

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Olaf Skibbe
aus Eberbach

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 2006

Über den Einfluß von
Oberflächendefekten auf
Molekülschwingungen von
Ethen auf der Kupfer(111)-
Oberfläche:
Schwingungsspektroskopische
Untersuchung mit Elektronen
und Infrarotlicht

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

Über den Einfluß von Oberflächendefekten auf Molekülschwingungen von Ethen auf der Kupfer(111)-Oberfläche: Schwingungsspektroskopische Untersuchung mit Elektronen und Infrarotlicht – Es ist bekannt, daß auf rauhen Kupferoberflächen adsorbiertes Ethen einen ausgeprägten chemischen Verstärkungseffekt in der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS) zeigt. Die Banden dieser Raman-aktiven Schwingungen konnten in früheren Arbeiten auch mit Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) an kalt aufgedampften und daher rauhen Kupferfilmen nachgewiesen werden und wurden deshalb Defektplätzen («annealable sites») zugeordnet. Das Auftreten dieser Linien in IRRAS-Messungen an glatten Cu(111)-Oberflächen wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl mit IRRAS als auch mit hochauflösender Elektronen-Energieverlustspektroskopie (HREELS) untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß im Infrarotspektrum beobachtete Raman-aktive Schwingungen des Ethens an Defekte der Cu(111)-Oberfläche gebunden sind. Eine unerwartet große Intensitätsabschwächung der infrarotaktiven Schwingung der Wasserstoffatome aus der Molekülebene heraus auf der rauhen Oberfläche wurde vermessen, wobei die HREEL-Spektroskopie zeigte, daß die betreffende Schwingung des Moleküls noch vorliegt. Dieser Verlust der Dipolaktivität ist ein ungewöhnlicher und bislang ungeklärter Befund.

On the Influence of Surface Defects on the Molecular Vibrations of Ethene on the Copper(111) Surface: Investigations with Vibrational Spectroscopy Using Electrons and Infrared Light – It is well-known that ethene adsorbed on rough copper surfaces shows a strong chemical enhancement in the surface enhanced Raman scattering (SERS). In former research these Raman-active vibrational bands have been detected also with infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) on cold deposited and hence rough copper films. They were therefore referred to as defect sites (annealable sites). The occurrence of these bands in IRRAS measurements on smooth copper films was investigated in this thesis both with IRRAS and with high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). In this way it was shown that Raman-active vibrations occurring in the infrared spectra are associated with defects of the Cu(111) surface. An unforeseen strong decrease in intensity of the infrared-active out-of-plane vibration (wagging mode) of the hydrogen atoms was detected on the rough surface, while HREEL spectroscopy proved the mentioned vibration of the molecule still to be present. This loss in dipole-activity is an unexpected and yet unexplained result.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie	5
2.1.1. Zur Streugeometrie	6
2.1.2. Dipolstreuung	9
2.1.3. Stoßstreuung	11
2.1.4. Temperaturabhängigkeit	11
2.2. Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie	12
2.2.1. Reflexionsgeometrie	12
2.2.2. IRRAS-Auswahlregeln	16
2.2.3. Reflexionsänderung durch Oberflächenreibung	16
3. Experimentelles	21
3.1. Die HREELS-Meßkammer	21
3.1.1. Das Vakuumsystem	21
3.1.2. Ausstattung der Kammer	23
3.2. Das HREEL-Spektrometer	24
3.2.1. Der Zylinderanalysator	27
3.2.2. Raumladungseffekte	32
3.2.3. Kathodenraum	32
3.2.4. Monochromator	33
3.2.5. Streukammer	34
3.2.6. Analysator und Detektor	35
3.2.7. Ansteuerung und Datenaufnahme	36
3.2.8. Messung der Austrittsarbeitsänderung einer Oberfläche	36
3.2.9. Materialien und Fehlerquellen	38
3.3. Die IRRAS-Meßkammer	40
3.4. Das FTIR-Spektrometer	41
3.5. Probenpräparation und Analyse	41
3.5.1. Die Kupferkristalle	41
3.5.2. Oberflächenpräparation	42
3.5.3. Metallverdampfer und Quarzwaage	44

Inhaltsverzeichnis

3.5.4.	Gasangebote	45
3.5.5.	Verwendete Meßbedingungen	46
3.6.	HREELS-Testmessungen	46
3.6.1.	Zur Auswertung	46
3.6.2.	HREELS in Spiegelgeometrie: Temperaturabhängigkeit	48
3.6.3.	HREELS an CO auf Cu(111)	50
4.	Die Cu(111)-Oberfläche	53
4.1.	Zur Oberflächenstruktur	53
4.2.	Oberflächenphononen	56
4.2.1.	Literatur	56
4.2.2.	HREELS an Cu(111): Oberflächenphononen in der Nähe von $\bar{\Gamma}$	57
4.3.	Kupfer auf Cu(111): Die raue Oberfläche	60
4.3.1.	Literatur	60
4.3.2.	HREELS an der rauhen Oberfläche	62
4.3.3.	IRRAS an der rauhen Oberfläche	63
4.3.4.	Zusammenfassung	67
5.	Ethen auf Kupferoberflächen	69
5.1.	Das Ethen-Molekül	69
5.2.	Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche	70
5.2.1.	Literatur	70
5.2.2.	Austrittsarbeitsänderung bei Ethen-Angebot	79
5.2.3.	HREELS an der mit Ethen begasten Cu(111)-Oberfläche	81
5.2.4.	IRRAS an der mit Ethen begasten Cu(111)-Oberfläche	88
5.3.	Ethen auf der rauhen Kupferoberfläche	91
5.3.1.	Literatur	91
5.3.2.	HREELS an mit Ethen begasten rauhen Oberflächen .	95
5.3.3.	IRRAS an der rauhen mit Ethen begasten Oberfläche .	99
6.	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Literaturverzeichnis	105
	Anhang	113
	A. Umrechnungstabellen	115
	B. Akronyme	117

1. Einleitung

It is sometimes of great use in natural philosophy, to doubt of things that are commonly taken for granted; especially as the means of resolving any doubt, when once is entertained, are often within our reach.

(W. Herschel [1])

Als im Jahr 1802 der englische Arzt und Naturforscher aus Neigung WILLIAM HYDE WOLLASTON (1766-1828) das Sonnenlicht durch ein Flintglas-Prisma fallen ließ, entdeckte er nicht nur die später nach JOSEPH VON FRAUNHOFER benannten Absorptionslinien, sondern auch die Methode der Absorptionsspektroskopie [2]. Allerdings war er sich dessen nicht bewußt, vielmehr hielt er die dunklen Linien, die er im Spektrum der Sonne sah, für eine Art natürlicher Trennlinien zwischen den Farben, woraus er schloß, daß sie aus vier primären Abteilungen beständen. Ein Jahr zuvor hatte WILLIAM HERSCHEL im Sonnenspektrum die Infrarotstrahlung entdeckt [1, 3, 4].

Während im 19. Jahrhundert vor allem Absorptionsspektroskopie im Bereich des sichtbaren Lichts durchgeführt wurde, dauerte es fast einhundert Jahre, bis aus den beiden oben erwähnten Entdeckungen die Infrarot-Absorptionsspektroskopie entstanden war, die u. a. von E. F. NICHOLS und W. W. COBLENTZ vorangetrieben wurde. [5, 6]. Man begann nun neben der Spektroskopie von elektronischen Übergängen auch Schwingungen der Moleküle zu vermessen (z. B. [6, 7]). Deren Absorptionslinien befinden sich nicht im Bereich des sichtbaren Lichts, sondern im niederenergetischen des Infrarotlichts. Zunächst wurden Untersuchungen der Schwingungsbanden verschiedener Stoffe gemacht, indem man Gas oder Eis des Materials mit Infrarotlicht durchleuchtete und die Absorptionslinien vermaß.

In den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde von R. G. GREENLER die Infrarotspektroskopie von Molekülen an Oberflächen entwickelt [8]. Dabei wird die Absorption von Infrarotlicht, welches in streifendem Einfall an einer Oberfläche reflektiert wird, vermessen (Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie, IRRAS). Etwa gleichzeitig wurde auch entdeckt, daß mit Elektronenstreuung ebenfalls die Anregung von an Oberflächen lokalisierten

1. Einleitung

Schwingungen möglich ist [9, 10]. In der Arbeitsgruppe von H. IBACH wurden die heute benutzten Geräte für die hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie (*High-Resolution electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS*) entwickelt [11].

Seitdem wurde eine Vielzahl von Adsorbat-Substrat-Systemen mit diesen Methoden untersucht, wobei große Fortschritte im Verständnis von Adsorptionsvorgängen gemacht wurden. Zusammen mit Elektronenbeugungsexperimenten (*Low Energy Electron Diffraction, LEED*) und seit etwa 20 Jahren auch mit Rastertunnelmikroskopie konnte für viele System geklärt werden, an welchen Oberflächenplätzen ein Adsorbat sich anlagert. Meistens versuchte man, das untersuchte System so einfach wie möglich zu halten, d. h. es wurden gut präparierte niedrig indizierte Einkristallobersflächen benutzt, um von Fehlstellen absehen zu können.

Andererseits sind Effekte wie die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (*Surface Enhanced Raman Scattering, SERS*) entdeckt worden, die ausschließlich auf rauhen Oberflächen auftreten [12]. Hier finden Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat statt, die auf einer glatten einkristallinen Oberfläche nicht zu entdecken sind, wobei zwischen Feldverstärkungseffekten und sogenannten chemischen Verstärkungseffekten, die an ausheilbaren Oberflächenplätzen (*annealable sites*) auftreten, unterschieden wird. Die chemischen Effekte treten nur in der ersten Moleküllage auf einer Oberfläche auf, daher spricht man auch von einem *first layer effect* [13]. Da sehr rauhe Oberflächen vielen oberflächenphysikalischen Meßmethoden, wie beispielsweise der Rastertunnelmikroskopie, nicht zugänglich sind, muß die Frage nach der genauen Natur solcher ausheilbaren Oberflächenplätze noch als offen gelten.

Seit einiger Zeit wird die schwingungsspektroskopische Methode der Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie auch an rauhen Oberflächen angewendet, was zu interessanten weiteren Einsichten geführt hat [14]. So konnte beispielsweise gezeigt werden, daß die Banden, die durch den *first layer effect* bei der Raman-Streuung an Ethen auf kalt aufgedampften rauhen Kupferfilmen auftreten, auch in IRRAS-Messungen dieses Systems nachzuweisen sind. Erstaunlicherweise können diese Banden auf gut ausgeheilten Cu(111)-Oberflächen auch gefunden werden, wogegen die Kupferfilme nach Ausheilen sie nicht mehr zeigen.

Bei der Elektronen-Energieverlustspektroskopie werden Elektronen einer möglichst genau bestimmten Energie an einer Oberfläche gestreut. Durch Spektroskopie ihrer Energie nach der Reflexion kann auf Wechselwirkungen an der Oberfläche geschlossen werden; durch Anregungen von Schwingungen beispielsweise eines Adsorbats fehlt dem Elektron die in die Schwingung übergegangene Energie. Im Gegensatz zu Infrarotlicht mit Wellenlängen im Bereich

von einigen Mikrometern sind Elektronen sehr empfindlich für atomare Rauigkeiten der Oberfläche, denn ihre DE-BROGLIE-Wellenlänge liegt im Bereich von einigen Ångström. Das führt zu einer starken Abnahme der Intensität der in Spiegelrichtung gestreuten Elektronen. Wie aber die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, können dennoch Spektren von auf der rauhen Oberfläche adsorbierten Molekülen aufgenommen werden. Dabei wird die Dipol-Streuung, die den gleichen Auswahlregeln wie IRRAS an Metalloberflächen genügt, fast vollständig unterdrückt. Übrig bleibt der Stoßstreuungsprozess, für den im Allgemeinen auf einer rauhen Oberfläche keine Auswahlregeln gelten und der somit prinzipiell *alle* Molekülschwingungen anregen kann.

Durch die Kombination von IRRAS-Messungen mit HREEL-Spektroskopie konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit neue Erkenntnisse über das Verhalten von Ethen auf der Kupfer(111)-Oberfläche gewonnen werden. Es zeigte sich, daß die oben erwähnten im Infrarotspektrum auftretenden Linien, die Raman-aktiven Schwingungsmoden des Moleküls entsprechen, Defekten der Oberfläche zugeordnet werden können. Messungen mit angerauhter Oberfläche zeigen einen deutlichen Intensitätsanstieg dieser Linien mit zunehmender Rauigkeit der Oberfläche. Hier liegt nun ein System vor, daß eine hohe Empfindlichkeit für Defekte zeigt und möglicherweise das Potential hat, auch zur quantitativen Bestimmung der Defektdichte herangezogen zu werden.

Ein weiteres auffälliges Verhalten, welches das System im Infrarotspektrum zeigt, konnte mithilfe der Elektronenspektroskopie genauer charakterisiert werden: Wird die Probenoberfläche durch das Bedampfen mit kleinsten Mengen Kupfer angerauht, verschwindet bereits bei Bedeckungen im Bereich von einer viertel Monolage eine vorher stark ausgeprägte Absorptionsbande fast völlig aus dem Infrarotspektrum. Diese Bande bei 917 cm^{-1} wird der infrarotaktiven Schwingung der Wasserstoffatome aus der Molekülebene zugeordnet. Durch den Vergleich mit HREELS-Messungen konnte gezeigt werden, daß die Molekülschwingung weiterhin vorliegt, wodurch nun die interessante Frage bleibt, warum sie im Infrarotspektrum (fast) nicht mehr nachzuweisen ist. Darüberhinaus erwies sich die Elektronen-Energieverlustspektroskopie als durchaus geeignet für die Untersuchung von Adsorbaten an rauhen Oberflächen. Besonders in Ergänzung zu IRRAS-Messungen können hiermit komplementäre Informationen gewonnen werden.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Im zweiten Kapitel werden einige theoretische Grundlagen der Elektronen- und der Infrarotspektroskopie erläutert. Das dritte Kapitel gibt einen Überblick über den experimentellen Aufbau und die verwendeten Präparations- und Meßmethoden. Inbegriffen sind einige Testmessungen.

Im vierten Kapitel wird die glatte und die angerauhte Cu(111)-Oberfläche

1. Einleitung

vorgestellt und Messungen daran diskutiert. An der glatten Oberfläche konnten mit HREELS Oberflächenphononen vermessen werden, die auf eine weitere longitudinale Oberflächenresonanz hinweisen. Die Änderung der Infrarot-Reflektivität bei zunehmender Anrauhung der Probe wird mit einem Modell von B. N. J. PERSSON schlüssig erklärt [15], wobei unklar bleibt, welche Konfigurationen sich auf der Oberfläche durch die aufgedampften Atome einstellen.

Im sechsten Kapitel wird untersucht, wie sich Ethen auf der glatten und der angerauten Oberfläche verhält. Es wird gezeigt, daß Absorptionsbanden von Raman-aktiven Linien im Infrarotspektrum Fehlstellen zugeordnet werden können. Es wurde beobachtet, daß eine infrarotaktive Schwingung mit zunehmender Rauigkeit der Oberfläche fast vollständig aus dem Infrarotspektrum verschwindet. Mit HREELS konnte gezeigt werden, daß diese Schwingung aber auf der Oberfläche noch vorliegt. Die offene Frage nach der Ursache des Verschwindens aus dem Infrarotspektrum wird diskutiert.

Das letzte Kapitel gibt eine Zusammenfassung und einen Ausblick auf künftige Messungen.

2. Grundlagen

2.1. Hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie

Die Hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie (*High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS*) wurde vor allem in den 1970er und 80er Jahren in der Arbeitsgruppe von H. IBACH entwickelt. In [16, 17] wird eine Übersicht zur historischen Entwicklung gegeben.

Das Meßprinzip der Elektronen-Energieverlustspektroskopie besteht darin, daß einem an einer Oberfläche reflektierten Elektron durch eine vibronische Anregung an der Oberfläche die Energie, die in die Anregung übergegangen ist, fehlt. Auf diese Weise kann durch die Spektroskopie der Energie der reflektierten Elektronen die Energie der angeregten Zustände ermittelt werden.

Im Folgenden soll eine Übersicht über die Theorie der inelastischen Elektronenstreuung gegeben werden, wobei der Schwerpunkt auf den Aspekten liegt, die für die vorliegende Arbeit relevant sind. Der Aufbau des HREEL-Spektrometers ist Gegenstand von Kapitel 3.2.

Die inelastische Streuung von Elektronen an einer Oberfläche kann in zwei Fälle unterschieden werden: Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Stoßstreuung (*impact scattering*). Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (oder auch kurz Dipolstreuung) kann als Wechselwirkung des Dipolmoments, welches das einfallende Elektron an der Oberfläche erzeugt, mit dem Dipolmoment des anzuregenden Zustandes aufgefaßt werden. Diese Wechselwirkung ist langreichweitig. Wie noch gezeigt wird, sind so gestreute Elektronen nahe der Spiegelgeometrie zu finden.

Die Stoßstreuung kann vereinfacht als Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Elektron und den Valenz- oder Schalelektronen in der Oberfläche aufgefaßt werden. Diese Wechselwirkung ist kurzreichweitig und erlaubt einen Impulsübertrag parallel zur Oberfläche, wodurch die reflektierten Elektronen aus der Spiegelgeometrie herausgestreut werden können.

2. Grundlagen

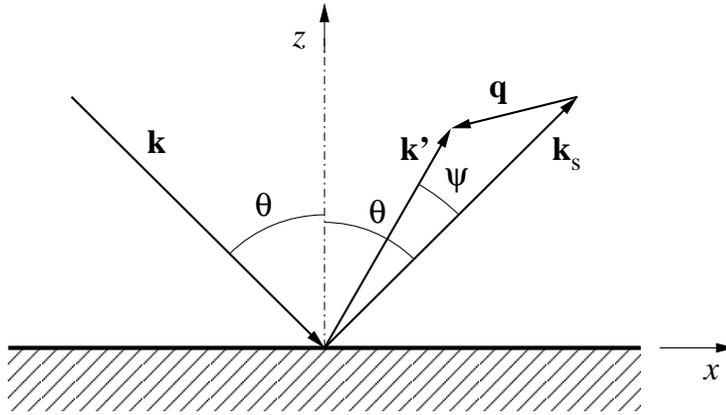


Abbildung 2.1: Elektronen treffen mit dem Einfallswinkel θ und dem Wellenvektor \mathbf{k} auf die Oberfläche. Elastisch gestreute Elektronen entfernen sich mit \mathbf{k}_s in Spiegelgeometrie. Inelastisch gestreute Elektronen entweichen mit einem Wellenvektor \mathbf{k}' , der sich von \mathbf{k}_s um den Streuvektor \mathbf{q} unterscheidet und mit \mathbf{k}_s den Streuwinkel ψ einschließt.

2.1.1. Zur Streugeometrie

Bei einem Streuprozess an einer kristallinen Oberfläche werden die Energie und der Impuls parallel zur Oberfläche erhalten:

$$E' = E - \hbar\omega, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{k}'_{\parallel} - \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{q}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}, \quad (2.2)$$

dabei ist E die Energie der einfallenden Elektronen, E' die der ausfallenden Elektronen und $\hbar\omega$ die in den angeregten Zustand übergegangene Energie; \mathbf{k}_{\parallel} ist der zur Oberfläche parallele Impuls der einfallenden Elektronen, \mathbf{k}'_{\parallel} der der ausfallenden, \mathbf{q}_{\parallel} ist die Parallelkomponente des Streuvektors und \mathbf{G}_{\parallel} ein beliebiger reziproker Oberflächengittervektor (für HREELS meist $\mathbf{G}_{\parallel} = \mathbf{0}$). Beide Erhaltungen zusammen bestimmen den Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche. Im allgemeinen Fall kann $\hbar\omega$ auch negativ sein. Das bedeutet, daß Energie aus einem (schon angeregt vorliegendem) Zustand an das Elektron abgegeben wird. Auf die Wahrscheinlichkeit der beiden Übergänge wird in Abschnitt 2.1.4 eingegangen.

Aus (2.1) folgt

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hbar\omega, \quad (2.3)$$

2.1. Hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie

woraus für den Betrag von \mathbf{k}' folgt

$$\begin{aligned}
 k'^2 &= k^2 - \frac{\hbar\omega 2m}{\hbar^2} \\
 &= k^2 \left(1 - \hbar\omega \frac{2m}{\hbar^2 k^2} \right) \\
 \Rightarrow k' &= k \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}}.
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Wird ein Elektron elastisch gestreut, so haben die Wellenvektoren \mathbf{k} und \mathbf{k}_s der einfallenden und ausfallenden Elektronen den gleichen Betrag $k = k_s$. Für ihre Komponenten senkrecht und parallel zur Oberfläche gilt offenbar:

$$k_{\parallel} = k_{s\parallel}, \tag{2.5}$$

$$k_{\perp} = -k_{s\perp}, \tag{2.6}$$

der Einfallswinkel ist gleich dem Ausfallswinkel (s. Abbildung 2.1).

Für die folgende Überlegung wird nur ein Impulsübertrag parallel zur Oberfläche in der durch die in Spiegelgeometrie reflektierten Elektronen aufgespannten Ebene betrachtet. Allgemein kann man auch Impulsüberträge senkrecht dazu (in y -Richtung) betrachten. Da das HREEL-Spektrometer aber nur Messungen in der Spiegelebene zulässt, wird nur dieser Fall betrachtet. Für die vollständige Beschreibung siehe z. B. [18].

Die geometrische Betrachtung ist einfacher, wenn zunächst ein Koordinatensystem benutzt wird, in dem die z -Achse in die Richtung der in Spiegelgeometrie gestreuten Elektronen zeigt, also ein im Vergleich zu dem in Abbildung 2.1 eingetragenen Koordinatensystem um θ gedrehtes System. Dann lassen sich die Impulsvektoren schreiben als

$$\mathbf{k}_s = k \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

und

$$\mathbf{k}' = k' \begin{pmatrix} -\sin \psi \\ 0 \\ \cos \psi \end{pmatrix}. \tag{2.8}$$

Dreht man das Koordinatensystem zurück durch die Anwendung der Drehma-

2. Grundlagen

trix

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

so folgt für die Impulse

$$\mathbf{k}_s = k \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

und

$$\mathbf{k}' = k' \begin{pmatrix} -\sin \psi \cos \theta + \cos \psi \sin \theta \\ 0 \\ \sin \psi \sin \theta + \cos \psi \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Der Streuvektor

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}' \quad (2.12)$$

kann nun unter Verwendung von (2.4) dargestellt werden als

$$\mathbf{q} = k \left[\begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} \begin{pmatrix} -\sin \psi \cos \theta + \cos \psi \sin \theta \\ 0 \\ \sin \psi \sin \theta + \cos \psi \cos \theta \end{pmatrix} \right]. \quad (2.13)$$

q_{\parallel} besteht aus der x -Komponente von (2.13):

$$\begin{aligned} q_{\parallel} &= k \left[\sin \theta - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} (\cos \psi \sin \theta - \sin \psi \cos \theta) \right] \\ &= \sqrt{\frac{2Em}{\hbar^2}} \left[\sin \theta - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} (\cos \psi \sin \theta - \sin \psi \cos \theta) \right]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Für die Aufnahme von Dispersionskurven eines Zustandes (z. B. Oberflächenplasmonen) möchte man innerhalb der experimentell zugänglichen Winkel ψ einen Teil oder die ganze Oberflächen-Brillouinzone vermessen. Aus (2.14) kann bei bekannten geometrischen Randbedingungen (θ , ψ) und zu erwartenden Anregungsenergien angegeben werden, welche Primärenergie E (bzw. Impuls \mathbf{k}) mindestens benötigt wird. Weiter wird deutlich, daß q_{\parallel} eine Funkti-

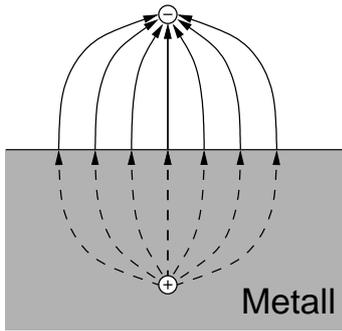


Abbildung 2.2: Ein Elektron über einer Metalloberfläche erzeugt mit seiner Bildladung ein Dipolfeld, dessen Feldlinien senkrecht auf der Metalloberfläche stehen.

on des Energieverlusts $\hbar\omega$ ist, was bedeutet, daß bei einem festen Winkel ψ zu verschiedenen Verlustenergien $\hbar\omega$ verschiedene Impulsüberträge q_{\parallel} gehören.

2.1.2. Dipolstreuung

Eine Ladung über der Oberfläche eines idealen Metalls erzeugt gemäß der klassischen Elektrodynamik eine Bildladung im Metall, die den gleichen Ladungsbetrag bei umgekehrten Vorzeichen trägt. Eine ebene Oberfläche kann dabei als Spiegelsymmetrieffläche betrachtet werden. So erzeugt das Elektron über der metallischen Probenoberfläche mit seiner Bildladung ein Dipolfeld, wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Die Feldlinien dieses Feldes stehen orthogonal zur Oberfläche. Betrachtet man an einem festen Ort auf der Oberfläche das durch ein reflektiertes Elektron erzeugte Feld, so ergibt sich ein bei Annäherung des Elektrons ansteigendes und bei Entfernung des Elektrons wieder abfallendes Feld, welches dabei immer senkrecht zur Oberfläche steht. Die Wechselwirkungsreichweite kann man abschätzen, indem man als Wechselwirkungszeit die halbe Periodendauer τ einer angeregten Schwingung annimmt. Wenn $v_{\perp} = v \cos \theta$ die Geschwindigkeitskomponente des Elektrons senkrecht zur Oberfläche ist, ist während $\tau/2$ sein Abstand d von der Oberfläche

$$d \leq v_{\perp} \frac{\tau}{2} = \sqrt{\frac{E}{2m}} \frac{h}{2\hbar\omega} \cos \theta, \quad (2.15)$$

wobei E die Energie des einfallenden Elektrons und $\hbar\omega$ die der angeregten Schwingung ist. Ein Beispiel mit typischen Werten: Mit $E = 5 \text{ eV}$, $\hbar\omega = 50 \text{ meV}$ und $\theta = 60^\circ$ folgt $d \approx 7 \text{ nm}$.

Betrachtet man nun einen Dipol auf der Oberfläche (z. B. ein CO-Molekül), so bilden die Bildladungen einen Bilddipol im Metall, wie in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Ist das Dipolmoment parallel zur Oberfläche ausgerichtet, führt die Überlagerung mit dem Bilddipol zum Verschwinden des

2. Grundlagen

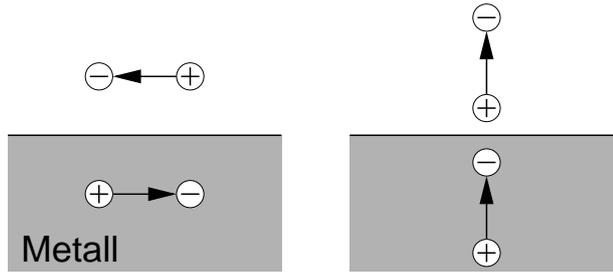


Abbildung 2.3: Ein Dipol auf einer Metalloberfläche erzeugt einen Bildipol im Metall. Die Überlagerung beider Dipolmomente führt zur Auslöschung des Dipolmoments, wenn der Dipol parallel zur Metalloberfläche ausgerichtet ist (links) und zur Verstärkung, wenn er senkrecht zur Oberfläche steht (rechts).

resultierenden Dipolmoments, ist es dagegen senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, so wird das resultierende Dipolmoment verstärkt.

Aus dem oben Gesagten folgt, daß das Elektron über sein Dipolfeld nur mit Zuständen wechselwirken kann, die mit einem dynamischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche verbunden sind, deren Dipolmoment sich also mit der Schwingung ändert. Diese Auswahlregel gleicht der für die Infrarot-Reflexions-Spektroskopie, wo auch nur Schwingungen angeregt werden können, die mit einer Änderung des Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche verbunden sind (siehe Abschnitt 2.2.2 und Ausnahmen darin). Mit den Bezeichnungen aus Abbildung 2.1 folgt aus der Erhaltung des Impulses parallel zur Oberfläche:

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= k_s \sin \theta \\ &= k' \sin(\theta + \psi), \end{aligned} \quad (2.16)$$

was

$$\sqrt{E} \sin \theta = \sqrt{E - \hbar\omega} \sin(\theta + \psi) \quad (2.17)$$

entspricht. Nach ψ aufgelöst erhält man:

$$\psi = \arcsin \left(\sqrt{\frac{E}{E - \hbar\omega}} \sin \theta \right) - \theta. \quad (2.18)$$

Nochmals ein Beispiel: mit den oben verwendeten Werten ($E = 5 \text{ eV}$, $\hbar\omega = 50 \text{ meV}$ und $\theta = 60^\circ$) folgt eine Winkelablenkung von $\psi = 0,5^\circ$. Man kann also folgern, daß in Dipolstreuung gestreute Elektronen eng um die Spiegelrichtung verteilt sind, solange $\hbar\omega \ll E$. Sie werden also immer zusammen mit

den in Spiegelgeometrie elastisch gestreuten Elektronen detektiert, was die Möglichkeit, niederenergetische Anregungen zu vermessen, einschränkt.

2.1.3. Stoßstreuung

Bei der Stoßstreuung (*impact scattering*) handelt es sich um Wechselwirkungen der Elektronen mit den Valenz- und Schalelektronen der Oberflächenatome. Die Reichweite der Wechselwirkung liegt in der Größenordnung von Atomradien. Die damit verbundene kurze Wechselwirkungszeit führt zu einer vergleichsweise breiten Winkelverteilung der gestreuten Elektronen, was wegen der geringen Akzeptanzwinkel der Spektrometer eine um bis zu zwei Größenordnungen geringere Intensität der Verlustsignale im Vergleich mit der Dipolstreuung ergibt.

Für die Stoßstreuung gilt die Einschränkung auf die Anregung von Zuständen mit dynamischem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche nicht. Es können also auch Schwingungen, die mit einem Impulsübertrag parallel zur Oberfläche verbunden sind, angeregt werden. Solche können beispielsweise Adsorbatschwingungen wie frustrierte Rotationen sein oder Oberflächenphononen wie Rayleigh-Wellen oder Oberflächenplasmonen. Für den Zusammenhang zwischen Streuwinkel und Impulsübertrag gilt Gleichung (2.14) aus Abschnitt 2.1.1. Es folgt daraus auch, daß ein Impulsübertrag parallel zur Oberfläche zu einer Ablenkung der reflektierten Elektronen aus der Spiegelgeometrie führt. Für sogenannte *Off-Specular*-Messungen wird üblicherweise eine höhere Primärenergie verwendet (20–50 eV) und wegen der kleinen Zählraten auch häufig auf eine hohe Auflösung verzichtet. Auf den Zusammenhang von Auflösung und Zählrate wird in Abschnitt 3.2 eingegangen.

2.1.4. Temperaturabhängigkeit

Bei der Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Schwingungszustand kann nicht nur dieser durch jenes angeregt werden, sondern es ist auch der Fall möglich, daß der angeregt vorliegende Zustand seine Energie an das Elektron übergibt. In diesem Fall wird das Elektron nach der Reflexion eine höhere Energie als zuvor haben. Solche Linien werden in den Spektren als negativer Verlust, also als Energiegewinn dargestellt. Der Betrag der übertragenen Energie ist in beiden Prozessen derselbe, Verlust- und Gewinnlinien eines Zustandes sind daher im Spektrum symmetrisch um Null angeordnet.

Die Möglichkeit eines Energiegewinnereignisses hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, einen angeregten Zustand anzutreffen. Das Intensitätsverhältnis von Gewinn- und Verlustlinie ist daher von der Temperatur abhängig. Das

2. Grundlagen

Besetzungsverhältnis zwischen dem angeregten Zustand mit der Energie E_1 und dem Grundzustand mit der Energie E_0 wird durch die BOLTZMANN-Statistik beschrieben:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_1 - E_0)/kT}, \quad (2.19)$$

wobei k die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur ist. Da die Energiegewinne und -verluste klein gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen sind, kann von gleichen Wirkungsquerschnitten für Gewinn- und Verlustwechselwirkung ausgegangen werden. Die Intensitäten I_{gew} und I_{verl} der beiden Linien, die zu einem Schwingungszustand der Energie $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ gehören, sind dann proportional zu den Besetzungen, so daß aus Gleichung (2.19)

$$\frac{I_{\text{gew}}}{I_{\text{verl}}} = e^{-\hbar\omega/kT} \quad (2.20)$$

bzw.

$$T = \frac{\hbar\omega}{k} \frac{1}{\ln(I_{\text{verl}}/I_{\text{gew}})} \quad (2.21)$$

folgt. Bei kleinen Energien sind also auch bei Raumtemperatur deutliche Gewinnlinien zu erwarten.

2.2. Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie

Die wellenlängenspezifische Absorption von Licht beim Durchgang durch verschiedene Gase ist eine alte spektroskopische Methode. Während aber im Bereich des sichtbaren Lichts Elektronenübergänge in Atomen vermessen werden können (z. B. FRAUNHOFERSche-Linien, entdeckt 1802 von W. H. WOLLASTON), erlaubt die Verwendung von Infrarotlicht die Anregung von Molekülschwingungen.

2.2.1. Reflexionsgeometrie

Um Schwingungen von adsorbierten Atomen oder Molekülen auf Oberflächen von Metallen zu untersuchen, kann die Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) verwendet werden. Diese Methode wurde 1966 von R. GREENLER [8] beschrieben. In dem Aufsatz wird die Frage behandelt,

2.2. Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie

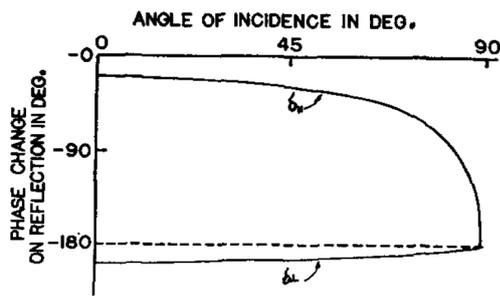


Abbildung 2.4: Phasenverschiebung bei der Reflexion von Licht an einer Metalloberfläche für p-polarisiertes (δ_{\parallel} , obere Kurve) und s-polarisiertes Licht (δ_{\perp}) für verschiedene Reflexionswinkel. (Entnommen aus [8].)

unter welchem Winkel und mit welcher Polarisation das Infrarotlicht auf die Oberfläche einfallen sollte, wenn ein möglichst hohes Absorptionssignal von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen erreicht werden soll. Dabei wird die Annahme benutzt, daß das Absorptionssignal linear mit der Feldstärke am Ort des Adsorbats zusammenhängt. Wenn eine elektromagnetische Welle mit der Wellenlänge λ an einer Metalloberfläche reflektiert wird, ist eine stehende Welle über der Oberfläche zu erwarten. Bei senkrechtem Lichteinfall ist diese besonders einfach; an der Oberfläche befindet sich ein Wellenknoten, d. h. das resultierende elektrische Feld verschwindet, und in einer Entfernung von $\lambda/2$ über der Oberfläche ist das erste Maximum des elektrischen Feldes zu erwarten. Das entspricht für Infrarotlicht mit $\lambda = 2 \mu\text{m}$ etwa dem 2000fachen der Dicke einer typischen Moleküllage von 5 \AA . Nach GREENLER scheint die Metalloberfläche zunächst ein »exzellenter Ort zu sein, um eine dünne Lage Material, die vor dem Infrarotspektroskopiker versteckt werden soll, zu positionieren« [8]. Weitert man diese Betrachtungsweise auf Lichteinfall unter anderen Winkeln aus, so muß in Betracht gezogen werden, daß das Licht abhängig von Einfallswinkel und Polarisierung Phasensprünge erfährt. Diese Zusammenhänge werden von den FRESNELSchen Formeln beschrieben. Die Polarisation des Lichts wird auf die durch Oberflächennormale und ein- und ausfallenden Lichtstrahl definierte Ebene bezogen. Ist das Licht parallel dazu polarisiert, spricht man von p-polarisiertem, ist es senkrecht zur Ebene polarisiert, spricht man von s-polarisiertem Licht. Es zeigt sich nun, daß das s-polarisierte Licht nahezu unabhängig vom Einfallswinkel an der Oberfläche einen Phasensprung von 180° erfährt. Dadurch heben sich die Feldkomponenten von ein- und ausfallender Welle gerade auf; es ist also an der Oberfläche keine Feldkomponente senkrecht zur Einfallsebene vorhanden. Anders ist es mit dem p-polarisierten Licht, hier ändert sich die Phasenverschiebung wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Die an der Oberfläche entstehende Überlagerung der p-polarisierten Wellen des einfallenden und reflektierten Lichts hängt nun stark von der Phasenverschiebung ab, die wiederum eine Funktion des

2. Grundlagen

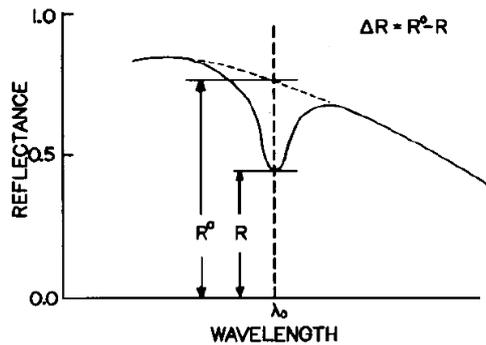


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Infrarotabsorptionsbande, wie sie z. B. von einer Molekülschwingung verursacht sein könnte. ΔR ist die Tiefe der Bande von der Hintergrundreflexion R^0 aus gemessen. (Entnommen aus [19].)

Einfallswinkels ist. Es resultieren Feldvektoren, die alle Richtungen in der Reflexionsebene annehmen können, also auch parallel zur Oberfläche. Wird ein Einfallswinkel betrachtet, der zu einer Phasenverschiebung von 90° führt, so bildet sich eine elliptische stehende Welle aus [8]. In jedem Fall bleibt eine nennenswerte Komponente des Feldes übrig, die senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist und Schwingungen von Adsorbaten anregen kann. Die Feldanteile parallel zur Oberfläche werden durch Bildeffekte im Metall kompensiert, so daß resultierend nur eine Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche übrig bleibt. (Eine Einschränkung wird in Abschnitt 2.2.3 weiter unten diskutiert.)

In Abbildung 2.5 wird die Definition der Lichtabsorption erläutert. Wenn R^0 die Intensität des reflektierten Lichts ohne Absorption und R die Intensität des Lichts im Absorptionmaximum ist, so wird mit

$$\Delta R = R^0 - R \quad (2.22)$$

die Tiefe einer Absorptionsbande definiert. Oft wird auch der Absorptionsfaktor

$$A = \frac{R^0 - R}{R^0} \quad (2.23)$$

benutzt. GREENLER benutzt ein Modell zur Berechnung, das von einer ebenen Metalloberfläche ausgeht, die mit einer dünnen, isotropen, homogenen und planparallelen Schicht bedeckt ist. Die Dicke der Schicht wird mit einigen Ångström geeignet gewählt, um eine Monolage eines Adsorbats zu repräsentieren [8, 19]. Unter Verwendung geeigneter Werte für die optischen Konstanten von Metall und Adsorptionsschicht kann man nun die Größen R^0 und ΔR als Funktion des Reflexionswinkels berechnen.

Ein Ergebnis solcher Berechnungen ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Aus den oben genannten Gründen trägt s-polarisiertes Licht nicht zum Absorptionssignal bei und wurde deshalb nicht berücksichtigt. Die Abbildung zeigt das

2.2. Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie

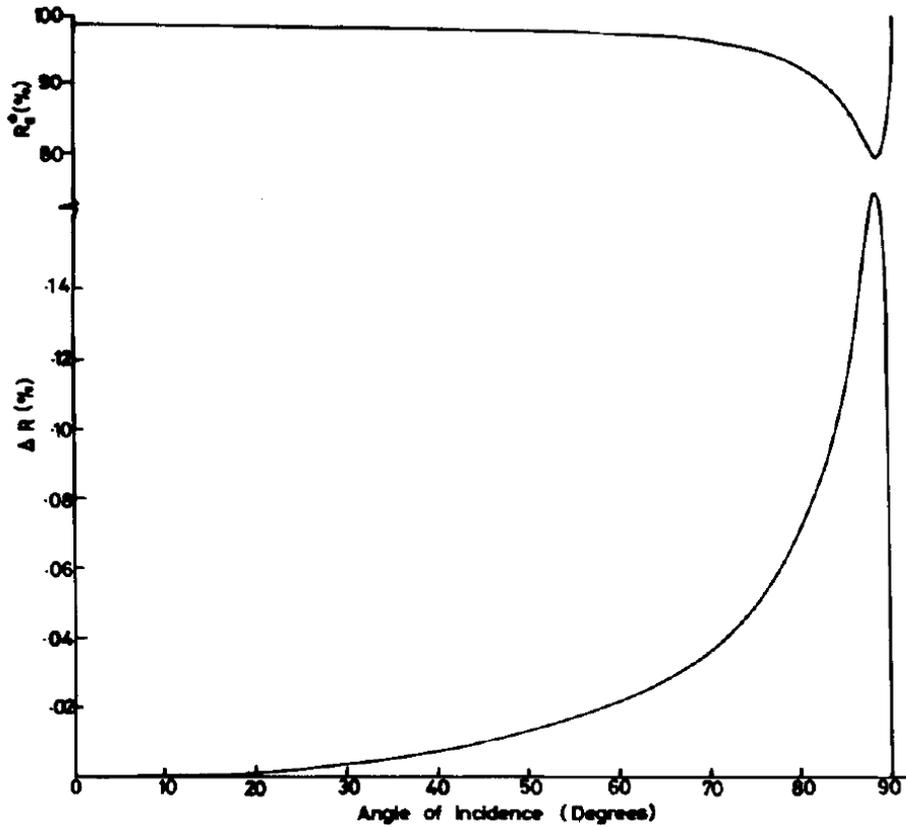


Abbildung 2.6: Berechnete Abhängigkeit der Reflektivität R^0 (oben) und der Absorption ΔR vom Reflexionswinkel für p-polarisiertes Licht nach [19]. Es wurde die einfache Reflexion an einer Metalloberfläche ($n = 3,0$; $k = 30,0$, ähnlich Kupfer bei 2000 cm^{-1}), die mit einer 5 \AA starken Schicht mit einer mittelstarken Absorptionsbande bedeckt ist ($n = 1,3$; $k = 0,1$), berechnet. (Entnommen aus [19].)

2. Grundlagen

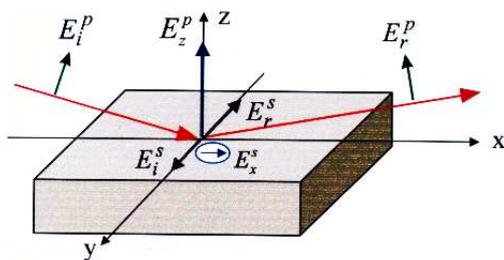


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Überlagerung der verschiedenen Feldkomponenten des Infrarotlichts bei der Reflexion. (Entnommen aus [20].)

Verhalten eines typischen Systems wie beispielsweise einer mit CO bedeckten Kupferoberfläche. Deutlich kann man sehen, daß sich die Reflektivität und die Bandentiefe in der Nähe von 90° stark ändern. Offenbar sind Einfallswinkel im Bereich um 88° anzustreben. (Aus praktischen Gründen, wie z. B. Größe des Lichtflecks auf der Probe, Öffnungswinkel des Lichtstrahls, Abschattungen, mechanische Instabilitäten, wird man oft bei etwas geringeren Winkeln messen müssen.) In [19] werden ΔR - bzw. R^0 -Kurven für verschiedene Metalle berechnet.

2.2.2. IRRAS-Auswahlregeln

Die Auswahlregeln für IRRAS-Messungen sind im Grunde die gleichen wie sie für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei der Elektronenspektroskopie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben worden sind. Da auch hier das elektrische Feld (in diesem Fall des Lichts) mit dem dynamischen Dipolfeld des Adsorbats wechselwirkt, ist das in Abbildung 2.3 illustrierte Argument für die IRRAS-Messung ebenso gültig: Durch das Entstehen von Bild-Dipolen im Metall heben sich Dipolmomente parallel zur Oberfläche auf, nur Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche bleiben übrig. Ein weiteres Argument ist, daß das Lichtphoton im Gegensatz zum Elektron in der HREELS-Messung keinen Impulsübertrag parallel zur Oberfläche leisten kann. Dieses wäre aber notwendig, um Schwingungen parallel zur Oberfläche anzuregen. Ausnahmen dieser Auswahlregel werden im folgenden Abschnitt behandelt.

2.2.3. Reflexionsänderung durch Oberflächenreibung

In Abschnitt 2.2.1 wurde erläutert, daß auch bei p-polarisiertem Licht durch die Phasenverschiebung an der Oberfläche eine zwar kleine, aber nicht verschwindende Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche in der Reflexionsebene bleibt. Durch Anwendung der FRESNELSchen Formeln und unter Verwendung der Daten eines realen Metalls kann gezeigt werden, daß Elektronen im Metall unter der Oberfläche durch das Infrarotlicht beschleunigt

2.2. Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie

werden. Die so entstehenden Ströme sind verantwortlich für die Reflektivitätsänderung bei Einfallswinkeln nahe 90° , wie in Abbildung 2.6 dargestellt. Eine ausführlichere Betrachtung zum Zustandekommen dieser Ströme bietet z. B. P. DUMAS in einem Übersichtsartikel [20]. Daraus ist auch Abbildung 2.7 entnommen, in der schematisch die resultierenden Felder dargestellt sind.

Y. CHABAL konnte 1985 erstmalig mit IRRAS Absorptionslinien von Schwingungen messen, die den Infrarotauswahlregeln zufolge nicht meßbar sein sollten [21]. Dies war ein erster Beleg für Anregungen, die über eine Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat vermittelt werden. Während CHABAL die erste Oberschwingung von Wasserstoff auf der W(100)-Oberfläche vermessen hatte, konnten HIRSCHMUGL *et al.* im Ferninfrarot die frustrierten Schwingungsmoden von CO auf der Cu(100)-Oberfläche mit IRRAS an einer Synchrotron-Lichtquelle direkt ausmessen [22]. Dabei fiel auf, daß die frustrierte Rotation des CO-Moleküls bei 285 cm^{-1} , also eine Schwingung parallel zur Oberfläche, nicht als Absorptionslinie im Spektrum zu sehen war, sondern daß sich hier verstärkte Reflexion zeigte. In dieser wie auch in der Messung von CHABAL waren die Linienformen der *dipolverbotenen* Schwingung stark asymmetrisch. HIRSCHMUGL *et al.* berichten außerdem von einer breitbandigen Verringerung der Reflektivität bei zunehmender Bedeckung der Oberfläche.

Schon 1982 hatten SCHUMACHER und STARK in [23] gezeigt, daß sich der Widerstand eines ausgeheilten dünnen Metallfilms, auf den bei tiefen Temperaturen weiteres Metall aufgedampft wird, zunächst erhöht. SCHMIEDL *et al.* konnten Ähnliches bei der Adsorption von verschiedenen Gasen auf dünnen Metallfilmen beobachten [24].

B. N. J. PERSSON befaßte sich in mehreren Arbeiten mit der theoretischen Erklärung dieser Phänomene [25, 15, 26, 27]. Daraus sollen die wichtigsten, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit betreffenden Resultate kurz vorgestellt werden.

Zunächst war aufgefallen, daß die Form der asymmetrischen Linie der dipolverbotenen Schwingung der einer FANO-Resonanz entsprach, wie man sie von der Dämpfung von Oberflächenschwingungen durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren kannte [28]. Die von PERSSON in [15] vorgeschlagene Deutung kann folgendermaßen veranschaulicht werden: Ein Photon regt ein Metallelektron aus einem Zustand $|\alpha\rangle$ unterhalb der FERMI-Energie ϵ_F zu einem Zustand $|\beta\rangle$ oberhalb davon an. Den dabei nötigen Impuls gewinnt das Elektron durch Wechselwirkung mit dem Adsorbat. Durch diesen *Reibungsverlust* ist die erwähnte breitbandige Reflektivitätsabnahme zu erklären. Für den Fall, daß die Lichtfrequenz ω gegen Null geht, d. h. wenn Gleichstrom fließt, führt dieser Streuprozeß zu einem erhöhten Widerstand. Interessant ist der Fall, daß die Frequenz des anregenden Lichts ω und die der Adsorbatschwingung

2. Grundlagen

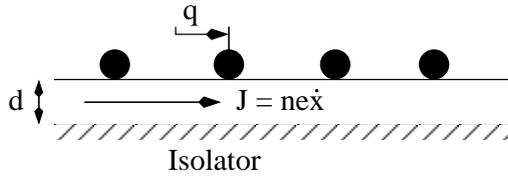


Abbildung 2.8: Ein dünner Metallfilm mit Adsorbat auf einem isolierenden Substrat. Ein äußeres Wechselfeld treibt einen Strom $J = ne\dot{x}$ durch den Metallfilm. (Abbildung nach [15].)

Ω gleich sind. In diesem Fall wird das Elektron aus seinem Ausgangszustand $|\alpha\rangle$, in dem seine Energie ϵ_α unterhalb der FERMI-Energie ϵ_F liegt, in einen Übergangszustand $|\gamma\rangle$, der im Allgemeinen virtuell sein kann, angeregt. Dabei ist $\epsilon_\gamma > \epsilon_F$ und $\epsilon_\gamma - \epsilon_\alpha \neq \hbar\omega$. Wieder wird der Impuls für diese Anregung vom Adsorbat zur Verfügung gestellt. Als nächstes streut das Elektron inelastisch am Adsorbat und regt dieses dabei zu einer Schwingung Ω an. Das Elektron verbleibt nun nicht im Zustand $|\beta\rangle$ oberhalb der FERMI-Energie, sondern rekombiniert mit seinem eigenen Loch. Die Energieerhaltung verlangt nun, das $\omega = \Omega$, das heißt, der Prozeß führt zu einer scharfen Absorptionslinie bei ω .

Diese Prozesse können auch in einem halbklassischen Modell behandelt werden. Man nehme einen dünnen metallischen Film mit der Dicke d mit einer Lage adsorbierter Moleküle an, wie in Abbildung 2.8 dargestellt. Ein oszillierendes elektrisches Feld $E \sim \exp(-i\omega t)$ wirke auf die Elektronen im Film und veranlasse diese zu einer Driftbewegung, welche mit dem oszillierenden Strom $J = ne\dot{x}$ einhergeht. Dabei ist x die Auslenkung der Elektronen und n die Zahl der Leitungselektronen pro Einheitsvolumen. Zusätzlich können die die Adsorbatmoleküle Schwingungen Ω parallel zur Oberfläche ausführen, ihre Normalkoordinate ist q . Die Gleichungen für q und x haben nun die Form

$$\ddot{q} + \Omega^2 q + \frac{1}{\tau_{e-h}}(\dot{q} - \dot{x}) = 0, \quad (2.24)$$

$$\ddot{x} + \frac{1}{\tau_B}\dot{x} + \frac{Mn_a}{mnd\tau_{e-h}}(\dot{x} - \dot{q}) = \frac{e}{m}E, \quad (2.25)$$

wobei n_a die Zahl der Adsorbatmoleküle pro Einheitsfläche ist und m und M die Masse des Elektrons bzw. des Adsorbats. Es ist τ_{e-h} die Lebensdauer eines Elektron-Loch-Paares und τ_B die mittlere Stoßzeit der Elektronen. Der letzte Term auf der linken Seite von Gleichung (2.25) gibt die Kraft wieder, die durch die Reibung der Elektronen an den Adsorbaten auf die Elektronen ausgeübt wird (*actio = reactio*). Offenbar ist sie proportional zur Relativgeschwindigkeit $\dot{q} - \dot{x}$ von Adsorbat und Elektron. Diese Koppelung verschwindet also für $\omega = \Omega$. $1/\tau_{e-h}$ ist die Dämpfungsrate der frustrierten Translation q infolge der Anregung von e-h-Paaren. In [25] leitet B. N. J. PERSSON eine Gleichung für

2.2. Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie

die Reflektivitätsänderung einer Metalloberfläche, die mit einem Adsorbat bedeckt wird, her. Unter der Annahme, daß $\omega \gg 1/\tau_B$ und $\omega/\omega_p \gg v_F/c$ (ω_p die Plasmafrequenz des Metalls, v_F die Fermigeschwindigkeit und c die Lichtgeschwindigkeit), folgt für p -polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel θ

$$\Delta R_p = -\frac{4Mn_a}{mnc\tau \cos \theta} \frac{[2\tau(\omega - \Omega)]^2}{[2\tau(\Omega - \omega)]^2 + 1}, \quad (2.26)$$

$\tau \approx \tau_{e-h}$. Für $\omega = \Omega$ verschwindet der letzte Term von (2.26) und es gibt keine Reflektivitätsänderung durch das Adsorbat. Dies erklärt die beobachteten »Anti-Absorptionslinien« für dipolverbotene Schwingungen, also Linien, die eine erhöhte Reflektivität der Probe aufweisen. Die Halbwertsbreite einer solchen Linie ist $1/\tau$. Ist dagegen $|\omega - \Omega| \gg 1/\tau$, wird (2.26) zu

$$\Delta R_p = -\frac{4Mn_a}{mnc\tau \cos \theta}. \quad (2.27)$$

Entfernt von der Anti-Absorptionslinie ist also eine konstante adsorbatinduzierte Reflektivitätsminderung zu erwarten.

Gleichung (2.26) gibt einen konstanten frequenzunabhängigen Hintergrund mit einer Anti-Absorptionslinie bei Ω wieder. Dies beschreibt die Messungen aber nur im Bereich der oben genannten Einschränkungen. Die Reflektivitätsänderung besonders im Bereich des Ferninfraroten, wie sie von HIRSCHMUGL *et al.* untersucht wurde, zeigt jedoch eine deutliche Frequenzabhängigkeit [22, 29]. PERSSON und VOLOKITIN haben die Theorie erweitert, um auch im Bereich niedriger Energien das Reflexionsverhalten erklären zu können [15, 30, 27]. Eine wesentliche Größe wird in diesem Bereich das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge und Skin-Tiefe.

Ein weiterer Korrekturterm wird für sehr streifenden Einfall von HEIN *et al.* in [31, 32] angegeben. Gleichung (2.27) wird dann zu

$$\Delta R_p = -\frac{4Mn_a F}{mnc\tau \cos \theta} \quad (2.28)$$

mit

$$F = \frac{\cos^2 \theta}{(\cos^2 \theta + \omega^2/\omega_p^2)}. \quad (2.29)$$

Dieser Term verursacht eine Verringerung des Effekts der Reflektivitätsänderung wenn ω in die Größenordnung der Plasmafrequenz kommt.

3. Experimentelles

3.1. Die HREELS-Meßkammer

Die für die vorliegende Arbeit benutzte HREELS-Apparatur wurde im Januar 2003 von der Arbeitsgruppe von Prof. K.-H. RIEDER an der Freien Universität Berlin übernommen und nach Heidelberg transportiert. Die Kammer und das HREEL-Spektrometer wurden Anfang der 1990er Jahre gebaut.

3.1.1. Das Vakuumsystem

Das für die Messungen benötigte Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) wird mit einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe erreicht. Der so nach Ausheizen der Kammer erreichte Basisdruck liegt unter $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Durch den Einsatz einer mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Titansublimationspumpe (TSP) in der UHV-Kammer kann der Druck weiter verringert werden. Das Vorvakuum der Drehschieberpumpe liegt bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Eine detailliertere Beschreibung des Vakuumsystems befindet sich in der Diplomarbeit von M. BINDER [33], aus der auch der Übersichtsplan des Vakuumsystems in Abbildung 3.1 entnommen wurde.

Es hat sich herausgestellt, daß bei den vorliegenden Druckverhältnissen die Turbomolekularpumpe ihr maximales Kompressionsvermögen voll ausschöpft. Das bedeutet, daß der Druck im Vorvakuumssystem den Enddruck im UHV-System begrenzt. In der Praxis hat das zur Folge, daß ein Anstieg des Drucks im Vorvakuumssystem sich sofort als Anstieg des Enddrucks bemerkbar macht. Im Falle einer Wasserstoffgas-Druckdose am Gassystem, die offenbar nicht vollständig durch das Ventil gedichtet wurde, konnte auch ein Anstieg des Enddrucks *ohne* einen meßbaren Anstieg des Vorvakuumdrucks beobachtet werden. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß das Kompressionsverhältnis der Turbomolekularpumpe für Wasserstoff nur etwa 10^4 beträgt, also schon ein Wasserstoff-Partialdruck im Vorvakuum weit unterhalb der Meßgrenze des benutzten Pirani-Manometers ausreicht, um einen Anstieg des UHV zu bewirken. Die Absicht dieser Ausführungen ist es, die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung eines guten Vorvakuums zu lenken; insbesondere, wenn die benutzte Turbomolekularpumpe keine Weitbereichspumpe ist.

3. Experimentelles

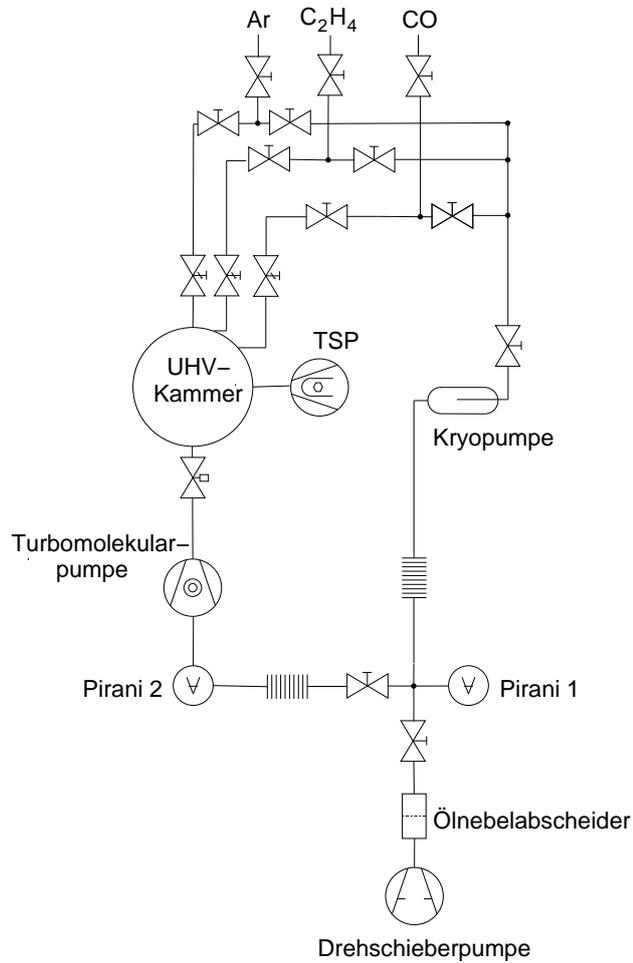


Abbildung 3.1: Übersichtplan des Vakuumsystems an der HREELS-Meßkammer. (Entnommen aus [33].)

Da das Vorvakuum der Drehschieberpumpe auch genutzt wird, um die Gasleitungen des Gassystems für die Experimentiergase abzupumpen, wurde an dieser Stelle noch eine mit flüssigem Stickstoff kühlbare Kühlfalle zusätzlich eingebaut. Diese senkt den Vorvakuumdruck von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mbar auf mindestens $1 \cdot 10^{-3}$ mbar ab (Meßgrenze des Pirani-Manometers). Zur Vermeidung von Ölnebel aus der Drehschieberpumpe im Vorvakuumssystem ist eine Zeolith-Falle an der Drehschieberpumpe angebracht.

3.1.2. Ausstattung der Kammer

Die HREELS-Meßkammer ist mit verschiedenen Geräten zur Oberflächenpräparation und -analyse ausgestattet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen. Einzelheiten zum Metallverdampfer und der Schichtdickenbestimmung werden in Abschnitt 3.5.3 gegeben.

Probenmanipulation

An der Kammer befindet sich ein Manipulator, an dessen unterem Ende ein Probenhalter mit der untersuchten Probe befestigt wurde. Der Manipulator erlaubt eine Bewegung in z -Richtung von etwa 400 mm; in x - und y -Richtung kann die Probe um jeweils (unabhängig voneinander) ± 25 mm aus der Mittelachse heraus bewegt werden.

Der für die Kupferkristalle benutzte Probenhalter wurde (zusammen mit M. BINDER, s. [33]) aus OFHC-Kupfer (*Oxygen-Free High Conductivity*) konstruiert und von der mechanischen Werkstatt des Kirchhoff-Instituts gebaut. Er ist mit zwei Tantalstäben am Manipulator befestigt, der am unteren Ende eine Keramikhalterung für die Stäbe bietet, so daß der Probenhalter gegen die Kammermasse elektrisch isoliert ist. Das Probenpotential wird über eine Durchführung am Manipulator nach außen geführt. An der Rückseite des Probenhalters ist ein Typ-K-Thermoelement befestigt, welches ebenfalls über eine gute Isolierung gegen die Kammermasse verfügt. Der Probenhalter ist hochspannungsfest bis etwa 2 kV.

Die Probenheizung erfolgt mittels Elektronenstoß. Dazu wird der Probenhalter auf positive Spannung gelegt (500 bis 1000 V) und in die Nähe eines Filaments gebracht, welches sich an einer Durchführung an der Kammer befindet. Der Probenhalter wird dabei so gedreht, daß die Rückseite dem Filament zugewandt ist. Das Filament wird mit etwa 3,5 A betrieben, so daß zum Probenhalter ein Strom von ca. 45 mA fließt. Es können so Temperaturen bis mindestens 1000 °C erreicht werden. Da das benutzte Filament durch eine

3. Experimentelles

eigene Durchführung betrieben wird, kann die Probe nur in einer Position in der Kammer geheizt werden.¹

Die Probe kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, der über eine Edelstahlleitung durch ein Reservoir am unteren Ende des Manipulators geführt wird. An dieses Reservoir wird eine Kupferlitze gedrückt, die gegen das Reservoir durch ein Saphir-Blättchen elektrisch isoliert ist, während ein guter thermischer Kontakt gewährleistet ist. Das andere Ende der Kupferlitze wird an den oberen Teil des Probenhalters gepreßt. Mit dieser Einrichtung kann die Probe bis etwa 85 K gekühlt werden.

Ionenkanone

Zur Präparation der Probenoberfläche steht eine Ionenkanone (*Sputter Gun*) »AS10-C« der Firma VSW zur Verfügung. Durch ein Feindosierventil wird Argon durch die Ionenkanone in die Kammer eingelassen. Der Druck in der Kammer während des Ionenbeschusses beträgt etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, der Strom auf den Probenhalter etwa $8 \cdot 10^{-7}$ A, was einer Stromdichte im Bereich von $3 \cdot 10^{-7}$ A cm⁻² entspricht.

Elektronenbeugung

Zur Untersuchung der Oberflächenstruktur steht an der Kammer ein LEED-System (*Low Energy Electron Diffraction, LEED*) der Firma Omicron zur Verfügung. Das Gerät »SPECTALEED« besteht aus einer Elektronenkanone mit Lanthan-Haxaborid-Filament und einer aus vier Gittern bestehenden Optik, die durch ein Fenster in Rückansicht betrachtet wird.

Quadrupol-Massenspektrometer

Zur Analyse des Restgases und zur Untersuchung der Reinheit der Experimentiergase kann ein Quadrupol-Massenspektrometer »QX-200« der Firma Riber verwendet werden.

3.2. Das HREEL-Spektrometer

Die heute übliche Ausführung der hochauflösenden Elektronen-Energieverlustspektrometer wurde vor allem in den 70er und 80er Jahren in der Arbeitsgruppe von H. IBACH im Forschungszentrum Jülich entwickelt. Eine ausführliche

¹Der Manipulator hat zwei zusätzliche Durchführungen, die auch die Konstruktion einer Widerstandsheizung oder eines Filaments am Probenhalter erlauben würden.

Tabelle 3.1: Erklärung der in Abbildung 3.2 verwendeten Bezeichnungen. Die erste Spalte bezeichnet die Funktionsgruppe des Spektrometers. Näheres im Text.

Funktionsgruppe	Bezeichnung	Erläuterung
Kathodenraum	Filament	Glühkathode
	R	Repeller
	a_1, a_2, a_3	Linsen (Anoden)
Monochromator	M	Monochromatorpotential
	$R_{\text{pm}}, r_{\text{pm}}$	Vormonochromator
	$R_{\text{mm}}, r_{\text{mm}}$	Hauptmonochromator
Streukammer	b_1, b_2, b_3, b_4	Linsen
	E_0	Potential Streukammer und Probe
Analysator	A	Analysatorpotential
	$R_{\text{ma}}, r_{\text{ma}}$	Hauptanalysator
	$R_{\text{sa}}, r_{\text{sa}}$	Nachanalysator
	SEM	Elektronenvervielfacher

Darstellung des Aufbaus und der physikalischen Grundlagen des Spektrometerbaus bietet H. IBACH in [34]. Ein vorläufiges Ende der Entwicklung ist bei einer Energieauflösung von 0,5 meV erreicht (z. B. das Gerät »Delta 0.5« der Firma »Specs«), damit ist der Auflösungsrückstand gegenüber der Infrarotspektroskopie fast aufgeholt worden. Das für die vorliegende Arbeit verwendete Gerät »ELS 22« der Firma »Leybold« kann eine Auflösung von etwa 3,5 meV erreichen. Oft werden jedoch zugunsten der Zählrate geringere Auflösungen gewählt, auf den Zusammenhang wird später eingegangen.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des benutzten Elektronen-Energieverlustspektrometers »ELS 22« schematisch dargestellt. Die in der Abbildung verwendeten Bezeichnungen der einzelnen Spektrometerteile werden in Tabelle 3.1 erklärt. Die Funktionsweise des Spektrometers soll hier etwas ausführlicher erklärt werden. Dazu ist es nützlich, zunächst einen Überblick zu geben und dann auf die einzelnen Funktionsgruppen einzugehen.

Die für die Messung benötigten Elektronen werden im *Kathodenraum* erzeugt. Im *Monochromator* wird ihre Energieverteilung auf das gewünschte Maß reduziert. In der *Streukammer* findet die Reflexion an der Probenoberfläche statt, wobei die Elektronen die kinetische Energie E_p haben. Die Streugeometrie kann durch Schwenken des Analysators um eine senkrecht

3. Experimentelles

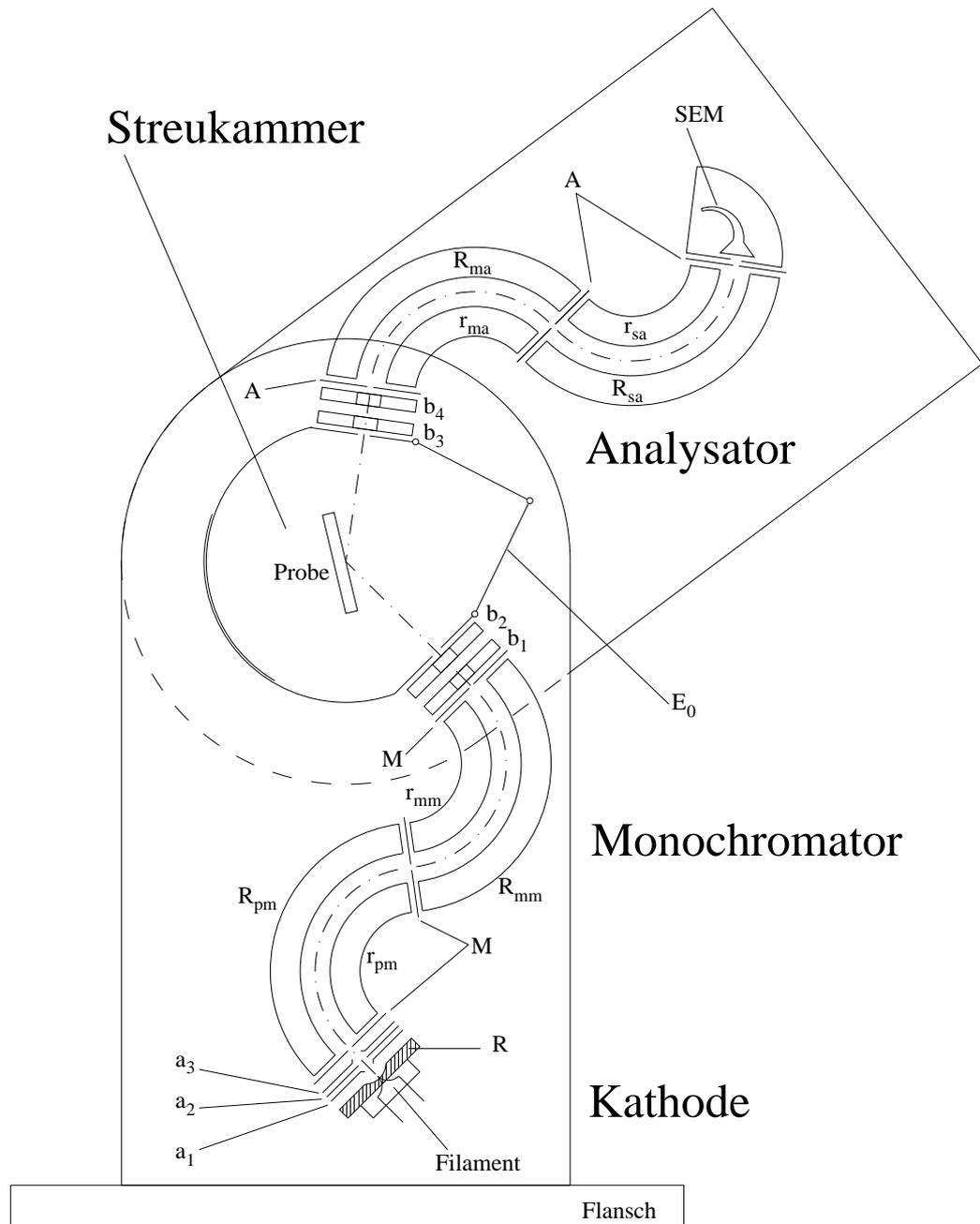


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des HREELS-Spektrometers. Der Flansch ist an der UHV-Kammer fixiert, der Analysatorarm ist schwenkbar. Zu den Abkürzungen siehe Tabelle 3.1.

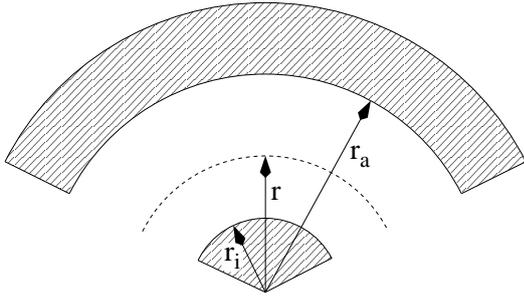


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Zylinderanalysators in der Draufsicht. Die Kondensatorplatten haben die Radien r_i und r_a .

zur Spektrometerebene in der Probenoberfläche liegende Achse eingestellt werden. Die reflektierten Elektronen werden dann im *Analysator* nach ihrer Energie spektroskopiert und schließlich mit einem Elektronenvervielfacher (*SEM*) detektiert. Als energiedispersives Bauteil werden *Zylinderanalysatoren* verwendet. Im folgenden sollen die einzelnen Teile des Spektrometers erläutert werden.

3.2.1. Der Zylinderanalysator

Ein Zylinderanalysator besteht aus zwei koaxialen zylindrischen Kondensatorplatten mit den Radien r_i und r_a ($r_i < r_a$) (s. Abbildung 3.3). Ein Elektron mit der Masse m und der Geschwindigkeit v kann sich auf einer Kreisbahn mit dem Radius r ($r_i < r < r_a$) zwischen den Kondensatorplatten bewegen, wenn die Zentrifugalkraft und die durch das elektrische Feld \mathcal{E} des Kondensators wirkende Kraft sich kompensieren:

$$m \frac{v^2}{r} = 2 \frac{E}{r} = e \mathcal{E}_r, \quad (3.1)$$

wobei E die kinetische Energie des Elektrons, e seine Ladung und \mathcal{E}_r das Feld des Kondensators beim Radius r ist. Diese radiale Feld hängt ab von der Potentialdifferenz ΔV zwischen den Platten und deren Radien:

$$\mathcal{E}_r = \frac{\Delta V}{\ln(r_a/r_i)} \frac{1}{r}. \quad (3.2)$$

Mit Gleichung (3.1) ergibt sich also für die kinetische Energie, die zu einer Kreisbahn gehört, der sogenannten *Paßenergie*,

$$E_0 = e \frac{\Delta V}{2 \ln(r_a/r_i)}. \quad (3.3)$$

3. Experimentelles

Gleichung (3.3) ist unabhängig von r , das bedeutet, daß diese Paßenergie für alle Kreisbahnen zwischen den Kondensatorplatten gilt.

Ein- und Ausgang des Zylinderanalysators werden durch Schlitzblenden am Radius r_0 definiert. Um einen nicht verschwindenden Strom durch den Analysator fließen zu lassen, müssen Ein- und Ausgangsblende eine nicht verschwindende Öffnung haben. Zusätzlich lassen sie auch Elektronen in den Analysator, deren Bahn die Mittelbahn mit $r = r_0$ am Eintrittsspalt schneidet. Einen hohen Stromdurchsatz zeigt der Analysator, wenn er den Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt abbildet, also Elektronenbahnen, die am Eintrittsspalt die Mittelbahn schneiden, dieses am Austrittsspalt wieder tun.

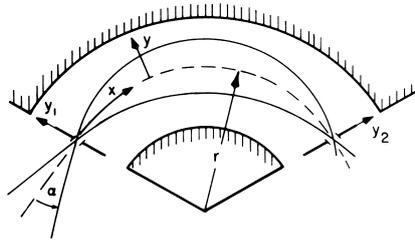


Abbildung 3.4: Zur Berechnung der Trajektorien durch den Zylinderanalysator (s. Text). (Entnommen aus [11].)

Um nun die Bahn eines Elektrons zu betrachten ist es nützlich, geometrische Parameter zu benutzen, die die Abweichung der Trajektorie von der Mittelbahn beschreiben. Die im folgenden eingeführten Größen werden in Abbildung 3.4 illustriert. Sei also y_1 die radiale Abweichung an einem ausgewählten Ort und α der Winkel zwischen der Mittelbahn und der Trajektorie an diesem Ort. Es sei δE die Abweichung von der Paßenergie E_0 . Weiter sei x der Abstand vom ausgewählten Punkt auf der Mittelbahn, also die zurückgelegte Strecke für ein Elektron auf der Mittelbahn, und y der radiale Abstand der Trajektorie zur Mittelbahn. Werden Terme bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt, folgt für die Trajektorie [11, 35]

$$y = y_1 \cos\left(\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right) + r \frac{\delta E}{2E_0} \left(1 - \cos\left(\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right)\right) + \frac{r\alpha}{\sqrt{2}} \sin\left(\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right) + r\alpha^2 \left(\frac{2}{3} \cos\left(\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right) - \frac{7}{24} \cos\left(2\sqrt{2}\frac{x}{r_0}\right) - \frac{3}{8}\right). \quad (3.4)$$

Fokussierung erster Ordnung ist erreicht, wenn der lineare α -Term verschwindet, also

$$\pi = \sqrt{2}\frac{x}{r_0} \quad (3.5)$$

bzw. die Fokusslänge

$$x_f = r_0 \frac{\pi}{\sqrt{2}} \quad (3.6)$$

ist, was einem Ablenkungswinkel oder Analysatorwinkel

$$\phi = \frac{x_f}{r_0} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \approx 127^\circ \quad (3.7)$$

entspricht. Ein Elektron, dessen Bahn die Mittelbahn in einem Winkel α schneidet, oszilliert also unabhängig von α mit $\pi/\sqrt{2}$ um die Mittelbahn. Dieser Zusammenhang wurde zuerst 1929 von HUGHES und ROJANSKY in [36] angegeben.

Setzt man $x = x_f$ in Gleichung (3.4) ein, erhält man

$$y_2 = -y_1 + r \frac{\delta E}{E_0} - \frac{3}{4} r \alpha^2, \quad (3.8)$$

wobei y_1 die Abweichung von der Mittelbahn am ausgewählten Punkt ist und y_2 die Abweichung im Abstand x_f auf der Bahn.

Gleichung (3.8) zeigt auch, daß, wenn δE und α beide Null sind, y_1 mit der Vergrößerung -1 auf y_2 abgebildet wird. Das bedeutet, daß Ein- und Austrittsspalt die gleiche Breite s haben sollten, um möglichst hohe Transmission zu ermöglichen. Ist $\delta E \neq 0$, wird die *Position* des Bildes des Eintrittsspalt verschoben. Das System ist also energiedispersiv.

Mit Gleichung (3.8) kann auch angegeben werden, welche Energieabweichungen $\delta E/E_0$ bei einer Schlitzgröße s noch transmittieren:

$$\frac{\delta E_+}{E_0} = \frac{s}{r} + \frac{4}{3} \alpha_i^2, \quad (3.9)$$

wobei α_i^2 die Winkelöffnung am Eintrittsspalt und δE_+ wegen $\alpha_i^2 \geq 0$ die positive Energieabweichung ist. Zur negativen Energieabweichung gelangt man durch $\alpha_i = 0$:

$$\frac{\delta E_-}{E_0} = -\frac{s}{r}. \quad (3.10)$$

Die gesamte transmittierte Energieverteilung ist dann

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 2\frac{s}{r} + \frac{4}{3} \alpha_i^2. \quad (3.11)$$

3. Experimentelles

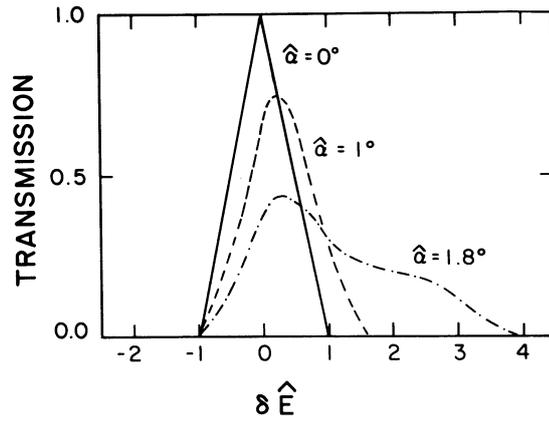


Abbildung 3.5: Berechnete Energieverteilung der durch einen Zylinderanalysator transmittierten Elektronen für verschiedene Akzeptanzwinkel $\hat{\alpha}$ am Eingangsschlitz. Es wurde eine homogene Energieverteilung am Eingangsspalt angenommen. Die Energieskala ist normiert ($\delta\hat{E} = \delta Er/sE_0$) $_{\alpha}$, wodurch sie unabhängig von der Paßenergie E_0 , der Schlitzbreite s und dem Radius r wird. (Entnommen aus [11].)

Aus den Gleichungen (3.9) und (3.10) geht insbesondere hervor, daß für positive Energieabweichungen Öffnungswinkel *und* Schlitzbreite wirksam sind, dagegen für negative Abweichungen nur die Schlitzbreite s . Das bedeutet mit anderen Worten: Elektronen mit $\alpha \neq 0$ können den Zylinderanalysator nur passieren, wenn ihre Paßenergie größer als E_0 ist. Dieser Zusammenhang führt für $\alpha_i > 0$ zu einer Asymmetrie der Energieverteilung der transmittierten Elektronen. Abbildung 3.5 zeigt die berechnete Transmission eines Zylinderanalysators bei verschiedenen Akzeptanzwinkeln $\hat{\alpha}$. Für $\hat{\alpha} = 0$ erhält man durch die Faltung der zwei Rechteckfunktionen von Ein- und Austrittsspalt eine dreieckige Transmissionsfunktion. Elektronen mit Paßenergie werden zu 100% transmittiert, wie aus Gleichung (3.8) folgt. Für größere Öffnungswinkel wird die Transmission für Elektronen mit E_0 geringer, da die Abbildung von Eintritts- auf Austrittsspalt schlechter wird; gleichzeitig verschiebt sich die höchste Transmissionsrate zu höheren Energien. Die Form der Linie ähnelt bei $\hat{\alpha} = 1^\circ$ einer GAUSS-Verteilung, für größere Werte von $\hat{\alpha}$ erhält man stark verbreiterte asymmetrische Linien ($\hat{\alpha} = 1,8^\circ$) und verläßt damit den für HREELS interessanten Bereich.

Für tatsächliche Systeme ($\hat{\alpha} > 0$) ist es zweckmäßig, aus der Transmissionsfunktion eine Halbwertsbreite $\Delta E_{1/2}$ anzugeben. IBACH und MILLS geben dafür eine Näherung an [11]:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{E_0} = \frac{s}{r} + 0,4\alpha_i^2. \quad (3.12)$$

3.2. Das HREEL-Spektrometer

Betrachtet man das Transmissionsvermögen des Zylinderanalysators in Abhängigkeit vom Akzeptanzwinkel α_E am Eintrittsspalt, so kommt man für kleine Winkel zu der Näherung

$$T_{\alpha_E} = 1 - \frac{4r}{9s}\alpha_i^2, \quad \alpha_E < \sqrt{\frac{3s}{4r}}. \quad (3.13)$$

Nimmt man zur Abschätzung eine in α_i homogene Ausleuchtung des Eintrittspaltes an, so gilt für den eintretenden Strom

$$I_E \propto \alpha_E, \quad (3.14)$$

und also für den Strom am Austrittsspalt

$$I_a \propto I_E T_{\alpha_E} = \alpha_E - \frac{4r}{9s}\alpha_i^3, \quad \alpha_E < \sqrt{\frac{3s}{4r}}. \quad (3.15)$$

Für kleine Winkel wird also die erreichte Halbwertslinienbreite der transmittierten Elektronen (s. Abbildung 3.5) den realisierten Akzeptanzwinkel eines Zylinderanalysators beschränken.

Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, daß Überlegungen zur *Höhe* der Öffnungsspalte, also zum Auseinanderlaufen des Elektronenstrahls in z -Richtung, verdeutlichen, daß die Transmission tatsächlich etwas geringer ist als in den Gleichungen (3.13) bzw. (3.15) angegeben.

Eine weitere Korrektur muß gemacht werden, da in der Praxis Ein- und Austrittsspalt aus Metall gefertigt werden und so Äquipotentialflächen darstellen. Das Feld des Zylinderkondensators ist in deren Nähe kein ideales Radialfeld mehr. Dieser Abweichung kann begegnet werden, indem die Spalte in einem Abstand l zum Kondensator positioniert werden, der nach [11]

$$l = 0,265(r_a - r_i), \quad s \ll (r_a - r_i) \quad (3.16)$$

betragen sollte. Weiter folgt eine Verringerung des Ablenkwinkels ϕ aus Gleichung (3.7), die aber durch den Abstand der Schlitze kompensiert wird, so daß der Zylinderanalysator mit den Spalten weiterhin einen Winkel von 127° aufweist.

Üblicherweise legt man das Potential der Platten von Ein- und Austrittsspalt U_S auf das arithmetische Mittel der Kondensatorplattenpotentiale U_i und U_a :

$$U_S = \frac{U_i + U_a}{2}. \quad (3.17)$$

3. Experimentelles

Daraus folgt nach (3.2) für den Ort der Spalte das geometrische Mittel der Radien:

$$r_0 = \sqrt{r_a r_i}. \quad (3.18)$$

3.2.2. Raumladungseffekte

Die bisherigen Betrachtungen zum Zylinderanalysator haben Wechselwirkungen zwischen den Elektronen nicht in Betracht gezogen. Ab einer gewissen Elektronendichte müssen diese Raumladungseffekte jedoch berücksichtigt werden. Dazu hier einige qualitative Anmerkungen, für eine eingehende Auseinandersetzung sei auf [11, 34] verwiesen.

Raumladungseffekte führen immer zu einer Verschlechterung der Abbildungsleistung des Systems. Sie begrenzen den in einem Spektrometer bei einer bestimmten Auflösung zur Verfügung stehenden Strom, was in der Praxis bedeutet, daß sie bei endlicher Meßzeit die Auflösung begrenzen.

Raumladungseffekte werden an verschiedenen Stellen im Spektrometer wirksam. Die elektrostatische Abstoßung der Elektronen bewirkt ein Auseinanderlaufen eines ursprünglich parallelen Elektronenstrahls, was sich auf die abbildenden Elemente auswirkt. Dieser Effekt ist umso stärker, je langsamer die Elektronen bei vorgegebenem Strom sind, da ihre Dichte und die Wechselwirkungszeit dann größer sind.

3.2.3. Kathodenraum

Als Elektronenquelle dient im »ELS 22« ein Wolframfilament, dessen Spitze durch den *Repeller* in den *Kathodenraum* ragt. Diese Spitze kann als auf Masse liegend betrachtet werden.² Es ist für die folgenden Betrachtungen nützlich, sich zu vergegenwärtigen, daß die kinetische Energie der Elektronen (von inelastischen Stößen abgesehen) immer von der Potentialdifferenz zwischen Filament und dem jeweiligen Ort abhängt. Daher ist es auch zweckmäßig, alle Potentialangaben auf das Filament zu beziehen. Die Energieverteilung der Elektronen beim Austritt aus dem Filament beträgt etwa 0,3 bis 0,6 eV (MAXWELL-Verteilung der Elektronen bei Filamenttemperatur).

Die Linsengruppe a_1 – a_3 hat die Aufgabe, die Wolframspitze auf den Eintrittsspalt des Vormonochromators abzubilden. Zwischen dem Repeller, der

²Diese Annahme stimmt sicher nicht genau, da beide Zuleitungsseiten des Filaments nicht genau definierte Widerstände haben und die Austrittsarbeit der Wolframspitze nicht berücksichtigt wird. Unter Vernachlässigung von zeitlichen Änderungen kann diese Spitze jedoch als Bezug für die anderen Potentiale dienen.

auf etwa -1 V liegt, und der Linse a_2 , die auf einigen zehn Volt liegt, werden die Elektronen so stark beschleunigt, daß die sich um die Kathodenspitze ausbildende Elektronenwolke möglichst klein bleibt, und so gut einer Näherung der punktförmigen Quelle genügt. Die Linsengruppe a_1 bis a_3 hat also im Kathodenraum die Funktion einer Anode. Dazu kommt, daß diese Linsengruppe als abbildendes Element eine starke chromatische Aberration aufweist. Sie bildet also nur Elektronen aus einem bestimmten Energiebereich gut auf den Eintrittsspalt des Vormonochromators ab; Elektronen anderer Energien werden schlechter fokussiert und haben so einen geringeren Durchsatz. Die Linsen stellen also das erste monochromatisierende Element dar.

Die Temperatur (und damit der Emissionsstrom, bei dem das Filament betrieben wird) hängt von der Auflösung ab, bei der das Spektrometer betrieben wird. Die Transmission des Vormonochromators ist raumladungsbegrenzt, die Überschreitung eines gewissen Maximalstroms am Eintrittsspalt führt also nicht mehr zur Erhöhung des Stroms am Austrittsspalt. Auch wird die oben angeführte Näherung einer punktförmigen Quelle für hohe Emissionsströme hinfällig. In den meisten Fällen wird das Filament eines HREEL-Spektrometers deshalb deutlich unter seinen Maximalstromwerten betrieben, was den angenehmen Nebeneffekt einer hohen Lebensdauer des Filaments mit sich bringt.

3.2.4. Monochromator

Im *Monochromator* wird aus der Energieverteilung der Elektronen ein schmales Band herausgeschnitten. Dies geschieht durch die Verwendung von Zylinderanalysatoren als dispersiven Systemen (s. Abschnitt 3.2.1). Am Ende des Monochromators soll die Energieverteilung des Elektronenstrahls einige Millielektronenvolt betragen, gleichzeitig soll der Untergrund möglichst gering sein. Dieses läßt sich nicht mit einem Zylinderanalysator allein erreichen. Das Verhältnis der Ströme an Ein- und Ausgang von etwa $10^2 : 1$ würde zu starken Raumladungseffekten führen, die zur Folge hätten, daß die Energieverteilung am Ausgang deutlich verbreitert wäre. Weiter würden auch die ausgefilterten Elektronen, also deutlich mehr als 90% der eintretenden, auf die Kondensatorplatten und das Blech des Austrittsspaltess auftreffen und dort zum Teil reflektiert werden oder Sekundärelektronen auslösen. Für solche Elektronen gelten die in Abschnitt 3.2.1 aufgeführten Bedingungen für die Paßenergie offenbar nicht, und sie tragen zu einem allgemeinen Untergrund bei oder erzeugen unter ungünstigen Bedingungen sogenannte »Geisterlinien« im Spektrum.

Diesen Problemen entgeht man, in dem der Monochromator zweistufig

3. Experimentelles

ausgeführt wird. In der ersten Stufe, dem *Vormonochromator*, wird die Energieverteilung auf einige zehn Millielektronenvolt herabgesetzt; in der zweiten Stufe, dem *Hauptmonochromator*, wird die gewünschte Auflösung erreicht. Der Hauptmonochromator sollte dabei nicht im raumladungsbegrenzten Bereich arbeiten, auch sind die Kondensatorplatten so angeordnet, daß möglichst keine Elektronen darauf auftreffen. Dies erreicht man vor allem dadurch, daß der Eingangswinkelbereich α_E nicht durch die Kondensatorplatten begrenzt wird. Der Vormonochromator wird dagegen im raumladungsbegrenzten Bereich betrieben, um eine hohe Absenkung der Energieauflösung zu ermöglichen. Der damit in Kauf genommene hohe Hintergrund wird durch den Hauptmonochromator unterdrückt.

Wie den Gleichungen (3.11) und (3.12) zu entnehmen, ist das Verhältnis von Energieverteilung ΔE zur Paßenergie E_0 nur von der Geometrie abhängig; es gilt also bei fester Geometrie

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \text{const.} \quad (3.19)$$

Es muß also für eine bessere Auflösung im Spektrum eine niedrigere Paßenergie verwendet werden, was auch eine Absenkung des erlaubten Eingangsstroms des Hauptmonochromators bedeutet, da sonst Raumladungseffekte auftreten. Das Verhältnis der Paßenergien von Vor- und Hauptmonochromator muß also immer aufeinander abgestimmt sein, um den zu einer Energieverteilung optimalen Monochromatorstrom zu erhalten. Die in HREEL-Spektrometern verwendeten Paßenergien liegen im Bereich von 1 eV bis herab zu 100 meV für höchste Auflösungen.

3.2.5. Streukammer

In der *Streukammer* sollen die Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie E_p und definierter Geometrie an der Probe gestreut werden. Die gestreuten Elektronen sollen winkelabhängig spektroskopiert werden können. Die Primärenergie E_p soll dabei unabhängig von der Energieverteilung ΔE , die der Monochromator erreicht hat, wählbar sein. Die Elektronen müssen also von der Paßenergie E_0 des Hauptmonochromators auf E_p beschleunigt werden und sollen anschließend möglichst unabgelenkt sich zur Probenoberfläche bewegen. Nach der Streuung müssen sie auf die Paßenergie des Analysators abgebremst werden.

Diesen Anforderungen kann durch einen Aufbau, wie er in Abbildung 3.2 zu sehen ist, genügt werden. Um eine parallel zur Probenoberfläche und

senkrecht zur Spektrometerebene verlaufende Achse kann der Analysatorarm des Spektrometers geschwenkt werden. Die Schwenkung kann durch eine Lineardurchführung am Spektrometerflansch von außen vorgenommen werden. Zusammen mit einer um dieselbe Achse drehbaren Probenoberfläche können so Ein- und Ausfallswinkel der Elektronen an der Oberfläche frei gewählt werden. Um diese Winkel aus der Geometrie bestimmen zu können, ist es erwünscht, daß die Elektronenbahnen Geraden möglichst nahe sind. Dieses ist der Fall, wenn das Innere der Streukammer feldfrei ist, was dadurch erreicht wird, daß Probe und Streukammer auf dasselbe Potential gelegt werden. Dabei muß der Unterschied der Austrittsarbeiten zwischen der graphitierten Oberfläche der Streukammer und der Probenoberfläche ausgeglichen werden. Die kinetische Energie der Elektronen beim Streuvorgang entspricht der Potentialdifferenz zwischen Filament und Streukammer bzw. Probe.

Als optische Elemente dienen an Ein- und Auslaß der Streukammer je zwei elektrostatische Linsen, die den Austrittsspalt des Monochromators auf den Eintrittsspalt des Analysators abbilden. Die Justierung der Linsen wird vorgenommen, indem der Analysatorarm ohne Probe in der Streukammer so geschwenkt wird, daß die Elektronen auf geradem Weg vom Monochromator zum Analysator gelangen können. Die Linsen zwischen Streukammer und Analysator werden beim Durchfahren eines Spektrums mittels einer sogenannten *Zoom*-Funktion an das sich verändernde Potential des Analysators angepaßt, um möglichst die Abbildungseigenschaften des Spektrometers konstant zu halten und so spektrale Empfindlichkeitsänderungen auszuschließen. Zur Justierung der *Zoom*-Funktion wird eine möglichst starke Verlustlinie bei möglichst hoher Verlustenergie gebraucht. Auf kühlbaren Metalloberflächen bietet sich hier beispielsweise CO als Adsorbat an, welches wegen des hohen dynamischen Dipolmoments der C-O-Streckschwingung eine starke Linie bei 260 meV (auf Cu(111)) ausbildet.

3.2.6. Analysator und Detektor

Die Funktionsweise des *Analysators* entspricht der des Monochromators. Es fällt auf, daß er ebenfalls zweistufig aufgebaut ist, obwohl Raumladungseffekte hier keinen nennenswerten Effekt mehr haben können. Der Grund hierfür ist, daß durch den *Nachanalysator* Elektronen, die womöglich an den Wänden des *Hauptanalysators* reflektiert worden sind und so den Analysator mit einer anderen Energie als der Paßenergie passiert haben, ausgefiltert werden sollen. Bei moderneren Geräten fehlt der *Nachanalysator* häufig. Der Analysator wird üblicherweise bei einer der des Hauptmonochromators vergleichbaren Energieauflösung betrieben. Bei einer Linienform der Energieverteilung nach

3. Experimentelles

dem Monochromator, die einer GAUSS-Verteilung ähnelt, gilt für die Gesamtenergieauflösung ΔE_{ges} des Spektrometers

$$\Delta E_{\text{ges}} = \sqrt{\Delta E_{\text{HM}}^2 + \Delta E_{\text{An}}^2}, \quad (3.20)$$

wobei ΔE_{HM} die Auflösung des Monochromators und ΔE_{An} die des Analysators ist. Gleichung (3.20) entspricht dabei der Faltung von zwei GAUSS-Verteilungen.

Der Analysator tastet das Energiespektrum der gestreuten Elektronen ab, indem sein Potential bei festgehaltener Paßenergie verändert wird. Es wäre auch möglich, das Energiespektrum bei festem Mittelpotential durch das Verändern der Paßenergie aufzunehmen. Nach (3.19) würde dabei jedoch auch die Auflösung des Analysators eine Funktion der Energie sein; die Auflösung würde sich also über das Spektrum hinweg ändern, was die Auswertung erheblich erschwert.

Hinter dem Austrittsspalt des Analysators werden die Elektronen mit einem Elektronenvervielfacher detektiert. Das verwendete Gerät kann bis 10^6 Elektronen pro Sekunde auflösen.

3.2.7. Ansteuerung und Datenaufnahme

Die verschiedenen an den diversen Bauteilen des Spektrometers anliegenden Potentiale werden durch eine Steuerelektronik der Firma Leybold zur Verfügung gestellt. Diese Elektronik wiederum wird von einem PC mit dem Programm »ELS-Commander« über eine GPIB-Schnittstelle angesteuert. Die Steuerelektronik verarbeitet ebenfalls die aus dem Detektor (bzw. dem nachgeschalteten Vorverstärker) kommenden Zählpulse, es kann hier also die Zählrate der zugehörigen Verlustenergie zugeordnet werden. Diese Daten werden wiederum an den PC weitergeleitet, wo das Programm die Abspeicherung der Daten besorgt.

3.2.8. Messung der Austrittsarbeitsänderung einer Oberfläche

Das HREEL-Spektrometer erlaubt die Messung der Austrittsarbeitsänderung einer Oberfläche, z. B. während der Begasung mit einem Adsorbat. Dabei können zwei verschiedene Meßmethoden verwendet werden, die hier kurz beschrieben werden sollen.

Die erste Methode wird z. B. in der Betriebsanleitung des hier verwendete-

3.2. Das HREEL-Spektrometer

ten Spektrometers ELS 22 beschrieben. Sie beruht darauf, daß im HREELS-Experiment die Elektronentrajektorien empfindlich auf Änderungen der Feldverhältnisse in der Streukammer reagieren. Diese Empfindlichkeit ist um so höher, je geringer die Primärenergie der Elektronen ist und je größer der Einfallswinkel der Elektronen auf die Oberfläche ist. Es wird also die Probe in Reflexionsgeometrie bei möglichst streifendem Elektroneneinfall gebracht und dann in Spiegelgeometrie das Maximum der elastisch gestreuten Elektronen gesucht. Das Potential der Probe sollte gemäß dem Handbuch eingestellt worden sein, so daß das Innere der Streukammer möglichst feldfrei ist. Wird nun ein Adsorbatgas angeboten und die Austrittsarbeit ändert sich, so wird die Zählrate der elastisch gestreuten Elektronen sinken, weil die Elektronenbahnen durch das veränderte Potential abgelenkt werden. Durch Abgleichung des Potentials auf maximale Zählrate kann diese Änderung kompensiert werden; die dafür nötige Änderung entspricht gerade der Austrittsarbeitsänderung.

Es ist auch möglich, die durch die geänderte Austrittsarbeit gesunkene Zählrate durch Veränderung der Probenposition wieder zu maximieren. Das bedeutet für die Messung, daß die Austrittsarbeitsänderung bei unveränderter Probenposition stattfinden muß.

Für die zweite Meßmethode sind mir keine Literaturquellen bekannt, noch ist sie an der hiesigen Apparatur durchgeführt worden.³ Lediglich mündliche Mitteilungen von T. NAGAO und H. PFNÜR über diese Methode wurden mir zuteil. Diese Meßmethode ist jedoch, sofern man sie anwenden kann, der oben angeführten deutlich überlegen. Voraussetzung für die Messung ist eine ausreichend gute Isolierung der Probe gegen Masse, um den durch den Elektronenstrahl auf der Probe eintreffenden Strom zu messen, wenn die Probe auf einigen Volt Potential liegt. Der aus dem Monochromator kommende Strom liegt im Bereich von 10^{-11} A. Damit der Strom vom Probenpotential gegen Masse diesen nicht überwiegt, muß der Widerstand in der Größenordnung von Gigaohm liegen. Diese Schwierigkeit hat die Anwendung der Methode hier bisher verhindert; um den Widerstand in die geforderte Größenordnung zu bringen, müßten einige Erneuerungen am Manipulator vorgenommen werden.

Die Durchführung der Messung ist einfach: Die Probenoberfläche wird so gedreht, daß die Elektronen aus dem Monochromator in Richtung der Oberflächennormalen einfallen. Der Probenstrom wird gemessen. Das Probenpotential wird so verändert, daß der Strom gerade zum Erliegen kommt. Man hat nun ein Probenpotential, das genau die kinetische Energie der Elektronen kompensiert. Nun wird das Adsorbatgas angeboten. Die Veränderung der Austrittsarbeit führt dazu, daß das zur Kompensation der Elektronenenergie

³Seitdem die Apparatur in Heidelberg ist.

3. Experimentelles

nötige Potential sich auch verändert. Diese Änderung entspricht gerade der Austrittsarbetsänderung.

Die erwähnten Vorteile der zweiten Methode sind folgende: Da die Elektronen hoch monochromatisch sind, weist der Probenstrom als Funktion des Probenpotentials eine scharfe Schwelle auf, oder genauer: Diese Schwelle ist eine Faltung aus der Energieverteilung der eintreffenden Elektronen und der »Schärfe« der Austrittsarbeit. Im günstigsten Fall, d. h. bei sehr empfindlicher Strommessung, ist es vielleicht sogar möglich, eine intrinsische Breite der Austrittsarbeit bzw. ihrer Ableitung zu messen, was Rückschlüsse auf die Homogenität der Probenoberfläche zuließe. Ich muß aber betonen, daß mir hierzu keine Berichte oder Erfahrungen vorliegen. Ein weiterer zu erwartender Vorteil dieser Methode ist der, daß sie auch bei rauen Oberflächen, wie sie für die vorliegende Arbeit präpariert wurden, anwendbar sein sollte. Die oben erläuterte Methode erlaubt das nicht oder nur sehr eingeschränkt, weil an rauen Oberflächen die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen in Spiegelgeometrie stark verringert ist.

Die Messung der Austrittsarbeit kann aus verschiedenen Gründen interessant sein. Die Bestimmung des absoluten Wertes der Austrittsarbeit einer Oberfläche kann Aufschluß über ihre Güte geben, da nach SMOLUCHOWSKI die Austrittsarbeit durch Defekte an der Oberfläche gesenkt wird [37, 38]. Durch Photoemissionsspektroskopie mit Photonenenergien nahe der Austrittsarbeit konnten beispielsweise TAKEUCHI *et al.* in [39] zeigen, daß Stufenkanten und Defekte lokale Schwankungen der Austrittsarbeit auf der Cu(111)-Oberfläche erzeugen. Die Messung der Austrittsarbetsänderung durch Adsorbate trägt zur Charakterisierung des Systems bei und erlaubt die bessere Vergleichbarkeit verschiedener Präparationsbedingungen.

3.2.9. Materialien und Fehlerquellen

HREEL-Spektrometer können grundsätzlich aus jedem gutleitenden und unmagnetischen Metall hergestellt werden. Häufig wird Kupfer verwendet, für die Schlitzblenden wird oft Molybdän gewählt. Beim Betrieb des Spektrometers ist vor allem die Beschaffenheit der Oberflächen von Bedeutung; vor allem in Bereichen wie den Zylinderanalysatoren, in denen die Elektronen langsam sind, können schon kleine Potentialänderungen zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des Spektrometers führen. Variationen in der Austrittsarbeit an der Oberfläche eines Bauteils können bewirken, daß eine optimale Justierung des Spektrometers unmöglich wird. Aus diesem Grund sind alle Oberflächen der elektrostatisch wirksamen Komponenten des Spektrometers graphitiert. Diese Oberflächenbehandlung bietet mehrere Vorteile gegenüber einer reinen

Metalloberfläche:

- Trotz der Verwendung verschiedener Materialien kann eine homogene Austrittsarbeit aller Bauteile erreicht werden.
- Die Graphitoberfläche ist sehr inert und ihre Beschaffenheit (Austrittsarbeit) auch nach Belüftung der Meßkammer durch Ausheizen gut zu reproduzieren, was aufwendiges Nach- oder Neujustieren des Geräts erspart.
- Defekte an der Graphitierung sind einfach zu beheben.

Die Aufzählung dieser Vorteile weist zugleich schon auf die Probleme hin, die es beim Betrieb eines HREEL-Spektrometers geben kann. Wegen der sehr geringen kinetischen Energie der Elektronen in den Analysatoren (≤ 1 eV) ist der Elektronenstrahl schon durch geringe magnetische oder elektrische Felder ablenkbar. Magnetfelder müssen abgeschirmt (doppelte μ -Metall-Abschirmung der Meßkammer), kompensiert (statisches Gegenfeld durch Helmholtzspulenpaare) oder vermieden werden. Der letzte Punkt wird durch das konsequente Vermeiden magnetischer Materialien an der Kammer und am Probenhalter erreicht. Selbst das für die vorliegenden Messungen verwendete Typ K-Thermoelement könnte dem Meßergebnis abträglich sein. Zum Teil können geringe Restfelder jedoch durch die (elektrostatische) Justage des Spektrometers kompensiert werden.

Störende elektrostatische Felder können vor allem durch Aufladungen entstehen. Aufladen können sich im Spektrometer befindliche Isolatoren wie beispielsweise Staubkörner oder Keramikteile. Das Spektrometer ist daher so konstruiert, daß Isolatoren von der Elektronenbahn aus gesehen möglichst verdeckt sind. Darauf sollte auch bei der Konstruktion des Probenhalters geachtet werden. An Stellen, die hohe Stromdichten mit schnellen Elektronen erfahren, wie z. B. der Eintrittsspalt des Monochromators, kann es durch elektronenstrahlunterstützte Deposition aus dem Restgas zur Bildung von isolierenden oder halbleitenden Schichten kommen [11]. Der Kathodenraum wird deshalb so konstruiert, daß das Filament die Linsen und den Eintrittsspalt möglichst auf hohe Temperaturen bringt, um so diese Schichten entweder wieder zu desorbieren oder, sofern sie halbleitend sind, zu besseren Leitern zu machen.

Eine weitere empfindliche Stelle des Meßaufbaus stellt die Ausleseelektronik dar. Die Zählpulse, die vom Elektronenvervielfacher aus der Meßkammer herausgeleitet werden, haben eine Signalhöhe von wenigen Millivolt. Hochfrequente Schwankungen der Hochspannungsversorgung des Vervielfachers

3. Experimentelles

werden ebenfalls ausgekoppelt und verstärkt und ggf. mitgezählt. Im Verlauf der Messungen für diese Arbeit traten Probleme dieser Art auf, die schließlich durch eine verbesserte Abschirmung der Hochspannungsleitung zum Elektronenvervielfacher behoben werden konnten. An dieser Stelle ist besondere Sorgfalt auch auf einen guten (d. h. *sehr* niederohmigen) Massenkontakt der beteiligten Komponenten zu verwenden.

3.3. Die IRRAS-Meßkammer

Die Infrarot-Meßkammer wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. PUCCI in Heidelberg aufgebaut. Der Aufbau der Kammer und ihre Ausstattung ist an mehreren Orten detailliert beschrieben [40, 41, 42, 43], weshalb hier nur ein grober Überblick gegeben werden soll.

Der Basisdruck der Kammer liegt bei $2 \cdot 10^{-10}$ mbar, den sie mit Hilfe einer Ionen-Getter-Pumpe und einer Titan-Sublimationspumpe erreicht. Zur Probenpräparation steht eine Ionenkanone zur Verfügung (s. Abschnitt 3.5). Der von M. BINDER für konstruierte Probenhalter erlaubt die Heizung der Probe bis mindestens 800°C . Mit einem mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kryostaten kann die Probe bis 90 K gekühlt werden. Zur Charakterisierung der Probenoberfläche steht ein LEED-System zur Verfügung. Kupferfilme wurden mit einer Verdampfer mit Elektronenstoßheizung der Firma Omicron aufgebracht, wobei die Aufdampftrate mittels einer wassergekühlten Quarzwaage bestimmt wurde. Das Experimentiergas wurde mit einem Feindosierventil in die Kammer eingelassen. Ein Quadrupol-Massenspektrometer erlaubt die Analyse des Restgases und die Überprüfung der Experimentiergase.

Zur Messung von Infrarotspektren ist ein FTIR-Spektrometer (*Fourier Transform Infrared*) an die Kammer angeschlossen, dessen Funktionsweise im nächsten Abschnitt erläutert wird. Das Infrarotlicht tritt durch ein dafür durchlässiges Fenster in die Kammer ein und wird dann je nach gewählter Meßgeometrie an der Probenoberfläche reflektiert (IRRAS) oder durch die Probe hindurch (Transmissionsmessungen) geleitet. Durch einen verstellbaren Auffangspiegel ist es möglich, in beiden Fällen das Licht durch ein zweites Fenster zum Detektor weiterzuleiten. Für die hier vorgestellten Messungen wurde ein MCT-Detektor (*Mercury Cadmium Telluride*) benutzt.

3.4. Das FTIR-Spektrometer

Während früher das Infrarotspektrum mittels dispersiver Elemente wie Prismen [5] oder Gittern [44] abgetastet wurde, machte es die Entwicklung schnellerer Computer ab den 1960er Jahren möglich, FOURIER-Transform-Spektrometer zu bauen, wodurch die für die Spektrenaufnahme benötigte Zeit erheblich verringert werden konnte. Da auch der Aufbau dieses Gerätes andernorts ausführlich beschrieben ist [40, 41, 42, 43], sollen hier nur die für die vorgestellten Messungen relevanten Tatsachen festgehalten werden.

Das für die Infrarotspektroskopie mit dem FTIR-Spektrometer benutzte »weiße« Infrarotlicht wird mit einem Strahlteiler aufgeteilt und beide Teilstrahlen in jeweils einen Arm eines MICHELSON-Interferometers gelenkt, von denen einer einen festen Spiegel besitzt, während der andere Spiegel längs der Lichtachse verfahren werden kann. Nach der Reflexion werden beide Teilstrahlen wieder überlagert und auf die Probe gelenkt, von wo das Licht auf den Detektor trifft. Der Detektor mißt in einem bauartbedingten Frequenzintervall die Intensität. Diese wird von der Meßelektronik mit der Spiegelposition zusammengeführt, so daß die Intensität als Funktion der Spiegelposition ausgewertet werden kann. Eine solche Kurve wird Interferogramm genannt. Die Anzahl der Spiegeldurchläufe (*Scans*), die in das Interferogramm eingehen, bestimmen später das Verhältnis von Signal zu Rauschen. Der Spiegelweg bestimmt das erreichte Auflösungsvermögen. Durch FOURIER-Transformation wird aus dem Interferogramm das Infrarotspektrum des gesamten Systems, d. h. der Lichtquelle und aller Fenster usw. gewonnen. Dieses nennt man Einkanalspektrum. Um nun Eigenschaften der Probe von denen des Restsystems unterscheiden zu können, nimmt man zwei Einkanalspektren auf und teilt sie durcheinander. Das so entstehende Spektrum zeigt die *Änderungen*, die zwischen der Aufnahme der beiden Einkanalspektren am System vorgefallen sind. Üblicherweise nennt man die Messung, die vor Beginn des Experiments gemacht wird, *Referenz*.

3.5. Probenpräparation und Analyse

3.5.1. Die Kupferkristalle

Für die Messungen wurden zwei verschiedene Kupfer-Einkristalle mit (111)-Oberflächenorientierung verwendet. Der neuere der Firma Mateck (s. u.) war zunächst in der IRRAS-Kammer eingebaut. Alle Infrarotmessungen sind an ihm vorgenommen worden. Ein zweiter Kristall war schon länger in der Ar-

3. Experimentelles

beitsgruppe und hat eine etwas unklare Vorgeschichte. Dieser wurde zunächst in der HREELS-Kammer benutzt. Nach Beendigung der IRRAS-Messungen wurde der neuere Kristall in die HREELS-Kammer eingebaut. Es sind also einige HREELS-Messungen mit dem alten Kristall durchgeführt worden. Es wurden geringfügige Unterschiede in den Spektren der glatten mit Ethen bedeckten Oberfläche gemessen, weshalb diese Spektren des alten Kristalls verworfen wurden. Außerdem war mit dem neuen Kristall eine etwas höhere Zählrate in der elastischen Reflexion zu erreichen, was für eine bessere Oberflächenbeschaffenheit spricht. Einige Spektren der rauhen, mit Ethen bedeckten Oberfläche sind mit dem alten Kristall aufgenommen worden. Es wurde jedoch mit dem neuen Kristall stichprobenhaft überprüft, ob diese Spektren reproduzierbar sind. Nachdem sich dieses bestätigt hatte, wurden die Spektren des alten Kristalls ihrer besseren Qualität wegen ohne Bedenken verwendet.

Terrassengröße für verschiedene Orientierungsgenauigkeiten

Die Firma Mateck bietet Kristalle der mit der (111)-Oberflächenorientierung in verschiedenen Orientierungsgenauigkeiten an. Für den mittleren Stufenabstand s gilt

$$s = \frac{a}{\sqrt{3} \tan \phi}, \quad (3.21)$$

wobei ϕ der Winkel der Fehlorientierung ist. Für die verschiedenen Fehlorientierungen folgt:

$$\begin{aligned} s(2^\circ) &= 60 \text{ \AA}, \\ s(1^\circ) &= 119 \text{ \AA}, \\ s(0,4^\circ) &= 279 \text{ \AA}, \\ s(0,1^\circ) &= 1196 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Es wird eine Reinheit von 99,999 % angegeben. Der in dieser Arbeit benutzte (*neue*) Kristall hat eine Orientierungsgenauigkeit von $0,1^\circ$.

3.5.2. Oberflächenpräparation

Für die vorliegende Arbeit war die Präparation der Oberflächen von besonderer Wichtigkeit. Es sollte die Abhängigkeit bestimmter Schwingungsmoden des Ethen-Moleküls auf Kupferoberflächen von der Defektdichte gemessen werden. Dafür ist es nützlich, einen definierten, möglichst defektarmen repro-

duzierbaren Ausgangszustand zu haben, den eine Oberfläche, die nach jedem Präparationszyklus eine geringere Defektdichte aufweist, nicht bereitstellt. Dazu kommt, daß für das hier vorliegende System von OTTO und GOUSSEV gezeigt werden konnte, daß erst nach 15 Präparationszyklen keine durch Fehlstellen induzierten Linien mit oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie mehr gefunden werden konnten, nach acht Zyklen jedoch durchaus noch [13, darin Messungen von Goussev].

HREELS-Kammer

Die Probenoberflächen wurden präpariert durch Beschuß mit Argon-Ionen (*sputtern*) mit einer kinetischen Energie von 500 eV. Es wurde Argongas der Firma »Messer Griesheim« (bzw. jetzt »Air Liquide«) mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Die Probenoberfläche wurde dabei so positioniert, daß die Ionen in einem Winkel von 20° – 50° zur Oberflächennormalen auf die Probe trafen. Meistens wurde die Probe vor dem Ionenbeschuß geheizt, so daß sie während des Ionen-Beschusses zwischen 400°C und 100°C warm war. Der Strom auf den Probenhalter während des Ionen-Beschusses betrug etwa $0,8\ \mu\text{A}$, woraus sich ein Strom auf die Probenoberfläche von $0,4\ \mu\text{A}$ bis $0,6\ \mu\text{A}$ abschätzen läßt. Dies ist, verglichen mit den in der Literatur üblichen Werten, ein recht geringer Strom. Es ist jedoch bekannt, daß die Qualität von Kupferoberflächen insbesondere durch die Anzahl der Zyklen von Ionenbeschuß und Ausheilen bestimmt wird, wie z. B. K. BERGE anhand des elektronischen Oberflächenzustandes von Cu(111) und Cu(110) in seiner Dissertation beobachten konnte [45]. Dabei kommt es vor allem auf ausreichend lange Ausheilzeiten an. Die für diese Arbeit vermessenen Kupferproben wurden pro Zyklus 30 Minuten mit Ionen beschossen und anschließend für 30–60 Minuten bei 800–900 K ausgeheilt. Vor den ersten Messungen wurden mindestens zehn solcher Zyklen durchlaufen, im Laufe der gesamten Messungen waren es etwa 50 Zyklen. Nach einiger Zeit wurde die Zeit des Ionenbeschusses zugunsten längerer Ausheilzeiten auf 20 Minuten gesenkt, da davon auszugehen ist, daß die Verunreinigungskonzentration in den Oberflächenschichten des Kristalls mit der Anzahl der Präparationszyklen sinkt. Die fertig präparierte Probe zeigt ein LEED-Bild mit scharfen Punkten und hohem Kontrast, wie in Abbildung 4.4 gezeigt.

IRRAS-Kammer

Der Präparationsvorgang in der IRRAS-Kammer ist mit dem oben beschriebenen in der HREELS-Kammer weitgehend identisch. Lediglich durch die

3. Experimentelles

andere Bauart der Ionenkanone wurde hier etwas andere Parameter verwendet, nämlich eine Ionenenergie von etwa 2 keV bei einem Probenstrom in der Größenordnung von 3 μ A. Dies wurde durch entsprechend kürzere Zeiten beim Ionenbeschuß zu kompensieren versucht.

3.5.3. Metallverdampfer und Quarzwaage

Um kontrolliert Defekte an Kupferoberflächen zu präparieren, wurde in dieser Arbeit das Aufdampfen von geringen Mengen Kupfer auf die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Oberfläche gewählt. Zwar ist es auch möglich, die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Probenoberfläche durch kurzen Beschuß mit Argonionen anzurauhen, jedoch sind hier mehrere Probleme anzuführen. So war geplant, in zwei verschiedenen Kammern möglichst ähnlich präparierte Oberflächen zu vermessen. Die Ionenkanonen in beiden Kammern sind aber unterschiedlich aufgebaut, so daß bei verschiedenen Argon-Partialdrücken mit verschiedenen Energien präpariert werden müßte: Einmal bei $p_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar und $E_{\text{kin}} = 500$ eV in der HREELS-Kammer mit einer Ionenkanone mit Filament zur Ionenerzeugung; im Gegensatz dazu in der IRRAS-Kammer mit einer *Kaltkathoden-Ionenkanone*, welche bei mindestens 2 keV und $p_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar Kammerdruck arbeitete. Es ist nun nicht nur die Schwierigkeit zu erwarten, mit beiden Ionenkanonen vergleichbare Defektdichten zu erreichen, sondern es kann auch ohne nähere Untersuchungen (z. B. mit Rastertunnelmikroskopie) nicht davon ausgegangen werden, daß die Art der Defekte vergleichbar ist. Dazu kommt das Problem der Kontamination. Das zur Präparation verwendete Argongas hat eine Reinheit von 99,999 %, d. h. in der HREELS-Kammer beträgt der Partialdruck der Argongas-Kontamination während der Präparation etwa $5 \cdot 10^{-11}$ mbar und ist damit vernachlässigbar, während in der IRRAS-Kammer die Argonkontaminationen mit einem Partialdruck von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar vorliegen. Dazu kommen möglicherweise noch während des Ionenbeschusses in der Ionenkanone entstehende Verunreinigungen. Bei gekühlter Probe muß davon ausgegangen werden, daß viele Kontaminationsgase auf der Probenoberfläche einen hohen Haftkoeffizienten haben.

Bei den in beiden Kammern benutzten Metallverdampfern handelt es sich um das Modell »EFM 3« der Firma Omicron. Das Verdampfergut befindet sich in einem Wolframtiegel, der durch Elektronenstoß geheizt wird. Der Verdampfer und das Verdampfergut wurden vor den Messungen so weit ausgegast, daß der Druck während des Aufdampfvorgangs nicht über 10^{-10} mbar stieg. Die gewählten Aufdampfraten lagen in der Größenordnung von Ångström pro Minute. Bei diesen Raten wurde das Kupfer im Verdampfertiegel nicht flüssig,

was für einen sehr stabilen Betrieb des Verdampfers günstig war.

Die Aufdampfzeiten wurden mit einer Quarzwaage bestimmt. Es handelt sich dabei um einen Schwingquarz, der bei zunehmender Massenbelegung beim Bedampfen seine Eigenfrequenz ändert. Die Frequenz wird in der HREELS-Kammer mit einem Frequenzzähler gemessen, in der IRRAS-Kammer mit einem Schichtdickenmonitor (*Thickness monitor*) direkt als Schichtdicke ausgegeben. Die benutzte Quarzwaage war wassergekühlt in der IRRAS-Kammer, nicht jedoch in der HREELS-Kammer, was aber wegen eines genügend großen Abstands zum Verdampfer (≈ 15 cm zur Verdampfervorderkante) keine Fehlmessungen durch Temperaturänderungen des Verdampfers bewirkte. Da im Rahmen der für die vorliegende Arbeit durchgeführten Experimente nur bei gekühlter Probe aufgedampft wurde, muß eine Erwärmung der Quarzwaage durch die Probenheizung auch nicht in Betracht gezogen werden.

3.5.4. Gasangebote

In beiden Meßkammern wurden die benutzten Gase durch Feindosierventile (Leckventile) in die Kammer eingelassen. Während des Gasangebotes wurde kontinuierlich der Druck in der Kammer mit einer Heißkathodenmeßröhre gemessen und die Werte gespeichert, so daß durch Integration über diese $p(t)$ -Kurve die Dosis des Gasangebotes bestimmt werden konnte. Dabei muß beachtet werden, daß die Empfindlichkeit der Druckmeßröhre auf Stickstoffgas geeicht ist. Für andere Gase muß ein Korrekturfaktor berücksichtigt werden, der für Ethen $2,14 \pm 0,37$ beträgt [46].

Diese Methode der Dosisbestimmung liefert kaum absolute Dosiswerte. Ein Grund dafür ist, daß bei gleichzeitigem Einlaß an einer Stelle des Rezipienten und Abpumpen an einer anderen sich ein Druckgefälle einstellt, so daß Probe und Meßröhre, sofern sie nicht sehr nahe beisammen sind, verschiedenen Drücken ausgesetzt sind. Dieses Druckgefälle kann unter den Bedingungen hoher freier Weglängen der Gasmoleküle (≈ 7000 m bei 10^{-8} mbar) auch bei großen Rezipienten einen nennenswerten Betrag annehmen. Da diese Gegebenheiten üblicherweise für einen Meßaufbau konstant bleiben, können jedoch die Gasangebote in *einer* Meßkammer mit hoher relativer Genauigkeit bestimmt werden. Es sollte sich dann die Probe allerdings möglichst immer an derselben Position befinden. Auch die Ausrichtung der Oberfläche kann unter Umständen (in der Nähe einer Pumpe) von Bedeutung sein.

Die Gasdosen werden in Langmuir (Zeichen »L« angegeben. Dabei gilt

$$1 \text{ L} = 1 \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1,33 \text{ mbar} \cdot \text{s}. \quad (3.23)$$

3. Experimentelles

Für die Experimente mit Ethen-Begasung wurde in beiden Meßkammern Gas der Firma »Messer-Griesheim« mit einer Reinheit von 99,97% verwendet.

3.5.5. Verwendete Meßbedingungen

HREELS

Alle in dieser Arbeit vorgestellten HREEL-Spektren wurden bei einem Elektroneneinfallswinkel von $\theta = 60^\circ$ gemessen, was bei Spiegelgeometrie auch der Ausfallswinkel ist. Bei nicht spiegelnder Reflexion wird der Abweichungswinkel ψ angegeben. Die Primärenergie der Elektronen war ebenfalls bei allen Messungen 5 eV. Die Auflösung wurde ebenfalls nicht verändert, die erreichte Linienbreite der Linie der elastisch gestreuten Elektronen lag im Bereich von 6 bis 8 meV.

IRRAS

Alle IRRAS-Messungen wurden bei einem Reflexionswinkel von 85° zur Probenormalen aufgenommen. Die Messungen an der mit Ethen begasten Probe wurden mit einer Referenz von 1000 Scans aufgenommen, die Scan-Zahl der jeweiligen Messungen wird bei den Spektren genannt. Wegen der im Vergleich mit der HREELS-Kammer großen mechanischen Instabilität konnte die Meßdauer (d. h. die Anzahl der Scans) nicht beliebig erhöht werden. Hier sind Verbesserungen angeraten; insbesondere die mechanische Entkoppelung des Voratsgefäßes für den flüssigen Stickstoff von der Meßkammer verspricht eine große Verbesserung.

3.6. HREELS-Testmessungen

3.6.1. Zur Auswertung

In den meisten der in dieser Arbeit noch folgenden HREEL-Spektren wurde die elastische Linie mit einer asymmetrischen GAUSS-Verteilung angepaßt. Die Form der elastischen Linie folgt aus den Überlegungen in Abschnitt 3.2.1. Da hier bedingt durch die Justierung des Spektrometers häufig eine leichte Asymmetrie anzutreffen ist, wurden zwei halbe GAUSS-Kurven mit jeweils unabhängiger Breite benutzt. Die vorkommenden Asymmetrien sind allerdings gering (Quotient der Halbwertsbreiten $< 1,3$).

Die GAUSS-Verteilung lassen sich meist sehr gut an die elastische Linie anpassen. Da jedoch die Verlustlinien oft bei starker Vergrößerung betrachtet

werden, wird in der Nähe der elastischen Linie eine leichte Abweichung von Daten und Funktion auffällig. Ein Grund dafür sind vor allem Streuprozesse, die zu einem breiten Untergrund führen und von der GAUSS-Verteilung nicht mitbeschrieben werden. Es hat sich gezeigt, daß diese Flanken der elastischen Linie sich gut durch Hyperbeln beschreiben lassen, weshalb sie in den Spektren durch solche Funktionen angepaßt wurden. Außerdem wurde ein konstanter Untergrund zugelassen, wie er beispielsweise durch Hintergrundereignisse im Detektor oder andere Rauschquellen erzeugt wird.

Die Verlustlinien haben oft die intrinsische Form einer LORENTZ-Funktion. Die im Spektrum erscheinende Linienform entspricht dann der Faltung der GAUSS-Kurve der elastischen Linie mit der intrinsischen Verlustlinie. Dabei ist es so, daß die breitere der beiden Linien die Form der im Spektrum erscheinenden sehr schnell dominiert; die Verlustlinie ähnelt also einer LORENTZ-Kurve, wenn die intrinsische Linienbreite der angeregten Schwingung breiter als die der elastischen Linie ist und umgekehrt. Es zeigt sich, daß in den allermeisten Fällen die Anpassung einer LORENTZ-Funktion an die Verlustlinie ein gutes Ergebnis bringt. Die verbleibenden Abweichungen sind klein und können oft nicht vom Rauschen getrennt werden. Weiterhin wurde mit den Anpassungen der Zweck verfolgt, die Energie der Linien zu bestimmen, wofür die Details der Linienform unerheblich sind.

Die für die Linienanpassung freigegeben Parameter waren üblicherweise die Energie, die Höhe und die Breiten der beiden Linienhälften. An einigen Stellen der Spektren führt die Anpassung aller dieser Parameter allerdings nicht zu plausiblen Linien; das ist immer dann der Fall, wenn eine sehr schwache Linie in der Flanke der elastischen Linie oder einer anderen Starken Linie liegt. In solchen Fällen wurde die Linienbreite nicht als Parameter freigegeben sondern auf einen sinnvollen ungefähren Wert festgestellt. Solche angepaßten Kurven erlauben keine Aussage über die Linienfläche mehr, wohl aber über die Energie.

Die Darstellung in den Spektren wird folgendermaßen gehandhabt: Wenn im Spektrum eine Linie mit einer Verlustenergie ausgezeichnet ist, so wurde diese durch die Anpassung einer LORENTZ-Funktion an die Linie ermittelt. Die angepaßten Funktionen sind in den Spektren mit dargestellt, ebenso ihre Summe zusammen mit der Hyperbel für die Flanke der elastischen Linie. Die Qualität der Anpassungen ist durch Betrachten der Spektren gut abzuschätzen, weshalb ich auf die Diskussion der Fehler im allgemeinen verzichte. Bei Spektren, deren Datenlage (Rauschen) das Anpassen von Funktionen nicht sinnvoll erscheinen läßt, wurden zur Verdeutlichung sogenannte *Spline*-Funktionen durch die Meßpunkte gelegt, denen dann aber keine physikalische Bedeutung zukommt. Vertikale gestrichelte Linien im Spektrum haben ebenfalls keine physikalische Bedeutung sondern dienen der besseren Orientierung.

3.6.2. HREELS in Spiegelgeometrie: Temperaturabhängigkeit

Zur Überprüfung der Oberfläche und zur Charakterisierung des Spektrometers wurde zunächst die saubere Cu(111)-Oberfläche untersucht. Abbildung 3.6 zeigt in Spiegelgeometrie aufgenommene Spektren der Oberfläche bei Raumtemperatur und bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff. (Zu den Meßbedingungen siehe auch Abschnitt 3.5.5.) Beide Spektren zeigen bei 0 meV die Linie der elastisch gestreuten Elektronen. Die Linienbreite dieser Linie (und damit die erreichte Auflösung) beträgt etwa 7 meV. An die elastischen Linien wurde jeweils eine (leicht asymmetrische) GAUSS-Funktion angepaßt. Die Zählrate bei 0 meV betrug etwa $4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Spektren neben der elastischen Linie um den Faktor 500 vergrößert dargestellt. Der Temperaturunterschied zwischen beiden Messungen wirkt sich deutlich auf die Intensität der Energiegewinne aus (links in den Spektren Abb.3.6), während die Energieverluste sich nicht signifikant ändern. Der Grund für die Temperaturabhängigkeit ist in Abschnitt 2.1.4 angegeben.

Die Tatsache, daß dieses Temperaturverhalten deutlich und reproduzierbar auftritt, bestätigt, daß der beobachtete Effekt Gründe an der Oberfläche hat und nicht etwa durch Fehljustierung des Spektrometers verursacht wird. Die Ursache für die breitbandigen Strukturen müssen also inelastische Streuprozesse sein. Ich vermute, daß es sich um die Anregung von Oberflächenphononen handelt (s. Abschnitt 4.2). Durch Mehrfachstreuung und -anregung wird ein quasi kontinuierlicher zu hohen Verlustenergien abklingender Untergrund erzeugt. Zu diesen Phononen mehr in Kapitel 4. Das Verhältnis der Intensitäten kann nun nach Gleichung (2.20) aus Abschnitt 2.1.4 ausgewertet und mit der tatsächlichen Temperatur verglichen werden. Das Ergebnis ist für einige Gewinn-Verlust-Paare in Abbildung 3.7 dargestellt. Die tatsächlichen Temperaturen (mit einem Thermoelement bestimmt) sind als gestrichelte Linien eingetragen. Es fällt auf, daß die aus den Spektren bestimmten Temperaturen tendenziell etwas höher liegen als die mit dem Thermoelement bestimmten. Ich vermute als Grund hierfür die Justierung des Spektrometers, dessen spektrale Empfindlichkeit stark von den Einstellungen der elektrostatischen Linsen zwischen Streukammer und Analysator abhängt (siehe Abschnitt 3.2.5).

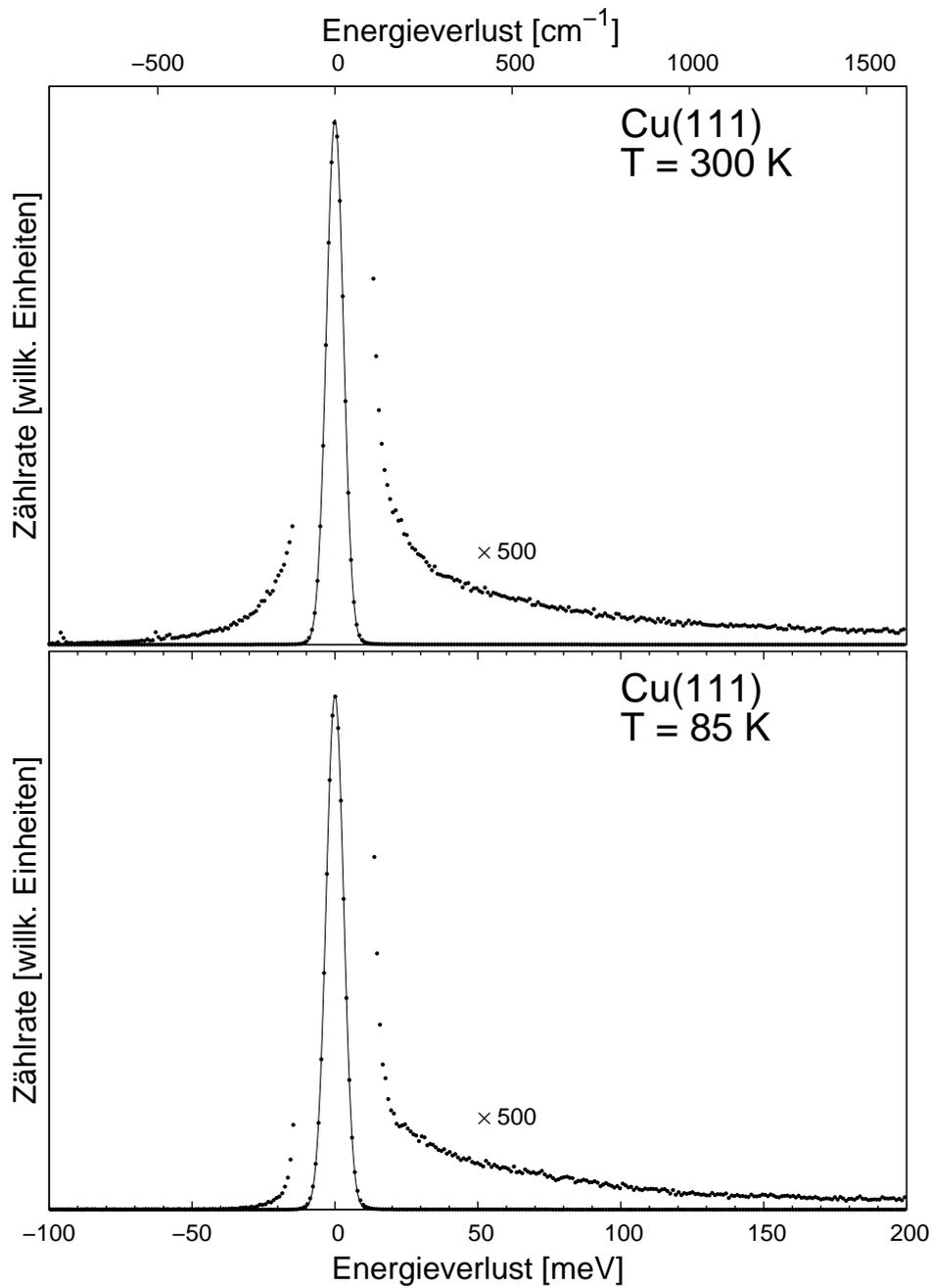


Abbildung 3.6: HREEL-Spektren an der sauberen Cu(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur (oben) und bei 85 K (unten). Deutlich ist zu sehen, wie auf der Energiegewinnseite sich die Intensität temperaturabhängig ändert.

3. Experimentelles

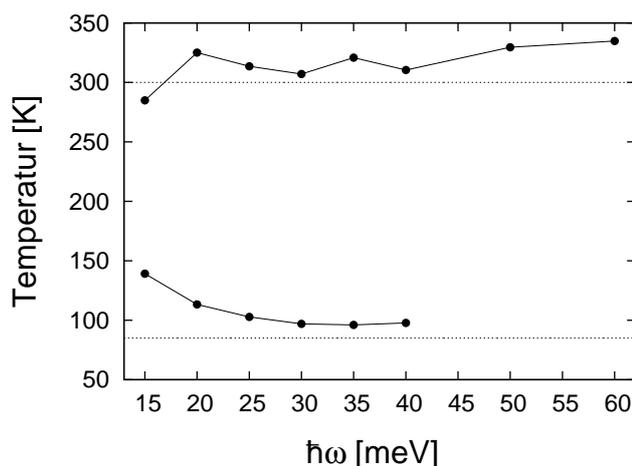


Abbildung 3.7: Aus den Intensitätsverhältnissen von Energiegewinn und -verlustlinie der Spektren aus Abbildung 3.6 berechnete Temperatur für Messungen bei Raumtemperatur (oben) und bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Gestrichelt ist die mit einem Thermoelement gemessene Temperatur.

3.6.3. HREELS an CO auf Cu(111)

Literatur

Kohlenmonoxid war für viele Jahre geradezu ein Prototyp des Dipol-Oszillators sowohl für HREELS-Messungen als auch für IRRAS-Messungen. H. IBACH spricht in einem Übersichtsartikel zu HREELS von einem »CO-Zeitalter« [17]. Der Grund für die Popularität des CO-Moleküls ist sein starkes dynamisches Dipolmoment, welches zu einem großen Wirkungsquerschnitt und so zu starken Signalen in den Spektren führt. Dazu kommt, daß die CO-Streckschwingung in einem Energiebereich liegt, der beiden Meßmethoden gut zugänglich ist.

Kohlenmonoxid auf der Cu(111)-Oberfläche weist einige Besonderheiten auf. Während bei ähnlichen Oberflächen (z. B. Pt(111), [47, 48]) die Frequenz der CO-Streckschwingung sich deutlich mit zunehmender CO-Bedeckung zu höheren Werten verändert, findet man auf der Cu(111)-Oberfläche sogar eine leichte Verringerung der Frequenz von 2078 auf 2070 cm^{-1} [44]. Für die Erhöhung der Frequenz (auf Pt(111) von 2065 cm^{-1} auf 2100 cm^{-1}) konnte durch Untersuchungen mit Isotopenmischungen von ^{12}CO und ^{13}CO eindeutig die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen als Ursache identifiziert werden [48]; ein Effekt, der besonders bei Molekülen mit stark ausgeprägtem Dipolmoment zu erwarten ist. Auf der Cu(100)- und der Cu(110)-Oberfläche kann eine leichte Erhöhung der CO-Schwingungsfrequenz mit zunehmender CO-Bedeckung beobachtet werden (von 2079 cm^{-1} auf 2088 cm^{-1}

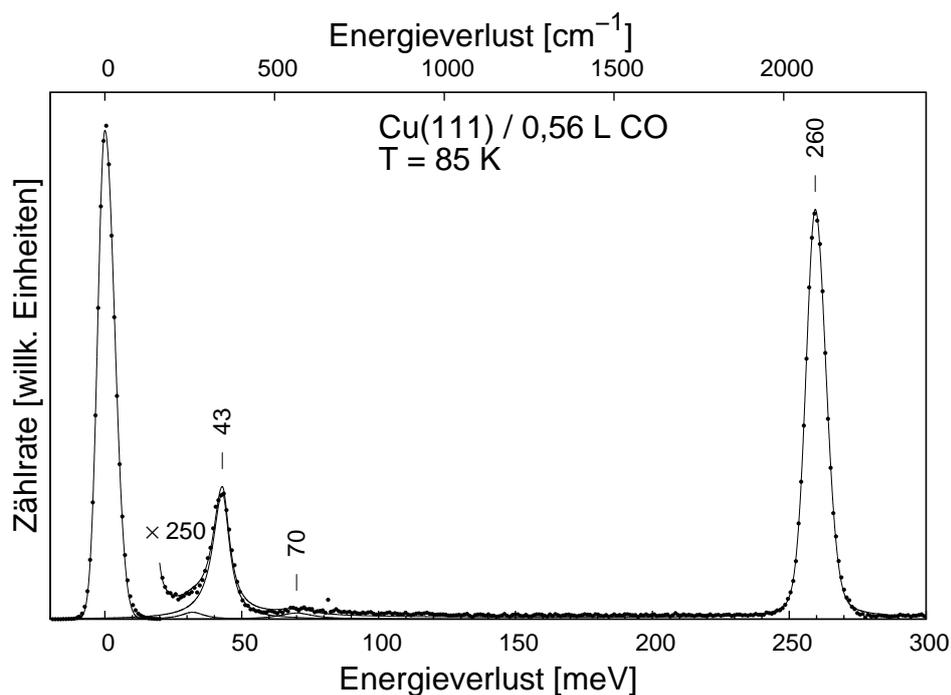


Abbildung 3.8: Spektrum der mit 0,56 Langmuir CO begasten Cu(111)-Oberfläche bei 85 K. Deutlich sind die Linien der C-O-Streckschwingung bei 260 meV und die der C-Metall-Schwingung bei 43 meV zu sehen.

bzw. von 2088 cm^{-1} auf 2094 cm^{-1}) [49].

Die CO-Adsorption auf der Cu(111)-Oberfläche geht mit verschiedenen Oberflächenrekonstruktionen einher [49]. Dadurch ist es mit Hilfe von Elektronenbeugungsbildern (LEED) möglich, bestimmte Bedeckungen unterhalb der Sättigung reproduzierbar zu präparieren. Es wurde auch gezeigt, daß die Schwingungsbanden eine deutliche Temperaturabhängigkeit haben [50].

Die niederenergetischen Schwingungen des CO-Moleküls auf der Oberfläche sind der Infrarotspektroskopie mit thermischen Strahlungsquellen nicht zugänglich, jedoch liegen Messungen mit Synchrotronlicht vor [51]. Eine andere Methode, diese Schwingungen zu spektroskopieren, bietet HREELS. C. J. HIRSCHMUGL diskutiert die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der beiden Meßmethoden in ihrer Dissertation [52]. HREELS-Messungen des Systems liegen von R. RAVAL *et al.* vor [50], eine höher aufgelöste Messung bei 140 K findet sich auch in [53].

3. Experimentelles

Messung und Diskussion

Um die Probenoberfläche und die Meßmethode zu überprüfen, wurden HREEL-Spektren an der mit 0,56 L Kohlenmonoxid begasten Probe aufgenommen. Die Messungen wurden in Spiegelgeometrie durchgeführt ($\theta_i = \theta_a = 60^\circ$), die Proben temperatur betrug 85 K. Das so gewonnene Spektrum ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die elastische Linie wurde mit einer asymmetrischen GAUSS-Funktion angepaßt, die Verlustlinien mit asymmetrischen LORENTZ-Kurven. Mit diesen Anpassungen wurden die eingetragenen Energieverluste ermittelt.

Das Spektrum zeigt gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten [50]. Die Linie bei 260 meV wird der C-O-Streckschwingung zugeordnet, die Linie bei 43 meV der C-Metall-Schwingung. Der Vergleich legt nahe, daß die Probenbedeckung sich im Bereich von weniger als 0,33 befindet, was bei [50] nach Angeboten bis 0,8 L zu erwarten ist. Zu dieser Bedeckung gehört eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion [49]. Die schwache Linie bei 70 meV wird keiner Schwingung zugeordnet und wird auch in [50] nicht beobachtet. Allerdings wird dort für höhere Bedeckungen eine zusätzliche Linie bei 28 meV beobachtet, die der C-Metall-Schwingung der dann entstehenden $1,4 \times 1,4$ -Rekonstruktion zugeordnet wird und möglicherweise sich als Schulter im vorliegenden Spektrum andeutet. Die Schwingungsenergie von 70 meV ist gerade die Summe der Moden mit 43 und 28 meV, so daß eine Überlagerung dieser Schwingungen als Ursache für die Linie bei 70 meV angenommen wird.

4. Die Cu(111)-Oberfläche

4.1. Zur Oberflächenstruktur

Kupfer kristallisiert zu einem flächenzentriert-kubischen Gitter (*face centered cubic, fcc*). Die Gitterkonstante beträgt (bei Raumtemperatur) $3,61 \text{ \AA}$ [54], was einem Abstand der nächsten Nachbarn von $a/\sqrt{2} = 2,55 \text{ \AA}$ entspricht.

Die (111)-Oberfläche kann durch einen Schnitt durch die Einheitszelle senkrecht zu einer Raumdiagonalen konstruiert werden. Der Abstand von Atomlage zu Atomlage in [111]-Richtung beträgt $a/\sqrt{3} = 2,08 \text{ \AA}$ (s. Abbildung 4.1). Abbildung 4.2 zeigt die schematische Draufsicht der so entstandenen Oberfläche. Sie weist eine dreizählige Symmetrie auf (durch Einbeziehung der zweiten Lage, die Oberflächenlage allein zeigt sechszählige Symmetrie). Die Relaxation der Oberfläche ist schwach, der Abstand zwischen erster und zweiter Atomlage ist um nur $0,011 \pm 0,003 \text{ \AA}$ (das entspricht $0,53 \pm 0,14\%$) gegenüber den Abständen im Kristallinneren verringert [55, 56].

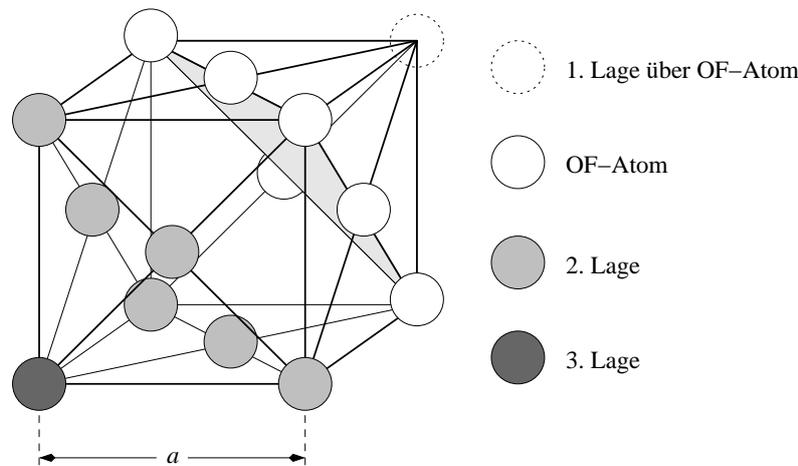


Abbildung 4.1: Struktur des fcc-Gitters. Gleichgefärbte Kreise bezeichnen Atome von Lagen parallel zur (111)-Oberfläche. Wenn z. B. die weißen Kreise eine Oberflächenlage bezeichnen, entsprechen die hellgrauen Kreise der zweiten und der dunkelgrauen der dritten Lage. a bezeichnet die Gitterkonstante. Der Abstand zwischen den (111)-Lagen beträgt $a/\sqrt{3}$.

4. Die Cu(111)-Oberfläche

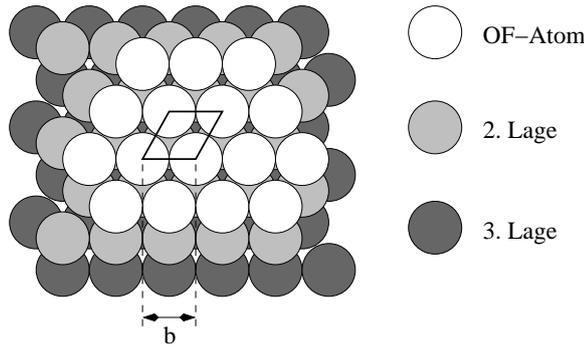


Abbildung 4.2: Draufsicht auf die (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls. Die Färbung entspricht Abbildung 4.1. Der Abstand zum nächsten Nachbarn ist $b = a/\sqrt{2}$. Die Einheitszelle der Oberfläche ist markiert.

In Abbildung 4.3 ist die Einheitszelle der (111)-Oberfläche des fcc-Gitters und die dazugehörige Oberflächen-Brillouinzone dargestellt. Die Länge der Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 des realen Gitters entspricht dem Abstand nächster Nachbarn auf der Oberfläche. Für die Einheitsvektoren des reziproken Gitters gilt im Falle des hexagonalen Bravais-Netzes [57]

$$a_1^* = \frac{2\pi}{a_1 \sin \phi} = a_2^* = \frac{2\pi}{a_2 \sin \phi} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{a \sin \phi} = 2,84 \text{ \AA}^{-1}, \quad (4.1)$$

wobei ϕ der von den Einheitsvektoren eingeschlossene Winkel und a die Gitterkonstante des fcc-Gitters ist. Daraus folgt für den (reziproken) Abstand von $\bar{\Gamma}$ nach \bar{M}

$$\frac{a^*}{2} = 1,42 \text{ \AA}^{-1} \quad (4.2)$$

und für den Abstand von $\bar{\Gamma}$ nach \bar{K}

$$\frac{a^*}{2 \sin 60^\circ} = 1,64 \text{ \AA}^{-1}. \quad (4.3)$$

Abbildung 4.4 zeigt ein bei 123 eV aufgenommenes Elektronen-Beugungsbild der Cu(111)-Oberfläche. Das Bild wurde der besseren Darstellung wegen invertiert. Es sind drei Reflexe der reziproken Gitterpunkte zu erkennen. Dies ist Folge der Einbeziehung der nächsten Atomlagen in das Beugungsbild, die Oberflächenlage alleine würde eine sechszählige Geometrie aufweisen. Bei anderen Elektronenenergien werden auch die übrigen Gitterpunkte sichtbar.

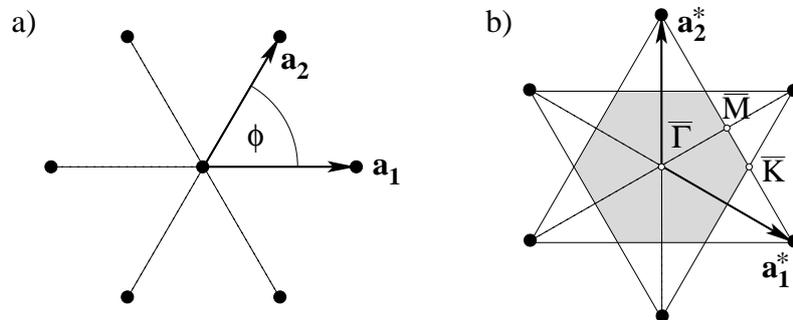


Abbildung 4.3: Einheitszelle mit Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 des realen (a) bzw. \mathbf{a}_1^* und \mathbf{a}_2^* des reziproken (b) Gitters der (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls. Die Oberflächen-Brillouinzone ist grau unterlegt.

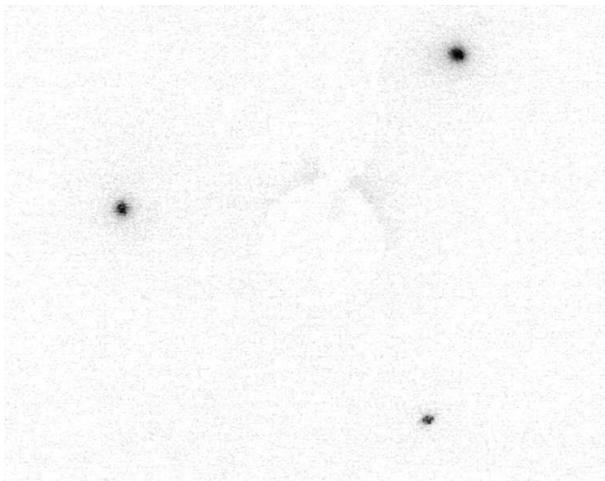


Abbildung 4.4: LEED Bild der Cu(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur, gemessen mit einer Elektronenenergie von $E = 123$ eV. Das Bild wurde für die bessere Wiedergabe invertiert.

4. Die Cu(111)-Oberfläche

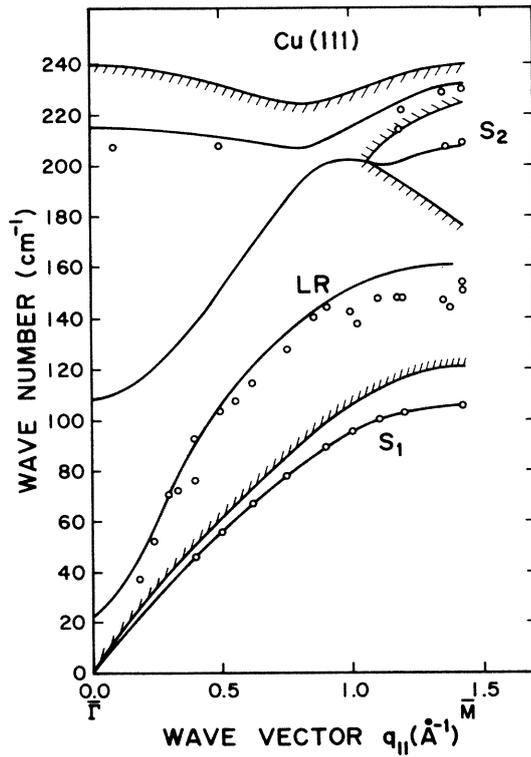


Abbildung 4.5: Mit HREELS gemessene Dispersion von Oberflächenphononen bzw. Oberflächenresonanzen der Cu(111)-Oberfläche von $\bar{\Gamma}$ nach \bar{M} (aus [58]). Die durchgezogenen Linien zeigen Modellrechnungen, die Kreise Messungen. Die schraffierten Linien zeigen die Grenzen der Phononenbänder im Inneren des Kristalls (vergleiche [64]) Mit S_1 und S_2 sind von den Volumenzuständen abgespaltene Oberflächenschwingungen bezeichnet, S_1 ist als RAYLEIGH-Welle bekannt. Mit LR ist eine longitudinale Oberflächenresonanz bezeichnet. (Entnommen aus [58].)

4.2. Oberflächenphononen

4.2.1. Literatur

MOHAMED *et al.* veröffentlichten 1988 erste HREELS-Messungen der Oberflächenphononendispersion der Cu(111)-Oberfläche in $\bar{\Gamma M}$ -Richtung [58]. Dabei wurde unter anderem auch eine Oberflächenresonanz in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes der Oberflächenbrillouinzone um 26 meV beobachtet, siehe Abbildung 4.5. Messungen von entsprechenden Schwingungen auf der (111)-Oberfläche von Silber [59, 60] oder Nickel [61], die eine sehr ähnliche Phononenbandstruktur aufweisen, sind bisher nicht bekannt. Messungen an der Cu(111)-Oberfläche mit Helium-Atomstreuung (HAS) konnten die anderen mit HREELS gemessenen Werte gut reproduzieren [62], jedoch sind Messungen bei $\bar{\Gamma}$ und gleichzeitig hohen Verlustenergien (25 meV Verlust bei 30–50 meV Primärenergie) dieser Methode auch schwer zugänglich. CHAN *et al.* erwähnen in [63] *en passant* eine »charakteristische Oberflächenphononen-Mode« bei 202 cm⁻¹ (25 meV), die sie mit HREELS in Spiegelgeometrie messen konnten. Leider wird kein Zitat zu früheren Messungen angegeben.

ψ	$\hbar\omega$ [meV]	q_{\parallel} [\AA^{-1}]
28°	22	0,41
28°	10	0,41
21°	22	0,29
21°	8	0,29
16°	22	0,21
14°	22	0,18
11°	20	0,14
7°	20	0,08

Tabelle 4.1: Impulsübertrag parallel zur Oberfläche zu den in Abbildung 4.6 gezeigten Spektren. Die Werte sind in Abbildung 4.7 als Kreuze eingetragen.

4.2.2. HREELS an Cu(111): Oberflächenphononen in der Nähe von $\bar{\Gamma}$

Abbildung 4.6 zeigt HREELS-Messungen, die außerhalb der Spiegelgeometrie durchgeführt wurden. (Zu den Bezeichnungen siehe auch Abbildung 2.1.) Der Winkel ψ gibt an, wie weit der Analysator aus der Spiegelgeometrie herausgedreht wurde. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, pro Meßpunkt wurde zwischen 80 und 200 Sekunden gemessen. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben. Durch die Meßpunkte wurde zur besseren Erkennbarkeit eine *Spline*-Funktion gelegt. Die Zählraten bei 0 meV betragen zwischen 8 und 20 s^{-1} .

Es läßt sich für alle Spektren eine Struktur ungefähr bei ± 22 meV ausmachen, für kleine ψ zu etwas niedrigeren Energien verschoben. Eine weitere Struktur ist am deutlichsten im 28°-Spektrum bei 10 meV zu sehen; bei 21° scheint sie sich zu geringeren Energien verschoben zu haben, und bei 16° ist sie bloß als Andeutung in der Flanke der elastischen Linie noch zu sehen. Es ist zu beachten, daß das Maximum der elastischen Linie sich um den Nullpunkt der Energieverlust-Achse zu verschieben scheint. Dies kann ein durch eine leichte Dejustierung des Spektrometers verursachter Effekt sein. Bei den herrschenden Intensitätsverhältnissen von inelastisch zu elastisch gestreuten Elektronen könnte das Maximum aber auch durch die Überlagerung nicht mehr aufgelöster Linien bei sehr kleinen Verlustenergien mit der elastischen Linie verursacht sein. RAYLEIGH-Wellen (s. Abbildung 4.7) könnten hierfür in Frage kommen. Für die Auswertung kann die Lage der auflösbaren Linien, z. B. der bei 22 meV, herangezogen werden. Da man sich für Energiegewinn und -verlust an gleichen Orten der Oberflächenbrillouinzone befindet, werden die Energieüberträge auch den gleichen Betrag haben.

Aus Primärenergie, Energieverlust, Einfallswinkel und Ausfallswinkel kann

4. Die Cu(111)-Oberfläche

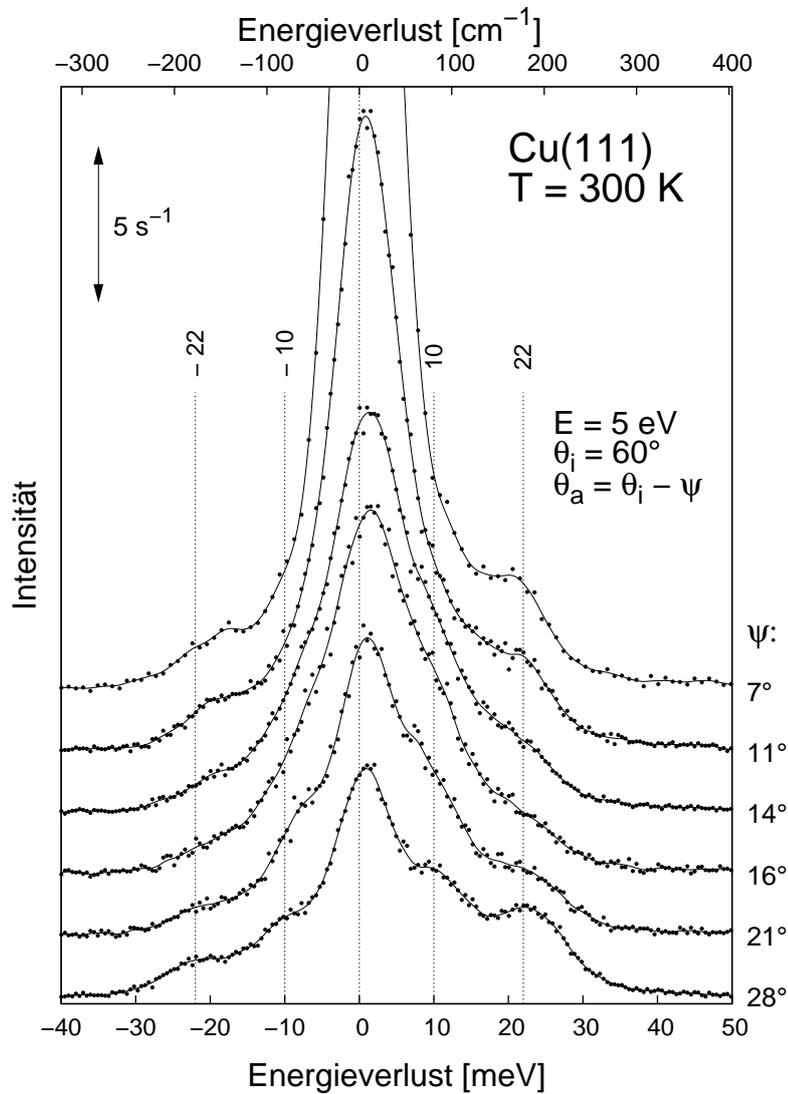


Abbildung 4.6: Messungen an der Cu(111)-Oberfläche außerhalb der Spiegelgeometrie. θ_i und θ_a sind Ein- bzw. Ausfallswinkel der Elektronen, ψ ist der Winkel, um den der Analysator aus der Spiegelgeometrie herausgedreht wurde. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben. Die gestrichelten vertikalen Linien dienen zur besseren Orientierung.

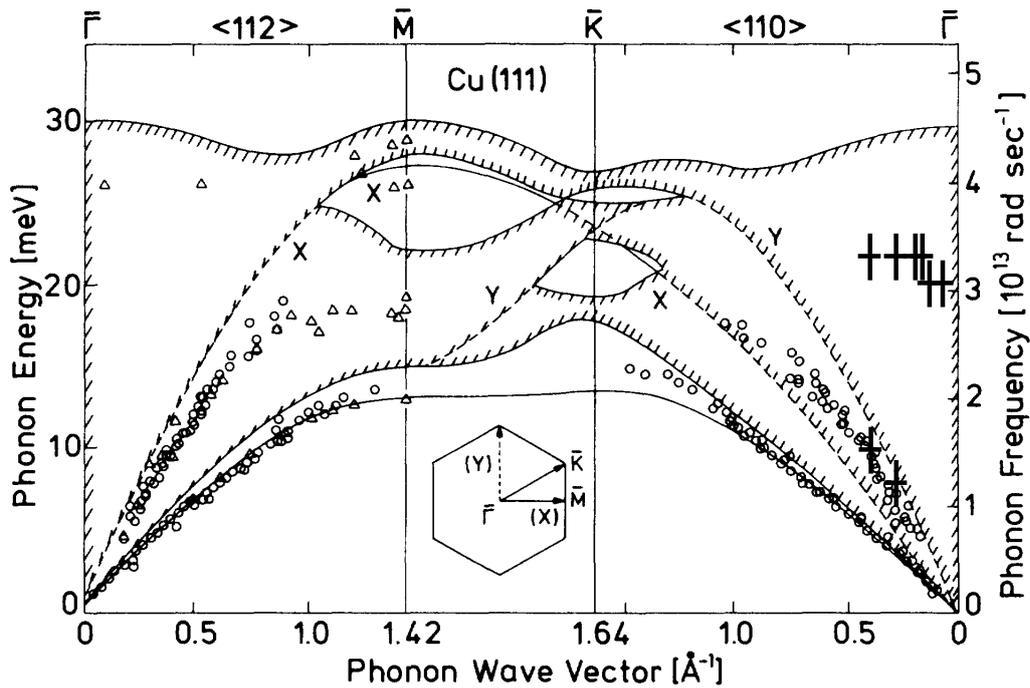


Abbildung 4.7: Mit Helium-Atomstreuung (\circ , aus [65]) und HREELS (Δ , aus [58]) gemessene Werte in der Oberflächen-Brillouinzone des Cu(111). Die Oberflächenmoden und die Volumenbandgrenzen (schraffiert) basieren auf Rechnungen aus [66]. Die X- und Y-Markierungen geben die Polarisation der betreffenden Moden gemäß der eingefügten Oberflächen-Brillouinzone an. Zusätzlich wurden die neuen Meßwerte eingetragen (+), die Größe der Symbole entspricht dem abgeschätzten Fehler. (Originalabbildung entnommen aus [65].)

nach Gleichung (2.14) der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche berechnet werden. Die so gewonnenen Werte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Der größte parallel zu Oberfläche übertragene Impuls ist demnach $0,41 \text{ \AA}^{-1}$. Die LEED-Bilder der Probe zeigen, daß die Ebene, in der der Analysator geschwenkt wird, etwa mit der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung zusammenfällt. Die geschätzte Abweichung ist $\leq 5^\circ$.¹ Der übertragene Impuls entspricht also etwa 25% der Oberflächenbrillouinzone.

Diskussion

Der Vergleich mit den Literaturdaten in Abbildung 4.7 zeigt eine gute Übereinstimmung für die bei 10 meV gemessene Oberflächenresonanz mit den mit

¹Der Probenkristall ist rund und nicht vororientiert, daher die Lage beim Einbau undefiniert.

4. Die Cu(111)-Oberfläche

Heliumatomstreuung bestimmten Werten. Die Interpretation der Werte bei 22 bzw. 20 meV ist etwas schwieriger. MOHAMED *et al.* hatten Dispersionskurven in $\overline{\Gamma M}$ -Richtung durchgeführt und dabei die Mode bei 26 meV in der Nähe von $\overline{\Gamma}$ entdeckt. Berechnungen der Phononendispersionskurven an der Oberfläche zeigen keinen Hinweis auf eine erhöhte Zustandsdichte [65, 62]. Die Zustandsdichte der Volumenphononen weist ebenfalls in $\overline{\Gamma L}$ -Richtung auf keinen Anlaß für eine Resonanz hin. Leider geben die Autoren keine Interpretation für das Auftreten der Mode.

Auffällig ist, daß die zwischen $\overline{\Gamma}$ und \overline{M} gefundene Mode sich bei der Energie der Bandlücke bei \overline{M} befindet und die nun zwischen $\overline{\Gamma}$ und \overline{K} gefundene bei der Energie einer Bandlücke bei \overline{K} . IBACH und BRUCHMANN zeigten in [67], daß durch geeignete Adsorbat-Rekonstruktionen im Sub-Monolagenbereich auch in Spiegelgeometrie Oberflächenschwingungen des Substrats bei \overline{M} angeregt werden können. Solche Effekte müssen als mögliche Ursache für die bei $\overline{\Gamma}$ beobachteten Schwingungen in Betracht gezogen werden. Aus der Literatur ist auch bekannt, daß der Wirkungsquerschnitt für einzelne Schwingungsmoden stark von der Primärenergie und dem Einfallswinkel der Elektronen abhängt. Es wäre daher eine mögliche Ursache für die beobachtete Mode, wenn für bestimmte Energien aus dem quasi kontinuierlichen Phononenspektrum der Wirkungsquerschnitt stark erhöht wäre.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die vorliegenden Messungen auf eine Schwingungsmoden bei etwa 20 meV zwischen $\overline{\Gamma}$ und \overline{K} hinweisen, die bis jetzt nicht vermessen wurde. Es wäre jedoch nötig, die Messungen zu verbessern; insbesondere sollte $\overline{\Gamma K}$ genau in der Meßebeane liegen. Durch Messungen bei verschiedenen Primärenergien könnte geklärt werden, ob die Energie der Mode von jenen abhängt.

4.3. Kupfer auf Cu(111): Die rauhe Oberfläche

4.3.1. Literatur

Für die vorliegenden Messungen wurde Kupfer auf die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Cu(111)-Oberfläche aufgedampft, um diese aufzurauen und so die Fehlstellendichte zu erhöhen. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse zu wissen, wie sich die zusätzlich auf die Oberfläche gebrachten Cu-Atome verhalten. Diese Frage ist von grundsätzlichem Interesse für das Wachstum von Metallen, weshalb es dazu eine Fülle von Veröffentlichungen gibt. Hier seien stellvertretend nur die Arbeiten von MARINICA *et al.* und U. KÜRPICK

4.3. Kupfer auf Cu(111): Die rauhe Oberfläche

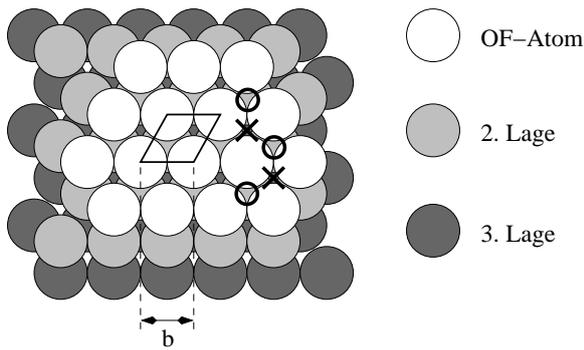


Abbildung 4.8: Die (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls wie in Abbildung 4.2 dargestellt, erweitert um die möglichen Adsorptionsplätze in fcc-Struktur (×) oder hcp-Struktur (○).

erwähnt, darin befinden sich viele weitere Verweise [68, 69, 70, 71].

Zunächst soll ein einzelnes Kupferatom auf einer Cu(111)-Oberfläche betrachtet werden. Energieminima für das Adatom sind die Senken zwischen je drei Substratomen, die abwechselnd dem fcc-Gitter des Substrats entsprechen oder mit den ersten beiden Substratlagen einem hcp-Gitter bilden [70]. In Abbildung 4.8 sind diese beiden Möglichkeiten eingetragen; das Kreuz entspricht dabei der fcc-Struktur und der offene Kreis der hcp-Struktur. Der Abstand zwischen beiden Adsorptionsplätzen ist die Sprunglänge

$$l = \frac{a}{\sqrt{2}} \tan 30^\circ = 1,47 \text{ \AA}, \quad (4.4)$$

wobei a die Gitterkonstante ist. Stellt man sich die Diffusion auf der Oberfläche als Sprünge der Adatome von einem Adsorptionsplatz zum nächsten vor, so ist die Rate γ der erfolgreichen Sprünge zwischen zwei Gleichgewichtpositionen, die durch eine Energiebarriere E_m getrennt sind, gegeben durch

$$\gamma = \gamma_0 e^{-E_m/kT}. \quad (4.5)$$

FERRÓN *et al.* folgend [72] wird das Bild der Diffusion durch einzelne Sprünge falsch, sobald kT in die Größenordnung von E_m kommt. E_m wird dabei zu 36 ± 2 meV bestimmt, also bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. In [72] wird auch die mittlere Verweildauer eines diffundierenden Atoms an einzelnen Adsorptionsplätzen für verschiedene Temperaturen angegeben. Bei 100 K beträgt diese 10,6 ps. Bei einer Aufdampfrate im Bereich von Monolagen pro Minute, wo also an jedem Adsorptionsplatz etwa im Minutenabstand ein Atom vom Verdampfer eintrifft, ist also keine Abhängigkeit des Wachstums von der Aufdampfrate zu erwarten. Zu Einschränkungen dieser Einschätzung s. a. Abschnitt 4.3.3.

Die hohe Beweglichkeit der Adatome wird durch Messungen mit Rastertun-

4. Die Cu(111)-Oberfläche

nelmikroskopie von REPP *et al.* [73] bei tiefen Temperaturen belegt. Es wird in der Arbeit gezeigt, daß sich bei 15 K aufgedampfte Kupferatome zu hexagonalen Strukturen anordnen, wobei der kleinste typische Abstand $12,5 \text{ \AA}$ ist. Diese Fernordnung wird vermittelt durch stehende Wellen des Elektronengases an der Oberfläche.

WULFHEKEL *et al.* untersuchten mit Heliumatomstreuung das Wachstum von Kupfer auf Cu(111) [74]. Der Heliumstrahl kann so präpariert werden, daß er durch konstruktive bzw. dekonstruktive Interferenz die Unterscheidung zwischen lagenweisem Wachstum und dreidimensionalem Wachstum erlaubt. Es zeigte sich, daß bei Temperaturen zwischen 100 und 450 K immer 3D-Wachstum stattfindet. Als Grund dafür wird eine hohe Diffusionsbarriere für die Sprünge von Atomen von einer Terrassenstufe herab genannt. Die Intensität des reflektierten Heliumstrahls beim Bedampfen einer Oberfläche bei 100 K sinkt schon vor Erreichen einer Monolage auf ein Minimum, so daß von einer konstanten Rauigkeit auf atomarer Skala ausgegangen werden kann. Unterstützt wird diese Interpretation von den Berechnungen von STOLTZE und NØRSKOV [75]. Ergebnis dieser Arbeit ist, daß schon für sehr kleine Inseln (ab drei Atomen) eine nennenswerte Barriere für die Diffusion von den Terrassen herab besteht, die etwa drei bis viermal größer ist als die Diffusionsbarriere auf Terrassen. Ein weiteres Ergebnis ist, daß ankommende Atome ihre Energie, bestehend aus kinetischer und Adsorptionsenergie, extrem schnell und effizient an die Oberfläche abgeben können, so daß es keinen Anlaß gibt anzunehmen, daß sie diese Energie für ballistische Diffusionsbewegungen auf der Oberfläche nutzen könnten.

Die hohe Beweglichkeit der Adatome auch noch bei 110 K führt dazu, daß diese sich treffen. Die oben wiedergegebenen Messungen von WULFHEKEL *et al.* zusammen mit der Arbeit von STOLTZE und NØRSKOV zeigen, daß sich Inseln bilden, aber kein lagenweises Wachstum stattfindet. Die Mobilität der Monomere auf der Oberfläche muß demnach höher sein als die der Dimere, Trimere u.s.w.; in anderen Worten: ab einer bestimmten Inselgröße muß diese immobil werden. Die hier interessierende Frage ist, wie groß nach Submonolagenbedeckungen bei 85 bis 90 K die resultierenden Inseln sind.

4.3.2. HREELS an der rauhen Oberfläche

Für die im folgenden gezeigten Meßergebnisse wurde der Cu(111)-Kristall nach der Präparation der sauberen und glatten Oberfläche mit geringen Mengen Kupfer bedampft. Die Proben wurden währenddessen gekühlt. Die Aufdampfzeiten wurden mit einer Quarzwaage bestimmt, sie lagen in der Größenordnung von einigen Minuten pro Monolage. Die Schichtdicken wurden unter Nutzung

4.3. Kupfer auf Cu(111): Die rauhe Oberfläche

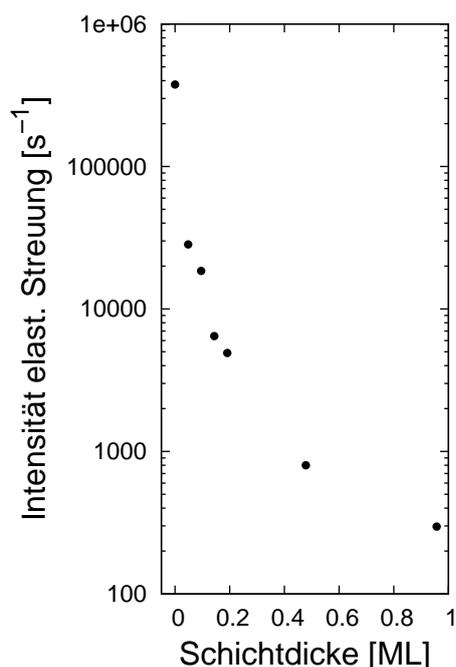


Abbildung 4.9: Änderung der Intensität der elastischen Linie mit zunehmender Cu-Film-dicke. Die Bedeckung ist in Monolagen für kristallines Wachstum angegeben.

des Volumendichtewertes von Kupfer bestimmt. Unter Annahme von fcc-Wachstum in der (111)-Richtung kann daraus die Schichtdicke in Monolagen (ML) angegeben werden. Die Präparation der Oberfläche in der HREELS- und in der IRRAS-Kammer ist gleich abgelaufen.

Durch die Bedampfung der Probenoberfläche bei gekühlter Probe wird die beabsichtigte Anrauhung der Oberfläche erreicht. Ein damit einhergehender Effekt ist die starke Abnahme der Intensität der in Spiegelgeometrie elastisch gestreuten Elektronen, die in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Es sind hier die Werte der unbegasteten Oberfläche gezeigt, durch das Angebot von Ethen sank die Intensität nochmals. Als Grund für diese drastische Intensitätsabnahme ist diffuse Streuung an der Oberfläche anzunehmen. Die DE-BROGLIE-Wellenlänge der Elektronen bei $E_{\text{kin}} = 5 \text{ eV}$ beträgt $2,8 \text{ \AA}$, so daß die Rauigkeit der Oberfläche sich in der Größenordnung der Wellenlänge bewegt.

4.3.3. IRRAS an der rauhen Oberfläche

Der Aufbau in der IRRAS-Meßkammer erlaubt das Aufnehmen von Infrarotspektren *während* des Aufdampfens von Kupfer auf die Probenoberfläche. Dadurch ist es möglich, dem Verlauf von Änderungen viel genauer zu folgen als mit der HREELS-Messung, wo nur fertig präparierte Oberflächen im Spektrometer vermessen werden können.

4. Die Cu(111)-Oberfläche

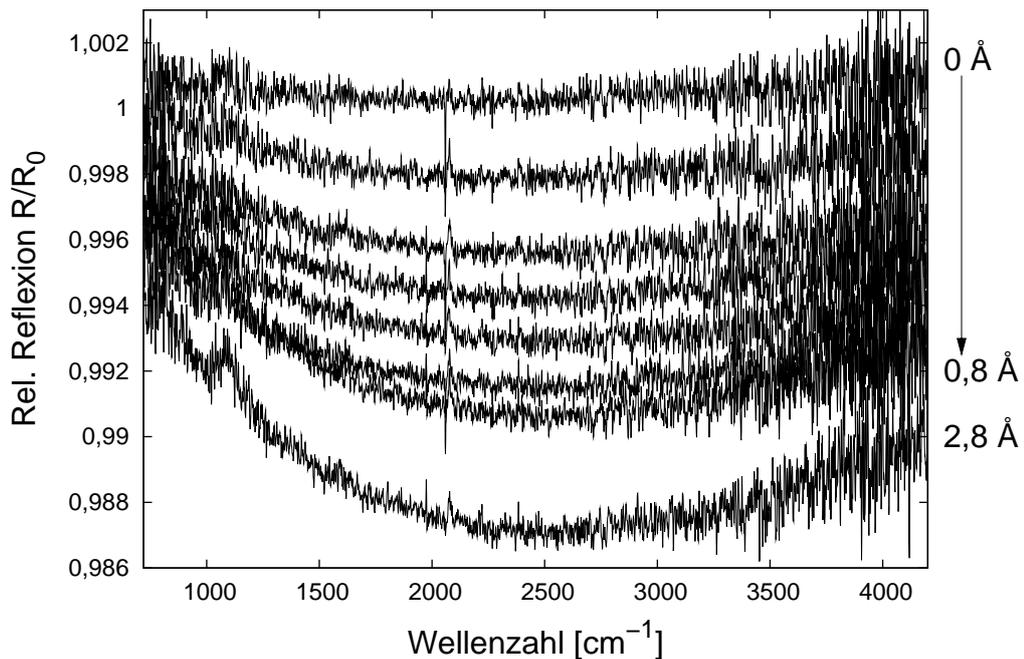


Abbildung 4.10: Infrarotspektren beim Aufdampfen von Kupfer auf die Cu(111)-Oberfläche. Die Schichtdicke nimmt von oben nach unten um etwa $0,1 \text{ \AA}$ pro Spektrum zu. Die Spektren zwischen $0,8 \text{ \AA}$ und $2,8 \text{ \AA}$ wurden der besseren Darstellbarkeit wegen nicht abgebildet.

In der Infrarotspektroskopie ist keine so drastische Intensitätsänderung in der Reflexion durch das Anrauen der Probe zu erwarten, da die Wellenlänge des hier benutzten Infrarotlichts mit $2\text{--}10 \mu\text{m}$ deutlich größer als die erzeugte Rauigkeit ist. Eine breitbandige Abnahme der Intensität um etwa $1,4\%$ konnte jedoch gemessen werden, wie in Abbildung 4.10 dargestellt. Dabei entsprechen die Schritte von Spektrum zu Spektrum von oben nach unten einer Schichtdickenzunahme von durchschnittlich $0,12 \text{ \AA}$. Die Spektren zwischen $0,8 \text{ \AA}$ und $2,8 \text{ \AA}$ wurden nicht dargestellt. Die Intensität sinkt um insgesamt etwa $1,4\%$. Dieses Verhalten konnte in mehreren Messungen gut reproduziert werden, ein Einfluß durch Instabilitäten der Probenposition oder des Detektors kann also ausgeschlossen werden.

Diskussion

Die beobachtete Änderung der Reflektivität kann nicht durch diffuse Streuung an den Adatomen erklärt werden, da hierfür die Wellenlänge des Infrarotlichts viel zu groß ist. Auch größere Strukturen können bei der gewählten

4.3. Kupfer auf Cu(111): Die rauhe Oberfläche

Bedeckung und Temperatur noch nicht entstanden sein. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß der in Abschnitt 2.2.3 erläuterte Effekt der Oberflächenreibung die Reflektivitätsabnahme verursacht. Um die Meßdaten mit PERSSONS Theorie vergleichen zu können, soll zunächst die Änderung der Reflektivität quantifiziert werden. Die Spektren in Abbildung 4.10 zeigen, daß die Änderung der Reflektivität frequenzabhängig ist. Es gibt ein deutliches Maximum der Änderung bei etwa 2500 cm^{-1} . Zu niedrigeren Wellenzahlen hin steigt die Reflektivität der bedampften Oberfläche an, man kann ungefähr eine Reflektivität von 1 bei 0 cm^{-1} interpolieren. Dieser Effekt ist bekannt, er wurde beispielsweise von HEIN *et al.* in [31] beschrieben. Ursache ist, vereinfacht gesagt, das Ansteigen der Skin-Tiefe bei niedrigen Frequenzen, so daß das Volumen des Kristalls mehr zum Stromfluß beiträgt und der Einfluß der Oberflächeneffekte geringer wird. Eine wichtige Kenngröße ist hier das Verhältnis von freier Weglänge der Elektronen l zur Skintiefe δ .

In [31] wurde das System CO/Cu(111) untersucht. In der Arbeit werden Spektren im Bereich von 180 bis 2500 cm^{-1} dargestellt, der angegebene zur Verfügung stehende Meßbereich reichte bis 3000 cm^{-1} . Die Spektren weisen ebenfalls das Maximum der Reflektivitätsänderung bei 2500 cm^{-1} auf. Zur Auswertung der Reflektivitätsänderung benutzten die Autoren diesen »asymptotischen Sättigungswert«.

Oberhalb von 2500 cm^{-1} zeigt die vorliegende Messung wieder ein Ansteigen der Reflektivität. Dieser Effekt wurde z. B. von HIRSCHMUGL *et al.* in [29] bei Messungen von CO auf Cu(111) im Bereich von 2100 bis 2500 cm^{-1} beobachtet, dort aber nicht kommentiert. Es sollen nun die Daten mit der Theorie verglichen werden. In Abschnitt 2.2.3 war die von B. N. J. PERSSON entwickelte Theorie ansatzweise vorgestellt worden. Für die Änderung der Reflektivität als Funktion der Dichte von Adsorbaten auf der Oberfläche ist folgender Ausdruck gegeben:

$$\Delta R_p = -\frac{4Mn_a F}{mnc\tau \cos \theta} \quad (4.6)$$

mit

$$F = \frac{\cos^2 \theta}{(\cos^2 \theta + \omega^2/\omega_p^2)}, \quad (4.7)$$

für die Größen siehe Abschnitt 2.2.3. Setzt man zunächst $F = 1$, bekommt man einen von der Wellenzahl unabhängigen Ausdruck für die Reflektivitätsänderung, der linear von $1/\tau$ abhängt. Unter Verwendung der gemessenen Reflektivitätsdaten im Maximum der Änderung, also in diesem Fall bei 2460 cm^{-1} ,

4. Die Cu(111)-Oberfläche

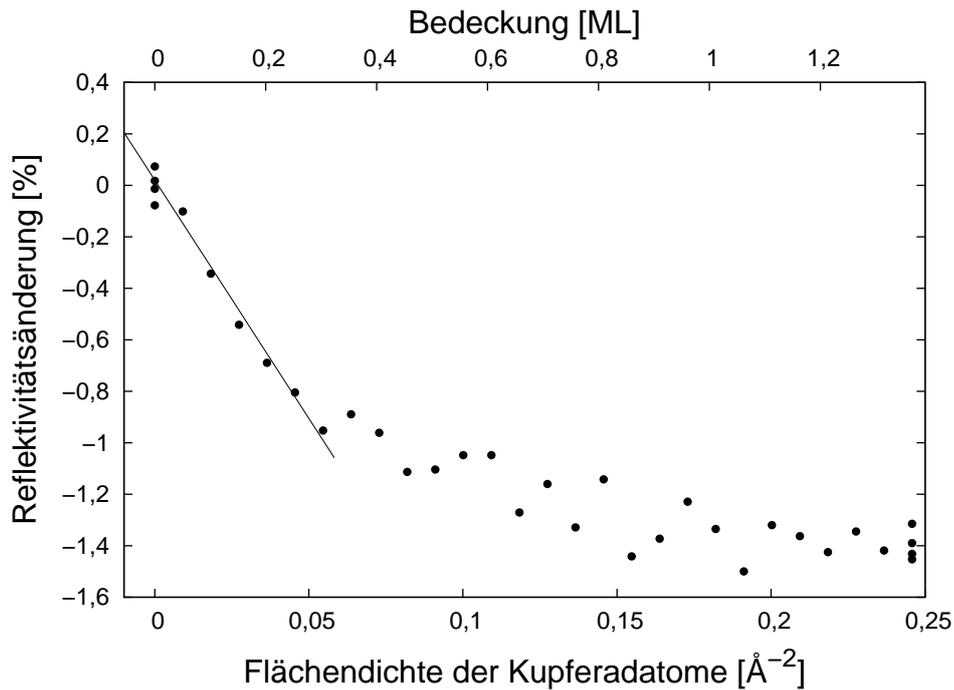


Abbildung 4.11: Reflektivitätsänderung der Cu(111)-Oberfläche beim Bedampfen mit Kupfer bei 90 K. Es wurden zu den in Abbildung 4.10 dargestellten Spektren noch die anderer Aufdampfmessungen verwendet. Die Gerade zeigt die Anpassung von Gleichung (2.26) an die Daten bis zu einer Flächendichte von $0,05 \text{ \AA}^{-2}$.

bekommt man den in Abbildung 4.11 gezeigten Verlauf. An diese Daten wird nun im Bereich niedriger Bedeckungen Gleichung 4.6 angepaßt, wobei nur τ als freier Parameter zur Verfügung steht. Das Ergebnis dieser Anpassung ist als Gerade in Abbildung 4.11 eingetragen. Die aus der Anpassung resultierende Lebensdauer ist $\tau = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. In [15] wird ein Wert für Silberatome auf einer Silberoberfläche angegeben, der aus Widerstandsmessungen an dünnen Schichten von SCHUMACHER und STARK [23] zu $\tau = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ bestimmt wurde. Dies ist zunächst eine gute quantitative Übereinstimmung.

Nun soll der Einfluß des Korrekturfaktors F aus (4.7) betrachtet werden. Setzt man für ω die erwähnten 2460 cm^{-1} und für die Plasmafrequenz von Kupfer 85000 cm^{-1} ein, so folgt $F = 0,90$ und damit $\tau = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. Interessant ist weiter, ob F den Verlauf der Spektren für Wellenzahlen oberhalb von 2500 cm^{-1} richtig wiedergeben kann. Zu diesem Zweck wurde die Funktion 4.6 mit $n_a = 0,05 \text{ \AA}^{-2}$ an das dazugehörige Spektrum angepaßt (in Abbildung 4.10 das sechste Spektrum von oben). Für die Anpassung wurde der Bereich von 2400 bis 4200 cm^{-1} gewählt, τ wurde als freier Parameter zu $\tau = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$

4.3. Kupfer auf Cu(111): Die rauhe Oberfläche

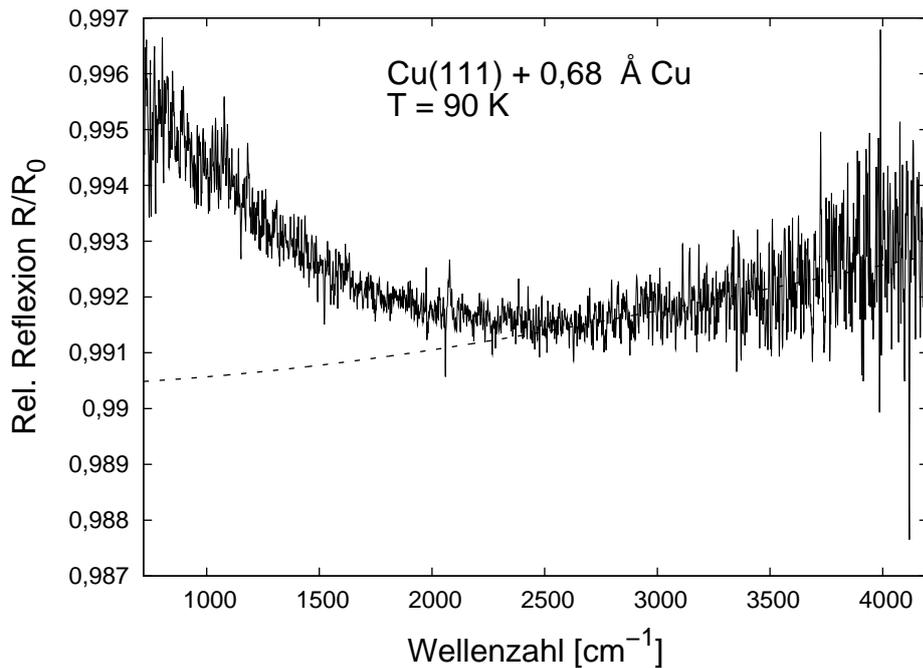


Abbildung 4.12: Spektrum der Cu(111)-Oberfläche nach Bedampfen mit etwa 6,8 Å Kupfer bei 90 K (vgl. Abbildung 4.10). Referenz war die unbedampfte Oberfläche. Die gestrichelte Linie ist eine Anpassung an die Daten zwischen 2400 und 4200 cm^{-1} von Gleichung (4.6).

bestimmt. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die gestrichelte Linie ist die angepaßte Funktion $1 + \Delta R_p$. Sie gibt den Verlauf des Spektrums oberhalb von etwa 2500 cm^{-1} gut wieder.

4.3.4. Zusammenfassung

Die mit IRRAS gemessene Abnahme der Reflektivität kann mit PERSSONSS Modell befriedigend erklärt werden. Der für die Lebensdauer τ des beteiligten Schwingungszustandes ermittelte Wert ist dem für Silber auf Silber in [25] ermittelten ähnlich. Der Verlauf der Spektren für Wellenzahlen oberhalb von 2500 cm^{-1} kann durch die Theorie gut beschrieben werden.

Es bleiben jedoch einige Fragen offen. Das Modell geht von der Schwingung einzelner Kupferatome auf der Kupferoberfläche aus, die sich dort zufallsverteilt befinden. An dieser Vorstellung sind Zweifel angebracht. In Abschnitt 4.3.1 war diskutiert worden, daß Kupferatome bei den verwendeten Temperaturen noch deutliche Mobilität auf der Oberfläche aufweisen. Da die Oberfläche

4. Die Cu(111)-Oberfläche

aber nicht ausheilt, wie z. B. die Reflektivitätsmessungen mit HREELS (Abbildung 4.9) zeigen, wird diese Diffusionsbewegung nicht erst durch den Einbau der Adatome in Terrassen beendet. Man beachte, daß die HREELS-Messungen nicht *in situ* durchgeführt wurden, zwischen dem Aufdampfvorgang und der Messung lag hier immer eine Zeit von mindestens 30 Minuten, meistens mehr. Während der Messungen ist keine Änderung, die von sonstigen Instabilitäten deutlich unterscheidbar gewesen wäre, aufgefallen. Diese beiden Eckwerte – hohe Mobilität der einzelnen Atome einerseits, eine zeitlich stabile rauhe Oberfläche nach dem Aufdampfen andererseits – lassen nur die Deutung zu, daß die Mobilität bei einem Zwischenzustand verlorengelht. Die einzeln aufgedampften und auf der Oberfläche diffundierenden Atome werden immobil, wenn sie auf eine Terrassenstufe treffen, an einen sonstigen immobilen Defekt binden oder wenn sie mit anderen Einzelatomen genügend große Inseln gebildet haben. Die Zeitskalen, auf denen solche Vorgänge sich abspielen, sind dabei unklar; ist die Mobilität des Einzelatoms noch bekannt, so fehlen Daten über die Diffusion von Dimeren, Trimeren usw. bei den interessierenden Temperaturen. Das bedeutet aber auch, daß bei den Infrarotmessungen womöglich doch ein Einfluß der Aufdampftrate vorgelegen hat, wenn nämlich die Dauer solcher Diffusionsvorgänge in die selbe Größenordnung fällt, wie die Meßzeit. Es konnten aber während der IRRAS-Messungen keine Hinweise auf solche Effekte festgestellt werden. Untersuchungen mit stark unterschiedlichen Aufdampftraten, möglichst auch bei verschiedenen Temperaturen, wären hierzu interessant.

PERSSONS Modell wird also höchstwahrscheinlich verletzt, da die Dichte der Streustellen auf der Oberfläche nicht der Anzahl der Adatome pro Einheitsfläche entspricht. Ob sich diese Abweichung nur durch einen anderen Wert für die Lebensdauer des Schwingungszustandes auswirkt, ist kaum abzuschätzen. Mir sind keine Untersuchungen über die Schwingungszustände von kleinen Inseln auf Oberflächen bekannt. Vor diesem Hintergrund ist der Wert der Lebensdauer, den die Anpassung der Funktion an die Meßdaten ergeben hat, nur mit Vorbehalt zu nehmen.

5. Ethen auf Kupferoberflächen

5.1. Das Ethen-Molekül

Ethen (C_2H_4 , häufig auch Ethylen) ist der einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoffdoppelbindung (Alkene). Durch die sp_2 -Hybridisierung der Kohlenstoffdoppelbindung ist das Molekül planar. Der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoffatomen beträgt $1,33 \text{ \AA}$ (Ethan: $1,54 \text{ \AA}$). Die Bindungen zwischen zwei Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen schließen einen Winkel von 117° ein.

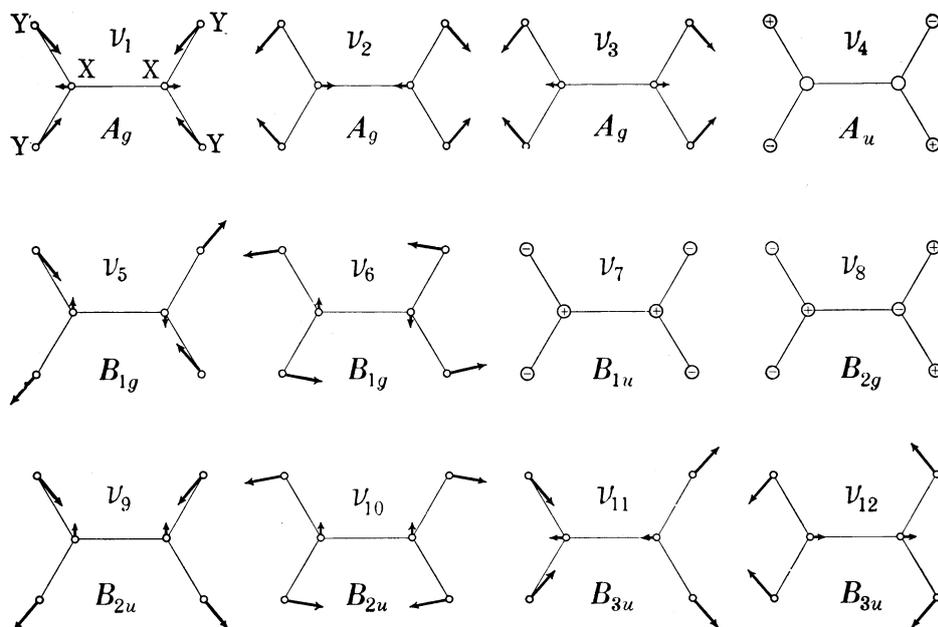


Abbildung 5.1: Schwingungsmoden des Ethen-Moleküls nach HERZBERG [76]. Schwingungen senkrecht zur Bildebene werden durch + und – bezeichnet. Die zu den Schwingungen gehörenden Energien sind in Tabelle 5.1 angegeben. Das Ethen-Molekül gehört der Punktgruppe D_{2h} an. (Entnommen aus [76].)

Die Schwingungsmoden des freien Ethen-Moleküls sind in Abbildung 5.1 aufgeführt. Ethen hat die Symmetrie einer Punktgruppe D_{2h} . (Zur Gruppen-

5. Ethen auf Kupferoberflächen

theorie von Punktgruppen s. a. [11, Kap. 4].) Es gibt 12 Fundamentalschwingungen, deren Energien im Bereich von 826 bis 3108 cm^{-1} (102 bis 385 meV) liegen. Da das Molekül inversionssymmetrisch ist, gilt das Infrarot-Raman-Ausschlußprinzip, d. h. eine Schwingungsmoden kann nur infrarotaktiv *oder* Raman-aktiv sein. Das Ethen hat sechs Raman-aktive und fünf infrarotaktive Schwingungsmoden, die Mode ν_4 ist »still«, d. h. sie ist weder Raman- noch infrarotaktiv. Die Schwingungsenergien sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

5.2. Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche

5.2.1. Literatur

Adsorptionskinetik

Zunächst zum Adsorptionsverhalten von Ethen auf Cu(111). Abbildung 5.2 zeigt von Ü. ERTÜRK im Rahmen einer Dissertation gemessene thermische Desorptionsspektren [77]. Es wurden dafür bei 40 K verschiedene Mengen an Ethen angeboten, wobei die Angebote in Langmuir für Ethen korrigiert angegeben sind. Die Probe wurde mit einer Heizrate von etwa 4 bis 5 K s^{-1} (nicht konstant) erwärmt und währenddessen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Partialdruck bei der Massenzahl 27 direkt über der Oberfläche verfolgt, was dem Ion C_2H_3^+ entspricht.¹ Man kann in den Spektren für kleine Gasangebote (untere Kurve) eine Desorptionsspitze bei 120 K erkennen, bei etwa 95 K ist eine zweite Linie als Schulter schwach zu sehen. Für höhere Gasangebote wächst diese Linie heraus und ihr Maximum verschiebt sich leicht bis zu 91 K . Nach dem Angebot von $1,4\text{ L}$ (obere Kurve) ist eine starke Linie bei 70 K zu sehen, die bei den geringeren Angeboten nicht zu sehen war. Dieses ist folgendermaßen zu erklären: Zunächst werden nur Oberflächenplätze besetzt, die eine starke Bindung zwischen Gas und Substrat erlauben. Diese sind wahrscheinlich Defektplätze, was sich durch präparationsabhängige Experimente zeigen lassen sollte. Auch spricht die Breite der Linie dafür, daß es sich nicht um eine wohldefinierte Adsorptionskonfiguration handelt. Die als nächste von Gas bedeckten Stellen sind die Terrassenplätze. Hier zeigt sich eine vergleichsweise schmale Linie bei 90 – 95 K . Dabei ist festzuhalten, daß offensichtlich kleinere Ethen-Mengen bei höheren Temperaturen wie z. B. 100 K auf den Terrassen adsorbieren können. Die Verschiebung der Adsorptionslinie zu niedrigeren Temperaturen mit steigendem Gasangebot ist ein deutliches Indiz

¹Dies ist das stärkste Signal von Ethen im Massenspektrum, welches nicht mit den Signalen von Kohlenmonoxid oder Stickstoff verwechselt werden kann.

5.2. Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche

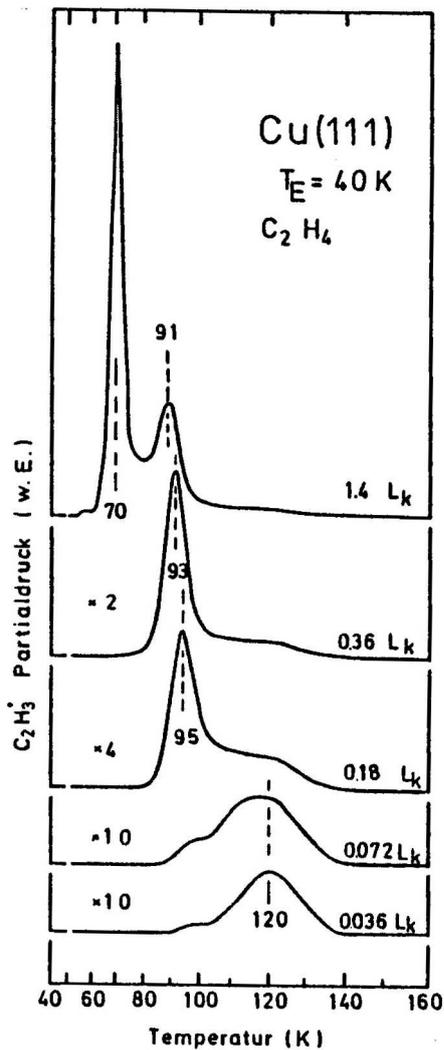


Abbildung 5.2: Thermische Desorptionsspektren für verschiedene Ethen-Angebote auf der Cu(111)-Oberfläche aus [77]. Die Probe wurde bei 40 K begast. Die Gasangebote sind um die Empfindlichkeit der Meßröhre korrigiert in Langmuir angegeben. Die Linie bei 120 K wird der Adsorption an Defektplätzen zugeordnet, die Linie bei 95 bis 90 K der Adsorption auf den Cu(111)-Terrassen und die bei 70 K dem Multilagenwachstum. Deutlich ist zu sehen, daß das Maximum der Desorptionslinie für die Adsorption der Monolage auf den Cu(111)-Terrassen sich bei zunehmendem Ethen-Angebot zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, was ein Hinweis auf Adsorptionskinetik zweiter Ordnung ist. (Entnommen aus [77].)

für Adsorptionskinetik zweiter Ordnung [18]. Noch höhere Angebote führen zu Multilagenwachstum; es bildet sich Ethen-Eis, welches bei 70 K desorbiert. In [77] wird berichtet, daß diese Desorptionslinie bei größeren Angeboten nicht gesättigt werden konnte. Erwähnenswert ist hier der Vergleich mit ähnlichen Messungen auf glatten Kupferfilmen [78]. Von diesen wird angenommen, daß sie vor allem aus (111)-Terrassen bestehen, die azimuthal gegeneinander verdreht sind. Die Desorptionstemperaturen betragen hier ebenfalls 70 K für die Multilagen und 86 K für die Monolage.

In [79] sind ebenfalls thermische Desorptionsspektren wiedergegeben, die nach verschiedenen Begasungen der Cu(111)-Oberfläche bei einer Starttem-

5. Ethen auf Kupferoberflächen

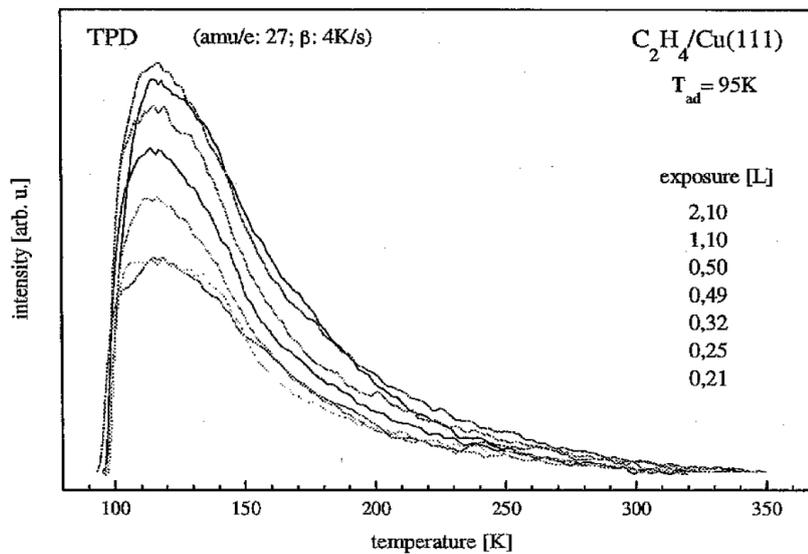


Abbildung 5.3: Thermische Desorptionsspektren für verschiedene Ethen-Angebote von der Cu(111)-Oberfläche aus [79]. Die Starttemperatur betrug 95 K. Für hohe Ethen-Dosen tritt Sättigung ein. Die in der Abbildung angegebenen Gasangebote sind nicht für die Empfindlichkeit der Meßröhre korrigiert. (Entnommen aus [79].)

peratur von 95 K aufgenommen wurden (Abbildung 5.3). Die Gasangebote in der Abbildung sind nicht korrigiert, die angegebenen Werte sind also für das tatsächliche Angebot durch den Korrekturfaktor 2,14 zu teilen [46]. Für das beobachtete System ergibt sich eine Sättigungsdosis von etwa 1 L (korrigiert), wie auch die Austrittsarbeitsmessungen (Abbildung 5.4) nahelegen. Dem Desorptionsmaximum bei 120 K wird eine Bindungsenergie von $30 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ zugeordnet, dabei wird, da sich das Desorptionsmaximum nicht dosisabhängig verschiebt, von Adsorptionskinetik erster Ordnung ausgegangen. Der Grund für die asymmetrische Verbreiterung der Desorptionslinie wird als »unklar« bezeichnet. Der Vergleich mit den bei 40 K Starttemperatur aufgenommen Spektren in Abbildung 5.2 legt nahe, daß LINKE et al. einen Teil der rechten Flanke der Desorptionslinie bei 90–95 K vermessen haben, also vor allem die Desorption von Fehlstellen. Wie schon angedeutet, ist über einen gewissen Temperaturbereich offenbar die Adsorption von verschiedenen Mengen Ethen auf den Cu(111)-Terrassenplätzen möglich. Man wird also über diesen Temperaturbereich bei verschiedenen Starttemperaturen immer einen starken Anstieg der Desorptionskurve mit steigender Temperatur erwarten. Das sich so ergebende Desorptionsmaximum ist also abhängig von der Starttemperatur. Darum scheint es wenig sinnvoll, Gaskinetik erster und zweiter

5.2. Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche

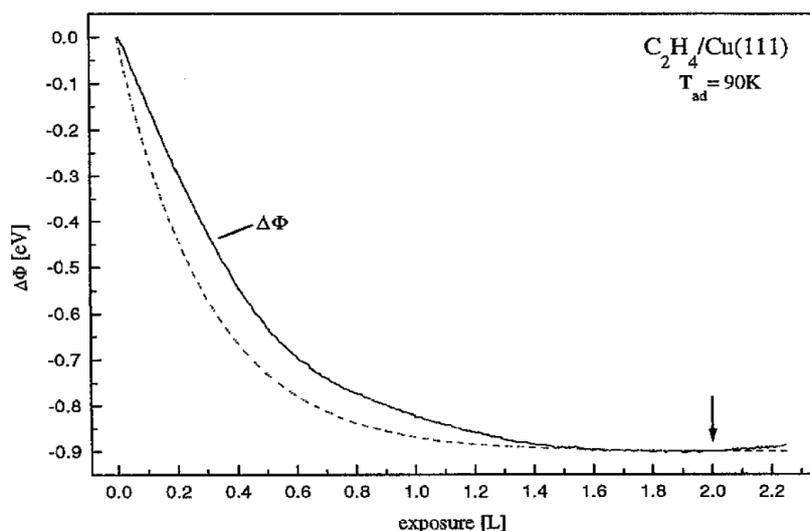


Abbildung 5.4: Änderung der Austrittsarbeit während der Adsorption von Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche aus [79]. Die Dosisangabe ist nicht für Ethen korrigiert. Die gestrichelte Linie zeigt das bei LANGMUIR-Kinetik zu erwartende Verhalten. (Entnommen aus [79].)

Ordnung unterscheiden zu wollen, wenn die Starttemperatur der Messung zu nahe an der Adsorptionstemperatur liegt. Ganz ähnliche TDS-Messungen haben TURTON und JONES durchgeführt [80]. Die dort angegebenen Spektren von Ethen auf Cu(111) beginnen bei einer Starttemperatur von 103 K. Die Bindungsenergie des Systems wird daraus zu 27 bis 29 kJ mol⁻¹ bestimmt.

M. SINTHER hat im Rahmen einer Dissertation [42] ebenfalls thermische Desorptionsspektren von Ethen auf Cu(111) gemessen, allerdings bei einer Starttemperatur von etwa 130 K. Es zeigt sich hier ein Desorptionsmaximum bei 157 K bei einer Linienform, die der von LINKE *et al.* gemessenen (Abbildung 5.3) entspricht.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche bei Temperaturen zwischen 100 K und 160 K an Fehlstellen adsorbiert. Unterhalb von 91 bis 95 K adsorbiert es auf den (111)-Terrassen, wobei die Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung sinkt. Wieviele Ethen-Moleküle pro Oberflächenatom maximal in der Monolage adsorbiert werden können, ist nicht geklärt, insbesondere bei Adsorption bei Temperaturen zwischen 90 und 100 K muß die erreichte Bedeckung als unklar gelten. Unterhalb von etwa 70 K setzt dann Multilagenwachstum ein.

Adsorptionsgeometrie

Zur Adsorptionsgeometrie existieren Röntgen-Absorptions-Untersuchungen (NEXAFS) von FUHRMANN *et al.* [81] welche zeigen, daß das Ethen-Molekül bei einer Meßtemperatur von 100 K mit der Molekülebene parallel zur Cu(111)-Oberfläche adsorbiert. Mit Helium-Atomstreuung (bei 65 K) fanden die Autoren außerdem einen Zustand bei 6,7 meV, den sie der frustrierten Translation des Moleküls senkrecht zur Oberfläche zuordnen. Dies bedeutet, daß die Bindung zwischen Molekül und Substrat nur schwach ist. Ebenfalls beobachtet wurde ein starker Intensitätsabfall für die elastisch in Spiegelrichtung gestreuten Heliumatome bei der Begasung mit Ethen bei 65 K, wofür die durch die schwache Bindung sehr weiche Oberflächenlage verantwortlich gemacht wird. Die Bedeckung mit einer Monolage des Adsorbats wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt.

In [81, 82] werden auch Berechnungen mit *ab-initio*-Dichtefunktionaltheorie für die Adsorption von Ethen auf Kupfer-*Clustern* mit (111)-Facette vorgestellt. Die *Cluster* bestehen dabei aus sieben Atomen, vier in der (111)-Lage und drei darunter. Die Autoren finden zwei Adsorptionszustände für das Ethen-Molekül in verschiedenen Entfernungen von der Oberfläche; einen schwach gebundenen (physisorbierten) Zustand, in dem das Molekül fast unbeeinträchtigt bleibt, und einen chemisorbierten Zustand, in dem das Molekül deutliche Verformung aufweist. Der physisorbierte Zustand wird mit den bisher beobachteten Adsorptionszuständen identifiziert, für den chemisorbierten Zustand fehlt der experimentelle Nachweis. Für die Adsorptionsgeometrie des physisorbierten Zustands ergibt sich, daß das Molekül entweder mit der C-C-Achse quer über der Verbindungslinie zweier benachbarter Kupferatome liegt, so daß die Kohlenstoffatome je einem fcc-Platz und einem hcp-Platz des Kristallgitters nahe sind, oder aber senkrecht dazu und parallel zu dieser Verbindungslinie, mit den Kohlenstoffatomen jeweils nahe an einem der Kupferatome. Für die Geometrie des physisorbierten Moleküls wird in [82] eine schwache Verformung angegeben: Die durch die C-H-Bindungen aufgespannte Ebene ist aus der Molekülebene um $7,8^\circ$ von der Oberfläche weg herausgekippt, der C-H-C-Winkel ist gegenüber dem freien Molekül praktisch unverändert. Der Abstand der C-Atome vergrößert sich von $1,33 \text{ \AA}$ auf $1,35 \text{ \AA}$.

Demgegenüber stehen Berechnungen von WATSON *et al.* [83]. Die Autoren kritisieren die oben erwähnte Berechnungsmethode, die von Metall-*Clustern* ausgeht, weil die Eigenschaften des *Clusters* mit wenigen Atomen noch signifikant von denen einer wirklichen Festkörperoberfläche abweichen. Sie verwenden deshalb für Berechnung der Adsorptionsgeometrie ein periodisches Schichtsystem. Im Ergebnis stellen sie eine schwächere Bindung mit noch kleineren

Verformungen des Moleküls fest. Zwei energetisch sehr ähnliche Adsorptionskonfigurationen kommen in Frage. In beiden Fällen liegt die Molekülebene parallel zur Oberfläche mit dem Mittelpunkt des Moleküls auf einem Kupferatom, jedoch einmal mit den Enden zu zwei anderen Kupferatomen gerichtet, also in Richtung zweier Brückenplätze (*atop bridge*), und einmal in Richtung zweier Vertiefungen (*atop hollow*). Letztere hat wegen der Asymmetrie des Substrats (fcc- und hcp-Lage der Vertiefungen) eine leichte Verkippung, die allerdings nur etwa $0,1^\circ$ beträgt. Die berechneten Adsorptionsenergien sind $10,9$ bzw. $11,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegen damit deutlich (etwa 15 kJ mol^{-1}) unter den experimentellen Daten aus [79, 80], s. o. Für diese Abweichung wird als mögliche Erklärung die starke Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von Oberflächenrelaxationen gegeben. Die sonstigen Strukturdaten sind (für *atop hollow*): Abstand C-C $1,346 \text{ \AA}$, Abstand zur Oberfläche $2,64 \text{ \AA}$, Verkippung der Wasserstoffbindungen aus der Ebene $4,9^\circ$.

Leider liegen in der Literatur keine Messungen mit Rastertunnelmikroskopie des Systems vor. Messungen von BUISSET *et al.* [84] von Ethen auf Cu(110) zeigen deutlich die Adsorptionsgeometrie auf dieser Oberfläche und geben zur Vermutung Anlaß, daß solche Messungen auch auf der (111)-Oberfläche möglich sein könnten.

Schwingungsspektroskopie

Wird ein Molekül auf einer Oberfläche adsorbiert, kann sein Zustand mehr oder weniger verändert werden. Chemisorbierte Moleküle gehen eine chemische Bindung mit dem Substrat ein, so daß ihre geometrische und elektronische Struktur meist deutlich verändert wird. Spektroskopisch kann das beispielsweise durch Änderung von Schwingungsenergien im Vergleich mit denen des freien Moleküls festgestellt werden. Eine Molekülschwingung kann auf diese Weise als Sonde für die Molekül-Substrat-Bindung benutzt werden, wie es mit dem CO-Molekül seit längerem gemacht wird (s. Abschnitt 3.6.3). Ob ein Molekül chemisorbiert oder schwächer (physisorbiert) gebunden wird, hängt nicht nur von der Chemie der beteiligten Partner ab, sondern auch von deren physikalischen Eigenschaften. Deutlich war schon an den oben beschriebenen Thermo-Desorptions-Spektren zu sehen, daß Fehlstellen auf der Cu(111)-Oberfläche Ethen-Moleküle stärker binden als die Terrassenplätze.

Zunächst soll der einfachste Fall betrachtet werden: die Spektroskopie von Molekülen auf glatten Metalloberflächen. Wird ein Ethen-Molekül auf einer Metalloberfläche adsorbiert, so hängt es von seiner Lage ab, welche Schwingungen des Moleküls mit einer Dipolmomentänderung senkrecht zur Oberfläche verbunden sind und damit den Auswahlregeln für die Dipol-Dipol-Streuung der

5. Ethen auf Kupferoberflächen

Tabelle 5.1: Übersicht über die Schwingungsenergien von Ethen. Die ersten beiden Spalten geben die Mode der jeweiligen Schwingung an (vgl. Abbildung 5.1), die Nomenklatur folgt dabei HERZBERG [76]. In der dritten Spalte ist angegeben, ob die Schwingung Raman-aktiv (R), infrarotaktiv (IR) oder still (s, *silent*) ist. Es folgen die Gasphasenwerte nach [11, 85]. Weiterhin sind die von LINKE *et al.* mit HREELS [79] bzw. die von MCCASH mit IRRAS [86] bestimmten Energien der Schwingungen von Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche angegeben. Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind alle Energien in reziproken Zentimetern und Elektronenvolt angegeben.

Mode	Aktivität	Ethen-Gas		Ethen auf Cu(111)				
		[11, 85] [cm ⁻¹]	[meV]	HREELS [79] [cm ⁻¹]	[meV]	IRRAS [86] [cm ⁻¹]	[meV]	
A _g	ν_1	R	3026	375,2	2984	370	-	-
	ν_2	R	1623	201,2	1621	201	1535	190,3
	ν_3	R	1342	166,4	1298	161	1285	159,3
A _u	ν_4	s	1023	126,8	-	-	-	-
B _{1g}	ν_5	R	3108	385,4	-	-	-	-
	ν_6	R	1236	153,3	-	-	-	-
B _{1u}	ν_7	IR	949	117,7	903	112	910	112,8
B _{2g}	ν_8	R	943	116,9	-	-	-	-
B _{1u}	ν_9	IR	3106	385,1	3081	382	3075	381,3
	ν_{10}	IR	826	102,4	823	102	-	-
B _{2u}	ν_{11}	IR	2989	370,6	-	-	-	-
B _{3u}	ν_{12}	IR	1444	178,0	1444	179	-	-

Elektronen-Energieverlustspektroskopie bzw. der Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie genügen. Diese spektroskopischen Methoden bieten also eine Möglichkeit, die Adsorptionsgeometrie des Moleküls auf verschiedenen Oberflächen zu untersuchen, wobei beiden Methoden verschiedene Energiebereiche zugänglich sind.

HREELS

Die einzigen mir aus der Literatur bekannten Messungen von Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche mit hochaufgelöster Elektronen-Energieverlustspektroskopie wurden von LINKE *et al.* [79] durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt in dieser Arbeit gemessene HREEL-Spektren, die bei 90 K aufgenommen wurden. Die dabei gefundenen Schwingungsenergien sind in die Tabelle 5.1 zu den Energien der Gasphasenschwingung und den mit IRRAS gemessenen aufgenommen worden. Die Zuordnung der gemessenen Energien zu den einzelnen

5.2. Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche

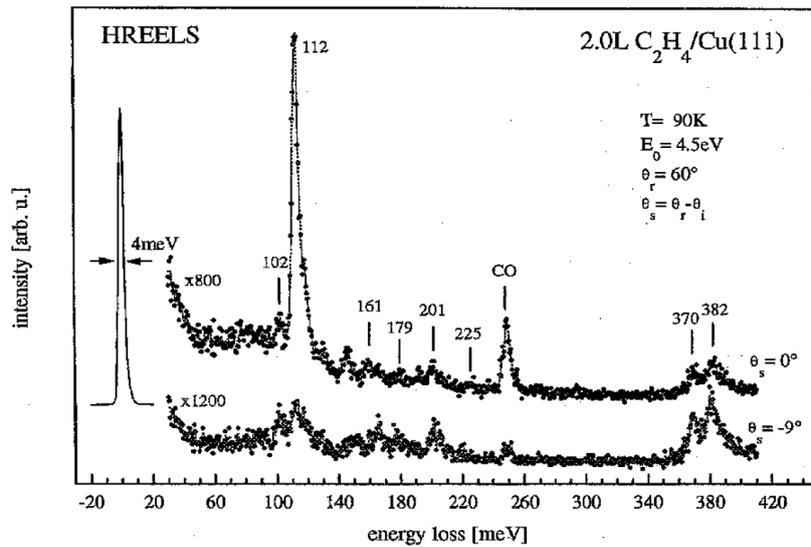


Abbildung 5.5: HREEL-Spektrum von Ethen auf Cu(111) bei $T = 90\text{K}$ aus [79]. Das Ethen-Angebot ist nicht mit der Empfindlichkeit der Meßröhre für Ethen korrigiert, d.h. das tatsächliche Angebot betrug etwa 1L . Das obere Spektrum zeigt eine Messung in Spiegelgeometrie, das untere wurde mit einem um 9° aus der Spiegelgeometrie herausgedrehten Analysator aufgenommen. (Entnommen aus [79].)

5. Ethen auf Kupferoberflächen

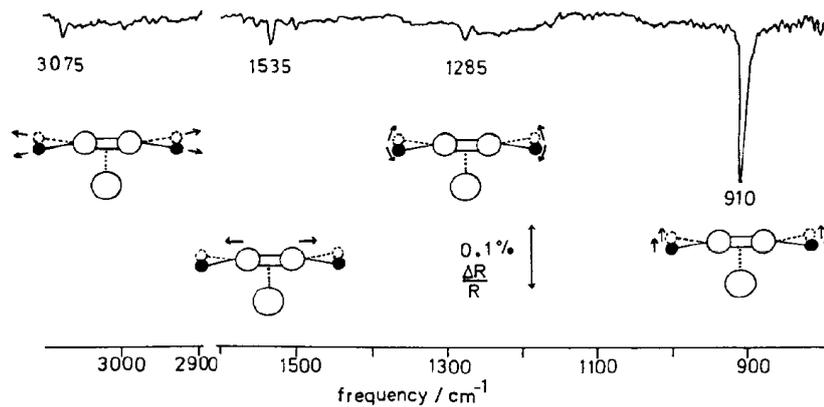


Abbildung 5.6: IRRAS-Messung von Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche bei 91 K. Zu den Absorptionsbanden ist die jeweils zugeordnete Molekülschwingung eingezeichnet, wobei der größere Kreis ein Substratatom kennzeichnen soll. Die Schwingungsmoden sind in Tabelle 5.1 aufgenommen worden. (Entnommen aus [86].)

Schwingungsmoden folgt [79]. Durch den Vergleich von Spektren, die inner- und außerhalb der Spiegelgeometrie aufgenommen worden sind, konnten Anregungen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung von solchen durch Stoßstreuung unterschieden werden. Die Anregung durch Stoßstreuung ist in einem größeren Winkelbereich zu finden, während die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Dipoländerung senkrecht zur Oberfläche verlangt und dadurch Rückschlüsse auf die Orientierung der Ethen-Moleküle auf der Oberfläche erlaubt. Es wurde gezeigt, daß die Mode ν_7 (112 meV) mit einer Dipolmomentänderung senkrecht zur Oberfläche verbunden ist. Dies legt nahe, daß das Molekül flach liegend auf der Cu(111)-Oberfläche adsorbiert ist. Im Vergleich dazu ändert sich die Intensität der Energieverlustlinien bei 370 und 382 meV kaum, was auf eine Anregung über Stoßstreuung hinweist. Dies ist konsistent mit den zugeordneten Moden ν_1 und ν_9 , die bei paralleler Adsorption des Ethen-Moleküls mit keiner Dipoländerung senkrecht zur Oberfläche verbunden sind (vgl. Abbildung 5.1). Leider geben die Autoren für diese Messungen nicht an, wie hoch die Zählrate bzw. die Zählratenänderung durch die Ethenbegasung war.

Auch gehen sie nicht auf die Frage ein, warum Schwingungsmoden, deren Anregung eines Impulsübertrags parallel zur Oberfläche bedarf, in Spiegelrichtung zu detektieren sind. In Abschnitt 2.1.1 war gezeigt worden, daß ein solcher Impulsübertrag zu einer Abweichung der Bahnen der gestreuten Elektronen aus der Spiegelrichtung führt (Gl. (2.14)).

IRRAS

1990 veröffentlichte E. M. MCCASH Messungen mit Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) von Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche bei 91 K [86]. Ein Spektrum aus der Arbeit ist in Abbildung 5.6 wiedergegeben. Es wurden die Schwingungsmoden ν_2 , ν_3 , ν_7 und ν_9 gefunden, wobei ν_7 mit 910 cm^{-1} ($112,8\text{ meV}$) die größte Intensität hat. Die Absorptionsbanden sind in Tabelle 5.1 aufgenommen worden. Auch hier wurde aus der Stärke der Schwingungsbande ν_7 , die der Schwingung der Wasserstoffatome aus der Oberflächenebene heraus zugeschrieben wird, der Schluß gezogen, daß das Ethen-Molekülebene parallel zur Kupferoberfläche angeordnet ist. Die drei anderen Linien bei 1285 , 1535 und 3075 cm^{-1} sind mit Schwingungen des Moleküls parallel zur Oberfläche des Substrats verbunden. Die Frage, warum diese Schwingungen überhaupt – wenn auch nur schwach – im Spektrum zu sehen sind, wird von MCCASH leider nicht behandelt.

Diese Messung wurde von M. SINTHER im Rahmen einer Dissertation in dieser Arbeitsgruppe bei etwa 125 K wiederholt [42]. Dabei konnten jedoch nur Moden bei 919 cm^{-1} (114 meV) und (schwach) bei 1284 cm^{-1} (159 meV) beobachtet werden. Ob für diesen Unterschied die höhere Temperatur verantwortlich ist oder mögliche Präparationsunterschiede konnte bisher nicht geklärt werden.

5.2.2. Austrittsarbeitsänderung bei Ethen-Angebot

Das HREEL-Spektrometer ermöglicht wie in Abschnitt 3.2.8 beschrieben die Messung von Austrittsarbeitsänderungen der Probenoberfläche. Dazu wird der Elektronenstrahl an der Probenoberfläche in streifendem Einfall reflektiert, im vorliegenden Fall wurde ein Einfallswinkel von 80° gewählt. Bei steigender Bedeckung der Probe mit dem Adsorbat wird das Probenpotential nachgestellt.

Abbildung 5.7 zeigt die Messung der Austrittsarbeitsänderung der Cu(111)-Oberfläche bei 86 K während der Ethen-Begasung. Für die Messung wurde der ältere Cu(111)-Kristall verwendet. In der Abbildung ist die Änderung des angelegten Probenpotentials als Funktion der Gasdosis dargestellt. Auf der rechten Ordinatenachse ist die korrespondierende Austrittsarbeitsänderung angefügt, wobei der Nullpunkt mit dem Potential der unbedeckten Probe gleichgesetzt wurde. Die durchgezogene Linie stellt eine an die Daten angepaßte LANGMUIR-Funktion dar, die zu erwarten ist, wenn die Adsorption mit LANGMUIR-Kinetik vor sich geht und die Bedeckung proportional zur Austrittsarbeit ist. LANGMUIR-Kinetik bedeutet, daß die Adsorption mit einem konstanten Haftkoeffizienten abläuft und daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit umgekehrt proportional zur Anzahl der freien Plätze auf der Oberfläche

5. Ethen auf Kupferoberflächen

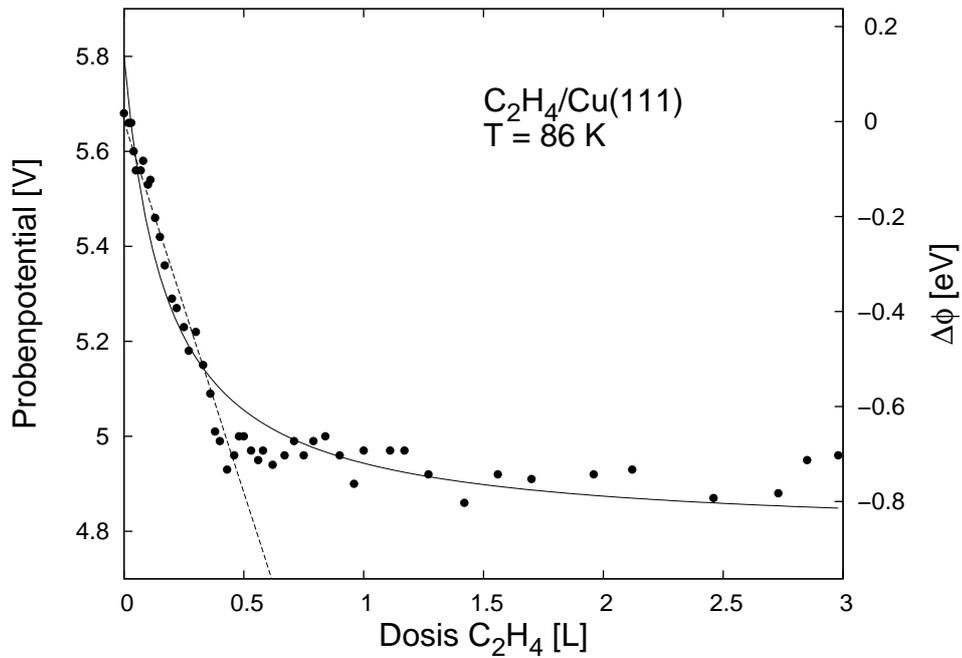


Abbildung 5.7: Änderung der Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche bei Begasung mit Ethen bei 86 K. Die Durchgezogene Linie zeigt den an die Daten angepaßten Verlauf der Austrittsarbeit bei LANGMUIR-Adsorption, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen Adsorption und Austrittsarbeit angenommen wird. Im Bereich zwischen 0 und 0,5 L wurde eine Gerade (gestrichelt) an die Daten angepaßt. Zur Abschätzung des Fehlers siehe Text. An der linken Ordinate ist die an der Probe anliegende Spannung aufgetragen, auf der rechten Seite die Austrittsarbetsänderung, wobei der Nullpunkt dem Potential der unbedeckten Probe zugeordnet wird.

ist. Die gestrichelt eingetragene Gerade ist an die Daten zwischen 0 und 0,5 L angepaßt.

Die Entwicklung der Austrittsarbeit stimmt qualitativ mit der in Abbildung 5.4 gezeigten von LINKE et al. [79] überein. Sättigung tritt in beiden Fällen nach etwa 1 L Ethendosis ein. Die Austrittsarbetsänderung beträgt bei LINKE et al. $\Delta\phi = -0,90 \pm 0,01$ eV, während in der vorliegenden Messung etwa $\Delta\phi = -0,75 \pm 0,1$ eV ermittelt wurden. Die zunehmende Streuung der Meßpunkte mit zunehmender Bedeckung hat ihre Ursache in der starken Abnahme der Intensität der elastisch gestreuten Elektronen (s. Abbildung 5.9), die die Bestimmung der maximalen Zählrate in Abhängigkeit vom Probenpotential erschwerte. Die Streuung der Daten entspricht dabei dem anzunehmenden Fehler. Die von LINKE et al. gemessene Kurve scheint eher dem Verhalten nach LANGMUIR-Kinetik zu entsprechen, während die hier vorgestellte anfänglich ein eher lineares Verhalten aufweist. Dieser Unterschied ist möglicherweise im Zusammenhang mit dem Temperaturunterschied zu sehen (90 K in [79], 86 K hier), der zwar nicht groß ist, jedoch bei Temperaturen in der Nähe der Desorptionstemperatur einen nennenswerten Einfluß haben kann.

5.2.3. HREELS an der mit Ethen begasten Cu(111)-Oberfläche

Abbildung 5.8 zeigt ein Spektrum der Cu(111)-Oberfläche nach der Begasung mit 2,3 L Ethen. Die Probentemperatur betrug 84 K. Die angepaßten Linien sind einzeln unter den Meßpunkten zu sehen, die durch die Meßpunkte verlaufende Linie ist die Summe der angepaßten Funktionen plus dem Untergrund. Deutliche Linien lassen sich bei 32, 115, 155, 193, 372 und 385 meV ausmachen. Die Linie bei 258 meV wird der CO-Streckschwingung zugeordnet (vgl. Abbildung 3.8). Das CO stammt aus dem Restgas in der Kammer. Der Vergleich mit Messungen mit CO erlaubt abzuschätzen, daß die vorliegende Linie durch eine Menge im Bereich von 1% verursacht wurde. Durch das hohe dynamische Dipolmoment des CO-Moleküls ist der Wirkungsquerschnitt für die Streuung erheblich höher als der des Ethens. Die Struktur bei 75 meV wird keiner einzelnen Schwingung zugeordnet sondern dient nur dazu, den Untergrund anzupassen.

Das hier gemessene Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem in [79] gemessenen (hier als Abbildung 5.5 wiedergegeben). Unterschiede sind vor allem der hier etwas schlechter gewählten Auflösung zuzuschreiben, die z. B. die Trennung der Linien bei 102 und 112 meV nicht erlaubt. Leichte Unterschiede sind auch bei der Energie der Linien festzustellen, am auffälligsten bei der

5. Ethen auf Kupferoberflächen

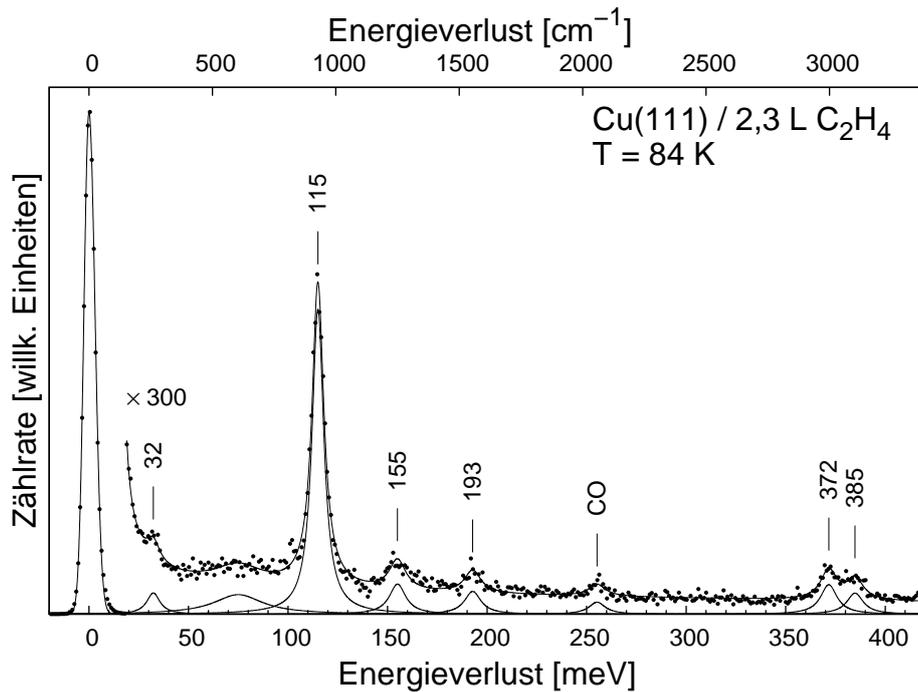


Abbildung 5.8: HREEL-Spektrum der mit Ethen begasteten Cu(111)-Oberfläche bei 84 K.

Linie bei 112 bzw. 115 meV. Die schwache Linie bei 32 meV wurde von LINKE et al. nicht gemessen.

Durch die Begasung der Oberfläche mit Ethen nimmt die Intensität der Linie der elastisch gestreute Elektronen deutlich ab. Abbildung 5.9 zeigt den Verlauf nach verschiedenen Ethendosen. Die Streuung der Werte ist dadurch zu erklären, daß das Spektrometer nach dem Gasangebot nachjustiert werden muß (vor allem wegen der geänderten Austrittsarbeit der Probenoberfläche). Auch hier zeigt sich wie bei der Austrittsarbeitsänderung eine Sättigung bei etwa 1 L Ethenangebot.

In Abbildung 5.10 wird die Entwicklung der Spektren bei zunehmender Ethendosis gezeigt. Dabei wurden die Spektren mit der Intensität der zum jeweiligen Spektrum gehörenden elastischen Linie normiert, die sich wie in Abbildung 5.9 dargestellt ändert. Nach einer Dosis von 0,035 L ist bereits die Linie bei 115 meV deutlich sichtbar. Mit zunehmender Dosis steigt ihre Intensität bis etwa 1,3 L an, bei 2,3 L ist keine deutliche Zunahme der Intensität mehr zu erkennen. Die Energie dieser Schwingung verändert sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Auffällig ist das Spektrum nach 0,4 L Ethen. Dieses weist stärkere Strukturen bei 372 und 384 meV auf als die

5.2. Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche

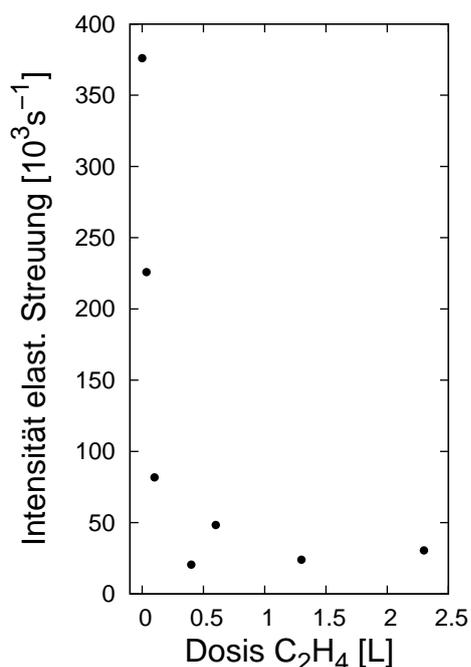


Abbildung 5.9: Änderung der Intensität der elastischen Linie nach verschiedenen Ethenangeboten. Die Messungen wurden in Spiegelgeometrie durchgeführt. Die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 5.10 wiedergegeben (mit Ethen), der Wert für 0 L wurde dem in Abbildung 5.8 gezeigten Spektrum entnommen.

benachbarten. Gleichzeitig ist die Intensität der elastischen Linie auffällig gering (Abbildung 5.9). Hierfür ist wahrscheinlich eine leichte Dejustierung des Spektrometers verantwortlich, die dazu führt, dass das Spektrum nicht optimal in Spiegelgeometrie ausgenommen wird. Eine Ursache hierfür können z. B. leichte mechanische Bewegungen der Probenaufhängung durch die Kühlung sein. Linien, die dipolaktiv angeregt werden, verlieren ihre Intensität proportional zur elastischen Linie, während durch Stoßstreuung angeregte Energieverluste nicht so stark von der Geometrie abhängig sind.

Die Thermodesorptionsspektren von ERTÜRK [77] (hier in Abbildung 5.2 wiedergegeben) zeigen, daß die verwendete Meßtemperatur nahe an der Desorptionstemperatur der Monolage von der Cu(111)-Oberfläche liegt. Die vorliegenden Messungen in der Infrarot- und in der HREELS-Kammer erlauben nicht die gleiche Proben temperatur, die Messungen in der HREELS-Kammer fanden bei 85 K, die in der IRRAS-Kammer bei etwa 90 K statt. Auch die HREEL-Spektren von LINKE et al. wurden bei 90 K aufgenommen. Aus diesem Grund war das Verhalten des Systems bei verschiedenen Temperaturen von Interesse.

Da die Kühlung mit flüssigem Stickstoff durchgeführt wird, der durch ein Reservoir strömt, das mit der Probe thermisch verbunden ist, kann die Kühlleistung nicht geregelt werden. Es stellt sich eine Gleichgewichtstemperatur zwischen Kühlung und Wärmeeintrag an der Probe ein. Möchte man eine über

5. Ethen auf Kupferoberflächen

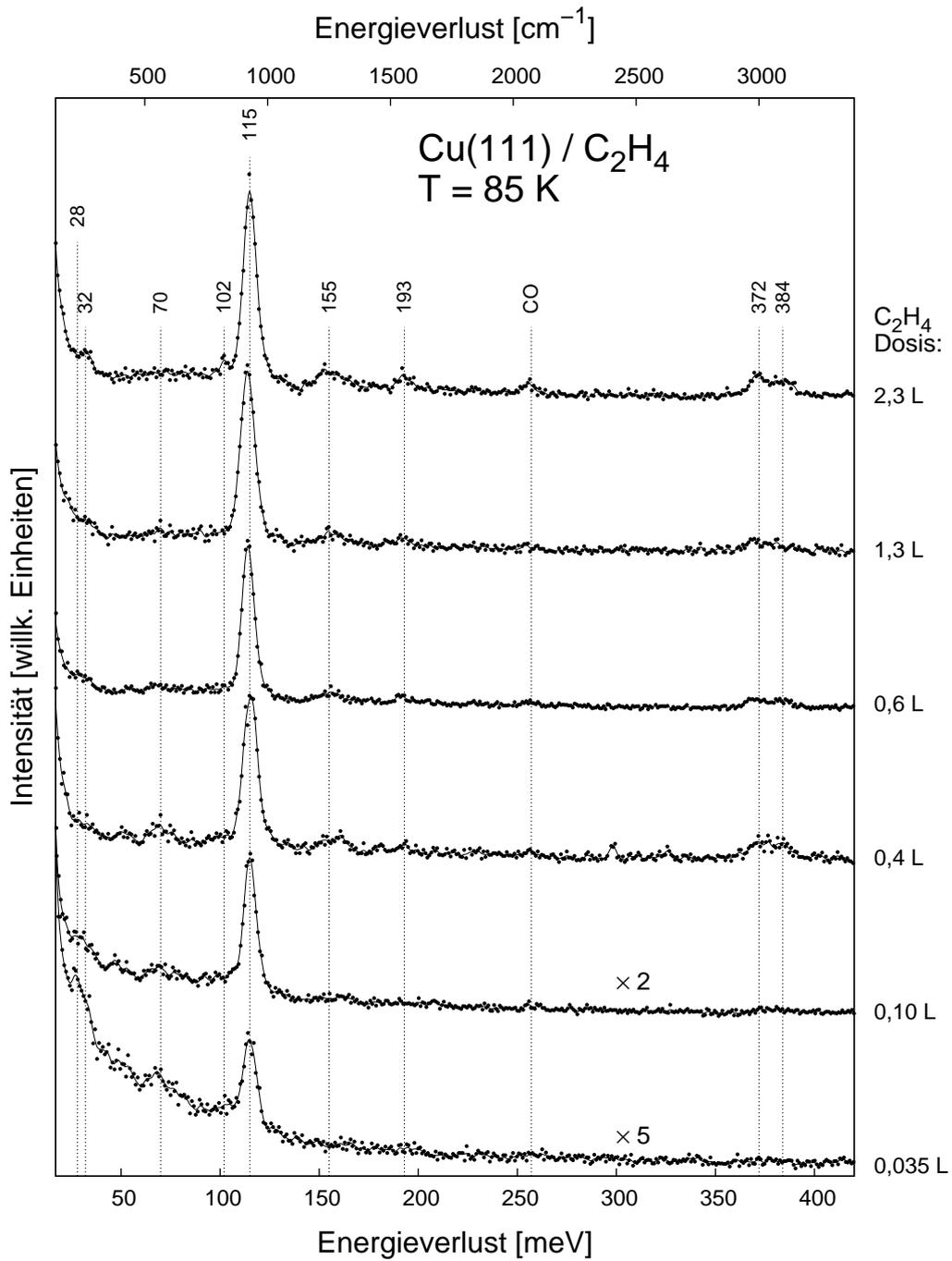


Abbildung 5.10: Die Cu(111)-Oberfläche nach verschiedenen Ethen Angeboten. Alle Spektren sind auf die Intensität der jeweiligen elastischen Linie normiert und gegeneinander in Richtung der Ordinate verschoben. Durch die Spektren sind zur besseren Erkennbarkeit *Spline*-Funktionen gelegt.

5.2. Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche

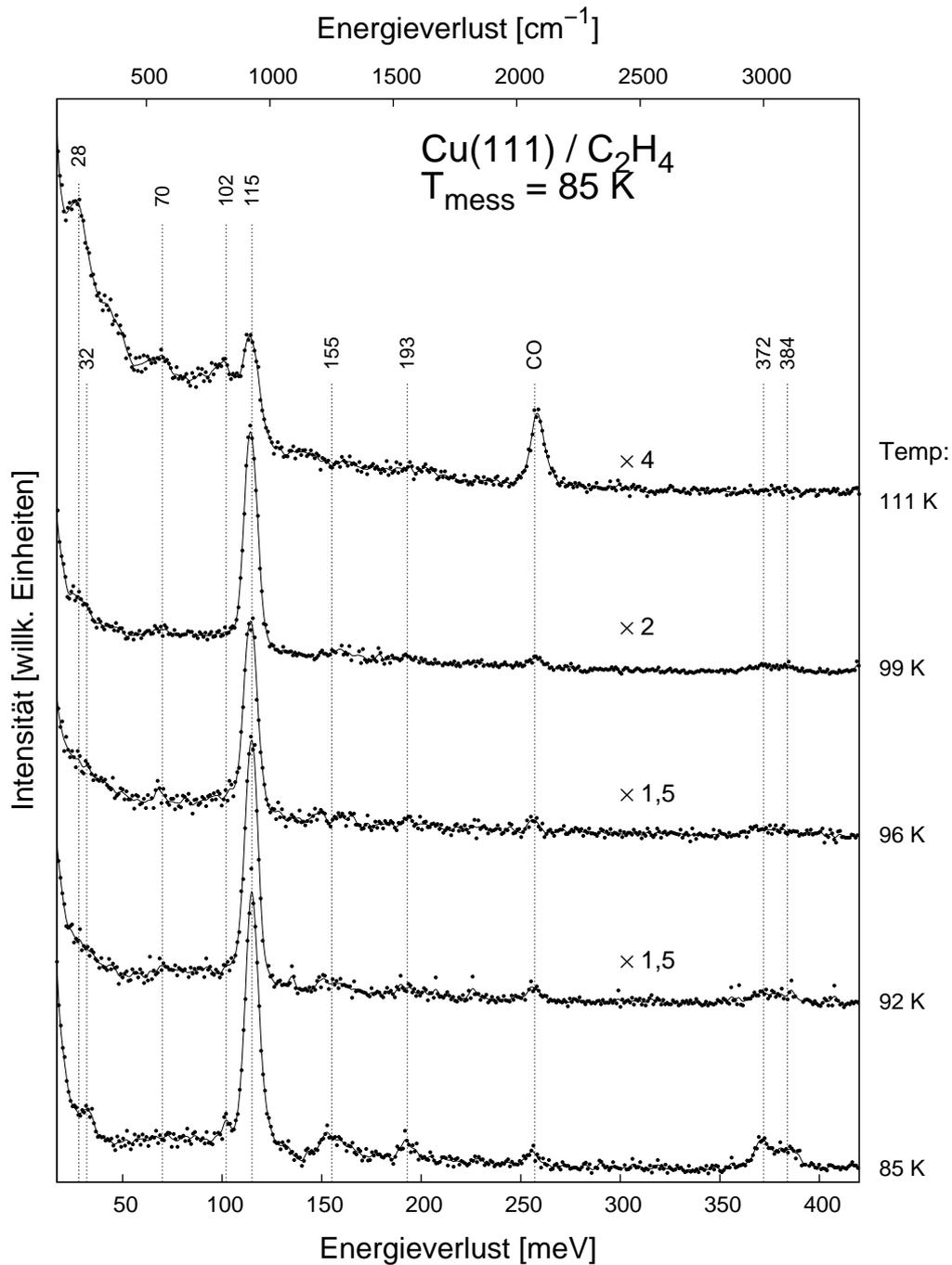


Abbildung 5.11: Die mit Ethen begaste Cu(111)-Oberfläche nach verschiedenen Erwärmungen. Die Probe wurde mit einer Sättigungsdosis Ethen begast ($\approx 2 \text{ L}$) und anschließend durch Unterbrechen der Kühlung erwärmt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde die Kühlung wieder eingeschaltet, die Messungen fanden bei 85 K statt. Die Spektren wurden auf die Intensität der jeweiligen elastischen Linie normiert und gegeneinander verschoben.

5. Ethen auf Kupferoberflächen

längere Zeit stabile Temperatur oberhalb davon erreichen, so kann das nur durch erhöhten Wärmeeintrag geschehen, beispielsweise durch Heizen der Probe während die Kühlung arbeitet. Diese Methode kann jedoch in der HREELS-Kammer nicht angewendet werden. Einerseits erlaubt die Elektronenstoßheizung der Probe nicht das Heizen in der Streukammer des Spektrometers, andererseits stört jede Art elektrischer Heizung die Elektronentrajektorien in der Streukammer, so daß gleichzeitiges Heizen und Messen ausgeschlossen ist. Da es also nicht möglich war, bei höheren Temperaturen zu messen, wurde die Probe vorübergehend erwärmt, indem die Kühlung unterbrochen wurde. Nach Schließen eines Ventils in der Stickstoffleitung erwärmte sich der Probenhalter samt Probe langsam. Bei Erreichen der gewünschten Temperatur wurde das Ventil wieder geöffnet. Nach einem geringen weiteren Anstieg sank die Temperatur anschließend wieder. Durch diesen Anstieg *nach* dem Öffnen des Ventils wurde das Problem der Nachbegasung der Probe umgangen. Bei Unterbrechung der Kühlung findet zunächst ein deutlicher Druckanstieg in der Kammer statt, weil an den Zuleitung und anderen kalten, sich nun erwärmenden Teilen kondensiertes Ethen desorbiert. Nach Wiedereinsetzen der Kühlung sinkt jedoch der Kammerdruck schnell wieder ab, während die Proben temperatur wegen der thermischen Trägheit des Probenhalters und der Länge der Kupferlitze, die den thermischen Kontakt herstellt, noch etwas weiter steigt. Die Gasdosis, die nach Erreichen der jeweiligen Höchsttemperatur bis zum Wiedererreichen der Meßtemperatur noch angeboten wurde, lag im Bereich von unter 0,1 L.

Messungen, die auf die beschriebene Art entstanden sind, zeigt Abbildung 5.11. Rechts neben den Spektren ist die Temperatur angegeben, bis zu der die Probe jeweils angewärmt worden war. Auch hier wurden die Spektren auf die Intensität der elastischen Linien normiert, deren Intensitätsverlauf in Abbildung 5.12 dargestellt ist. Ausgegangen wird von dem schon in Abbildung 5.8 gezeigten Spektrum nach Angebot von 2,3 L bei 85 K. Deutlich ist ein Abnehmen der Intensität der Linie bei 115 meV nach zunehmender Erwärmung zu sehen, eine Änderung der Energie ist jedoch nicht festzustellen. Die Linien bei 155, 193, 372 und 384 meV verlieren mit zunehmender Temperatur an Intensität. Die Linie der CO-Streckschwingung ist nach Anwärmen bis 111 K deutlich zu sehen, was auf die lange Meßzeit zurückgeführt wird. Zudem liegt die Desorptionstemperatur des Kohlenmonoxids deutlich höher als die des Ethens. Interessante Strukturen weist das Spektrum nach einer Erwärmung bis 111 K im Bereich niedriger Energien auf. Deutlich ist eine Linie bei 102 meV zu sehen, die im Spektrum bei 85 K sich als Schulter in der Linie bei 115 meV schon andeutet, in den anderen Spektren jedoch nicht zu sehen ist. Weiterhin ist eine deutliche Linie bei 28 meV und eine schwache

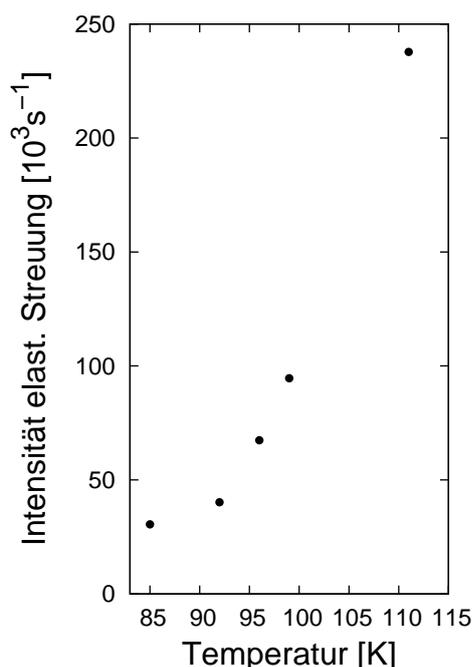


Abbildung 5.12: Intensität der elastischen Linie in Abhängigkeit von der Anwärmtemperatur.

Linie bei 44 meV zu sehen.

Der Vergleich der Spektren aus Abbildung 5.10 mit denen aus Abbildung 5.11 weist darauf hin, daß die Adsorption des Ethens auf der Cu(111)-Oberfläche reversibel ist. Das nach einem Ethen-Angebot von 0,035 L aufgenommene Spektrum (Abb. 5.10) ähnelt dem nach Sättigungsangebot und Erwärmung bis 111 K aufgenommenen (Abb. 5.11). Beide Spektren zeigen noch deutlich die Linie der dipolaktiven Schwingung bei 115 meV. Schwingungen bei höheren Energien sind (abgesehen von der CO-Schwingung bei 260 meV nach Erwärmen bis 111 K) nicht zu identifizieren. Zusätzlich sind Linien bei 28, 70 und 102 meV zu sehen. Die Linie bei 102 meV, die in einigen anderen Spektren womöglich schwach angedeutet zu sehen ist, kann der Schwingungs-mode ν_{10} zugeordnet werden. Für die anderen beiden Linien gibt es keine eindeutige Zuordnung. Da sie aber jedenfalls durch das Ethen induziert sind, ist es am wahrscheinlichsten, daß es sich um frustrierte Translations- bzw. Rotationsschwingungen des Moleküls auf der Oberfläche handelt. Eine andere mögliche Erklärung für die Linie bei 28 meV ist der oben erwähnte Effekt, daß durch eine adsorbatinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche ein Oberflächenphonon vom Rand der Brillouinzone nach $\bar{\Gamma}$ gespiegelt werden kann und so in Spiegelgeometrie gemessen werden kann [67]. Dagegen spricht allerdings, daß mit LEED keine Überstruktur entdeckt werden konnte. Die mit Ethen gesättigte Oberfläche zeigt eine schwache Linie bei 32 meV. Es ist allerdings

5. Ethen auf Kupferoberflächen

im Verlauf der Spektren weder in Abbildung 5.10 noch in Abbildung 5.11 auszumachen, ob sich die Linie von 28 meV zu höheren Energien verschiebt, oder ob eine Linie die andere ablöst. Die Linie bei 70 meV kann nicht von Phononen herrühren, da das Phononenspektrum im Energiebereich unterhalb von 30 meV liegt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche bei einem Angebot von etwa 1 L eine Sättigungsbedeckung erreicht. Die Adsorption ist reversibel und kann durch Erwärmen der Probe (wenigstens teilweise) wieder rückgängig gemacht werden. Zusätzlich zu den aus der Literatur bekannten Schwingungen konnten bedeckungsabhängig niederenergetische Schwingungen gefunden werden. Ursache für diese sind wahrscheinlich frustrierte Schwingungen des Ethen-Moleküls auf der Oberfläche.

5.2.4. IRRAS an der mit Ethen begasten Cu(111)-Oberfläche

Die im Folgenden vorgestellten IRRAS-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit M. BINDER durchgeführt (siehe hierzu auch [33]).

Abbildung 5.13 zeigt zunächst das an der Cu(111)-Oberfläche aufgenommene Infrarotspektrum nach Angebot von 1,9 L Ethen. Referenz (Cu(111)-Oberfläche vor der Ethenbegasung) und Messung wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und 1000 Scans gemessen. Deutlich ist eine starke Absorptionslinie bei 916 cm^{-1} (114 meV) zu sehen. Zwei schwächere Linien können bei 1283 und 1540 cm^{-1} (159 bzw. 191 meV) festgestellt werden. Bei 2070 cm^{-1} ist die Absorption durch die Streckerschwingung von CO zu sehen, welches aus dem Restgas adsorbiert ist. Eine breite Struktur um 1100 cm^{-1} kann thermischen Instabilitäten zugeordnet werden. Durch die Reflexion in streifendem Lichteinfall (85°) ist der reflektierte Infrarotstrahl sehr empfindlich für mechanische Störungen der Probenoberfläche. Solche Bewegungen werden beim verwendeten Aufbau z. B. durch die Probenkühlung verursacht. Durch Temperaturänderungen des Manipulators und durch Änderung der Last an flüssigem Stickstoff, die auf dem Manipulator liegt, wird die den Infrarotstrahl spiegelnde Probenoberfläche leicht bewegt. Die dadurch hervorgerufene Änderung des Strahlenganges führt zwar nur zu kleinen Änderungen der Gesamtintensität; durch die Methode der Gewinnung von Relativspektren werden aber Strukturen aus den Einkanalspektren zum Vorschein gebracht. Es war aber möglich, solche Strukturen durch ihren zeitlichen Verlauf eindeutig zu identifizieren. (Details dazu in der Diplomarbeit von M. BINDER [33].)

Abbildung 5.14 zeigt die Veränderung der Absorptionslinie bei 917 cm^{-1}

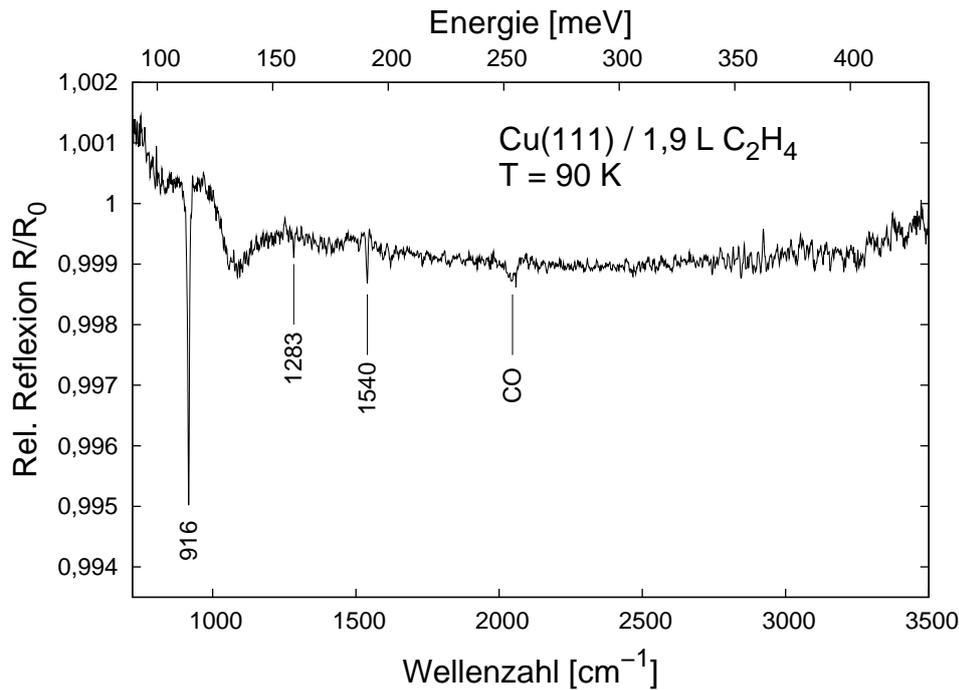


Abbildung 5.13: Spektrum der mit Ethen begasten Cu(111)-Oberfläche bei 90 K. Deutlich ist die dipolaktive Linie der Mode ν_7 bei 916 cm^{-1} zu sehen. Bei 1283 und 1540 cm^{-1} sind schwach die Moden ν_3 und ν_2 zuzuordnen (s. Tabelle 5.1). Die breite Struktur bei 1100 cm^{-1} kann Instabilitäten des Meßaufbaus zugeordnet werden (s. Text).

während des Ethenangebots bei einem Ethen-Partialdruck von $p_{\text{Ethen}} \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ (unkorrigiert). (Im Gegensatz zu den HREELS-Messungen ist hier die Messung während der Begasung möglich.) Es wurde eine Referenz von 1000 Scans benutzt, die Messungen der einzelnen Spektren wurden mit jeweils 500 Scans aufgenommen. Die verwendete Auflösung betrug wiederum 2 cm^{-1} . Der Ethen-Partialdruck betrug während der Messung etwa $5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$.

Analog zu den in Abbildung 5.10 gezeigten HREEL-Spektren steigt auch hier die Intensität der Linie mit steigender Ethendosis an. Das Infrarotspektrum weist zusätzlich noch eine leichte Verschiebung der Linie von etwa 920 cm^{-1} nach $0,23 \text{ L}$ Ethenangebot zu 917 cm^{-1} nach $0,86 \text{ L}$ Ethen auf. Die Linienbreite ändert sich nicht signifikant mit der Dosis. Die Spektren nach $1,15$ und $1,2 \text{ L}$ Ethen zeigen keine signifikante Änderung von Energie und Intensität der Linie mehr.

5. Ethen auf Kupferoberflächen

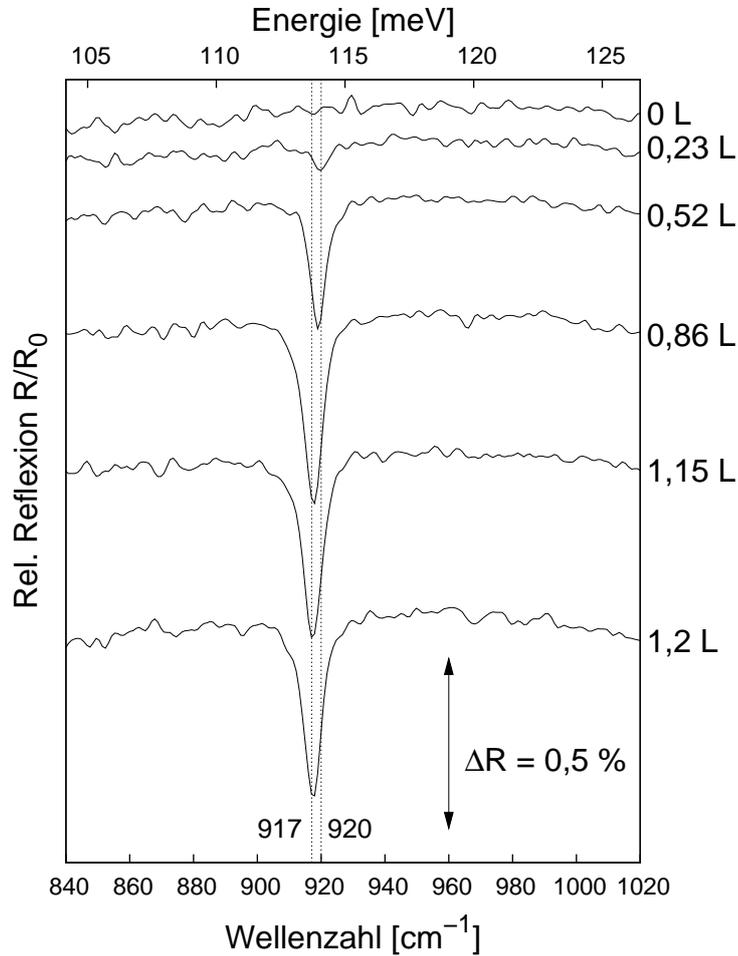


Abbildung 5.14: Schwingungsbande bei 917 cm^{-1} bei verschiedenen Ethenangeboten. Die Spektren wurden während der Begasung mit Ethen bei einem Druck von $p_{\text{Ethen}} \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ aufgenommen und sind in der Darstellung in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben. Es ist zu erkennen, daß die Bande sich mit zunehmender Dosis von etwa 920 cm^{-1} zu 917 cm^{-1} verschiebt. Intensität und Energie ändern sich zwischen den beiden unteren Spektren nicht mehr signifikant.

Diskussion

Die IRRAS-Messungen an der sauberen Cu(111)-Oberfläche konnten das von MCCASH gemessene Spektrum [86] gut reproduzieren, wobei die bei MCCASH sehr schwach ausgeprägte Linie bei 3075 cm^{-1} hier wegen des zu ungünstigen Verhältnisses von Signal zu Rauschen nicht identifiziert werden konnte. Die dipolaktive Schwingung der Wasserstoffatome aus der Molekülebene heraus erzeugt eine starke Absorptionslinie bei 917 cm^{-1} , was bestätigt, daß das Molekül mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche adsorbiert. Die geringe Verschiebung der Linie von 920 zu 917 cm^{-1} bei zunehmendem Ethen-Angebot weist auf eine schwache Wechselwirkung zwischen den Molekülen hin (Abbildung 5.14).

Die Schwingungen bei 1283 und 1540 cm^{-1} konnten reproduziert werden. Sie werden der Mode ν_3 , das ist die Scherenschwingung der Wasserstoffatome in der Ebene, und der Mode ν_2 , das ist die C-C-Schwingung in der Ebene, zugeordnet. Diese Moden weisen nicht nur kein dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Ebene auf, sie sind auch beim freien Molekül nicht mit einer Änderung des Dipolmoments verknüpft und deshalb Raman-aktiv (vgl. Tabelle 5.1 und Abbildung 5.1). Es ist unklar, warum sie trotzdem in der IRRAS-Messung nachgewiesen werden können. Mögliche Gründe sind, daß ein Teil der Moleküle nicht parallel zur Oberfläche adsorbiert ist und diese Moden so mit der Oberfläche zusammen doch ein resultierendes dynamisches Dipolmoment haben, oder daß ein anderer Anregungsweg als der der klassischen Infrarot-Adsorbat-Wechselwirkung zum Tragen kommt. Der Versuch, diese Frage zu beantworten, ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

5.3. Ethen auf der rauhen Kupferoberfläche

5.3.1. Literatur

Das Verhalten von Ethen auf rauhen Kupferoberflächen wird schon länger intensiv erforscht; insbesondere die Arbeitsgruppe von A. OTTO (Universität Düsseldorf) hat sich eingehend mit oberflächenverstärkter Raman-Streuung (*Surface Enhanced Raman Scattering, SERS*) an diesem System befaßt [78, 87, 88, 89, 90, und Verweise darin], teilweise in Zusammenarbeit mit der hiesigen Arbeitsgruppe. Hier (am Kirchhoff-Institut in Heidelberg) wurden IRRAS-Messungen von Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche durchgeführt [42] und Infrarotspektroskopie in Transmissionsgeometrie an Ethen auf Kupferfilmen auf transparenten Substraten [89, 91, 42].

SERS tritt nur an rauhen Oberflächen auf. Der Mechanismus der Ober-

5. Ethen auf Kupferoberflächen

flächenverstärkung bei der Raman-Streuung beruht auf zwei Effekten, der sogenannten *klassischen Feldverstärkung* und der sogenannten *chemischen Verstärkung* [92]. Die chemischen Beiträge zeichnen sich dadurch aus, daß sie nur auf die erste Moleküllage eines Adsorbats wirken, während die Feldverstärkungseffekte größere Reichweiten aufweisen können. Man spricht deshalb bei den chemischen Beiträgen auch von einem Effekt der ersten Lage (*first layer effect*) [93]. Als Ursache für diesen chemischen Verstärkungseffekt nennt PERSSON in [92] einen dynamischen Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat; ganz ähnlich dem in Abschnitt 2.2.3 und 4.3.3 diskutierten Effekt der Oberflächenreibung.

Die für SERS verwendeten rauhen Oberflächen zeigen verschiedene Eigenschaften in Abhängigkeit von der verwendeten Ausheiltemperatur. GREWE *et al.* stellen in [88] SERS-Messungen von Ethen auf kalt aufgedampften Kupferfilmen vor. Es zeigt sich, daß einige Schwingungsmoden des Ethen-Moleküls je zwei Linien im SERS-Spektrum erzeugen, eine kaum gegen den Wert der Gasphasenschwingung verschobene und eine zu niedrigeren Energien verschobene. Nach A. OTTO bezeichnet man die unverschobenen Linien als *N-Linien* (normal) und die gegen die Gaswerte verschobenen als *E-Linien* (extra). E-Linien treten nur in der ersten Adsorptionslage auf, sind also mit dem chemischen Verstärkungseffekt verknüpft. Gelegentlich wird auch von *physisorbierten* oder *chemisorbierten* Bändern gesprochen [89].

Abbildung 5.15 (b) zeigt ein SERS-Spektrum von Ethen auf einem bei 40 K aufgedampften und bei 200 K ausgeheilten Kupferfilm. Die Messung wurde bei 90 K und einem Ethen-Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr durchgeführt. Mit »E« bzw. »N« sind die E- und N-Linien bezeichnet. Die Schwingungsbanden sind wie eingetragen den Moden ν_7 oder ν_8 , ν_3 und ν_2 zuzuordnen, vgl. Tabelle 5.1. (Die Bande bei 903 cm^{-1} ist nicht eindeutig zuzuordnen, allerdings ist ν_8 Ramanaktiv, ν_7 nicht.) Gegenübergestellt ist in Abbildung 5.15 (a) das schon in Abbildung 5.6 gezeigte Infrarotspektrum von MCCASH aus [86]. Es fällt auf, daß die beiden Banden bei 1285 und bei 1535 cm^{-1} bei den Energien der E-Linien im Raman-Spektrum liegen. In [88] wird gezeigt, daß diese E-Linien im SERS-Spektrum durch Ausheilen des Kupferfilms bei höheren Temperaturen verschwinden. Es wird daraus geschlossen, daß ihre Entstehung an ausheilbare Plätze (*Annealable sites*) gekoppelt ist. A. OTTO zeigt in [13], daß der *First-Layer-SERS-Effekt* auf glatten Oberflächen nicht auftreten kann.

IRRAS-Untersuchungen an rauhen Kupferfilmen von SINTHER [42] und SIEMES *et al.* [89] haben gezeigt, daß diese Moden auch in IRRAS durch Ausheilen der Oberfläche unterdrückt werden können. Zudem treten sie bei zunehmender Ethendosierung im Spektrum früher auf als die N-Banden, was ebenfalls ein Indiz dafür ist, daß ihre Entstehung an ausheilbare Defektstellen

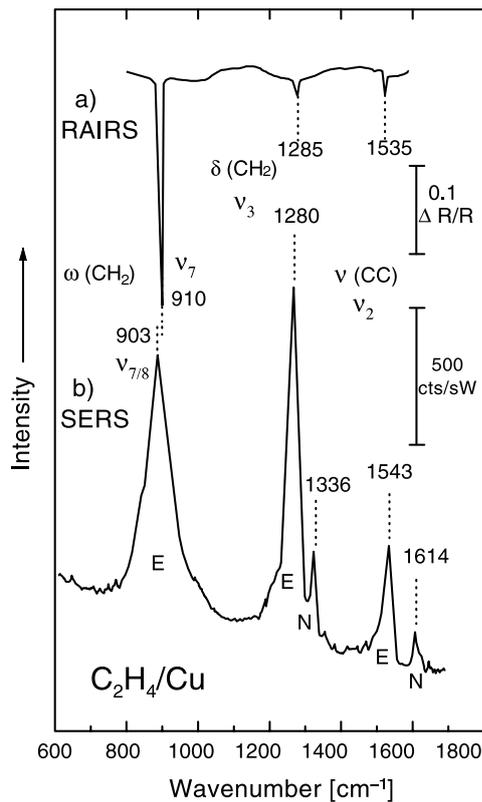


Abbildung 5.15: Gegenüberstellung der IRRAS-Messung von Ethen auf Cu(111) bei 91 K von McCash [86] (a) und einem Raman-Spektrum von Ethen, welches bei 90 K auf einem bei 40 K aufgedampften und bei 200 K ausgeheilten Kupferfilm adsorbiert wurde (b). (Entnommen aus [89].)

gebunden ist. In [14] zeigen PRIEBE *et al.* IRRAS-Messungen von Ethan und Ethen auf rauhen und glatten Kupferfilmen. Dabei konnte festgestellt werden, daß das Ethen auf der rauhen (kalt aufgedampften) Oberfläche E-Linien zeigt, die auf dem bei 300 K ausgeheilten Film nicht mehr nachweisbar sind, daß jedoch Ethan keinen *First-Layer*-Effekt aufweist.

Die Autoren geben folgende Deutung: Es ist bekannt, daß in einem molekularen Komplex, welcher schematisch mit A–B bezeichnet werden soll, durch einen vorübergehenden Elektronenübergang ($\text{A–B} \rightarrow \text{A}^+ \text{–B}^- \rightarrow \text{A–B}$) eine Raman-aktive Schwingung in A oder B angeregt werden kann, wenn der Vektor des elektrischen Feldes parallel zur Achse A–B liegt. Fand die Anregung durch Licht die Energie $h\nu$ statt und ist eine Schwingung mit der Energie $\hbar\omega$ angeregt worden, so kann Licht mit $h\nu - \hbar\omega$ wieder abgestrahlt werden. Die bei SERS-Messungen auftretenden E-Bänder werden nach [94] ganz analog durch das Auftreten von elektronischen Oberflächenresonanzzuständen erklärt, die nur schwach an die Volumenzustände gekoppelt sind, aus denen ein vorübergehender Elektronenübergang in das adsorbierte Ethen-Molekül stattfindet. Das Elektron verweilt einige Femtosekunden im $b_{2g}\text{-}\pi^*$ -Zustand des adsorbierten

5. Ethen auf Kupferoberflächen

Moleküls. Wenn das Elektron dann in das Metall zurück fällt, kann es mit dem zurückgelassenem Loch wieder rekombinieren, jedoch nur, wenn dieses noch am selben Ort ist, d. h. wenn die Lebensdauer des Lochs in der elektronischen Oberflächenresonanz in der Größenordnung der Lebensdauer des anionischen Zustands des Adsorbats liegt. Als Beispiel wird das System CO auf Cu(111) angegeben, wo die Aufenthaltsdauer des Elektrons im π^* -Zustand mit etwa 5 fs angegeben wird. Auf einer glatten Oberfläche ist dann die Vernichtung des Elektron-Loch-Paares nicht möglich, weil das Loch sich mit FERMI-Geschwindigkeit entfernt hat. Regt das Elektron im Molekül eine Schwingung an *und* kann anschließend mit seinem Loch rekombinieren, ist die Energie des Systems um den diskreten Betrag der Schwingungsenergie erhöht worden. Bleibt das angeregte Elektron-Loch-Paar übrig, so kann ein kontinuierlicher Energiebetrag in das System gebracht werden. Der Anregungskanal ist also nur mit einem diskreten Energieübertrag verbunden, wenn das Loch am Ort der Anregung bleibt. Solche Plätze sind SERS-aktiv. Diese Anregung ist nun nicht nur auf die Raman-Streuung beschränkt, sondern kann auch mit Infrarotlicht erfolgen. Für den Fall, daß Elektron und Loch rekombinieren können, gibt es eine diskrete Absorptionslinie, deren Breite mit der Lebensdauer des Zustandes verknüpft ist. Können Elektron und Loch nicht rekombinieren, gibt es einen kontinuierlichen Absorptionbeitrag und keine diskrete Linie ist zu beobachten.

Nun zurück zum Befund, daß Ethen E-Linien zeigt und Ethan nicht [14]. Hierfür wird die Anwesenheit der π^* -Zustands verantwortlich gemacht, den Ethen aufweist, Ethan aber nicht. A. OTTO weist in [94] darauf hin, daß die Lebensdauern einer Anregung in den höherenergetischen σ^* -Zustand unter einer Femtosekunde liegen, und das die Anregung daher erheblich unwahrscheinlicher ist.

Aus dem bisher Gesagten wird deutlich, daß das Auftreten der beiden Raman-aktiven Linien in den IRRAS-Messungen auf der glatten Cu(111)-Oberfläche Fragen aufwirft. Ausheilbare Plätze, die für das Auftreten der Linien auf rauhen Filmen verantwortlich gemacht werden, sollte es auf einer wohlpräparierten Einkristalloberfläche nicht mehr geben. Andererseits sind diese Linien auf gut ausgeheilten Kupferfilmen, die aus (111)-Facetten bestehen, nicht mehr zu finden [95, 14]. In dieser Hinsicht scheinen ausgeheilte Filme eine »bessere« Oberfläche bereitzustellen als der präparierte Einkristall. Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wurden am System Ethen/Cu(111) IRRAS- und HREELS-Messungen bei verschiedenen stark angerauhter Oberfläche durchgeführt. Durch Variation der Anzahl der vorhandenen Fehlstellen sollte aufgeklärt werden, inwieweit die Intensität der E-Linien von der Fehlstellendichte abhängt und ihr Verhalten mit beiden Spektroskopiemethoden

nachvollzogen werden kann.

5.3.2. HREELS an mit Ethen begasten rauhen Oberflächen

Die Präparation der rauhen Oberfläche erfolgte wie schon in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die sorgfältig präparierte Probe wurde mit flüssigem Stickstoff auf 85 K gekühlt und dann mit einer bestimmten Menge Kupfer bedampft. Die bedampfte Probe wurde ohne Unterbrechung der Kühlung in die HREELS-Streukammer gefahren. Dort wurde nach Justierung des Spektrometers das Ethen-Angebot durchgeführt. Für alle Spektren wurde ein Ethen-Überschuß angeboten. Abbildung 5.16 zeigt Spektren nach der Präparation mit verschiedenen Mengen an aufgedampften Kupfer. Es ist zu beachten, daß die Intensität der elastischen Linie mit zunehmender Schichtdicke stark abnimmt, wie schon in Abschnitt 4.3.2 beschrieben (s. Abbildung 4.9). Die hier gezeigten Spektren sind jedoch nicht auf die Intensität der elastischen Linie normiert, sondern es wird die absolute Zählrate verglichen. Das bedeutet, daß sich das Verhältnis von elastisch zu inelastisch gestreuten Elektronen mit zunehmender Schichtdicke stark verkleinert. Eine Folge davon wiederum ist, daß der Stoßstreuungsmechanismus die Spektren dominiert. In Abschnitt 2.1.2 war gezeigt worden, daß die Bahnen von Elektronen, die einen Energieverlust (oder Gewinn) durch Dipolstreuung erfahren haben, kaum von der Richtung der elastisch in Spiegelgeometrie gestreuten Elektronen abweichen. Die Bahnen von durch Stoßstreuung gestreuten Elektronen dagegen sind wegen der kurzen Stoßlänge in größere Raumwinkel verteilt. Werden mehr Elektronen elastisch diffus gestreut, was die Abnahme der elastischen Linie zur Folge hat, so werden auch mehr dipolgestreute Elektronen diffus gestreut; in anderen Worten: Das Verhältnis von elastisch zu dipolgestreuten Elektronen ist für eine feste Verlustlinie in Spiegelgeometrie etwa konstant. Durch das starke Absinken der Zahl der elastisch in Spiegelgeometrie gestreuten Elektronen verlieren die dipolgestreuten (in Spiegelrichtung) ihre Dominanz.

Die unteren zwei Spektren in Abbildung 5.16 zeigen zwei Messungen der glatten mit Ethen bedampften Oberfläche, von denen das obere in Spiegelgeometrie und das untere mit einem um 10° aus der Spiegelrichtung herausgedrehten Analysator aufgenommen wurde. Der Vergleich der beiden Spektren erlaubt zu entscheiden, welche der Linien auf dipolgestreute Elektronen zurückzuführen sind und welche auf Stoßstreuung. Der Vergleich zeigt eine eindeutige Intensitätsänderung nur für die Linie bei 115 meV und die CO-Streckschwingung, d. h. die anderen Linien sind durch Stoßstreuung angeregt. Das nächste

5. Ethen auf Kupferoberflächen

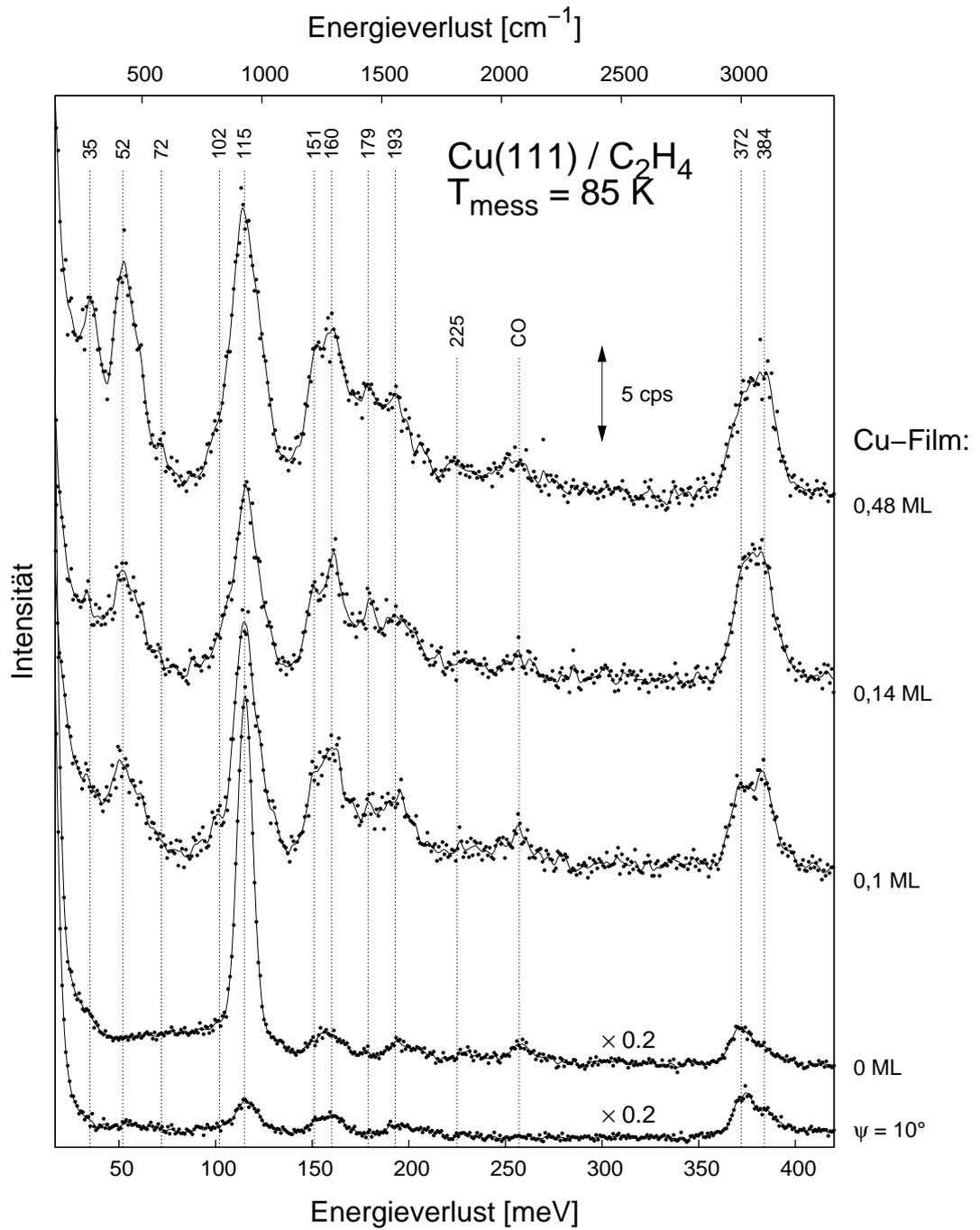


Abbildung 5.16: HREEL-Spektren der mit Ethen begasten Cu(111)-Oberfläche bei verschiedenen Cu-Schichtdicken. Die Spektren sind gegeneinander verschoben.

5.3. Ethen auf der rauhen Kupferoberfläche

Tabelle 5.2: Übersicht über die mit HREELS gemessenen Schwingungsmoden von Ethen auf der glatten und der rauhen Cu(111)-Oberfläche im Vergleich mit den Literaturwerten für die Gasphase. Die Werte für die glatte Oberfläche (OF) sind der in Abbildung 5.8 gezeigten Messung entnommen, die für die rauhe Oberfläche den in Abbildung 5.16 gezeigten.

Mode	Aktivität	Gas [11, 85] [meV]	HREELS		
			Glatte OF [meV]	Rauhe OF [meV]	
A_g	ν_1	R	375,2	(372, s. ν_{11})	(372, s. ν_{11})
	ν_2	R	201,2	193	193
	ν_3	R	166,4	(155, s. ν_6)	160
A_u	ν_4	s	126,8	-	-
B_{1g}	ν_5	R	385,4	(385, s. ν_9)	(384, s. ν_9)
	ν_6	R	153,3	155 (s. ν_3)	151
B_{1u}	ν_7	IR	117,7	115	115
B_{2g}	ν_8	R	116,9	-	(115, s. ν_7)
B_{1u}	ν_9	IR	385,1	385 (s. ν_5)	384 (s. ν_5)
	ν_{10}	IR	102,4	-	102
B_{2u}	ν_{11}	IR	370,6	372 (s. ν_1)	372 (s. ν_1)
B_{3u}	ν_{12}	IR	178,0	-	179
	$2 \cdot \nu_7$ (?)	-	-	230	225
a		-	-	32	35
b		-	-	-	52
c		-	-	-	72

Spektrum wurde nach einer Bedampfung der Oberfläche mit 0,1 ML Kupfer und nach Sättigungsangebot Ethen aufgenommen. Beachtet man das Vergrößerungsverhältnis zwischen diesem und den darunterliegenden Spektren, so kann man erkennen, daß die durch Stoßstreuung entstandenen Linien aus dem darunterliegenden Spektrum der glatten Oberfläche mit nicht wesentlich veränderter Intensität weiterhin auftreten. Deutlich abgenommen hat dagegen die Linie bei 115 meV, was zu erwarten war, da ihr Dipolstreuungsanteil stark verringert ist. Die Linie der CO-Streckschwingung kann für die Vergleiche nicht herangezogen werden, weil das CO aus dem Restgas mit unklarer Dosierung stammt. Die Intensitätsvergleiche von Spektrum zu Spektrum sind aber mit einer recht großen Unsicherheit behaftet, da die Justierung des Spektrometers hier eine große Rolle spielt. Die Stärke der elastischen Linie kann auf

5. Ethen auf Kupferoberflächen

der rauhen Oberfläche nicht mehr als Bezugsgröße dienen. Weiter sind auf der rauhen Oberfläche zusätzliche Linien zu erkennen, die auf der glatten Oberfläche nicht zu sehen waren. Mit zunehmender Schichtdicke sind mehrere Änderungen im Spektrum festzuhalten: Es können im Energiebereich zwischen 100 und 400 meV einige zusätzliche Linien ausgemacht werden, die Schwingungsmoden des Ethenmoleküls zugeordnet werden können. Im Bereich unter 100 meV kommen zwei neue Banden bei 52 und 72 meV (sehr schwach) mit zunehmender Rauigkeit dazu. Diese und die schon auf der glatten Oberfläche sichtbare Linie bei 35 meV (deutlicher in Abbildung 5.8 zu erkennen) können keiner Schwingung des freien Moleküls zugeordnet werden. Die gefundenen Schwingungsenergien sind mit den Gasphasenwerten in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die Zuordnung der Energien zu den Moden folgt dabei einfach der kleinsten Energiedifferenz. In Fällen, in denen keine eindeutige Zuordnung möglich war, sind Einträge bei beiden infrage kommenden Moden gemacht worden.

Diskussion

Die HREEL-Spektren von Ethen auf der rauhen Oberfläche erlauben interessante Einsichten. Mehrere Schwingungsmoden des Ethen-Moleküls, die auf der glatten Oberfläche nicht nachzuweisen waren, sind durch die zusätzliche Anrauhung der Oberfläche im Spektrum nachweisbar. Die geringe Auflösung verhindert allerdings die eindeutige Zuordnung. Es kann aber keine Mode prinzipiell aus den Spektren ausgeschlossen werden, wie die Zuordnung in Tabelle 5.2 zeigt. Auch die in der Tabelle nicht zugeordnete Mode ν_4 kann möglicherweise als Schulter in den Spektren nach 0,1 und 0,14 ML erkannt werden; jedoch wäre hier eine höher auflösende Messung nötig.

Für die zusätzlichen Linien unterhalb der Schwingungsenergien des freien Ethen-Moleküls gibt es mehrere mögliche Ursachen. OTTO *et al.* in [78, 88] finden mit SERS abhängig von der Präparation des Films Linien bei 36 und 53 meV. Die Linie bei 35 meV wird von den Autoren der Schwingung des Ethen-Moleküls gegen das Substrat zugeordnet, während die bei 53 meV einer der frustrierten Schwingungen des Ethens zugeordnet wird. Dies steht im Widerspruch zu den Messungen von FUHRMANN *et al.* [81], die mit Heliumstreuung die Energie der Schwingung des Ethen-Moleküls gegen das Substrat zu 6,7 meV bestimmt haben. Zu der schwachen Linie bei 72 meV sind mir keine Literaturdaten bekannt. Bei HREELS-Messungen ist es aber prinzipiell auch möglich, durch Mehrfachanregungen Summen oder Vielfache von Schwingungsenergien zu messen. Dies ist wahrscheinlich die Ursache der schwachen Linie bei 225 bzw. 230 meV, deren Energie etwa der zweifachen der Mode ν_7 bei 115 meV entspricht, und dies könnte auch die Ursache für die schwach an-

5.3. Ethen auf der rauhen Kupferoberfläche

gedeutete Linie bei 72 meV sein ($2 \cdot 35$ meV). Um hier eindeutige Zuordnungen zu ermöglichen, sind weitere Messungen nötig.

Durch die Anrauhung geht die Translationssymmetrie an der Oberfläche mehr oder weniger stark verloren. Dadurch gilt auch die Impulserhaltung parallel zur Oberfläche nicht mehr und infolge dessen auch nicht der Zusammenhang zwischen Ablenkungswinkel ψ und Impulsübertrag, wie er in Abschnitt 2.1.1 in Gleichung (2.14) erklärt worden war. Dieser Effekt war schwach schon durch die Ethenbegasung der sauberen Oberfläche eingetreten, wie die Verringerung der Zählrate in der elastischen Linie und das Auftreten durch Stoßstreuung induzierter Linien im Spektrum der glatten Oberfläche in Spiegelgeometrie in Abbildung 5.16 zeigen. Durch den teilweisen oder vollständigen Verlust der Translationssymmetrie sollten die auf der rauhen Oberfläche beobachteten Linien keine oder nur eine schwache Winkelabhängigkeit zeigen. Messungen dazu stehen aber noch aus. Ebenfalls fehlt der genauere Vergleich zwischen Messungen an der glatten Oberfläche bei verschiedenen Winkeln außerhalb der Spiegelgeometrie und denen an der angerauhten Oberfläche.

Es bleibt festzuhalten, daß HREELS auf rauhen Oberflächen durch die Dominanz des Stoßstreuprozesses die Möglichkeit bietet, prinzipiell alle Schwingungsmoden des adsorbierten Moleküls anzuregen. Diese Möglichkeit scheint in der Vergangenheit wenig genutzt worden zu sein, und weitere Untersuchungen könnten lohnend sein. Die in Abbildung 5.16 gezeigten Spektren zeigen keine auflösbaren Verschiebungen der Ethen-Schwingungsenergien mit zunehmender Rauigkeit der Oberfläche.

5.3.3. IRRAS an der rauhen mit Ethen begasten Oberfläche

Die Präparation für die IRRAS-Messungen gleicht der für die HREELS-Messungen, allerdings wurde mit 90 K eine etwa 5 K höhere Temperatur erreicht. Durch das Verfolgen der Spektren während des Ethen-Angebots konnte sichergestellt werden, daß jeweils eine Sättigungsdosis angeboten wurde. Nach Schließen des Feindosierventils wurde mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und 1000 Scans das jeweilige Spektrum aufgenommen. Eine höhere Anzahl von Scans wäre wünschenswert gewesen, war jedoch wegen der zeitlich begrenzten Stabilität des Aufbaus nicht zu verwirklichen. Abbildung 5.17 zeigt die so gewonnenen IRRAS-Messungen von Ethen auf der Cu(111)-Oberfläche nach verschieden starker Vorbedampfung mit Kupfer. Die aufgedampfte Kupfermenge ist in Monolagen angegeben. Es ist in den beiden Teilbildern jeweils der Ausschnitt aus den Spektren gezeigt, der die interessierenden Linien enthält.

5. Ethen auf Kupferoberflächen

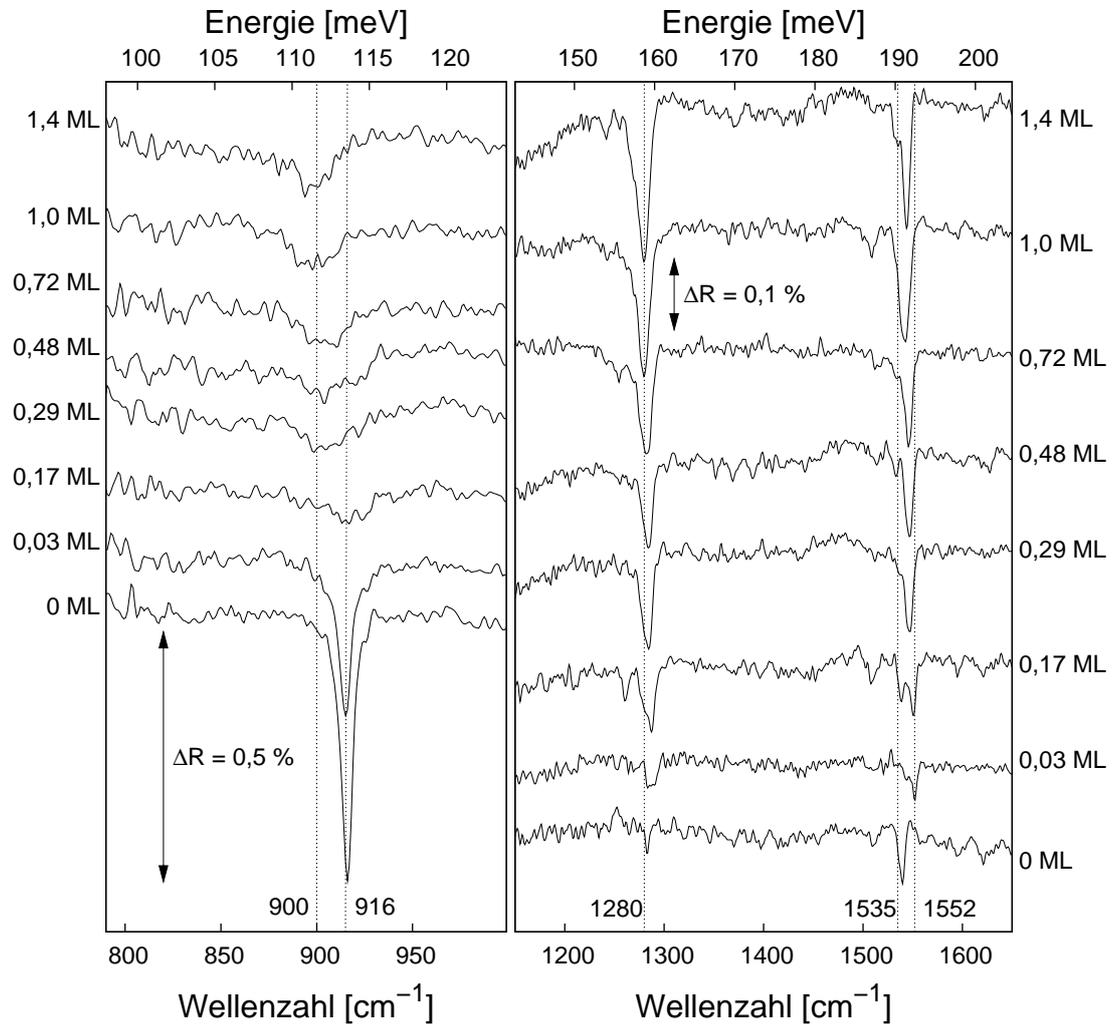


Abbildung 5.17: IRRAS an der rauhen, mit Ethen begasten Cu(111)-Oberfläche bei verschieden starker Anrauhung. Auf die Oberfläche wurde bei 90 K die in Monolagen angegebene Menge Kupfer aufgedampft und anschließend bis zur Sättigung Ethen angeboten. Zur Referenzmessung diente jeweils die raue Probe vor der Ethen-Begasung. Die Spektren sind nach dem Ethen-Angebot aufgenommen worden. In beiden Spektralbereichen sind Ausschnitte aus denselben Spektren zu sehen. Die Spektren sind in Ordinatenrichtung gegeneinander verschoben.

5.3. Ethen auf der rauhen Kupferoberfläche

Zunächst zu den Schwingungsmoden bei 1280 und 1540 cm^{-1} (rechts). Deutlich ist zu erkennen, daß ihre Intensität mit zunehmender Schichtdicke des aufgedampften Films zunimmt. Zur besseren Orientierung sind bei 1280, 1535 und 1552 cm^{-1} vertikal gestrichelte Linien eingetragen. Beide Linien zeigen ansteigende Intensität mit zunehmender Oberflächenrauigkeit, eine Sättigung konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Die Linie um 1540 cm^{-1} zeigt starke Veränderungen ihrer Form; in den Spektren nach 0,03 und 0,48 ML sind zwei Linien dicht nebeneinander zu sehen. Das ungünstige Verhältnis von Signal zu Rauschen erlaubt hier jedoch keine eindeutige Entscheidung darüber, ob es sich hier um einen wirklichen Effekt handelt. Auch bei 1500 cm^{-1} ist bei einigen Spektren eine Struktur zu sehen, doch auch für diese gilt das oben gesagte. Die Linie bei 1280 cm^{-1} zeigt keine signifikante Verschiebung.

Auf der linken Seite von Abbildung 5.17 ist der Verlauf der Linie bei 916 cm^{-1} zu sehen. Diese zeigt schon bei einer Schichtdicke von 0,03 ML eine deutliche Minderung der Intensität, die nach 0,17 ML bereits auf einige Prozent des Wertes der glatten Oberfläche abgesunken ist. Die Linie hat sich gleichzeitig stark verbreitert. Bei weiter zunehmender Schichtdicke verändert sich die Intensität dieser Linie nicht mehr signifikant, jedoch verschiebt sich ihr Absorptionsmaximum zu niedrigeren Wellenzahlen. Nach einer Vorbedampfung von 1,4 ML Kupfer liegt es bei etwa 900 cm^{-1} .

Diskussion

Die Zunahme der Intensität der dipolverbotenen Linien bei 1283 und 1540 cm^{-1} bestätigt zunächst die Vermutung, daß ihre Herkunft an Defekte auf der Oberfläche gekoppelt ist. Das bedeutet für die glatt präparierte Oberfläche, daß sie nicht frei von Fehlstellen ist, bzw. daß die verbliebenen Fehlstellen ausreichen, um ein deutliches Signal in den IRRAS-Messungen zu erzeugen. Für den Anregungsweg kommt der oben erwähnte Mechanismus infrage, der für rauhe Kupferfilme schon bekannt ist. Die beobachteten Raman-aktiven Schwingungen des Ethens stellen eine sehr empfindliche Sonde zur Überprüfung der Fehlstellendichte der Cu(111)-Oberfläche dar.

Überraschend ist das starke Abnehmen der Intensität der dipolerlaubten Linie bei 915 cm^{-1} schon bei geringer Anrauhung der Oberfläche. Unterstellt man eine Bedeckung der Oberfläche mit einem Ethen-Molekül pro Oberflächenatom (nach Sättigungsdosis), so ist bei einer Schichtdicke von 0,17 ML weniger als ein Fünftel der Ethen-Moleküle von den Kupfer-Adatomen »betroffen«. Unterstellt man jedoch gleichzeitig eine homogene Verteilung der einzelnen Kupferatome, so hätte bei dieser Bedeckung schon fast jedes Ethen-Molekül ein Adatom als direkten Nachbarn. Nun sind wahrscheinlich beide Annahmen nicht zutreffend. Die eingangs vorgestellten TDS-Messungen lassen vermuten,

5. Ethen auf Kupferoberflächen

daß erst bei niedrigeren Temperaturen die Ethenbedeckung der Oberfläche sättigt. Auch wurde in Abschnitt 4.3 erläutert, daß sich bei den benutzten Temperaturen wahrscheinlich keine isolierten Adatome auf der Oberfläche befinden. Solche Überlegungen zeigen den Bedarf an weiteren Untersuchungen.

Das Verschwinden der dipolaktiven Schwingung im Infrarotspektrum kann zur Ursache haben, daß das Molekül nicht mehr mit dieser Energie schwingt, oder daß die Schwingung nicht mehr von der Meßmethode detektiert werden kann. Die oben vorgestellten HREELS-Messungen erlauben nun, die erste Möglichkeit klar auszuschließen. Auf dem nahezu identisch präparierten System konnte hier die Schwingung gemessen werden. Allerdings erlaubt eine HREELS-Messung auf der rauhen Oberfläche nicht zu beurteilen, ob die Schwingung mit einer Änderung des Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche verbunden ist. Man muß also annehmen, daß die noch vorhandene Schwingungsmode mit IRRAS, d. h. mit Dipolstreuung, auf der mit wenig Kupfer bedampften Oberfläche nicht mehr detektiert werden kann. Ein mögliches Szenario zur Erklärung wäre, daß die Ethen-Moleküle sich so an die entstandenen Fehlstellen anlagern, daß das mit der Schwingung verbundene Dipolmoment nicht mehr senkrecht zur Oberfläche steht. Dann könnte jedoch die Molekülebene nicht mehr parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein und andere infrarotaktive Moden hätten nun ein dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche. Solche Moden konnten aber in den IRRAS-Messungen nicht nachgewiesen werden. Eine einfache geometrische Umorientierung der Moleküle an den Adatomen scheidet also als Grund aus.

Es bleibt festzuhalten, daß der Grund für die starke Unterdrückung der infrarotaktiven Schwingung in der IRRAS-Messung unklar ist. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Nach erfolgreichen Testmessungen am System CO auf Cu(111) wurden Messungen mit HREELS an der sauberen Cu(111)-Oberfläche durchgeführt, wobei eine Oberflächenresonanz mit einer Energie um 20 meV in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes der Oberflächen-Brillouinzone gefunden werden konnte. Diese liegt bei signifikant niedrigerer Energie als eine früher beobachtete bei 26 meV. Eine andere Oberflächenmode, die aus Messungen mit Heliumatomstreuung bekannt ist, konnte reproduziert werden. Es wurde in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung gemessen (Abweichung $\leq 5^\circ$), wobei q_{\parallel} zwischen 0 und $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ lag. Experimente mit anderen Elektronenenergien und Einfallswinkeln stehen noch aus.

Während der Anrauhung der Cu(111)-Oberfläche konnte mit IRRAS eine breitbandige Abnahme der Reflektivität gemessen werden, die mit der Theorie von B. N, J. PERSSON aus [15] qualitativ zu erklären ist. Es bleiben Fragen offen über die genaue Beschaffenheit der rauhen Oberfläche. Mit HREELS konnte eine starke Abnahme der Zahl der in Spiegelrichtung elastisch gestreuten Elektronen beobachtet werden, die auf die Rauigkeit der Oberfläche in der Größenordnung der Wellenlänge der Elektronen zurückzuführen ist.

Das Hauptthema dieser Arbeit ist das Verhalten von Ethen auf der glatten und der angerauhten Cu(111)-Oberfläche. Aus der Literatur ist bekannt, daß Ethen auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche in IRRAS-Messungen Absorptionsbanden von Raman-aktiven Schwingungen zeigt. Von Messungen an rauhen Kupferfilmen mit IRRAS und Raman-Spektroskopie weiß man, daß an ausheilbaren Defektplätzen ein starker Oberflächenverstärkungseffekt auftreten kann, der zu sogenannten E-Linien im Spektrum führt. Die Verschiebung dieser Linien gegenüber der Energie der Schwingungen des freien Moleküls weist auf eine stärkere chemische Bindung hin. Mit IRRAS und HREELS wurden Spektren des Ethens auf der glatten und der unterschiedlich stark angerauhten Cu(111)-Oberfläche durchgeführt. Die Anrauhung wurde dabei durch das Aufdampfen von Kupfer im Bereich von unter einer Monolage verwirklicht. Dabei gab es folgende Hauptergebnisse:

- Die Intensität der Raman-aktiven Linien bei 1283 und 1540 cm^{-1} in den IRRAS-Messungen steigt mit zunehmender Rauigkeit der Oberfläche deutlich an. Diese Linien werden daher Defektplätzen auf der Oberfläche zugeordnet.

6. Zusammenfassung und Ausblick

- Die infrarotaktive Schwingungsmode der Wasserstoffatome aus der Molekülebene heraus bei 916 cm^{-1} schwächt sich bis zu einer Bedeckung von etwa 0,2 ML sehr schnell stark ab. Es konnten keine anderen Moden des Ethens in den Infrarotmessungen gefunden werden.
- HREELS verliert durch die Anrauhung der Oberfläche die Empfindlichkeit für die Dipolstreuung. Mit der dann dominierenden Stoßstreuung bei gleichzeitigem Verlust der Translationssymmetrie der Oberfläche können prinzipiell alle Molekülschwingungen angeregt werden. Die in den Infrarotspektren an der rauhen Oberfläche stark gedämpfte infrarotaktive Mode bei 916 cm^{-1} zeigt im HREEL-Spektrum eine deutlich ausgeprägte Schwingungsbande. Die Mode ist also auch auf der rauhen Oberfläche noch vorhanden, jedoch nicht mehr infrarotaktiv. Eine räumliche Umorientierung des Moleküls ist unwahrscheinlich.

Vor allem der letztgenannte Befund muß als überraschend gelten und stellt neue interessante Fragen bereit.

Die HREEL-Spektroskopie an Adsorbaten auf rauhen Metalloberflächen bietet interessante Möglichkeiten bei der Untersuchung solcher Systeme, besonders im Zusammenspiel mit IRRAS-Messungen. Die Möglichkeiten dieser Methode sollen künftig weiter ausgelotet werden.

Ein weiteres vielversprechendes Vorhaben ist die Untersuchung der mit Ethen bedeckten Cu(110)-Oberfläche. Über dieses System sind sehr widersprüchliche Befunde bekannt: Während einerseits mit Rastertunnelmikroskopie gezeigt wurde, daß die Ethenmoleküle mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche adsorbieren [84], konnte andererseits mit IRRAS fast kein Signal von der infrarotaktiven Schwingungsmode ν_7 bei 915 cm^{-1} gefunden werden [96], die bei ähnlicher Konfiguration auf der (111)-Oberfläche eine sehr deutliche Absorptionslinie aufweist.

Literaturverzeichnis

- [1] HERSCHEL, W.: *Investigation on the Powers of the Prismatic Colours to Heat and Illuminate Objects*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 90:255–283, 1800.
- [2] WOLLASTON, W. H.: *A Method of Examining Reafractive and Dispersive Powers, by Prismatic Reflection*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 92:365–380, 1802.
- [3] HERSCHEL, W.: *Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 90:284–292, 1800.
- [4] HERSCHEL, W.: *Experiments on the Solar, and on the Terrestrial Rays that Occasion Heat*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 90:293–326, 1800.
- [5] NICHOLS, E. F.: *A study of the transmission spectra of certain substances in the infra-red*. Phys. Rev., 1(1):1–18, 1893.
- [6] COBLENTZ, W. W.: *Some optical properties of iodine*. Phys. Rev., 16(1):35–70, 1903.
- [7] SCHEIB, W. und P. LUEG: *Das Rotationsschwingungsspektrum des Äthylens im nahen Ultrarot*. Zeitschrift für Physik A, 81:764–770, 1933.
- [8] GREENLER, R. G.: *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. J. Chem. Phys., 44(1):310–315, 1966.
- [9] BOERSCH, H., J. GEIGER und W. STICKEL: *Das Auflösungsvermögen des elektrostatisch-magnetischen Energieanalysators für schnelle Elektronen*. Zeitschrift für Physik A, 180:415–424, 1964.
- [10] BOERSCH, H., J. GEIGER und W. STICKEL: *Interaction of 25-keV Electrons with Lattice Vibrations in LiF. Experimental Evidence for Surface Modes of Lattice Vibration*. Phys. Rev. Lett., 17(7):379–381, 1966.
- [11] IBACH, H. und D. L. MILLS: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, New York, 1982.

Literaturverzeichnis

- [12] FLEISCHMANN, M., P. J. HENDRA und A. J. MCQUILLAN: *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chem. Phys. Lett., 26(2):163–166, 1974.
- [13] OTTO, A.: *Theorie of First Layer and Single Molecule Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Phys. Stat. Sol., 188(4):1455–1470, 2001.
- [14] PRIEBE, A., A. PUCCI und A. OTTO: *Infrared Reflection-Absorption Spectra of C₂H₄ and C₂H₆ on Cu: Effect of Surface Roughness*. J. Phys. Chem. B, 110:673–1679, 2006.
- [15] PERSSON, B. N. J.: *Surface resistivity: theory and applications*. Surf. Sci., 269/270:103–112, 1992.
- [16] IBACH, H.: *Surface vibrational studies with electron energy-loss spectroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 5(4):419–423, 1987.
- [17] IBACH, H.: *Electron energy loss spectroscopy: the vibration spectroscopy of surfaces*. Surf. Sci., 299/300:116–128, 1994.
- [18] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, 4. Auflage, 2001.
- [19] GREENLER, R. G.: *Design of a reflection-absorption experiment for studying the ir spectrum of molecules adsorbed on a metal surface*. J. Vac. Sci. Technol., 12(6):1410–1417, 1975.
- [20] DUMAS, P., M. K. WELDON, Y. J. CHABAL und G. P. WILLIAMS: *Molecules at surfaces and interfaces studied using vibrational spectroscopies and related techniques*. Surf. Rev. Lett., 6(2):225–255, 1999.
- [21] CHABAL, Y. J.: *Electronic Damping of Hydrogen Vibration on the W(100) Surface*. Phys. Rev. Lett., 55(8):845–848, 1985.
- [22] HIRSCHMUGL, C. J., G. P. WILLIAMS, F. M. HOFFMANN und Y. J. CHABAL: *Adsorbate-Substrate Resonant Interactions Observed for CO on Cu(100) in the Far Infrared*. Phys. Rev. Lett., 65(4):480–483, 1990.
- [23] SCHUMACHER, D. und D. STARK: *Electrical conduction in superimposed metal films*. Surf. Sci., 123:384–396, 1984.
- [24] SCHMIEDL, E., M. WATANABE, P. WISSMANN und E. WITTMANN: *The Effect of Gas Adsorption on the Electrical Resistivity of Thin Silver Films*. Appl. Phys. A, 35:13–17, 1984.
- [25] PERSSON, B. N. J.: *Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers*. Phys. Rev. B, 44(7):3277–3296, 1991.

- [26] PERSSON, B. N. J.: *Adsorbate-induced surface resistivity and nonlocal optics*. Chem. Phys. Lett., 197(1,2):7–11, 1992.
- [27] PERSSON, B. N. J. und A. I. VOLOKITIN: *Infrared reflection-absorption spectroscopy of dipole forbidden adsorbate vibrations*. Surf. Sci., 310:314–336, 1994.
- [28] LANGRETH, D. C.: *Energy Transfer at surfaces: Asymmetric Line Shapes and the Electron-Hole-Pair Mechanism*. Phys. Rev. Lett., 54(2):126–129, 1985.
- [29] HIRSCHMUGL, C. J., P. DUMAS, Y. J. CHABAL, F. M. HOFFMANN, M. SUHREN und G. P. WILLIAMS: *Dipole Forbidden Vibrational Modes for NO and CO on Cu Observed in the Far IR*. J. Electron Spectrosc., 64/65:67–73, 1993.
- [30] PERSSON, B. N. J. und A. I. VOLOKITIN: *Infrared reflection-absorption spectroscopy of dipole forbidden adsorbate vibrations*. J. Electron Spectrosc., 64/65:23–38, 1993.
- [31] HEIN, M., P. DUMAS, A. OTTO und G. P. WILLIAMS: *Friction of conducting electrons with adsorbates / Simultaneous changes of DC resistance and broadband IR reflectance of thin Cu(111) films exposed to CO*. Surf. Sci., 419:308–320, 1999.
- [32] HEIN, M., P. DUMAS, A. OTTO und G. P. WILLIAMS: *CO interaction with co-adsorbed C₂H₄ on Cu(111) as revealed by friction with the conduction electrons*. Surf. Sci., 465:249–258, 2000.
- [33] BINDER, MARTIN: *Untersuchung von Ethen auf der glatten und aufgerauten Cu(111)-Oberfläche mit IRRAS und HREELS*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [34] IBACH, H.: *Electron Energy Loss Spectrometers, The Technology of High Performance*, Band 63 der Reihe *Springer Series in Optical Science*. Springer Verlag, Berlin, 1991.
- [35] ROY, D. und J.-D. CARETTE: *Optimum deflection angle for cylindrical and spherical electrostatic spectrometer*. Appl. Phys. Lett., 16(11):413–416, 1970.
- [36] HUGHES, A. LL. und V. ROJANSKY: *On the analysis of electronic velocities by electrostatic means*. Phys. Rev., 34:284–290, 1929.
- [37] SMOLUCHOWSKI, R.: *Anisotropy of the Electronic Work Funktion of Metals*. Phys. Rev., 60:661–674, 1941.
- [38] BESOCKE, K., B. KRAHL-URBAN und H. WAGNER: *Dipole moments associated with edge atoms: a comparative study on stepped Pt, Au and W surfaces*. Surf. Sci., 68:39–46, 1977.

Literaturverzeichnis

- [39] TAKEUCHI, K., A. SUDA und S. USHIODA: *Local variation of the work function of [Cu(111) surface deduced from the low energy photoemission spectra*. Surf. Sci., 489:100–106, 2001.
- [40] KRAUTH, O.: *Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotadsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen*. Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [41] PRIEBE, A.: *Oberflächenverstärkte Infrarotadsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2002.
- [42] SINTHER, MATHIAS: *UHV-Studien zur oberflächenverstärkten Infrarotabsorption auf rauhen Kupferfilmen*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2002.
- [43] LUST, M.: *Infrarot und SERS-Spektroskopie zur Untersuchung katalytischer Reaktionen auf rauhen Kupferoberflächen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2004.
- [44] HOLLINS, P. und J. PRITCHARD: *Interactions of CO molecules adsorbed on Cu(111)*. Surf. Sci., 89:486–495, 1979.
- [45] BERGE, K.: *Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zum Einfluß der Dimensionalität nanostrukturierter Oberflächen auf ihre elektronischen Eigenschaften*. Dissertation, Universität Kassel, 2002.
- [46] NAKAO, F.: *Determination of the ionization gauge sensitivity using the relative ionization cross-section*. Vacuum, 25(9):431–435, 1975.
- [47] SHIGEISHI, R. A. und D. A. KING: *Chemisorption of carbon monoxide on platinum {111}: reflection-adsorption infrared spectroscopy*. Surf. Sci., 58:379–396, 1976.
- [48] CROSSLEY, A. und D. A. KING: *Infrared spectra for CO isotopes chemisorbed on Pt{111}: Evidence for strong adsorbate coupling interactions*. Surf. Sci., 68:528–538, 1977.
- [49] PRITCHARD, J.: *On the structure of CO adlayers on Cu(100) and Cu(111)*. Surf. Sci., 79:231–244, 1979.
- [50] RAVAL, R., S. F. PARKER, M. E. PEMBLE, P. HOLLINS, J. PRITCHARD und M. A. CHESTERS: *FT-RAIRS, EELS and LEED studies of the adsorption of carbon monoxide on Cu(111)*. Surf. Sci., 203:353–377, 1988.
- [51] HIRSCHMUGL, C. J. und G. P. WILLIAMS: *Chemical shifts and coupling interactions for the bonding vibrational modes for CO/Cu(111) and (100) surfaces*. Phys. Rev. B, 52(19):14177–14184, 1995.

- [52] HIRSCHMUGL, C. J.: *Low Frequency Adsorbate-Substrate Dynamics for CO/Cu Studied with Infrared Synchrotron Radiation*. Doktorarbeit, Yale University, 1994.
- [53] TZENG, Y.-R., H. WU, K.-D. SHIANG und T. T. TSONG: *Behavior of Ni atoms on the Cu(111) surface: A study by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy*. Phys. Rev. B, 48(8):5549–5554, 1993.
- [54] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 12 Auflage, 1999.
- [55] OKAZAWA, T., F. TAKEUCHI und Y. KIDO: *Enhanced and correlated thermal vibrations of Cu(111) and Ni(111) surfaces*. Phys. Rev. B, 72:75408, 2005.
- [56] CRLJEN, Ž., D. LASIĆ, D. ŠOKČEVIĆ und R. BRAKO: *Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of Au, Pt, and Cu*. Phys. Rev. B, 68:195411, 2003.
- [57] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [58] MOHAMED, M. H., L. L. KESMODEL, B. M. HALL und D. L. MILLS: *Surface phonon dispersion on Cu(111)*. Phys. Rev. B, 37(5):2763–2765, 1988.
- [59] CHEN, L., L. L. KESMODEL und J.-S. KIM: *EELS studies of surface phonons of Ag(111)*. Surf. Sci., 350:215–220, 1996.
- [60] PONJÉE, M. W. G., C. F. J. FLIPSE, A. W. DENIER VAN DER GON und H. H. BRONGERSMA: *Experimental observation of vibrational modes on Ag(111) along $\bar{\Gamma}\bar{M}$ and $\bar{\Gamma}\bar{K}$* . Phys. Rev. B, 67:174301, 2003.
- [61] MENEZES, W., P. KNIPP, G. TISDALE und S. J. SIBENER: *Surface phonon spectroscopy of Ni(111) studied by inelastic electron scattering*. Phys. Rev. B, 41(9):5648–5651, 1990.
- [62] KADEN, C., P. RUGGERONE, J. P. TOENNIES und G. BENEDEK: *surface Lattice Dynamics and Inelastic He Scattering in Cu(111)*. Nuovo Cimento D, 14(6):627–641, 1992.
- [63] CHAN, Y. L., P. CHUANG und T. J. CHUANG: *Vibrational study of CH₂ and CH₃ radicals on the Cu(111) surface by high resolution electron energy loss spectroscopy*. J. Vac. Technol. A, 16(3):1023–1030, 1998.
- [64] NELSON, J. S., M. S. DAW und E. C. SOWA: *Cu(111) and Ag(111) surface-phonon spectrum: The importance of avoided crossings*. Phys. Rev. B, 40(3):1465–1480, 1989.

Literaturverzeichnis

- [65] KADEN, C., P. RUGGERONE, J. P. TOENNIES, G. ZHANG und G. BENEDEK: *Electronic pseudocharge model for the Cu(111) longitudinal-surface-phonon anomaly observed by helium-atom scattering*. Phys. Rev. B, 46(20):13509–13525, 1992.
- [66] ARMAND, G.: *Phonon dispersion relations and mean correlated displacement for the (111) face of f.c.c. crystal*. Solid State Commun., 48(3):261–264, 1983.
- [67] IBACH, H. und D. BRUCHMANN: *Observation of Surface Phonons on Ni(111) by Electron Energy-Loss Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., 44(1):36–39, 1980.
- [68] MARINICA, M.-C., C. BARRETEAU, M.-C. DESJONQUÈRES und D. SPANJAARD: *Influence of short-range adatom interactions on the surface diffusion of Cu on Cu(111)*. Phys. Rev. B, 70:075415, 2004.
- [69] MARINICA, M.-C., C. BARRETEAU, D. SPANJAARD und M.-C. DESJONQUÈRES: *Diffusion rates of Cu adatoms on Cu(111) in the presence of an adisland nucleated at fcc or hcp sites*. Phys. Rev. B, 72:115402, 2005.
- [70] KÜRPICK, U.: *Self-diffusion on (100), (110) and (111) surfaces of Ni and Cu: A detailed study of prefactors and activation energies*. Phys. Rev. B, 94:75418, 2001.
- [71] KÜRPICK, U.: *Effect of adsorbate interactions on adatom self-diffusion on Cu(111) and Ni(111)*. Phys. Rev. B, 66:165431, 2002.
- [72] FERRÓN, J., L. GÓMEZ, J. J. DE MIGUEL und R. MIRANDA: *Nonstochastic Behavior of Atomic Surface Diffusion on Cu(111) down to Low Temperatures*. Phys. Rev. Lett., 93(16):166107, 2004.
- [73] REPP, J., F. MORESCO, G. MEYER, K.-H. RIEDER, P. HYLDGAARD und M. PERSSON: *Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu/Cu(111)*. Phys. Rev. Lett., 85(14):2981–2984, 2000.
- [74] WULFHEKEL, W., N. N. LIPKIN, J. KLIEWER, G. ROSENFELD, L. C. JORRITSMA, B. POELSEMA und G. COMSA: *Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111)*. Surf. Sci., 348:227–242, 1996.
- [75] STOLTZE, P. und NØRSKOV: *Accommodation and diffusion of Cu deposited on flat and stepped Cu(111) surfaces*. Phys. Rev. B, 48(8):5607–5611, 1993.
- [76] HERZBERG, G.: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Band II der Reihe *Molecular Spectra and Molecular Structure*. D. van Nostrand Company, Princeton, 1 Auflage, 1945. Reprint 1964.

- [77] ERTÜRK, Ü.: *Einfluß atomarer Rauigkeiten auf Bindung und Ramanstreuung von Adsorbaten am Beispiel des C_2H_4* . Dissertation, Universität Düsseldorf, 1987.
- [78] ERTÜRK, Ü. und A. OTTO: *Bonding of C_2H_4 to Cu-, Ag- and Au- "SERS-active" films*. Surf. Sci., 179:163–175, 1987.
- [79] LINKE, R., C. BECKER, TH. PELSTER, M. TANEMURA und K. WANDEL: *Adsorption of Ethene on Cu(111)*. Surf. Sci., 377-379:655–658, 1997.
- [80] TURTON, S. und R. G. JONES: *Ethene stabilised by halogens on Cu(111)*. Surf. Sci., 377-379:719–723, 1997.
- [81] FUHRMANN, D., D. WACKER, K. WEISS, K. HERMANN, M. WITKO und CH. WÖLL: *The adsorption of small hydrocarbons on Cu(111): A combined He-atom scattering and x-ray absorption study for ethane, ethylene and acetylene*. J. of Chem. Phys., 6(108):2651–2658, 1998.
- [82] WITKO, M. und K. HERMANN: *Different adsorbate binding mechanisms of hydrocarbons: Theoretical studies for Cu(111)- C_2H_2 and Cu(111)- C_2H_4* . Appl. Cat. A-Gen., 172:85–95, 1998.
- [83] WATSON, G. W., R. P. K. WELLS, D. J. WILLOCK und G. J. HUTCHINGS: *π adsorption of ethene on the {111} surface of copper – A periodic ab initio study of the effect of k-point sampling on the energy, atomic and electronic structure*. Surf. Sci., 459:93–103, 2000.
- [84] BUISSET, J., H.-P. RUST, E. K. SCHWEIZER, L. CRAMER und A. M. BRADSHAW: *Adsorbate site determination with the scanning tunneling microscope: C_2H_4 on Cu(110)*. Phys. Rev. B, 54(15):10373–10376, 1996.
- [85] WILLIAN, K. R. und G. E. EWING: *Infrared Spectra and Structure of Ethene on NaCl(100)*. J. Phys. Chem., 99:2186–2193, 1995.
- [86] MCCASH, E. M.: *Surfaces and Vibrations*. Vacuum, 40(5):423–427, 1990.
- [87] AKEMANN, W. und A. OTTO: *Vibrational Frequencies of C_2H_4 and C_2H_6 Adsorbed on Potassium, Indium, and Noble Metal Films*. Langmuir, 11:1196–1200, 1995.
- [88] GREWE, J., Ü. ERTÜRK und A. OTTO: *Raman Scattering of C_2H_4 on Copper Films, Adsorbed at (111) Terraces and "Annealable Sites"*. Langmuir, 14:696–707, 1998.
- [89] SIEMES, C., A. BRUCKBAUER, A. GOUSSEV, A. OTTO, M. SINTHER und A. PUCCI: *SERS-active sites on various copper substrates*. J. Raman Spectrosc., 32:231–239, 2001.

Literaturverzeichnis

- [90] HEIN, M., P. DUMAS, M. SINThER, A. PRIEBE, P. LILIE, A. BRUCKBAUER, A. PUCCI und A. OTTO: *Relation between surface resistance, infrared- and surface enhanced Raman-spectroscopy's of C₂H₄ and CO on copper*. In revision for publication in Surface Science.
- [91] SINThER, M., A. PUCCI, A. OTTO, A. PRIEBE, S. DIEZ und G. FAHSOLD: *Enhanced Infrared Absorption of SERS-Active Lines of Ethylene on Cu*. Phys. Stat. Sol. A, 188(4):1471–1476, 2001.
- [92] PERSSON, B. N. J.: *On the theory of surface-enhanced Raman scattering*. Chem. Phys. Lett., 82(3):561–565, 1981.
- [93] OTTO, A., I. MROZEK, H. GRABHORN und W. AKEMANN: *Surface-enhanced Raman scattering*. J. Phys.: Condens. Matter, 4:1143–1212, 1992.
- [94] OTTO, A.: *The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering*. J. Raman Spectrosc., 36:497–509, 2005.
- [95] HEIN, M., P. DUMAS, M. SINThER, A. PRIEBE, P. LILIE, A. BRUCKBAUER, A. PUCCI und A. OTTO: *Relation between surface resistance, infrared-, surface enhanced infrared- and surface enhanced Raman-spectroscopy's of C₂H₄ and CO on copper*. Surf. Sci., 600:1017–1025, 2006.
- [96] KUBOTA, J., J. N. KONDO, K. DOMEN und C. HIROSE: *IRAS Studies of Adsorbed Ethene (C₂(H)₄) on Clean and Oxygen-covered Cu(110) Surfaces*. J. Phys. Chem., 98:7653–7656, 1994.

Anhang

A. Umrechnungstabellen

Tabelle A.1: Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers für verschiedene Gase. Zur Ermittlung des tatsächlichen Druckes muß der angezeigte Druck durch den Wert der Empfindlichkeit geteilt werden. (Das Ionisationsmanometer muß auf Stickstoff normiert sein.)

Gas	Empfindlichkeit	Quelle
Ar	1,19	[57]
CO	1,07	[57]
CO ₂	1,37	[57]
O ₂	0,86	[46]
C ₂ H ₄	2,14	[46]
N ₂	1,00	
H ₂	0,46	[57]

Tabelle A.2: Umrechnungsfaktoren für Energiedimensionen (nach [57]).

Energie	[J]	[eV]	[cm ⁻¹]	[Hz]
[J]	1	$6,24146 \cdot 10^{18}$	$5,034 \cdot 10^{22}$	$1,509 \cdot 10^{33}$
[eV]	$1,602189 \cdot 10^{-19}$	1	$8,065 \cdot 10^3$	$2,418 \cdot 10^{14}$
[cm ⁻¹]	$1,986 \cdot 10^{-23}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	1	$2,997 \cdot 10^{10}$
[Hz]	$6,626 \cdot 10^{-34}$	$4,136 \cdot 10^{-15}$	$3,336 \cdot 10^{-11}$	1

B. Akronyme

HAS Helium-Atomstreuung.

HREELS *High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy* (Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie), oft auch nur **EELS**.

IRRAS *Infrared Reflection Absorption Spectroscopy* (Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie), auch **RAIS**, **RAIRS** oder **IRAS**.

LEED *Low Energy Electron Diffraction* (Beugung mit Elektronen niedriger Energie).

NEXAFS *Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure* (Kantennahe Röntgen-Absorptions-Feinstruktur, oft auch nur Röntgen-Absorptions-Spektroskopie).

SEM *Secondary Electron Multiplier* (Sekundärelektronen-Vervielfacher, Channeltron).

SERS *Surface Enhanced Raman Scattering* (Oberflächenverstärkte Raman-Streuung).

STM *Scanning Tunneling Microscopy* (Rastertunnelmikroskopie).

TDS, TPD *Thermal Desorption Spectroscopy, Thermal Programmed Desorption* (Thermische Desorptions-Spektroskopie, Programmierte thermische Desorption).

TSP Titansublimationspumpe.

UHR Zeitmeßgerät.

UHV Ultrahochvakuum.

UPS, ARUPS *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Angle-Resolved UPS* (Photoelektronen-Spektroskopie mit UV-Licht, winkelaufgelöstes UPS).

XPS *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Photoelektronen-Spektroskopie mit Röntgenstrahlung).

Danksagung

Ich möchte mich bei Frau Prof. Dr. A. Pucci für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die Betreuung meiner Doktorarbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Priv. Doz. Dr. Gerhard Fahsold danke ich für viele interessante Diskussionen und dafür, daß er jederzeit als Ratgeber zur Verfügung stand.

Allen ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.