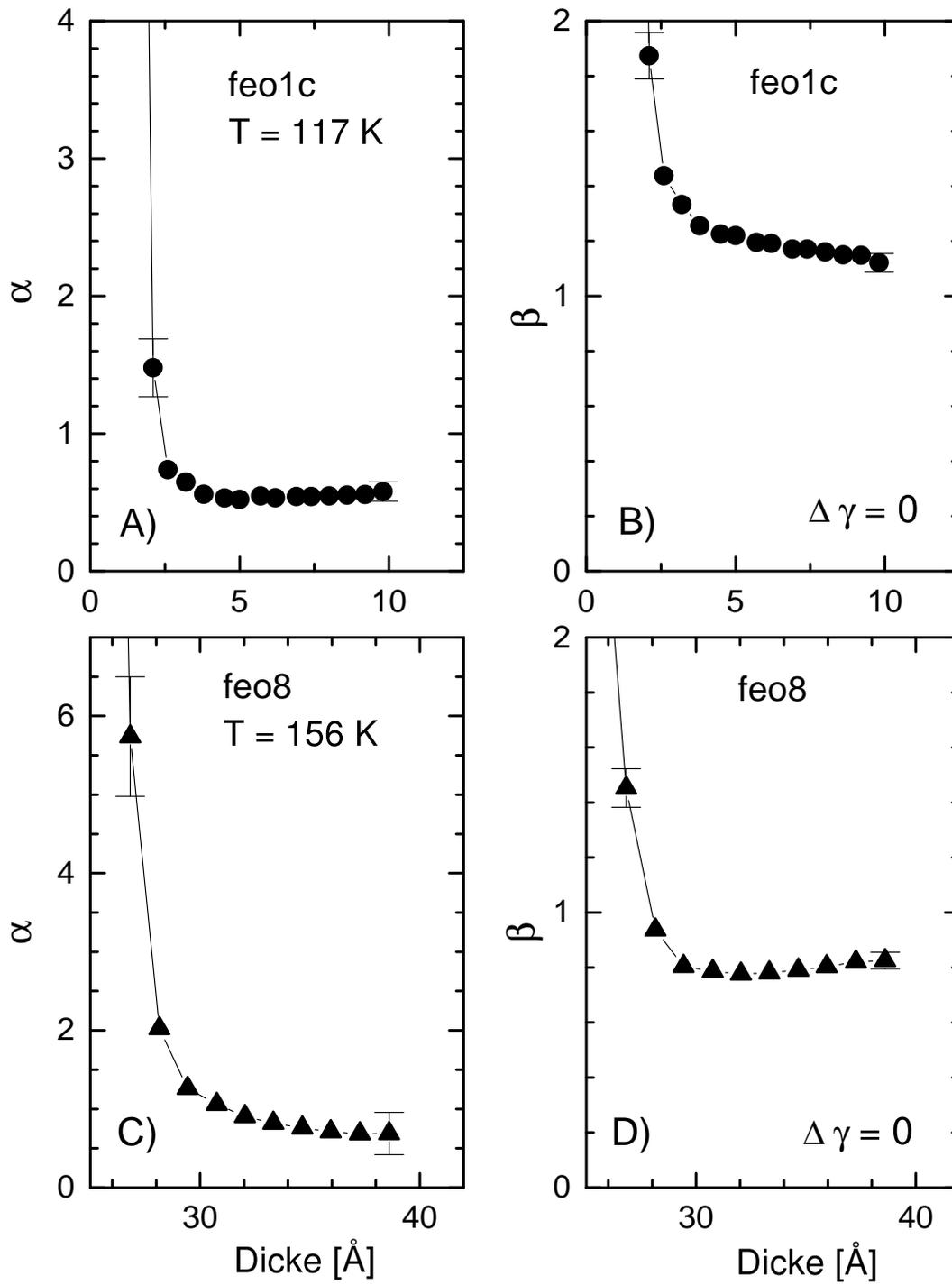
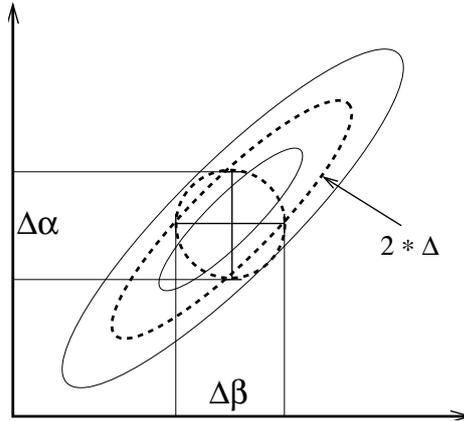


Abb. 5.8: Fitparameter α und β der Spektren für Fe/MgO (feo1c) und Fe/Si (feo8).

Abb. 5.9: Die Fehlergrößen α und β , bestimmt über die „Halbwertsellipse“, gegeben über 2Δ bilden im Contourplot eine Ellipse (wegen der 45° -Neigung hier ein Kreis), dessen Fläche kleiner ist, als der der „Halbwertsellipse“. Sie sind zu einem gewissen Grad voneinander abhängig.



gewünschte Resultat wurde also nicht ganz erreicht. Eine von A. Priebe entwickelte Methode zur Präparation dünner, glatter und geschlossener Filme konnte bei Messreihe feo10 (28 \AA Fe, Raumtemperatur) erfolgreich angewendet werden.

Die Fehler der Fitparameter α , bzw. ω_S , β und werden durch mehrere Faktoren bestimmt. Ein Fehler sind Unsicherheiten in der Aufdampfrate. Bei mehreren Messreihen arbeitete der Eisenofen instabil, es ist jedoch auch in Betracht zu ziehen, dass der Fe-Atomstrahl aus dem Ofen die Quarzwaage oder die Probe nicht genau trifft. Bei Beachtung dieser experimentellen Gegebenheiten ist es realistisch, einen absoluten Fehler von 10 % in der Aufdampfrate anzunehmen. Ein weiterer Fehler entsteht durch die Fitprozedur. Ein Fit minimiert immer die mittlere quadratische Abweichung Δ zum Experiment über einen Frequenzbereich, der von Messreihe zu Messreihe neu festgelegt wird. Der Fehler in α und β wird über die Halbwertsbreite von Δ bestimmt. Hierzu habe ich einen Fitparameter variiert, bis $\Delta = 2\Delta_{min}$. Die in allen Fits der Spektren während O_2 -Angebot relativ großen Fehlerbalken wurden praktisch ausschließlich durch den Filmdickenfehler verursacht. Bei den länger dauernden O_2 -Messungen kommen noch Fehler durch die Driftkorrektur hinzu. Ist die Drift frequenzabhängig, so wurde sie bei mehreren Frequenzen gemittelt.

Stellt man die mittlere quadratische Abweichung Δ im α - β -Diagramm als Contourplot dar, so ergeben sich bezüglich der Koordinatenachsen gedrehte Ellipsen. Dies bedeutet, dass die über die Halbwertsbreite berechneten Fehler den tatsächlichen Fehler nicht korrekt wiedergeben, wie in Abb. 5.9 verdeutlicht wird. Es bedeutet zudem, dass α und β voneinander abhängige Parameter sind, wenn man die Halbwertsbreite berücksichtigt.

Um die Resultate für ω_S der beiden Messreihen feo1c (10 \AA Fe) und feo8 (38 \AA Fe) vergleichen zu können, muss berücksichtigt werden, dass beide Filme eine unterschiedliche Dicke aufweisen. Da der Streuwahrscheinlichkeit p (Gl. 3.19) nicht von der Dicke abhängt, hängt auch α und damit nach Gleichung (3.21) $\omega_S \cdot d$ nicht von

der Dicke ab. Aus diesem Grund wurde ω_{SO} mit dem Zahlenwert der Filmdicke in nm multipliziert.

Als Substrat wurde das jeweilige bereits berechnete Fe/MgO bzw. Fe/Si-Spektrum verwendet. Das Ergebnis des Fits für $\omega_S(e)$ und $\beta(e)$ (hier: $e = \text{O}_2$ -Angebot in L) für feo1c (10 Å Fe) und feo8 (38 Å Fe) ist in Abb. 5.10 zu sehen. Bereits in Abb. 5.6 ist zu erkennen, dass die Transmission von O₂/Fe/MgO (feo1c) mit zunehmendem Sauerstoffangebot in Sättigung übergeht. Dieses Verhalten spiegelt sich in ω_S wieder. Die anfängliche Steigung von $\omega_S(e)$ wird zwischen 4 L und 6 L sogar geringfügig größer, bevor ab 8 L die Steigung deutlich kleiner wird und Sättigung eintritt. Der gesamte Anstieg beträgt ca. 3000 cm⁻¹ gegenüber einem $\omega_S(0L) = \omega_S(Fe)$ von ebenfalls 3000 cm⁻¹. Das bedeutet eine Zunahme um 100 %. Bei Messreihe feo8 (38 Å Fe) ist der gesamte Anstieg von ω_S geringer, und bleibt ab ca. 15 L im Rahmen der Fehlerbalken ebenfalls konstant. Insbesondere der Wert für 112 L fällt hingegen ab. Der Parameter β fällt bei beiden Messreihen mit zunehmendem O₂-Angebot e , allerdings schwankt β bei Messreihe feo1c (10 Å Fe), während β bei Messreihe feo8 (38 Å Fe) kontinuierlich absinkt. Der Wert bei 112 L liegt hingegen deutlich über den Werten bis 22.5 L. Bei Messreihe feo1c (10 Å Fe) fällt β von 1.11 auf 1.09 bei 14 L, bei Messreihe feo8 (38 Å Fe) von 0.82 auf 0.74 bei 22.5 L. Da die Ergebnisse für 112 L aufgrund von Temperaturinstabilitäten der Probe deutlich abweichen, ist es fraglich, ob es sich um ein sinnvolles Ergebnis handelt.

5.2.2 Messungen bei Raumtemperatur

Ich habe insgesamt vier Messreihen bei Raumtemperatur gemessen: feo3a (12 Å Fe), feo4b (11 Å Fe), feo9 (11 Å Fe) und feo10 (11 Å Fe). Für die Messreihen feo9 (11 Å Fe) und feo10 (11 Å Fe) wurde der gleiche MgO-Kristall verwendet. Ein MgO-Block (TBL Kelpin) wurde mit einer Rasierklinge an Luft gespalten und der abgespaltene 8 mm x 7 mm x 2 mm große Block in den in Abb. 4.13 gezeigten Probenhalter eingebaut. Das Spalten des MgO-Blocks hinterlies eine sehr raue Oberfläche, die als Substratoberfläche nicht in Frage kam. Als Substratoberfläche wurde deshalb die Originaloberfläche verwendet. Zunächst wurde mit der Klappe der untere Teil des Substrates abgedeckt, die Messreihe feo9 (11 Å Fe, Transmission) und die Messreihen feo9b (130 Å Fe) bis feo9i (266 Å Fe, Reflexion) durchgeführt. Das im Laufe dieser Messreihen aufgedampfte Eisen war nach dem Ende von Messreihe feo9i ca. 30 nm dick, so dass keine weitere Transmissionsmessung sinnvoll gewesen wäre. Die anschließende Messreihe feo10 (11 Å Fe), die in Transmission gemessen wurde, musste daher auf dem unteren, von der Klappe abgedeckten Teil des MgO-Substrates durchgeführt werden. Es wurde der Probenhalter mit Hilfe des Manipulators in Richtung

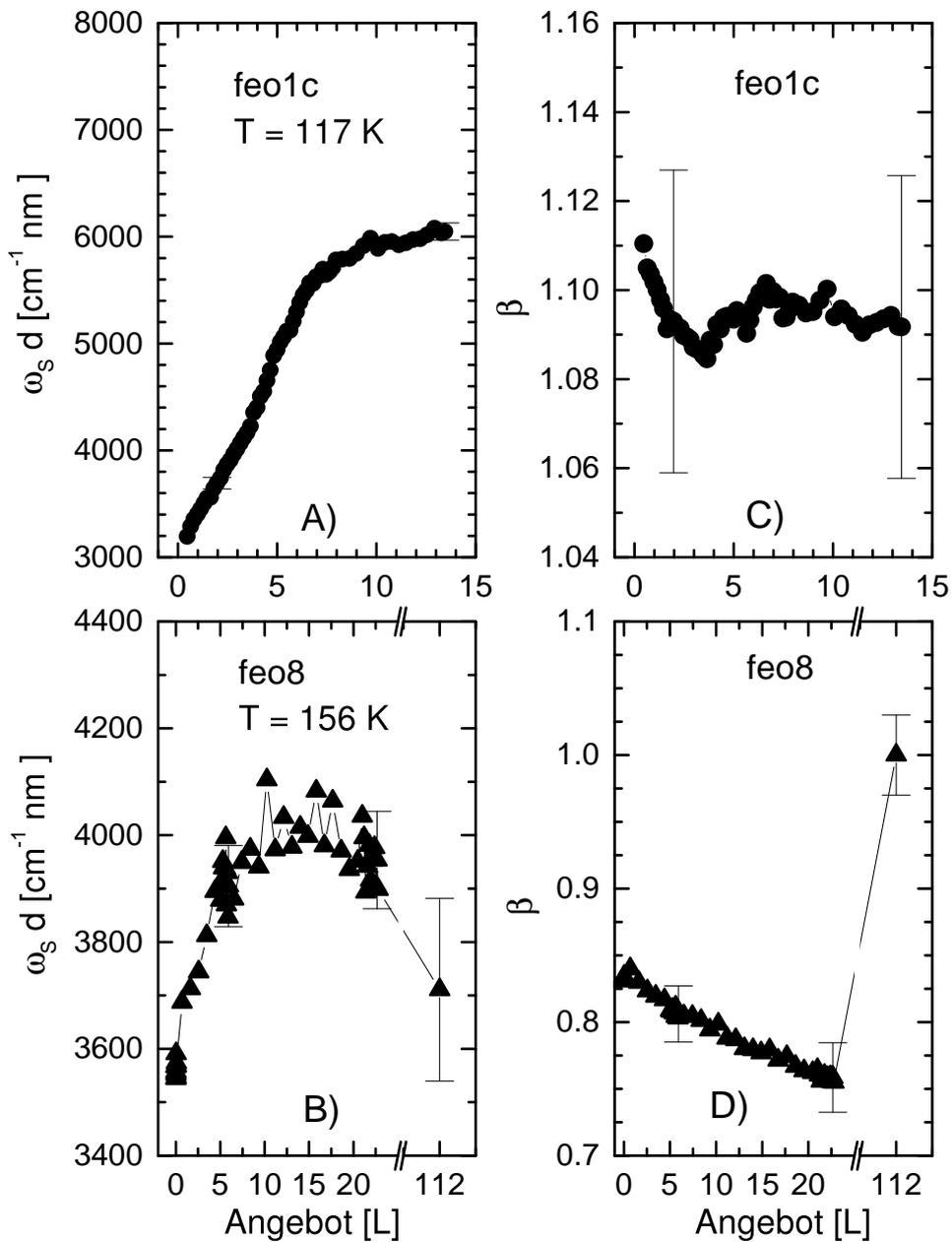


Abb. 5.10: A) Fitergebnis ω_{Sd} für feo1c. B) Fitergebnis ω_{Sd} für feo8 in Abhängigkeit vom O₂-Angebot. C) Fitparameter β für feo1c, D) Fitparameter β für feo8 in Abhängigkeit vom O₂-Angebot.

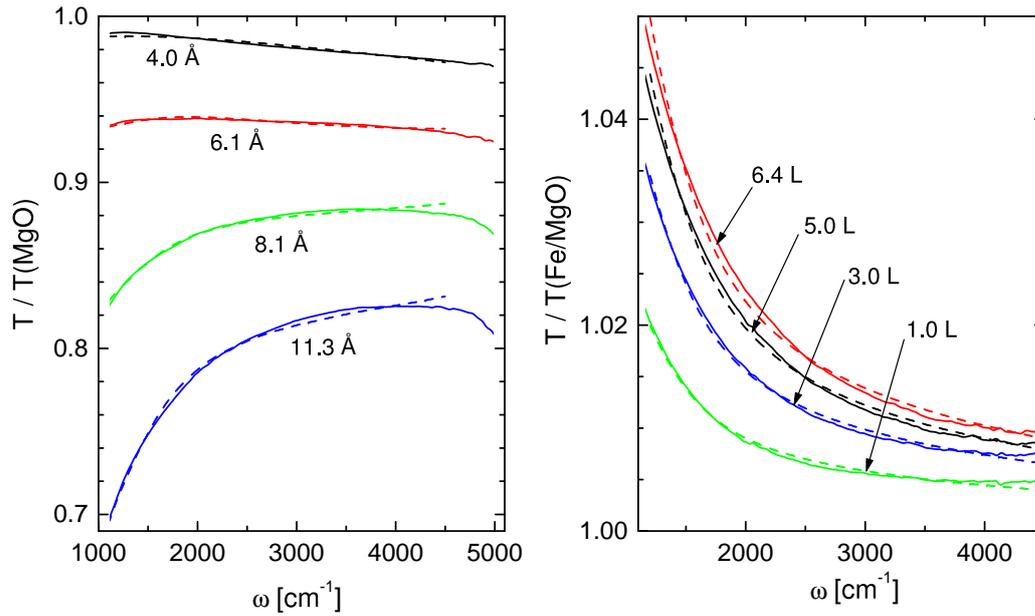


Abb. 5.11: Transmission von Fe/MgO und O/Fe/MgO bei Messreihe feo9. Die gestrichelten Kurven entsprechen Fits nach dem modifizierten Drude-Modell.

Cleaver gefahren und mit diesem vorsichtig die Klappe geöffnet.

Die Transmission bei Messreihe feo9 (11 Å Fe) wurde mit einer Auflösung von 32 cm^{-1} gemessen und ist in Abb. 5.11 für Fe/MgO und O/Fe/MgO zu sehen. Die Transmission des Fe-Films fällt wie bei feo1c bei niedrigen Frequenzen schneller ab, als bei hohen. Die Transmissions bei 11.3 Å liegt um 80 %. Bei Sauerstoffangebot steigt die Transmission und erreicht bei 1100 cm^{-1} und 6.4 L einen Wert von 1.045. Bei der theoretischen Auswertung kam wieder Gleichung 3.26 zur Anwendung. In Abb. 5.12 ist das Ergebnis der Fits der Fe-Spektren in Form der Parameter $\alpha(d)$ und $\beta(d)$ zu sehen. Die Korrektur zur bulk-Streurate $\Delta\gamma$ wurde mit einem vorbereitenden Fit festgestellt, wobei sich ein nahezu konstanter Wert von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ab einer Dicke von 6 Å. ergibt. Bei dem in der Abb. 5.12 dargestellten Fit wurde der Parameter für alle Filmdicken auf den konstanten Wert von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ gesetzt, da sich die Streurrate im bulk nicht mit der Filmdicke ändern sollte. Die Parameter divergieren für Filmdicken kleiner 5 Å. Bei Filmdicken nahe 11 Å ist α auf einen Wert von weniger als 0.5 gesunken, β auf einen Wert von 1.2. $\alpha(d)$ sinkt bis zur Dicke von 11.3 Å kontinuierlich ab, während $\beta(d)$ ab 5 Å dickenunabhängig ist.

Bei Transmissionsmessungen sind glatte und dünne Eisenfilme wünschenswert, zum einen damit möglichst viel Intensität transmittiert wird, zum anderen damit der Einfluss durch diffuse Streuung auf die dynamische Leitfähigkeit möglichst klein

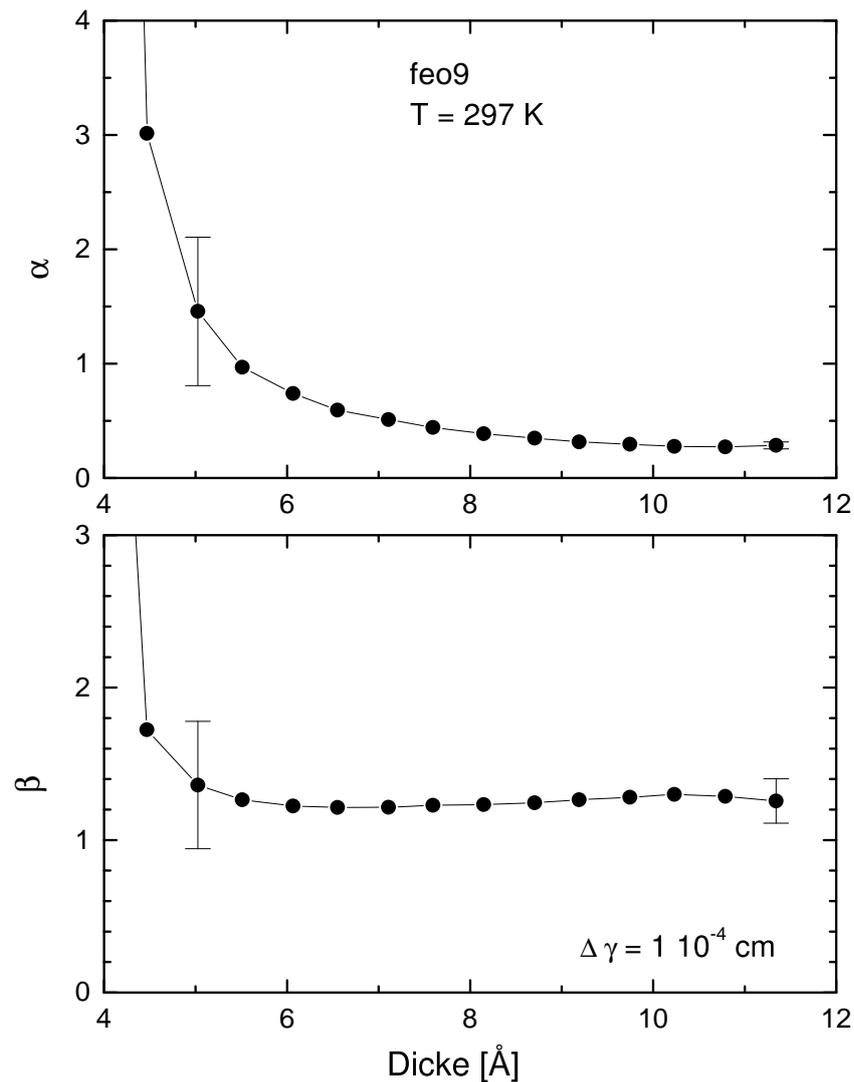


Abb. 5.12: Die Fitparameter α und β in Abhängigkeit von der Filmdicke für Messreihe feo9. $\Delta\gamma$ wurde in mit einem vorbereiteten Fit bestimmt und gleich $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ gesetzt.

bleibt um den Effekt des Sauerstoffs möglichst gut messen zu können. Dampft man auf ein mit flüssigem N_2 gekühlten Substrat auf, so entstehen viele kleine Keime; ein Aufdampfen bei Raumtemperatur führt zu großen Inseln. Andreas Priebe entwickelte ein Verfahren zur Präparation der von Filmen mit den gewünschten Eigenschaften [FPP01]. Ich habe dieses Verfahren bei Messreihe feo10 (11 \AA Fe) angewandt.

In einem ersten Schritt wurde bei Raumtemperatur 11 \AA Fe auf die an Luft gespaltene MgO-Oberfläche aufgedampft. Mit einer Hochspannungsquelle und den

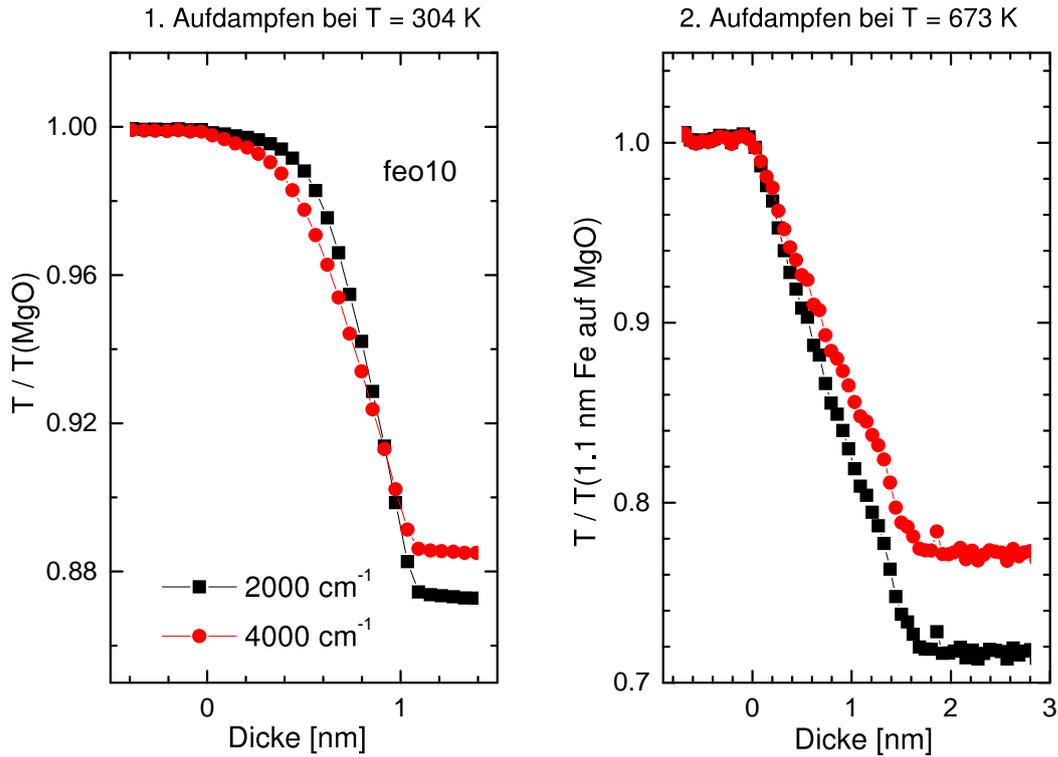


Abb. 5.13: Transmission bei 2000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} während des Aufdampfens von Fe bei Messreihe feo10.

Filamenten am Manipulator wurde in einem zweiten Schritt die Temperatur mit einer Heizrate von 15 K pro Minute auf 673 K erhöht und ein zweites Mal Eisen aufgedampft. Der dickenabhängige Verlauf der Transmission der Probe in beiden Schritten bei 2000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} ist in Abb. 5.13 zu sehen. Während des Aufdampfens bei Raumtemperatur fällt die Transmission mit zunehmender Filmdicke ab, wobei bis zu einer Dicke von 9 Å die Transmission bei 2000 cm^{-1} größer ist, als die bei 4000 cm^{-1} . Ab 9 Å kehrt sich dieses Verhalten um und die Transmission bei 2000 cm^{-1} fällt schneller. Dieser schnellere Abfall der Transmission setzt sich im zweiten Aufdampfschritt bis zu der erreichten gesamten Filmdicke von 28 Å fort.

Bevor dem Film aus Messreihe feo10 (28 Å Fe) bei Raumtemperatur O_2 angeboten wurde, musste die Transmission des Fe-Films bei der gleichen Temperatur neu gemessen werden, da das Aufdampfen von Fe bei 673 K stattfand. Dieses Spektrum und die beim anschließenden O_2 -Angebot bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar aufgenommenen Spektren sind in Abb. 5.14 zu sehen. Bei 60 L erreicht die Transmission bei 1000 cm^{-1} einen Wert von 1.08 und bei 4000 cm^{-1} einen Wert von

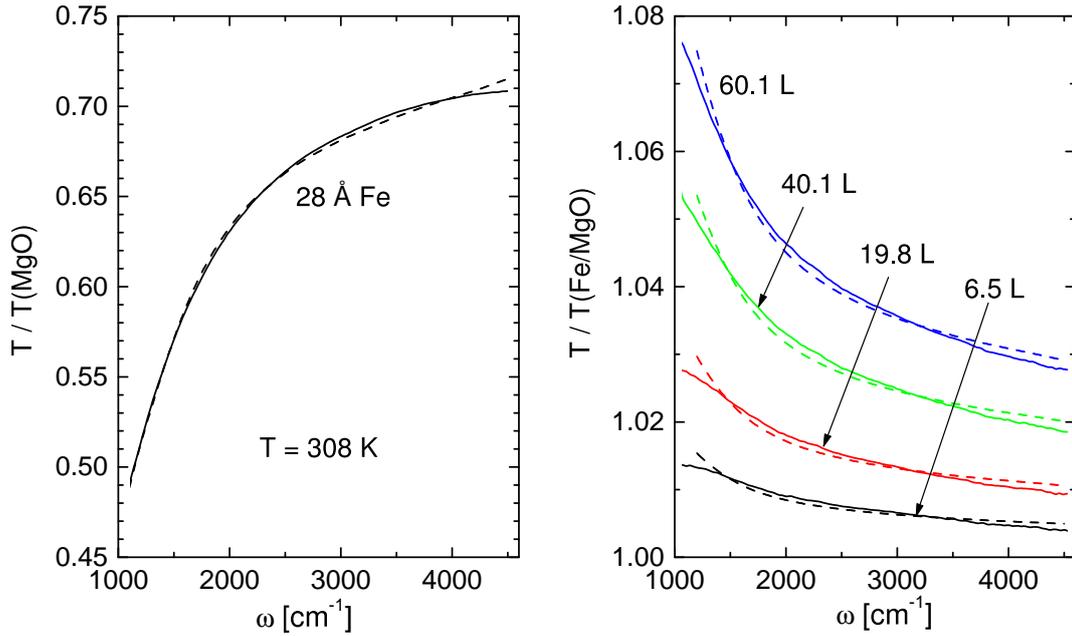


Abb. 5.14: Transmission von Fe/MgO und O/Fe/MgO bei Messreihe feo10, aufgenommen bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Linien entsprechen Fits nach dem modifizierten Drudemodell.

1.03. Bei Vergleich der Spektren für 6.5 L mit Messreihe feo9 (11 \AA Fe) fällt auf, dass die Steigung deutlich geringer ist. Zwischen 2000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} fällt die Transmission bei feo9 (11 \AA Fe) um ca. 2 % ab, bei feo10 (28 \AA Fe) um weniger als 0.5 %.

Die Ergebnisse der Fits für die Spektren bei O_2 -Angebot der Messreihen feo9 (11 \AA Fe) und feo10 (28 \AA Fe) ist in Abb. 5.15 zu sehen. Die auf 1 nm Filmdicke normierte Streufrequenz ω_S von Messreihe feo9 (11 \AA Fe) nahm insgesamt von 1550 cm^{-1} auf 2150 cm^{-1} bei einem Gesamtangebot von 6.5 L zu, wobei die Steigung der Kurve leicht abnimmt. Der Parameter β fiel von 1.26 auf 1.25. Die großen Fehlerbalken stellen hauptsächlich absolute Fehler da, allerdings fiel die Aufdampftrate von Messreihe feo9 (12 \AA Fe) bis feo10 (12 \AA Fe) stetig ab und war zu einem gewissen Grad instabil. Während des O_2 Angebots bei Messreihe feo10 stieg die gesamte Streufrequenz ω_S von 3200 cm^{-1} auf 3650 cm^{-1} während des Angebots von insgesamt 60 L an. Es ist unterhalb von 10 L ein stärkerer Anstieg als bei höherem Angebot zu erkennen. Die schon bei Messreihe feo9 (12 \AA Fe) und auch bei den Messreihen feo1c (10 \AA Fe) und feo8 (38 \AA Fe) erkennbare Tendenz zu mit zunehmendem O_2 -Angebot kleiner werdendem β ist in Messreihe feo10 (11 \AA Fe) (Abb. 5.15D) besonders deutlich zu erkennen. β sinkt kontinuierlich von 1.14 auf

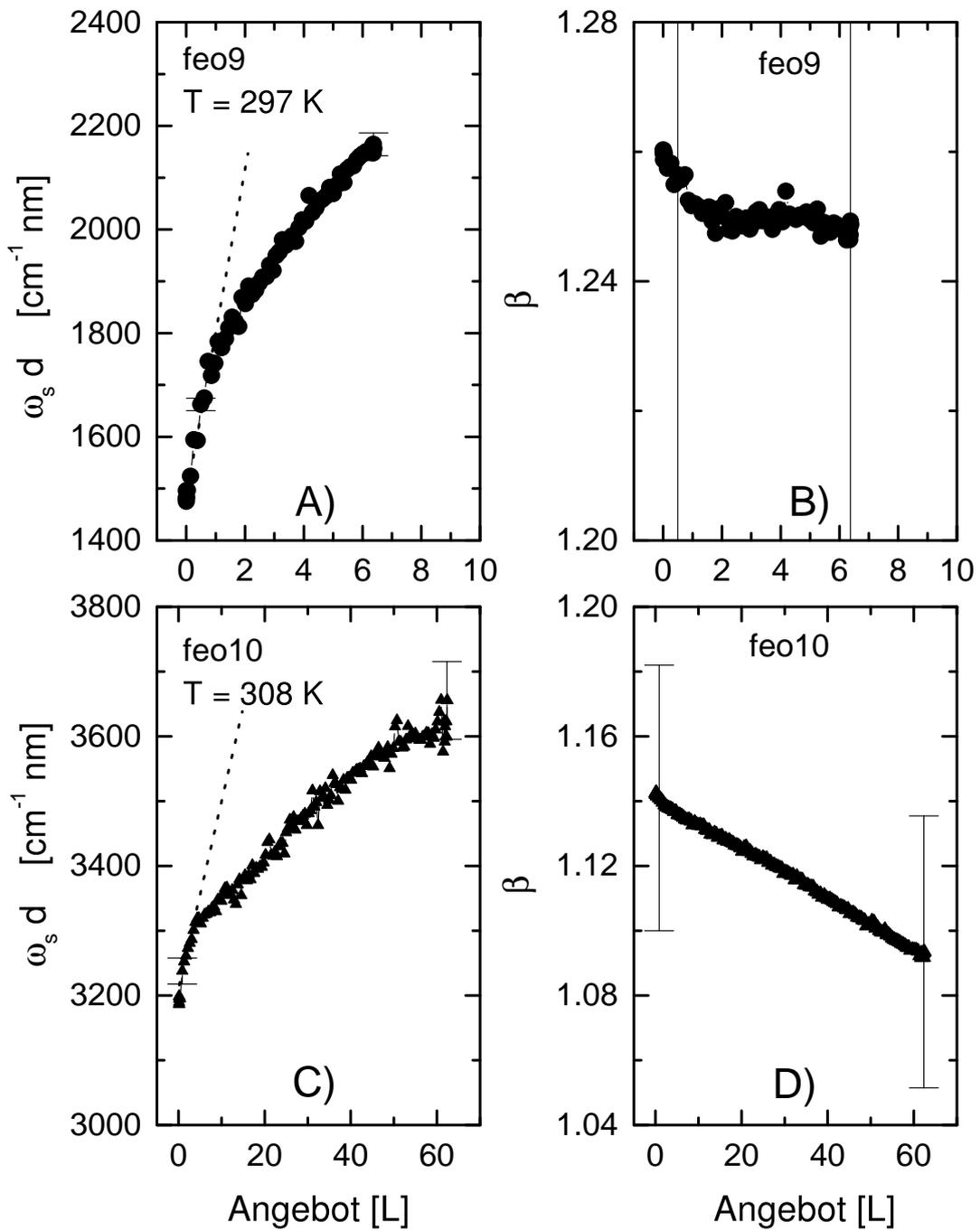


Abb. 5.15: Die Fitparameter ω_s und β in Abhängigkeit des O₂-Angebots bei den Messreihen feo9 und feo10.

1.09. Die Probertemperatur war sehr konstant und das Substrat entsprach durch die gelungene Präparation den Erwartungen besser als die der anderen Messreihen feo1c, feo8 und Messreihe feo9 (11 Å Fe).

Die O₂-Messungen der Messreihen feo3a (12 Å Fe) und feo4b (11 Å Fe) wurden ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführt. Das MgO-Substrat in Messreihe feo3a wurde im UHV gespalten bevor bei einer Temperatur von 103 K 12 Å Fe aufgedampft wurde. Sowohl während des Eisenaufdampfens, als auch während des anschließenden O₂-Angebots wurden Spektren bei einer Auflösung von 32 cm⁻¹ aufgenommen. Die niedrige Aufdampftemperatur wurde gewählt, um bereits bei kleinen Filmdicken einen geschlossenen Film zu erhalten. Die Eisenspektren bei tiefer Temperatur wurden anschließend angefitet. Um die bei Raumtemperatur aufgenommenen O₂-Spektren fitten zu können, muss die Transmission des 12 Å-Fe-Spektrums bei *Raumtemperatur* und nicht bei der Aufdampftemperatur von 103 K theoretisch beschrieben werden. Dies ist nur möglich, wenn vor dem Fe-Aufdampfen die absolute Transmission des MgO-Substrates gemessen wird, da nach dem Fe-Aufdampfen dazu keine Möglichkeit mehr besteht:

$$T_{Fe/MgO}(RT) = \frac{S_{Fe/MgO}(RT)}{S_{vac}} \cdot \left(\frac{S_{MgO}(RT)}{S_{vac}} \right)^{-1} \quad (5.8)$$

Als „absolute Transmission“ wird das Verhältnis der Einkanalspektren S von Substrat und Vakuum (vac) bezeichnet. Eine Umrechnung mit dieser Formel ist problematisch, da aufgrund der Fokusverschiebung durch das MgO die tatsächliche absolute Transmission nicht genau bekannt ist. Es kann aber angenommen werden, dass bei $S_{Fe/MgO}$ und S_{MgO} in etwa der gleiche Fehler gemacht wird. Dennoch ist mit einer gewissen Unsicherheit zu rechnen. Eine Auswahl der aufgenommenen Spektren der Messreihe feo3a (12 Å Fe) ist in Abb. 5.16 zu sehen. Die Spektren bei 10 L und 15 L überkreuzen sich bei 3500 cm⁻¹. Dies ist auf die verhältnismäßig große Drift zurückzuführen. Die Drift ist auf Seite 42 in Abschnitt 4.3.2 bereits angesprochen worden. Bei Messreihe feo4b (11 Å Fe) wurde, ähnlich Messreihe feo1c (10 Å Fe), auf im UHV gespaltenen Substrat zunächst eine FeO-Zwischenschicht aufgebracht. Hierfür wurde ein knapp 3 Å dünner Fe-Film bei 150 K aufgedampft und bei 146 K mit 45 L und anschliessend bei 307 K mit 41 L O₂ oxidiert. Der mit O₂ bedeckte Film wurde anschliessend 50 Minuten bei 906 K ausgeheilt, bevor mit dem Experiment begonnen wurde. In Abb. 5.17 ist eine Auswahl der Spektren zu sehen. Es zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen den Spektren und den Fits. Bei der Vorausberechnung der Fits wurde festgestellt, dass $\Delta\gamma$ kontinuierlich mit der Filmdicke ansteigt. Da, wie bereits in der Beschreibung zu Messreihe feo9 erwähnt wurde, sich die bulk-Streureate nicht mit der Filmdicke verändern darf, wurde ein mittleres $\Delta\gamma = 0$ für alle Dicken angenommen.

5.2 Untersuchung der Systeme Fe/MgO, O/Fe/MgO und O/Fe/Si

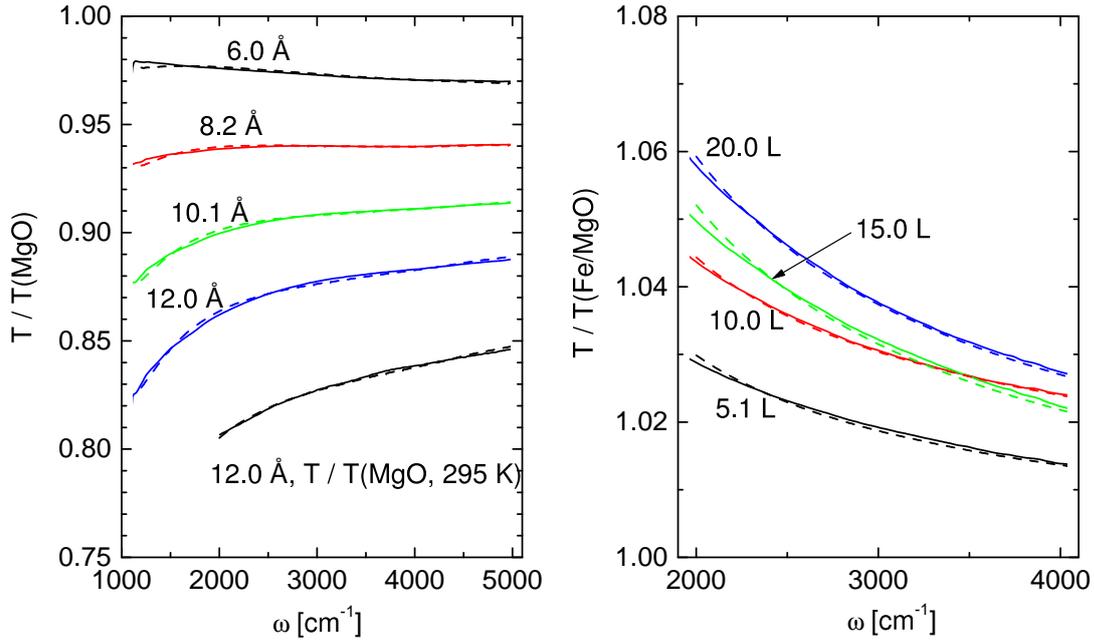


Abb. 5.16: Transmission von Fe/MgO und O/Fe/MgO bei Messreihe feo3a. Das Spektrum für 12 Å bei 103 K wurde auf 295 K umgerechnet. Die gestrichelten Kurven entsprechen Fits nach dem modifizierten Drude-Modell.

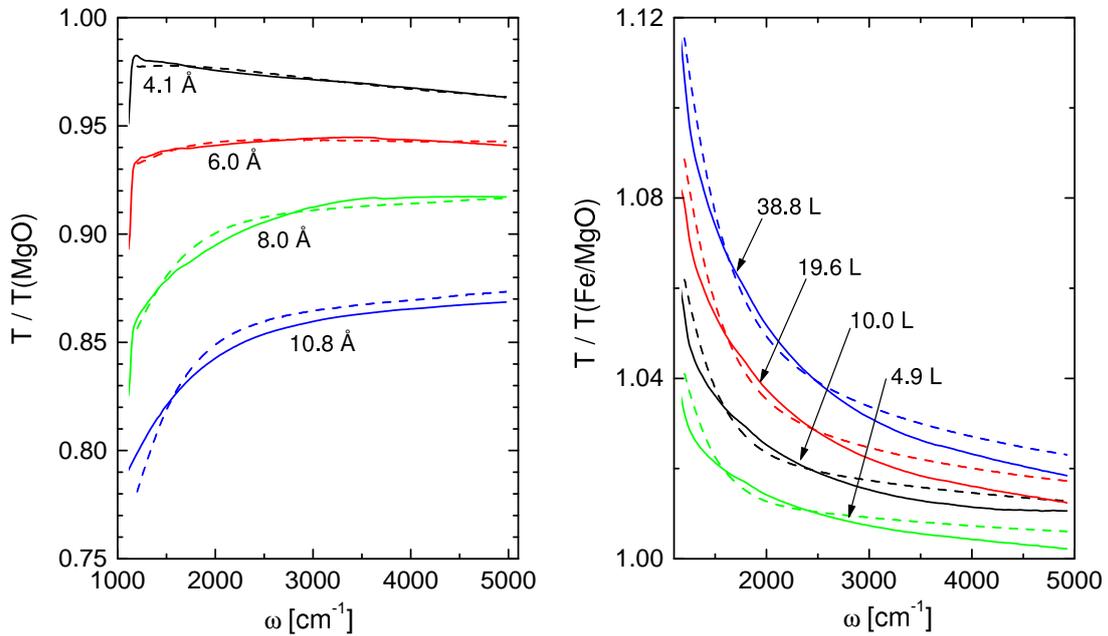


Abb. 5.17: Transmission von Fe/MgO und O/Fe/MgO bei Messreihe feo4b. Die gestrichelten Kurven entsprechen Fits nach dem modifizierten Drude-Modell.

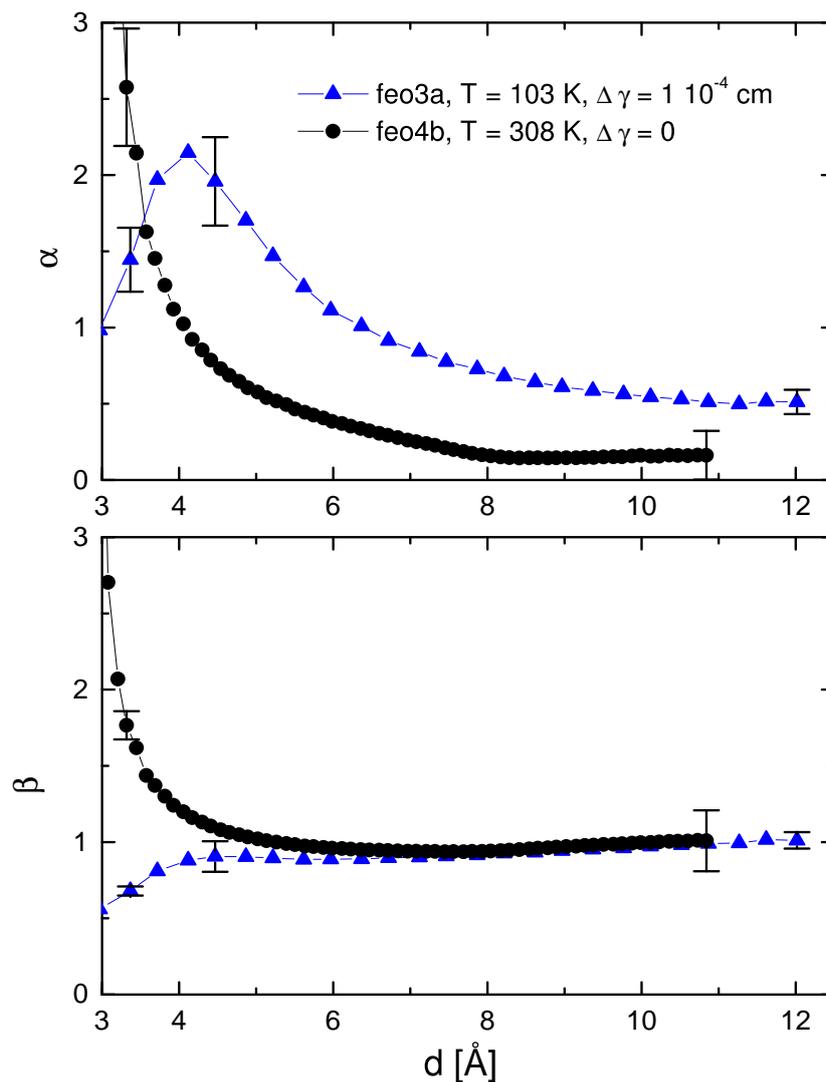


Abb. 5.18: Fitparameter $\alpha(d)$ und $\beta(d)$ für die Messreihen feo3a und feo4b. Bei Messreihe feo3a wurde das Eisen bei 103 K aufgedampft. Bei Messreihe feo3a sinken α und β bei kleineren Dicken als 3 Å kontinuierlich auf 0.

Die Fitparameter $\alpha(d)$ und $\beta(d)$ der Messreihen feo3a und feo4b sind in Abb. 5.18 zu sehen. Bei Messreihe feo4b (11 Å Fe) divergiert α unterhalb 4 Å, bei Messreihe feo3a divergiert α nicht zu höheren Werten, sondern nimmt bei Dicken kleiner 4 Å wieder ab. Sowohl bei 103 K (feo3a) als auch bei 308 K (feo4b) sinkt α kontinuierlich bis zur maximalen Filmdicke. In beiden Fällen ist α deutlich kleiner als 1, bei Messreihe feo4b sinkt α sogar auf fast 0. Da bei Messreihe feo3a das Eisen bei tiefer Temperatur (103 K) aufgedampft wurde, die Fits aber mit den Ordal-Daten

(Raumtemperatur) gerechnet wurden, ist auch hier ein Fehler in α zu erwarten. Mit $\Delta\alpha/\alpha = 7\%$ ist er aber nicht viel größer als der von Messreihe feo1c. Der Parameter $\Delta\gamma$ wurde durch einen vorbereitenden Fit zu $1 \cdot 10^{-4}$ cm bestimmt. Der Parameter β divergiert ebenfalls bei Filmdicken kleiner als ca. 4 Å. Auch hier nimmt β bei Messreihe feo3a (12 Å Fe) bei Dicken kleiner 4 Å ab, im Gegensatz zu Messreihe feo4b (11 Å Fe). Deutliche Unterschiede in $\beta(d)$ sind für feo3a (12 Å Fe) und feo4b (11 Å Fe) ab einer Filmdicke von ca. 5 Å nicht zu erkennen; in beiden Fällen steigt β mit zunehmender Filmdicke leicht an und erreicht bei der maximalen Filmdicke einen Wert von ungefähr 1.

In Abb. 5.19 sind ω_S und β der Messreihen feo3a (12 Å Fe) und feo4b (11 Å Fe) zu sehen. Man sieht wieder das bereits bekannte Ansteigen von ω_S mit zunehmendem O₂-Angebot. Bei Messreihe feo3a (12 Å Fe) verläuft der Anstieg von 2600 cm⁻¹ bis 5200 cm⁻¹, bei Messreihe feo4b (11 Å Fe) von 1000 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹. Es fallen deutliche Schwankungen im Kurvenverlauf auf. Ursache hierfür sind durch die Klimaanlage im Labor hervorgerufene Temperaturinstabilitäten. Dies verursachte auch eine frequenzabhängige Drift, die nicht durch den MCT-Detektor, sondern durch optische Bauteile des Spektrometers verursacht wurde. Durch die Frequenzabhängigkeit ergeben sich Abweichungen in der Drift um einen Faktor größer als 2. Bei Messreihe feo3a (12 Å Fe) zeigt sich diese Drift ganz deutlich auch im Verhalten von β , so dass eine quantitative Auswertung dieser Größe nicht sinnvoll ist. Bei Messreihe feo4b (11 Å Fe) ist die Unsicherheit nicht ganz so groß, β sinkt deutlich von 1.01 bis 0.98. Bei den ohnehin großen Fehlern bei Messreihe feo3a (12 Å Fe) spielt eine eventuelle Unsicherheit bei der Umrechnung zwischen den unterschiedlichen Temperaturen beim Fe-Aufdampfen und beim Sauerstoffangebot (Gleichung 5.8) keine Rolle mehr.

5.2.3 Reflexionsmessungen in p-Polarisation

Zur Durchführung der FIR-Reflexionsmessungen der Messreihen feo9b, feo9c, feo9d, feo9f, feo9g, feo9h mussten entsprechende FIR-Komponenten im Spektrometer und der UHV-Kammer verwendet werden. Dazu gehören: der Ge:Zn-Detektor (nicht bei Messreihe feo9h), der CsI-Strahlteiler, Diamantfenster, und ein Polarisator. Die Messungen wurden bei p-polarisiertem Licht durchgeführt. Der Zweck der FIR-Messungen war es, die Fe-O-Schwingungen zu untersuchen, die nach den Abb. 3.10, 3.9 bei Frequenzen unterhalb von 1000 cm⁻¹ auftreten sollten.

Bevor mit den eigentlichen Messungen begonnen wurde, wurden im Rahmen der Messreihe feo9 verschiedene Testmessungen durchgeführt. Ab einer Filmdicke von 13 nm war kein Einfluss des Reststrahlenspektrums des MgO-Substrates mehr sicht-

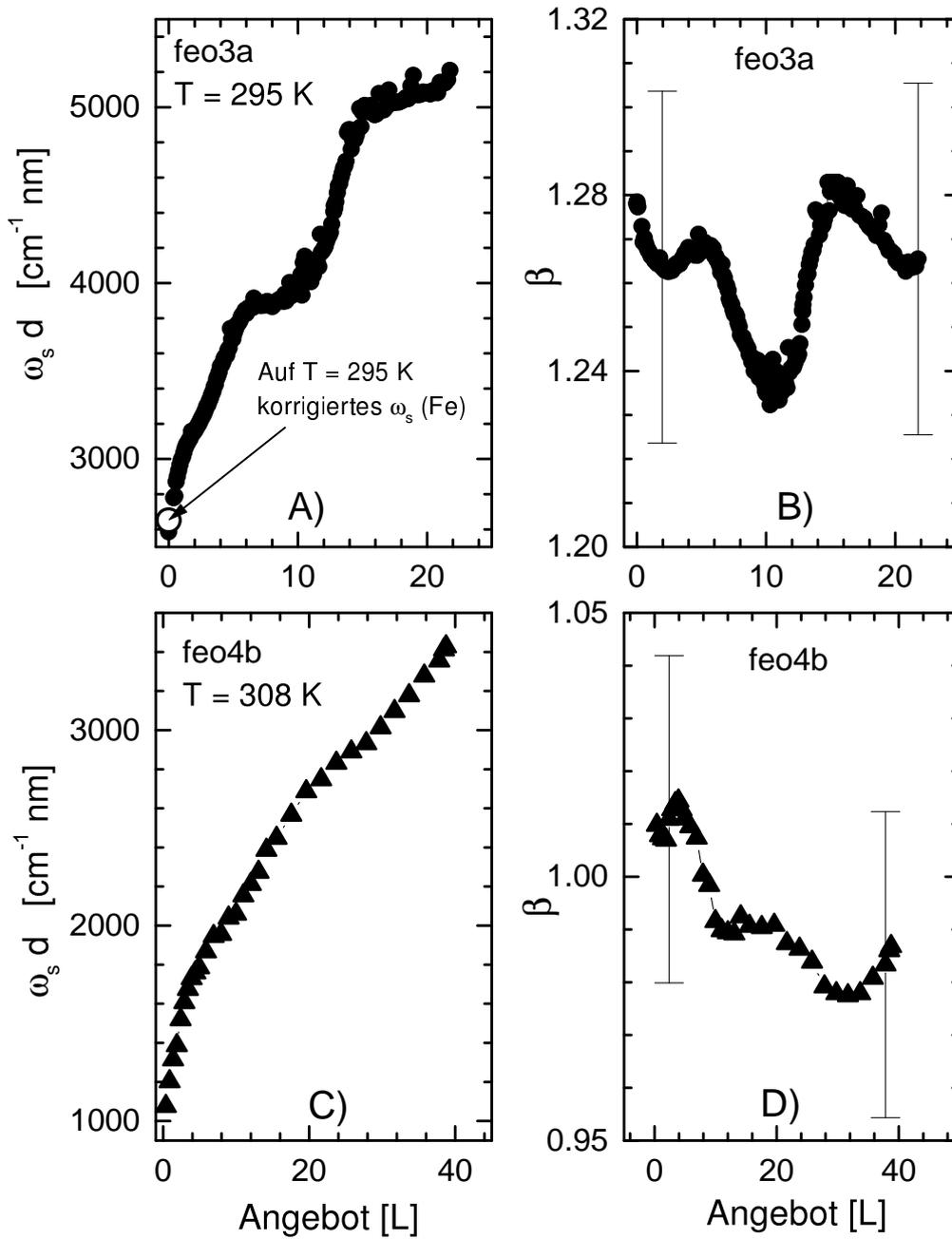


Abb. 5.19: Die Fitparameter $\omega_s d$ und β in Abhängigkeit des O₂-Angebots bei den Messreihen feo3a und feo4b. Die O₂-Spektren bei Messreihe feo3a wurden driftkorrigiert, indem über die Drift bei mehreren Frequenzen gemittelt wurde. Dies führte zu einem $\omega_s d(0L)$, das nicht mit $\omega_s(Fe)$ bei feo3a identisch ist.

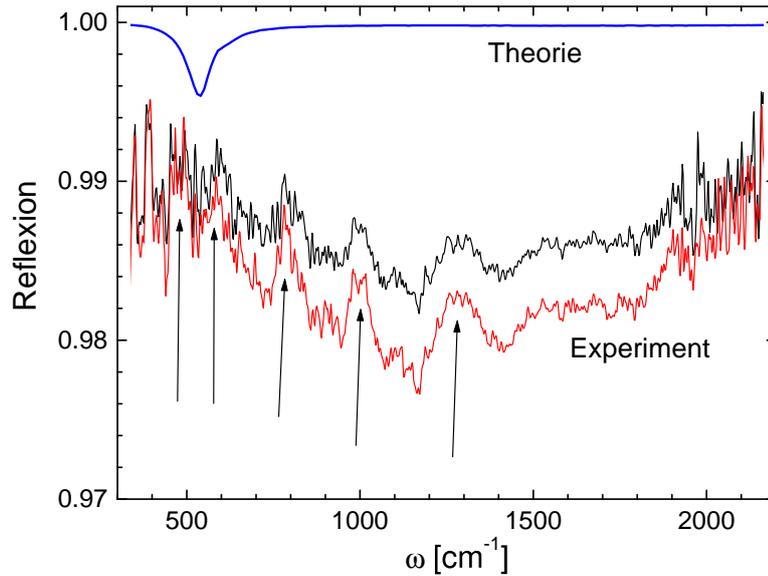


Abb. 5.20: Experiment: relative Reflexionsspektren in p-Polarisation der Messreihen feo9x, gemessen mit dem Ge:Zn-Detektor. Beide Spektren wurden an der gleichen Probe und zeitlich nach dem Referenzspektrum gemessen, ohne dass der experimentelle Aufbau geändert wurde. Ohne Drift sollten beide Spektren auf 100 % liegen. entstand vor dem unteren. Bei dem theoretischen Spektrum wurde eine 2 nm dicke FeO-Schicht auf einem Fe-Halbraum angenommen und die relative Reflexion mit scout berechnet.

bar. Auf diesen Fe-Film wurde bei jeder Messreihe zunächst bei 670 K 1 bis 2 nm aufgedampft, die Probe mit der N₂-Kühlung des Kryostaten auf die Messtemperatur abgekühlt und im Anschluss daran mit der eigentlichen Messung begonnen. Beim Erreichen der Messtemperatur war darauf zu achten, dass die Proben­temperatur zeitlich möglichst stabil ist. Dies bedeutete eine Wartezeit von üblicherweise 1 $\frac{1}{2}$ Stunden. In der Zwischenzeit konnte der Ge:Zn-Detektor eingekühlt werden. Um eine durch während der Abkühlphase adsorbierten Gasmoleküle verunreinigte Fe-Oberfläche zu säubern, wurde bei den Messreihen feo9b und feo9d bei der Messtemperatur (109 K, bzw. 112 K) eine 0.2 nm dünne Fe-Schicht aufgedampft. Dadurch wurde allerdings die zuerst glatte Fe-Oberfläche wieder etwas rau.

Der eigentliche Zweck der Oxidmessungen in Reflexion war die Beobachtung der Fe-O-Schwingungen, die, wie die dielektrische Funktion (Abb. 3.10) und das theoretisch berechnete Spektrum von bulk-FeO (Abb. 3.9 zeigen, im FIR sichtbar sein sollten. In Abb. 5.20 sind zwei zeitlich versetzte Spektren einer Probe, und ein theoretisch berechnetes Spektrum von FeO/Fe/MgO zu sehen. Bei dem theoretischen Spektrum wurde eine 2 nm dicke FeO-Schicht auf einem Fe-Halbraum angenommen

und die Reflexion mit scout berechnet. Die mit Pfeilen bezeichneten Strukturen bildeten sich unabhängig vom Sauerstoffangebot und sind Artefakte der Drift der Probertemperatur aber rühren nicht von den Fe-O-Schwingungsmoden her. Diese Drift hat bei den Reflexionsmessungen der feo9x-Serie sehr starke Auswirkungen gezeigt. Auch noch so kleine Temperaturunterschiede von 0.1 K verursachten messbare Änderungen der Reflexion. Der Peak, der im theoretischen Spektrum zu sehen ist liegt ist in etwa so groß wie die Strukturen in den berechneten Spektren. Das bedeutet, dass FeO nicht eindeutig nachgewiesen werden kann.

In Abb. 5.21 ist die zeitabhängige Reflexion der Probe bei 1300 cm^{-1} dargestellt. Der Beginn und das Ende des jeweiligen O_2 -Angebots sind durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet. Aus den Kurven konnte die entsprechende Änderung der Reflexion durch den Sauerstoff extrahiert werden. Diese Änderung der Reflexion der einzelnen Messreihen ist in Abb. 5.22 gegenüber der Messtemperatur aufgetragen. Bei der Interpretation ist zu beachten, dass die Oberfläche der Messreihen feo9b und feo9d durch das zusätzliche Aufdampfen des 2 \AA dünnen Fe-Films bei tiefer Temperatur rauer ist, als die der anderen Messreihen der Serie feo9x. Nach einem O_2 -Angebot von ca. 500 L bei 371 K ist die mit dem MCT-Detektor gemessene Änderung -0.2% , die mit dem Ge:Zn-Detektor gemessene Änderung gleich 0. Bei tiefer Temperatur, d.h. bei ca. 100 K liegen 2 Messpunkte bei $+0.1\%$, ein weiterer bei -0.15% . Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der Messreihe feo11, so ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den Reflexionsmessungen der feo9x-Serie der IR-Strahl in der Tat die Probe praktisch nicht getroffen hat.

Bei Messreihe feo11 (MCT, insgesamt 30 nm Filmdicke) wurde ein MgO-Kristall verwendet, auf dem ein Eisenfilm von 18 nm Dicke aufgedampft war. Bei einer Temperatur von 673 K wurden weitere 12 nm aufgedampft um eine für Reflexionsmessungen genügend dicke Fe-Schicht zu bekommen. Dem Film wurde in 4 Schritten O_2 angeboten. Im ersten Schritt wurde der O_2 -Druck auf $2 \cdot 10^{-8}$ mbar eingestellt und beobachtet, wie sich die auf die Reflexion des Fe-Films bezogene Reflexion verändert. Bereits bei wenigen Langmuir zeigte sich eine Änderung von 0.1% . Um sicherzustellen, dass es sich tatsächlich um einen Effekt des Sauerstoffs handelt, wurde nach 22 L das Ventil zugezogen. Die Reflexionsänderung blieb konstant. Diese 4 Schritte und die dazugehörige zeitabhängige Reflexion bei den Frequenzen 900 cm^{-1} , 2100 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} sind in Abb. 5.23 zu sehen. Des Weiteren ist im oberen Bild das O_2 -Angebot, ebenfalls in Abhängigkeit der Zeit, zu sehen. An den mit 1, 2, 3 und 4 gekennzeichneten Stellen war das Ventil geschlossen, wie das obere Bild in Abb. 5.23 zeigt. Die Frequenz 2100 cm^{-1} ist die Frequenz, bei der das Sauerstoffangebot die maximale Änderung in der Reflexion hervorruft. An Abschnitt 1 kann man deutlich sehen, wie die Steigung der 2100 cm^{-1} -Kurve fast auf 0 abfällt und anschliessend

5.2 Untersuchung der Systeme Fe/MgO, O/Fe/MgO und O/Fe/Si

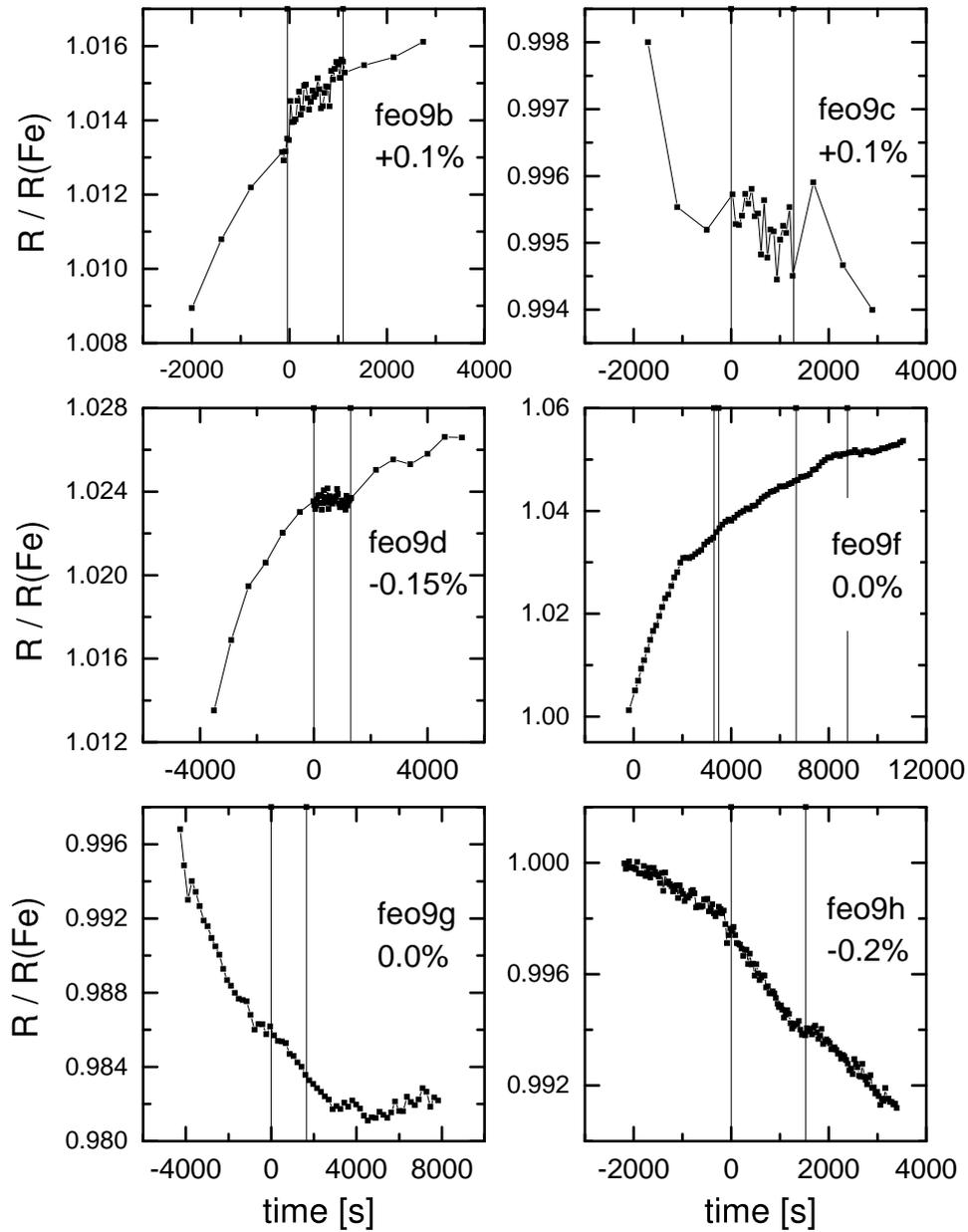


Abb. 5.21: Auf das Substrat (Fe) bezogene, nicht driftkorrigierte Reflexion bei 1300 cm^{-1} für die Messreihen feo9b, feo9c, feo9d, feo9f, feo9g, feo9h. Die eingezeichneten senkrechten Linien bezeichnen die Zeit, bei denen das O_2 -Ventil auf- bzw. zuge dreht wurde. Die angegebenen Prozentzahlen entsprechen dem Unterschied der Reflexion vor- und nach dem O_2 -Angebot. Während der Messungen war die Probestemperatur nicht konstant.

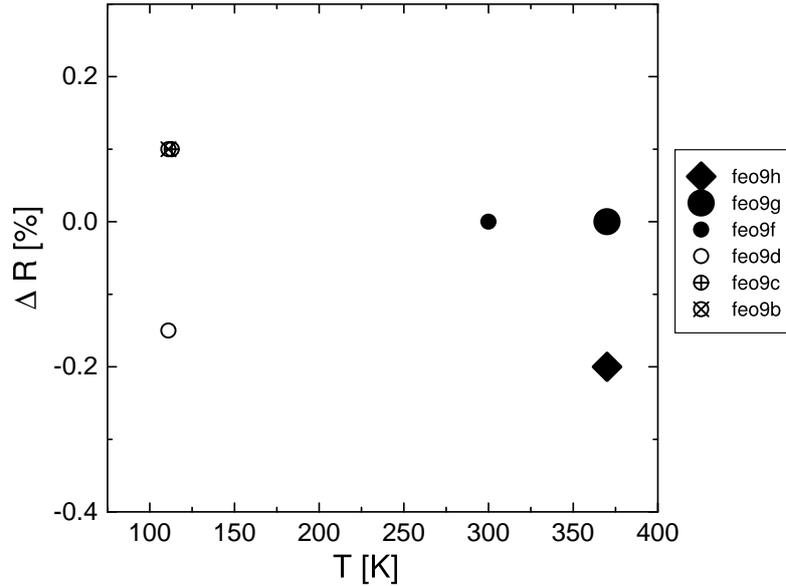


Abb. 5.22: Änderung der Reflexion in Abhängigkeit der Temperatur. Große Symbole: $e \approx 500$ L, kleine Symbole: $e < 50$ L, runde Symbole: Ge:Zn, eckige Symbole: MCT.

wieder zunimmt. Auch an Punkt 1 ist dies zu sehen. Bei einem Sauerstoffangebot größer als 150 L zeichnet sich eine Änderung der Steigung kaum mehr ab; dies liegt daran, dass die Ionengetterpumpe die große Menge O_2 , die sich in der UHV-Kammer befindet, nicht mehr schnell genug abpumpen kann. Bei 236 L hat sich die Reflexion um insgesamt 1.25 % verändert.

Um in einer sinnvoll kurzen Zeitspanne eine größere Menge O_2 anbieten zu können, wurde nach Abschnitt 2 der Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar auf $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erhöht. Bei 900 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} ist nur an Abschnitt 1 eine Änderung nach dem Zudrehen des Ventils zu erkennen. Bei 4000 cm^{-1} steigt die Reflexion nach Abschnitt 2 an, während sie zwischen Abschnitt 1 und 2 abfällt. Offensichtlich besteht ein deutlicher Einfluss durch Drift. Aus diesem Grund wurden die Spektren in Abb. 5.24 nur bis 3200 cm^{-1} dargestellt.

Die Spektren bei 22 L, 43 L, 159 L und 236 L sind in Abb. 5.24 zu sehen. Sie wurden in der Zeit gemessen, in der das Ventil geschlossen war. Die Reflexion nimmt mit der Frequenz bis 2100 cm^{-1} ab und steigt anschliessend wieder an. Bei zunehmendem O_2 -Angebot wird sinkt die Reflexion und das Minimum bei 2100 cm^{-1} erreicht bei 43 L einen Wert von ca. 0.996, bei 236 L einen Wert von 0.987. Zum Vergleich sind in Abb. 5.24 zwei theoretisch berechnete Spektren dargestellt. Es wurde nach Gleichung (3.34) gerechnet, ein l_b von 5 nm und ein ω_{SO} von 700 cm^{-1} bzw. 1500 cm^{-1} angenommen. Die Reflexion nimmt ebenfalls auf ca. 0.987 ab. Das

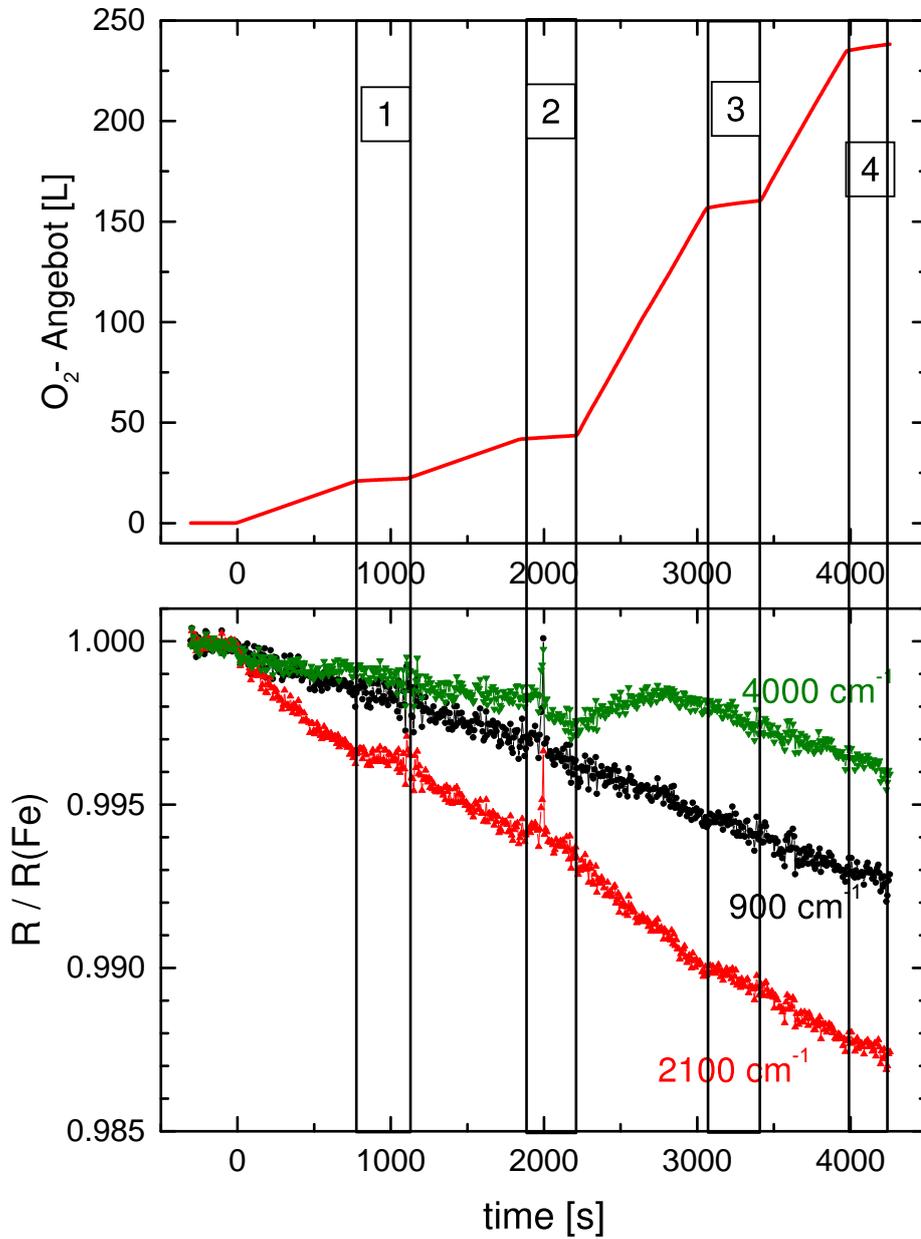


Abb. 5.23: Zeitabhängige Reflexion bei 900 cm⁻¹, 2100 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ bei Messreihe feo11 (30 nm, MCT). Bei den mit 1, 2, 3 und 4 bezeichneten Zeiten war das O₂-Ventil geschlossen.

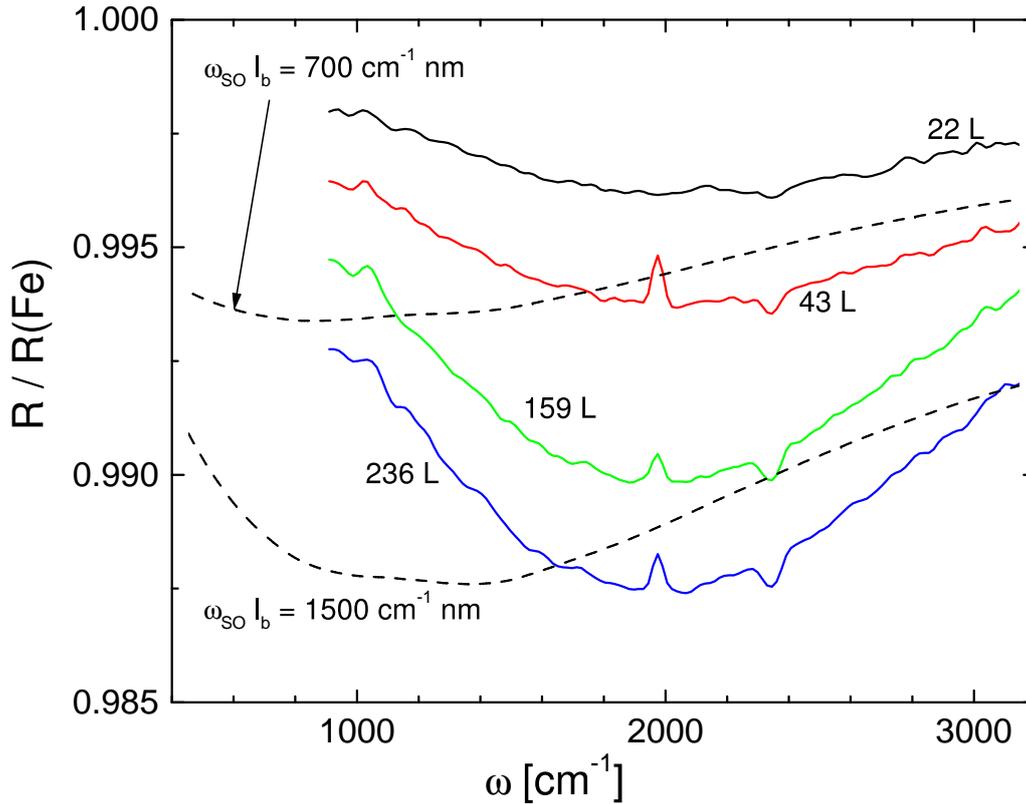


Abb. 5.24: Gemessene Reflexionsspektren bei 22 L, 43 L, 159 L und 236 L und zwei theoretische Spektren, gerechnet nach Gleichung (3.34). Es wurde eine mittlere freie Weglänge von 5 nm angenommen. Die Reflexionsspektren wurde in der Zeit gemessen, die in Abb. 5.23 mit [1](#), [2](#), [3](#) und [4](#) bezeichnet sind.

Minimum liegt bei 1100 cm^{-1} . Eine Änderung von l_b hat keine wesentlichen Verbesserungen der theoretisch berechneten Spektren ergeben. Nimmt man an, dass die Oberflächenstreuung von Fe nicht vernachlässigbar ist, so würde sich das Minimum zu höheren Werten verschieben (siehe Abb. 3.7).

5.2.4 Oxidpräparation und LEED-Messungen

In diesem Kapitel ist ein repräsentativer Teil der gemessenen LEED-Bilder und IR-Spektren der in den Tabellen 5.1 und 5.2 in einer Übersicht gezeigten Messreihen zu sehen. Bei Abbildung 5.25 handelt es sich um eine LEED-Messung bei einer Energie von 183 eV einer Oxidschicht. Sie wurde präpariert, indem die mit Sauerstoff bedeckte Fe-Oberfläche nach den IR-Transmissionsmessungen bei einer Temperatur von 917 K eine halbe Stunde ausgeheilt wurde.

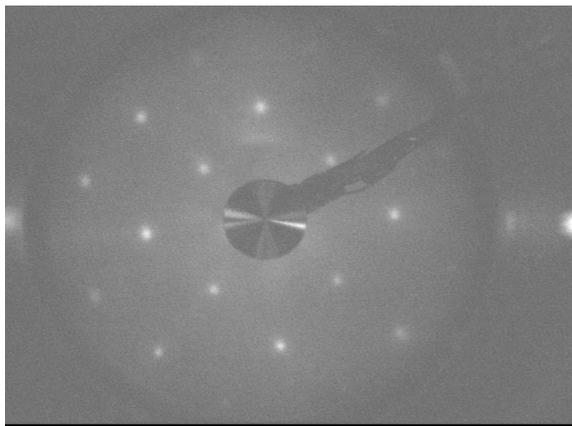


Abb. 5.25: LEED-Bild Messreihe feo3a bei $E=183$ eV. Zu sehen ist die Aufnahme nach Oxidation mit 25 L und Ausheilen bei 917 K von 1.2 nm Fe.

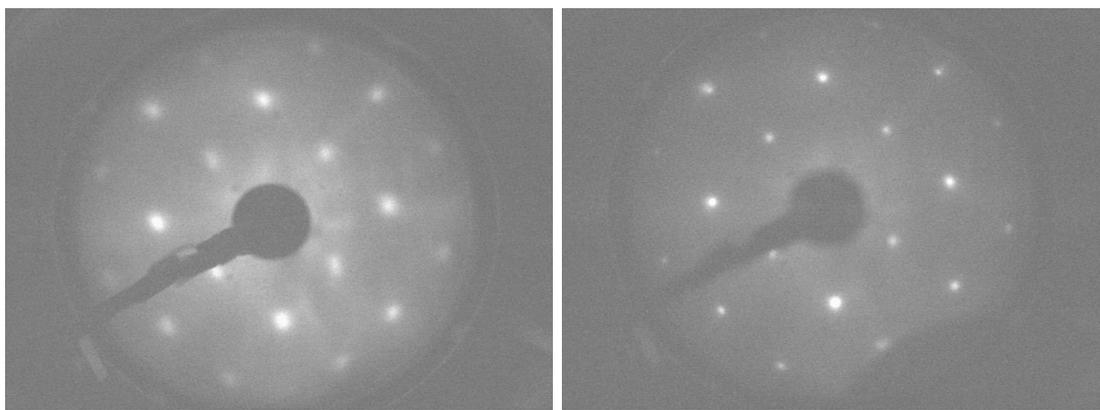


Abb. 5.26: LEED-Bilder Messreihe feo4b. a) Oxid nach Ausheilen von 1.1 nm Fe + 43 L bei 903 K; $E=188$ eV. Die Messtemperatur lag bei 38° . b) Oxid nach Aufdampfen von weiteren 1.0 nm Fe + 40 L und Ausheilen bei 896 K; $E=186$ eV. Die Messtemperatur betrug 36°C .

Bei Messreihe feo4b wurden ebenfalls LEED-Aufnahmen gemacht. In Abb. 5.26 sind ebenfalls Aufnahmen von oxidierten und ausgeheilten Fe-Oberflächen zu sehen. Die erste Aufnahme (Abb. 5.26a) wurde nach 1h Ausheilen bei 903 K der 11 Å dicken Fe-Schicht nach Angebot von 43 L gemacht. Die Energie betrug 188 eV. Es zeigte sich, dass sich die Probe bei Energien kleiner 60 eV auflädt, was an einem verschwindendem LEED-Bild bei gleichzeitigem Aufhellen des Schirms zu sehen war. Für die zweite Aufnahme wurde eine zweite, 9 Å dicke Schicht aufgedampft, die bei der gleichen Temperatur, aber nur 15 min ausgeheilt wurde. Die LEED-Aufnahme wurde bei 186 eV gemacht, die Probe lud sich ab $E < 45$ eV auf. Die Intensität der LEED-Reflexe der 1×1 -Struktur in Abb. 5.26 hat nach dem zweiten Ausheilen abgenommen. Ausserdem sind die Reflexe deutlich schärfer.

Bei Messreihe feo4b wurde die Transmission nach Ausheilen des mit Sauerstoff

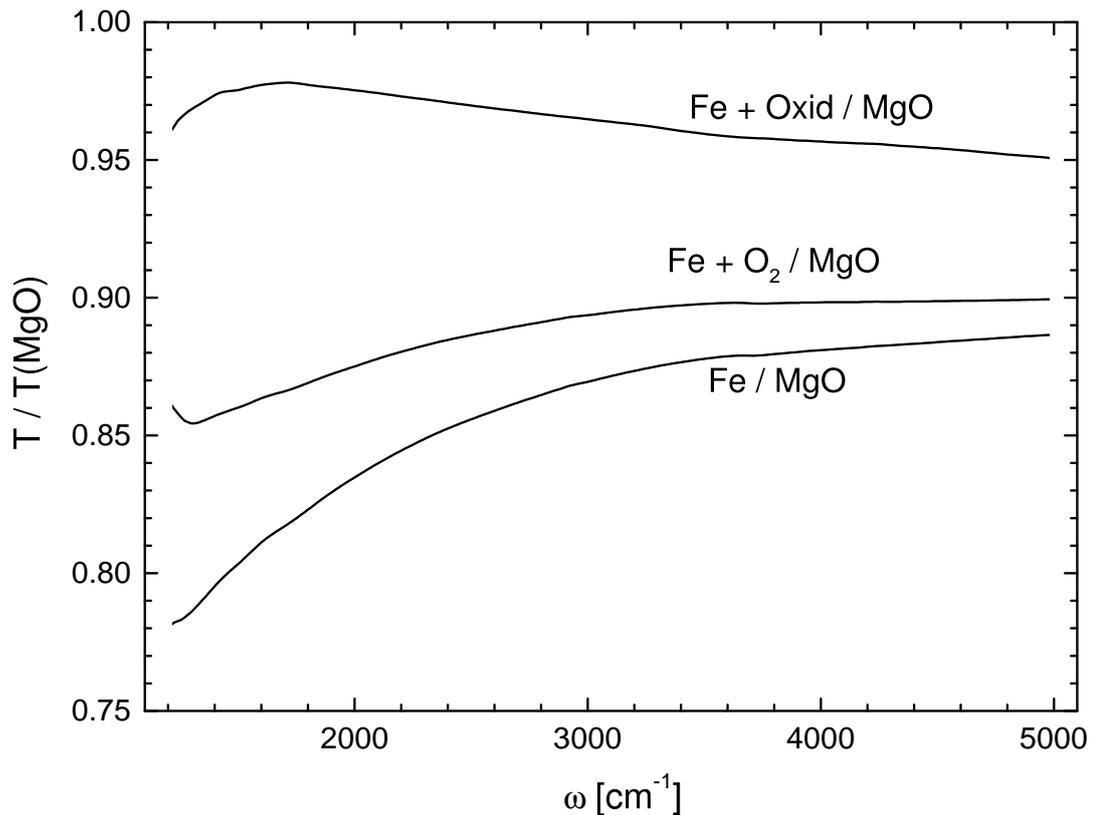


Abb. 5.27: Auf MgO bezogene Transmission der Transmission von Fe/MgO, O/Fe/MgO und Fe-Oxid/Fe/MgO. Die letzte Oberfläche entstand nach Ausheilen der mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche O/Fe/MgO.

bedeckten 11 Å dicken Fe-Films gemessen. In Abb. 5.27 ist die auf MgO bezogene Transmission des Fe-Films, des mit Sauerstoff bedeckten Fe-Films nach 43 L O₂-Angebot und die des ausgeheilten Films zu sehen. Der Unterschied zwischen der Fe/MgO- und der O/Fe/MgO-Messung ist bereits in Kapitel 5.2.2 quantitativ ausgewertet worden. Nach dem Ausheilen lag die Messtemperatur 4 K höher als vorher. Zum Ausheilen wurde der Probenhalter dekontaktiert und mit dem Manipulator nach oben gefahren. Alle gezeigten Spektren basieren auf zum entsprechenden Zeitpunkt gemessenen absoluten Transmissionsmessungen, d.h. das Einkanalspektrum der Probe ist auf das Einkanalspektrum des Vakuums bezogen. Zu sehen ist, dass die Transmission nach dem Ausheilen von ca. 89 % auf 96 % bei 3000 cm⁻¹ ansteigt.

Bei Messreihe feo9e wurde die Adsorption von Sauerstoff mit LEED verfolgt. Da die Druckmessröhre den LEED-Schirm beleuchtet, darf sie während der LEED-Messungen nicht eingeschaltet werden. Um dennoch den Druck während des O₂-

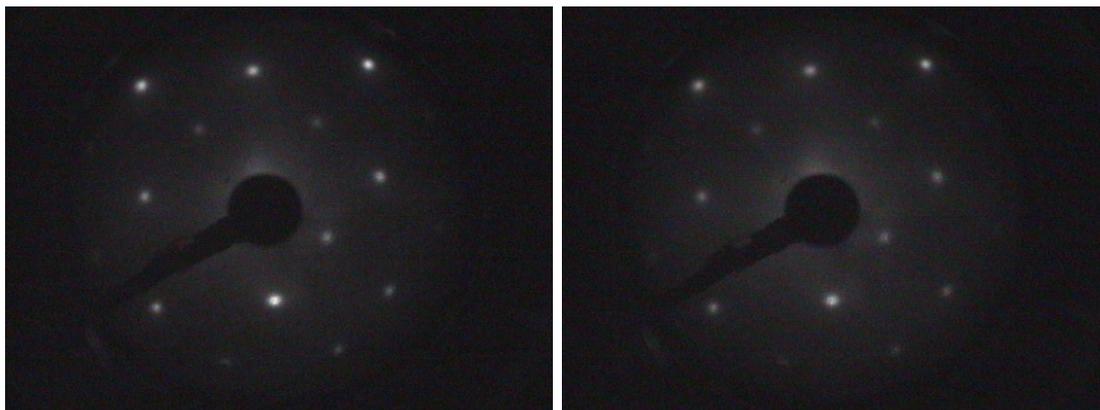


Abb. 5.28: LEED-Bilder der Messreihe feo9e; $E=182.5$ eV. Links: Fe-Oberfläche vor O_2 -Angebot. Rechts: Oberfläche nach Absorption von ca. 40 L.

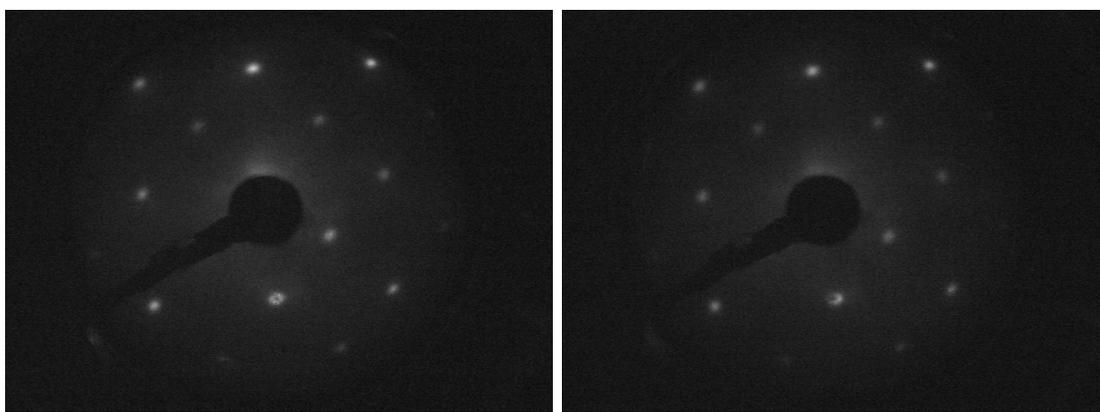


Abb. 5.29: LEED-Bilder der Messreihe feo9f; $E=179$ eV. Links: Fe-Oberfläche vor O_2 -Angebot. Rechts: Oberfläche nach Absorption von 20 L.

Angebots verfolgen zu können, blieb nur die Möglichkeit, das Massenspektrometer einzusetzen. Dieses musste zunächst kalibriert werden, um den angezeigten Ionenstrom in Ampère in den Druck in mbar umrechnen zu können. In Abb. 5.28(links) ist eine LEED-Aufnahme vor dem O_2 -Angebot zu sehen, in Abb. 5.28(rechts) nach dem O_2 -Angebot. Beide Bilder zeigen bei einer Energie von 182.5 eV eine 1x1-Struktur, deren Reflexe sich leicht in der Intensität unterscheiden.

Auch bei Messreihe feo9f wurden vor und nach dem O_2 -Angebot LEED-Aufnahmen gemacht. Die Messungen bei der Energie von 197 eV sind in Abb. 5.29 dargestellt. Hierzu musste die Probe, da auch IR-Messungen durchgeführt wurden, jeweils in eine entsprechende Position in der UHV-Kammer gefahren werden. Auch hier ist eine leichte Änderung der Intensität der LEED-Reflexe der 1x1-Struktur,

aber nicht des LEED-Musters zu sehen.

6 Diskussion der Ergebnisse

Bei Adsorption von Sauerstoff an Eisenoberflächen im infraroten Spektralbereich erhöht sich die relative Transmission gegenüber der relativen Transmission des Eisenfilms. Dieser Effekt tritt sowohl bei kalter, mit flüssigem N_2 gekühlter Probe, als auch bei Raumtemperatur auf. Das spektrale Verhalten ist im besonderen in den Abb. 5.4, 5.5 und 5.7 zu sehen. Es weicht vom spektralen Verhalten der Fe-Spektren bei geringerer Filmdicke deutlich ab. Das bedeutet, dass die Annahme einer Bildung eines Eisenoxidfilms weniger Monolagen Dicke und einer damit verbundenen Reduzierung der effektiven Dicke des Eisenfilms alleine nicht ausreicht. Vielmehr muss es einen frequenzabhängigen Effekt geben, der vom Adsorbat verursacht wird. In Kapitel 3.3.2 wurde die von B.N.J. Persson entwickelte Theorie dargestellt. Die Gültigkeit dieser Theorie kann hingegen aus den Messergebnissen und den Fits alleine nicht bewiesen werden, ist jedoch plausibel. Folgende Befunde sind allen gezeigten Messreihen gemeinsam:

- Eine Einführung neuer Fitparameter ist nicht nötig. Es reichen die bereits die Parameter aus, die die dielektrische Funktion des Fe-Substrates beschreiben.
- O_2 -Adsorption führt zu einer deutlichen Erhöhung der Streufrequenz ω_S .
- Die Plasmafrequenz bzw. β sinkt mit zunehmendem O_2 -Angebot nur geringfügig.

6.1 Präparation von Fe-Filmen

Bei Spektren der Eisenfilmen der Messreihen feo1c (10 Å Fe) und feo3a (12 Å Fe) wurde beobachtet, dass mit zunehmender Filmdicke die zuerst negative Steigung verschwindet und anschließend positiv wird. Eine positive Steigung tritt bei metallischen Filmen auf, eine negative Steigung bei dielektrischen Filmen. Dies korreliert z.B. mit theoretischen Berechnungen von Berthier [BDr89, BPe97]. Sie sagen voraus, dass bei Inselfilmen, bei denen das Metall nur einen geringen Teil der Oberfläche

bedeckt, dielektrisches Verhalten auftritt, bei größerer Bedeckung hingegen metallisches Verhalten. Bei dem in Messreihe feo1c (10 Å Fe) präparierten Film kann also nach Abb. 5.6 davon ausgegangen werden, dass der Film geschlossen ist. Bei tiefer Temperatur tritt, wie Experimente mit HAS [FPR00] und IR [Pri00] gezeigt haben, praktisch kein 3D-Wachstum auf, sondern der Film schließt schon bei geringen Filmdicken, obwohl eine atomare Rauigkeit bleibt. Die geringe, aber nicht verschwindende Rauigkeit kommt im Fitparameter α zum Ausdruck. Bei Messreihe feo3a (12 Å, 103 K, MgO) muss der Film rauer aufwachsen, da α nicht ab einer bestimmten Dicke konstant ist, sondern bis zur Dicke von 12 Å kontinuierlich abfällt. Dieser Unterschied liegt vermutlich am Substrat; obwohl beide Filme bei tiefer Temperatur präpariert wurde, wurde bei feo1c (10 Å Fe) eine Zwischenschicht aus FeO benutzt, bei feo3a (12 Å Fe) hingegen nicht. Der Wert von α beim komplett aufgedampften Film ist mit einem Wert von 0.5 vergleichbar mit Messreihe feo1c, wo α einen Wert von ca. 0.6 hat. Es ist zu berücksichtigen, dass die Grundlage der Fits die Ordal-Daten für Raumtemperatur waren, feo1c (10 Å Fe) und feo3a (12 Å Fe) jedoch bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden. Der dadurch entstehende Fehler in α berechnet sich nach Gleichung (5.4). Beim komplett aufgedampften Film beträgt $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}(\text{feo1c}) = \frac{0.03}{0.6} 5\%$ und $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}(\text{feo3a}) = \frac{0.03}{0.5} = 6\%$, ist also verhältnismäßig klein, so dass die Fits mit den Raumtemperaturwerten nach Ordal zulässig sind. Die in beiden Fällen kleinen α -Werte von 0.6 (feo1c, 10 Å Fe) bzw. 0.5 (feo3a, 12 Å Fe) stimmen mit der Vorstellung einer atomaren Rauigkeit überein.

Bei Messreihe feo3a (12 Å Fe) stimmt auch das Verhalten von β mit den Erwartungen [BDr89, BPe97] überein: nach dem flachen Minimum um $d=6$ Å steigt β leicht an, was einer größer werdender Eisenmenge auf dem Substrat entspricht. Bei Messreihe feo1c (10 Å Fe) zeigt sich hingegen kein Minimum, dennoch nähert sich β bei ebenfalls dem Wert 1; die β -Werte der beiden Messreihen unterscheiden sich kaum.

In Messreihe feo8 (38 Å Fe) wurde ein Si(001)-Substrat verwendet, auf das 38 Å Fe aufgedampft wurde. Fe sollte auf einer Si(001)-Oberfläche im layer-by-layer-Modus aufwachsen [GMi91]. Die Rauigkeit eines Fe-Films auf einer Si-Oberfläche bei Raumtemperatur soll im Å-Bereich [KNJ99] liegen. Die Messergebnisse in den Abb. 5.8C und 5.8D deuten hingegen auf eine sehr raue inselförmige Oberfläche, der Film schliesst erst ab ca. 30 Å Fe. Der Grund für diese große Abweichung in Bezug auf die Ergebnisse der anderen Messreihen liegt vermutlich in der Präparationsmethode. Bevor das Substrat in die UHV-Kammer eingeschleust wurde, befand sich, da das Substrat längere Zeit an Luft gelagert wurde, eine dicke SiO-Schicht auf dem Substrat. Durch mehrmaliges Heizen auf über 1000 K wurde versucht diese Oberfläche abzdampfen. Beim Abdampfen bei hohen Temperaturen bilden sich

ungefähr $50 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ große Löcher [GMi91]; das Breiten-Filmdicken-Verhältnis beträgt also ≈ 26 . Eine inselförmige Oberfläche aufgrund von Löchern im Substrat ist wegen der Größe der Löcher also unwahrscheinlich. Vermutlich befand sich noch SiO auf dem Si als das Fe aufgedampft wurde. Durch das mehrmalige Heizen wurde zudem mit Sicherheit nicht nur SiO verdampft, sondern auch das Si selbst. Eine LEED-Messung am Substrat lies keine Spots zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass eine sehr raue Si-Oberfläche vorlag, auf der sich ein rauer, erst bei hohen Filmdicken schließender Fe-Film gebildet hat.

Bei Messreihe feo4b (11 \AA Fe) wurde Fe auf eine Zwischenschicht aus wenigen Monolagen FeO auf MgO aufgedampft, bei Messreihe feo9 (11 \AA Fe) auf an Luft gespaltenem MgO. Bei an Luft gespaltenem MgO ist die Zahl der Inseln aufgrund einer hohen Defektdichte an der Oberfläche hoch und der Fe-Film schließt bei kleinen Schichtdicken [FPM00]. Der kontinuierliche Abfall von α und ein verhältnismäßig kleiner Wert von 0.25 zeigen, dass eine höhere Anfangsrauigkeit langsam verschwindet. Bei Messreihe feo4b sinkt zeigt der Verlauf von α zwar ebenfalls ein langsames Verschwinden der Oberflächenrauigkeit an, nur weicht die berechnete Transmission von den Spektren deutlich ab (Abb. 5.17 und Abb. 5.11). Am über einen großen Dickenbereich fast konstantem, leicht ansteigenden Verlauf von β bei feo4b (11 \AA Fe) und feo9 (11 \AA Fe) ist zu erkennen, dass der Film geschlossen ist.

Fällt die Transmission bei niedrigen Frequenzen stärker ab als bei hohen, so kann davon ausgegangen werden, dass der Film geschlossen ist. Bei Messreihe ist dies bereits bei dem im ersten Schritt präparierten Film der Dicke 11 \AA der Fall. Beim zweiten Aufdampfen bei 673 K setzt sich dieses Verhalten fort, wie auch das nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommene Spektrum (Abb. 5.14) zeigt. Aus HAS-Experimenten ist bekannt, dass bei hohen Temperaturen Fe auf einem bereits vorhandenen Fe-Film durch Stufen-Fließen aufwächst. Ein auf diese Weise präparierter Film weist nur eine geringe Rauigkeit auf. Dies wurde durch Experimente von A. Pribe mit IR-Spektroskopie bestätigt [Pri00].

6.2 Adsorption von Sauerstoff

6.2.1 Transmissionsmessungen

Tiefe Temperatur

Bei Messreihe feo1c (10 \AA Fe) ist schon am spektralen Verhalten der O/Fe/MgO-Spektren zu erkennen, dass sich bei O₂-Angebot die dynamische Leitfähigkeit des Fe-Films ändern muss. Die quantitative Änderung wird am angebotsabhängigen Verlauf

der Fitparameter ω_{SO} und β deutlich. Bei Messreihe feo1c (10 Å Fe) steigt ω_S um 100 %, bei Messreihe feo8 (38 Å Fe) hingegen nur um 14 % zwischen 0 und 22.5 L. Der Verlauf von ω_S hingegen ist dem bei Messreihe feo1c ähnlich. Die Fitergebnisse für 112 L sind aus mehreren Gründen mit einem Fragezeichen zu versehen. Zum einen ist die Abweichung des berechneten Spektrums deutlich (siehe Abb. 5.14) und zum anderen weicht der Wert für β sehr stark von dem Verlauf von β bei niedrigerem O₂-Angebot ab. Zwischen der 22.5 L-Messung und der 112 L-Messung musste zudem die Probe mit flüssigem N₂ nachgekühlt werden, so dass von einer deutlichen Änderung der Drift auszugehen ist. Vernachlässigt man den Wert für ω_S bei 112 L so ist sowohl bei feo1c (10 Å Fe) als auch bei feo8 (38 Å Fe) im Rahmen der Fehler Sättigung zu beobachten.

Sowohl bei feo1c (10 Å Fe) als auch bei feo8 (38 Å Fe) wird ein mit zunehmendem O₂-Angebot sinkendes β beobachtet. Die Fehlerbalken in Abb. 5.10 werden, da sich die Menge des aufgedampften Eisens nicht mehr ändert, von absoluten Fehlern verursacht. Sich an der Oberfläche bildendes Eisenoxid entzieht dem Fe-Film Elektronen, die nicht mehr zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen können. Dadurch sinkt die zu \sqrt{n} proportionale Plasmafrequenz was sich in einem kleiner werdenden β äußert. Der prozentuale Abfall von β ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Lu et al [LAB89]

Messreihe	$1 - \frac{\beta(15L)}{\beta(0L)}$
feo1c (10 Å Fe)	-2 %
feo8 (38 Å Fe)	-7 %

Tabelle 6.1: Änderung von β bei 15 L in Prozent.

untersuchten die Adsorption von O₂ an Fe(001) bei 103 K mit Hilfe der AES. Sie stellten zwischen 0 und 2.5 L eine konstante Steigung des O/Fe-Peakverhältnisses fest, das bei höheren Dosen sättigt. Sie interpretierten dies als Hinweis auf einen praktisch konstanten Haftkoeffizient bis fast zur Sättigungsdosis, der anschliessend sehr schnell auf 0 abfällt. Dieses Ergebnis stimmt im Prinzip mit dem Verlauf von ω_S überein, wenn auch bei einer deutlich höheren Sättigungsdosis von ca. 10 L. Das Verhalten von β passt nur bei Messreihe feo1c (10 Å Fe) in etwa zu dieser Beobachtung. Sieht man von den Werten zwischen 1 und 7 L ab, die durch eine instabil arbeitenden Klimaanlage verursacht sein könnten, so fällt β zwischen 7 L und 14 L nur leicht ab; das Niveau ist niedriger als der Wert bei 0 L. Bei Messreihe feo8 (38 Å Fe) hingegen fällt β mit konstanter Steigung ab. Einen Hinweis auf Sättigung gibt es nicht. Da der Fe-Film auf dem Si-Substrat inselförmig aufgewachsen ist, liegt keine reine (100)-Oberfläche vor. Aus Abb. 2.2 ist ersichtlich, dass auf Fe(110)-Oberflächen eine Sättigung erst bei höheren O₂-Dosen eintritt, was das Verhalten von β erklären

würde.

Raumtemperatur

Beim Vergleich der Raumtemperaturmessungen von O/Fe (feo3a (12 Å Fe), feo4b (11 Å Fe), feo9 (11 Å Fe) und feo10 (38 Å Fe)) fallen trotz der praktisch gleichen Messtemperatur verschiedene Unterschiede auf. Es muss bei dem Vergleich berücksichtigt werden, dass die Messreihen feo3a (12 Å Fe) und feo4b (11 Å Fe) wegen der großen Drift unzuverlässiger sind, als die anderen beiden. Anhand der Abb. 5.19 und 5.15 kann man für ω_S und β die in Tabelle 6.2 Werte zusammenstellen. Insbesondere die Ergebnisse für ω_S unterscheiden sich deutlich. Der wesentliche

Messreihe	$1 - \frac{\omega_S(40L)}{\omega_S(0L)}$	$1 - \frac{\beta(40L)}{\beta(0L)}$
feo4b (11 Å Fe)	200 %	-5 %
feo10 (11 Å Fe)	13 %	-3 %

Tabelle 6.2: Änderung von β bei 15 L in Prozent.

Unterschied zwischen den beiden Messreihen ist die Präparationsmethode. Der Fe-Film aus Messreihe feo4b (11 Å Fe) ist rauer und weniger als halb so dünn (11 Å im Vergleich zu 28 Å) wie der in Messreihe feo10 (28 Å Fe) präparierte Film. Das O₂-Angebot bei Messreihe feo10 wurde mit dem Massenspektrometer kontrolliert. Im Vergleich zur Messung des O₂-Angebots bei Messreihe feo9f ergab sich, unter Berücksichtigung der ungenaueren Justierung des Massenspektrometers, ein höherer CO-Partialdruck sowohl vor als auch während des O₂-Angebots. Die Ergebnisse der O₂-Adsorption bei Messreihe feo10 könnten durch zusätzliche Adsorption von CO verfälscht sein.

Die Fe-Oberfläche scheint auf das Adsorptionsverhalten von O₂ einen sehr großen Einfluss auszuüben. Eine Sättigung wie bei den Messungen bei tiefer Temperatur wird nicht beobachtet. AES-Messungen des Haftkoeffizienten bei Raumtemperatur lassen eine Sättigung bei O₂-Dosen ab 10 L erwarten [SMO84], Ellipsometriemessungen hingegen erst ab 100 L [VKG86, LHH92]. Zudem spielt die Oberflächenrauigkeit eine Rolle [GSM99]. Anhand dieser Literaturdaten kann die Dicke des Oxidfilms abgeschätzt werden. Bis 50 L ist die Oxidfilmdicke proportional zum O₂-Angebot; der Wert liegt bei ungefähr 0.16 Å/ 1 L. Für 40 L erhält man eine Dicke von 6.4 Å. Da die Fe-Filme sowohl von Messreihe feo10 (11 Å Fe) als auch von feo4b (11 Å Fe) dicker sind, kann eine vollständige Oxidation des auf der Oberfläche vorhandenen Eisens nicht beobachtet werden. Hierfür müsste man einen 1 nm dünnen, glatten Film präparieren und mehr als 100 L O₂ anbieten.

Aus der gemessenen Änderung von β aus Tabelle 6.2 kann ebenfalls eine Änderung der Filmdicke durch Oxidation abgeschätzt werden. Nach Gleichung 3.14 ist

$\beta^2 \propto n = \frac{N}{Ad}$ mit der Elektronenzahl N , der Fläche A und der Filmdicke d . Daraus folgt, dass $\beta^2 d \propto N$. $\beta^2 d$ ändert sich mit dem O_2 -Angebot. Unter der Annahme, dass während der Oxidation die elektrisch leitende Schicht nur dünner wird, und sich die Elektronendichte und damit β nicht verändert, entspricht die Änderung von $\beta^2 d$ einer Dickenänderung. Bei Messreihe feo4b erhält man nach Tabelle 6.2 eine Änderung von $\beta^2 d = 10\%$ bei 40 L. Bei konstanter Elektronendichte entspricht das einer Dickenänderung von ebenfalls 10%. Für Messreihe würde sich eine Dickenänderung von nur 6% ergeben. Das nach nach [VKG86, GSM99] erwartete Ergebnis ist mit 42% (Verringerung der Filmdicke von 11 Å um 6.4 Å) hingegen deutlich größer.

Bei Messreihe feo9 (11 Å Fe) wurden dem Fe-Film insgesamt 6.5 L O_2 angeboten. Prozentual stieg ω_S insgesamt um 38% an, und ist damit deutlich größer als der Anstieg von ω_S bei Messreihe feo10. Er beträgt nur etwa 3%. Interessant ist die deutliche Änderung der Steigung bei ca. 2 L in ω_S und β . Auch bei Messreihe feo10 (11 Å Fe) ist bei Bedeckungen unter 10 L eine Änderung der Steigung zu beobachten, wenn auch nur in ω_S und nicht in β . Aus den Ergebnissen von Ellipsometriemessungen [VKG86] geht ein derartiges Verhalten nicht hervor.

Die Ergebnisse der Messreihe feo3a (12 Å Fe), insbesondere die β -Werte sind unglücklicherweise von sehr starken, ebenfalls von der instabil laufenden Klimaanlage verursachten Schwankungen überlagert. Aus dem Verlauf von β können leider keine Aussagen getroffen werden, da die Schwankungsamplitude bei 3% liegt und damit ebenso groß wie die bereits besprochenen Änderungen ohne Einflüsse der Klimaanlage. Der Anstieg von ω_S bei 20 L liegt bei 200% und ist somit ähnlich groß wie bei feo4b (11 Å Fe).

Änderung des Oberflächenwiderstandes

In [Per91] finden sich tabellierte Werte für den Oberflächenwiderstand, angegeben in $d \frac{\partial \rho}{\partial n_a} \Big|_{n_a=0}$. Er kann aus den Messdaten mit Gleichung (3.16) berechnet werden. Es gilt:

$$\rho = \frac{1}{2\pi c \epsilon_0} \frac{\omega_\tau(n_a, \omega)}{\omega_p^2(\omega \rightarrow 0)}. \quad (6.1)$$

n_a ist die Bedeckung. $\omega_\tau(n_a, \omega)$ ist gegeben durch

$$\omega_\tau(n_a, \omega) = \omega_\tau^{bulk} + \omega_S(Fe) + \omega_{SO}(n_a). \quad (6.2)$$

Aus den Messdaten ist nur ω_{SO} in Abhängigkeit des O_2 -Angebots bekannt. Man benötigt noch eine Möglichkeit, das Angebot in Bedeckung umzurechnen. Da nur ω_{SO} von n_a abhängt folgt aus (6.1) und (6.2):

$$d \frac{\partial \rho}{\partial n_a} \Big|_{n_a=0} = \frac{d}{2\pi c \epsilon_0 \omega_p^2(\omega \rightarrow 0)} \frac{\partial e}{\partial n_a} \frac{\partial \omega_{SO}(e)}{\partial e} \Big|_{e=0} \quad (6.3)$$

In [LHH92] findet sich $n_a(e)$ für Fe(001) für verschiedene Temperaturen und es kann $\frac{\partial e}{\partial n_a}$, mit $e =$ Sauerstoffangebot berechnet werden. Aus [LHH92] ergab sich für eine Temperatur von 298 K:

$$\left. \frac{\partial e}{\partial n_a} \right|_{n_a=0} = \frac{30 \text{ L}}{10^{-15} \text{ cm}^{-2}}. \quad (6.4)$$

$\partial\omega_{SO}(e)/\partial e(0L)$, d.h. die Steigung von ω_{SO} beim O_2 -Angebot von 0 L, wurde für die Messreihen feo1c, feo3a, feo4b, feo8, feo9 und feo10 aus den Ergebnissen für $\omega_{SO}(e)$ (Abb. 5.10, 5.19, 5.15) berechnet. In Abb. 5.15 ist $\partial\omega_{SO}(e)/\partial e(0L)$ für die Messreihen feo9 und feo10 mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Für die Plasmafrequenz $\omega_p^2(\omega \rightarrow 0)$ wurde ein nach den Ordal-Daten berechneter Wert von 31500 cm^{-1} eingesetzt. Mit diesen Angaben konnte nach Gleichung (6.3) der Oberflächenwiderstand berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zu sehen. Es fällt auf, dass die Größe des Oberflächenwiderstandes nach Messreihe feo10 als

Messreihe	Fe-Dicke/nm	$d\partial\rho/\partial n_a(n_a = 0) [\mu\Omega\text{cm} \text{ \AA}^3]$
feo1c	10 \AA	$6.8 \cdot 10^4$
feo3a	12 \AA	$2.9 \cdot 10^4$
feo4b	11 \AA	$2.4 \cdot 10^4$
feo8	38 \AA	$9.0 \cdot 10^3$
feo9	11 \AA	$5.3 \cdot 10^4$
feo10	28 \AA	$5.8 \cdot 10^3$
O/Cu		$2.3 \cdot 10^3$

Tabelle 6.3: Oberflächenwiderstand der einzelnen Messreihen und für O/Cu [Per91]. Bei den Angaben für feo1c und feo8 wurden ebenfalls die Raumtemperaturwerte für $\frac{\partial e}{\partial n_a}$ verwendet, so dass sich zu große Werte ergeben.

der Wert für eine andere sauerstoffbedeckte Oberfläche, O/Cu, nur um einen Faktor von ca. 2.5 höher liegt. Die Abweichung der Ergebnisse der einzelnen Messreihen ist relativ groß, wofür zum Teil die unterschiedliche Morphologie der Oberflächen verantwortlich gemacht werden kann. Die Abweichung ist jedoch nicht systematisch; z.B. ergab sich bei Messreihe feo9 ein relativ hoher Oberflächenwiderstand, obwohl das Fitergebnis für den Rauigkeitsparameter α einen relativ kleinen Wert von 0.25 ergab. Das Ergebnis der Messreihe feo9 sind nicht von starken Schwankungen der Drift beeinflusst, und es stimmt in der Größenordnung mit den Ergebnissen der anderen Messreihen (außer dem von feo10) überein. Es hat wahrscheinlich die kleinsten Fehler.

6.2.2 Reflexionsmessungen

Während sich bei den Messungen der feo9x-Serie (Ge:Zn und MCT) praktisch keine Änderung der Reflexion durch das Adsorbat zeigt, ist bei Messreihe feo11 (MCT) eine maximale Änderung von 1.25 % bei 2100 cm^{-1} und einem O_2 -Angebot von 236 L zu sehen.

Der Wert des Minimums der theoretisch berechneten Reflexion bei $\omega_{SO} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ ist in etwa so groß wie das Minimum des experimentellen Spektrums für 236 L. Da ω_{SO} , die Änderung von ω_S durch das O_2 -Angebot, bereits mit l_b multipliziert wurde und somit unabhängig von der Filmdicke ist, kann er mit den aus den Transmissionsmessungen erhaltenen Werten verglichen werden. Sowohl bei feo11 als auch bei feo10 wurde auf einen bereits vorhandenen Fe-Film bei einer Temperatur von ca. 670 K Fe aufgedampft. Die Oberflächen sollten also in etwa vergleichbar sein. Sowohl bei dem experimentellen Spektrum bei 43 L also auch bei dem theoretisch berechneten Spektrum mit $\omega_{SO} = 700 \text{ cm}^{-1}$ liegt das Minimum bei einem Wert von etwa 0.996. Bei Messreihe feo10 (Transmissions) ergibt sich ein Anstieg von ca. 350 cm^{-1} beim gleichen O_2 -Angebot. Diese beiden Ergebnisse unterschieden sich zwar um einen Faktor 2, da das Minimum der berechneten Reflexion aber um ca. 1000 cm^{-1} tiefer liegt, ist die Übereinstimmung im Rahmen der Fehler dennoch recht gut. Als Ursache für die Abweichung kann die Streuung der Elektronen an der Fe-Oberfläche und eine zusätzliche bulk-Streurate verantwortlich gemacht werden. Anhand von Abb. 3.7 ist zu sehen, dass sich bei zunehmendem $\omega_S(\text{Fe})$ das Minimum der Reflexion zu höheren Frequenzen verschiebt.

Die Ergebnisse der Messreihe feo11 und die theoretischen Rechnungen passen nicht zu den Ergebnissen der Serie feo9x. Der Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich der, dass der IR-Strahl nicht genau die Probenoberfläche traf. Die Position, auf die der Probenhalter für die Reflexionsmessungen einzustellen ist, kann nur gemessen werden, wenn der Fe-Film noch transmittiert, da die Reflexion eines dicken Fe-Film kaum von der der Mo-Platte, auf der sich die Probe befindet, zu unterscheiden ist. Die Probenposition wurde zwar auf diese Weise justiert, doch ergab sich während der Testmessungen mit Fe-Filmen verschiedener Dicke eine allmähliche Verschiebung der seitlichen Position. Die Positionierung des Probenhalters senkrecht zum IR-Strahl war ebenfalls nicht eindeutig. Der Probenhalter bot zwar den Vorteil, dass mit Hilfe der Klappe die untere Hälfte des Substrates abgedeckt werden konnte und somit zwei Substrate zur Verfügung standen, allerdings lassen sich konstruktionsbedingt keine Substrate einsetzen die dicker als 2 mm sind. Bei großen Einfallswinkeln bewirken schon kleine Positionierungsfehler, dass der IR-Strahl die MO-Platte trifft.

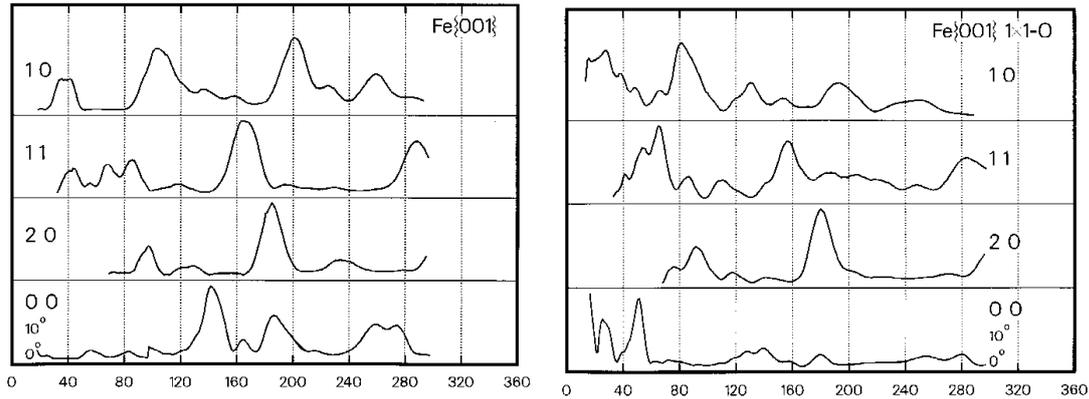


Abb. 6.1: $I(V)$ -Kurven für eine Fe-Oberfläche und eine Fe-Oberfläche nach Adsorption von O_2 . Entnommen aus [Jon]. Die LEED-Bilder wurden bei einer Energie von etwa 180 eV aufgenommen.

6.2.3 Oxidpräparation und LEED-Messungen

Bei den Messreihen feo9e und feo9f wurde gefunden, dass sich die Intensität der LEED-Reflexe vor und nach dem O_2 -Angebot leicht unterschiedlich ist. Neu hinzugekommene Reflexe konnten hingegen nicht gefunden werden. In [LJJ77] wurde die Adsorption von O_2 mit dynamischen LEED untersucht und eine Abhängigkeit der Intensität der LEED-Reflexe vom Sauerstoffangebot und der Energie gefunden. Das von anderen Gruppen [BRh76, SDw74] beobachtete Ausbilden einer 2×2 -Struktur konnte nicht bestätigt werden. In meinen Aufnahmen (feo9e: Abb. 5.28, feo9f: Abb. 5.29) ist zwar ebenfalls eine 2×2 -Struktur zu sehen, aber sowohl an der reinen Fe-Oberfläche als auch an der mit O bedeckten Oberfläche. Das Experiment feo9e müsste, um die Adsorption von O_2 besser beobachten zu können, bei mehreren Energien wiederholt werden. Anhand von Abb. 6.1 kann man ablesen, bei welchen Energien der Einfluss des O_2 -Angebots am besten zu sehen ist. Gut geeignet wären z.B. 80 eV und 200 eV, da die Intensität der (10)-LEED-Reflexe von Fe(001) und von Fe(001)- 1×1 -O, d.h. der mit Sauerstoff bedeckten Fe(001)-Oberfläche, deutlich unterscheiden. Bei 183 eV, der Energie bei der die LEED-Bilder der Messreihe feo9e aufgenommen wurden, sind hingegen bei den (10)-, (11)-, (20)- und (00)-Reflexen keine deutlichen Unterschiede zu erkennen.

Nach dem Ausheilen wurde keine Änderung des 1×1 -Musters des Eisens gefunden. Es wurde festgestellt, dass sich beim Ausheilen auf über 900 K FeO bildet [VGr81, LAB89] und ein scharfes p - 1×1 Muster zu sehen ist. Dieses Muster ist feo3a (Abb. 5.25) und feo4b (Abb. 5.26rechts, zweites Ausheilen) ebenfalls zu sehen.

6 Diskussion der Ergebnisse

Das Muster nach dem ersten Ausheilen des Films aus Messreihe feo3a ist diffus. Bei dieser LEED-Messung könnte es allerdings sein, dass das LEED nicht richtig justiert war.

In Abb. 5.27 ist zu sehen, wie sich die Transmission nach Ausheilen gegenüber der Transmission des Fe-Films weiter erhöht. Dies bedeutet, dass sich Eisenoxid gebildet hat und die Dicke der leitfähigen Fe-Schicht auf dem Substrat kleiner geworden ist.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Änderung der Relaxationsrate und die Änderung des Oberflächenwiderstandes von wenigen nm dünnen Fe-Filmen bei Sauerstoffadsorption mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie in senkrechter Transmission und bei Reflexion von p-polarisiertem Licht untersucht. LEED-Messungen an diesen Filmen bei Sauerstoffadsorption und an oxidierten Filmen wurden ebenfalls durchgeführt.

Das Drudemodell der Elektronenleitung ist nur für ideale Metalle gültig. Für die untersuchten Fe-Filme musste dieses Modell stark modifiziert werden um den tatsächlichen Leitfähigkeitseigenschaften Rechnung zu tragen. Es wurden die im Drudemodell frequenzunabhängige Relaxationsrate und Plasmafrequenz durch frequenzabhängige Terme ersetzt werden. Dies alleine berücksichtigt noch nicht den Fall dünner Filme, bei denen der „klassische size-Effekt“ eine Rolle spielt. Durch diesen Effekt wird die Relaxationsrate erhöht. Da sich beim Wachstum eines Fe-Films zunächst Inseln auf dem Substrat bilden, sind Polarisierungseffekte zu erwarten, die zu einer Änderung der Plasmafrequenz führen. Weiterhin kann der Einfluss von Adsorbaten kann zu einer weiteren Erhöhung ω_{SO} der Streurrate und damit zu einer Erhöhung des Oberflächenwiderstandes führen. Sie kann in Transmissions- und Reflexionsmessungen nachgewiesen werden.

Da die Transmissionsänderungen bei O_2 -Angebot bezüglich der Transmission des Fe-Films untersucht wurden, war es zunächst notwendig, den Eisenfilm theoretisch beschreiben zu können. Es zeigt sich anhand des Rauigkeitsparameters α und des Faktors β , der Polarisierungseffekte bei inselförmigem Wachstum beschreibt, dass geschlossene Filme präpariert werden konnten. Dennoch geht bei allen untersuchten Proben der Parameter α nicht gegen 0; es bleibt also eine Restrauigkeit. Zwei der Proben sind bezüglich der Morphologie des Fe-Films hervorzuheben. In Messreihe feo8 wurde auf einem Si(100)-Substrat ein inselförmiger Fe-Film präpariert. Dies war daran zu erkennen, dass, bei einer gesamten Filmdicke von 38 Å, bereits bei Dicken kleiner 28 Å die Parameter α und β divergieren. Bei einem zweiten Film wurde das Eisen in zwei Schritten auf ein MgO(001)-Substrat aufgedampft. Im ersten Schritt

wurden ca. 11 Å bei Raumtemperatur aufgedampft und in einem zweiten Schritt weitere 17 Å bei einer Temperatur von 673 K. Bei einem solchen Verfahren sollte die Rauigkeit des im ersten Schritt präparierten Films im zweiten Schritt durch Stufen-Fließen-Wachstum kleiner werden. Anhand der Transmissionsspektren konnte dieses Verhalten bestätigt werden.

Den Fe-Filmen wurde bei verschiedenen Temperaturen Sauerstoff angeboten. Am auffälligsten war in jedem Fall eine Erhöhung der Transmission, die nicht alleine durch eine Abnahme der effektiven Dicke des Fe-Films erklärt werden kann, sondern nur durch eine weitere Erhöhung der Relaxationsrate, wie sich aus den theoretischen Berechnungen ergab. Die Berechnungen zeigten zudem, dass diese Beobachtung mit einer geringfügigen Abnahme von β um wenige Prozent verbunden ist. In einem weiteren Experiment wurde auch eine Änderung der Reflexion von p-polarisiertem Licht bei 78° Einfallswinkel gefunden. Eine Abschätzung der entsprechenden Änderung der Relaxationsrate ergab eine prinzipielle Übereinstimmung mit den Transmissionsmessungen.

Die Ergebnisse der Fits für ω_{SO} ergaben, dass bei tiefer Temperatur (Messreihe feo1c und feo8) ein Eintreten der Sättigung ab einem Angebot von etwa 10 L zu beobachten ist. Während bei Messreihe feo1c eine Erhöhung von einem Faktor zwei zu beobachten ist, beträgt die Erhöhung bei Messreihe feo8 hingegen nur ca. 14 %. Der Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Morphologie der Oberfläche zu suchen – bei Messreihe feo8 ist aufgrund des Inselwachstums von einem Vorhandensein von Fe(110)-Oberflächen auszugehen, bei der Sättigung bei höheren Dosen auftritt, als bei Fe(001)-Oberflächen, die sich beim Wachstum auf MgO(001) ergeben.

Bei Raumtemperaturmessungen feo3a, feo4b, feo9 und feo10 konnte bis zu einem Angebot von ca. 60 L keine Sättigung in ω_{SO} beobachtet werden. Eine größere Menge O₂ wurde nicht angeboten. Aus Literaturdaten kann man abschätzen, dass mehr als 100 L angeboten werden müssten, bis Sättigung beobachtet werden kann. Bei den stabileren Messungen (feo9 und feo10) wurden große Unterschiede im Verlauf von ω_{SO} in Abhängigkeit des Sauerstoffangebots gefunden. Bei feo9 nahm ω_{SO} bei einem Angebot von 6.5 L um knapp 40 % zu, während bei feo10 ein Anstieg um 14 % bei 60 L zu verzeichnen ist. Es fällt auf, dass die unterschiedliche Morphologie des Fe-Films hier ebenfalls eine Rolle spielt. Im Vergleich zu Messreihe feo8 ergibt sich die niedrigere Streurate hier allerdings für den glatten Film. Bei den Messreihen feo4b und feo3a wurde eine Erhöhung um einen Faktor 2 bei einem Angebot von 20 L gefunden.

Aus den Werten für ω_{SO} kann der Oberflächenwiderstand ausgerechnet werden. Es ergeben sich Werte von ungefähr $5 \cdot 10^4 \mu\Omega\text{cm} \text{Å}^3$; die Werte für Messreihe feo8 und feo10 liegen bei $9.0 \cdot 10^3 \mu\Omega\text{cm} \text{Å}^3$ bzw. $5.8 \cdot 10^3 \mu\Omega\text{cm} \text{Å}^3$. Die LEED-Messungen

von adsorbiertem Sauerstoff ließen eine geringe Änderung der Intensität der LEED-Reflexe einer 1×1 -Struktur erkennen. Von diesem Verhalten wird in der Literatur ebenfalls berichtet.

Die durchgeführten Messungen zeigten einen deutlichen Einfluss von adsorbiertem Sauerstoff auf die dielektrischen Eigenschaften der Fe-Filme, die erfolgreich mit dem modifizierten Drudemodell berechnet werden konnten. Dennoch bleiben Fragen offen. Zum einen ist es wünschenswert, den Einfluss der Morphologie auf das Adsorptionsverhalten genauer zu untersuchen. Oxide konnten zwar präpariert werden, nur sind Fe-O-Schwingungen aufgrund starken Rauschens des Ferninfrarotdetektors nicht zu sehen gewesen. Dazu wären neben Verbesserungen des Ferninfrarotdetektors auch ein EELS-Gerät und ein dynamisches LEED-System zur genauen Untersuchung der Oberflächenstruktur bei an der Fe-Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff nützlich.

Literaturverzeichnis

- [ATL85] R. Allenspach, M. Taborelli, and M. Landolt, Phys. Rev. Lett. 55(23) (1985) 2599.
- [And77] A. B. Anderson, Phys. Rev. B 16(2) (1977) 900.
- [AMe76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (Saunders College Publishing, 1976).
- [BWV94] A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. 302 (1994) 259.
- [Bar98] A. Bartel, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1998).
- [BCi99] R. Bertacco and F. Ciccacci, Surf. Sci. 419 (1999) 265.
- [BDr89] S. Berthier and K. Driss-Khodja, Physica A 157 (1989) 356.
- [BPe97] S. Berthier and J. Peiro, J. Phys. III France 7 (1997) 537.
- [BHI97] T. Brandt, W. Hoheisel, A. Iline, F. Stietz, and F. Träger, Appl. Phys. B 65 (1997) 793.
- [Bru72] A. D. Bruce, J. Phys. C 6 (1972) 174.
- [BRh76] C. F. Brucker and T. N. Rhodin, Surf. Sci. 57 (1976) 523.
- [CRW98] Y. Q. Cai, M. Ritter, W. Weiss, and A. M. Bradshaw, Phys. Rev. B 58(28) (1998) 5043.
- [CWa77] J. Callaway and C. S. Wang, Phys. Rev. B 16 (1977) 2095.
- [Cha88] Y. J. Chabal, Surf. Sci. Rep. 8(211).
- [CTh87] S.-L. Chang and P. A. Thiel, Phys. Rev. Lett. 59(3) (1987) 296.

- [CAJ95] H. S. Choi, J. S. Ahn, W. Jo, and T. W. Noh, *J. Kor. Phys. Soc.* 28(5) (1995) 636.
- [CHS97] J. Chrost, J. J. Hinarejos, P. Segovia, E. G. Michel, and R. Miranda, *Surf. Sci.* 371 (1997) 297.
- [CBJ90] A. Clarke, N. B. Brookes, P. D. Johnson, M. Weinert, B. Sinkovic, and N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 41(14) (1990) 9659.
- [CCC73] R. W. Cohen, G. D. Cody, M. T. Coutts, and B. Abeles, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 3689.
- [CHG95] J. S. Corneille, J.-W. He, and D. W. Goodman, *Surf. Sci.* 338 (1995) 211.
- [CSh96] R. M. Cornell and U. Schwertman, *The Iron Oxides* (VCH, 1996).
- [dRD95] S. de Rossi, L. Duó, and F. Ciccacci, *Europhys. Lett.* 32(8) (1995) 687.
- [DHO99] P. Dumas, M. Hein, A. Otto, B. N. J. Persson, R. Rudolf, R. Raval, and G. P. Williams, *Surf. Sci.* 433 – 435 (1999) 797805.
- [DSC97] P. Dumas, M. Suhren, Y. J. Cabal, C. J. Hirschmugl, and G. P. Williams, *Surf. Sci.* 371 (1997) 200.
- [Elb81] W. Erley and H. Ibach, *Sol. State. Comm.* 37 (1981) 937.
- [FBK00] G. Fahsold, A. Bartel, O. Krauth, N. Magg, and A. Pucci, *Phys. Rev. B* 61(20) (2000) 14108.
- [FPM00] G. Fahsold, A. Priebe, N. Magg, and A. Pucci, *Thin Sol. Films* 364 (2000) 177.
- [FPP01] G. Fahsold, A. Priebe, and A. Pucci, *App. Phys. A* 72 (2001) 1.
- [FPR00] G. Fahsold, A. Pucci, and K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* 61(12) (2000) 8475.
- [FSL99] G. Fahsold, J. Solbrig, and A. Lehmann, *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 253.
- [FdG00] C. M. Fang, R. A. de Groot, M. M. J. Bischoff, and H. van Kempen, *Surf. Sci.* 445 (2000) 123.
- [Fei82] P. J. Feibelman, *Prog. Surf. Sci.* 12 (1982) 287.
- [Fli97] T. Fließbach, *Elektrodynamik* (Spektrum Akademischer Verlag, 1997).
- [Fuc38] K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 34 (1938) 100.

- [GBK97] J. M. Gaines, P. J. H. Bloemen, J. T. Kohlhepp, C. W. T. Bulle-Lieuwma, R. M. Wolf, A. Reinders, R. M. Jungblut, P. A. A. van der Heijden, J. T. W. M. van Eemeren, J. aan de Stegge, and W. J. M. de Jonge, *Surf. Sci.* 373 (1997) 85.
- [GMi91] J. M. Gallego and R. Miranda, *J. Appl. Phys.* 69(3) (1991) 1377.
- [GKC97] Y. Gao, Y. J. Kim, S. A. Chambers, and G. Bai, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(2) (1997) 332.
- [GSM99] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, and E. J. Mittemeijer, *Thin Sol. Films* 340 (1999) 87.
- [GBC91] M. J. Green, B. J. Barner, and R. M. Corn, *Rev. Sci. Instrum.* 62(6) (1991) 1426.
- [Gre99] V. Greim, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999).
- [GGr97] N. W. Grimes and R. W. Grimes, *J. Phys - Condens. Matter* 9 (1997) 6737.
- [Gro] J. Gronholz and W. Herres, *Understanding FT-IR Data Processing*, Reprint Vols. 1(84), 3(85), Dr. Alfred Huethig Publishers (Bruker Analytische Messtechnik).
- [HDO99] M. Hein, P. Dumas, A. Otto, and G. P. Williams, *Surf. Sci.* 419 (1999) 308.
- [HMu97] T. Henning and H. Mutschke, *Astron. and Astrophys.* 327 (1997) 743.
- [HTo82] K. Hisano and K. Toda, *J. Phys. C* 152 (1982) 1111.
- [HWW94] A. Hodgson, A. Wight, and G. Worthy, *Surf. Sci.* 319 (1994) 119.
- [Imr97] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics* (Oxford Univ. Press, 1997).
- [JBK92] M. Jalochofski, E. Bauer, H. Knoppe, and G. Lilienkamp, *Phys. Rev. B* 45(23) (1992) 13607.
- [Jon] F. Jona, *The I(V) Data Repository*, <http://d011.eng.sunysb.edu/ivdata/>.
- [KNJ99] H. J. Kim, D. Y. Noh, J. H. Je, and Y. Hwu, *Phys. Rev. B* 59(7) (1999) 4650.

- [KGC97] Y. J. Kim, Y. Gao, and S. A. Chambers, *Surf. Sci.* 371 (1997) 358.
- [Kra99] O. Krauth, Dissertation, Universität Heidelberg (1999).
- [Lan87] D. C. Langreth, *Phys. Scr.* 35(185).
- [LSQ99] A. Lebedev, O. Stenzel, M. Quinten, A. Stendal, M. Röder, M. Schreiber, and D. R. T. Zahn, *J. Opt. A* 1(5) (1999) 573.
- [LJJ77] K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 16(12) (1977) 5271.
- [LHH92] G. W. R. Leibbrand, G. Hoogers, and F. H. P. M. Habraken, *Phys. Rev. Lett.* 68(12) (1992) 1947.
- [LEk73] C. Leygraf and S. Ekelund, *Surf. Sci.* 40 (1973) 609.
- [LTD94] K. C. Lin, R. G. Tobin, and P. Dumas, *Phys. Rev. B* 49(24) (1994) 17273.
- [LTD93] K. C. Lin, R. G. Tobin, P. Dumas, C. J. Hirschmugl, and G. P. Williams, *Phys. Rev. B* 48(4) (1993) 2791.
- [LAB89] J.-P. Lu, M. R. Albert, and S. L. Bernasek, *Surf. Sci.* 215 (1989) 348.
- [Mad72] O. Madelung, *Grundlagen der Festkörpertheorie* (Springer Verlag, 1972).
- [Mag99] N. Magg, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999).
- [Mut] H. Mutschke, priv. korrespondenz.
- [Ohr92] M. Ohring, *The materials science of thin films* (Academic Press, 1992).
- [OBA85] M. A. Ordal, J. Bell, R. W. Alexander, Jr, L. L. Long, and M. R. Querry, *Appl. Optics* 24 (1985) 4493.
- [PRR95] M. R. Peng and J. E. Reutt-Robey, *Surf. Sci.* 336 (1995) L755.
- [Per91] B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 3277.
- [Per92] B. N. J. Persson, *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 103.
- [PTF99] B. N. J. Persson, E. Tosatti, D. Fuhrmann, G. Witte, and C. Wöll, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 11777.
- [PVo94] B. N. J. Persson and A. I. Volotkin, *Surf. Sci.* 310 (1994) 314.

- [Pol93] A. M. Polubotko, Phys. Lett A 173 (1993) 424.
- [Pri00] A. Priebe, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000).
- [int] A. Pucci, Interne kommunikation.
- [ROW97] M. Ritter, H. Over, and W. Weiss, Surf. Sci. 372 (1997) 245.
- [RRW98] M. Ritter, W. Ranke, and W. Weiss, Phys. Rev. B 57(12) (1998) 7240.
- [RWe99] M. Ritter and W. Weiss, Surf. Sci. 432 (1999) 81.
- [RHu91] D. M. Roessler and D. R. Huffman, in Handbook of Optical Constants of Solids II (Academic Press, 1991) 919, 919.
- [RBW97] K. Rührnschopf, D. Borgmann, and G. Wedler, Surf. Sci 372 (1997) 269.
- [SMO84] Y. Sakisaka, T. Miyano, and M. Onchi, Phys. Rev. B 30(12) (1984) 6849.
- [SBi99] A. N. Salanov and V. N. Bibin, Surf. Sci. 441 (1999) 399.
- [SNW95] T. Schedel-Niedrig, W. Weiss, and R. Schlögel, Phys. Rev. B 52(24) (1995) 17449.
- [SOI87] C. J. Serna, M. Ocaña, and J. E. Iglesias, J. Phys. C 20 (1987) 473.
- [SDw74] G. W. Simmons and D. J. Dwyer, Surf. Sci. 48 (1974) 373.
- [Sin00] K. Singer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000).
- [SYa90] V. S. Smentkowski and J. T. Yates, Surf. Sci 232 (1990) 113.
- [SEh82] J. B. Smith and H. Ehrenreich, Phys. Rev. B 25 (1982) 923.
- [Son52] E. H. Sondheimer, Adv. Phys. 1 (1952) 1.
- [Ste96] O. Stenzel, Das Dünnschichtspektrum (Akademie Verlag, 1996).
- [SBe94] H. C. Swart and G. L. P. Berning, Appl. Surf. Sci 78 (1994) 77.
- [TJM86] Z. Tešanović, M. V. Jarić, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett 57(21) (1986) 2760.
- [theiss] M. Theiss, Scout, software für optische spektroskopie.
- [TAs88] N. Trivedi and N. W. Ashcroft, Phjys. Rev. B 38(17) (11988) 12298.

Literaturverzeichnis

- [VGr81] H. Viefhaus and H. J. Grabke, Surf. Sci. 109 (1981) 1.
- [VKG86] T. J. Vink, J. M. D. Kinderen, O. L. J. Gijzeman, and J. W. Geus, Appl. Surf. Sci 68 (1986) 357.
- [WBV93] W. Weiss, A. Barbieri, M. A. V. Hove, and G. A. Somorjai, Phys. Rev. Lett 71(12) (1993) 1848.
- [WCL95] A. Wight, N. G. Condon, F. M. Leibsle, G. Worthy, and A. Hodgson, Surf. Sci 331 – 333 (1995) 133.
- [WWE97] G. D. Wilk, Y. Wei, H. Edward, and R. M. Wallace, Appl. Phys. Lett 70(17) (1997) 2288.
- [WCa87] K. Winer and M. Cardona, Phys. Rev. B 35(15) (1987) 8189.
- [YOJ00] F. Yubero, M. Ocaña, A. Justo, L. Contreras, and A. R. González-Elipe, J. Vac. Sci. Technol. A 18(5) (2000) 2244.
- [Zha00] J. Zhang, Phys. Rev. Lett. 84(3) (2000) 507.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank allen denen aussprechen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. A. Pucci danke ich für die Betreuung der Arbeit und die Bereitstellung des interessanten Themas. Sie ermöglichte es mir, auch nach meiner Diplomarbeit das interessante Verhalten von Elektronen in Festkörpern erforschen zu können.

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

Für die unmittelbare Betreuung der Experimente danke ich Herrn Dr. G. Fahsold. Ihm verdanke ich Erfahrung im Basteln mit UHV-tauglichen Materialien und wie man aus einem Wust von Messdaten möglichst viel Information herausholt.

Für die Programmierung des Programmes scoutole danke ich K. Singer. Vor allem in den letzten Monaten der Arbeit war es mehr als nützlich, um die Arbeit zum Abgabetermin fertig zu bekommen.

Allen anderen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Pucci danke ich an dieser Stelle ebenfalls.

Herrn R. Rusnyak danke ich für die Konzeption und Bau des Vorverstärkers für den Ferninfrarotdetektor.

Herrn M. Kiener und Herrn Dr. U. Spreitzer danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und der Zusammenfassung.

Dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Förderung der Arbeit nach dem LGFG.

Bei meinen Eltern bedanke ich mich für die Unterstützung während meines gesamten Physikstudiums. Ohne sie wäre die Arbeit nicht möglich gewesen.