

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Dipl.-Phys. Andreas Priebe**

aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2002



# Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen

---

Gutachter: Prof. Dr. A. Pucci  
Prof. Dr. J. Bille





## Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die oberflächenverstärkte IR-Absorption (SEIRA), die Asymmetrie der IR-Absorptionslinie von Kohlenmonoxid (CO) auf ultradünnen Metallfilmen auf Magnesiumoxid (MgO) und der Einfluss des Adsorbats auf die optischen Eigenschaften des Metallfilms im Ultrahochvakuum studiert. Hierfür wurden Metallfilme mit bestimmten Morphologien, d.h. glatte Filme, granulare Filme und inselartige Filme, präpariert. Mit Hilfe dieser morphologisch unterschiedlichen Filme gelang es, den SEIRA-Effekt und die Asymmetrie der Absorptionslinien besser zu verstehen und die Einflüsse der Feldverstärkung von den sogenannten "chemischen" Effekten zu trennen. Die gemessenen Absorptionslinien wurden anhand verschiedener etablierter Modelle diskutiert, die zum Teil erweitert wurden. Es gelang erstmals, die experimentell beobachtete Abhängigkeit der Asymmetrie von der Film-Dicke bzw. von der Morphologie des Metallfilms mit Hilfe eines angepassten Effektiv-Medium-Modells zu beschreiben. Darüber hinaus gelang es, Adsorbat-induzierte Änderungen der optischen Eigenschaften der Metallfilme zu erklären.

## Surface-Enhanced Infrared Absorption of CO on ultrathin metal films

This work examines the Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA), the asymmetry of the IR absorption lines of carbon monoxide (CO) on ultrathin metal films on magnesium oxide, as well as the influence of the adsorbate on the optical properties of metal films in Ultra High Vacuum. For this purpose, metal films with specific properties were prepared: smooth films, granular films and films consisting of non-continuous islands. These morphologically distinct films helped to better understand the SEIRA effect, and to differentiate between the influence of field enhancement and the influence of so-called "chemical effects". The measured absorption lines are discussed with respect to different models some of which were enhanced. For the first time it was possible to describe the dependency of the asymmetry on the film thickness resp. the film morphology by means of an adapted effective medium model. Furthermore, it was possible to explain adsorbate-induced changes in the optical properties of metal films.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Metallfilme</b>	<b>5</b>
2.1	Filmwachstum . . . . .	5
2.2	Einflussnahme auf das Filmwachstum . . . . .	6
2.3	Die dynamische Leitfähigkeit von Metallfilmen . . . . .	8
2.3.1	Drude-Modell für dünne Filme . . . . .	8
2.3.2	Einfache Näherung der Dynamischen Leitfähigkeit von Metallfilmen mit Hilfe eines Lorentz-Oszillator . . . . .	11
2.3.3	Effektiv-Medium-Näherung . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Adsorbate</b>	<b>13</b>
3.1	Die Adsorption von Kohlenmonoxid . . . . .	13
3.1.1	Das freie CO-Molekül . . . . .	13
3.1.2	Das CO-Molekül auf MgO . . . . .	14
3.1.3	Das CO-Molekül auf Metalloberflächen . . . . .	14
3.1.4	Weitere frequenzverschiebende Effekte . . . . .	15
3.1.5	Schwingungsmoden . . . . .	16
3.1.6	Die CO-Streckschwingung von CO auf Fe . . . . .	17
3.2	Die Basislinienänderung durch Adsorbate . . . . .	18
3.3	Die Linienform der CO-Streckschwingung in der IR-Spektroskopie . . . . .	21
3.3.1	Adiabatisches Modell in Transmission und in Reflektion . . . . .	21
3.3.2	Nichtadiabatisches Modell: e-h-Wechselwirkungen . . . . .	24
3.3.3	Nichtadiabatisches Modell: Reibungsmodell . . . . .	25
3.3.4	Der Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf die Linienform . . . . .	27
3.3.5	Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen . . . . .	28

<b>4</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>33</b>
4.1	Aufbau der Anlage . . . . .	33
4.1.1	Die UHV-Kammer . . . . .	33
4.1.2	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie . . . . .	35
4.1.3	Die Bestimmung des CO-Angebots . . . . .	36
4.2	Fourier-Transform-Spektroskopie . . . . .	37
4.2.1	Funktionsweise der Fourier-Transform-Spektroskopie . . . . .	37
4.2.2	Die Aufnahme von Transmissions- und Reflektionsspektren . . . . .	40
4.3	Fern-Infrarot-Spektroskopie . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Untersuchung von CO auf Metallfilmen</b>	<b>45</b>
5.1	Im Wachstum beeinflusste Fe-Filme . . . . .	45
5.1.1	Präparation glatter Metallfilme auf MgO(001) . . . . .	45
5.1.2	IR-Absorption CO von "glatten" bzw. "aufgerissenen" Fe-Filmen auf MgO(001) . . . . .	49
5.2	Raue Filme und Verstärkung . . . . .	63
5.2.1	Präparation rauher Metallfilme auf MgO(001) . . . . .	63
5.2.2	IR-Transmission rauher Metallfilme auf MgO(001) . . . . .	63
5.2.3	IR-Spektren von CO auf rauhen Fe-Filmen auf MgO(001) . . . . .	69
5.2.4	Die Analyse der Absorptionslinienform . . . . .	74
5.3	Die CO-Adsorption auf Cu-Inseln auf MgO(001) . . . . .	81
5.3.1	Präparation von Cu-Inseln auf MgO(001) . . . . .	81
5.3.2	IR-Spektren von CO auf Cu-Inseln auf MgO(001) . . . . .	82
5.3.3	Bedeckungsabhängigkeit der Absorption von CO auf Cu-Inseln auf MgO(001) . . . . .	85
5.3.4	Abhängigkeit der CO-Absorption von der Filmdicke . . . . .	87
5.4	Der breitbandige Einfluss von CO auf IR-Eigenschaften von ultradünnen Fe- Filmen . . . . .	91
5.4.1	Untersuchungen im Fern-Infrarot-Bereich . . . . .	91
5.4.2	Basislinienänderung auf "glatten" Fe-Filmen im Mittel-Infrarot-Bereich . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>101</b>

---

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>A Anhang:</b>	<b>111</b>
A.1 CO-Adsorbtion auf Fe, das bei 500 K auf MgO(001) aufgedampft wurde. . .	111
<b>Danksagung</b>	<b>125</b>



# 1. Einleitung

Seit Anfang der achtziger Jahre ist bekannt, dass Adsorbate auf rauen Metalloberflächen oder Metallinseln im Vergleich zu freien Molekülen eine verstärkte Infrarotabsorption zeigen (SEIRA, Surface Enhanced Infrared Absorption) [Har80] [Osa91][Osa97]. Diese oberflächenverstärkte Infrarotabsorption wurde sowohl in Reflektion [Nis93] als auch in Transmission [Nis91][Sat97] beobachtet. Aus Experimenten ist bekannt, dass die Verstärkung von Adsorbat, vom Substrat sowie von der Art und der Dicke des Metallfilms abhängig ist. Eine bedeutende Rolle spielt auch die Morphologie des Metallfilms. Ein verwandter Effekt ist die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering) [Ott92]. Mit Hilfe dieser SERS ist es gelungen, Raman-Signale einzelner Moleküle zu messen [Kne97][Kud00].

Obwohl die Mechanismen, die zu einer solchen Verstärkung führen, weitgehend nicht verstanden werden, wurde der SEIRA-Effekt ausgenutzt, um Spuren bestimmter chemischer Verbindungen zu spektroskopieren (siehe z.B. [Nis90] [Nis91] [Nis93]). Um jedoch quantitative Analysen betreiben zu können, ist ein genaues Verständnis dieses Effekts erforderlich. Hinzu kommt, dass die Wechselwirkung zwischen Metallfilm und Adsorbat zu einer asymmetrischen Linienform führt. Über diese berichtete erstmals Y. J. Chabal [Cha85], der sie beim ersten Oberton der frustrierten Rotation von H und D auf W(001) maß. Zur Erklärung dieser Spektren, die eine Fano-ähnliche Linienform aufweisen (siehe [Fan61]), wurden verschiedene Theorien vorgestellt (siehe z.B. [Per94] und [Lan87]).

Zur Erklärung des Verstärkungseffekts werden sowohl Feldverstärkungseffekte [Sha96] (die Größe dieser Feldverstärkung kann einige Größenordnungen betragen), als auch chemische Effekte angenommen. Diese chemischen Effekte können sowohl ein statischer Ladungstransfer [Kam99], als auch eine dynamische Wechselwirkung zwischen Adsorbatschwingung und dem Elektronen-Loch-Paar-Kontinuum des Substrats [Lan85] [Zha89] sein. Es ist allerdings nicht bekannt, in welchem Maße diese unterschiedlichen Mechanismen zur Entstehung der Verstärkung und der Asymmetrie der Absorptionslinien beitragen [Sue95] [Osa97].

Zur Erklärung der verstärkten IR-Absorption durch Feldverstärkung wurden einfache Modelle [Osa92] [Osa86] [Bje99] vorgeschlagen. Diese Modelle beruhen auf Effektiv-Medien-Theorien [Max04] [Max04a] [Bru35]. Trotz einer vereinfachten Annahme über die Morphologie der Metallfilme konnte, in Abhängigkeit dieser morphologieabhängigen Parameter des Modells, eine verstärkte IR-Absorption vorhergesagt werden. Allerdings war es bislang nicht möglich, die gemessenen Linienformen mit diesen Modellen zu beschreiben. Ein Problem besteht darin, dass die gemessenen Linienformen und die Größe des Absorptionssignals sehr stark von dem untersuchten System und der jeweiligen Präparation

abhängen.

Der Vergleich zwischen der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption, die in Transmissionsgeometrie gemessen wurde und jener, die in Reflektionsgeometrie gemessen wurde, ist schwierig, da er voraussetzt, dass die Proben, an denen diese Messungen durchgeführt werden, eine identische Morphologie besitzen. Dies ist jedoch nicht unbedingt gewährleistet, da die Morphologie der Metallfilme stark vom Metall/Substrat-System sowie von den Präparationsbedingungen während der Filmherstellung abhängt. Dies ließ es bisher nicht zu, eindeutige Vergleiche zwischen Transmissions- und Reflektionsmessungen zu ziehen.

Die IR-Absorptionslinien von Adsorbaten auf ultradünnen Metallfilmen hängen stark von den IR-optischen Eigenschaften des Metallfilms ab. Somit ist eine Voraussetzung für das Verständnis der IR-Absorptionslinien von Adsorbaten, dass die IR-optischen Eigenschaften des Metallfilms, die wiederum stark von der Morphologie des Metallfilms abhängen, bekannt sind und beschrieben werden können [Fah00] [Pri02d] [Pri02c]. Somit wurden auch die Morphologie und die IR-optischen Eigenschaften der Metallfilme untersucht. Dies führte zu einem tieferen Verständnis der Ursachen des SEIRA-Effekts und der Asymmetrie der Absorptionslinien.

Bei den Versuchen wurde als Adsorbat Kohlenmonoxid (CO) verwendet. Es handelt sich hierbei um ein einfaches Molekül, das in einer Vielzahl von Arbeiten diskutiert wurde. So gibt es eine ganze Reihe von Arbeiten, in denen die Adsorption und die IR-Absorption von CO auf unterschiedlichen Metalloberflächen untersucht wird. Dies vereinfacht die Zuordnung der IR-Absorptionsfrequenzen zu den Adsorptionsplätzen des CO. In den hier diskutierten Experimenten wurden hauptsächlich Eisen (Fe) als Metallfilm und Magnesiumoxid (MgO) als Substrat verwendet. Das Wachstumsverhalten von Fe auf MgO wurde bereits mit unterschiedlichen Methoden in einer großen Zahl von Arbeiten untersucht, z.B. [Thu95] [Law97] [Fah00a].

Die vorliegende Studie gliedert sich in vier Teile. In Kapitel 2 wird kurz das Filmwachstum und die IR-optischen Eigenschaften von Metallfilmen vorgestellt. Anschließend wird im 3. Kapitel die Adsorption von CO auf MgO und von CO auf Metalloberflächen diskutiert. Weiterhin wird dargestellt, wie es zu einer Verschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz durch die Adsorption auf einer Metalloberfläche kommt. Im Anschluss wird der Einfluss des Adsorbats auf die IR-optischen Eigenschaften des Metallfilms erklärt. Zum Ende dieses Kapitels wird auf die Linienform und die Größe des IR-Absorptionssignals eingegangen. Das 4. Kapitel erläutert den Versuchsaufbau und beschreibt die Fourier-Transform-Spektroskopie in Transmission und Reflektion. Zusätzlich wird auf die Spektroskopie im Fern-Infrarot eingegangen. Die durchgeführten Messungen werden in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert. Dieses Kapitel ist in vier Teile gegliedert. Der erste Teil behandelt das System CO auf "glatten" und "aufgerissenen" Fe-Filmen.



Im zweiten Teil wird die IR-Absorption der CO-Streckschwingung von CO auf rauen Fe-Filmen untersucht. Die IR-Absorption von CO auf kleinen Cu-Inseln wird im dritten Teil besprochen. Zum Abschluss wird der Einfluss von adsorbiertem CO auf die IR-optischen Eigenschaften des Metallfilms diskutiert.

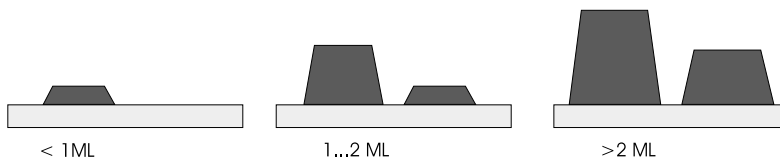


## 2. Grundlagen der Metallfilme

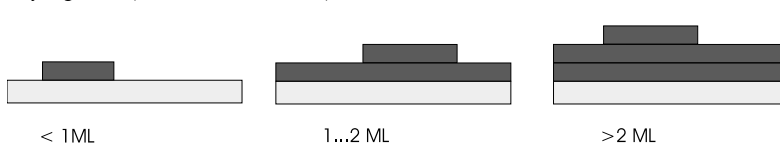
### 2.1 Filmwachstum

Beim Wachsen eines Films können unterschiedliche Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsprozesse auftreten. Obwohl der gesamte Prozess des Filmwachstums ein Nichtgleichgewichtszustand ist, können bei niedrigen Abscheideraten lokal thermodynamische Gleichgewichtsargumente verwendet werden. Hier soll nur eine phänomenologische Betrachtung stattfinden, die eine Hilfe in der Klassifikation der präparierten Metall-Filme ist.

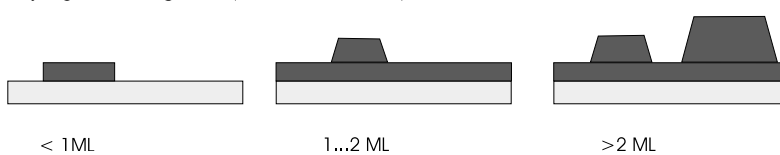
Island growth (Volmer-Weber)



Layer growth (Frank-van-der-Merwe)



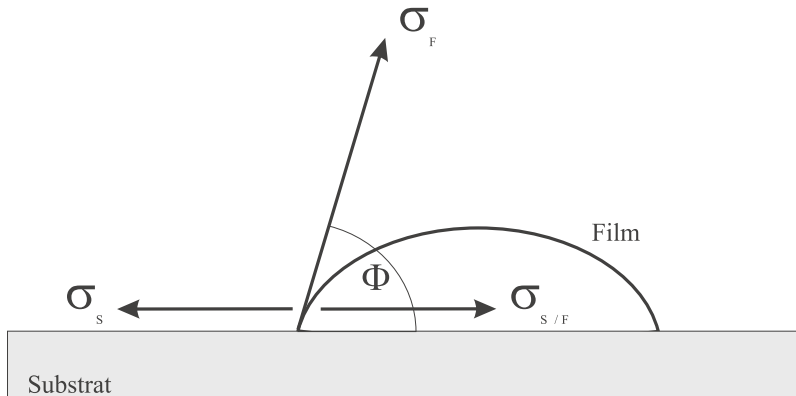
Layer-plus-island growth (Stranski-Krastanov)



**Abb. 2.1:** Verschiedene Arten des Schichtwachstums bei zunehmendem Bedeckungsgrad, die in Monolagen (ML) angegeben sind. Das Substrat ist durch einen helleren Farbton gekennzeichnet.

Im Allgemeinen werden drei verschiedene Wachstumsmoden unterschieden [Luth]. Ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schichtatom stärker als mit einem weiteren Schichtatom, so wird erst dann das Wachstum einer neuen Lage beginnen, wenn die vorhergehende bereits geschlossen ist. Voraussetzung ist jedoch, dass die Diffusion ausreichend groß ist. Dieses Verhalten wird als Frank-van-der-Merwe-Wachstum oder layer-by-layer growth bezeichnet. Im entgegengesetzten Fall, dass die Wechselwirkung mit einem anderen Schichtatom größer ist, wird es zu 3D-Inselwachstum (island growth) kommen. Dies bezeichnet man auch als Volmer-Weber-Wachstum. Der dritte Fall, layer-plus-island growth bzw. Stranski-Krastanov-Wachstum, ist eine Kombination aus beiden. Hierbei beginnt das Wachstum zunächst mit Lagenwachstum. Mit Abschluss der ersten oder weiterer Lagen setzt 3D-Inselwachstum ein.

Ein einfaches Unterscheidungsmerkmal für das Auftreten der verschiedenen Wachstumsmoden kann in Form einer Oberflächenspannung  $\sigma$  gegeben werden. Dieses  $\sigma$  kann



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung einer Insel des Films auf der Substratoberfläche.  $\sigma_S$ ,  $\sigma_F$  und  $\sigma_{S/F}$  sind die Oberflächenspannungen zwischen Substrat und Vakuum, zwischen Film und Vakuum und zwischen Substrat und Film. [Luth]

auch als Bindungskraft pro Längeneinheit in Richtung der Oberflächennormalen betrachtet werden. Ein Kräftegleichgewicht an einem Punkt, in dem sich 3D-Inselrand und Substratoberfläche berühren, erfordert (siehe Abb. 2.2)

$$\sigma_S = \sigma_{S/F} + \sigma_F \cos(\phi) , \quad (2.1)$$

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

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

$$\text{für : } \phi = 0 : \quad \sigma_S \geq \sigma_{S/F} + \sigma_F . \quad (2.2)$$

(ii) Volmer-Weber-Wachstum

$$\text{für : } \phi > 0 : \quad \sigma_S < \sigma_{S/F} + \sigma_F . \quad (2.3)$$

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

## 2.2 Einflussnahme auf das Filmwachstum

Wie lässt sich das Filmwachstum beeinflussen? Um diese Frage beantworten zu können, muss man die unterschiedlichen atomaren Prozesse beim Filmwachstum betrachten. Hier-

zu gehören: a) Deposition, b) Diffusion auf atomar ebenen Bereichen, c) Inselbildung, d) Atomare Diffusion über Stufen, e) Adsorption an Defekten. Diese Prozesse können durch Ratengleichungen beschrieben werden (siehe [Pri00a], [Rug97]). Die Raten  $\Gamma^{(j)}$  der einzelnen auftretenden Prozesse  $j$  haben die Form ([Gla41], [Rug97])

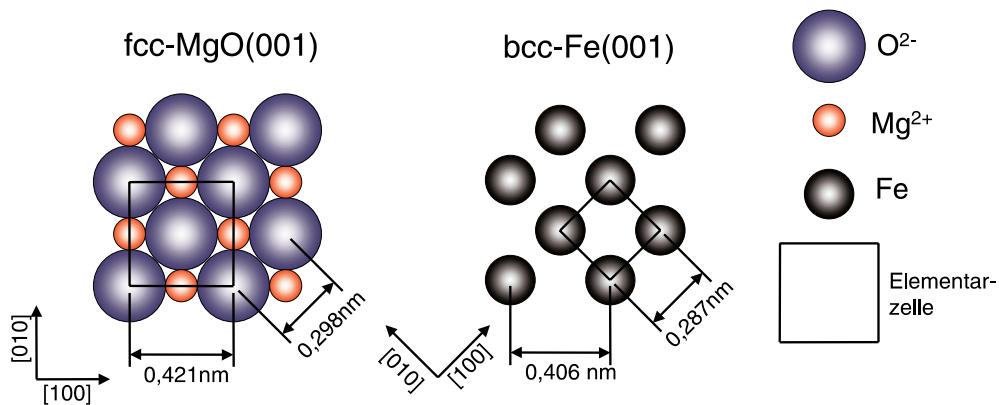
$$\Gamma^{(j)} = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta F^{(j)}/k_B T) \quad , \quad (2.4)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante,  $T$  ist die Temperatur,  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum und  $\Delta F^{(j)}$  ist der Unterschied zwischen der Helmholtz-Energie (freie Energie) im Maximum und im Ausgangspunkt der Potentialkurve entlang des Reaktionsweges des Prozesses.

Aus diesen Ratengleichungen lässt sich folgern, dass die Inseldichte erhöht werden kann, indem die Depositionsrate bzw. die Defektdichte des Substrats erhöht wird, oder indem die Temperatur verringert wird. Eine erhöhte Inseldichte bewirkt bei gleicher Inselform ein früheres Schließen des Films.

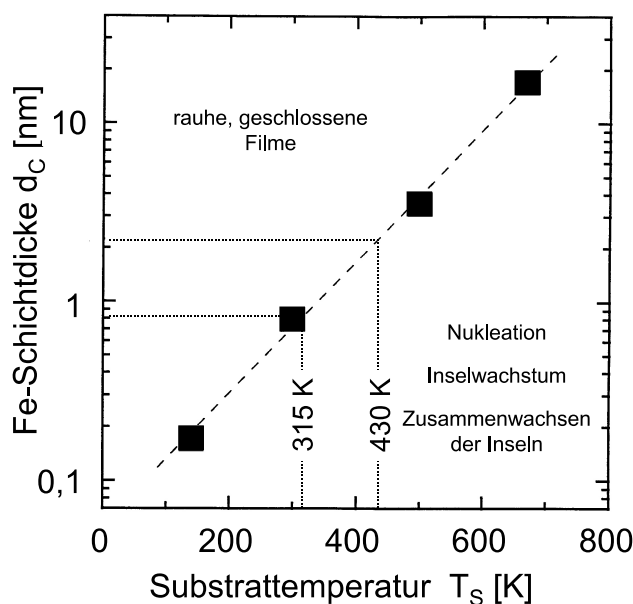
### Das System Fe/MgO

Magnesiumoxid (fcc-MgO(001)) eignet sich sehr gut als Substrat für Eisen (bcc-Fe(001)), da die Gitterfehlانpassung in diesem Fall sehr gering ist (siehe Abb. 2.3). So ist der Gitterabstand von bcc-Fe(001) in der (110)-Richtung  $0.406 \text{ nm}$  und von fcc-MgO(001) in der (100)-Richtung  $0.421 \text{ nm}$  [Par95] [Dur90] [Müg94]. Aus LEED-Messungen ist bekannt, dass Eisenatome auf Magnesiumoxid die Position oberhalb des Sauerstoffs einnehmen. Vergleicht man die freie Oberflächenenergie, die für Eisen  $2.9 \text{ J/m}^2$  [Mez82] und für MgO(001)  $1.1 \text{ J/m}^2$  [Ove75] beträgt, so ist aufgrund des großen Unterschiedes in der freien Oberflächenenergie für das Wachstum bevorzugt ein Inselwachstum zu erwarten.



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der fcc-MgO(001)- und der bcc-Fe(001)-Ebene (Darstellung aus [Kra99]).

Den Einfluss der Temperatur auf das Filmwachstum möchte ich am System Fe auf Magnesiumoxid (fcc-MgO(001)) verdeutlichen. In Abb. 2.4 ist die Eisen-Schichtdicke, bei der die gesamte Magnesiumoxid-Oberfläche (fcc-MgO(001)) bedeckt ist, in Abhängigkeit von der Proben temperatur dargestellt. Unterhalb der gestrichelten Gerade sind Inseln vorhanden, die noch nicht komplett ineinander übergehen. Oberhalb der Geraden sind alle Inseln zusammengewachsen. Es lässt sich erkennen, dass das Wachstumsverhalten stark temperaturabhängig ist.



**Abb. 2.4:** Fe-Filmstärke  $d_c$  für die vollständige Bedeckung der MgO(001)-Oberfläche (gespalten im UHV), abgeleitet aus Helium-Atom-Strahl-Daten (gefüllte Quadrate). Die Symbolgröße entspricht den Unsicherheiten der Werte. Die gestrichelte Gerade ergab sich durch Anpassung an die Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Daten sind aus [Fah00a] entnommen.

Das Wachstumsverhalten (Inselform und Inselfichte) kann weiterhin von Surfactants (surface active agents) beeinflusst werden. Surfactants sind Substanzen, die das Filmwachstum beeinflussen, die jedoch nicht selbst in den Film eingebaut oder verändert werden. Der Einfluss von CO auf das Wachstum von Fe auf MgO(001) wird genauer in folgenden Arbeiten diskutiert: [Lus01], [Pri02b].

## 2.3 Die dynamische Leitfähigkeit von Metallfilmen

### 2.3.1 Drude-Modell für dünne Filme

Schon im Jahre 1900 wurde von P. Drude [Dru00] [Ash76] ein einfaches Modell eingeführt, das zur Beschreibung der dielektrischen Funktion eines Metalls im Bereich der Absorption

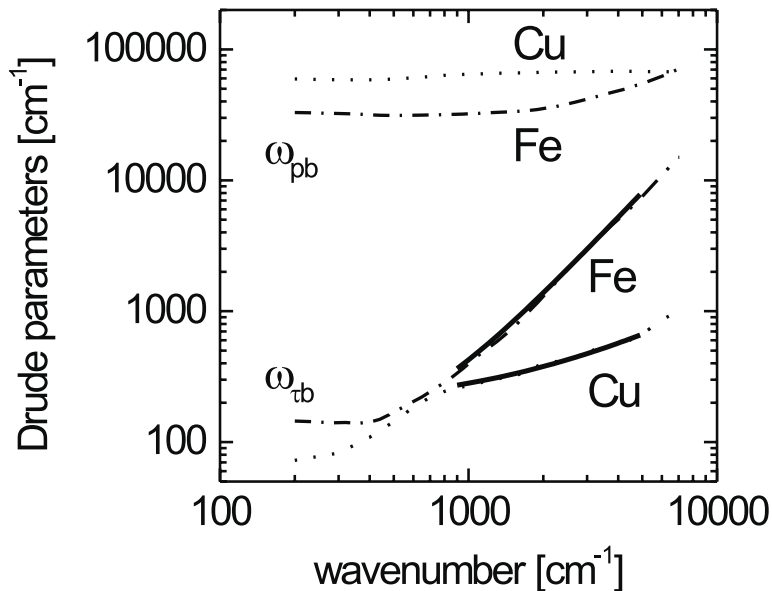
der freien Ladungsträger geeignet ist:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\omega_\tau} . \quad (2.5)$$

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

In Bezug auf die Beschreibung der Infrarot-Transmissionsspektren von Eisen- bzw. Kupfer-Filmen ist jedoch zu beachten, dass Drude-Parameter Plasmafrequenz ( $\omega_p$ ) und Streurrate ( $\omega_\tau$ ) frequenzabhängig sind. Diese Frequenzabhängigkeit wurde für Kupfer und Eisen aus experimentell ermittelten Festkörperdaten der dielektrischen Funktion berechnet (siehe Fig. 2.5). In dem Frequenzbereich  $700 \text{ cm}^{-1}$  bis  $5000 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich die Frequenzabhängigkeit der Streurrate wie folgt beschreiben:

$$\omega_{\tau b}(\omega) = 105 \text{ cm}^{-1} + 3.02 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2 \quad (2.6)$$



**Abb. 2.5:** Drude-Parameter  $\omega_{pb}$  und  $\omega_{\tau b}$ , berechnet aus experimentellen Daten für die dielektrische Funktion [Ord85] für Fe bei 300 K (Strich-Punkt-Linie) und für Cu (Punkt-Linie). Als Hintergrund wurde  $\epsilon_\infty = 1$  angenommen. Die angepasste Beziehung aus Gl. 2.6 und Gl. 2.7 sind als durchgezogenen Linien dargestellt.

für Eisen bei 300 K [Pri02c] und

$$\omega_{\tau b}(\omega) = 186 \text{ cm}^{-1} + 9.57 \cdot 10^{-2} \cdot \omega \quad (2.7)$$

für Kupfer bei 300 K [Pri01][Pri02c].

Wendet man sich der Untersuchung dünner Filme zu ( $d_{\text{Film}} \lesssim \lambda_{\text{frei}}$ , mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen  $\lambda_{\text{frei}} = v_F / \omega_{\tau b}$ ), so muss berücksichtigt werden, dass Geometrie und Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit) einen entscheidenden Einfluss auf die IR-optischen Eigenschaften haben können [Pri00b].

Dieses Drude-Modell befasst sich ursprünglich nicht mit dünnen Filmen. Vergleicht man berechnete Transmissionsspektren, die von diesem Drude-Modell unter Verwendung von Festkörperdaten (*bulk* Daten, siehe Fig. 2.5) ausgehen, mit gemessenen Spektren, so stellt man starke Abweichungen fest. Es müssen somit Korrekturen angesetzt werden. Das Streuen der Elektronen an der Metalloberfläche wird zu einem entscheidenden Prozess. Im einfachsten Fall kommt ein dickenabhängiger Faktor zur Streurrate hinzu.

$$\begin{aligned} \omega_{\tau, \text{eff}}(\omega) &= \omega_{\tau b}(\omega) + \alpha(d) \frac{v_F}{2d}, \\ &= \omega_{\tau b}(\omega) + \omega_{\tau \text{surface}}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Mit  $\omega_{\tau \text{surface}}^{-1}$  wird die morphologieabhängige Oberflächenstreurrate bezeichnet. Die Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen  $v_F$  geht hier mit einem Faktor 1/2 ein, da nur die zur Oberfläche senkrechte Komponente der Elektronengeschwindigkeit eine Rolle spielt. Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha(d)$  hat im vorliegenden Fall zwei unterschiedliche Bedeutungen. Zum einen spielt es eine Rolle, in welchem Ausmaß die Metalloberfläche die Elektronen spiegelnd streut [Fu38]: Falls  $\alpha = 0$  ist, bedeutet dies, dass alle Elektronen spiegelnd gestreut werden. Die Grenzfläche hat also für  $\alpha = 0$  keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit bzw. auf  $\omega_{\tau}$ . Zum anderen muss auch berücksichtigt werden, dass die Oberfläche eine gewisse Rauigkeit aufweist, die sich wiederum als Erhöhung im sogenannten Rauigkeitskoeffizient  $\alpha$  auswirkt, so dass  $\alpha > 1$  vorkommen kann [Fah00].

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

$$\omega_{p, \text{eff}}(\omega) = \beta(d) \omega_{pb}(\omega). \quad (2.9)$$

Dieses Modell erlaubt es jedoch nicht, Metallfilme zu beschreiben, die nicht kontinuierlich sind. Für genauere Details sei auf die folgenden Arbeiten verwiesen [Fah00], [Pri00b].



### 2.3.2 Einfache Näherung der Dynamischen Leitfähigkeit von Metallfilmen mit Hilfe eines Lorentz-Oszillator

Möchte man einen Metallfilm beschreiben, der nur aus einzelnen Metallinseln besteht, so muss die Oberflächen-Plasmonen-Resonanz ( $\omega_{0\text{OPR}}$ ) der Metallinseln berücksichtigt werden. Die Frequenz dieser Plasmonen-Resonanz hängt nicht nur vom Metall ab, sondern auch von der Form und Größe der Inseln. So konnte Richard P. Van Duyne zeigen, dass durch Variation der Form und Größe von Silber-Inseln die Oberflächen-Plasmonen-Resonanz von etwa  $25000 \text{ cm}^{-1}$  (400 nm) auf  $1660 \text{ cm}^{-1}$  (6000 nm) geändert werden kann [VanD00].

Vernachlässigt man Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Inseln (dies gilt nur für sehr geringe Schichtdicken bzw. wenn der Abstand der Inseln untereinander groß ist [Lie84]), so kann die dielektrische Funktion dieser Inseln durch einen Lorentz-Oszillator beschrieben werden:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_{0\text{OPR}}^2 - \omega^2 - i\omega\omega_\tau} \quad (2.10)$$

Wechselwirkungen zwischen Inseln bewirken Änderungen in der Linienform und der Resonanzfrequenz der Absorptionslinie [Lie84]. Bei den hier untersuchten Metallfilmen, liegt die Oberflächen-Plasmonen-Resonanzfrequenz der Metallinseln noch weit oberhalb des untersuchten Frequenzbereichs. Dies hat zur Folge, dass die Oszillatorparameter nicht eindeutig bestimmt werden können. Es kann jedoch der spektrale Verlauf der Transmissionsspektren wiedergegeben werden, was zu einem besseren Verständnis der Spektren führt.

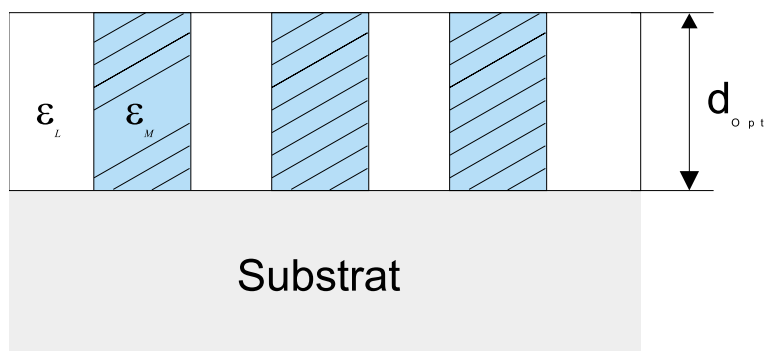
### 2.3.3 Effektiv-Medium-Näherung

Eine weitere Möglichkeit, die dielektrischen Eigenschaften eines nichtkontinuierlichen Metallfilms zu beschreiben, sind Effektiv-Medium-Modelle. In diesen Modellen werden Materialien, die aus einer Mischung unterschiedlicher Substanzen bestehen, durch ein effektives Medium beschrieben. Hierzu gibt es unterschiedliche Ansätze (siehe [Star00]). Ich möchte hier ein Modell vorstellen, das unterschiedliche Dimensionalitäten der Filme berücksichtigt [Str95], d.h. es berücksichtigt, ob der Durchmesser einer Insel im Vergleich zur Filmdicke klein bzw. groß ist. Dieses Modell beschreibt die dielektrischen Eigenschaften eines Films für den Fall, dass die Feldrichtung des angelegten elektrischen Feldes parallel zur Filmebene ist. Weiterhin gilt dieses Modell nur für geordnete Filme aus Inseln gleicher Größe und Form.

Besteht eine Probe aus  $F$  Metall und  $1 - F$  Isolator mit den komplexen Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_M$  bzw.  $\varepsilon_L$ , dann ist die effektive komplexe Dielektrizitätskonstante des gemischten Systems gegeben durch:

$$F \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_M + (D - 1)\varepsilon_{eff}} = (1 - F) \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_L + (D - 1)\varepsilon_{eff}}. \quad (2.11)$$

Dabei ist  $D$  die effektive Dimension des Films. Die Dimension  $D = 2$  ist zu wählen, falls Abmessungen der Partikel, aus welchen der Film besteht, parallel zur Oberfläche im Vergleich zur Abmessung der Partikel senkrecht zur Oberfläche wesentlich größer sind. Sei  $L$  die kleinste Abmessung eines solchen Partikels, so ist im Grenzfall die Perkolation bei einer Schichtdicke  $d = 1 \cdot L$  für eine Dimension  $D = 2$  und bei  $d = \infty \cdot L$  für  $D = 3$  erreicht. Die in dieser Arbeit angegebenen Schichtdicken  $d$  ergeben sich aus der Massenbelegung unter der Annahme, dass der Film geschlossen und homogen ist. Für die optischen Rechnungen mit diesem Effektiv-Medium-Modell muss die Schichtdicke, die in die Rechnung eingeht, in Abhängigkeit des Füllfaktors korrigiert werden ( $d_{opt} = d/F$ ).



**Abb. 2.6:** Skizze zur Veranschaulichung der optischen Schichtdicke  $d_{OPT}$

## 3. Grundlagen der Adsorbate

### 3.1 Die Adsorption von Kohlenmonoxid

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

#### 3.1.1 Das freie CO-Molekül

Die Chemisorption des CO-Moleküls auf Metalloberflächen wurde bereits im Jahr 1964 von Blyholder erklärt [Bly64]. Die Bindung eines isolierten CO-Moleküls stellt sich wie folgt dar:

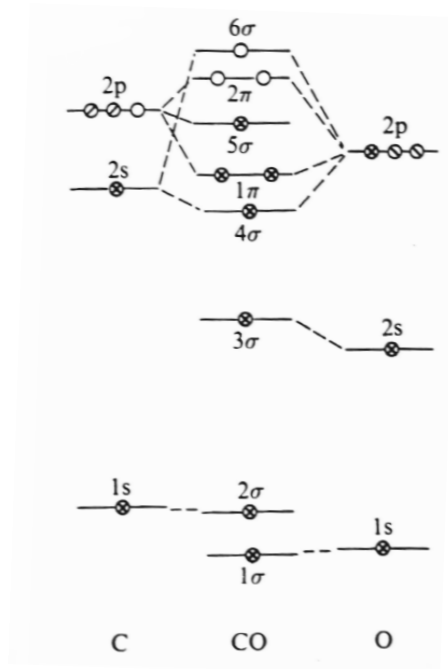


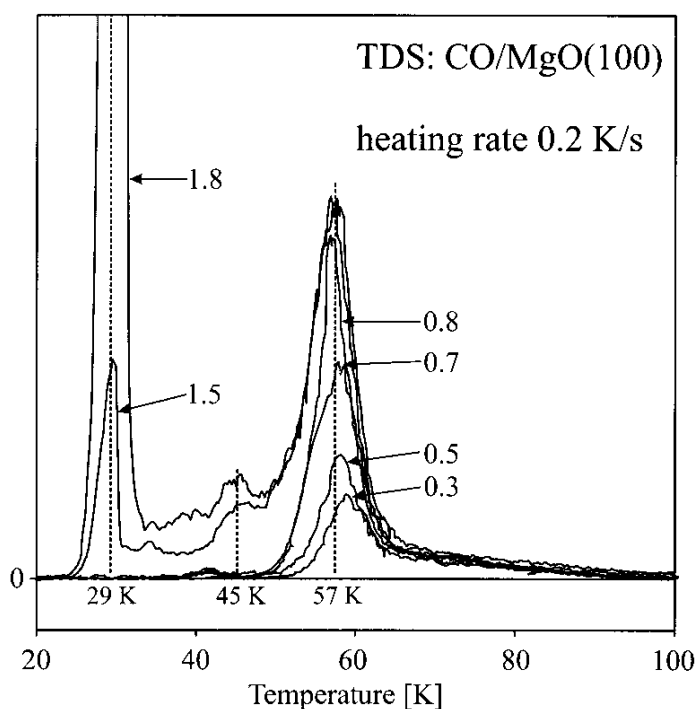
Abb. 3.1: CO-Bindung im Vakuum [Zan92]

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

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

### 3.1.2 Das CO-Molekül auf MgO

In meinen Experimenten verwendete ich zum Großteil Magnesiumoxid (MgO) als Substrat für die Metallfilme. Da es sich bei den Metallfilmen nicht ausschließlich um geschlossene Filme handelt, stellt sich die Frage, ob das CO auch auf MgO adsorbiert und wenn, bei welchen Temperaturen dies der Fall ist. In Abb. 3.2 ist ein Thermo-Desorptions-Spektrum (TDS) für CO auf UHV-gespaltenem MgO(100) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Desorption von Multilagen bei 29 K beginnt. Bei einer Temperatur von 45 K desorbieren die CO-Moleküle von Defektplätzen und bei einer Temperatur von 57 K desorbiert die erste Monolage. Somit kann in meinen Experimenten davon ausgegangen werden, dass kein CO auf der MgO-Oberfläche adsorbieren konnte, da die typische Probertemperatur bei den Adsorptionsexperimenten 100 K betrug.

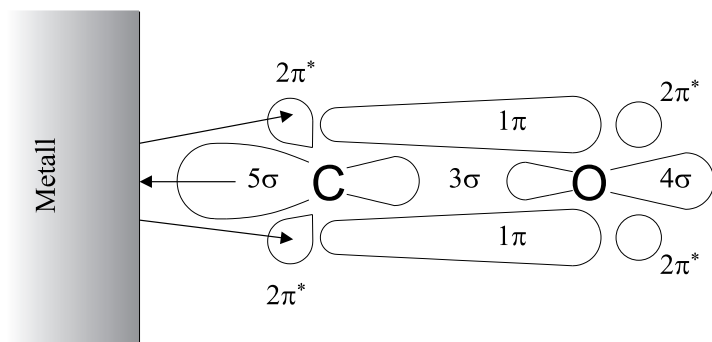


**Abb. 3.2:** Thermo-Desorptions-Spektrum von CO auf UHV gespaltenem MgO(100). Die zuvor angebotene CO-Dosis ist relativ zur Dosis angegeben, die für eine Monolage nötig ist. [Wic99]

### 3.1.3 Das CO-Molekül auf Metalloberflächen

Befindet sich das CO-Molekül auf einer Metalloberfläche (z.B. Fe) so kann es, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, chemisorbieren (siehe Tab.3.1). Das  $sp_z$ -Hybridorbital bindet sich unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung an ein d-Orbital gleicher Symmetrie des Metalls. Dies hat zur Folge, dass ein starker Ladungstransfer (donation) zum Metallatom stattfindet. Eine solche Verschiebung der Elektronendichte bewirkt, dass nun das antibindende  $2\pi$ -Orbital energetisch niedriger liegt als das d-Band des Metalls. Somit bildet sich

eine  $\pi$ -Bindung aus, die bewirkt, dass Ladung in das antibindende  $2\pi$ -Orbital übergeht (backdonation). Backdonation hat, wie aus der Änderung der Schwingungsfrequenz des CO-Moleküls ersichtlich ist, eine Lockerung der CO-Bindung zur Folge.



**Abb. 3.3:** Der Bindungsmechanismus des CO an einer Metalloberfläche (Modell nach Blyholder). [Hof83]

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

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

### 3.1.4 Weitere frequenzverschiebende Effekte

Neben oben erwähnten chemischen Effekt, welcher zur Verschiebung der Resonanzfrequenz der CO-Streckschwingung relativ zum Gasphasenwert führt, gibt es weitere Mechanismen, die derartige Verschiebungen bedingen. Auch diese Verschiebungen können bedeckungsabhängig sein. Im folgenden sollen weitere Effekte vorgestellt werden, die eine Verschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz bewirken. Wir gehen dabei von einem senkrecht zur Oberfläche stehendem CO-Molekül aus. Die Betrachtungen gelten für die Reflexion unter streifendem Lichteinfall (ca.  $80^\circ$ ) mit p-polarisiertem Licht (IRAS-Geometrie: Infrared-Reflection-Absorption Spectroscopy).

Mechanische Verschiebung:

Betrachten wir das freie CO-Molekül und das adsorbierte CO-Molekül als zwei mit einer Feder verbundene Massen, die ihrerseits über eine Feder mit der Oberfläche verbunden sind. Das gesamte Molekül ist in der Lage, gegenüber der Oberfläche zu schwingen. Die Schwingungsmoden lassen sich als ein gekoppeltes System beschreiben. In diesem System ändert sich die Eigenfrequenz der CO-Streckschwingung ( $\omega_a$ ) gegenüber dem Gasphasenwert ( $\omega_0$ ) in erster Näherung wie folgt [Hof83]:

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

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

Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Self-image-Effekt:

Wird ein Dipol in die Nähe einer ideal leitenden Metalloberfläche ( $Re \varepsilon_{Metall} = -\infty$ ) gebracht, so entsteht ein vom Betrag her gleicher Bilddipol ([Jac83]). Mit idealem Bilddipol kommt es zu einer Wechselwirkung, die wiederum zu einer Frequenzverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz gegenüber dem Gasphasenwert führt

$$(\omega/\omega_0)^2 = 1 + \frac{\alpha_v(S(\Theta) - 1/(4d^3))}{1 + \alpha_e(S(\Theta) - 1/(4d^3))} . \quad (3.2)$$

Der Abstand des Bilddipols zur Oberfläche wird mit  $d$  gekennzeichnet. Die dynamische Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist in zwei Komponenten aufgeteilt ( $\alpha_e$ : Elektronischer Beitrag,  $\alpha_v$ : Vibrations-Beitrag (siehe [Hof83])). Die Gittersumme  $S(\Theta)$  berücksichtigt bedeckungsabhängig die Wechselwirkung mit anderen Dipolen, wobei angenommen wird, dass die anderen Dipole perfekt angeordnet sind. Falls alle Dipole gleich sind und den gleichen Adsorptionsplatz besitzen, so kann man die bedeckungsabhängige Gittersumme wie folgt berechnen:

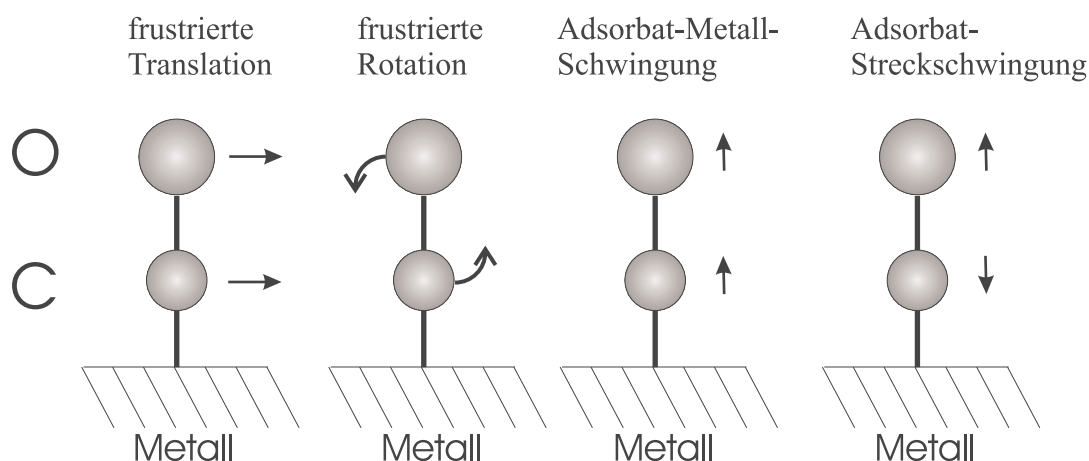
$$S(\Theta) = \sum_{k;k \neq j} \frac{1}{|R_k - R_j|^3} + \frac{1}{(|R_k - R_j|^2 + 4d^2)^{3/2}} - \frac{12d^2}{(|R_k - R_j|^2 + 4d^2)^{5/2}} . \quad (3.3)$$

Allein der Self-image-Effekt kann für gute Metalle zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz der CO-Streckschwingung im Bereich von ca.  $-30 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-50 \text{ cm}^{-1}$  führen.

### 3.1.5 Schwingungsmoden

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

Die unterschiedlichen Schwingungsformen eines CO-Moleküls auf einem "on-top"-Platz einer Metalloberfläche sind in Abb. 3.4 dargestellt. Jedoch werde ich mich in meiner Arbeit mit der Adsorbat-Streckschwingung befassen.



**Abb. 3.4:** In dieser Abbildung sind die Adsorbatschwingungsformen eines CO-Moleküls auf einer Metalloberfläche ("on-top"-Position) dargestellt.

Oberfläche	Frequenz	Position	Desorptionstemperatur	Referenz
Fe(001)	1210-1260	vierfach	440 K	[Moo87] [Moo85]
	1900-2055	zweifach + on top		[Ben85]
	2000-2020	zweifach	306 K	[Moo87] [Moo85]
	2020-2070	on top	220 K	[Moo87] [Moo85]
Fe(011)	1610-	dreifach		[Kra99]
	1810-1890	zweifach		[Kra99]
	1890-1985	on top		[Erl81]
Fe(111)	1325-1485	deep hollow		[Bar86]
	1520-1575	deep hollow		[Bar86]
	1735-1860	shallow hollow	400 K	[Bar86]
	1940-2010	on-top	370 K	[Bar86][Sei84]

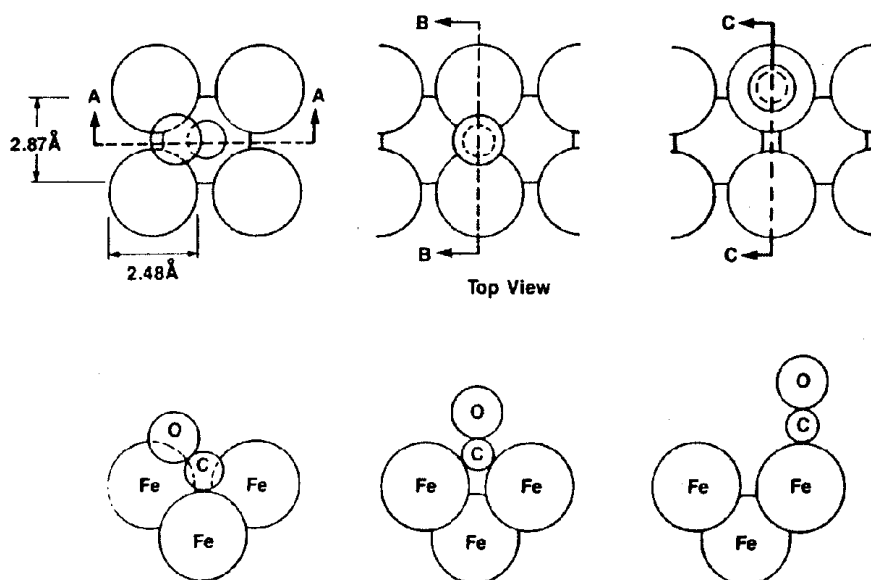
**Tab. 3.1:** Die CO-Streckschwingung auf verschiedenen Fe-Oberflächen.

### 3.1.6 Die CO-Streckschwingung von CO auf Fe

Dieser Abschnitt fasst zusammen, bei welchen Frequenzen Absorptionssignale von CO auf Fe zu erwarten sind. Als Grundlage hierfür dienen eine Reihe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen von CO auf Eiseneinkristall-Oberflächen unterschiedlicher Orientierung, die von unterschiedlichen Gruppen in den 80er Jahren vorgenommen wurden (siehe Tab.3.1).

Eine genauere Betrachtung soll hier nur für CO auf Fe(001)-Facetten gemacht werden. In Abb. 3.5 sind die unterschiedlichen Adsorptionsplätze auf der Fe(001)-Facette dargestellt. Die Position der Adsorptionslinie für Kohlenmonoxid auf dem vierfach koordinierten Platz wird in einem Bereich von  $\sim 1210 - 1260 \text{ cm}^{-1}$  angegeben (siehe [Moo87]). Dieser Platz ist mit einer festgelegten Orientierung des CO verknüpft. Für die anderen beiden

Adsorptionsplätze wird als Schwingungsfrequenzen des Kohlenmonoxids ein Bereich von  $\sim 1900\text{--}2055$  bzw.  $2070\text{ cm}^{-1}$  ([Moo87][Ben85]) angegeben. Die Absorptionslinie des Kohlenmonoxids auf dem einfach koordinierten Platz verschiebt sich von  $\sim 2020\text{--}2070\text{ cm}^{-1}$  [Moo87]. Die Position der Absorptionslinie des zweifach koordinierte Platzes wird bei hoher CO-Bedeckung mit  $\sim 2000\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$  angegeben ([Moo87][Ben85]).

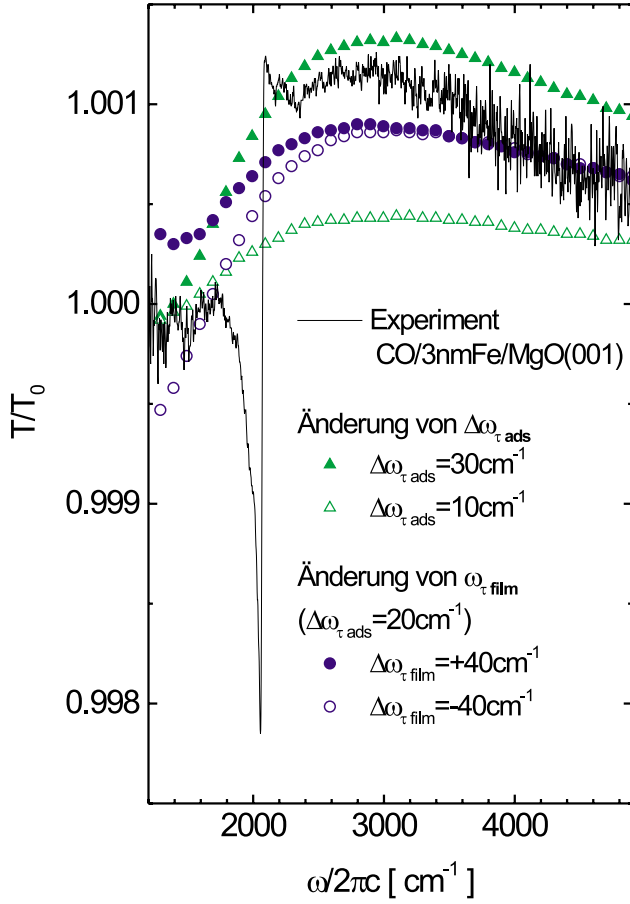


**Abb. 3.5:** Mögliche Adsorptionsplätze für CO auf der Fe(001)-Oberfläche. In der oberen Reihe sind die Adsorptionsplätze in der Aufsicht, darunter die jeweiligen Schnittbilder dargestellt. Ganz links ist der vierfach koordinierte Platz, in der Mitte der zweifach, rechts der einfach (on-top) koordinierte Platz dargestellt. Abb aus [Moo87]

### 3.2 Die Basislinienänderung durch Adsorbate

Der Einfluss von Adsorbaten auf die elektronischen Eigenschaften von Metallen ist besonders für ultradünne Filme entscheidend, da alle freien Ladungsträger von der Oberfläche beeinflusst werden. Erste theoretische Arbeiten zum Einfluss von Adsorbaten auf die optischen Eigenschaften von Metallfilmen wurden bereits in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts verfasst [Ben66]. Die ersten systematischen Untersuchungen wurden mit Ellipsometrie durchgeführt [Azz77]. Die gefundenen Änderungen in der Leitfähigkeit und in der Reflektivität liegen in der Größenordnung von 1%. Diese Änderungen können allerdings nicht allein durch einen Ladungstransfer oder durch eine reduzierte Metallfilmdicke erklärt werden. Als die heute allgemein anerkannte Ursache gilt die diffuse Streuung der Elektronen an den Adsorbaten. Eine Theorie hierzu wurde von B.N.J. Persson und A.L. Volokitin entwickelt [Per91][Per94]. Hsu, McCullen und Tobin haben jedoch darauf hingewiesen, dass für chemisorbierte Moleküle der Ladungstransfer durch die Chemisorption in der Änderung der DC-Leitfähigkeit beachtet werden muss [Kuh96].



**Abb. 3.6:**

Am Beispiel CO/3 nmFe/MgO(001) ist der Einfluss der Streuratenänderung ( $\Delta\omega_{\tau ads}$ ) auf die Grundlinie (Dreiecke) eines Transmissionsspektrums dargestellt und wie die Grundlinienänderung von der Streuratenänderung des Metallfilms  $\Delta\omega_{\tau film}$  abhängt (Kreise). Eigenschaften des Metallfilms:

Dicke 3 nm,

$$\omega_{\tau b}(\omega) = 190 \text{ cm}^{-1} + 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2,$$

$$\beta^2 = 1.6,$$

$$\varepsilon_{\infty} = 1.$$

Die Änderung der elektronischen Eigenschaften der Metallfilme durch Adsorbate wird in dieser Arbeit durch eine zusätzliche Relaxationsrate  $\Delta\omega_{\tau}$  und durch eine Änderung  $\Delta\omega_p^2$  in  $\omega_p^2$  berücksichtigt. Es soll nun kurz auf die spektrale Änderung der Transmission durch  $\Delta\omega_{\tau}$  und  $\Delta\omega_p^2$  eingegangen werden. Hierfür soll eine Näherungsformel für die Transmission des Systems Vakuum/Metall/Substrat verwendet werden (gültig nur für wenige nm dicke Filme)[Pri02c].

$$T(\omega) = \frac{4n_s}{(1+n_s) \cdot (1+n_s + 2\omega c^{-1}d \cdot \text{Im}\chi_{MF}(\omega))}. \quad (3.4)$$

Das Substrat wurde als halbunendlich und transparent angenommen, mit dem Brechungsindex  $n_s$ . Die Lichtgeschwindigkeit wird mit  $c$  bezeichnet, und  $\chi_{MF}(\omega)$  ist die Suszeptibilität des Metallfilms der Dicke  $d$ . Für die Beschreibung des Metallfilms soll hier das Drude-Modell für dünne Filme verwendet werden. Die Änderung durch das Adsorbat lässt sich somit wie folgt beschreiben:

$$\Delta \text{Im}\chi_{MF}(\omega) = \frac{\partial \text{Im}\chi_{MF}}{\partial (\omega_p^2)} \Delta \omega_p^2 + \frac{\partial \text{Im}\chi_{MF}}{\partial \omega_{\tau}} \Delta \omega_{\tau}. \quad (3.5)$$

Dies erlaubt die Bestimmung der breitbandigen Änderung der Transmission durch das Adsorbat:

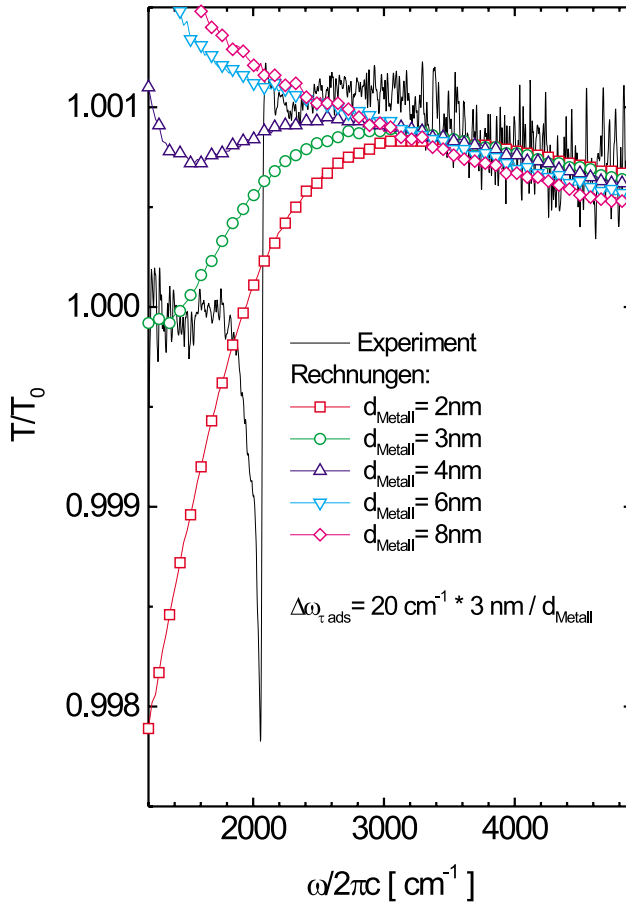
$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{2\omega c^{-1} d\text{Im}\chi_{MF}(\omega)}{1 + n_s + 2\omega c^{-1} d\text{Im}\chi_{MF}(\omega)} \cdot \left[ \frac{\Delta\omega_p^2}{\omega_p^2} + \frac{\Delta\omega_\tau}{\omega_\tau} \cdot \left( \frac{\omega^2 - \omega_\tau^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \right) \right]. \quad (3.6)$$

Anhand dieser Gleichung ist zu erkennen, dass sich die beiden unterschiedlichen Einflüsse des Adsorbats auf den Metallfilm ( $\Delta\omega_p^2$  und  $\Delta\omega_\tau$ ) unterschiedlich auf das spektrale Verhalten der Änderung der Transmission auswirken. Diese unterschiedliche Frequenzabhängigkeit ermöglicht es, zwischen einer in  $\Delta\omega_p^2$  und  $\Delta\omega_\tau$  zu unterscheiden.

In Abb. 3.6 ist der Einfluss der Streuratenänderung ( $\Delta\omega_{\tau ads}$ ) auf die Grundlinie (Dreiecke) eines Transmissionsspektrums und die Abhängigkeit der Grundlinienänderung von der Streurrate des Metallfilms  $\Delta\omega_{\tau film}$  (Kreise) dargestellt. Mit zunehmender Streuratenänderung durch das Adsorbat verschiebt sich die Grundlinie für Frequenzen oberhalb von  $1500 \text{ cm}^{-1}$  zu Werten oberhalb von 1. Dies bedeutet, dass die Transmission des Metalls erhöht wird. Betrachtet man diese Grundlinienänderung, die von den Eigenschaften des Metalls ohne Adsorbat abhängt (Kreise), sieht man, dass eine kleine, frequenzunabhängige Änderung der Streurrate des Metallfilms für Frequenzen oberhalb von  $3000 \text{ cm}^{-1}$  fast keinen Einfluss auf die Basislinienänderung hat. Für niedrige Frequenzen kann der Einfluss sehr groß sein. So zeigt sich in diesem Beispiel, dass die Transmission des Metallfilms sowohl erhöht als auch verringert werden kann.

Im Folgenden wird der Einfluss der Metallfilmdicke auf die Grundlinienänderung durch Adsorbate betrachtet werden, wobei die Zahl der Adsorbate von der Schichtdicke unabhängig sein soll. Es ist somit zu klären, was eine schichtdickenunabhängige Größe für den Einfluss des Adsorbats auf die Streurrate ist. Eine Änderung der Streurrate ist vergleichbar mit einer Änderung der Streuzentrenzahl im Volumen. Die Streuratenänderung  $\Delta\omega_{\tau ads}$  ist proportional zu einer Änderung der Streuzentrenzahl im Volumen, und so ist  $\Delta\omega_{\tau ads} \cdot d_{Metall}$  proportional zu einer Zahl von Adsorbaten an der Oberfläche. Daraus resultierend ist  $\Delta\omega_{\tau ads} \cdot d_{Metall}$  die schichtdickenunabhängige Größe. Diese Herleitung gilt für Schichtdicken, die geringer sind als die mittlere freie Weglänge der Elektronen ( $\lambda_{frei}$ ). Für größere Schichtdicken kann formal die gleiche Beziehung abgeleitet werden. In diesem Fall beschreibt  $\Delta\omega_{\tau ads}$  jedoch eine mittlere Änderung der Streurrate im Volumen, da nur nahe der Grenzfläche ( $\leq \lambda_{frei}$ ) eine Änderung der Streurrate durch das Adsorbat entstehen kann.

In Abb. 3.7 ist der Einfluss der Schichtdicke auf die Grundlinienänderung dargestellt. Der Einfluss des Adsorbats auf den Metallfilm beträgt in allen Fällen  $\Delta\omega_{\tau ads} \cdot d_{Metall} = 60 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$ . Eine starke Abhängigkeit der Grundlinienänderung von der Metallfilmdicke ist für Frequenzen unter  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Für große Frequenzen ist nur ein geringer Einfluss erkennbar. Aus den Rechnungen in Abb. 3.6 und Abb. 3.7 ist zu erkennen: wenn der Einfluss der Adsorbate auf den Metallfilm untersucht werden soll und wenn die

**Abb. 3.7:**

Am Beispiel CO/3 nmFe/MgO(001) ist der Einfluss der Metallfilmdicke auf die Grundlinienänderung eines Transmissionsspektrums durch eine Streuratenänderung ( $\Delta\omega_{\tau_{ads}}$ ) dargestellt. In der Rechnung wurde angenommen, dass die Zahl der Adsorbate und damit die Zahl der zusätzlichen Streuzentren von der Metallfilmdicke unabhängig ist. Eigenschaften des Metallfilms:

$$\begin{aligned}\omega_{\tau_b}(\omega) &= 190 \text{ cm}^{-1} + 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2, \\ \beta^2 &= 1.6, \\ \varepsilon_\infty &= 1.\end{aligned}$$

genauen Metallfilmeigenschaften nicht bekannt sind, so kann  $\Delta\omega_{\tau_{ads}} \cdot d_{Metall}$  bei hohen Frequenzen bestimmt werden.

### 3.3 Die Linienform der CO-Streckschwingung in der IR-Spektroskopie

Die experimentell gemessenen CO-Adsorptionslinien weisen zum Teil sehr starke asymmetrische Linienformen auf. Zur Erklärung solcher Linienformen entstanden verschiedene theoretische Ansätze. Erstmals wurden 1961 von U. Fano [Fan61] in der Atomphysik asymmetrische Linienformen diskutiert. Man bezeichnet sie seither als Fano-Linien. In diesem Abschnitt werde ich unterschiedliche theoretischen Modelle für die Beschreibung der dielektrischen Funktion von adsorbiertem CO auf Metallen vorstellen.

#### 3.3.1 Adiabatisches Modell in Transmission und in Reflektion

Das Adsorbat sei auf der Oberfläche gebunden, so dass folgende Voraussetzungen erfüllt sind: Die Ladung  $Z$  des Dipols soll so betrachtet werden, als ob sie an einem Ort  $r$  lokalisiert

sei. Sie kann bei einem angelegten Feld  $E$  nur wenig verschoben werden. Legt man nun ein veränderliches Feld an ein solches Adsorbat an, so stellt man fest, dass sich die Ladung um ihre Gleichgewichtslage bewegt. Dies führt zu einer Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Wechselfeld. Man kann dieses System als einen harmonischen Oszillator verstehen und gelangt zu folgendem Ansatz [Ste96] [Cha88] für eine Feldrichtung (z.B. senkrecht zur Oberfläche).

$$ZE = m\ddot{r} + \gamma m\dot{r} + m\omega_0^2 r . \quad (3.7)$$

Die Resonanzfrequenz des Oszillators ist  $\omega_0$  und die natürliche Linienbreite ist  $\gamma$ . Die reduzierte Masse ist  $m$ . Wählt man für  $r \sim r_0 e^{-i\omega t}$ , so erhält man als Lösung:

$$r = \frac{ZE}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} . \quad (3.8)$$

Somit gilt für den elementaren Dipol  $p$ :

$$p = Zr = \frac{Z^2 E}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} . \quad (3.9)$$

Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit dieses Dipoles lässt sich schreiben als:

$$\alpha(\omega) = \frac{Z^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} . \quad (3.10)$$

Darüberhinaus muss noch berücksichtigt werden, dass das Adsorbat einen elektronischen Anteil liefert, der den Beitrag von Valenzelektronen und Rumpfelektronen beinhaltet ( $\alpha_e$ ). Es soll jedoch nicht genauer auf dieses  $\alpha_e$  eingegangen werden. Da das System asymmetrisch ist, wird auch die verallgemeinerte Polarisierbarkeit nicht in jeder Raumrichtung äquivalent sein. Es kann unter Umständen sinnvoll sein, hier eine Unterscheidung zu treffen. Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit lässt sich somit durch einen normalerweise frequenzunabhängigen Anteil  $\alpha_e$  und einen frequenzabhängigen Anteil  $\alpha_v$ , der die harmonische Oszillation berücksichtigt, ausdrücken.

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \alpha_e + \alpha_v(\omega) \\ &= \alpha_e + \frac{Z^2}{m} \frac{1}{(\omega_0)^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \\ &= \alpha_e + \frac{2\mu^2\omega_0}{(\omega_0)^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Aufgrund der Polarisierbarkeit  $\alpha_e$  ist hier die effektive dynamische Ladung  $Z$  zu verwenden. Das dynamische Dipolmoment wird mit  $\mu$  bezeichnet. Die dielektrische Funktion für die Adsorbatschicht mit einem Isolator lässt sich nun näherungsweise angeben [Ste96] [Cha88]:

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\omega) &= 1 + \frac{n_a}{\varepsilon_{vac}d} \alpha(\omega) \\
&= \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \\
\omega_{IP}^2 &= \frac{n_a}{\varepsilon_{vac}d} \frac{Z^2}{m}.
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Hierbei beinhaltet  $\varepsilon_\infty = 1 + \frac{n_a}{\varepsilon_{vac}d} \alpha_e(\omega)$  den elektronischen Anteil der dielektrischen Funktion. Die Adsorbat-Schichtdicke wird mit  $d$  bezeichnet. Die Plasmafrequenz ist  $\omega_{IP}$ . Die Anzahl der Oszillatoren pro Volumeneinheit wurde mit  $n_a/d$  bezeichnet. Die Größe

$$\mu = \frac{Z\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2m^*\omega_0}} \tag{3.13}$$

entspricht dem dynamischen Dipolmoment.

Im Folgenden soll veranschaulicht werden, wie die gemessenen IR-Spektren theoretisch beschrieben werden können. Zunächst soll die Änderung der senkrechten Transmission durch ein Adsorbat ( $\Delta T_{mitAdsorbat}$ ) betrachtet werden. Ausgehend von der Annahme, dass  $n_a \cdot Im\alpha_{Adsorbat} \ll d_{Metall} \cdot Im\varepsilon_{Metall}$  kann folgende Beziehung aus den Fresnel-Koeffizienten (siehe z.B. [Ste96]) näherungsweise abgeleitet werden:

$$\frac{\Delta T_{mitAdsorbat}}{T_{ohneAdsorbat}} = - \frac{2\frac{\omega}{c} \cdot n_a \cdot Im\alpha_{Adsorbat}}{1 + n_s + 2\frac{\omega}{c} \cdot d_{Metall} \cdot Im\varepsilon_{Metall}}. \tag{3.14}$$

Die Dicke der Adsorbatschicht wird mit  $d_{Adsorbat}$  und die Dicke der Fe-Schicht mit  $d_{Metall}$  bezeichnet. Der Brechungsindex des Substrats (MgO(001)) wird mit  $n_s$  bezeichnet. Aus dieser Näherung wird ersichtlich, dass die Abschirmung des Metallfilms dazu führt, dass die Transmissionsmessung eigentlich unempfindlich auf die Adsorbatabsorption macht. Für die Änderung der Reflektion unter streifendem Einfall (Einfallswinkel  $\theta \approx 85^\circ$ ) von p-polarisiertem Licht durch das Adsorbat ( $\Delta R_{mitAdsorbat}$ ) kann folgende Näherung für eine halbunendlich dicke Metallschicht unter der Annahme, dass  $|\varepsilon_{Metall}| \cdot \cos^2 \theta \gg 1$  ist, abgeleitet werden [Lan89] (Für einen Einfallswinkel  $\theta \approx 80^\circ$  gilt diese Näherung für Eisen im Mittel-Infrarot-Bereich nicht.):

$$\frac{\Delta R_{mitAdsorbat}}{R_{ohneAdsorbat}} = - \frac{4\omega}{c \cdot \cos \theta} \cdot Im \left[ - \frac{n_a \cdot \alpha_{Adsorbat\parallel}}{\varepsilon_{Metall}} + n_a \cdot \alpha_{Adsorbat\perp} \cdot \sin^2 \theta \right]. \tag{3.15}$$

Für den Fall, dass für den Realteil  $Re(n_a \cdot \alpha_{Adsorbat\perp}) < 0$  gilt, ist eine Antiadsorption möglich (siehe [Pri00a]). Für s-polarisiertes Licht kann unter der Annahme, dass  $\omega \ll \omega_p$  ist, folgende Näherung abgeleitet werden [Lan89]:

$$\frac{\Delta R_{mitAdsorbat}}{R_{ohneAdsorbat}} = \frac{4\omega \cdot \cos \theta}{c} \cdot Im \left[ \frac{n_a \cdot \alpha_{Adsorbat\perp}}{\varepsilon_{Metall} - 1} \right]. \tag{3.16}$$

Vergleicht man die Näherung für die s- und die p-Polarisation, so ist zu erkennen, dass die zu erwartende Änderung durch das Adsorbat in der s-Polarisation aufgrund der Abschirmung wesentlich kleiner ist. In diesen Näherungen für die Reflektion wurde allerdings nicht berücksichtigt, dass die Metallfilme noch eine Transmission aufweisen können. Die Bedingung, dass  $|\varepsilon_{Metall}| \cdot \cos^2 \theta \gg 1$  ist, gilt nicht für ultradünne Fe-Filme (siehe [Star00]). Für die Berechnung der IR-Spektren sind diese Näherungsformeln jedoch nicht ausreichend, um die gemessenen IR-Spektren beschreiben zu können. Aus diesem Grund wurden alle berechneten Spektren mit einer kommerziellen Software [Sco2] berechnet, welche die Schichtoptik ohne Näherung durchführt.

### 3.3.2 Nichtadiabatisches Modell: e-h-Wechselwirkungen

Im Jahre 1985 wurde ein Artikel von David C. Langreth veröffentlicht [Lan85], der erstmals die "Fano-artige" Linienform für Absorptionslinien von Adsorbaten beschreibt. Als Ursache dieser Linienform ist demnach der dynamische Energietransfer zwischen Adsorbat und Metalloberfläche zu betrachten. Hierbei ist die Wechselwirkung von Schwingung und Elektron-Loch-Paar ausschlaggebend. In diesem Zusammenhang betrachtete D.C. Langreth Adsorbate, die einen besetzten Zustand nahe der Fermikante besitzen. Wenn sich ein Elektron in einem ansonsten neutralen Adsorbat in diesem Zustand befindet, so erzeugt es in der Metalloberfläche eine attraktive Bildladung. In der Regel hat dies zur Folge, dass dieser Zustand energetisch absinkt, sobald das Adsorbat die Oberfläche erreicht. Führt das Adsorbat Schwingungen aus, so oszilliert ebenfalls die energetische Position des Zustandes relativ zur Fermikante. Es handelt sich bei diesen Oszillationen nicht mehr um einen adiabatischen Prozess. Ein Parameter zur Charakterisierung ist die Phase  $\omega\tau$  des nun komplexen Übergangs-Dipolmoments, mit der Tunnelrate  $\tau^{-1}$  zwischen Adsorbatzustand und Metalloberfläche [Lan87].

Die Fano-ähnliche Suszeptibilität

$$\chi(\omega) = \chi_{OSC}(\omega) + \chi_{BKG}(\omega), \quad (3.17)$$

die der verallgemeinerten Suszeptibilitätsfunktion mit resonantem Hintergrund entspricht, die von Langreth [Lan85] für ein adsorbiertes Molekül vorgeschlagen wurde.

Eine Sorte von Oszillatoren (vgl. Tab.3.1) gibt den Beitrag:

$$\chi_{OSC}(\omega) = \omega_{IP}^2 \frac{(1 + i\omega\tau)^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \quad (3.18)$$

hierbei ist

$$\omega_{IP} = Z \sqrt{\frac{n_a}{\varepsilon_{vac} d_a m_{red}} \cos^2 \varphi} \quad (3.19)$$

die ionische Plasmafrequenz mit der dynamischen effektiven Ladung  $Z$  die durch "nicht-adiabatisches Intensitäts-Borgen" geändert sein kann. Die Phasenverzögerung des elektromagnetischen Beitrags zur dynamischen effektiven Ladung durch nicht-adiabatische Wechselwirkungen wird mit  $\omega\tau$  bezeichnet. Die Parameter der dynamischen effektiven Ladung sind die

Oberflächendichte  $n_a$  der Adsorbate, die Dicke  $d_a$  der Adsorbatschicht, die reduzierte Masse  $m_{red}$  der Schwingungsmode (hier: C-O-Streckschwingung) und der Winkel  $\varphi$  zwischen dem externen Feld und dem Dipolmoment des Moleküls. Die Hintergrund-Suszeptibilität wird beschrieben durch:

$$\chi_{BKG}(\omega) = \omega_{IP}^2 \frac{\tau}{\gamma} \left( \frac{\Delta Z}{Z} + i\omega\tau \right) \quad (3.20)$$

mit dem elektronischen Beitrag  $\Delta Z$  zur totalen dynamischen effektiven Ladung  $Z$ . Der Imaginärteil der Suszeptibilität  $Im(\chi_{OSC} + \chi_{BKG})$  besitzt eine Fano-Linienform. Damit der  $Im(\varepsilon(\omega))$  für alle Frequenzen positiv ist, ist eine Hintergrund-Suszeptibilität  $\chi_{BKG}(\omega)$  notwendig. Mit dem von Langreth gewählten Hintergrund kann jedoch nicht der gesamte spektrale Verlauf der Infrarot-Spektren beschrieben werden (siehe Abb. 3.8 a)).

Betrachtet man das Adsorbat nicht als eigene Schicht, sondern als eine Mischung auf atomarem Niveau (Einbettung des Oszillators in das Metall), so kann diese effektive Schicht durch eine dielektrische Funktion beschrieben werden, indem zur Suszeptibilität des Metallfilms die eines Oszillators wie in Gl. 3.18 addiert wird:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\omega_\tau} + \omega_{IP}^2 \frac{(1 + i\omega\tau)^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (3.21)$$

Der Antiadsorptions-Anteil dieses asymmetrischen Oszillators bewirkt in diesem Fall nur eine Abnahme der Absorption des Metalles. Der  $Im(\varepsilon(\omega))$  ist somit für alle Frequenzen positiv. Mit dieser neuen Form der Beschreibung von Adsorbatspektren lassen sich sowohl das breitbandige Verhalten (unter Verwendung der Annahmen in Kap. 3.2) als auch die Absorptionsstruktur beschreiben [Pri02d] (siehe Abb. 3.8 b)).

### 3.3.3 Nichtadiabatisches Modell: Reibungsmodell

Ein weiteres Modell zur Erklärung von asymmetrischen Linienformen bzw. Antiabsorptionslinien wurde von B.N.J. Persson vorgeschlagen [Per92][Per91]. Mit Hilfe dieser Theorie konnten z.B. die IR-Spektren von CO auf Cu(100) im Bereich der frustrierten Translation und der frustrierten Rotation beschrieben werden. In dieser Theorie wird eine Reibung zwischen dem Adsorbat mit Schwingungsmoden parallel zur Metalloberfläche und den Metallelektronen angenommen. Die Suszeptibilität ist

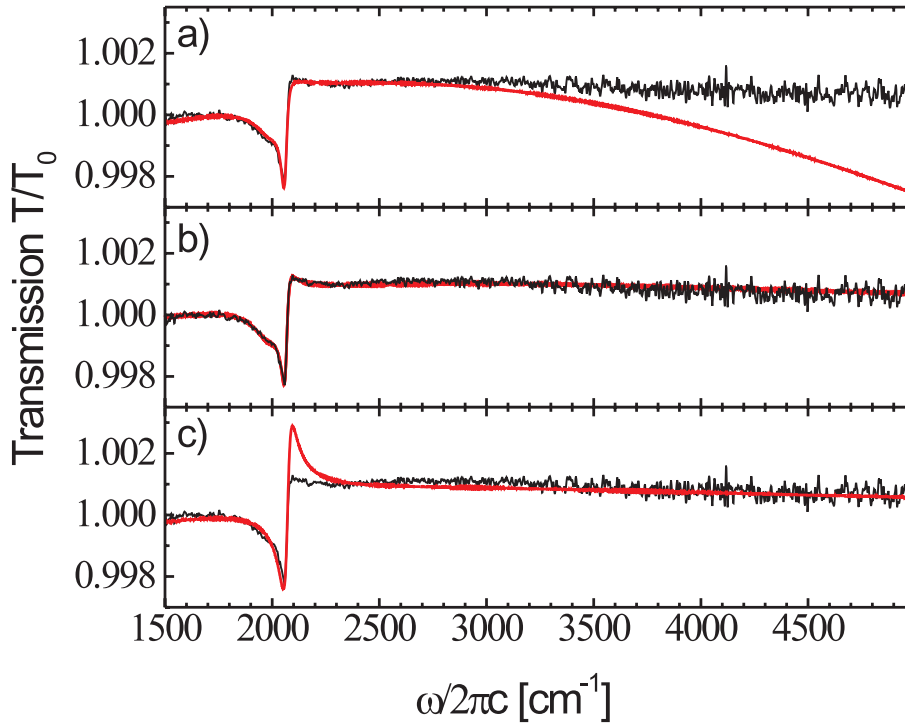
$$\chi_{Friction}(\omega) = -i \cdot \frac{\sigma_{dyn}(\omega)}{\omega \cdot \varepsilon_{vac}}, \quad (3.22)$$

wobei

$$\sigma_{dyn}(\omega) = \omega_{IP}^2(\omega) \cdot \varepsilon_{vac} \cdot [-i\omega + i\omega_\tau + \eta_s(\omega) \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}]^{-1} \quad (3.23)$$

die Leitfähigkeit des Metallfilms mit Adsorbaten auf einem Isolator ist, mit

$$\eta_s(\omega) = \frac{m_{red} \cdot n_a}{m_e \cdot n(\omega) \cdot d \cdot \tau_{e-h}} \quad (3.24)$$



**Abb. 3.8:** Dargestellt die Transmission von CO/3 nmFe/MgO(001) relativ zur Transmission von Fe/MgO im Vergleich zu berechneten Spektren. Das Spektrum wurde in [Pri01c][Pri02] diskutiert und die Präparation beschrieben. In Teil a) wurde eine Adsorbatschicht auf dem Metallfilm angenommen, deren Suszeptibilität durch zwei Oszillatoren wie in Gl. 3.18 und dem Hintergrund wie in Gl. 3.20. Zusätzlich wurde eine Änderung der Streurate des Fe-Films von  $\Delta\omega_\tau = 14 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. In Teil b) wurde zur dielektrischen Funktion des Fe-Films die Suszeptibilität zweier Oszillatoren wie in Gl. 3.18 addiert. Zusätzlich wurde eine Änderung der Streurate von  $\Delta\omega_\tau = 19 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. Die Parameter der Oszillatoren in a) und b) sind:  $\omega_0 = 2062 \text{ cm}^{-1}, 2005 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\gamma = 33 \text{ cm}^{-1}, 150 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_{IP} = 272 \text{ cm}^{-1}, 309 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_\tau = 0.64, 0.6$  [Pri01c]. In Teil c) wurde eine Suszeptibilität wie in Gl. 3.22 verwendet mit  $\eta_s(\omega = \omega_0) = 18 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma = 42 \text{ cm}^{-1}$ . In diesen Rechnungen wurden für den Fe-Film  $\omega_{\tau b}(\omega) = 190 \text{ cm}^{-1} + 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2$  und  $\beta^2 = 1.6$  verwendet.

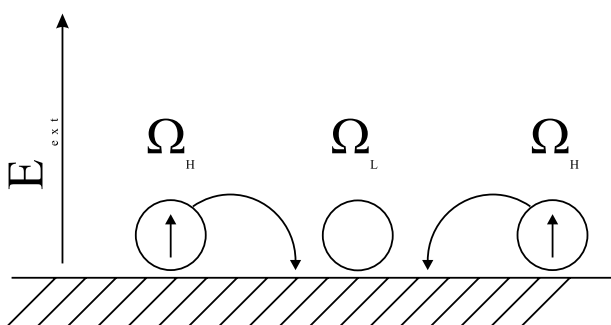
Die Anzahl der Adsorbate pro Fläche ist  $n_a$ .  $m_{red}$  und  $m_e$  sind die Adsorbat- und Elektronen-Massen,  $n$  ist die Zahl der Leitungselektronen je Volumen,  $d$  ist die Metallfilmdicke und  $1/\tau_{e-h}$  ist die Dämpfung der Schwingung parallel zur Oberfläche durch Elektron-Loch-Paar-Anregungen. Für die interne Schwingung eines zur Oberfläche verkippten CO Moleküls ist zu erwarten, dass die Dämpfung der Schwingung  $\gamma$  größer ist im Vergleich zum Reibungskopplungs-Parameter  $\eta_s(\omega)$ . Nur für Schwingungen parallel zur Oberfläche von atomaren Adsorbaten und in Abwesenheit von anderen Verbreiterungsmechanismen wie z.B. inhomogene Linienverbreiterung [Per81][Per86a], Dephasierung [Per97][Per86] und der Zerfall durch Wechselwirkung mit Phononen) sind die zwei Dämpfungsterme gleich [Per00]. Mit diesem Modell konnte die Grundlinienänderung jedoch nicht die Absorptionsstrukturen im Bereich der CO-Streckschwingung der von mir untersuchten Systeme beschrieben



werden (siehe Abb. 3.8 c)).

### 3.3.4 Der Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf die Linienform

Bisher wurde die Linienform der Absorptionslinien von einzelnen Adsorbaten betrachtet. In diesem Abschnitt möchte ich darauf hinweisen, dass auch die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten einen Einfluss auf die Linienform nehmen kann. Diese Wechselwirkungen können jedoch nicht die gemessenen Asymmetrien erklären. Ich werde nun qualitativ beschreiben, wie die laterale Dipol-Kopplung (für Dipole senkrecht zum Abstandsvektor) das Infrarot-Absorptionsspektrum beeinflusst. Betrachtet man ein isotropes Gemisch von zwei unterschiedlichen Oszillatoren (mit den nahe beieinander liegenden Frequenzen  $\Omega_L < \Omega_H$  und Dipolmomenten  $\perp$  zum Abstandsvektor), so schirmt der höherfrequente Oszillator  $\Omega_H$  das Feld bei der Resonanzfrequenz des niedrigeren Oszillators  $\Omega_L$  ab und reduziert somit die Absorption des niederfrequenten Oszillators  $\Omega_L$  (siehe Abb. 3.9).



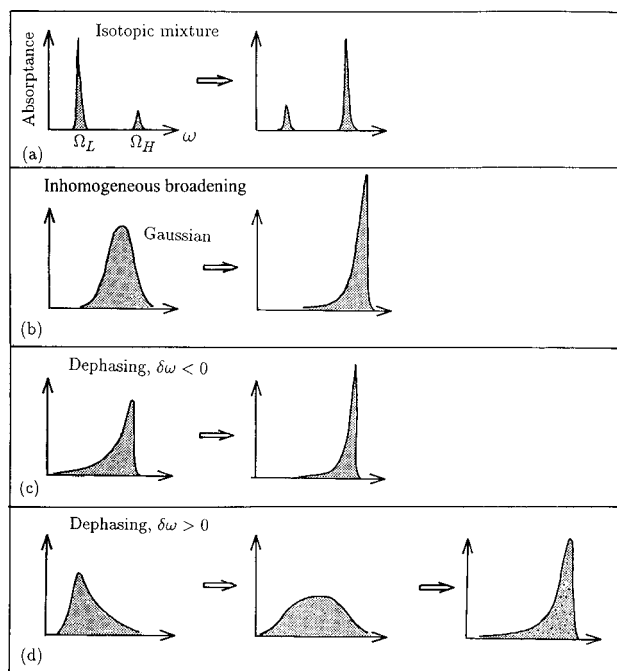
**Abb. 3.9:** Illustration der Dipol-Dipol-Kopplung zweier Dipolsorten mit den nahe beieinander liegenden Frequenzen  $\Omega_L < \Omega_H$  auf einer Metalloberfläche.

Andererseits verstärkt der niederfrequente Oszillator  $\Omega_L$  die Absorption des höherfrequenten Oszillators  $\Omega_H$ . Somit reflektiert das Absorptionsprofil nicht den Anteil der Oszillatoren auf der Oberfläche wie in Abb. 3.10 a) zu sehen ist.

Betrachtet man nun ein inhomogen verbreitertes Absorptionsprofil ohne Wechselwirkung zwischen den Molekülen, so wird das Absorptionsprofil eine symmetrische Gauß-Kurve sein (Abb. 3.10 b) (links). Durch eine starke Dipol-Kopplung wird das Absorptionsprofil jedoch asymmetrisch und schmaler, da der höherfrequente Anteil der Absorptionsbande den niederfrequenten Anteil abschirmt (Abb. 3.10 b) (rechts).

Die Linienform wird außerdem durch "Dephasing" verändert. Dephasing ( $\delta\omega$ ) beschreibt die Änderung der Resonanzfrequenz durch die Anregung einer niederfrequenten Mode (z.B. frustrierte Translation). Ohne Dipol-Kopplung bewirkt dies eine Asymmetrie in der Absorptionslinie, die von dem Vorzeichen von  $\delta\omega$  abhängt. Auch hier bewirkt die Dipol-Kopplung eine Verstärkung bzw. eine Änderung in der Asymmetrie (Abb. 3.10 c), d).

Die Beschreibung der experimentellen Daten ist mit diesem Modell jedoch nicht möglich. Denn es können mit diesem Modell keine asymmetrischen Linien mit Antiabsorptionsanteilen erklärt werden.

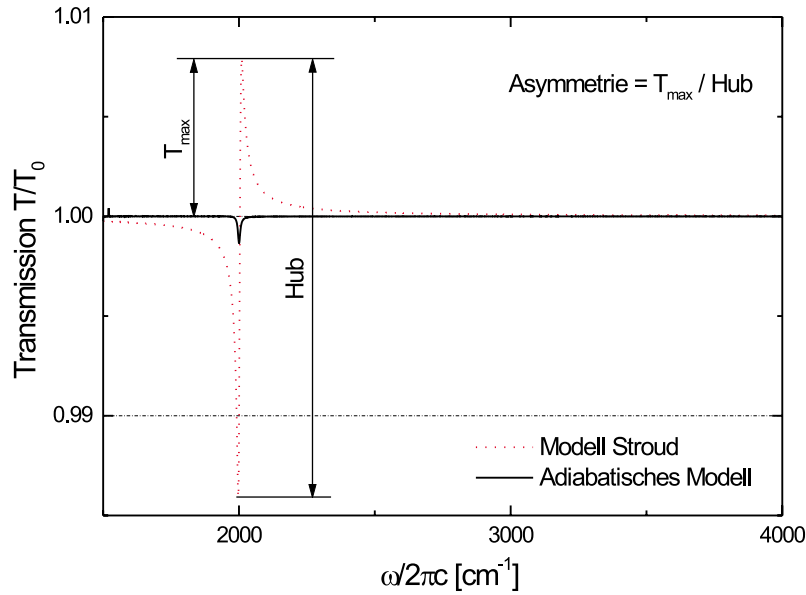


**Abb. 3.10:** a) Absorptionsspektrum für ein isotropes Gemisch ohne Dipol-Kopplung (links) mit starker Dipol-Kopplung (rechts). b) Ohne Dipol-Kopplung führt eine inhomogene Verbreiterung zu einem symmetrischen Peak (z.B. Gauß) (links). Mit starker Dipol-Kopplung wird der Peak asymmetrisch (rechts). c) Schwingungsphasen Relaxation für  $\delta\omega < 0$  ohne (links) und mit (rechts) Dipol-Kopplung. d) Schwingungsphasen Relaxation für  $\delta\omega > 0$  mit zunehmender Stärke der Dipol-Kopplung. [Per97]

### 3.3.5 Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen

Bei der Untersuchung von Adsorbaten auf rauen Metallfilmen, stellt sich die Frage über die Wechselwirkung der Adsorbatschwingung mit den Oberflächenplasmonen der Metallcluster. Wie ich schon in Abschnitt 2.3.2 und 2.3.3 dargelegt habe, haben diese Oberflächenplasmonen der Metallcluster einen Einfluss auf die Absorption des Films auch in jenem Frequenzbereich, in dem die Resonanzfrequenz der zu untersuchenden Adsorbatschwingung liegt. Somit ist auch zu erwarten, dass die Oberflächenplasmonen der Metallcluster die Absorption der Adsorbate beeinflussen. Dies kann berücksichtigt werden, wenn für die dielektrische Funktion  $\varepsilon_L$  in der Effektiv-Medium-Gleichung (2.11) anstatt von Vakuum die dielektrische Funktion eines harmonischen Oszillators verwendet wird. In der vorliegenden Arbeit bezeichne ich dieses Vorgehen als "Stroud-Modell".

In Abb. 3.11 ist der Vergleich zwischen einer Rechnung mit Oberflächenplasmonen Wechselwirkung und einer Rechnung ohne Oberflächenplasmonen Wechselwirkung für einen 1 nm-dicken Eisenfilm (für die dielektrische Funktion wurden Festkörperdaten verwendet [Ord85]) dargestellt. Für das Adsorbat wurde eine dielektrische Funktion wie in Gl. 3.12 mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$  und der Linienbreite  $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Als totale effektive dynamische Ladung  $Z$  wurde  $0.42e$  ( $e$  ist die Elementarladung) verwendet. Dieser Wert kann aus der Peakfläche der IR-Absorptionslinie von CO/NaCl(001) [Hei92] abgeschätzt werden. Die Zahl der Adsorbate pro Fläche entspricht zwei Adsorbate pro Oberflächenatom der Fe(001)-Facette. Weiterhin wurde angenommen, dass die Gesamtzahl der Adsorbate nicht vom Füllfaktor  $F$  des Metalles abhängig ist ( $\omega_{IP}^2 = \frac{Z^2 n_a}{\varepsilon_{vac} d_{Opt} (1-F)}$ ). Dies ist zwar nicht dem Experiment entsprechend, es kann dadurch jedoch gezeigt werden, in wie weit die Signalgröße des Adsorbats von den Parametern



**Abb. 3.11:** Der Einfluss von Oberflächen-Plasmonen auf das Absorptionssignal eines Adsorbats. Die symmetrische und kleine Absorptionslinie wurde ohne Wechselwirkung berechnet (d.h. es wurde ein kontinuierlicher Metallfilm angenommen, auf dem sich eine Schicht ( $d=0.24$  nm) von Adsorbaten befand), die andere mit Wechselwirkung (Stroud-Modell). Für die Rechnung wurde verwendet:

Dicke des Metallfilms  $d = 1$  nm,

dielektrische Funktion des Metalls entspricht Festkörperdaten ([Ord85]),

dielektrische Funktion des Adsorbats mit  $\omega_0 = 2000$   $cm^{-1}$ ,  $\gamma = 10$   $cm^{-1}$ ,  $Z = 0.42e$ ,  $n_a = 2.4 \cdot 10^{15} cm^{-2}$  dies entspricht 2 CO-Moleküle pro Oberflächenatom der Fe(001)-Facette,

Dimension  $D=2$ ,

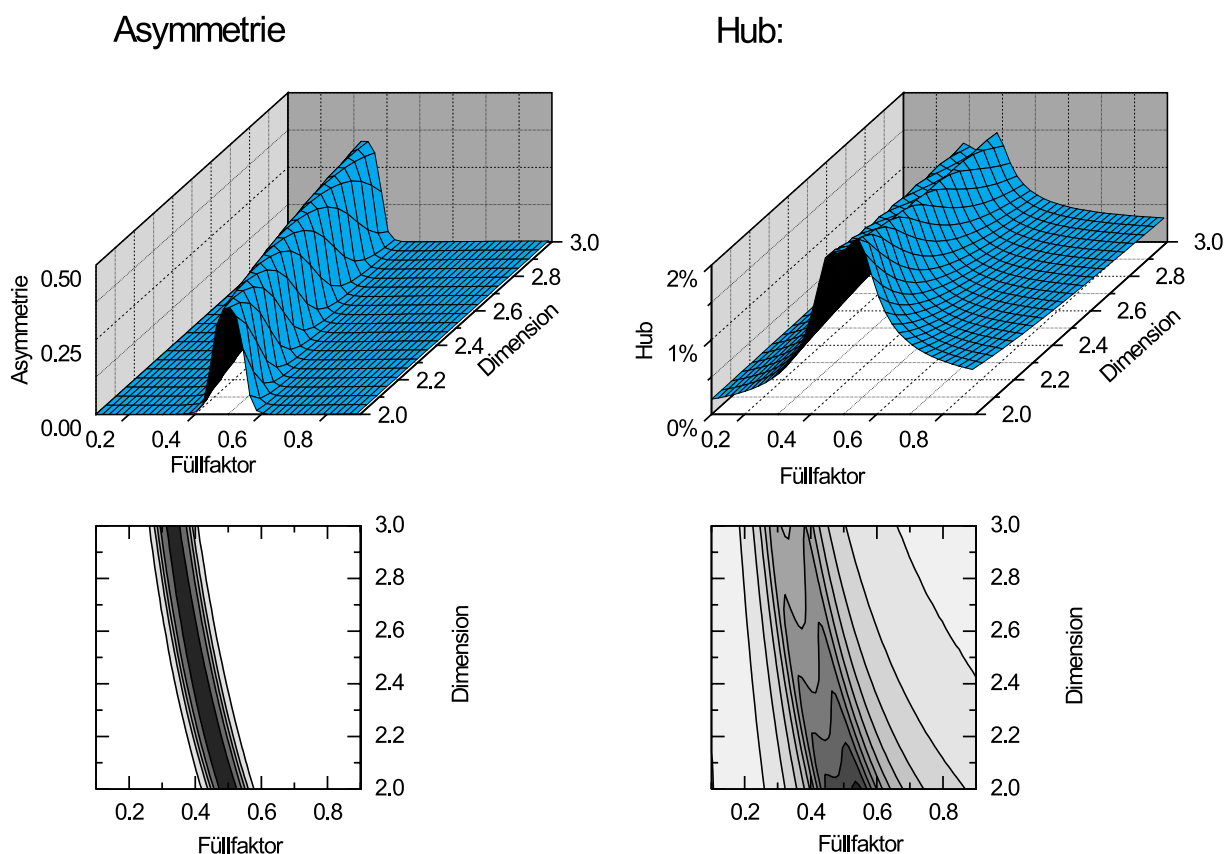
Füllfaktor  $F=0.5$ .

Dimension und Füllfaktor abhängt.

Auffällig ist, dass die Signalgröße für den Fall der Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen wesentlich größer ist als ohne Wechselwirkung. Das heißt, dass die Wechselwirkung von Adsorbaten mit Oberflächenplasmonen eine verstärkte Infrarot-Absorption bewirkt. Das Verhältnis der Größe der Absorptionslinie (Hub) beträgt in diesem Fall  $\approx 15$ . Zudem weist die Absorptionslinie eine starke Asymmetrie auf. Zu beachten ist, dass sich die Position der Absorptionslinie trotz der Verstärkung nicht verändert.

Im Folgenden soll der Einfluss der Dimensionalität und des Füllfaktors näher betrachtet werden (siehe Abb. 3.12). Als Maß für die Signalgröße habe ich die Differenz zwischen dem relativen Transmissionsmaximum ( $T_{max}$ ) und -minimum ( $T_{min}$ ) verwendet:

$$Hub = T_{max} - T_{min} .$$



**Abb. 3.12:** Berechnete Asymmetrie (Darstellungen links) und Hub (siehe Test) in Abhängigkeit von Dimension und Füllfaktor. Die Zahl der Adsorbate wurde so skaliert, dass die Gesamtzahl der Adsorbate vom Füllfaktor unabhängig ist. Für die Rechnung wurde verwendet:

Dicke des Metallfilms:  $d = 1 \text{ nm}$

dielektrische Funktion Metall: Festkörperdaten ([Ord85])

dielektrische Funktion Adsorbat:  $\omega_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 0.42e$ ,  $n_a = 2.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$   
 dies entspricht 2 CO-Moleküle pro Adsorbate Oberflächenatom der Fe(001)-Facette

Es ist zu beachten, dass die Größe des Hubes für asymmetrische Linien nicht proportional zur Peakfläche symmetrischer Linien ist. Um eine genaue Angabe der Signalverstärkung machen zu können, ist eine Linienformanalyse notwendig. Die Asymmetrie wird hier durch das Verhältnis des relativen Transmissionsmaximums zum Hub bestimmt:

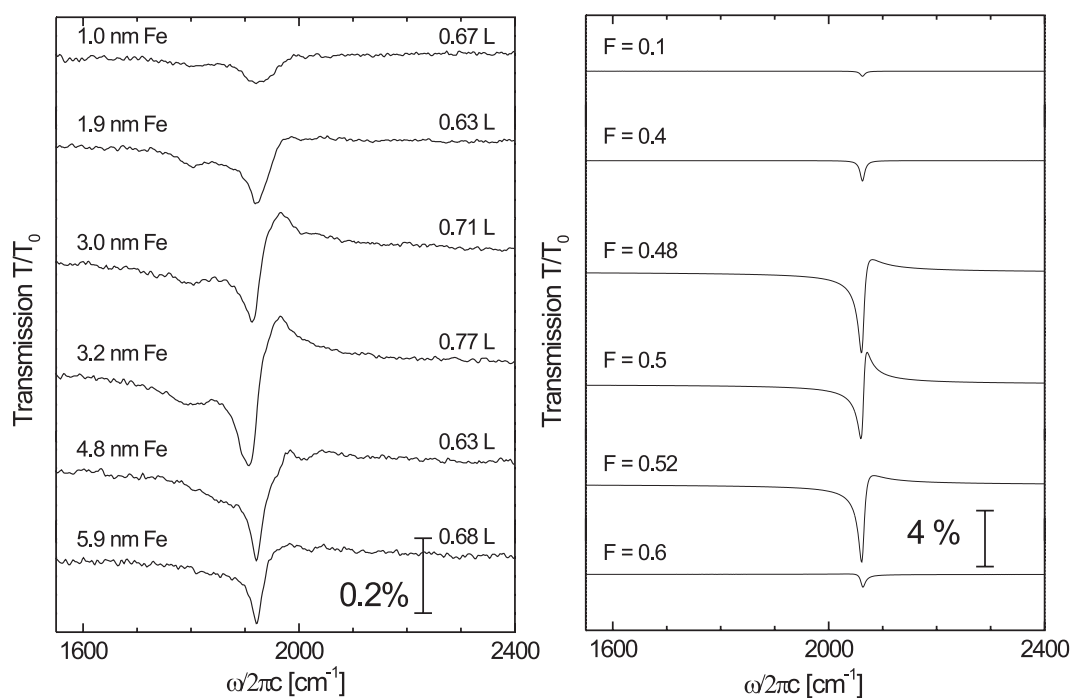
$$\text{Asymmetrie} = \frac{T_{\max}}{\text{Hub}} .$$

Die Asymmetrie hängt hier stark vom Füllfaktor ab. Am größten ist sie an der Perkolationschwelle (Dimension 2 bzw. 3 Perkolationschwelle bei Füllfaktor 0.33 bzw. 0.5). Für Füllfaktoren, die um 0.1 kleiner oder größer sind als die Perkolationschwelle, zeigt dieses Modell keine bzw. nur eine kleine Asymmetrie (kein Antiabsorptions-Anteil). Auch experimentelle Ergebnisse zeigen ein Maximum der Asymmetrie der Absorptionslinien von CO auf ultradünnen Fe-Filmen auf MgO(001) ([Kra00]). Die Asymmetrie für  $D=2$  ist im

Vergleich zu  $D=3$  geringfügig größer. Da im Filmwachstum sowohl die Dimension  $D=2$  als auch  $D=3$  auftreten kann, wurden die Rechnungen für unterschiedliche Dimensionen durchgeführt.

Betrachtet man die Signalgröße (Hub), so sieht man, dass diese im Bereich der Perkolationschwelle am größten ist. Im Gegensatz zur Asymmetrie hängt die Signalgröße deutlich von der Dimension ab. Im hier berechneten Fall ist die Signalgröße im zweidimensionalen Fall im Vergleich zum dreidimensionalen Fall um den Faktor 1.6 größer.

In früheren Experimenten (siehe Abb. 3.13 links) wurde beobachtet, wie mit ansteigender Filmdicke die Asymmetrie zunächst anwächst, bei der Perkolation maximal wird und dann wieder abnimmt. In Abb. 3.13 sind berechnete relative Transmissionsspektren von Adsorbaten auf Metallfilmen in Abhängigkeit vom Füllfaktor  $F$  dargestellt. Die Dicke des effektiven Mediums wurde konstant gehalten. Ein Ansteigen des Füllfaktors bedeutet, dass in dieser Schicht mehr Metall vorhanden ist; es ist daher mit dem Anstieg der Filmdicke im Experiment vergleichbar. Die experimentelle Abhängigkeit der Asymmetrie kann näherungsweise wiedergegeben werden. Der Bereich des Füllfaktors, in dem die Asymmetrie auftritt, ist jedoch wesentlich kleiner als jener, der im Experiment beobachtet wird. Dieser Effekt wird in Kap. 5.2 genauer diskutiert.



**Abb. 3.13:** Im linken Teil der Abbildung ist die Transmission von CO auf Fe/MgO(001) relativ zur Transmission von Fe/MgO(001) dargestellt. Die Fe-Filme wurden bei 430 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. Die Daten stammen aus [Kra99]. Im rechten Teil sind berechnete relative Transmissionsspektren von Adsorbaten auf Metallfilmen in Abhängigkeit vom Füllfaktor dargestellt. Die dielektrische Funktion der Adsorbate bleibt bei Änderung des Füllfaktors unverändert, d.h. die Zahl der Adsorbate ist abhängig vom Füllfaktor. Für die Rechnung wurde verwendet:

$D=2$ ,

Dicke der Schicht des effektiven Medium  $d = 3 \text{ nm}$ ,

dielektrische Funktion des Metalls entsprechend Festkörperdaten ([Ord85]) mit  $\beta = 3$ ,

dielektrische Funktion des Adsorbats mit  $\omega_0 = 2063 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{IP} = 53 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4. Versuchsaufbau

### 4.1 Aufbau der Anlage

In diesem Kapitel stelle ich zuerst die Apparatur vor, mit der unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) Proben präpariert und untersucht werden können. Im zweiten Teil dieses Kapitels werde ich die Fourier-Transform-Spektroskopie erläutern, und im dritten Teil die Fern-Infrarot-Spektroskopie.

#### 4.1.1 Die UHV-Kammer

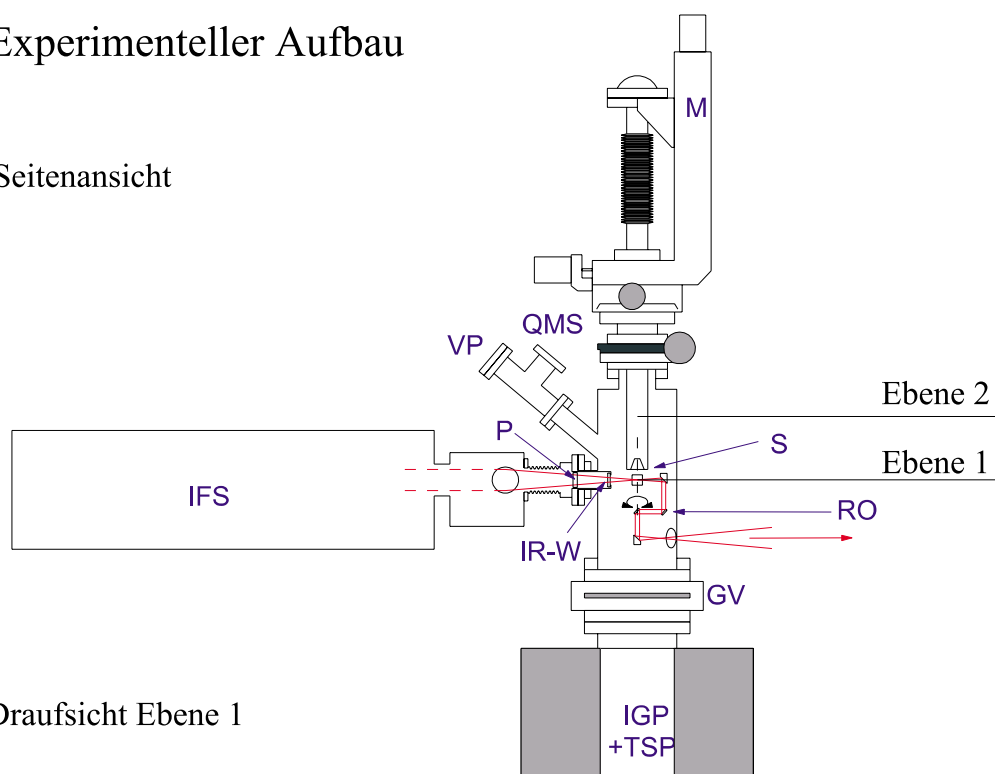
Das Konzept der UHV-Kammer sieht 3 typische Probenpositionen vor: Die Kammerebenen 1 und 2 sowie das Transfersystem. Das Transfersystem besteht aus einer kleinen Kammer, die über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 260) evakuiert wird. Dabei beträgt der Druck ca.  $10^{-6} Pa$ . Über eine Schleusentür (SP) wird der Probenhalter in den Transferstab (T) gesetzt. Zwei Filamente ermöglichen ein Heizen des Probenhalters im Hochvakuum. Hierbei werden typischerweise Temperaturen von ca. 500 K erreicht. In Kammerebene 2 (siehe Abb. 4.1, Ebene2) wird der Probenhalter mit Probe über ein Plattenventil (GV) vom Transfersystem in die UHV-Kammer eingeschleust, das UHV wird bei diesem Vorgang nicht zerstört. Mit Hilfe eines kühl- und heizbaren Manipulators (M) (Firma Vab) kann der Probenhalter aus dem Transferstab entnommen und in der UHV-Kammer an die verschiedenen Kammerpositionen gebracht werden. Die Probe kann mit einer Spaltzange (CC)(Eigenbau) gespalten werden, was die Herstellung von hochreinen Kristalloberflächen ermöglicht. Ein Chrom-Verdampfer (Cr-E) (Eigenbau [Gre99]) ermöglicht durch Aufbringen von Chromkontakten Leitfähigkeitsmessungen. Erste Messungen habe ich bereits durchgeführt, werde jedoch in dieser Arbeit nicht darauf eingehen.

In Kammerebene 1 (Ebene 1) befindet sich die eigentliche Experimentierposition. Hier wird die Metallschicht aufgebracht und untersucht. Es besteht die Möglichkeit, Kupfer und Eisen aufzudampfen. Zwei wassergekühlte Elektronenstoß-Metallverdampfer (ME) (Omicron EFM3) stehen hierzu zur Verfügung. Die Bestimmung der aufgetragenen Schichtdicke erfolgt mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdickenmeßgeräts (Tetra MTM-10), das sich an die Aufdampfposition der Probe fahren lässt. Bei Adsorptionsexperimenten werden mit einem Feindosierventil (LV) (Varian) kleinste Mengen CO in die UHV-Kammer eingelassen. Der typische Druck ist  $p_{CO} \approx 2 \cdot 10^{-6} Pa$ .

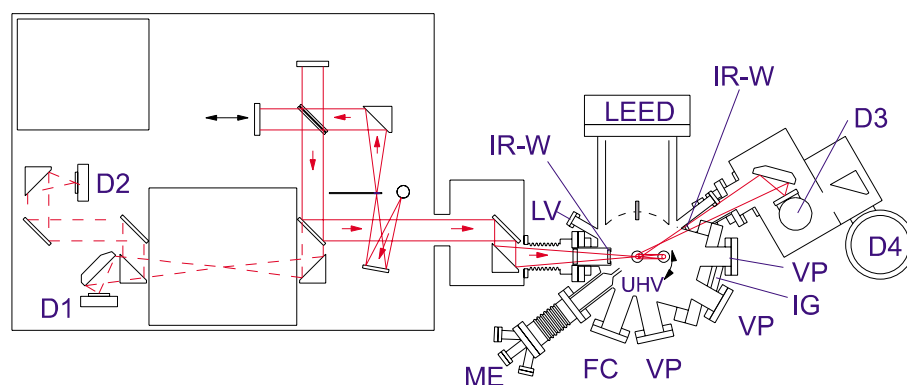
Eine Möglichkeit zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit bietet das in dieser Ebene eingebaute LEED-System (Low Enery Electron Diffraction) (Omicron SPECTA-LEED). Zur Untersuchung des Restgases steht ein Quadropolmassenspektrometer (QMS) (Vacuum Generators) zur Verfügung.

## Experimenteller Aufbau

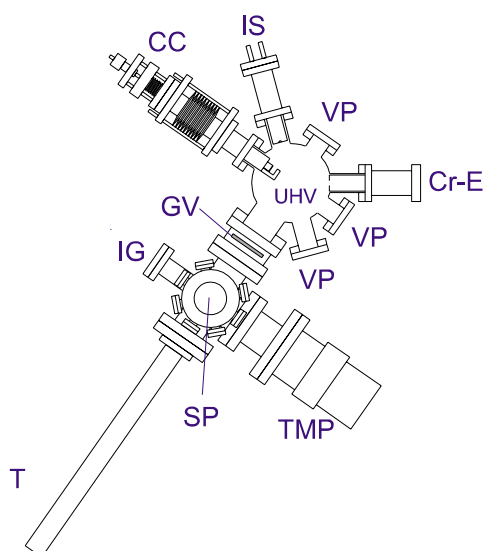
Seitenansicht



Draufsicht Ebene 1



Draufsicht Ebene 2



**Abb. 4.1:** Experimenteller Aufbau zur IR-Spektroskopie von Adsorbaten und dünnen Filmen unter UHV-Bedingungen. Legende der Abkürzungen siehe Abb. 4.2.



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

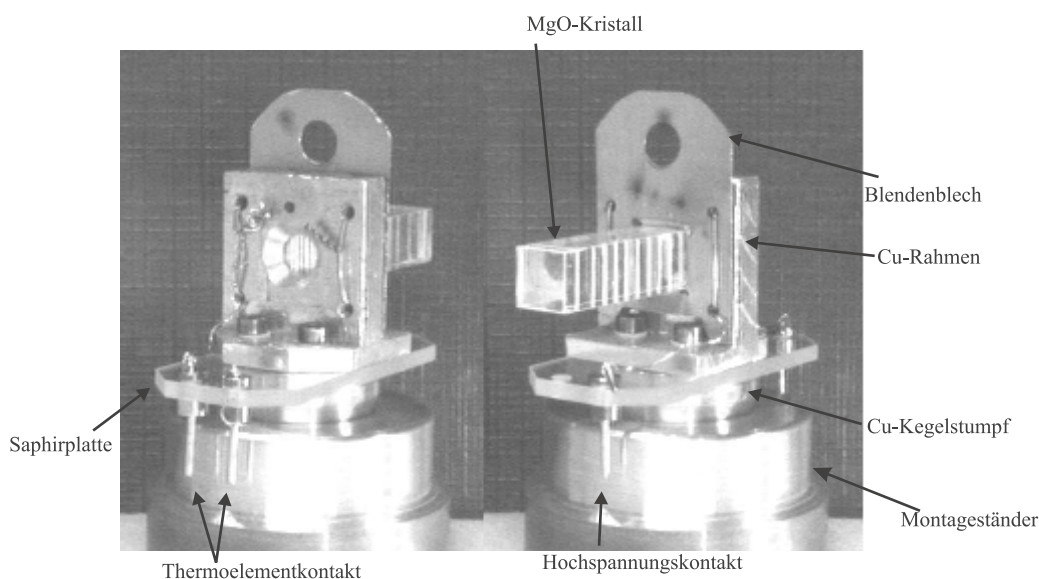
**Abb. 4.2:** Legende der Abkürzungen in Abb. 4.1

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

Der Probenhalter (siehe Abb. 4.3), den ich für meine Messungen verwendet habe, war so konzipiert, dass es möglich war, die Probe sowohl durch Elektronenstoß auf  $T \approx 700\text{ K}$  zu heizen, als auch mit Hilfe der Stickstoffkühlung des Manipulators auf  $T \approx 90\text{ K}$  zu kühlen. Thermoelemente, die mit der Probe thermisch kontaktiert wurden, erlaubten, die Proben temperatur zu bestimmen.

#### 4.1.2 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Das FTIR-Spektrometer ist seitlich an die Kammer angekoppelt. Sein Strahlengang ist so ausgelegt, dass der IR-Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert werden kann. Der Übergang zwischen FTIR-Spektrometer und UHV-Kammer bzw. UHV-Kammer und Detektor-Kammer wird durch IR-durchlässige Si-Fenster (IR-W) ermöglicht. Für die Detektion des IR-Signals wurde die Detektorposition D3 (siehe Abb. 4.1) verwendet. Die Möglichkeit des Wechsels zwischen Reflektions- und Transmissionsgeometrie ohne Umbau der UHV-Apparatur ist durch eine winkelverstellbare Optikeinheit (RO) (Eigenbau [Kra99]) gegeben (Umkonstruktion siehe folgendes Kapitel). Um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erlangen, verwendete ich in meinen Messungen als Strahlteiler einen mit Germanium beschichteten KBr-Strahlteiler für das mittlere Infrarot ( $400\text{-}4800\text{ cm}^{-1}$ ) in Kombination mit einem mit flüssigem Stickstoff ( $T=77\text{ K}$ ) gekühlten MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellurid) mit einem Spektralbereich von  $600\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$ . Die Lichtquelle des Fourier-Transform-Infrarotspektrometers ist ein Temperaturstrahler, dessen Intensitätsmaximum bei ca.  $1750\text{ cm}^{-1}$  liegt [Bru35].



**Abb. 4.3:** Abbildung des Probenhalters (Blick auf Montageständer),  
**links:** Rückansicht, **rechts:** Vorderansicht.

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

#### 4.1.3 Die Bestimmung des CO-Angebots

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

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

Die Messröhre ist auf Stickstoff geeicht. Es ist daher ein systematischer Fehler in der CO-Angebotsbestimmung vorhanden, da die Ionisationswahrscheinlichkeit von  $N_2$  und CO in geringem Maße unterschiedlich ist. Die Empfindlichkeit einer solchen Messröhre beträgt 1,07 für CO relativ zur Empfindlichkeit auf  $N_2$  [Hen94]. Es stellt sich nun die Frage, ob die Bestimmung des UHV-Kammerdrucks sinnvoll ist, da der CO-Partialdruck die eigentliche Größe darstellt. Vor dem CO-Einlaß liegt der Druck jedoch in der Größenordnung von  $\sim 6 \cdot 10^{-9} Pa$  und während des CO-Angebots bei  $\sim 2 \cdot 10^{-6} Pa$ , was bedeutet, dass der Restgasdruck vernachlässigbar klein ist. Hinzu kommt, dass das Restgas zu einem Großteil aus Kohlenmonoxid besteht. Innerhalb von 30 min werden somit ca. 0.05L CO angeboten. Aus diesem Grund wird ein schnelles Erreichen einer stabilen Proben temperatur angestrebt.

Die Zahl  $Z_s$  der pro Zeit- und Flächeneinheit auf einer Oberfläche auftreffenden Gasmoleküle ist eine druck- und temperaturabhängige Größe. Sie kann in folgender Form

beschrieben werden [Hen94]:

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

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

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

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

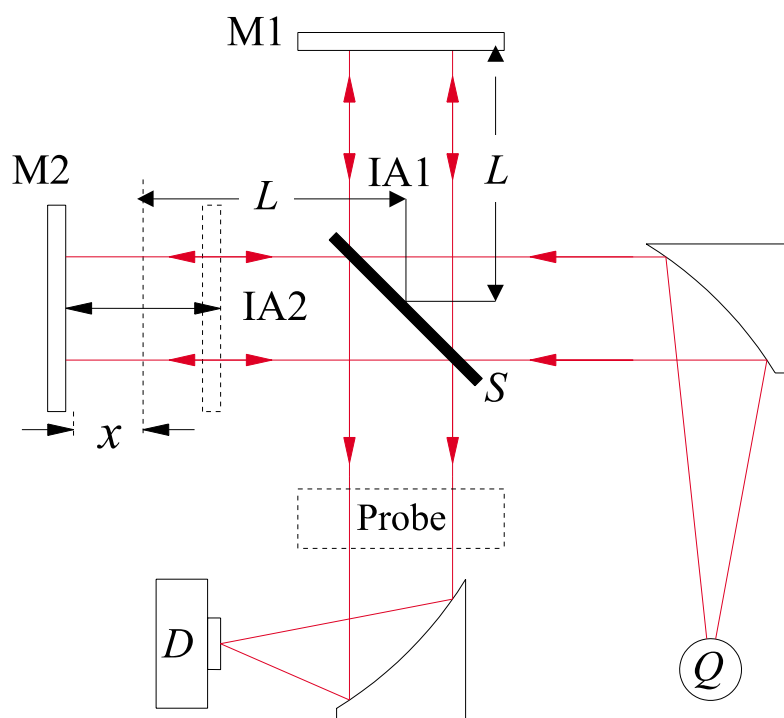
## 4.2 Fourier-Transform-Spektroskopie

### 4.2.1 Funktionsweise der Fourier-Transform-Spektroskopie

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

Das Herzstück eines Fourier-Transform-Spektrometers stellt das Michelson-Interferometer dar (siehe Abb. 4.4).

Der von der Quelle (Q) ausgehende Strahl wird durch einen Strahlteiler (S) in 2 Teilstrahlen aufgespalten. Die beiden Teilstrahlen werden jeweils an einem Spiegel reflektiert, wobei einer der Spiegel beweglich (M2), der andere feststehend (M1) ist. Der Strahlteiler rekombiniert die beiden Teilstrahlen wieder und bringt sie in Interferenz. Der zur Strahlenquelle gerichtete Anteil geht verloren. Die Phasendifferenz der beiden Teilstrahlen wird durch Veränderung der optischen Wegstrecke (Verändern der Spiegelposition des Spiegels



**Abb. 4.4:** Schema eines Fourier-Transform-Spektrometers mit Michelson-Interferometer:

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

M2) moduliert, womit sich auch die Interferenzamplitude ändert. Das Signal einer monochromatischen Strahlungsquelle in Abhängigkeit des Wegunterschieds ( $x$ ), das an einem Detektor erfasst wird, hat folgende Form [Gun95]:

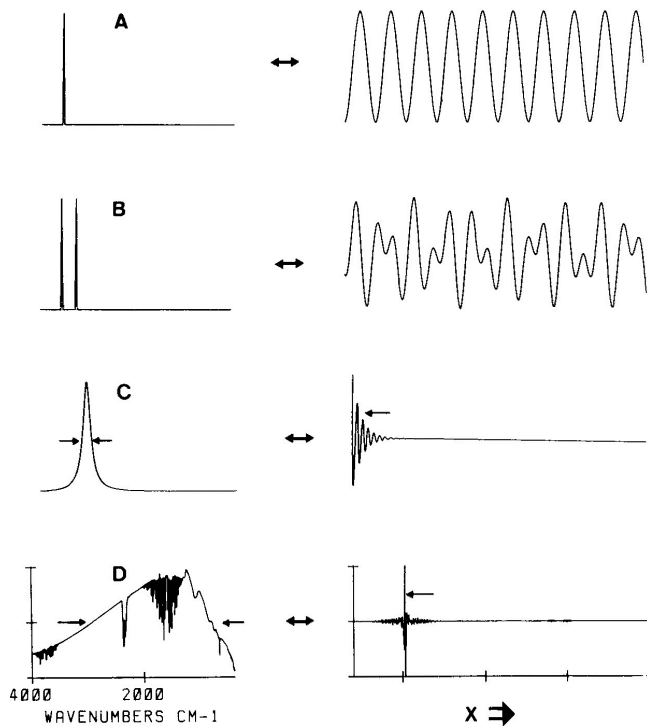
$$I(x) = I_0 \{1 + \cos(2\pi\nu x)\} . \quad (4.1)$$

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

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx . \quad (4.2)$$

Die experimentell erhaltenen Interferogramme sind in der Regel nicht symmetrisch. Dies beruht auf frequenzabhängigen Phasenverschiebungen, die durch optische und elektronische Effekte hervorgerufen werden. Demzufolge muss eine komplexe Fourier-Transformation durchgeführt werden, in der auch die nicht symmetrischen Teile des Interferogramms betrachtet werden (siehe [Kra99]).

Die Bestimmung des Wegunterschieds erfolgt durch Bestimmung eines simultan aufgenommenen Interferenzsignals, das von einem He-Ne-Lasers erzeugt wurde. Die maximale Frequenz bzw. Wellenzahl, die noch eindeutig detektiert werden kann, hängt aus



**Abb. 4.5:** Beispiele für Spektren (links) und den ihnen entsprechenden Interferogrammen (rechts).

**A** eine monochromatische Linie,

**B** zwei monochromatische Linien,

**C** Lorentz-Linie,

**D** breitbandiges Spektrum einer polychromatischen Quelle. Entnommen aus [GroXX].

signaltheoretischen Gründen vom Abstand  $\Delta x$  zwischen zwei Meßpunkten im Interferogramm ab. Weiterhin hat sich herausgestellt, dass ein beliebiges Signal ohne Informationsverlust digitalisiert werden kann, wenn eine Abtastfrequenz vorliegt, die größer oder zumindest gleich dem Doppelten der Bandbreite des zu messenden Signals ist. Diese Aussage ist das sogenannte Nyquist-Kriterium, das für die Fourier-Transform-Spektroskopie sehr wichtig ist. Als Gleichung ist dieses Kriterium in folgender Form darstellbar [Gun95]:

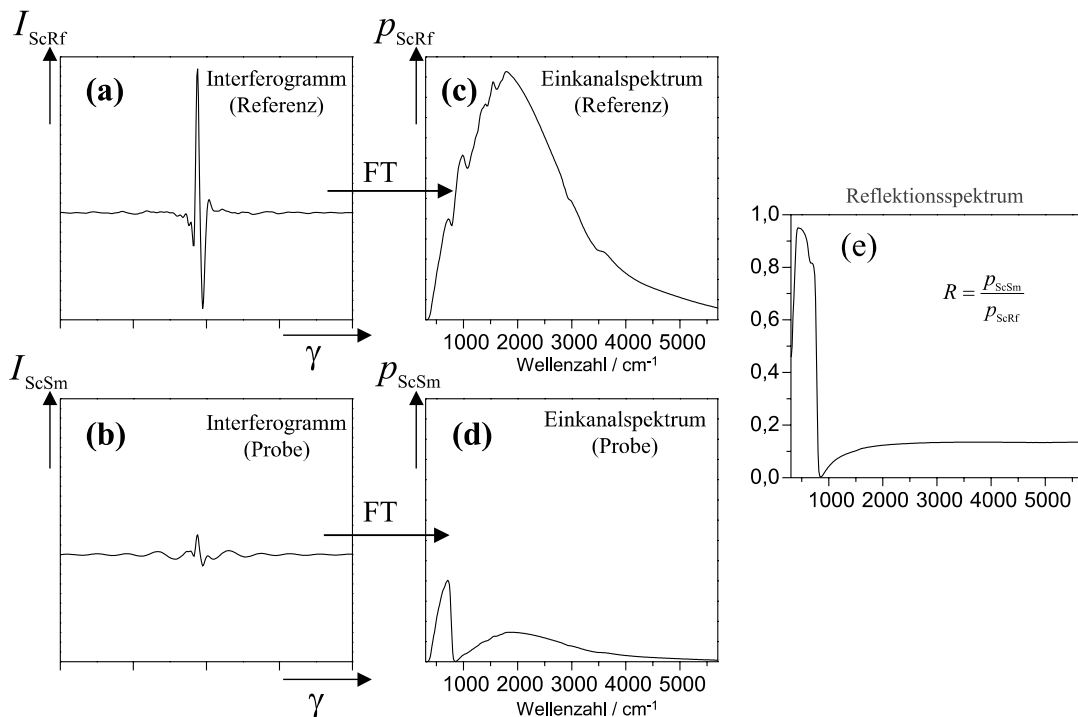
$$\nu_{max} - \nu_{min} = 1/(2\Delta x) . \quad (4.3)$$

Das spektrale Auflösungsvermögen eines Fourier-Transform-Spektrometers lässt sich leicht durch folgende Überlegungen erklären: Betrachtet man das Interferogramm einer monochromatischen Linie, so lässt sich dieses als Cosinus-Signal darstellen. Zwei monochromatische Linien lassen sich als Produkt zweier Cosinus-Signale beschreiben, wobei die Periodizität bei dem einen durch den Mittelwert der beiden Wellenzahlen  $(\nu_1 + \nu_2)/2$ , beim anderen durch die Differenz  $(\nu_1 - \nu_2)/2$  gegeben ist. Das Auflösungsvermögen ist dadurch gegeben, dass man beide Linien voneinander trennen kann. Dies ist gleichbedeutend mit der Bestimmung von  $\Delta\nu = (\nu_1 - \nu_2)$ . Das Interferogramm muss hierbei mindestens von einem Schwebungsminimum bis zum anderem ausgemessen werden. Es ergibt sich daraus folgendes: Je kleiner  $\Delta\nu$  sein soll, desto größer muss der maximale optische Wegunterschied  $x_{max}$  sein. Aus apparativen Gründen ist somit das Auflösungsvermögen limitiert. Es gilt allgemein für die spektrale Auflösung [Gun95]:

$$\Delta\nu = 1/(2x_{max}) . \quad (4.4)$$

### 4.2.2 Die Aufnahme von Transmissions- und Reflektionsspektren

Als Einkanalspektrum bezeichnet man ein Spektrum, das durch Fourier-Transformation eines Interferogramms entstanden ist. Die Information über die zu untersuchende Substanz ist in einem solchen Einkanalspektrum verborgen, da diese Information von den Eigenschaften des Detektors, der Strahlenquelle, der Spiegel, der Fenster, der Restgase und weiterer Faktoren überlagert wird. In der Regel interessiert man sich nur für die Eigenschaften der Probe, weshalb eine Referenz benötigt wird. Anhand einer MgO-Reflektionsmessung ( $p$ -polarisiert, Einfallswinkel  $45^\circ$ ) soll dieses Verfahren veranschaulicht werden (Abb. 4.6 [Kra99]). Die Reflektion an einem Au-Spiegel wird als Referenz verwendet, das aus diesem Interferogramm erzeugte Spektrum wird als  $p_{\text{ScRf}}(\nu)$  (ScRf: Single channel Reference) bezeichnet. Nun wird die Probe in den Strahlengang gebracht und ein weiteres Interferogramm mit dem Spektrum  $p_{\text{ScSm}}(\nu)$  (ScSm: Single channel Sample) aufgenommen. Im Fall der Transmission wird als Referenz z.B. ein Spektrum ohne Probe verwendet. Das Verhältnis der beiden Spektren ergibt das zu untersuchende Transmissions- bzw. Reflektionsspektrum der Probe.



**Abb. 4.6:** Vom Interferogramm zum Reflektionsspektrum.

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

$$T(\nu) = \frac{p_{\text{ScSm}}(\nu)}{p_{\text{ScRf}}(\nu)} \quad \text{bzw.} \quad R(\nu) = \frac{p_{\text{ScSm}}(\nu)}{p_{\text{ScRf}}(\nu)}. \quad (4.5)$$

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

Soll die relative Änderung der Probe durch ein Adsorbat in Transmission und in Reflexion an ein und derselben Probe untersucht werden, so muss die Referenz sowohl in Transmission als auch in Reflexion der Probe ohne Adsorbat aufgenommen werden. Anschließend muss die Probe in Reflexion und in Transmission mit Adsorbat gemessen werden. Je nach Experiment kann somit einige Zeit zwischen Probenmessung und Referenzmessung vergehen. Dies kann zu Problemen führen, wenn sich z.B. die Empfindlichkeit des Detektors mit der Zeit ändert (MCT). In diesem Fall ist es zu empfehlen, keine Einkanalmessung für die Probe mit und ohne Adsorbat durchzuführen, sondern jeweils eine Messung relativ zur Transmission durch die Kammer ohne Probe durchzuführen, und anschließend das Relativspektrum auszurechnen. Kleinste Änderungen in der Empfindlichkeit des Detektors können so berücksichtigt werden.

### 4.3 Fern-Infrarot-Spektroskopie

Die Frequenzen von extramolekularen Schwingungsmoden wie z.B. der Adsorbat-Metall-Schwingung liegen unterhalb von  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Die hochauflösende Spektroskopie ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) von Adsorbatschwingungen ist mit einer Standardstrahlungsquelle (Globalar) in diesem Frequenzbereich nicht möglich. Synchrotron-Strahlung bietet sich als ideale Strahlungsquelle an, da die Brillianz ist im Vergleich zu einem Globalar um einen Faktor 100 bis 1000 größer. Dies ist wichtig, da die Proben klein sind, und da bei metallischen Proben unter streifendem Lichteinfall gemessen wird. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass das Rauschen zum Großteil durch die Infrarot-Strahlung der optischen Elemente im Strahlengang ("Background") verursacht wird. In Abb. 4.7 wird die Brillianz eines Globalars und der Synchrotron-Strahlung mit dem "Background" verglichen. Für Frequenzen unterhalb von  $500 \text{ cm}^{-1}$  ist die Brillianz des Globalars (Schwarzkörper-Strahlung bei  $T = 300 \text{ K}$ ) nur geringfügig größer als die des "Background".

Die Transmission des IR-Strahls durch die UHV-Kammer ohne Probe ist im linken Teil der Abb. 4.8 dargestellt. Das Spektrum wurde mit einem Nicolet Vacuum Magma Interferometer an der Beamline U4IR am National Synchrotron Light Source (NSLS) in Brookhaven mit einem Si Bolometer Detector aufgenommen. Deutlich sind starke Oszillationen erkennbar. Im Strahlengang befinden sich Diamantfenster, in denen Interferenzen auftreten. Diese bewirken die Oszillation in dem Spektrum. Die IR-Strahlintensität ist proportional zum Strahlstrom des Elektronenstrahls. Die Änderung des Strahlstroms mit der



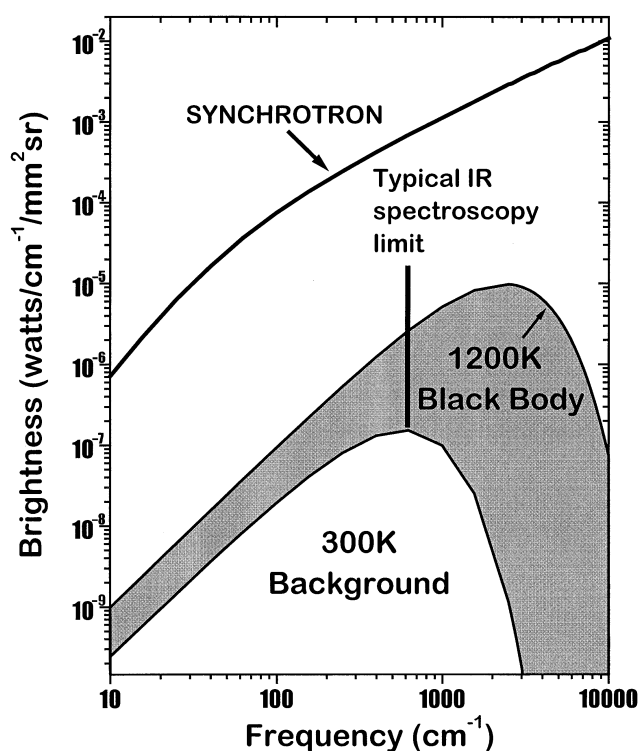


Abb. 4.7: Vergleich der Brillanz der Synchrotron Strahlung mit einem Schwarzerkörper Strahlung bei 300 K und 1200 K (Globar) [Carr98]

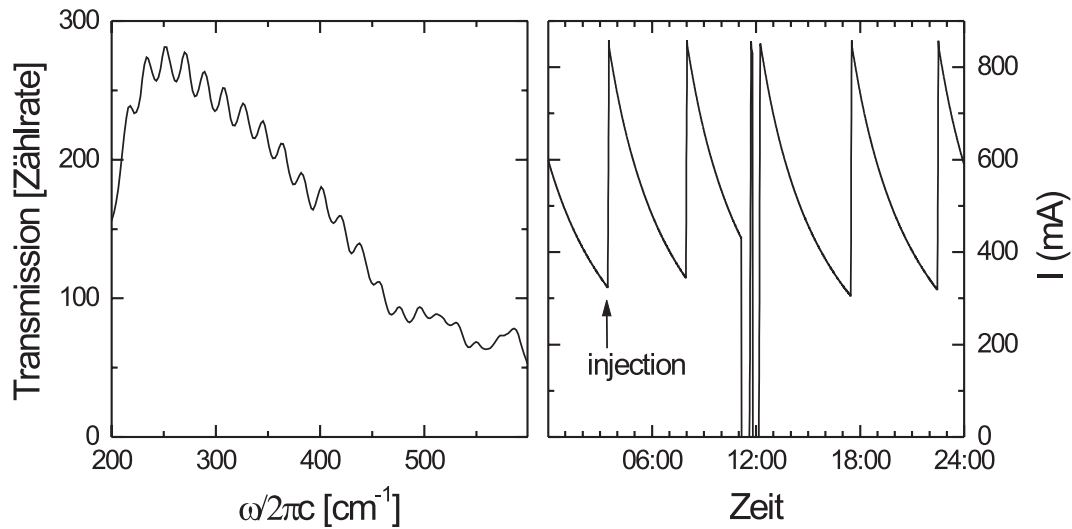
Zeit ist im rechten Teil der Abb. 4.8 dargestellt. Nachdem der Strahlstrom auf ca. 300 mA abgefallen ist, werden erneut Elektronen injiziert. Zum Teil können auch Störungen auftreten, die einen abrupten Abfall des Strahlstromes bewirken. Um Relativ-Messungen machen zu können, müssen die Spektren auf den Strahlstrom bezogen werden.

### Der Einfluss der Polarisation auf die Reflektion des MgO im Fern-Infrarot

In diesem Abschnitt sollen die FIR-optischen Eigenschaften von MgO diskutiert werden, und die Art und Weise, wie man mit Hilfe dieser Eigenschaften die Polarisation bestimmen kann. In Abb. 4.9 a) ist die Reflektion an MgO von einem s- und einem p-polarisiertem IR-Strahl unter einem Einfallswinkel von 85° dargestellt. Die dielektrische Funktion wurde mit zwei Lorentz-Oszillatoren und einem dielektrischen Hintergrund beschrieben ( $\omega_0 = 396 \text{ cm}^{-1}, 643 \text{ cm}^{-1}, \omega_p = 1033 \text{ cm}^{-1}, 133 \text{ cm}^{-1}, \gamma = 7.6 \text{ cm}^{-1}, 90 \text{ cm}^{-1}$ ) [Roe91]. Die Reflektion des p-polarisierten Lichts verschwindet bei der Resonanzfrequenz des Transversal Optischen Phonons (TO Mode). Die Reflektion des s-polarisiertem Lichts fällt dahingegen nur geringfügig ab. Oberhalb von  $400 \text{ cm}^{-1}$  ist die Reflektivität für s-Polarisation nahezu 100%, und für die p-Polarisation ca. 98%.

Betrachtet man nun das gemessene Reflektionsspektrum von MgO (siehe Abb. 4.9 b)) so stellt man fest, dass die Reflektion bei ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  nicht auf Null abfällt. Wir hatten jedoch erwartet, dass der IR-Strahl nahezu 100% p-polarisiert ist. Da der Abfall der Reflektion bei  $400 \text{ cm}^{-1}$  innerhalb eines schmalen Frequenzbereichs stattfindet, kann die Intensität des IR-Strahles in diesem Intervall näherungsweise als frequenzunabhängig angenommen werden. Das Minimum der Reflektivität bei ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  besteht aus rein s-polarisiertem

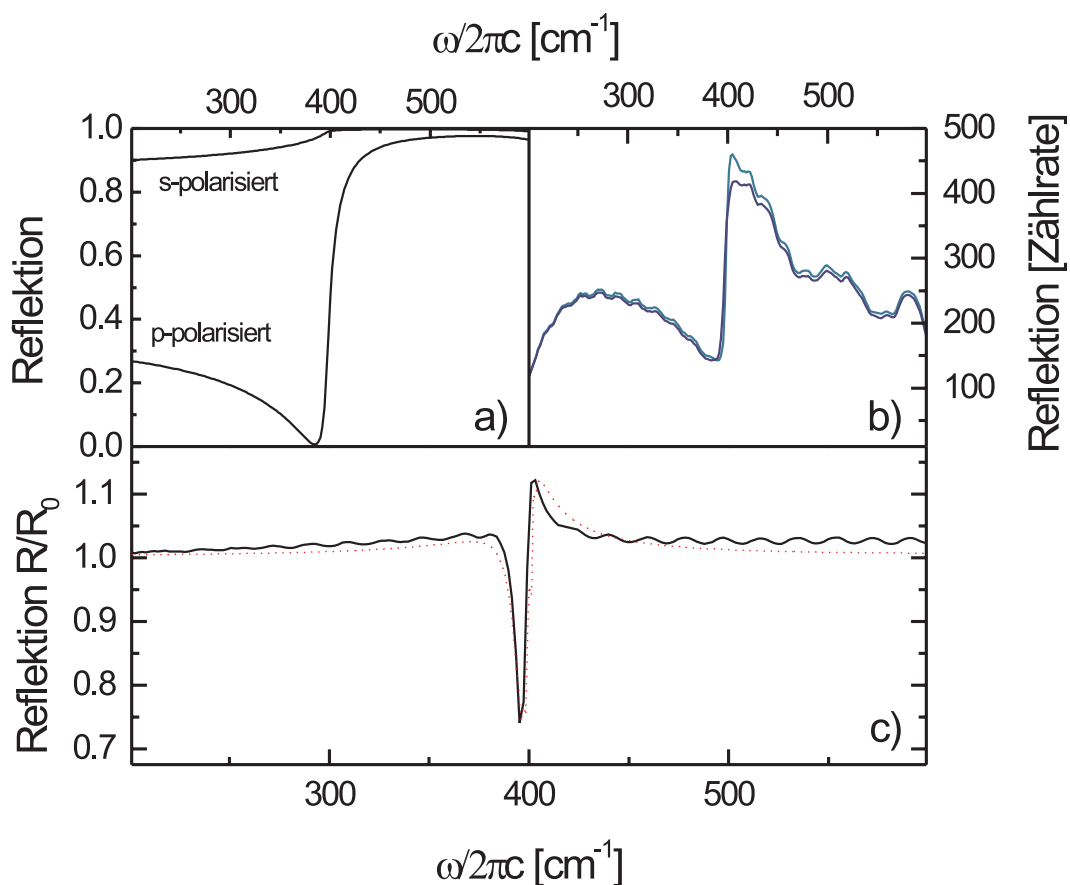




**Abb. 4.8:** Im linken Teil der Abbildung ist das Transmissionsspektrum des IR-Strahls durch die UHV Kammer an der Beamline U4IR am NSLS dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist die zeitliche Änderung des Strahlstroms dargestellt. Strahlstrom

Licht. Das Verhältnis zwischen Minimum und Maximum entspricht also näherungsweise dem Verhältnis zwischen der Intensität des s-polarisierten Anteils und der Gesamtintensität des IR-Strahls. Aus dieser Messung kann somit eine Polarisation des IR-Strahls am Ort der Probe auf  $70\% \pm 10\%$  p-Polarisation abgeschätzt werden.

Der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität des MgO ist in Abb. 4.9 c) dargestellt. Es wurde hierfür ein Spektrum bei 94 K und bei 300 K aufgenommen. Anschließend wurden die Spektren auf den Strahlstrom normiert und das Verhältnis gebildet. Eine sehr gute Struktur ist im Bereich der TO-Mode erkennbar. Diese lässt sich theoretisch beschreiben, wenn man eine Änderung der Resonanzfrequenz und der Dämpfung annimmt. In dieser Rechnung wurde die Resonanzfrequenz von  $\omega_0 = 396 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\omega_0 = 400 \text{ cm}^{-1}$  geändert, und die Dämpfung von  $\gamma = 7.6 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\gamma = 2.5 \text{ cm}^{-1}$ . Bei diesen Rechnungen wurde ein Einfallswinkel von  $85^\circ$  und eine Polarisation von 70% angenommen.



**Abb. 4.9:** In Teil a) dieser Abbildung ist das berechnete Reflektions-Spektrum für MgO dargestellt. Für diese Rechnung wurde ein Einfallswinkel von  $85^\circ$  für s- und p-polarisiertem Licht verwendet. In Teil b) ist die gemessene Reflektion von MgO bei  $T=300\text{ K}$  und  $T=94\text{ K}$  dargestellt. Die Reflektion von MgO bei  $T=94\text{ K}$ , normiert auf die Reflektion bei  $T=300\text{ K}$ , ist in Teil c) dargestellt. Die gepunktete Kurve ist eine berechnete Kurve (siehe Text).

## 5. Untersuchung von CO auf Metallfilmen

Adsorbate auf rauen Metall-Filmen zeigen oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) [Ott92] und oberflächenverstärkte IR-Absorption (SEIRA) [Osa97] [Kra00] [Kra99] [Kra99b] [Kra99c]. Die Verstärkung wird der Feldverstärkung, die einige Größenordnungen betragen können [Sha96], und chemischen Effekten zugeschrieben. Diese chemischen Effekte bestehen sowohl aus einem statischen Ladungstransfer [Kam99], als auch aus einer dynamischen Wechselwirkung der Adsorbatschwingung mit dem Elektronen-Loch-Paar-Kontinuum [Lan85].

Um die Effekte der oberflächenverstärkten IR-Absorption besser verstehen zu können, wurde zum Ziel gesetzt, einen möglichst glatten Metallfilm zu präparieren. Auf glatten Filmen gibt es keine Feldverstärkung wie man sie von Inselfilmen kennt. So ist man in der Lage zu entscheiden, wie groß der Beitrag der chemischen Effekte im Vergleich zur Feldverstärkung auf die SEIRA ist.

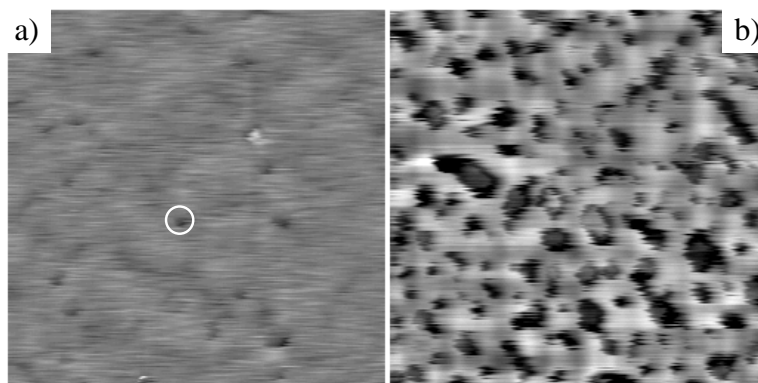
### 5.1 Im Wachstum beeinflusste Fe-Filme

#### 5.1.1 Präparation glatter Metallfilme auf MgO(001)

Bei der Präparation von ultradünnen und glatten Metallfilmen auf Ionenkristallen muss das Inselwachstum unterdrückt werden. Gleichzeitig ist ein epitaktisches Wachstum von Interesse. Dies kann erreicht werden, indem die Herstellung der Filme in zwei Stufen durchzuführen. In der ersten Stufe soll erreicht werden, dass sich der Film möglichst schnell schließt. In der zweiten Stufe handelt es sich sodann um ein Wachstum von Metall auf Metall, da der Film nach der ersten Stufe bereits geschlossen ist. Die Probertemperatur ist nun so zu wählen, dass Lagenwachstum vorliegt.

**1. Stufe der Filmpräparation** In dieser Stufe des Aufdampfens soll erreicht werden, dass sich der Metallfilm möglichst früh schließt. Beim Aufdampfen bei Raumtemperatur von Fe auf MgO(001), das im UHV gespalten worden ist, wird die Substratoberfläche bei ca. 1 nm vollständig von Fe bedeckt (siehe Abb. 2.4). Dampft man hingegen auf eine an Luft gespaltene MgO(001)-Oberfläche auf, so reduziert sich die Fe-Filmdicke, bei welcher der Film geschlossen ist, um ca. 30% [Pri00a] [Pri00b]. Die luftgespaltenen Substrate wurden im UHV vor dem Experiment bei einer Temperatur von ca. 723 K für 2 Stunden ausgegast.

**2. Stufe der Filmpräparation** Auf den bereits geschlossenen granularen Film wird nochmals bei höheren Temperaturen (670 K) Fe aufgedampft. Über die Homoepitaxie von Fe(001) ist bekannt, dass oberhalb von 500 K Adatome die Schwoebel-Barriere an Stufenkanten überwinden können. Dies ermöglicht einen Massentransport von höheren



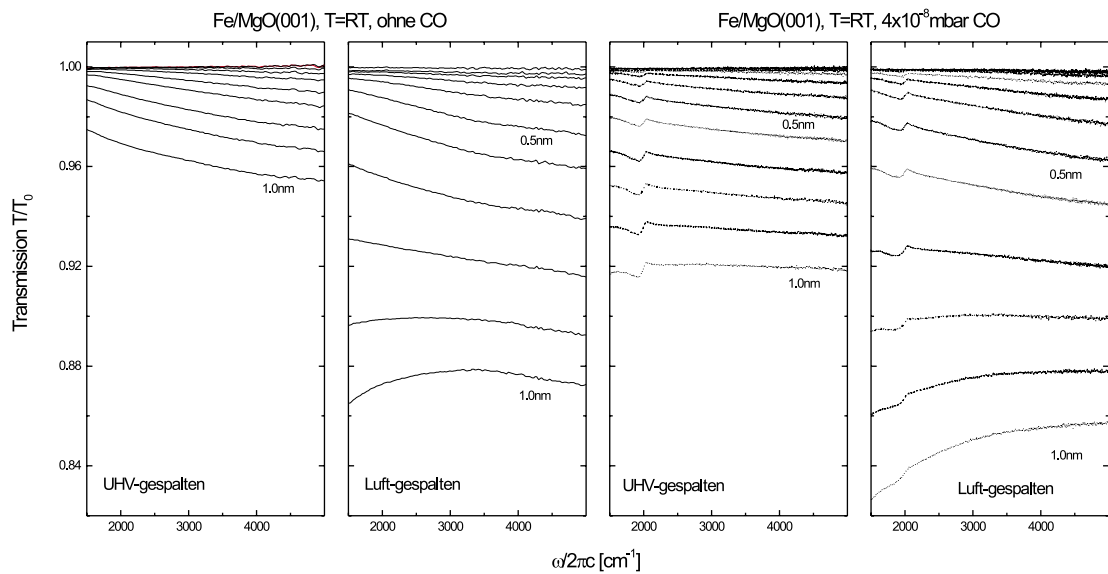
**Abb. 5.1:** AFM-Bild von a) einem 10 nm dicken, glatten Fe-Film auf MgO(001) und b) einem 10 nm dicken, aufgerissenen Fe-Film auf MgO(001). Die Größe der abgebildeten Oberfläche beträgt  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ . Die Höhenvariation beträgt von schwarz nach weiß  $8 \text{ nm}$ . Eines der noch vorhandenen Löcher in dem glatten Film (a)) ist markiert.

Terrassen zu niedrigeren [Thu95]. Die Inseldichte bei 670 K beträgt  $\sim 2.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [Jos93]. Dies entspricht einem Abstand der Inseln von ca. 20 nm. Ein Stufenfließen ist zu erwarten für Oberflächen, bei denen der Terrassenabstand kleiner als 20 nm ist. Sowohl der Massentransport als auch das Stufenfließen bei hohen Temperaturen bewirken eine Glättung der Oberfläche und führen zu einer homogeneren Filmdicke [Pri01d] [Pri00a].

In diesem Kapitel werde ich über Metallfilme unterschiedlicher Dicke sprechen, bei denen die Dicke des dünnsten Films ca. 3 nm betrug. Nach der zweistufigen Präparation eines solchen Films wurde die Probe auf eine Temperatur von ca. 100 K gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde das CO-Adsorptionsexperiment durchgeführt. Anschließend wurde die Probe auf 670 K geheizt und erneut Fe aufgedampft. Auf diese Weise wurden Experimente bei Fe-Schichtdicken von 3 nm, 6 nm, 8 nm und 10 nm durchgeführt.

Es hat sich herausgestellt, dass beim Heizen der Probe von Raumtemperatur auf 670 K nach der ersten Stufe der Präparation der Film wieder aufreißen kann [Pri00b]. Dieses Aufreißen kann vollständig oder nur teilweise erfolgen. Ein nichtvollständiges Aufreißen hat zur Folge, dass der Film Löcher aufweist. In Abb. 5.1 b) ist das AFM-Bild eines solchen aufgerissenen Films dargestellt. Erkennbar ist, dass sehr viele Löcher unterschiedlicher Größe vorhanden sind, die bis auf das Substrat zu reichen scheinen. Die Oberfläche des Films ist jedoch sehr glatt. Eine Verbesserung der Präparation von glatten Filmen kann dadurch erzielt werden, dass während des Aufdampfens im Rahmen der ersten Stufe der Film-Präparation CO bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  angeboten wird. Das AFM-Bild eines so präparierten Films ist in Abb. 5.1 a) dargestellt. Dieser Film besitzt nur noch sehr wenige und vor allem sehr kleine Löcher. Ob diese Löcher bis auf das Substrat reichen, konnte mit den AFM-Spitzen, die uns zur Verfügung standen, nicht untersucht werden.

Um zu verdeutlichen, wie groß der Einfluss einer erhöhten Oberflächendefektdichte bzw. von Surfactant (CO-Hintergrunddruck) ist, sind in Abb. 5.2 die relativen Transmissionsspektren für Fe auf MgO(001) dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Auswahl der während des Aufdampfens aufgenommenen Spektren; zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spektren wächst die Filmdicke um 0.1 nm. Wie bereits erwähnt, tritt ohne gleichzeitiges CO-Angebot die Perkolation und damit das Einsetzen der Gleichstromleitfähigkeit auf der luftgespaltenen Oberfläche früher ein als auf der UHV-gespaltenen Oberfläche ein. Dies zeigt sich deutlich darin, dass die relative Transmission auf der luftgespaltenen Oberfläche wesentlich geringer ist als auf der UHV-gespaltenen.



**Abb. 5.2:** Vergleich der Spektren von Fe auf UHV- und luftgespaltenem MgO(001), sowohl mit CO-Angebot als auch ohne. Die Änderung der Schichtdicke zwischen den einzelnen Spektren beträgt 0.1 nm.

Wird beim Aufdampfen bei Raumtemperatur gleichzeitig CO angeboten, treten Absorptionslinien auf. Diese Absorptionslinien sind sehr breit, da sie eine Überlagerung von unterschiedlichen Absorptionsfrequenzen darstellen. Die Positionen der Absorptionslinien passen zur CO-Streckschwingungsfrequenz von Eisen-Carbonylen mit zwei bis drei CO-Molekülen pro Eisenatom [Gon99].

Vergleicht man die beiden Filme auf dem UHV-gespaltenen Substrat, so fällt auf, dass die Transmission deutlich geringer ist, wenn CO angeboten wurde. Dies bedeutet, dass sich der Film durch das CO-Angebot früher schließt. Es ist aus diesen beiden Messungen jedoch nicht klar ersichtlich, ob es sich hierbei um eine reine Änderung der Inseldichte handelt. Die

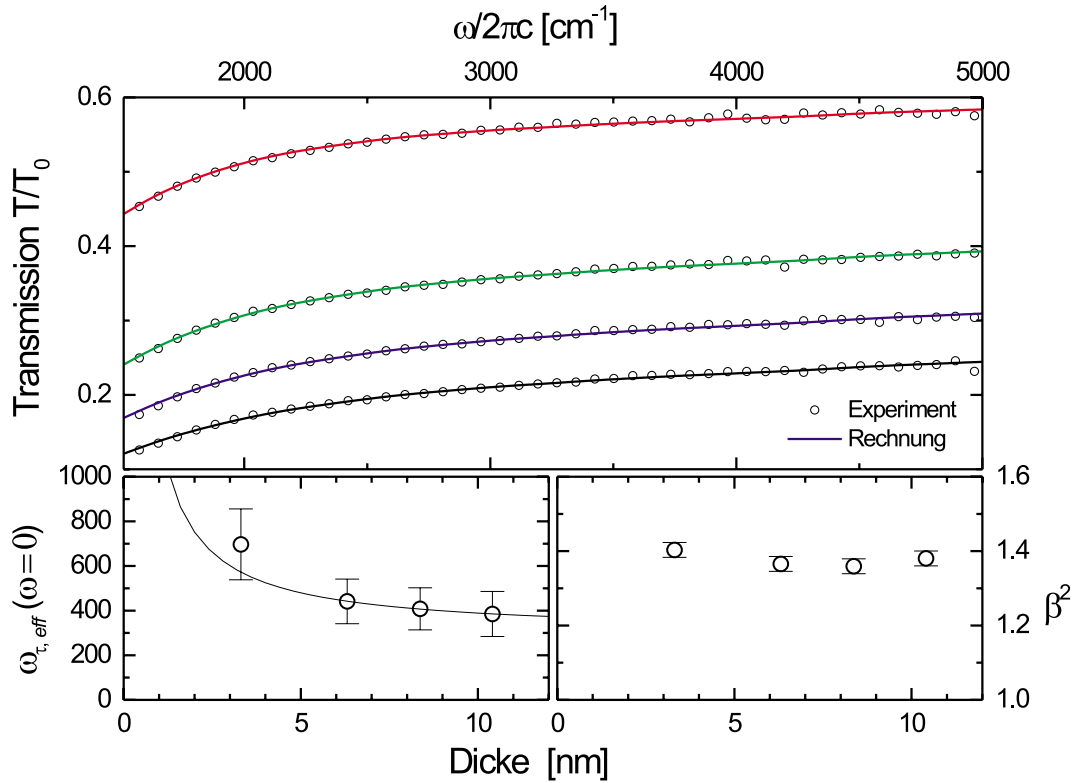
größte Änderung im Absorptionsverhalten des Metallfilms wird erzielt, wenn man sowohl CO anbietet als auch eine luftgespaltene Substratoberfläche verwendet.

Auf welche Weise CO das Filmwachstum beeinflusst, wird besonders deutlich, wenn man die beiden Filme auf den an Luft gespaltenen Oberflächen vergleicht. In beiden Fällen zeigt der Film eine geringe Transmission. Es fällt auf, dass das spektrale Verhalten der beiden Filme unterschiedlich ist. Die Spektren mit der Filmdicke von 1 nm, zeigen im Fall der Probe mit CO-Angebot die relative Transmission mit zunehmender Frequenz kontinuierlich ansteigt. Im Fall ohne CO-Angebot nimmt die Transmission ab  $3500\text{ cm}^{-1}$  wieder ab. Diese Abnahme kann durch Absorption von Oberflächen-Plasmonen erklärt werden (siehe Kap. 2.3.2). Wachsen die Fe-Inseln flacher, so erwartet man eine höhere Frequenz der Plasmonen-Resonanz [VanD00] und damit eine geringere Absorption im entsprechenden Frequenzbereich. Auch bei geringeren Schichtdicken ist dieser Unterschied im spektralen Verhalten erkennbar. Ob und wie stark sich die Keimdichte ändert, kann anhand dieser Spektren nicht festgestellt werden, jedoch ist deutlich geworden, dass das CO ein flacheres Inselwachstum bewirkt. Dies hat zur Folge, dass die Schichtdicke homogener ist. Damit schwindet die Gefahr eines Aufreißen des Films beim Heizen der Probe.

### IR-Transmission von glatten Metallfilmen auf MgO(001)

In diesem Abschnitt werde ich auf die dielektrischen Eigenschaften der glatten Filme eingehen, die nach dem obigen Präparationsverfahren hergestellt worden sind. In Abb. 5.3 sind die Transmissionsspektren von Fe auf MgO(001) bei  $T = 100\text{ K}$  relativ zur Transmission von MgO(001) bei  $T=100\text{ K}$  dargestellt. Bei der ersten Präparationsstufe wurde  $2.3\text{ nm}$  Fe bei einem CO-Druck von  $3.5 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  bei Raumtemperatur aufgedampft. Im zweiten Präparationschritt wurden  $1\text{ nm} + 3\text{ nm} + 2\text{ nm} + 2\text{ nm}$  Fe bei  $T = 670\text{ K}$  aufgedampft. Da der Zeitraum für die Präparation sehr groß ist und bei der Präparation der Probenhalter mehrfach an den Kryostaten kontaktiert und dekontaktiert werden musste, wurde für diese Messung ein DTGS-Detektor verwendet und eine Blendengröße von  $0.5\text{ mm}$  gewählt. Die Wahl einer kleinen Blende ist erforderlich, um zu verhindern, dass bei leichter Änderung der Probenposition das Licht teilweise durch den Probenhalter abgeschaltet wird. Nach der Aufnahme der Transmissionsspektren bei  $T = 100\text{ K}$  wurde CO wie bei den CO-Adsorptionsexperimenten angeboten.

Die gemessenen Transmissionsspektren lassen sich sehr gut mit dem erweiterten Drude-Modell (Siehe Kap. 2.3.1) beschreiben. Für die Berechnung der Spektren wurden Bulkdaten für Fe [Ord85] mit einer veränderten Plasmafrequenz und einer frequenzunabhängigen Änderung der Streurate verwendet. Die bei der Rechnung benutzten Parameter sind im unteren Teil der Abb. 5.3 dargestellt. Die Fehler wurden so bestimmt, dass sich die Abweichung zwischen Experiment und Theorie verdoppelt. Da im Fall des dünnsten Films nur ca.  $1/3$  der Schichtdicke bei hohen Temperaturen aufgedampft wurde, ist zu erwarten, dass die noch vorhandene Rauigkeit abnimmt. Betrachtet man nur die drei



**Abb. 5.3:** Die relativen Transmissionsspektren von "glatten" Fe-Filmen auf MgO(001) bei  $T=100$  K sind im Vergleich zu berechneten Kurven dargestellt. Die Spektren wurden mit dem Drude-Modell für dünne Filme angefitzt (siehe Kap. 2.3.1). Im unteren Teil sind die für die Rechnung verwendeten Parameter dargestellt. Näheres siehe Text.

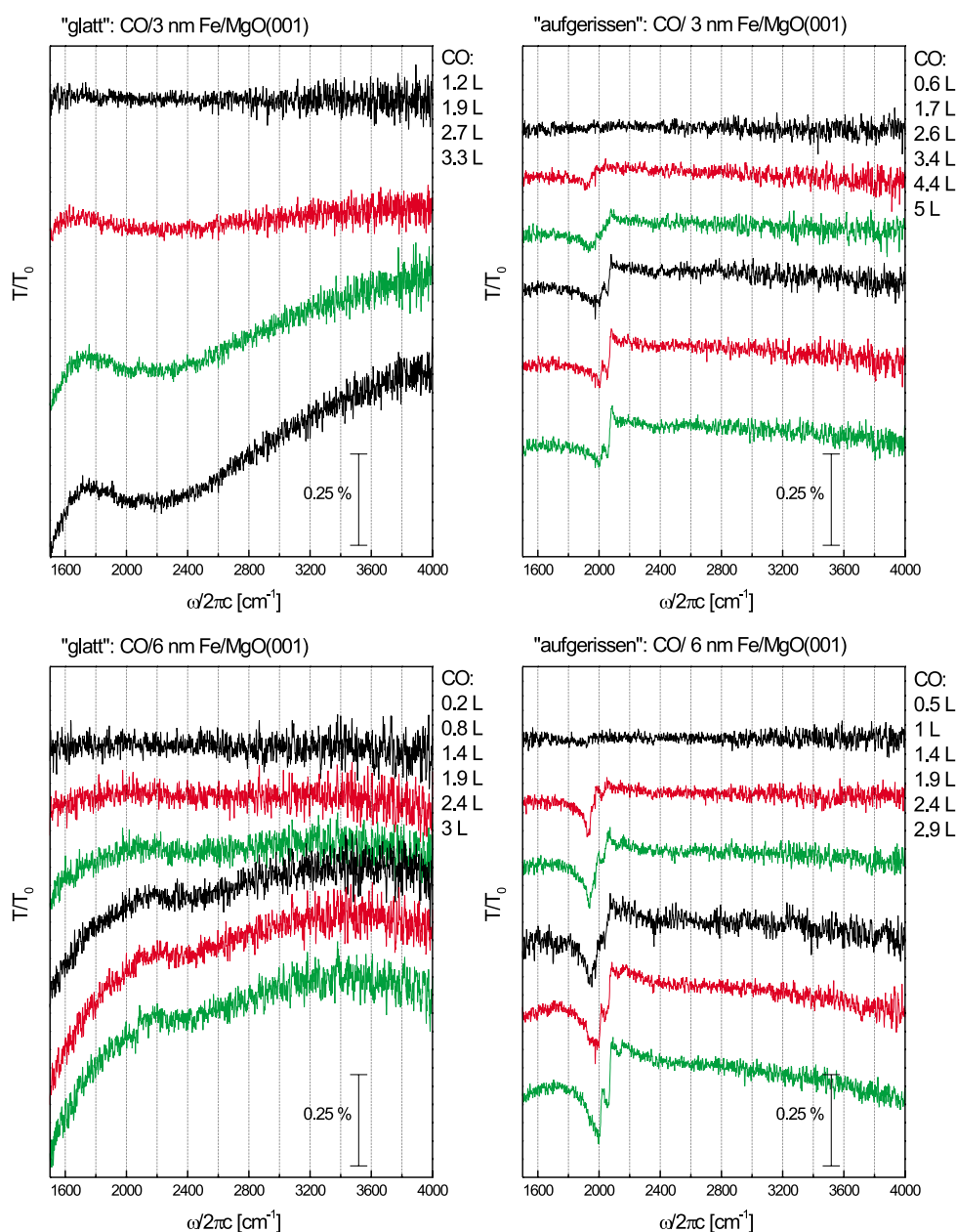
dicksten Filme, so kann das dickenabhängige Verhalten des frequenzunabhängigen Teils der Streurrate am besten beschrieben werden durch:

$$\omega_{\tau,eff}(\omega=0) = 300 \text{ cm}^{-1} + \frac{900}{d} \text{ nm} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Die so berechnete Kurve ist in Abb. 5.3 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Streurrate für den 3 nm dicken Film leicht oberhalb der berechneten Kurve liegt. Dies bedeutet, dass der dünnere Film im Vergleich zum dickeren eine größere Rauigkeit besitzt. Jedoch ist zu bedenken, dass die Fehler sehr groß sind.

### 5.1.2 IR-Absorption CO von "glatten" bzw. "aufgerissenen" Fe-Filmen auf MgO(001)

Die Infrarotabsorption der Streckschwingung von CO auf "glatten" bzw. "aufgerissenen" Fe-Filmen soll im Folgenden untersucht werden.

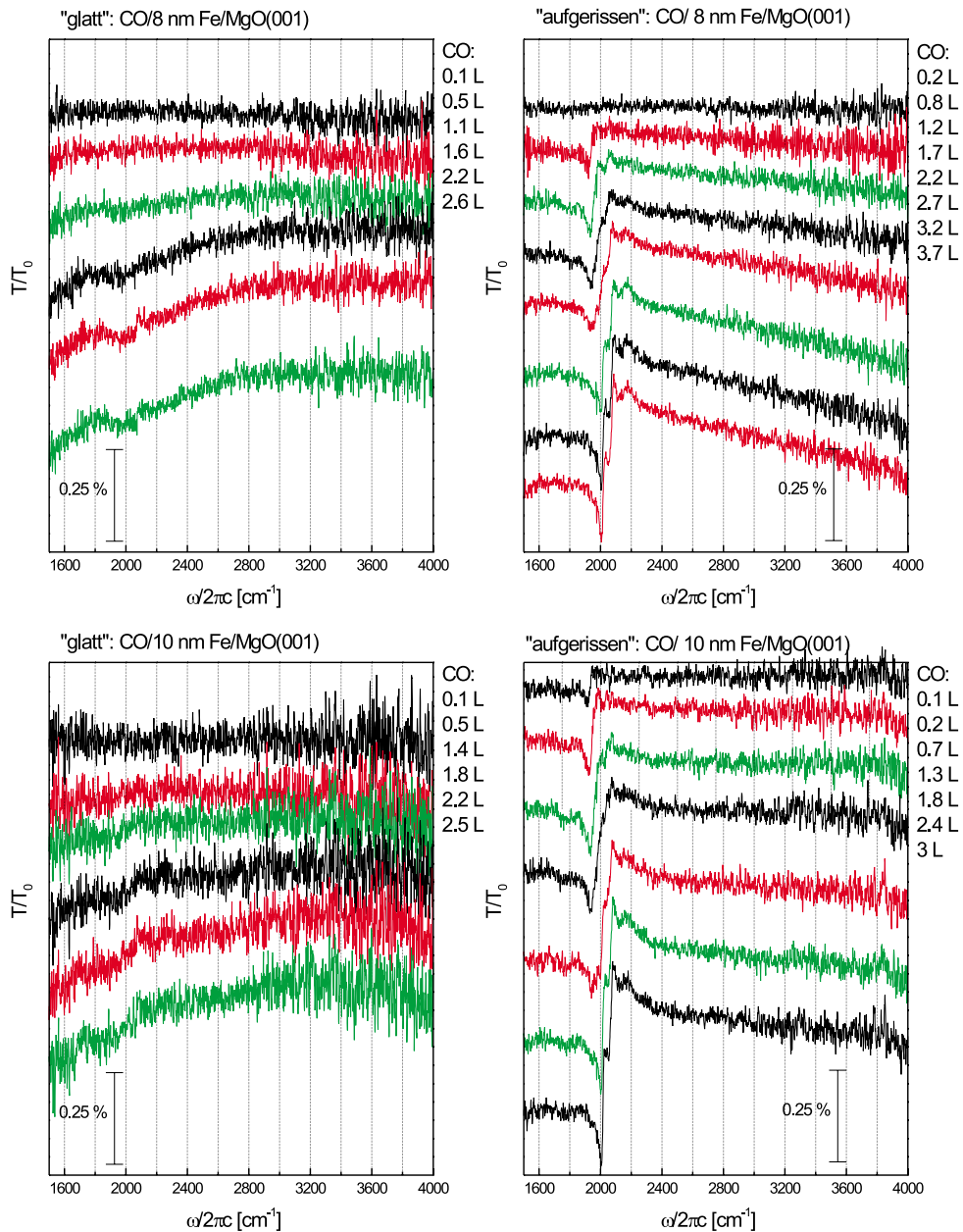


**Abb. 5.4:** Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Gemessen wurde bei senkrechtem Lichteinfall mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Temperatur betrug 100 K. Die Spektren wurden zur besseren Darstellung verschoben.

### Bedeckungsabhängige Messung der IR-Absorption

Nach der Präparation der Fe-Filme (siehe Kap. 5.2.1) wurde bei einer Temperatur von 100 K CO angeboten. Da bei diesen Experimenten sowohl in Transmissionsgeometrie als auch in Reflektionsgeometrie gemessen werden sollte, musste, wie in Kap. 4.2.2 erklärt, die Referenz für Transmission- und Reflektionsgeometrie vor dem CO-Angebot





**Abb. 5.5:** Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Gemessen wurde bei senkrechtem Lichteinfall mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Temperatur betrug 100 K. Die Spektren wurden zur besseren Darstellung verschoben.

aufgenommen werden. Die Zahl der Scans für die Referenz betrug in Reflektion 600 und in Transmission 300. Während des CO-Angebots wurden Spektren in senkrechter Transmission aufgenommen. Pro Spektrum wurden 30 Scans aufgenommen. Dies entspricht einer Aufnahmezeit von ca. 12 sec. Die Änderung der Transmission durch die Adsorption von CO auf den Metallfilmen in Abhängigkeit des CO-Angebots ist in Abb. 5.4 für die 3 nm und

6 nm dicken Fe-Filme und in Abb. 5.5 für die 8 nm und 10 nm dicken Fe-Filme dargestellt. Die IR-Absorption des CO auf dem "glatten" bzw. "aufgerissenen" Fe-Film ist jeweils im linken bzw. rechten Teil der Abbildung dargestellt. Die zugehörigen AFM-Bilder für die dicksten Filme sind in Abb. 5.1 dargestellt.

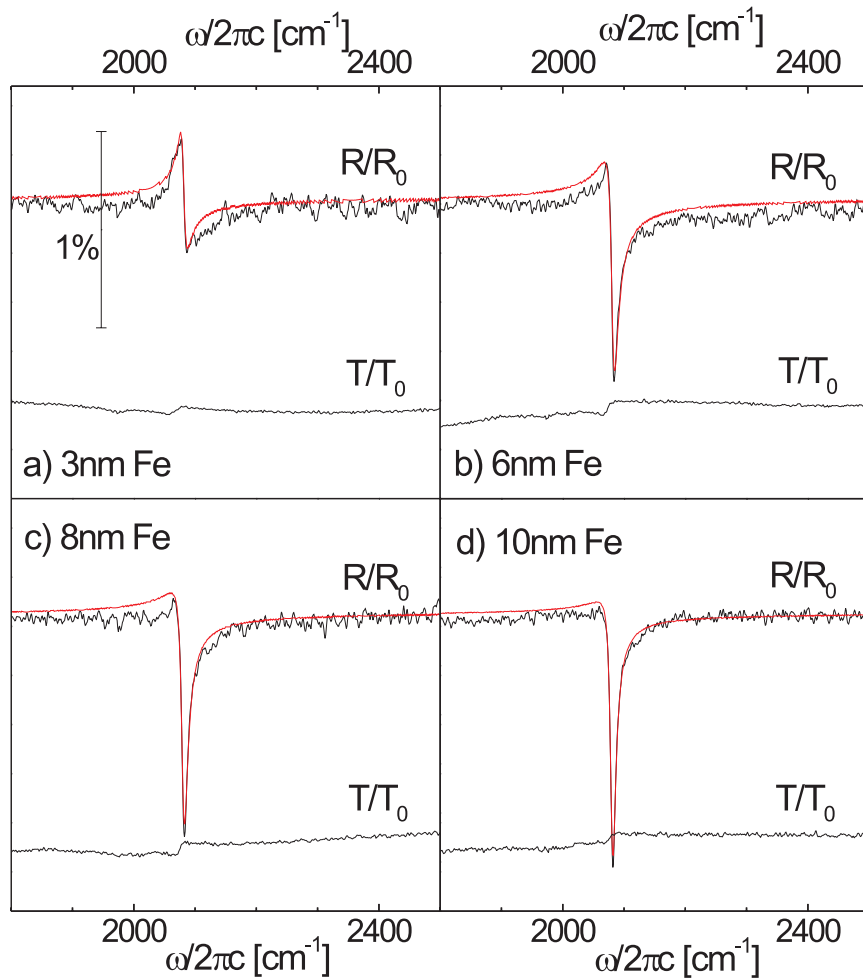
Betrachtet man zunächst die Absorption von CO auf dem "aufgerissenen" Fe-Film, so sind deutlich Absorptionslinien erkennbar. Zu Beginn des CO-Angebots bildet sich eine Absorptionslinie bei  $\sim 1920 \text{ cm}^{-1}$  aus. Eine zweite Absorptionslinie bildet sich bei höheren Bedeckungen bei  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  aus. Mit zunehmender CO-Bedeckung verschieben sich die beiden Absorptionslinien bis auf  $\sim 2010 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$ . Die niederfrequenter Absorptionslinie kann nicht eindeutig einer Schwingung zugeordnet werden. Es scheint eine Überlagerung von der Streckschwingung von CO auf dem Brückenplatz der Fe(001)-Facette und auf dem on-top-Platz der Fe(011)-Facette bzw. der Fe(111)-Facette zu bestehen. Der höherfrequenter Absorptionspeak dagegen kann eindeutig der Streckschwingung von CO auf dem on-top-Platz der Fe(001)-Facette zugewiesen werden (Siehe Tab. 3.1). Weiterhin zeigt sich bei hohen Bedeckungen eine Absorptionsstruktur bei  $\sim 2130 \text{ cm}^{-1}$ . Diese kann vermutlich der Streckschwingung von CO, das auf einer zweiten Lage in den Löchern adsorbiert ist, zugeordnet werden (siehe auch: [Pri00a] und [Kra99]). Eine solche Struktur weist also darauf hin, dass der Fe-Film "Löcher" besitzt.

Vergleicht man die IR-Absorption der CO-Streckschwingung auf "glatten" Fe-Filmen mit jener auf "aufgerissenen" Fe-Filmen, sind im Gegensatz zum "aufgerissenen" Fe-Film auf dem "glatten" Fe-Film nahezu keine Absorptionspeaks in Transmissionsgeometrie erkennbar.

### Vergleich der IR-Absorption der CO-Streckschwingung in Reflektion und Transmission

Abb. 5.6 und Abb. 5.7 zeigen den Vergleich der Sättigungsspektren von CO auf den "glatten", bzw. den "aufgerissenen" Fe-Filmen. Die Spektren in Transmission sind eine Mischung von 15 Spektren. Die dargestellten Reflektionsspektren wurden durch die Grundlinie geteilt. Die gemittelten IR-Transmissionsspektren von CO auf dem "glatten" Fe-Film, lassen eine Absorptionslinie der CO-Streckschwingung erkennen. Erstmals konnte in solchen Experimenten mit dünnen Filmen eine solch kleine Absorptionslinie in Transmission gefunden werden. Doch ist diese Absorptionslinie immer noch größer als man sie von einem normalem dynamischen Dipolmoment erwarten würde [Hir95].

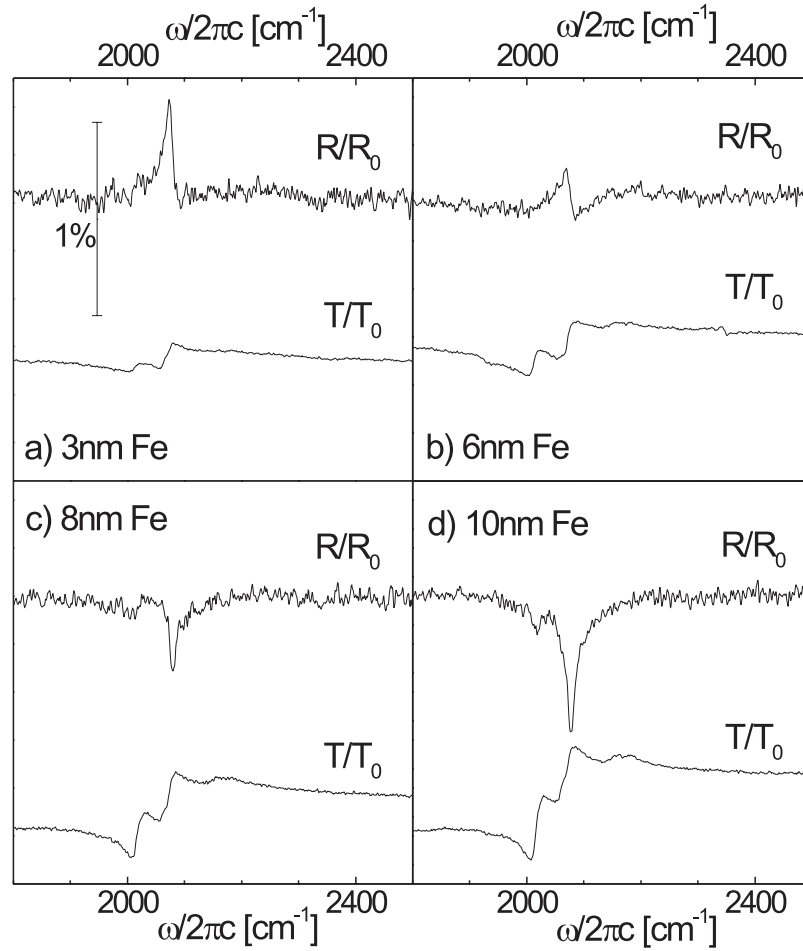
In Reflektion zeigen solche Filme eine Absorptionslinie der CO-Streckschwingung die mit einem harmonischem Oszillator in der senkrechten Komponente der Suszeptibilität der CO-Schicht beschrieben werden kann. Dies entspricht der herkömmlichen Betrachtungsweise für die IR-Absorption der CO-Streckschwingung (siehe Kap. 3.3.1). Als Schichtdicke der Adsorbatschicht wurde  $d_a = 0.24 \text{ nm}$  (doppelter C - O Abstand) verwendet (wei-



**Abb. 5.6:** Dargestellt ist die Reflektion (dividiert durch die Grundlinie) eines p-polarisierten IR-Strahls, unter  $75^\circ$  Einfallswinkel, und die senkrechte Transmission von CO auf dem "glatten" Fe-Film (AFM-Bild Abb. 5.1 a)), normiert auf die Reflektion und die Transmission von Fe/MgO(001) für verschiedene Fe-Filmstärken. Der Maßstab ist für alle Spektren gleich. Die unverrauschten Spektren sind berechnete IRAS-Spektren (siehe Text.)

tere Oszillatorparameter siehe Tab.5.1). In diesen Rechnungen wurden für den Fe-Film  $\omega_{\tau b}(\omega) = 300 \text{ cm}^{-1} + 3.02 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2$  und  $\beta^2 = 1.4$  benutzt.

Betrachtet man die Resonanzfrequenz eines solchen harmonischen Oszillators, so muss beachtet werden, dass diese nicht mit der Peakposition identisch ist, die man in der Reflektion unter streifendem Einfall an dicken Metallfilmen beobachtet. Denn das Maximum



**Abb. 5.7:** Dargestellt ist die Reflektion (dividiert durch die Grundlinie) eines p-polarisierten IR-Strahls, unter  $75^\circ$  Einfallswinkel und die senkrechte Transmission von CO auf dem "aufgerissenen" Fe-Film (AFM-Bild Abb. 5.1 b)), normiert auf die Reflektion und die Transmission von Fe/MgO(001), für verschiedene Fe-Filmstärken. Der Maßstab ist für alle Spektren gleich.

der Absorption ist das Maximum von  $\text{Im}(-1/\epsilon_\perp)$ . Dieses kann abgeschätzt werden als

$$\omega_{op} = \sqrt{\omega_0^2 + \frac{\omega_{IP}^2}{\epsilon_\infty}}$$

mit  $\epsilon_\infty \approx 1$ .

Aus den Reflektionsspektren in Abb. 5.6 kann man ersehen, dass  $\omega_{op}$  und die Linienbreite  $\gamma$  von der Metallfilmdicke unabhängig ist (siehe Tab.5.1). Die CO-Streckschwingungs-

Fe-Film-Dicke [nm]	$\omega_{op}$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_{IP}$ ( $cm^{-1}$ )	$\gamma$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_0$ ( $cm^{-1}$ )
3	$2081 \pm 2$	$205 \pm 10$	$11 \pm 2$	$2072 \pm 2$
6	$2082 \pm 2$	$278 \pm 10$	$13 \pm 2$	$2064 \pm 2$
8	$2081 \pm 2$	$287 \pm 10$	$13 \pm 2$	$2062 \pm 2$
10	$2081 \pm 2$	$285 \pm 10$	$11 \pm 2$	$2062 \pm 2$

**Tab. 5.1:** Oszillator-Parameter für den Fit an die basislinienkorrigierten Reflektionsspektren von CO/Fe/MgO(001) in Abb. 5.6

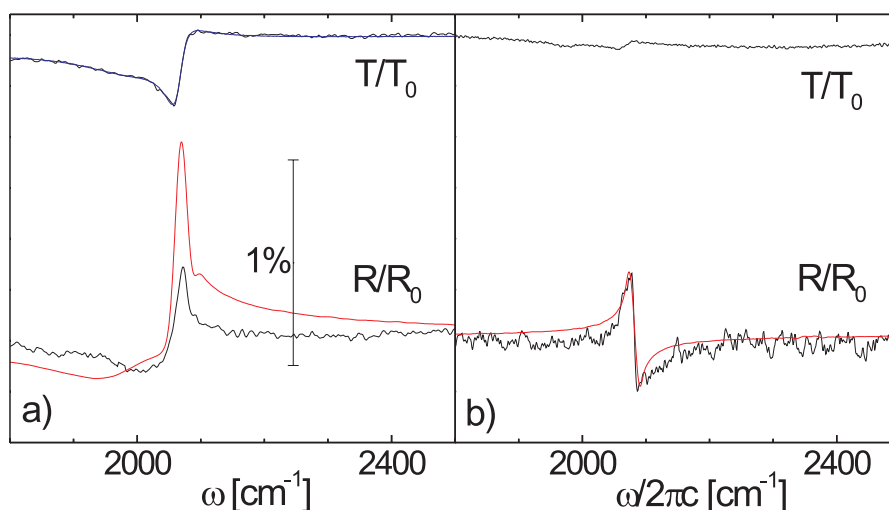
frequenz  $\omega_{op}$  in Reflektion passt gut zu den Daten der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) für CO auf Fe(001), mit der Resonanzfrequenz von  $2070\text{ cm}^{-1}$  für CO auf dem on-top Platz bei Sättigung [Moo87] (siehe Tab.3.1).

Für die ionische Plasmafrequenz erwartet man einen Wert von  $\omega_{IP} = 255\text{ cm}^{-1}$ , wenn man eine dynamische effektive Ladung von  $Z = 0.7e$  annimmt (e ist die Elementarladung, der Wert von Z ergibt sich aus dem Dipolmoment, das man für CO auf Kupfer gefunden hat [Hir95]). Für die Anzahl der CO-Moleküle pro Fläche wurden 0.4 Moleküle pro Oberflächen-Fe-Atom angenommen. Dieser Wert ist vergleichbar mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass weder die angenommene Adsorbat-Schichtdicke noch die genaue Sättigungsbedeckung für CO auf Fe(001) bekannt ist. Die Bedeckung kann durchaus größer sein. Weiterhin führt eine Verkippung der Moleküle zu einer Verringerung von  $\omega_{IP}$ .

In Abb. 5.7 sind die Sättigungsspektren in Transmission und Reflektion für CO auf den 3-10 nm dicken, "aufgerissenen" Fe-Filmen dargestellt. Besonders fällt auf, dass die Signalgröße der asymmetrischen Absorptionslinie sehr groß ist und mit der Filmdicke zunimmt. Diese Dickenabhängigkeit der Signalgröße steht im Widerspruch zu dem, was man aufgrund der Abschirmung durch den Metallfilm erwarten würde [Pri00a]. Diese Abschirmung bewirkt eine Metallfilmdicken-Abhängigkeit der Änderung der Transmission ( $\Delta T_{mit\text{Adsorbat}}$  nimmt mit zunehmender Metallfilmdicke ab, siehe Gl. 3.14). Die Tiefe der Löcher sollte jedoch mit der Filmdicke zunehmen. Somit sollte auch die Zahl der Adsorptionsplätze in den Löchern mit der Filmdicke zunehmen. Man sieht hier vermutlich die Absorption der CO-Moleküle in diesen Löchern. Der Mechanismus für die Verstärkung der IR-Absorption in Transmissionsgeometrie scheint somit die Feldverstärkung zu sein.

Die Linienform der Absorptionsstrukturen in Transmission, so fällt auf, dass diese nicht von der Filmdicke abhängt. In bisherigen Messungen [Kra99] [Kra00] hat man jedoch festgestellt, dass eine Abhängigkeit der Linienform von der Metallfilmdicke vorhanden ist. Jedoch handelte es sich bei den verwendeten Metallfilmen um natürlich gewachsene Filme, d.h. mit Änderung der Filmdicke ändert sich die Morphologie. Bei den hier verwendeten

Filmen ist die Morphologie jedoch näherungsweise von der Filmdicke unabhängig. In den in Kap. 3.3.5 durchgeführten Rechnungen ist zu erkennen, dass die Asymmetrie, die durch die Wechselwirkung der CO-Streckschwingung mit den Oberflächenplasmonen entsteht, stark vom Füllfaktor abhängt. Dies erklärt, weshalb sich die Asymmetrie bei natürlich gewachsenen Filmen mit der Filmdicke ändert, und weshalb die Asymmetrie bei den hier vorgestellten Filme dickenunabhängig ist.



**Abb. 5.8:** Dargestellt ist die Reflektion (dividiert durch die Grundlinie) eines p-polarisierten IR-Strahls, unter  $75^\circ$  Einfallswinkel und die senkrechte Transmission von CO auf einem 3 nm dicken Fe-Film, normiert auf die Reflektion und die Transmission von Fe/MgO(001). Der Maßstab ist für alle Spektren gleich. Im Fall a) wurde beim Aufdampfen der ersten Schicht Fe kein CO angeboten; im Fall b) wurde CO angeboten. Die dünnen Linien sind berechnete Kurven.

Es hat sich gezeigt, dass die Linienform und die Signalgröße in Transmission von CO auf einem 3 nm dicken Fe-Film auf MgO(001) von der Präparation des Metallfilms abhängt. In Abb. 5.8 sind zwei morphologisch unterschiedliche Proben verglichen. Der Fe-Film in Abb. 5.8 a) wurde ohne CO-Angebot, derjenige in Abb. 5.8 b) mit CO-Angebot während der ersten Stufe der Präparation hergestellt. Zunächst wurde angenommen, dass der Fe-Film der Probe in Abb. 5.8 a) "glatt" sei, da diese Probe gute LEED-Reflexe aufwies und im AFM-Bild keine Löcher erkennbar waren [Pri01d]. Das Transmissionsspektrum dieser Probe kann mit einer Fano-artigen Suszeptibilität und einer Änderung der Drude-Parameter beschrieben werden (siehe Gl. 3.21) [Pri02][Pri01c]. Da in den gemessenen

Spektren zwei Absorptionsfrequenzen auftreten, wurden für diese Rechnungen zwei Oszillatoren mit einer Suszeptibilität  $\chi_{OSC}(\omega)$  wie in Gl. 3.18 eingesetzt. Dies bedeutet, dass in Gl. 3.21 eine weitere Suszeptibilität  $\chi_{OSC}(\omega)$  addiert wurde. Für den Metallfilm wurde  $\omega_\tau(\omega) = 190 \text{ cm}^{-1} + 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2$  und  $\beta^2 = 1.6$  verwendet. Die Änderung der Eigenschaften des Metallfilms wurde mit  $\Delta\omega_\tau = 19 \text{ cm}^{-1}$  berücksichtigt. Für die Fano-artigen Suszeptibilitäten wurden folgende Parameter benutzt:  $\omega_0 = 2065 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1994 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\gamma = 32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $172 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_{IP} = 251 \text{ cm}^{-1}$ ,  $365 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_\tau = 0.8$ ,  $0.35$ .

Das Reflektionsspektrum lässt sich allerdings nicht mit einem adiabatischen Modell beschreiben, wie es bei dem Spektrum in Abb. 5.8 b) möglich ist. Für die Berechnung der Reflektion in Abb. 5.8 a) wurde eine Schicht von Oszillatoren angenommen, wie sie auch in der Rechnung der Abb. 5.8 b) verwendet wurde, mit  $\omega_0 = 2065 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{IP} = 205 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 11 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich wurde in der Parallelkomponente der Suszeptibilität des Metallfilms die Fano-artige Suszeptibilität  $\chi_{OSC}(\omega)$  zweier Oszillatoren addiert. Es wurden hierfür die gleichen Parameter verwendet, die auch das Transmissionsspektrum in Abb. 5.8 a) beschreiben. Die Auflösung des gemessenen und des berechneten Spektrums beträgt  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Größe der Antiabsorption im berechneten Reflektionsspektrum hängt stark vom Einfallswinkel ab. Für die Rechnung wurde ein Einfallswinkel von  $75^\circ$  verwendet. Der Unterschied zwischen Rechnung und Experiment kann somit ein Effekt der Divergenz des IR-Strahl sein. Die Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Spektren weist darauf hin, dass die oberflächenverstärkte IR-Absorption (SEIRA) der Parallelkomponente der Suszeptibilität zuzuordnen ist. Dieses Ergebnis passt zur bereits oben geschilderten Erkenntnis, dass Feldverstärkung in Löchern die Ursache für SEIRA ist. Diese Löcher können zum Teil nicht durch Streuexperimente nachgewiesen werden.

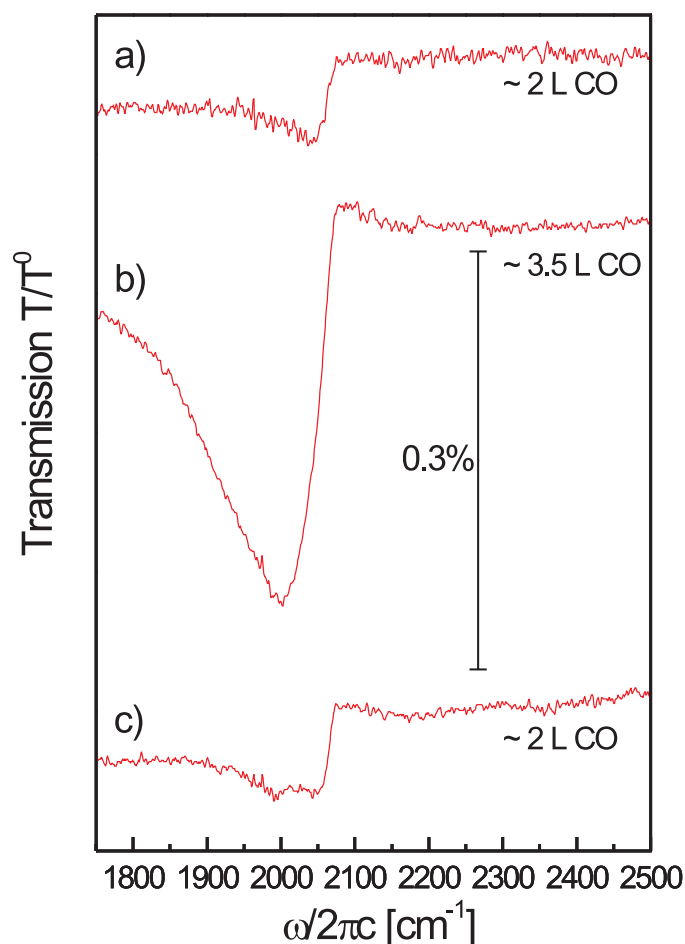
### Der Einfluss von atomarer Rauigkeit

Die Frage, wie sich atomare Rauigkeit auf das Absorptionssignal von CO auf Fe auswirkt, soll in diesem Abschnitt diskutiert werden. Eine atomare Rauigkeit erhält man, wenn man auf einen Fe-Film bei tiefen Temperaturen ( $100 \text{ K}$ ) wenige Monolagen Fe aufdampft. Das durchgeführte Experiment erfolgte in drei Schritten. Zunächst wurde ein  $3 \text{ nm}$  dicker Fe-Film in zwei Stufen aufgedampft (siehe oben). Dieser Film besaß noch einige Löcher, ist aber atomar glatt. Nach der Präparation wurde bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ K}$  CO angeboten. Das Sättigungsspektrum ist in Abb. 5.13 a) dargestellt. Anschließend wurden auf den bereits  $3 \text{ nm}$  dicken Fe-Film weitere  $0.3 \text{ nm}$  Fe bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ K}$  aufgedampft. Dies entspricht ca. 2 Monolagen Fe. Der so entstandene Film besitzt nun eine atomare Rauigkeit. Wiederum wurde im Anschluss an die Präparation CO bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ K}$  angeboten. Das Sättigungsspektrum ist in Abb. 5.13 b) dargestellt.

Zur Kontrolle wurde der so entstandene Fe-Film auf  $700 \text{ K}$  geheizt und bei dieser Temperatur weitere  $0.7 \text{ nm}$  Fe aufgedampft (ca. 5 Monolagen). Dies bewirkt, dass der Fe-Film wieder atomar glatt ist, jedoch weiterhin die Löcher besitzt. Im Anschluss an die

Präparation wurde die Probe auf  $T = 100\text{ K}$  gekühlt, woraufhin erneut CO angeboten wurde. Das Sättigungsspektrum ist in Abb. 5.13 c) dargestellt.

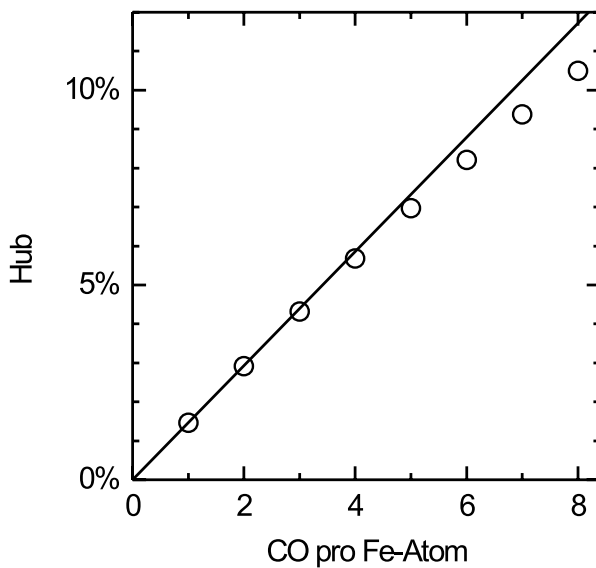
Vergleicht man die Absorption der CO-Streckschwingung auf diesen morphologisch unterschiedlichen Filmen, so fällt auf, dass die Signalgröße (Hub) auf dem atomar rauhen Film ( Abb. 5.13 b)) im Vergleich zu dem atomar glatten Fe-Film um einen Faktor von ca. 4 größer ist. Weiterhin zeigt sich, dass nach dem Aufdampfen bei  $700\text{ K}$  (Abb. 5.13 c)) wieder eine dem ursprünglichen Film vergleichbare Signalgröße (Abb. 5.13 a)) gefunden werden konnte. Dies bedeutet, dass die atomare Rauigkeit wieder vergleichbar ist und die Löcher sich nicht verändert haben. Es haben sich jedoch zusätzlich Facetten gebildet, die nicht der (001)-Orientierung entsprechen, diese sind anhand der niederfrequenten Absorptionsstruktur erkennbar (siehe Tab. 3.1).



**Abb. 5.9:** Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), für unterschiedliche atomare Rauigkeit. Es handelt sich jeweils um die Sättigungsspektren. Zur Präparation der Filme siehe Text.



Wie lässt sich nun erklären, weshalb die Signalgröße für den atomar rauhen Film größer ist? Eigentlich sollte sich die Feldverstärkung durch die atomare Rauigkeit nicht wesentlich verändern. Eine Erklärung könnte sein, dass die Zahl der möglichen Adsorptionsplätze zugenommen hat. Dies hätte zur Folge, dass die Sättigungsdosis für den atomar rauhen Film größer ist, als für den glatten Film. Diese Tatsache konnte auch nachgewiesen werden. Vergleicht man die Sättigungsdosen, so stellt man fest, dass diese um ca. 75 % angestiegen sind. Geht man davon aus, dass der Haftkoeffizient des atomar rauhen Films vergleichbar mit dem glatten Film ist und die Mobilität der CO-Moleküle auf der Fe Oberfläche gleich ist, so ändert sich die Zahl der Adsorptionsplätze ebenfalls um ca. 75 %.



**Abb. 5.10:** Dargestellt ist die Abhängigkeit der Signalgröße (Hub) des Absorptionssignals der CO-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Zahl der Moleküle. Es wurde bei den Rechnungen (Kreise) eine Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen angenommen (siehe Kap. 3.3.5), wobei ein Füllfaktor von 0.5 und eine Dimension von 2 angenommen wurde. Zur Verdeutlichung wurde zusätzlich eine Gerade eingezeichnet.

In einem adiabatischen Modell für die Absorption der CO-Streckschwingung ohne Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen ist die Signalgröße proportional zur Zahl der adsorbierten CO-Moleküle. Da jedoch eine Feldverstärkung vorliegt, ist nicht automatisch deutlich, wie die Signalgröße von der Zahl der Adsorbate abhängt. Berücksichtigt man die Wechselwirkung der CO-Streckschwingung mit den Oberflächenplasmonen, so findet man, dass die Signalgröße nicht proportional mit der Zahl der CO-Moleküle ansteigt, wie es in Abb. 5.10 zu erkennen ist. Jedoch ist das Abweichen von einer linearen Abhängigkeit gering.

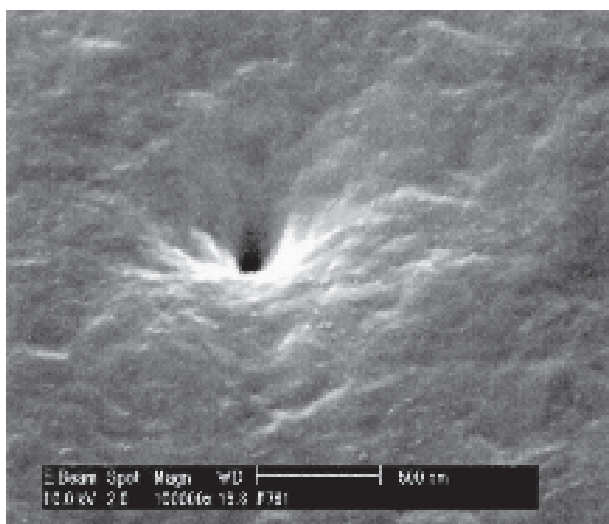
Eine atomare Rauigkeit des Metallfilms hat eine Wechselwirkung von Adsorbatschwingungen mit Elektron-Loch-Paaren zur Folge [Pri01][Ott01] (siehe auch Kap. 3.3.2), was zu einer Vergrößerung des effektiven dynamischen Dipolmomentes führt. Dies wiederum bewirkt eine Vergrößerung des Absorptionssignals [Lan85]. Die Verstärkung des Absorptionssignals aufgrund der atomaren Rauigkeit kann durch eine Zunahme der Zahl der Adsorbate und durch eine zusätzliche Erhöhung der Elektron-Loch-Paar Wechselwirkung erklärt werden.

## IR-Absorption der CO-Streckschwingung als Qualitätskontrolle von ultradünnen Filmen

Die Herstellung von ultradünnen (1 nm bis 20 nm) und geschlossenen Metallfilmen (Cu, Fe, Au, etc.) ist für die Entwicklung einer neuen Generation von Speichermedien und integrierten Schaltungen ein wichtiger Faktor. Das entscheidende Problem bei der Herstellung ultradünner Metallfilme ist, dass sich beim Beschichtungsprozess zunächst Metallinseln bilden und diese dann mit zunehmender Metallfilmdicke zusammenwachsen. Durch Variation der Präparationsbedingungen können glatte und geschlossene Filme hergestellt werden. Es kommt jedoch vor, dass ein solcher Film einzelne Löcher mit Durchmessern im nm-Bereich aufweist. In Abb. 5.11 ist ein Cu-Film mit einem sehr großem Loch dargestellt.

Es ist von Interesse, eine Methode zu finden, mit der die Qualität großflächig in bezug auf Löcher und Rauigkeit zu charakterisieren ist. Bisher wird die Raster-Elektronen-Mikroskopie oder die Raster-Kraft-Mikroskopie zur Charakterisierung verwendet. Ein entscheidender Nachteil der bisherigen Methoden ist, dass nur kleinste Bereiche der Probe untersucht werden können. Es stellt sich somit immer die Frage, ob der untersuchte Probenbereich für die gesamte Probe repräsentativ ist.

Wie oben dargestellt, hängt die Absorptionssignalgröße der CO-Streckschwingung für CO auf Metallfilmen stark von der Rauigkeit bzw. von den Löchern ab. Die Signalgröße ist somit ein Maß für die Qualität des Films. Mit diesem Verfahren können ultradünne und geschlossene Metallfilme von Flächen im Bereich mehrerer  $cm^2$  im Hinblick auf vorhandene Löcher zerstörungsfrei und schnell charakterisiert werden, z.B. im Rahmen der Optimierung einer Beschichtungsmethode.



**Abb. 5.11:** Beispiel für ein Loch in einem Cu-Film, das beim Herstellungsprozess des Films entstanden ist. Der dargestellte Ausschnitt beträgt ca.  $2.4\mu m \times 2.1\mu m$ , und der Durchmesser des Loches beträgt ca. 100 nm. Die Abbildung ist entnommen aus: <http://www.semiconductor.net/semicondtor/issues/issues/2001/200105/03six0105cu.asp>

Das wesentlich Neue an der Methode ist die Möglichkeit, Metallfilme aufgrund von Adsorbatspektren in Hinblick auf Löcher (im nm-Bereich) zu charakterisieren. Zur Charakterisierung der Filme nutzt man das Absorptionssignal von Adsorbatschwingungsmoden

---

(z.B. CO-Streckschwingung), die in Transmissionsgeometrie gemessen werden. Transmissionsmessungen sind möglich, wenn die Substrate bei den interessierenden Molekülschwingungsfrequenzen transparent sind, z.B. hochohmiges Si ( $> 0.05 \Omega cm$ ), MgO, etc.. Auf glatten und geschlossenen Metallfilmen (z.B. 10 nm Fe) erwartet man für senkrecht zur Oberfläche orientierte Moleküle kein Absorptionssignal der CO-Streckschwingung in Transmissionsgeometrie (für einen Kippwinkel zur Normalen von  $10^\circ$  ergeben sich nur  $\approx 10^{-4}$  % Absorptionssignal; mehr als  $10^\circ$  sind für Metalle unwahrscheinlich). Sind Löcher im Film vorhanden, so bewirken geänderte Absorptionsgeometrie und Feldverstärkungseffekte ein gut nachweisbares Absorptionssignal (Absorptionssignal  $\approx 10^{-3}$  % bei einer Löcherdichte von 1 Loch pro  $1 mm^2$  mit einem Lochdurchmesser von ca. 40 nm).

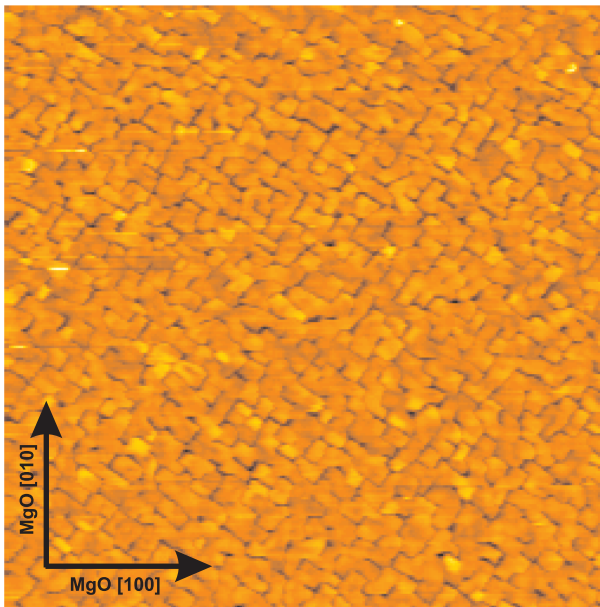


## 5.2 Raue Filme und Verstärkung

Möchte man sehr geringe Mengen eines Stoffes im IR spektroskopieren, so kann das Signal zu Rausch Verhältnis sehr klein werden. Eine Möglichkeit dies zu verbessern liegt darin, die Messzeit zu vergrößern. Dies bedeutet jedoch, dass man zeitliche Änderungen nicht mehr so gut verfolgen kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Feldverstärkungseffekte auf rauen Metallfilmen auszunützen, um größere Absorptionssignale zu erhalten. In diesem Zusammenhang soll die Absorption der CO-Streckschwingung auf rauen Fe-Filmen untersucht werden.

### 5.2.1 Präparation rauer Metallfilme auf MgO(001)

Ziel ist es, Metallfilme herzustellen, die eine große Rauigkeit aufweisen. Dies erreicht man, indem man Fe bei hohen Temperaturen (z.B. 670 K) auf einer UHV-gespaltenen MgO(001)-Oberfläche aufdampft. In Abb. 5.12 ist das AFM-Bild eines solchen 20 nm dicken Fe-Films dargestellt. Die Aufdampftrate betrug ca. 0.17 nm pro Minute. Die Orientierung des MgO(001) Substrats ist in dieser Abbildung eingezeichnet; diese Orientierung ist jedoch nur ungefähr richtig, da die Probe per Augenmaß unter dem AFM ausgerichtet werden musste. Deutlich ist in Abb. 2.3 erkennbar, dass die Gräben in einem Winkel von ca. 45° zur Substratorientierung gedreht sind. Dies ist zu erwarten für die Fe(100), Fe(010), Fe(101) und Fe(011)-Facette.

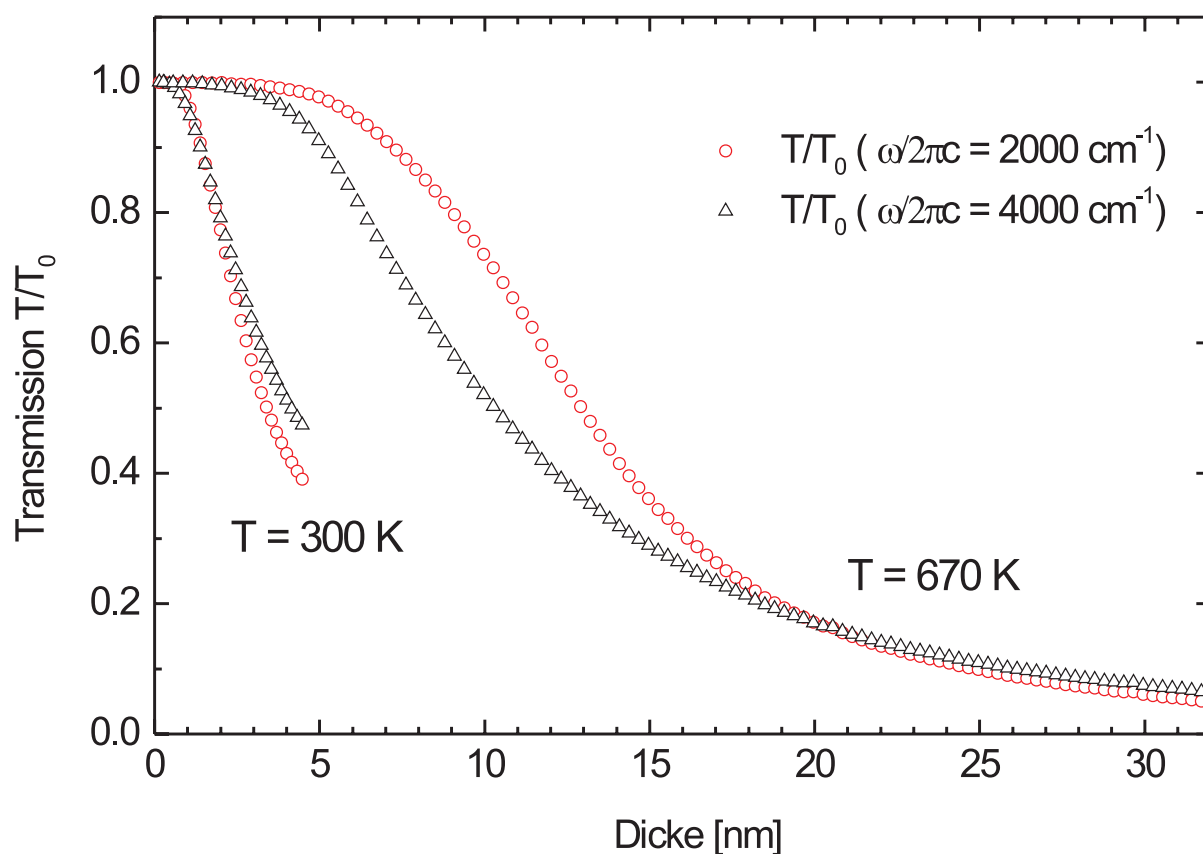


**Abb. 5.12:** AFM eines 20 nm dicken Fe-Films auf UHV-gespaltenem MgO(001), welcher bei 670 K aufgedampft wurde. Der dargestellte Ausschnitt ist  $5 \mu\text{m} \cdot 5 \mu\text{m}$  groß. Die Höhenvariation beträgt 20 nm von dunkel nach hell. Die Orientierung des MgO Substrats ist eingezeichnet.

### 5.2.2 IR-Transmission rauer Metallfilme auf MgO(001)

Hier sollen die IR-optischen Eigenschaften eines Fe-Films, der bei einer Temperatur von  $T = 670 \text{ K}$  auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft wurde, untersucht werden. Wie aus Helium-Atom-Strahl-Messungen (siehe Abb. 2.4) und aus dem AFM-Bild

(siehe Abb. 5.12) ersichtlich ist, entsteht bei dieser Präparationsmethode ein wesentlich rauherer Film. Dies bedeutet wiederum, dass die Gleichstromleitfähigkeit und damit das Schließen des Films im Vergleich zu Proben, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, deutlich später eintritt. In Abb. 5.13 ist die relative Transmission bei unterschiedlichen Frequenzen in Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt. Dargestellt sind zwei unterschiedliche Experimente, bei welchen der Fe-Film bei  $T = 300$  K bzw.  $T = 670$  K auf einer UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft wurde. Deutlich ist zu erkennen, dass bei einer Schichtdicke, bei welcher der eine Film nur noch 50% Transmission aufweist, der andere noch eine Transmission von fast 100% besitzt. Auch fällt auf, dass die Dispersion im Bereich von 1.5 nm bis ca. 20 nm unterschiedlich ist. Hieraus lässt sich schließen, dass sich diese Filme im Vergleich zu Filmen, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, erst bei größeren Schichtdicken schließen, und dass der Einfluss der Inseln auf das spektrale Verhalten der IR-Transmission in diesem Fall größer ist.



**Abb. 5.13:** Dargestellt ist die relative Transmission eines Fe-Films für unterschiedliche Frequenzen in Abhängigkeit der Fe-Filmdicke. Das Eisen wurde bei einer Temperatur von  $T = 300$  K bzw.  $T = 670$  K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft.

Abb. 5.14 zeigt die IR-Transmissionsspektren von Eisen auf MgO(001) für verschiedene Schichtdicken. Es handelt sich dabei um eine Auswahl der aufgenommenen Spektren

(jedes zwanzigste).

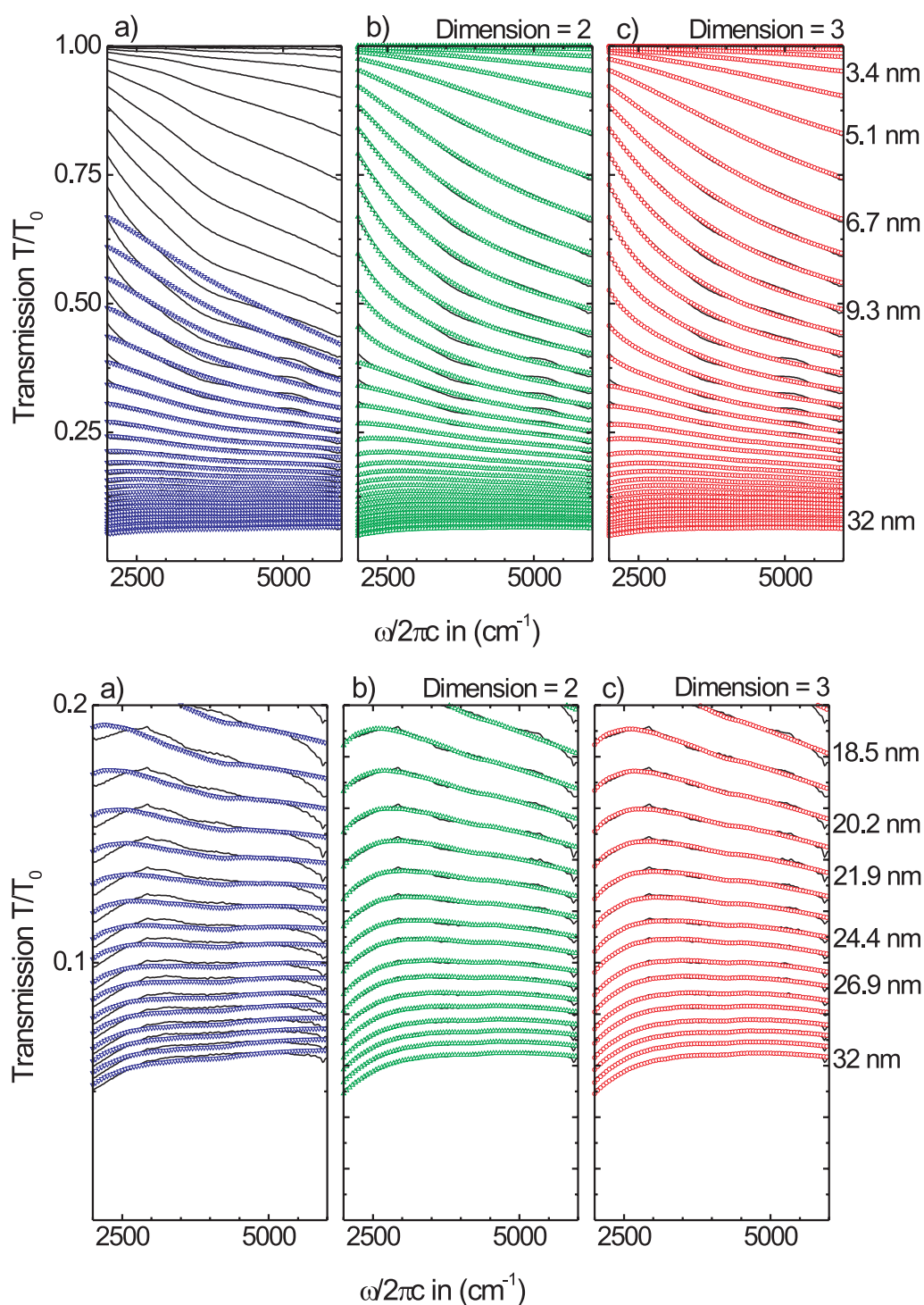
Diese Spektren wurden mit zwei unterschiedlichen Modellen beschrieben. Die Spektren, die mit dem Drude-Modell für dünne Filme (siehe Kap. 2.3.1) berechnet wurden, sind in Abb. 5.14 a) wieder gegeben. Dieses Modell gilt nicht für Inselfilme. Im Bereich geringerer Schichtdicken, bei denen ein Inselfilm vorliegt, wurden Rechnungen mit einem Harmonischen Oszillator durchgeführt (siehe Kap. 2.3.2). Diese sind jedoch nicht dargestellt. Die Rechnungen stimmen sehr gut mit den Spektren in einem Schichtdickenbereich von wenigen nm überein. Mit zunehmender Schichtdicke setzen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Inseln ein [Lie84]; von diesem Bereich an können die Spektren nicht mehr so gut beschrieben werden. Da wir nur die Flanken der Oberflächenplasmonen-Absorptionskurven messen können, ist es nicht möglich, die genauen Parameter zu bestimmen. Aus diesem Grund sind die Rechnungen nicht dargestellt.

Die Effektiv-Medium-Näherung, die in Kap. 2.3.3 vorgestellt wurde, ist für die Berechnung der Spektren in Abb. 5.14 b) und c) verwendet worden. Die Dimension, die in dieses Modell eingeht, hat einen starken Einfluss auf die anderen Parameter, die für die Beschreibung der IR-Transmissionsspektren des Fe-Films notwendig sind. Die Spektren können jedoch unabhängig von der Wahl der Dimension gleich gut beschrieben werden. Aus diesem Grund wurde die Dimension beim Fitten der Spektren nicht freigegeben, sondern auf  $D=2$  bzw.  $D=3$  festgelegt.

Die Parameter, die für die Berechnung der Spektren in Abb. 5.14 verwendet wurden, sind in Abb. 5.15 dargestellt. Die Parameter für das Drude-Modell für dünne Filme sind mit a) gekennzeichnet. Die Parameter, die in die Effektiv-Medium-Näherung eingehen, wurden mit b) für den Fall Dimension  $D=2$  und mit c) für den Fall Dimension  $D=3$  gekennzeichnet. Bei Betrachtung der Streurate fällt auf, dass diese im Fall des Drude-Modells für dünne Filme (a)) bei ca. 12 nm divergiert, und somit zu unphysikalischen freien Weglängen der Elektronen führt. Das spektrale Verhalten der gemessenen Spektren kann in für diese Schichtdicken nicht mehr beschrieben werden (siehe Abb. 5.14 a)), was zu erwarten war, da dieses Modell für solche Filme nicht zutreffend ist. Somit sind auch die Fehler der ermittelten Parameter sehr groß. Diese Divergenz tritt bei den Rechnungen mit dem Effektiv-Medium-Modell nicht auf.

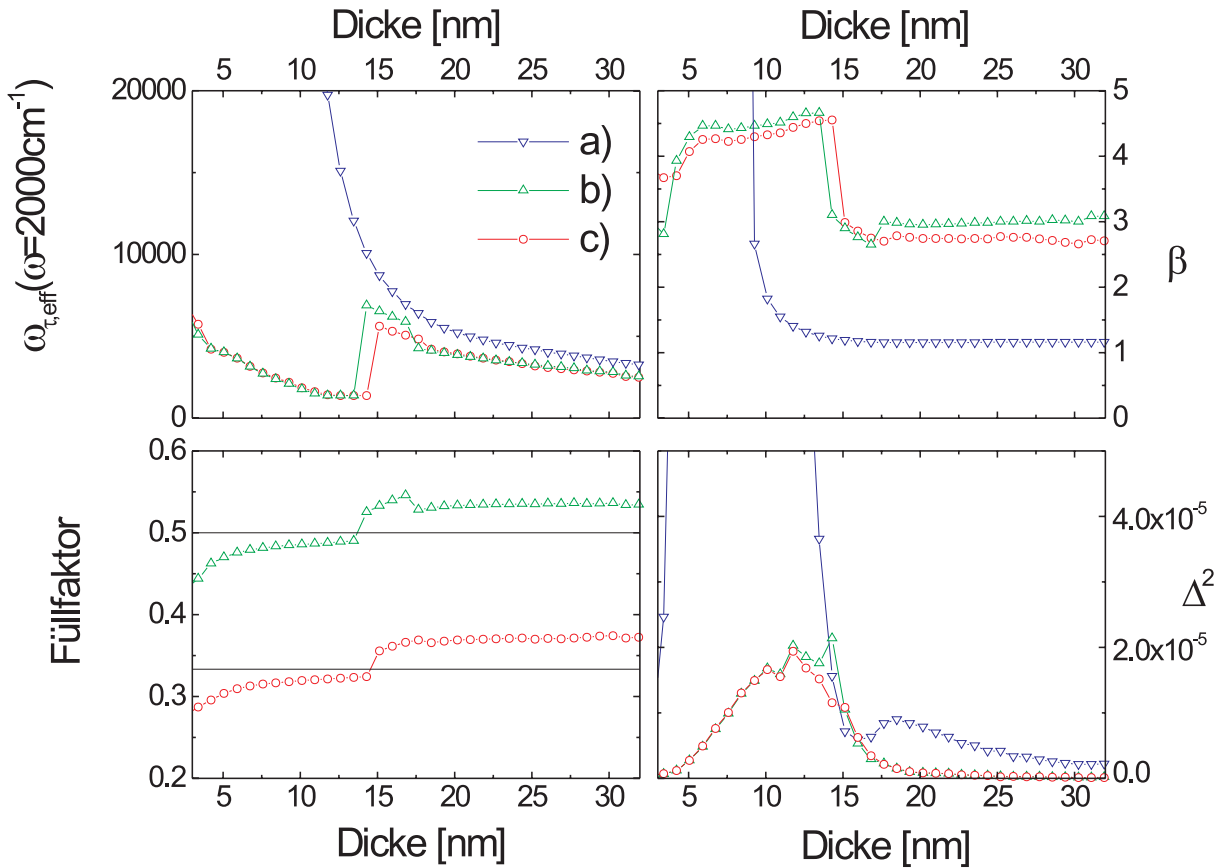
Für einen granularen Metallfilm sagten Berthier und Driss-Khodja voraus, dass oberhalb der Perkolationsschwelle mit zunehmendem Füllfaktor die Plasmafrequenz zunimmt [Ber89]. Ein Ansteigen von  $\beta$  mit abnehmender Schichtdicke, wie es im Fall a) erkennbar ist, ist somit unphysikalisch und bedeutet ein Zusammenbrechen des Modells. Das Minimum, das man im Fall a) für  $\beta$  findet, liegt bei ca. 18 nm. Das Einsetzen der Gleichstromleitfähigkeit ist für leicht geringere Schichtdicken zu erwarten [Pri00b].





**Abb. 5.14:** Dargestellt sind die IR-Transmissionsspektren von Eisen auf MgO(001) für verschiedene Schichtdicken. Das Aufdampfen erfolgte bei  $T = 670$  K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche. Zusätzlich sind angefitzte Spektren eingezeichnet. In Teil a) wurden die Spektren mit dem Drude-Modell für dünne Filme berechnet (siehe Kap. 2.3.1), in b) und c) wurde eine Effektiv-Medium-Näherung verwendet (siehe Kap. 2.3.3). Die verwendeten Parameter sind in Abb. 5.15 dargestellt.

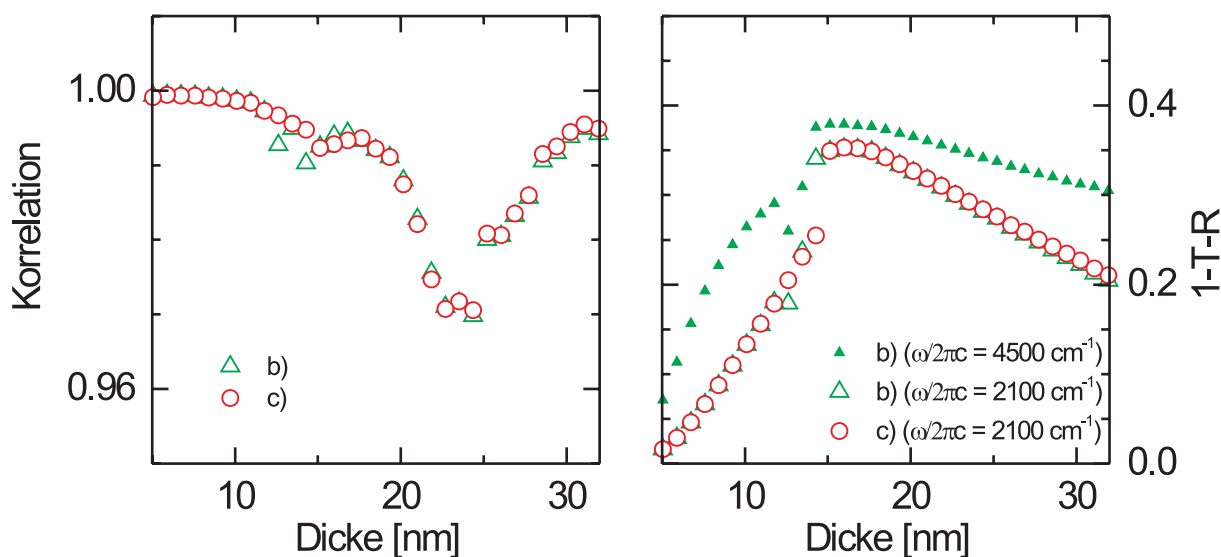




**Abb. 5.15:** Hier sind die Parameter, die für die Berechnung der Spektren in Abb. 5.14 verwendet wurden, dargestellt. Die Parameter, die für das Drude-Modell für dünne Filme verwendet wurden, sind mit a) gekennzeichnet. Die Parameter, die in die Effektiv-Medium-Näherung eingehen, wurden mit b) für den Fall Dimension  $D=2$  und mit c) für den Fall Dimension  $D=3$  gekennzeichnet. Zusätzlich ist das Fehlerquadrat  $\Delta^2$  eingezeichnet, das in einem Frequenzintervall von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $6000 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurde.

Der Parameter  $\beta$  für die Rechnungen mit der Effektiv-Medium-Näherung sehr große Werte annimmt. Für geordnete Strukturen, die wesentlich kleiner sind als die Lichtwellenlänge ( $2000 \text{ cm}^{-1} = 5000 \text{ nm}$ ), bewirken die elektromagnetischen Wellen eine kohärente Dipol-Kopplung. Diese Kopplung bewirkt eine verstärkte Absorption des effektiven Mediums [Mar89]. Dies ist jedoch nicht in dem Modell von X.Zhang und D. Stroud [Str95] enthalten. Das hat zur Folge, dass der Parameter  $\beta$  um einen Faktor von ca. 3 größer als erwartet ist. Dieser Unterschied kann durch die kohärente Dipol-Kopplung erklärt werden [Mar89].

Das Einsetzen der Gleichstromleitfähigkeit in diesem Effektiv-Medium-Modell findet für den dreidimensionalen Fall bei einem Füllfaktor von  $1/3$  und für  $D = 2$  bei  $1/2$  statt. In Abb. 5.15 sind diese Werte als durchgezogene Linie eingezeichnet. Sowohl für Rechnungen mit  $D = 2$ , als auch mit  $D = 3$  findet man, dass das Einsetzen der Gleichstromleitfähig-



**Abb. 5.16:** Im linken Teil der Abbildung ist die Korrelation der gemessene Spektren mit den berechneten Spektren aus Abb. 5.14 a),b) dargestellt. Die Korrelation wurde in einem Intervall von  $2000\text{ cm}^{-1}$  bis  $6000\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Im rechten Teil ist die Absorption (1-T-R) des Fe-Films bei der Frequenz  $\omega/2\pi c = 2100\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\omega/2\pi c = 4500\text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Die Absorption wurde aus den dielektrischen Funktionen berechnet, die sich aus dem Anfitzen der Spektren in Abb. 5.14 b),c) ergaben.

keit im Bereich von ca. 14 nm bis 16 nm stattfindet. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Helium-Atom-Strahl-Messungen (siehe Abb. 2.4) überein. Der Anstieg im Fehlerquadrat bei ca. 10 nm resultiert aus der starken spektralen Abhängigkeit der Transmissionsspektren. Betrachtet man jedoch die Korrelation, so zeigt sich, dass diese für diesen Bereich  $> 0.99$  und nahezu unabhängig von der Schichtdicke ist (siehe Abb. 5.16).

Für Metallfilme erwartet man, dass die Absorption kurz nach dem Erreichen der Perkolation (Einsetzen der Gleichstromleitfähigkeit) maximal wird (siehe [Ber97]). Die Absorption der untersuchten Spektren kann aus den dielektrischen Funktionen berechnet werden, die man durch das Anfitzen der Spektren in Abb. 5.14 b) und c) erhalten hat. In Abb. 5.16 (rechts) ist die so berechnete Absorption des Fe-Films dargestellt. Es ist sowohl für die Rechnungen mit Dimension  $D=2$ , als auch für  $D=3$  ein Maximum in der Absorption bei ca. 16 nm zu finden. Dieses Maximum ist im untersuchten Frequenzintervall frequenzunabhängig. Um dies zu verdeutlichen, ist die Absorption bei einer weiteren Frequenz eingezeichnet. Jedoch ist im Gegensatz zu dem, was S. Berthier feststellte [Ber97], der Betrag der Absorption von der Frequenz abhängig. Die Ursache hierfür sind die Größe und die Frequenzabhängigkeit der Plasmafrequenz ( $\beta \cdot \omega_p(\omega)$ ).

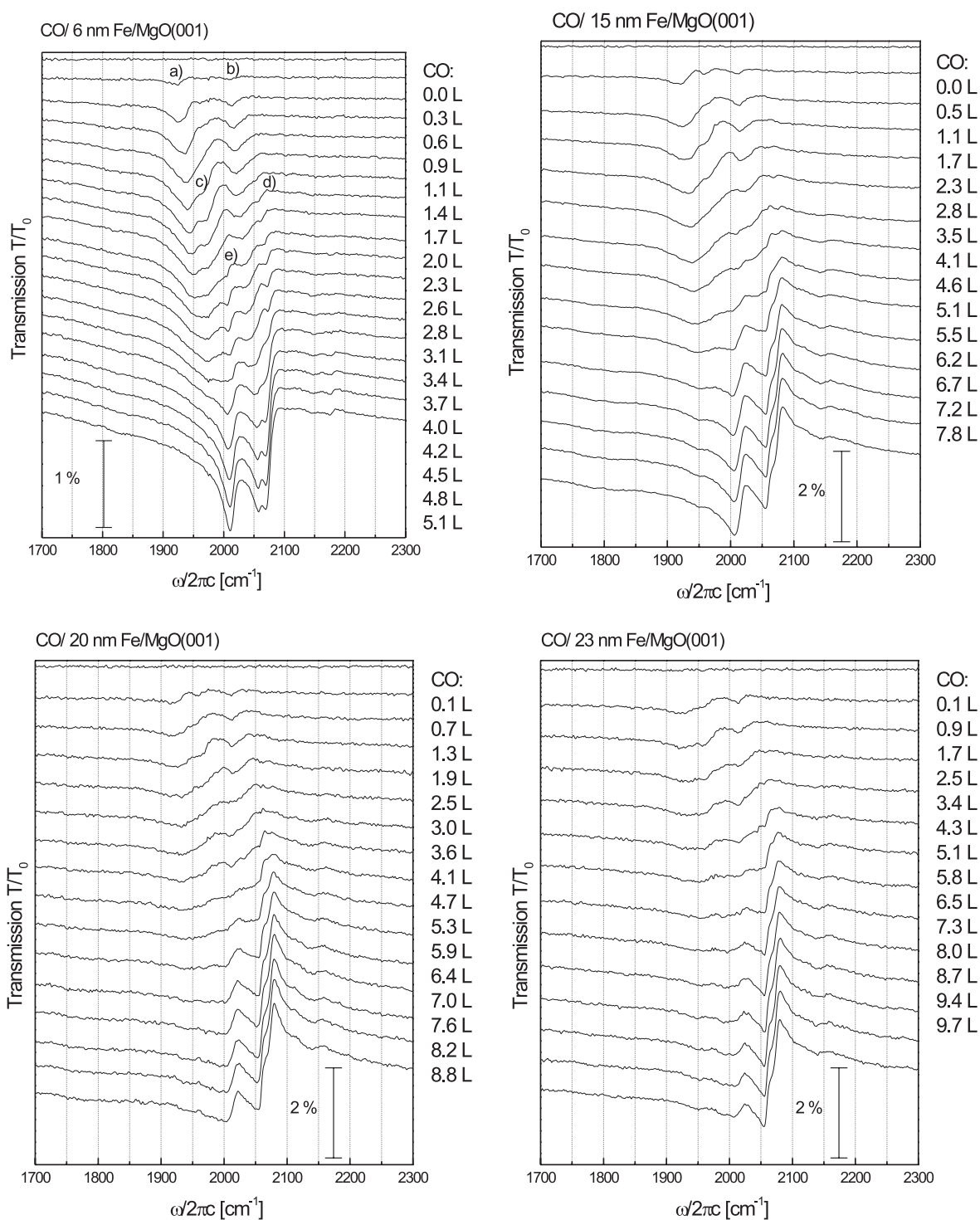
### 5.2.3 IR-Spektren von CO auf rauen Fe-Filmen auf MgO(001)

In diesem Abschnitt soll die Absorption von CO auf derartig raue Filme diskutiert werden. Nach der wie oben beschriebenen Präparation wurden die Fe-Filme auf ca. 100 K gekühlt und nach Erreichen dieser Temperatur CO bei  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  angeboten. Gleichzeitig wurden relative Transmissionsspektren aufgenommen. Es wurden Filme unterschiedlicher Dicke untersucht. Dabei ist die Schichtdicke so gewählt worden, dass sie bei einem Film unterhalb der Perkolationsschwelle (ca. 6 nm Fe) und bei einem anderen in der Nähe der Perkolationsschwelle liegt (ca. 15 nm Fe). Die restlichen Filme sollten dickere Filme sein, die nur noch eine geringe Transmission aufweisen (ca. 20 nm Fe, 23 nm Fe, 32 nm Fe). In Abb. 5.17 und Abb. 5.18 ist eine Auswahl der aufgenommenen Transmissionsspektren von CO/Fe/MgO(001) relativ zur Transmission von Fe/MgO(001) für unterschiedliche Fe Filmdicken dargestellt.

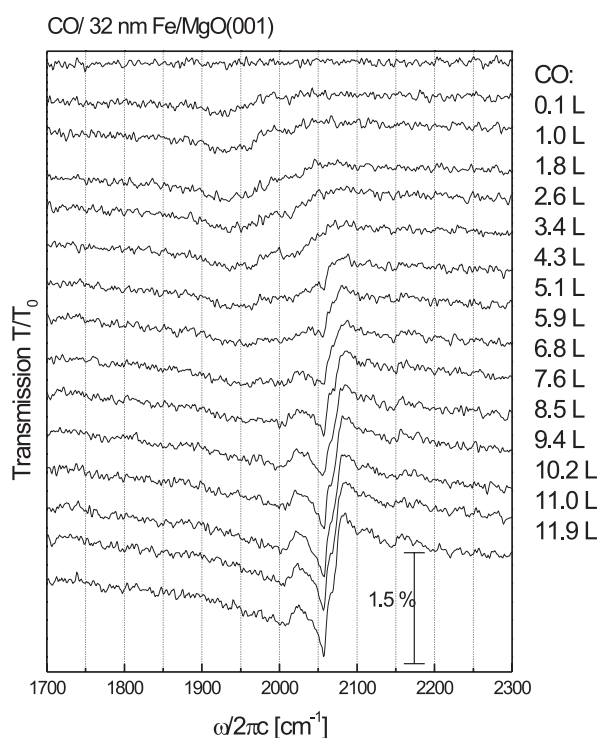
Zu Beginn des CO-Angebots bildet sich auf dem 6 nm dicken Fe-Film bei  $\sim 1925 \text{ cm}^{-1}$  eine Absorptionslinie (mit a) in Abb. 5.17 CO / 6 nm / MgO(001) gekennzeichnet). Eine etwas schwächere Absorptionslinie ist bei  $\sim 2010 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar (mit b) gekennzeichnet). Mit zunehmender CO-Dosis verschieben sich beide Absorptionslinien zu höheren Frequenzen. Die Linie a) verschiebt sich bis zu einer Frequenz von  $\sim 1955 \text{ cm}^{-1}$  (bei 2.6 L), und die Linie b) bis  $\sim 2057 \text{ cm}^{-1}$ . Bei CO-Angebotsdosen von ca. 1.4 L bildet sich eine weitere Absorptionslinie bei  $\sim 1970 \text{ cm}^{-1}$  (mit c) gekennzeichnet). Diese lässt sich mit zunehmender CO-Dosis nicht mehr von der Linie a) trennen. Beide Linien sind ab ca. 4 L nicht mehr erkennbar. Ab ca. 2 L (d)) bzw. ca. 2.6 L (e)) bilden sich bei einer Frequenz von  $\sim 2005 \text{ cm}^{-1}$  (d)) bzw.  $\sim 2057 \text{ cm}^{-1}$  neue Absorptionsstrukturen aus. Diese verschieben sich bis zum Erreichen der Sättigungsdosis auf  $\sim 2010 \text{ cm}^{-1}$  (d)) bzw.  $\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$ .

Betrachtet man die dickeren Filme, so ist ein ähnliches Verhalten erkennbar (siehe Abb. 5.17 und Abb. 5.18). Im Unterschied zu dem 6 nm dicken Film bleibt auf den dickeren (15 nm, 20 nm, 23 nm) Fe-Filmen die Absorptionslinie bei der kleineren Frequenz (a)) auch in Sättigung erkennbar. Die Absorptionslinie verschiebt sich im Fall des 15 nm dicken Fe-Films von  $\sim 1920 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\sim 1955 \text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin zeigt sich, dass die Absorptionslinie bei der Frequenz  $\sim 2005 \text{ cm}^{-1}$  (d)) auch bei den dickeren Filmen auftritt, jedoch keine bedeckungsabhängige Verschiebung aufweist.

Vergleicht man die relativen Transmissionsspektren in Sättigung (siehe Abb. 5.19), so fällt auf, dass die Absorptionslinie der CO-Streckschwingung auf dem 6 nm dicken Fe-Film im Vergleich zu den dickeren Filmen eine wesentlich geringere Asymmetrie aufweist. Dies steht im Einklang mit den Rechnungen in Kap. 3.3.5. Diese Rechnungen mit dem Effektiv-Medium-Modell besagen, dass die Asymmetrie für einen Füllfaktor nahe der Perkolationsschwelle am größten ist. Da der 6 nm dicke Film noch nicht die Perkolation erreicht hat, ist somit auch eine geringe Asymmetrie zu erwarten.



**Abb. 5.17:** Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit vom CO-Angebot. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft.

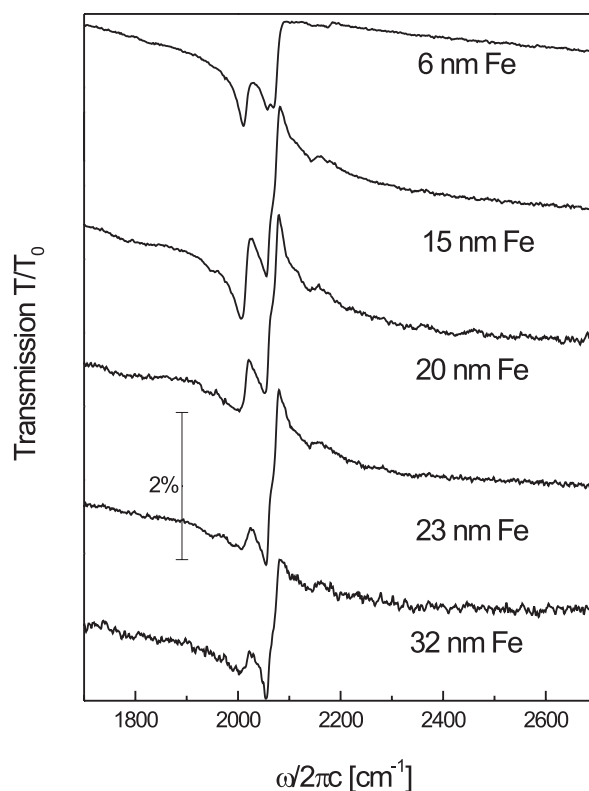


**Abb. 5.18:** Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit vom CO-Angebot. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft.

Die Asymmetrie der dickeren Filme scheint nahezu unverändert. Dies war auch zu erwarten, da sich der Füllfaktor bei den dickeren Filmen mit zunehmender Filmdicke nur gering ändert (siehe Abb. 5.15) und sich somit nach dem Effektiv-Medium-Modell auch die Asymmetrie nur gering ändern sollte.

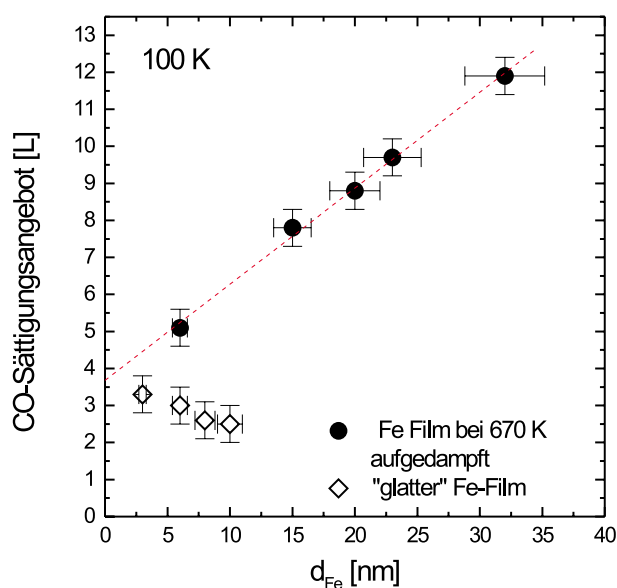
Die Absorptionlinie bei  $\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$  ist für die dickeren Filme aufgrund der Asymmetrie nur noch als "Schulter" zu erkennen. Die Signalgröße der Absorptionlinie, die bei  $\sim 2005 \text{ cm}^{-1}$  in den Spektren auftritt, nimmt im Vergleich zu den beiden höherfrequenten Moden mit der Schichtdicke ab. Eine Ursache hierfür kann sein, dass sich das Verhältnis der einzelnen Facetten ändert.

Betrachtet man die Abhängigkeit der CO-Sättigungsdosis von der Schichtdicke (siehe Abb. 5.20) so fällt auf, dass diese proportional zur Schichtdicke anwächst. Ein solches Verhalten wurde für CO/Fe/KBr(001) bereits in einer früheren Arbeit gefunden [Kra99]. In jener Arbeit wurde dies auf eine Änderung der Facetten mit zunehmender Schichtdicke zurückgeführt. Im Fall der hier untersuchten Filme scheint dies nicht so zu sein. Es ändert sich eventuell das Verhältnis der Facetten, es ist jedoch stets die gleiche Art von Facetten vorhanden. Somit sollte die CO-Sättigungsdosis von der Schichtdicke unabhängig sein.



**Abb. 5.19:** Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001) in Sättigung, normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit von der Fe-Filmdicke. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft.

Eine mögliche Erklärung für diese Schichtdicken abhängige Sättigungsdosis ist, dass die Moleküle in diese Gräben hineindiffundieren müssen. Auch kann die Adsorption aus der Gasphase in diesen Gräben anders sein als außerhalb, denn der Partialdruck des CO kann dort sehr viel kleiner sein. Geht man nun davon aus, dass nur am Rand dieser Gräben CO adsorbiert werden kann, und dass dies in die Gräben hineindiffundiert, so wird am Rand solange CO adsorbiert, bis alle Plätze besetzt sind. Dies bedeutet wiederum, dass die Zahl der Moleküle, die auf der Fläche im Randbereich adsorbieren, proportional zur Grabentiefe bzw. Schichtdicke anwächst. Bei einer großen Mobilität der CO-Moleküle hat dies zur Folge, dass die Sättigungsdosis ungefähr proportional zur Schichtdicke anwächst. Extrapoliert man diese Kurve auf Schichtdicke null, so ergibt dies den Wert für die Sättigungsdosis, die man ohne Gräben nach diesen Annahmen erwarten würde. Dieser Wert für die Sättigungsdosis beträgt ca.  $3.7 L \pm 0.5 L$ . Zum Vergleich ist in Abb. 5.20 die Sättigungsdosis von CO auf "glatten" Fe-Filmen eingetragen, die bei ca.  $3 L$  liegt. Aus dieser Sättigungsdosis von ca.  $3.7 L$  kann die Dichte der Adsorbate abgeschätzt werden (näheres hierzu in Kapitel 5.3.3). Unter Verwendung der Gleichung Gl. 5.9 und der Parameter für CO/Cu(110) [Kun01] kann die Dichte der Adsorbate auf ca.  $(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden. Zum Vergleich: die Dichte der Oberflächenatome der Fe(100)-Facette



**Abb. 5.20:** CO-Sättigungsangebot bei einem CO-Partialdruck von  $p_{\text{CO}} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  in Abhängigkeit von der Fe-Schichtdicke für Wachstum bei 670 K auf MgO(001) und für "glatte" Fe-Filme (siehe Kap. 5.1.2). Die Linie soll das Auge des Betrachters führen.

beträgt  $1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

### CO-Angebot bei 60 K

Auf rauen Filmen findet man kleine Absorptionslinien bei Frequenzen, die nur geringfügig kleiner sind als der Gasphasenwert von  $2143 \text{ cm}^{-1}$  für die CO-Streckschwingung. Bisher war die Ursache für diese Struktur ungeklärt. Eine Vermutung bestand darin, dass diese Absorptionslinie von einer zweiten Lage schwach gebundenen Kohlenmonoxids in den Gräben zwischen den Inseln stammt [Kra99].

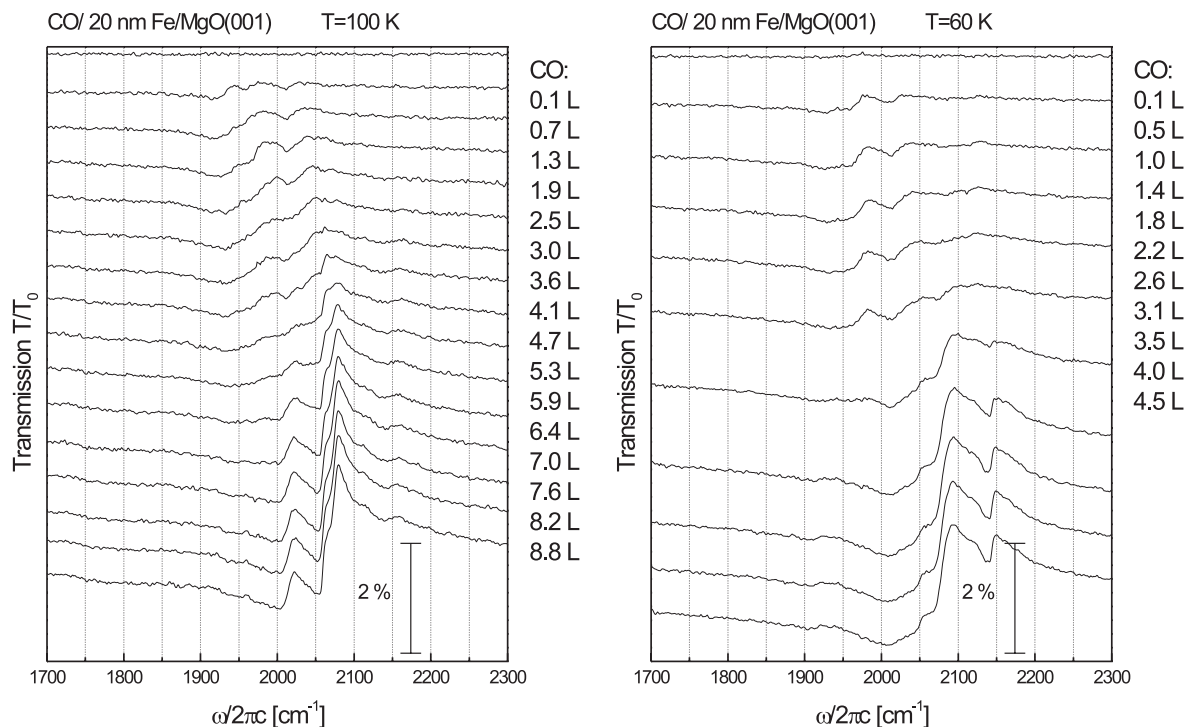
Um dies genauer zu untersuchen, wurde nach dem CO-Adsorptionsexperiment der 20 nm dick präparierte Fe-Film auf 540 K geheizt. Bei dieser Temperatur desorbiert das CO von der Fe-Oberfläche [Moo85]. Im Anschluss daran wurde die Probe auf eine Temperatur von  $60 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$  gekühlt und ein weiteres mal CO angeboten. Die Temperatur war in diesem Bereich sehr ungenau zu messen. Zur Messung stand nur ein Thermoelement von Typ K zur Verfügung. Um die Temperaturmessung zu verbessern, wurde ein zweites, mit flüssigem Stickstoff gekühltes Thermoelement als Referenz verwendet [Sin02].

Nach dem Heizen auf 540 K bleiben jedoch atomar adsorbierter Sauerstoff und Kohlenstoff auf dem vierfach koordinierten Platz der Fe(001)-Facette zurück. Aus früheren Experimenten ist bekannt, dass bei einem erneuten CO-Adsorptionsexperiment bei einer Temperatur von 100 K die Größe der Absorptionslinie der CO-Streckschwingung vergleichbar ist mit den Absorptionslinien, die vor dem Heizen aufgenommen wurden. Auch wurde festgestellt, dass die Absorptionslinie bei ca.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  wesentlich breiter wird und zum Teil in Sättigung nicht mehr erkennbar ist [Pri00a].

In Abb. 5.21 ist der Vergleich der Transmission von CO/20 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 20 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots



für 100 K bzw. 60 K dargestellt. Die Absorptionslinie bei ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$  ist wesentlich breiter, wie es aus früheren Messungen bekannt ist. Auch die Signalgröße der Strukturen ist für beide Adsorptionstemperaturen vergleichbar.



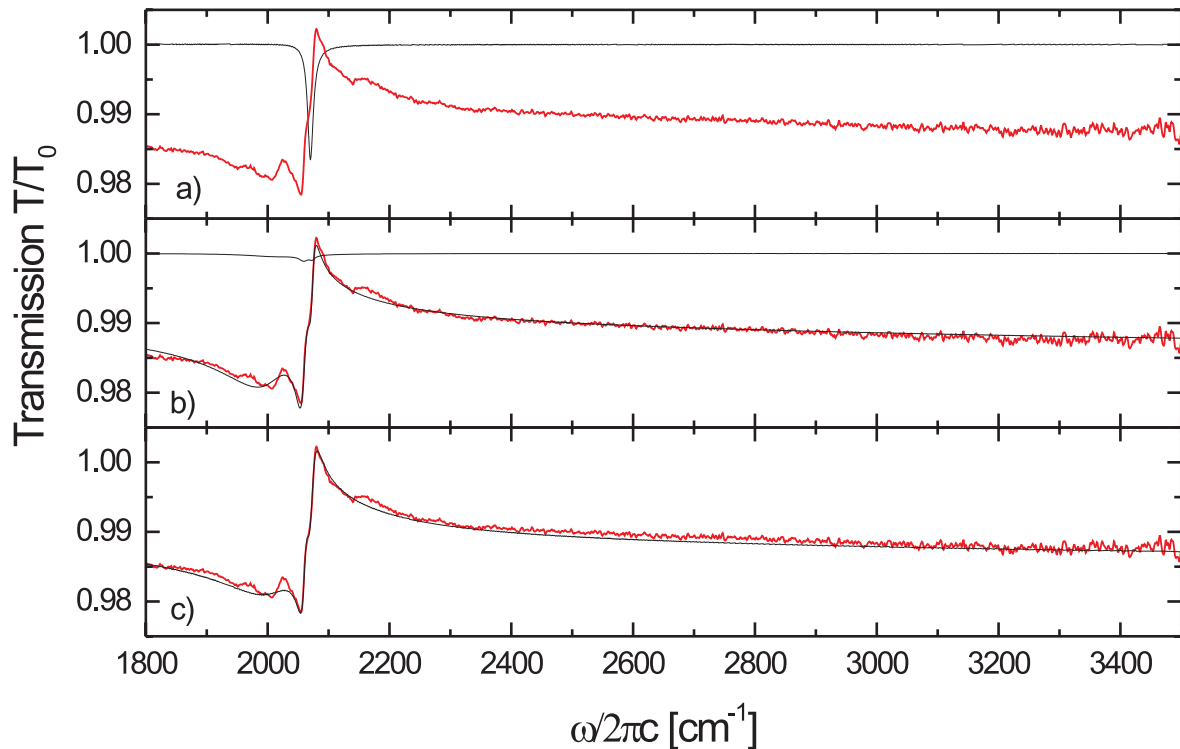
**Abb. 5.21:** Dargestellt ist die Transmission von CO/20 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 20 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit vom CO-Angebot. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K bzw. 60 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft.

Auf der 100 K kalten Probe (Abb. 5.21 links) bildet sich bei einer CO-Angebotsdosis von ca. 3.6 L bei ca.  $2140\text{ cm}^{-1}$  eine kleine Absorptionslinie heraus. Im Fall der 60 K kalten Probe (Abb. 5.21 rechts) bildet sich bei der gleichen Frequenz eine wesentlich größere Absorptionslinie aus. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich hier um eine Adsorption von CO auf einer zweiten Lage in den Gräben handelt. Denn würde es sich um Carbonyle handeln, so würde die Signalgröße nicht so stark von der Temperatur abhängen. Ein weiterer Grund, weshalb es sich nicht um Carbonyle handeln kann, ist, dass es keine Schwingungsfrequenzen für Eisencarbonyle bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  gibt [Gon99]. Ab einer CO-Angebotsdosis von ca. 4.5 L ändern sich die Spektren für die Probe bei der Temperatur von 60 K nicht mehr. Dies bedeutet, dass sich keine Multilagen auf dem Fe-Film bilden.

#### 5.2.4 Die Analyse der Absorptionslinienform

In diesem Abschnitt möchte ich auf die Beschreibung der Linienform der Absorptionslinie der CO-Streckschwingung eingehen. Wie bereits in Kap. 3.3 besprochen, gibt es unter-





**Abb. 5.22:** Dargestellt ist die Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001). Die dünnen Kurven sind berechnete Spektren. a) Harmonischer Oszillator in Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen (siehe Kap. 3.3.5) die Parameter für den Füllfaktor und den Fe-Parametern wurden an das Eisenfilmspektrum angefügt (mit Dimension 2), b) wie a) jedoch mit Füllfaktor 0.5 c) Asymmetrischer Oszillator (siehe Kap. 3.3.2). In b) wurde zusätzlich die relative Transmission 23 nm CO/MgO(001) mit unveränderten Parametern des harmonischen Oszillators berechnet. Näheres im Text.

schiedliche Möglichkeiten, die Asymmetrie der Absorptionslinien der CO-Streckschwingung zu erklären. Zum einen könnte die Asymmetrie durch eine Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen beschrieben werden (siehe Kap. 3.3.5), zum anderen durch eine Wechselwirkung mit Elektron-Loch-Paaren (siehe Kap. 3.3.2).

### Die Beschreibung der Spektren durch Wechselwirkung der Adsorbate mit Oberflächenplasmonen

In Abb. 5.22 a) ist das Sättigungsspektrum von CO auf einem 23 nm dicken Fe-Film und eine nach der Effektiv-Medium-Näherung berechneten Kurve dargestellt. Der Metallfilm, auf welchem das CO adsorbiert wurde, ist mit der Effektiv-Medium-Näherung mit  $D=2$  beschrieben (vgl. Abb. 5.14). Die so erhaltene dielektrische Funktion dient als Ausgangspunkt für die Berechnung der Absorptionslinie der CO-Streckschwingung in Abb. 5.22 a), c) (siehe Kap. 3.3.5). Die Parameter des harmonischen Oszillators, der in die Effektiv-Medium-Näherung eingeht (siehe Kap. 3.3.5) sind.:  $\omega_0 = 2070 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\omega_{IP} = 39.7 \text{ cm}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der optischen Schichtdicke und des Füllfaktors, entspricht die Zahl der Adsorbate pro Flächeneinheit (mit  $Z = 0.42 e^-$ ) in dieser Schicht 2 Adsorbate pro Oberflächenatom der Fe(001)-Facette eines geschlossenen Films. Weiterhin wurde angenommen, dass die Dipolmomente der Adsorbate zum eingestrahlten Feld parallel ausgerichtet sind.

Die Asymmetrie kann mit dieser Effektiv-Medium-Näherung unter Verwendung der oben angegebenen Parameter nicht beschrieben werden, wie in Abb. 5.22 a) zu sehen ist. Es ist zu beachten, dass die mittleren Eigenschaften des Metallfilms in die Transmission eingehen, so dass sich bei der Berechnung der Spektren ein mittlerer Füllfaktor ergibt. Das Absorptionsspektrum der CO-Streckschwingung ist eine Mittelung von Absorptionen bei unterschiedlichen Füllfaktoren. Die starke Abhängigkeit der Asymmetrie von dem Füllfaktor (siehe Abb. 3.12) bewirkt, dass die mit dem effektiven Füllfaktor berechneten Adsorbatspektren nicht mit dem Gemessenen übereinstimmen.

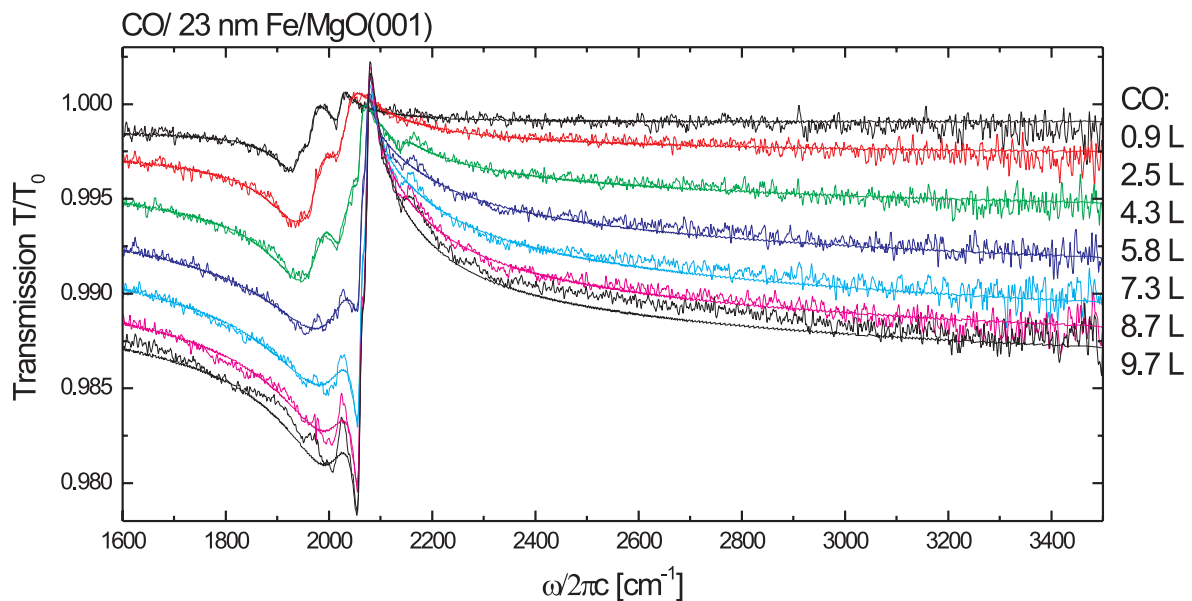
Geht man davon aus, dass der Füllfaktor des Fe-Films 0.5 ist und lässt man die sonstigen Parameter zur Beschreibung des Fe-Films unverändert, so kann die relative Transmission von CO auf Fe/MgO(001) beschrieben werden (siehe Abb. 5.22 a)). Für die Beschreibung des Spektrums wurden drei Oszillatoren ( $\omega_0 \approx 2016 \text{ cm}^{-1}, 2059 \text{ cm}^{-1}, 2073 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\gamma \approx 120 \text{ cm}^{-1}, 18 \text{ cm}^{-1}, 11 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{IP} \approx 70 \text{ cm}^{-1}, 23 \text{ cm}^{-1}, 35 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendet und eine kleine Änderung der Metallfilmeigenschaften vorgenommen [Pri02] [Pri02c], um die Änderung der Grundlinie zu beschreiben ( $\Delta\omega_{\tau ads} \cdot d_{Metall} \approx 415 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ;  $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2 \cdot d \approx 0.004 \text{ nm}$ ). Für den niederfrequenten Oszillator musste eine sehr große Dämpfung angenommen werden. Diese Dämpfung resultiert aus einer inhomogenen Linienverbreiterung, die sich daraus erklären lässt, dass es für die CO-Streckschwingung aufgrund von unterschiedlichen Adsorptionspositionen viele unterschiedlich nahe beieinander liegende Resonanzfrequenzen gibt.

Für die Oszillatorstärke  $\omega_{IP}$  findet man sehr kleine Werte im Vergleich zur Oszillatorstärke  $\omega_{IP} = 285 \text{ cm}^{-1}$ , die sich aus dem Reflektionsspektrum für eine Monolage CO auf einem glatten Fe-Film auf MgO(001) berechnen lässt (siehe Tab.5.1). Dies ist jedoch verständlich, da nicht die gesamten Löcher mit CO ausgefüllt sind. Wie sich bereits gezeigt hat, stammt das hier untersuchte Absorptionssignal von der ersten Monolage (siehe Abb. 5.21). Um ein Gefühl für die Verstärkung durch die Wechselwirkung mit den Oberflächenplasmonen des Metalls zu bekommen, ist in Abb. 5.22 b) die Transmission von 23 nm CO auf MgO(001) relativ zur Transmission von MgO(001) berechnet. Es wurden die gleichen Oszillatorparameter angenommen, die zur Beschreibung des Experimentes mit Wechselwirkung der Oberflächenplasmonen in Abb. 5.22 b) verwendet wurden. Deutlich ist zu erkennen, dass die Absorptionslinie wesentlich kleiner ist als mit Wechselwirkung der Oberflächenplasmonen. Der Hub der beiden berechneten Spektren, wird ungefähr um den Faktor 20 durch den Metallfilm verstärkt wird, obwohl nun die Hälfte des Volumens mit Metall ausgefüllt ist.

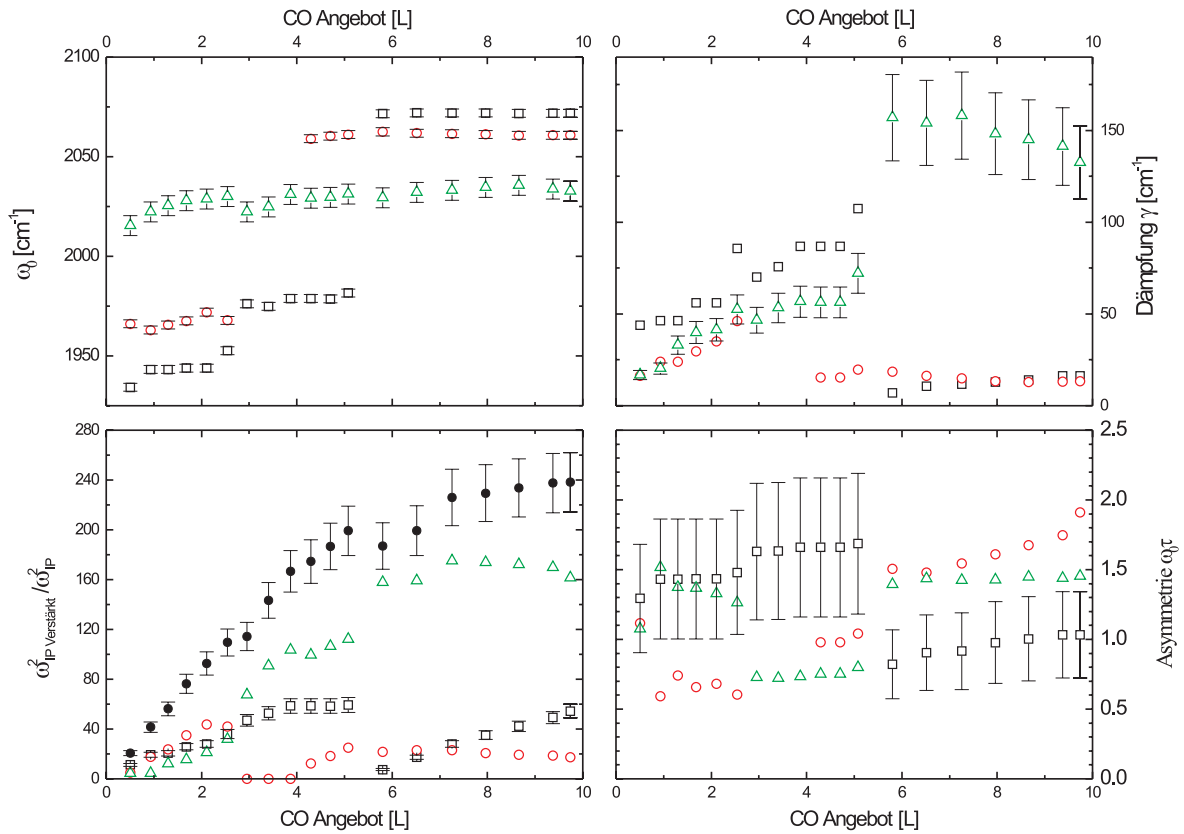
Somit konnte gezeigt werden, dass eine Wechselwirkung der Oberflächenplasmonen mit der CO-Streckschwingung sowohl die Linienform, als auch die Signalgröße richtig beschreiben kann (siehe auch [Pri02d]). Da die Filme bei hohen Temperaturen hergestellt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass nur eine sehr geringe atomare Rauigkeit vorhanden ist und somit eine Verstärkung durch Elektron-Loch-Paare zu vernachlässigen ist [Pri01]. Die so gefundene Verstärkung entspricht einer mittleren Verstärkung der Absorption der einzelnen Adsorbate. Lokal können jedoch wesentlich größere Verstärkungen auftreten.

### Die Beschreibung der Spektren mit einem asymmetrischen Oszillator

Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Verstärkung und die Asymmetrie der Absorptionslinie von CO auf Fe-Filmen, die bei 670 K hergestellt wurden, durch die Wechselwirkung der CO-Streckschwingung mit Oberflächenplasmonen des Metallfilms erklärt werden können. Das Spektrum konnte jedoch nur unter der Annahme beschrieben werden, dass der Füllfaktor  $F$  für das Metall 0.5 ist. Das Metallfilmspektrum kann mit diesem Füllfaktor allerdings nicht beschrieben werden. Wie bereits besprochen, darf die Wechselwirkung mit Elektron-Loch-Paaren vernachlässigt werden. Eine Linienformanalyse kann jedoch mit der Fano-artigen dielektrischen Funktion, die für diese Wechselwirkung abgeleitet worden ist, durchgeführt werden.



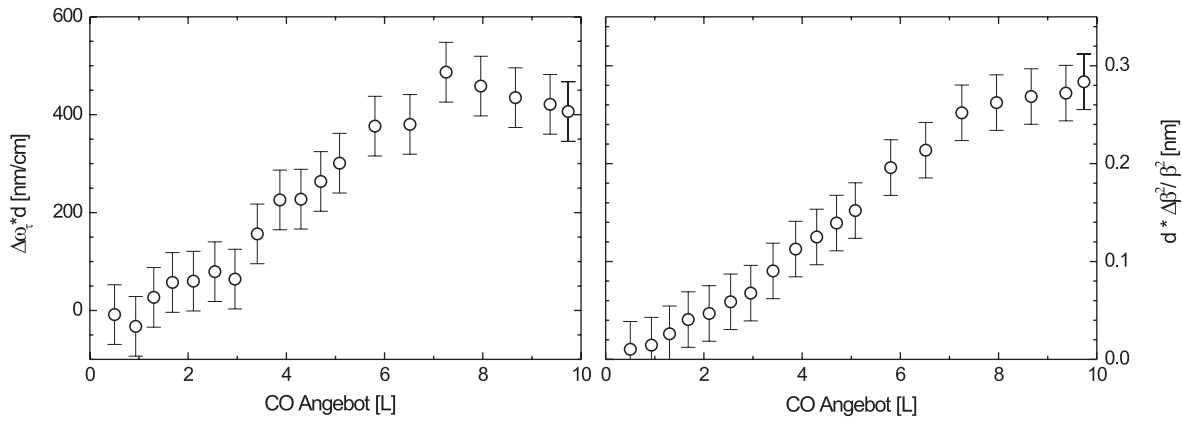
**Abb. 5.23:** Dargestellt eine Auswahl der Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die dünnen Kurven sind mit einem asymmetrischen Oszillator berechnete Spektren (siehe Kap. 3.3.2). Näheres siehe Text.



**Abb. 5.24:** Dargestellt sind die verwendeten Parameter in Abb. 5.23 für die Beschreibung der Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Parameter, die zu einem Oszillator gehören, sind mit gleichen Symbolen gekennzeichnet. Die Summe der Oszillatorstärken ( $\frac{\sum \omega_{IP}^2 \text{ Verstärkt}}{\omega_{IP}^2}$ ) ist mit einem ausgefüllten Symbol gekennzeichnet. Die unverstärkte Oszillatorstärke ( $\omega_{IP}^2$ ) entspricht 1 CO pro Oberflächenatom der Fe(001)-Facette mit  $Z = 0.42e^-$ .

In Abb. 5.22 c) ist ein solches berechnetes Spektrum im Vergleich zum Experiment dargestellt. Vergleicht man dieses berechnete Spektrum mit dem in Abb. 5.22 b) berechneten Spektrum, so fällt auf, dass die Linienform mit beiden Modellen gleich gut beschrieben werden kann. In Abb. 5.23 sind die berechneten und gemessenen relativen Transmissionen für CO auf 23 nm Fe/MgO für eine Auswahl von CO Angebotsdosen dargestellt.

Für die Berechnung der Spektren wurde der Metallfilm mit einem Drude-Modell für dünne Filme beschrieben (siehe Abb. 5.14 und Abb. 5.15). Die so ermittelten Parameter bilden die Grundlage für die Berechnung der Adsorbatspektren. Die Parameter des Fano-artigen Oszillators (siehe Kap. 3.3.2), die zur Beschreibung der Adsorbatspektren in Abhängigkeit der CO-Angebotsdosis verwendet wurden, zeigt Abb. 5.24. Die Oszillatorstärke ist hier im Verhältnis zu einer "unverstärkten" Oszillatorstärke ( $\omega_{IP}^2$ ) angegeben. In diesem Fall ist mit "unverstärkt" die Oszillatorstärke gemeint, die sich ergibt, wenn man



**Abb. 5.25:** Dargestellt sind die in Abb. 5.23 verwendeten Parameter für die Beschreibung der Grundlinienänderung der Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots.

annimmt, dass 1 CO pro Oberflächenatom der Fe(001)-Facette mit  $Z = 0.42 e^-$  auf einem geschlossenem und 23 nm dicken Fe-Film adsorbiert ist, wobei zusätzlich angenommen wird, dass das Dipolmoment aller Moleküle parallel zum Feld ausgerichtet ist. Um die Änderung der Grundlinie zu beschreiben, wurde auch hier eine kleine Änderung der Metallfilmeigenschaften vorgenommen ( Abb. 5.25). Die Änderung der Plasmafrequenz ist verglichen mit der Änderung, die bei Berechnung der Spektren mit dem Effektiv-Medium-Modell gefunden wurde (Abb. 5.22) sehr viel größer. Dieser Unterschied wurde noch nicht verstanden, soll allerdings in weiteren Arbeiten genauer untersucht werden.

Da sich die Absorptionsstrukturen in den relativen Transmissionsspektren zum Teil stark überlagern, ist es schwer, die Asymmetrie der Linienformen zu bestimmen. Aus diesem Grund ist der Fehler des Asymmetrieparameters  $\omega_0\tau$  sehr groß. Weiterhin werden aufgrund der starken Überlagerung der Absorptionsstrukturen maximal 3 Fano-artige Oszillatoren verwendet. Ab einer CO-Angebotsdosis von ca. 3 L werden die zwei Absorptionslinien bei  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$  nur noch durch einen Oszillator beschrieben, da sich die beiden Linien so stark überlagern, dass eine sinnvolle Trennung der Strukturen nicht mehr möglich ist. Das gleiche gilt für die anderen Absorptionslinien bei ca. 5 L (siehe auch Abb. 5.23 und Abb. 5.17). Demzufolge entsteht bei ca. 5 L ein Sprung in der Dämpfung und in der Oszillatorstärke, da zwei sich überlagernde Absorptionslinien nur noch von einem Oszillator beschrieben werden.

Diese Linienformanalyse ermöglicht es, die Resonanzfrequenzen der CO-Streckschwingung zu bestimmen, die aufgrund der Asymmetrie nicht mit der gemessenen Peakposition übereinstimmen. Weiterhin ist es oftmals von Interesse, ein Maß für die Signalgröße zu bestimmen. Für symmetrische Absorptionslinien bietet sich die Peakfläche an. Diese ist jedoch für asymmetrische Linien mit Antiabsorptionsanteilen kein gutes Maß. Bestimmt

man hingegen die Oszillatorstärke mit Hilfe dieser Linienformanalyse, so hat man ein Maß, das unabhängig von der Asymmetrie vergleichbar ist.

### 5.3 Die CO-Adsorption auf Cu-Inseln auf MgO(001)

In diesem Kapitel werde ich mich mit der Frage beschäftigen, ob kleine Metallcluster eine verstärkte IR-Absorption von Adsorbaten verursachen. Zunächst werde ich auf die Präparation der Metallinseln eingehen, anschließend auf die IR-Absorption von CO auf diesen Inseln.

#### 5.3.1 Präparation von Cu-Inseln auf MgO(001)

Die Herstellung der Kupfercluster erfolgte durch Aufdampfen von Cu auf UHV-gespaltenem MgO(001), das Raumtemperatur hatte (ca. 300 K). Der Basisdruck während des Aufdampfens betrug ca.  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Aufdampftrate lag bei diesen Experimenten bei ca. 0.03 nm/min. Nach dem Aufdampfen wurden die Proben auf ca. 100 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde CO angeboten. Anschließend wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur erhitzt und LEED-Bilder aufgenommen. Bei einem Teil der Probe wurde daraufhin zusätzlich Cu aufgedampft, um größere Metallcluster zu erhalten; bei einem anderen Teil der Probe wurde, um kleinere Cluster zu erhalten, das MgO neu gespalten.

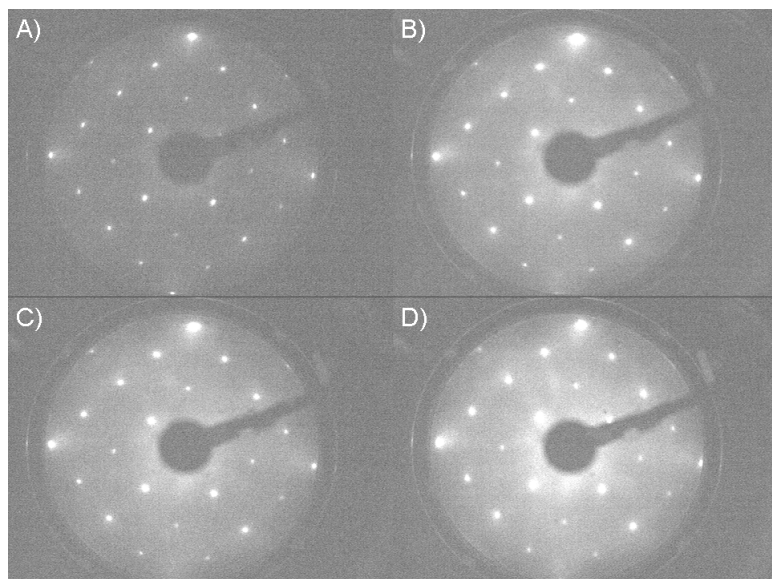
Zur Veranschaulichung der Größe der aufgedampften Inseln sind in Tabelle Tab. 5.2 unterschiedliche Größen in Abhängigkeit der aufgedampften Cu-Filmstärke zusammengestellt. Die genaue Inseldichte für Cu auf MgO(001) ist nicht bekannt, sie beträgt jedoch für Fe ( $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) [Fah00a] und für Pd ( $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) [Mus98]. Es ist zu erwarten, dass die Inseldichte für Cu auf MgO(001) in der gleichen Größenordnung liegt.

d [nm]	$\Theta$ [ML]	$Z_{\text{Halbkugel}}$ (1)	$Z_{\text{Halbkugel}}$ (2)	$r_{\text{Halbkugel}}$ [nm] (1)	$r_{\text{Halbkugel}}$ [nm](2)	$A_{\text{Halbkugel}}$ (1)	$A_{\text{Halbkugel}}$ (2)
0.005	0.03	5	21	0.31	0.49	0.024	0.015
0.01	0.06	10	43	0.39	0.62	0.038	0.024
0.02	0.11	21	85	0.49	0.78	0.061	0.038
0.06	0.33	64	255	0.71	1.13	0.127	0.08
0.1	0.55	106	425	0.84	1.34	0.178	0.112
0.2	1.11	213	850	1.06	1.68	0.283	0.178
0.3	1.66	319	1275	1.21	1.93	0.371	0.233

**Tab. 5.2:** Zur Verdeutlichung der Bedeutung der Schichtdicke von Cu auf MgO(001) sind hier verschiedene Größen in Abhängigkeit der Cu-Schichtdicke dargestellt. Für die Berechnungen wurde eine Gitterkonstante von 0.361 nm [Ash76] verwendet. Eine Inseldichte von  $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , gekennzeichnet mit (1) bzw.  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , gekennzeichnet mit (2), d ist die Schichtdicke,  $\Theta$  ist die Bedeckung,  $Z_{\text{Halbkugel}}$  ist die mittlere Zahl der Atome pro Insel,  $r_{\text{Halbkugel}}$  ist der Radius der Insel,  $A_{\text{Halbkugel}}$  ist die relative, von Cu bedeckte Fläche, normiert auf die Substratfläche. Für die Inselform wurde eine Halbkugel angenommen.



Die LEED-Bilder der drei "dicksten" Filme (0.1 nm, 0.2 nm und 0.3 nm Cu) sind in Abb. 5.26 im Vergleich zur unbedeckten MgO(001)-Oberfläche dargestellt. Die zu erkennenden LEED Spots gehören alle zur (001)-Oberfläche des MgO, es sind keine LEED Spots des Cu erkennbar. Die diffuse Streuung steigt jedoch mit zunehmender Filmdicke leicht an. Auch konnte, wie zu erwarten war, keine Änderung in der IR-Transmission festgestellt werden. Mit diesen Methoden ist die quantitative Untersuchung solch dünner Cu-Filme auf MgO(001) nicht möglich. Dies lässt sich unter anderem dadurch begründen, dass nur ein geringer Teil der Oberfläche mit Cu bedeckt ist.



**Abb. 5.26:**

Dargestellt sind die LEED-Bilder von MgO(001) mit und ohne Cu. Die Bilder wurden bei Raumtemperatur mit einer Beschleunigungsenergie von 251 eV aufgenommen.

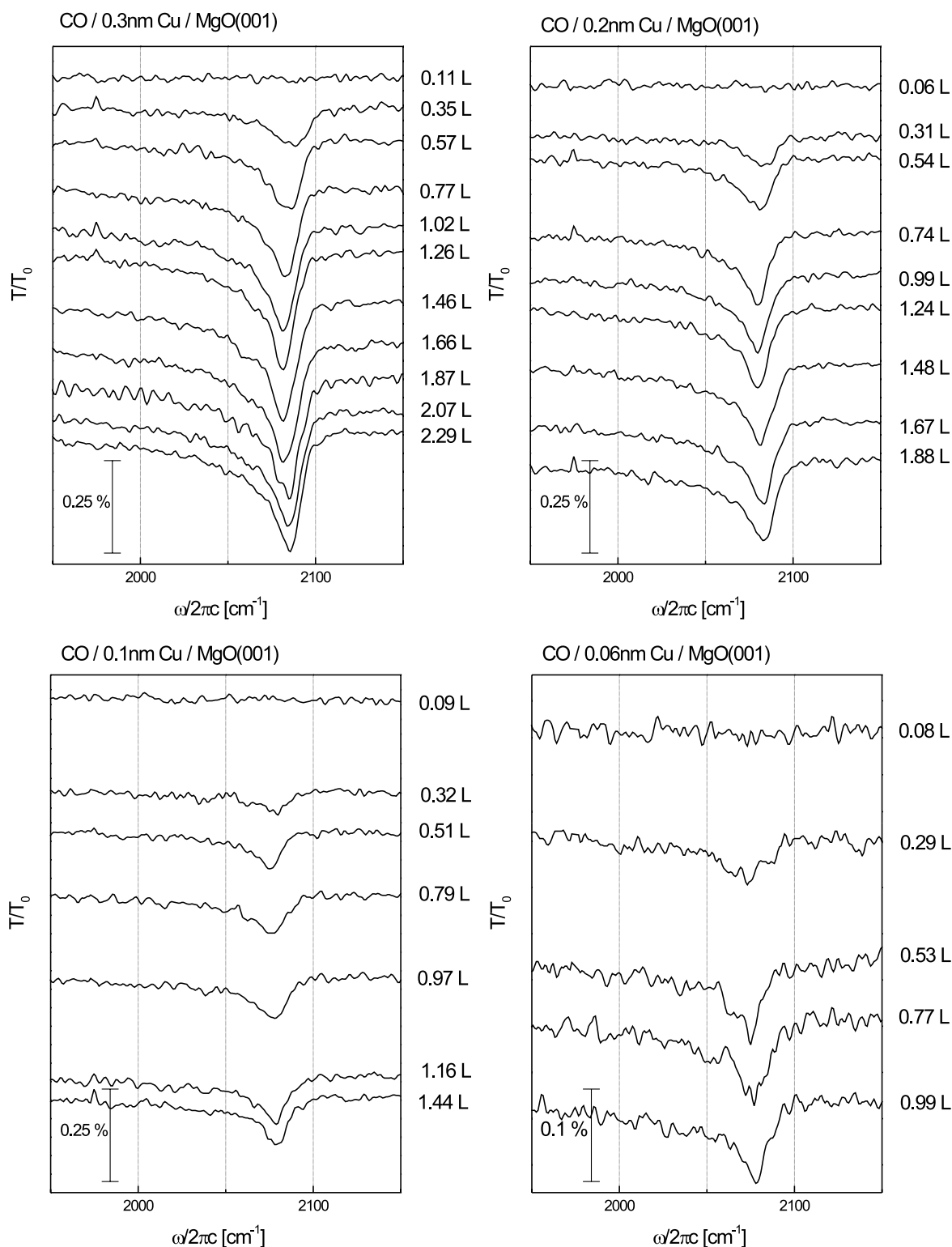
- A) MgO(001),
- B) 0.1 nm Cu/MgO(001),
- C) 0.2 nm Cu/MgO(001),
- D) 0.3 nm Cu/MgO(001)

### 5.3.2 IR-Spektren von CO auf Cu-Inseln auf MgO(001)

Bei den folgenden Experimenten wurden die Proben nach Herstellung der Cu-Inseln auf dem MgO(001)-Substrat auf eine Temperatur von ca. 100 K abgekühlt. Anschließend wurde die Referenzmessung der unbegasteten Probe mit 800 Scans aufgenommen. Im Fall der 0.005 nm und 0.01 nm dicken Cu-Filme betrug die Zahl der Scans 1600. Dies entspricht ca. 11 min Akkumulationszeit. Die Auflösung der Spektren betrug jeweils  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Anschließend wurde das CO bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  angeboten. Gleichzeitig wurden IR-Transmissionsspektren aufgenommen. Die Zahl der Probenscans betrug im Fall des 0.3 nm dicken Films 20. Für die ganz dünnen Filme war es nicht möglich, bedeckungsabhängige Spektren aufzunehmen, da das Rauschen größer war als das zu messende Signal. Nachdem die Sättigungsdosis erreicht wurde (das heißt, nachdem sich das Spektrum nicht mehr veränderte), wurden weiterhin Spektren aufgenommen und anschließend gemittelt. Die Zahl der Probenscans dieser gemittelten Sättigungsspektren betrug 580 Scans für den 0.3 nm dicken Cu-Film und für den 0.005 nm dicken Cu-Film 2000 Scans.

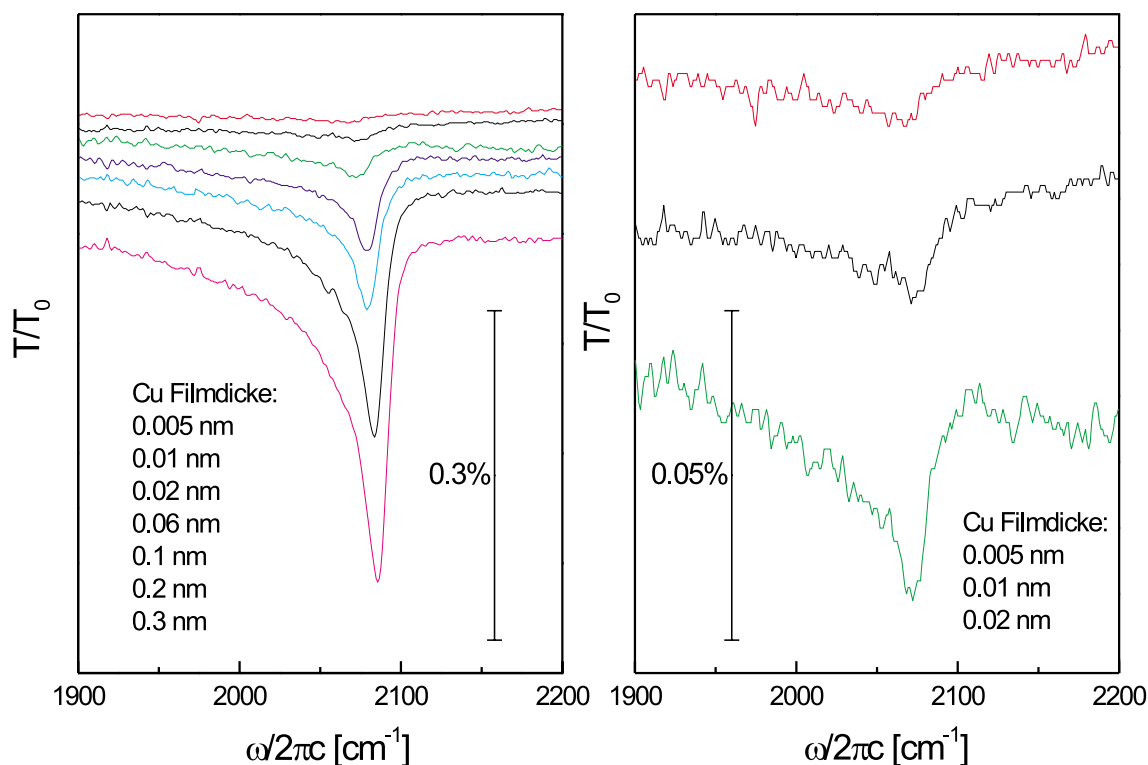
In Abb. 5.27 sind die relativen Transmissionsspektren für CO/Cu/MgO(001) normiert auf die Transmission von Cu/MgO(001) in Abhängigkeit des CO-Angebots dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Resonanzfrequenz mit zunehmenden CO-Angebot





**Abb. 5.27:** Transmission von CO/Cu/MgO(001), normiert auf die Transmission von Cu/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Cu-Filmdicken der dargestellten Spektren betragen 0.3 nm, 0.2 nm, 0.1 nm und 0.06 nm. Die Spektren des 0.06 nm dicken Cu-Films sind in einem vergrößerten Maßstab dargestellt. Das Cu wurde bei einer Temperatur von ca. 300 K aufgedampft.

von ca.  $2088\text{ cm}^{-1}$  auf ca.  $2081\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Eine solche Verschiebung von höheren zu niedrigeren Frequenzen ist für das CO auf der Cu(111)-Facette bekannt ([Pri79]). Ab 1 L CO-Angebot ändert sich die Peakposition nicht, bis sie sich ab ca. 1.9 L wieder zu höheren Frequenzen verschiebt.



**Abb. 5.28:** Transmission von CO/Cu/MgO(001), normiert auf die Transmission von Cu/MgO(001), die dargestellten Spektren sind Sättigungsspektren. Im rechten Teil der Abbildung wurden die drei Spektren, bei welchen die Cu-Filmdicke am geringsten war, nochmals in einem vergrößerten Maßstab dargestellt. Die Spektren wurde gegeneinander verschoben. Das Cu wurde bei einer Temperatur von ca. 300 K aufgedampft.

In Abb. 5.28 sind die relativen Transmissionsspektren in Sättigung für CO/Cu/MgO(001) normiert auf die Transmission von Cu/MgO(001) in Abhängigkeit der Cu-Filmdicke dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Signalgröße mit zunehmender Cu-Schichtdicke zunimmt. Auch ist ein Verschieben der Peakposition zu höheren Frequenzen mit zunehmender Cu-Schichtdicke erkennbar. In der rechten Hälfte der Abbildung sind nochmals die Sättigungsspektren für die Proben mit den drei dünnsten Cu-Filmen dargestellt. Die Signalgröße des CO-Absorptionspeaks auf dem 0.005 nm dicken Cu-Film auf MgO(001) beträgt nur 0.01%.

### 5.3.3 Bedeckungsabhängigkeit der Adsorption von CO auf Cu-Inseln auf MgO(001)

In diesem Abschnitt werde ich die Peakfläche des Absorptionssignals von CO auf Cu-Filmen (0.1 nm, 0.2 nm und 0.3 nm) untersuchen. Die CO-Moleküle, die von der Gasphase auf die Oberfläche gelangen, können adsorbieren oder reflektiert werden. Die Rate, mit der die Moleküle auf der Oberfläche nicht dissoziativ adsorbieren, kann durch die Adsorptionsrate

$$R_{ads} = \frac{dN_s}{dt} = S(\Theta_r)Z_s \quad (5.3)$$

mit

$$S(\Theta_r) = S_0(1 - \Theta_r) \quad (5.4)$$

beschrieben werden [Hen94].  $S_0$  ist der Anfangshaftkoeffizient,  $\Theta_r = N_s/N_s^{sat}$  die relative Bedeckung ( $\Theta_r = 1$  bei Sättigung),  $N_s^{sat}$  die Sättigungsbedeckung, und  $Z_s = p_{CO}/\sqrt{2\pi mk_b T}$  die Zahl der Molekülstöße auf die Oberfläche pro Zeit- und Flächeneinheit. Hierbei ist  $p_{CO}$  der CO-Partialdruck,  $m$  die Masse des Moleküls,  $k_b$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur des Gases. Durch Integration erhält man:

$$N_s = N_s^{sat}[1 - e^{-\kappa x}] \quad (5.5)$$

mit

$$\kappa = \frac{S_0}{N_s^{sat}\sqrt{2\pi mk_b T}} \quad (5.6)$$

und dem CO-Angebot  $x = \int p_{CO} dt$ .

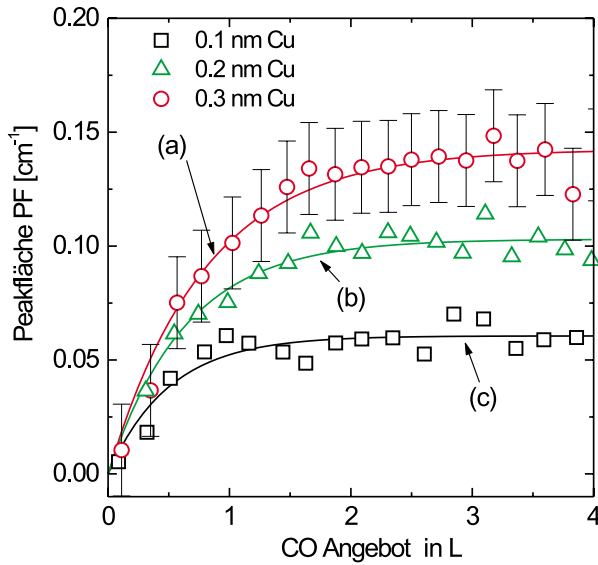
Nimmt man an, dass die Peakfläche des Absorptionssignals des CO auf dem Cu proportional zur Gesamtzahl der Adsorptionsplätze ist

$$PF \propto N_s, \quad (5.7)$$

so kann das Verhalten der Peakfläche in Abhängigkeit des CO-Angebots beschrieben werden, die aus den Absorptionslinien bestimmt wurden. Die aus den Experimenten bestimmten Peakflächen sind in Abb. 5.29 dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind die an die Daten mit der Funktion:

$$PF = PF^{sat}[1 - e^{-\kappa x}] \quad (5.8)$$

angepassten Kurven. Diese Kurven beschreiben sehr gut das gemessene Verhalten. Aus diesem Verhalten kann mit Gl. 5.6 die Zahl der Adsorptionsplätze pro Fläche auf einer Cu-Insel abgeschätzt werden. Für den Anfangshaftkoeffizient verwende ich  $S_0 = 1$ , da der genaue Wert nicht bekannt ist. Es wurde für CO/Co(10 $\bar{1}$ 0) ein Haftkoeffizient von 0.89 von R. L. Toomes et.al gefunden [Too96]. Die Masse des CO-Moleküls beträgt  $m = 28u$ , die Gastemperatur  $\sim 300K$ . Es ergeben sich folgende Werte für die Adsorptionsplatzdichte auf einer Cu-Insel:



**Abb. 5.29:** Auftragung der Peakfläche gegen das CO-Angebot für die CO-Streckschwingung auf dem 0.1 nm, 0.2 nm und dem 0.3 nm dicken Cu-Film auf MgO(001). Anpassung von Gl. 5.7 an die Daten mit:

(a)  $PF^{sat} = 0.142 \pm 0.02$ ,  $\kappa = 1.26 L^{-1} \pm 0.3 L^{-1}$

(b)  $PF^{sat} = 0.103 \pm 0.02$ ,  $\kappa = 1.57 L^{-1} \pm 0.4 L^{-1}$

(c)  $PF^{sat} = 0.061 \pm 0.02$ ,  $\kappa = 1.99 L^{-1} \pm 0.5 L^{-1}$

Cu-Filmstärke: 0.3 nm    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. (3.0 \pm 0.7) \cdot 10^{14} cm^{-2}$   
 Cu-Filmstärke: 0.2 nm    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. (2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{14} cm^{-2}$   
 Cu-Filmstärke: 0.1 nm    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. (1.9 \pm 0.5) \cdot 10^{14} cm^{-2}$ .

Für die Sättigungsbedeckung von CO auf der Cu-Oberfläche beträgt die Adsorbatdichte:

Cu(111) Facette    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. 9.2 \cdot 10^{14} cm^{-2}$  [Kun01]  
 Cu(011) Facette    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. 5.4 \cdot 10^{14} cm^{-2}$  [Kun01]  
 Cu(001) Facette    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. 8.6 \cdot 10^{14} cm^{-2}$  [Coo97].

Neuere Messungen des bedeckungsabhängigen Haftkoeffizientens haben gezeigt, dass die oben beschriebene Abhängigkeit der Adsorptionsrate für CO auf Cu nicht zutrifft [Kun01]. Sie ergaben einen von der Bedeckung abhängigen Haftkoeffizienten, der sich bis kurz vor dem Erreichen der Sättigungsbedeckung mit

$$S(\Theta_r) = S_0(1 + \gamma\Theta_r) \quad (5.9)$$

beschreiben lässt. Für die Cu(110)-Oberfläche wurde ein Wert von  $\gamma S_0 = -0.05 \pm 0.02$  gefunden. Kurz vor Erreichen der Sättigungsbedeckung fällt der Haftkoeffizient schnell auf Null ab. Dieses Verhalten kann durch ein Modell von Kisliuk [Kis57] beschrieben werden. Der Anfangshaftkoeffizient von CO auf Cu(011) beträgt  $ca. S_0 \approx 0.95$  [Kun01]. Es ergibt sich eine Adsorptionsplatzdichte von:

Cu-Filmstärke: 0.3 nm    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. (7 \pm 1.5) \cdot 10^{14} cm^{-2}$   
 Cu-Filmstärke: 0.2 nm    Adsorptionsplatzdichte:  $ca. (6 \pm 1.5) \cdot 10^{14} cm^{-2}$ .

Es wurde bei dieser Abschätzung angenommen, dass sich der Haftkoeffizient bis zum erkennbaren Eintreten der Sättigung in den IR-Spektren nach Gl. 5.9 verhält. Der Fehler ist

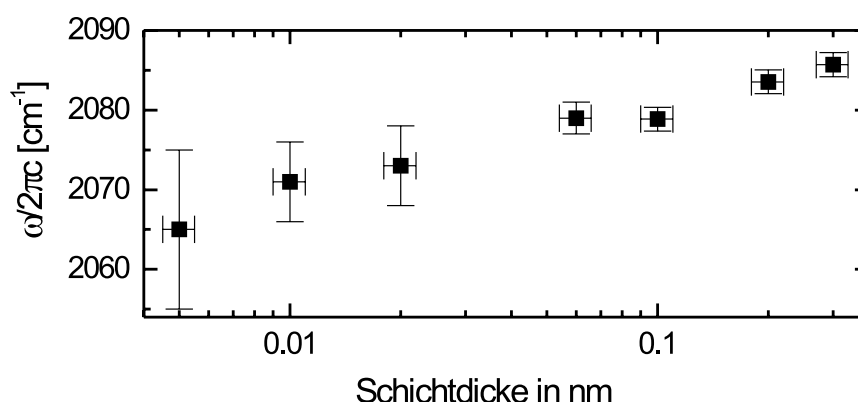
sehr groß, da die Bestimmung des Eintretens der Sättigung sehr ungenau ist. Aus diesem Grund wurde die Adsorptionsplatzdichte nur für den 0.3 nm und den 0.2 nm dicken Cu-Film angegeben. Die so bestimmten Adsorptionsplatzdichten sind vergleichbar mit jenen, die man auf den Einkristalloberflächen findet.

Unter der Annahme, dass die Peakfläche proportional zur CO-Bedeckung ansteigt, würde man bei einem Wert für  $\gamma S_0 = -0.05$  einen nahezu linearen Anstieg der Peakfläche mit einem "Abknicken" bei Erreichen der Sättigung in Abhängigkeit des CO erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Annahme, dass die Peakfläche linear zur Anzahl der adsorbierten CO-Moleküle ansteigt, ist nicht korrekt, da Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu einer Verringerung der Peakfläche in Abhängigkeit der CO-Bedeckung führen [Per81]. Dies ist der Grund, weshalb sich die Peakfläche unter den obigen Annahmen besser mit einem Wert von  $-1$  für  $\gamma$  beschreiben lässt.

### 5.3.4 Abhängigkeit der CO-Absorption von der Film Dicke

#### Peakposition der CO-Streckschwingung

Die Abhängigkeit der Peakposition von der Cu-Schichtdicke erläutert Abb. 5.30. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich die Peakposition zu höheren Frequenzen. Für den 0.3 nm dicken Cu-Film liegt die Peakposition bei Sättigung bei ca.  $2086 \text{ cm}^{-1}$ . Dies würde zur CO-Streckschwingung auf der Cu(001)-Facette passen (Peakposition bei Sättigung:  $2088 \text{ cm}^{-1}$  [Pri79]). Betrachtet man die Peakposition in Abhängigkeit des CO-Angebots für diesen Film (Abb. 5.27), so ist zu erkennen, dass sich die Peakposition anfangs mit zunehmendem CO-Angebot zu niedrigeren Frequenzen hin verschiebt. Dieses Verhalten kennt man allerdings nur von der Cu(111)-Facette [Pri79]. Die Peakposition für die dünnsten Fil-

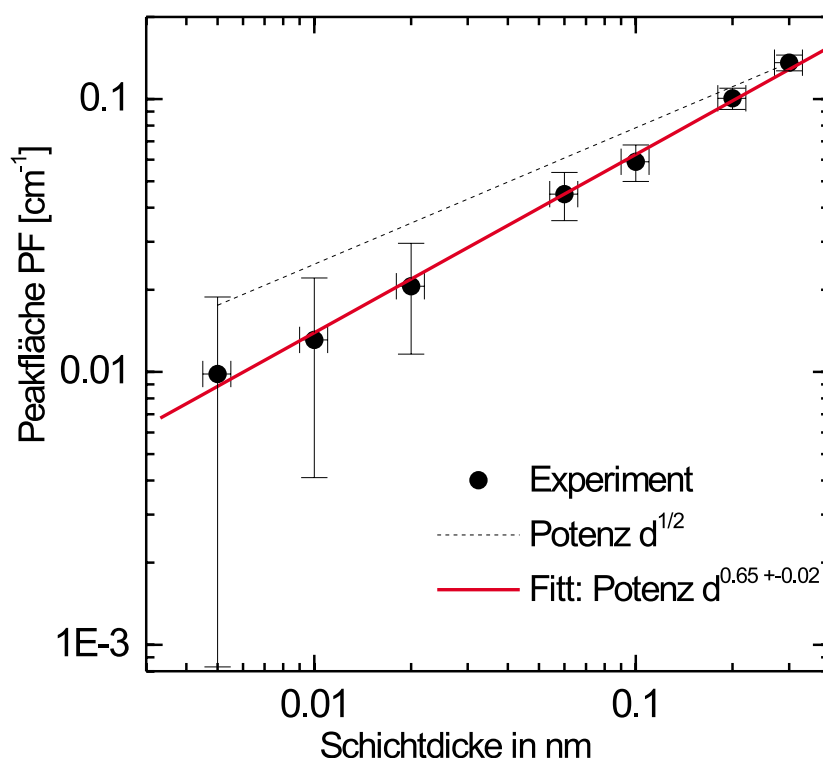


**Abb. 5.30:** Dargestellt sind die Peakpositionen der Streckschwingung von CO auf Cu bei Sättigungs-CO-Angebot in Abhängigkeit der Cu-Film Dicke.

me liegt bei ca.  $2070\text{ cm}^{-1}$ , was wiederum in guter Übereinstimmung mit der Peakposition steht, die man auf der Cu(111)-Facette in Sättigung findet (Peakposition bei Sättigung:  $2070\text{ cm}^{-1}$  [Pri79]). Da die Cu-Inseln aus nur wenigen Atomen bestehen, ist zu bedenken, dass die Facetten sehr klein sind bzw. sich noch nicht ordentlich ausgebildet haben. Die Verschiebung in Abhängigkeit der Cu-Filmdicke lässt sich jedoch erklären, wenn man annimmt, dass die CO-Moleküle mit abnehmender Clustergröße stärker an das CO gebunden werden.

### Peakfläche der CO-Streckschwingung

Abb. 5.31 veranschaulicht die Änderung der Peakfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Deutlich ist die starke Abhängigkeit der Peakfläche von der aufgedampften Cu-Schichtdicke zu erkennen. Die Größe der Fehlerbalken nimmt mit der Schichtdicke ab, da sich das Signal zu Rausch Verhältnis verbessert. Im Folgenden soll angenommen werden, dass die Peakfläche nur von der zur Verfügung stehenden Metalloberfläche abhängt. Weiterhin soll angenommen werden, dass die Keimdichte in den hier betrachteten Schicht-



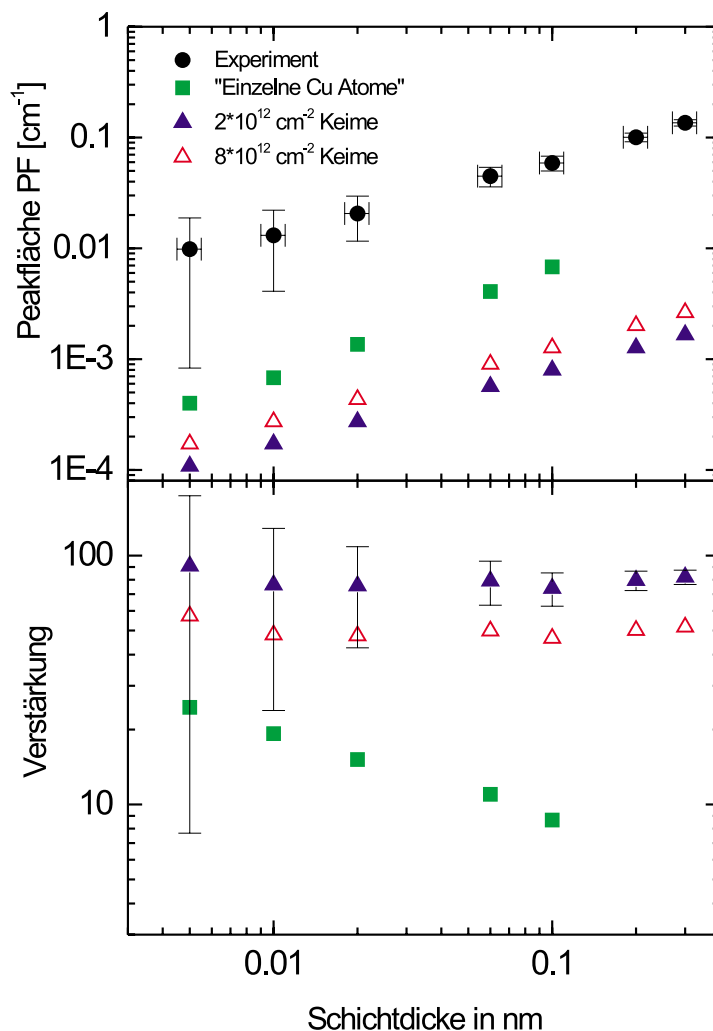
**Abb. 5.31:** Dargestellt ist die Peakfläche der Streckschwingung von CO auf Cu bei Sättigungs-CO-Angebot in Abhängigkeit der Cu-Filmdicke. Zusätzlich sind unterschiedliche Potenzverhalten eingezeichnet.

dicken nicht von der Dicke abhängt. Die Peakfläche hängt somit davon ab, wie sich die Metalloberfläche mit der Aufdampfdicke ändert. Geht man von Inseln mit einer Zylinderform von konstanter Höhe aus, so würde man erwarten, dass die Peakfläche proportional zu  $d^{1/2}$  ist. Hierbei ist  $d$  die Aufdampfdicke des Cu. Die gemessene Peakfläche ist jedoch proportional zu  $d^{0.65 \pm 0.02}$ . Wachsen die Inseln ohne dabei ihre Form zu verändern, so erwartet man eine Proportionalität von  $d^{2/3}$ , was in guter Übereinstimmung zu den gemessenen Daten steht.

Eine wichtige Frage ist, ob die Absorption der CO-Streckschwingung auf solchen Cu-Clustern verstärkt ist. Da die genaue Form der Inseln und der Winkel zwischen CO-Molekül und einfallendem IR-Strahl nicht bekannt sind, sollen hier Abschätzungen für die Verstärkung vorgenommen werden. In den folgenden Rechnungen wurde angenommen, dass die Orientierung der CO-Moleküle isotrop ist. Als dynamische effektive Ladung  $Z$  wurde  $0.72 e$  verwendet [Hir95]. In Abb. 5.32 ist die experimentell gemessene Peakfläche im Vergleich zu den zu erwartenden Peakflächen dargestellt, die mit einem adiabatischen Modell berechnet wurden.

Das größte Signal würde man erwarten, wenn pro aufgedampftem Cu-Atom ein CO-Molekül adsorbiert (Abb. 5.32 Quadrate) wird. Ab dem Erreichen einer Monolage sind keine weiteren Peakflächen berechnet, da die Bedingung ein CO pro aufgedampften Cu-Atom nicht mehr sinnvoll ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Verstärkung vorliegt, die als Mindestverstärkung zu betrachten ist. Zur Verdeutlichung ist im unteren Teil der Abbildung die Verstärkung als Verhältnis der gemessenen zur erwarteten Peakfläche dargestellt. Diese Verstärkung ändert sich mit zunehmender Schichtdicke von ca. 25 auf ca. 9.

Es ist bekannt, dass bei den verwendeten Aufdampftemperaturen Cu auf MgO(001) inselförmig wächst. Beschreibt man diese Inseln als Halbkugeln mit einer Adsorptionsplatzdichte wie die der Cu(111)-Oberfläche und geht man von einer CO-Bedeckung von 0.54 aus (Sättigungsbedeckung für CO auf Cu(111) [Kun01]), so ergeben sich die in Abb. 5.32 durch Dreiecke gekennzeichneten Peakflächen. Man findet eine Verstärkung von ca. 50 für ein Keimdichte von  $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bzw. eine Verstärkung von ca. 80 für ein Keimdichte von  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Die Verstärkung ist für diesen Bereich unabhängig von der Schichtdicke.



**Abb. 5.32:** Dargestellt ist die Peakfläche der Streckschwingung von CO auf Cu bei Sättigungs-CO-Angebot in Abhängigkeit zur Cu-Filmstärke. Zusätzlich ist die zu erwartende Peakfläche zum einen für den Fall, dass kein Inselwachstum vorliegt, dargestellt; zum anderen wird ein inselförmiges Wachstum (Halbkugel) dargestellt. Die untere Abbildung zeigt die Verstärkung dargestellt, die sich aus dem Verhältnis zwischen experimenteller und zu erwartender Peakfläche ergibt. Die Fehler im unteren Teil der Abbildung sind für alle drei Modelle gleich. Näheres zu den Rechnungen im Text.



## 5.4 Der breitbandige Einfluss von CO auf IR-Eigenschaften von ultradünnen Fe-Filmen

In diesem Abschnitt werde ich den Einfluss von CO-Adsorbaten auf die breitbandige Änderung der IR-Eigenschaften diskutieren. Zunächst werde ich eine neue Methode vorstellen, mit Hilfe derer diese Eigenschaften im Fern-Infrarot untersucht werden können. Anschließend werde ich die breitbandigen Änderungen von CO auf "glatten" Fe-Filmen im mittleren Infrarot-Bereich behandeln.

### 5.4.1 Untersuchungen im Fern-Infrarot-Bereich

#### Fe/MgO(001)

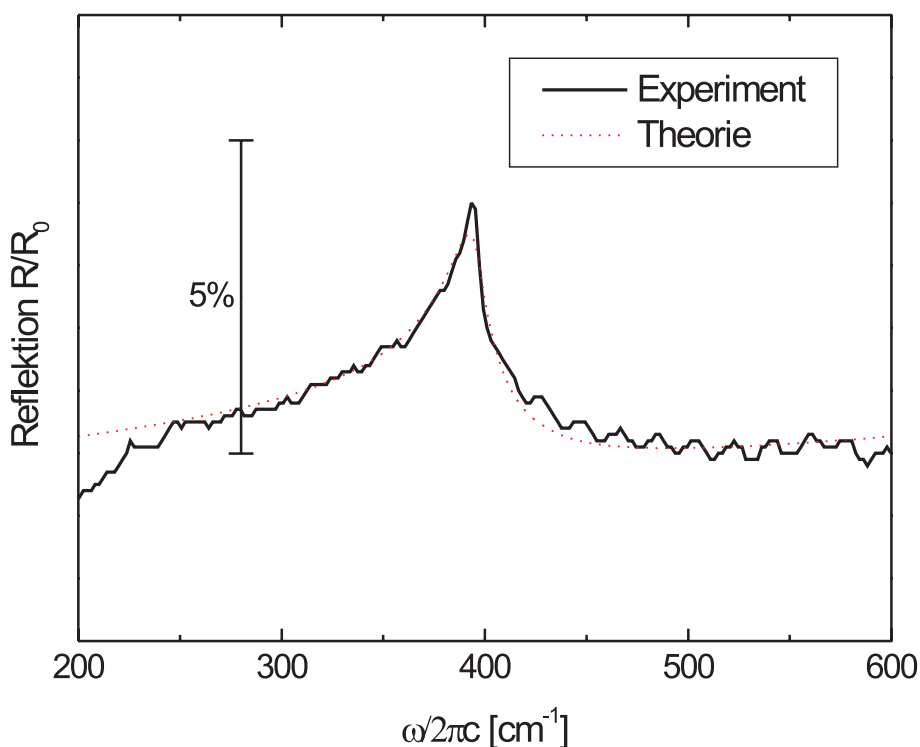
Zunächst soll die Änderung der Reflektion beim Aufdampfen eines Fe-Films auf eine luftgespaltene MgO(001)-Oberfläche vorgestellt werden (Abb. 5.33). Diese Messungen wurden an der Infrarotbeamline U4IR an der National Synchrotron Light Source (NSLS) in Brookhaven mit einem Si Bolometer Detector aufgenommen. Für die Präparation des Metallfilms wurde der Verdampfer, welcher bei Experimenten in Heidelberg verwendet wurde, an die UHV-Kammer in Brookhaven angeflanscht. Die Schichtdickenkalibration erfolgte durch Auger-Spektroskopie an einem Referenz Film.

Auf die luftgespaltene MgO(001)-Oberfläche wurde zunächst bei  $T=300$  K 0.9 nm Fe aufgedampft. Gleichzeitig wurden IR-Spektren aufgenommen. Aufgrund von Instabilitäten war ein großes Schwanken des Absolutniveaus der Spektren vorhanden. Dies machte eine Auswertung der absoluten Änderung der Reflektion im gesamten hier untersuchten Frequenzbereich nicht möglich. Die Reflektion von 0.9 nm Fe/MgO(001) relativ zur Reflektion von MgO(001), unter einem Einfallswinkel von ca.  $85^\circ$  bei einer Temperatur  $T=300$  K ist in Abb. 5.33 dargestellt.

Zum Vergleich wurde eine Modellrechnung durchgeführt (gepunktete Kurve in Abb. 5.33). Bei dieser Rechnung wurde das Drude-Modell für dünne Filme verwendet, mit den Annahmen  $\omega_{\tau surface} = 1125 \text{ cm}^{-1}$  und  $\beta = 0.55$ . Als Polarisation wurde 70% p-Polarisation angenommen. Das berechnete Spektrum wurde zusätzlich mit einem Faktor (0.91) multipliziert um die Rechnung in Deckung mit der Messkurve zu bringen. Hier ist zu bemerken, dass die Metallfilmparameter, mit welchen sich das spektrale Verhalten erklären lässt, stark von der Polarisation abhängen. Da diese jedoch nicht genau bekannt ist, kann nur qualitativ gezeigt werden, dass ein Metallfilm eine solche Struktur im relativen Reflektionsspektrum verursacht.

#### CO/Fe/MgO(001)

Es soll hier ein CO-Adsorptionsexperiment an einem ca. 7.3 nm dicken Fe-Film auf MgO(001) vorgestellt werden. Die Präparation des Metallfilms erfolgte in mehreren Schritten. Auf

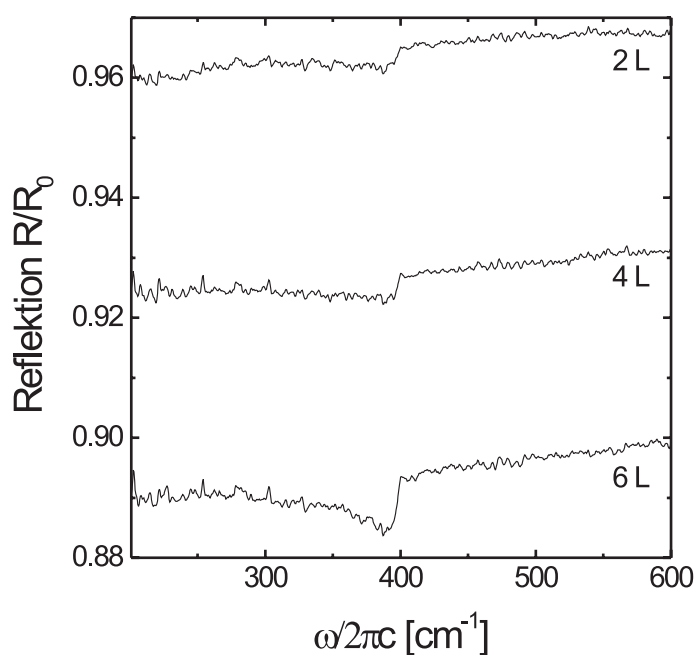


**Abb. 5.33:** Reflektion von 0.9 nm Fe/MgO(001) relativ zur Reflektion von MgO(001), unter einem Einfallswinkel von ca.  $85^\circ$  bei einer Temperatur  $T=300$  K. Zum Vergleich ist eine berechnete Kurve dargestellt. Für die Rechnung wurde das Drude-Modell für dünne Filme verwendet (siehe Kap. 2.3.1). Parameter siehe Text.

den oben besprochenen Film wurde bei ca. 670 K zusätzlich Fe aufgedampft, anschließend bei ca. 94 K CO angeboten und erneut bei ca. 670 K Fe aufgedampft. Nach einem weiteren CO-Angebotsexperiment wurden bei ca. 670 K nochmals 4.6 nm Fe aufgedampft. Dieser nun 7.3 nm dicke Fe-Film wurde auf ca. 96 K gekühlt und bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar CO angeboten.

In Abb. 5.34 ist die Reflektion von CO/ $\sim 7.3$  nm Fe/MgO(001) relativ zur Reflektion von  $\sim 7.3$  nm Fe/MgO(001) für unterschiedliche CO Angebotsdosen dargestellt. Zunächst wurden 30 Spektren mit einer gesamten Akkumulationszeit von ca. 12 min aufgenommen, anschließend 2 L CO angeboten, danach erneut 30 Spektren aufgenommen, usw. Die dargestellten Spektren sind eine Mittelung aus den jeweils 30 Spektren. Wieder ist bei einer Frequenz von ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  eine Struktur im Spektrum zu erkennen, die mit zunehmendem CO-Angebot anwächst. Auch sind die Spektren stark gegeneinander verschoben, obwohl sie bereits auf den Strahlstrom normiert sind.

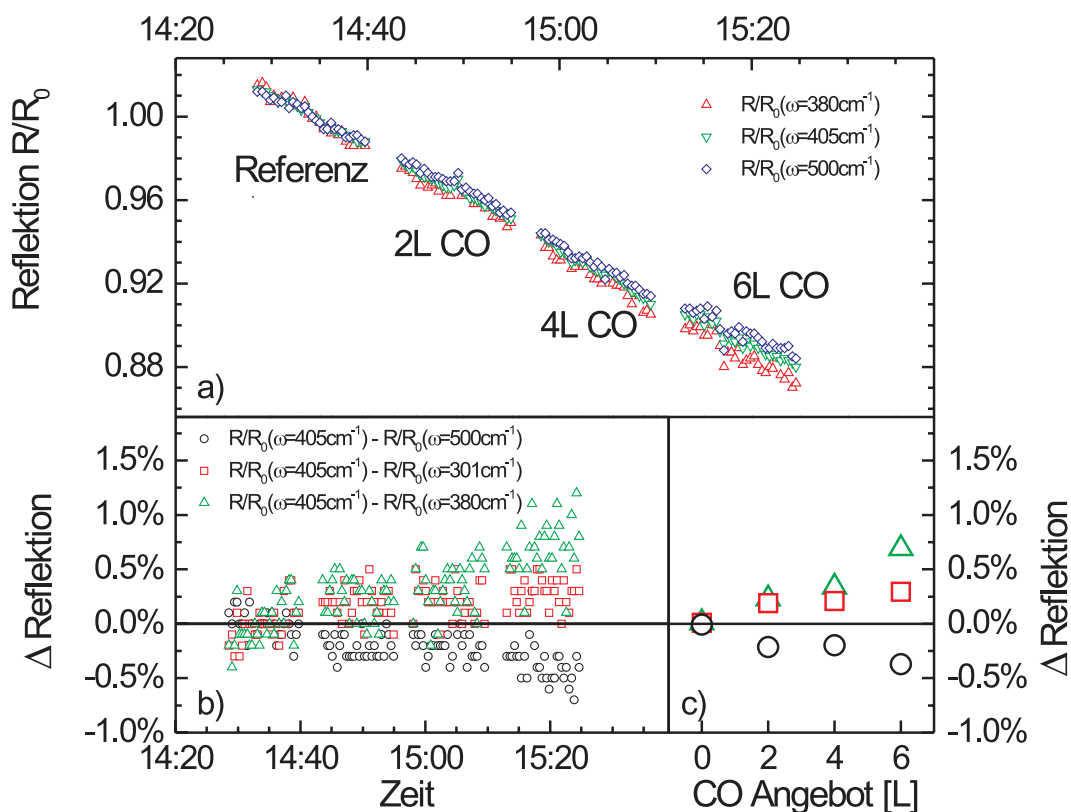
Zunächst soll geklärt werden, ob diese starke Verschiebung ein Effekt der CO-Adsorption ist. Hierfür wurde die relative Reflektion bei unterschiedlichen Frequenzen der einzelnen auf den Strahlstrom normierten Spektren in Abhängigkeit der Aufnahmezeit dar-



**Abb. 5.34:** Dargestellt ist die Reflektion von CO/7.3 nm Fe/MgO(001) normiert auf die Reflektion von 7.3 nm Fe/MgO(001). Der Licht-einfallswinkel beträgt  $85^\circ$ . Die Spektren sind eine Mittelung aus 30 Spektren mit einer gesamten Akkumulationszeit von ca. 12 min.

gestellt (siehe Abb. 5.35 a)). Man würde erwarten, dass nur während des CO-Angebots eine Änderung der Reflektion stattfindet. Stattdessen kann selbst während der Referenzmessung eine kontinuierliche Abnahme der Reflektivität beobachtet werden. Diese starke Änderung der Reflektivität scheint somit ein Effekt von Instabilitäten zu sein. Der Vergleich der relativen Reflektion bei der Frequenz von  $405\text{ cm}^{-1}$  mit der relativen Reflektion bei der Frequenz von  $500\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.35 b) und c)) zeigt, dass die Reflektion bei  $405\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmendem CO-Angebot geringfügig stärker abfällt. Dies könnte ein Hinweis auf eine Basislinienänderung im Promillebereich sein. Die Schwankungen sind jedoch so groß, dass dies lediglich als Vermutung geäußert werden kann. Hingegen ist das Auftreten der Struktur bei der TO-Frequenz des MgO eindeutig. In Abb. 5.35 b) und c) ist zu erkennen, wie diese Struktur mit zunehmendem CO-Angebot größer wird (Differenz zwischen Reflektion bei  $405\text{ cm}^{-1}$  und  $380\text{ cm}^{-1}$ ).

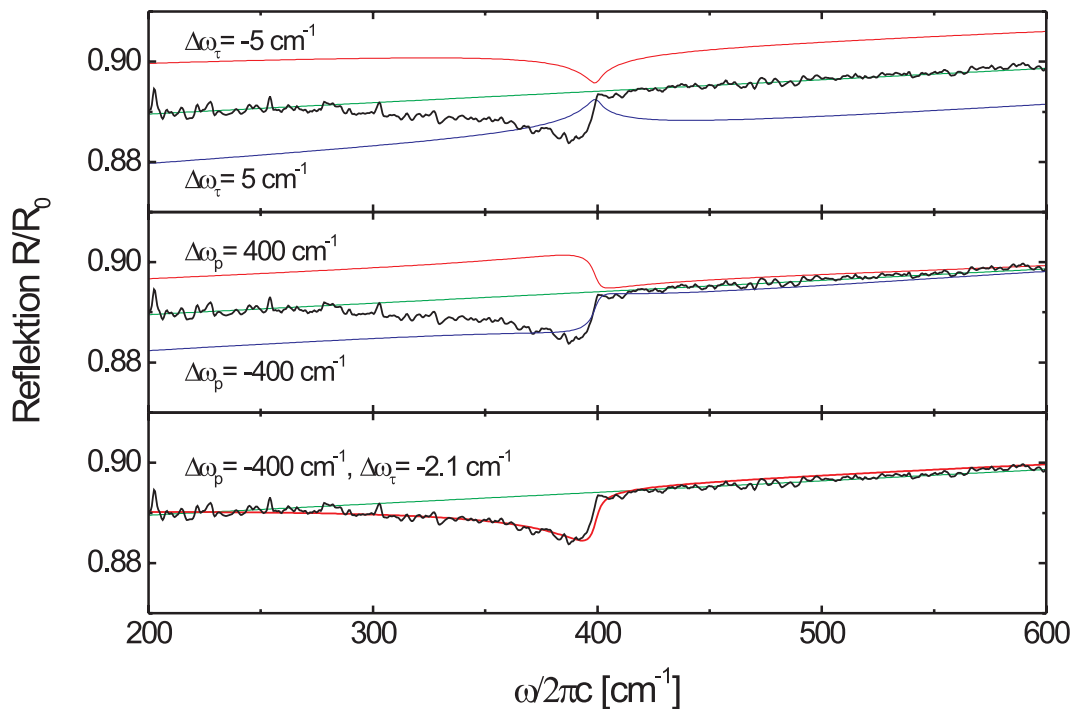
Es stellt sich nun die Frage, ob eine solche Struktur durch ein Adsorbat verursacht werden kann. Um diese Frage zu beantworten, sind die Ergebnisse von Modellrechnungen in Abb. 5.36 im Vergleich mit dem Experiment dargestellt. Für diese Rechnungen wurde ein einfaches Drude-Modell mit frequenzunabhängigen Parametern angenommen. Dieses Modell ist hier ausreichend, da nur ein schmaler Frequenzbereich betrachtet werden soll. Für das MgO wurden die Parameter verwendet, die bei der temperaturabhängigen Messung des MgO bestimmt wurden (siehe Kap. 4.3). Die Drude-Parameter der Fe-Schicht wurden mit  $\omega_p = 41740\text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_\tau = 180\text{ cm}^{-1}$  angenommen. Als Einfallswinkel wurde  $85^\circ$  verwendet, und die Polarisation wurde mit 70% p-Polarisation angenommen. Das berechnete Relativspektrum wurde mit einer Basislinie multipliziert, um die Instabilität der Messung zu berücksichtigen. Im oberen Teil der Abb. 5.36 ist dargestellt, wie sich eine Änderung von  $\omega_\tau = \pm 5\text{ cm}^{-1}$  in der Parallelkomponente der dielektrischen



**Abb. 5.35:** Im oberen Teil (a)) ist die Reflektion von CO/7.3 nm Fe/MgO(001) normiert auf die Reflektion von 7.3 nm Fe/MgO(001) bei verschiedenen Frequenzen gegenüber der Aufnahmezeit dargestellt. Die Teile b) und c) zeigen die Differenz der relativen Reflektion zwischen unterschiedlichen Frequenzen. Eine Mittelung der Messpunkte ist in Abb.c) zu sehen.

Funktion auf das spektrale Verhalten auswirkt. Im mittleren Teil dieser Abbildung ist dargestellt, wie sich eine Änderung von  $\omega_p = \pm 400 \text{ cm}^{-1}$  in der Parallelkomponente der dielektrischen Funktion auf das spektrale Verhalten auswirkt. In beiden Fällen handelt es sich um sehr kleine Änderungen (Vgl. [Pri02c]). Eine vergleichbare Änderung der senkrechten Komponente der dielektrischen Funktion hätte keinen merklichen Einfluss auf das spektrale Verhalten. Das spektrale Verhalten des Experiments kann allerdings nur vergleichbar beschrieben werden, wenn man sowohl eine Änderung von  $\omega_p$  als auch von  $\omega_r$  annimmt. Das so berechnete Spektrum ist im unteren Teil der Abb. 5.36 dargestellt. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut. Allerdings kann auch nur qualitativ gezeigt werden, dass es möglich ist, solche Adsorbateffekte beschreiben zu können, da die Parameter wie Einfallswinkel und die Polarisation beeinflussen die Struktur im Spektrum bei der Frequenz von ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  stark. Weiterhin waren zu viele Instabilitäten während der Messung vorhanden.

Es konnte allerdings gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, sehr sensitive Messungen des breitbandigen Einflusses von Adsorbaten auf die Metalleigenschaften ul-



**Abb. 5.36:** Dargestellt ist die Reflektion von 6 L CO/7.3 nmFe/MgO(001) normiert auf die Reflektion von 7.3 nmFe/MgO(001). Zum Vergleich sind Rechnungen mit einem Drude-Modell eingezeichnet, bei welchen der Adsorbateffekt durch eine Änderung der Plasmafrequenz bzw. der Streurrate simuliert wird. Da die genaue Grundlinienänderung nicht bekannt ist, wurde für die Rechnungen eine Basislinie angenommen, die jeweils eingezeichnet ist. Näheres im Text.

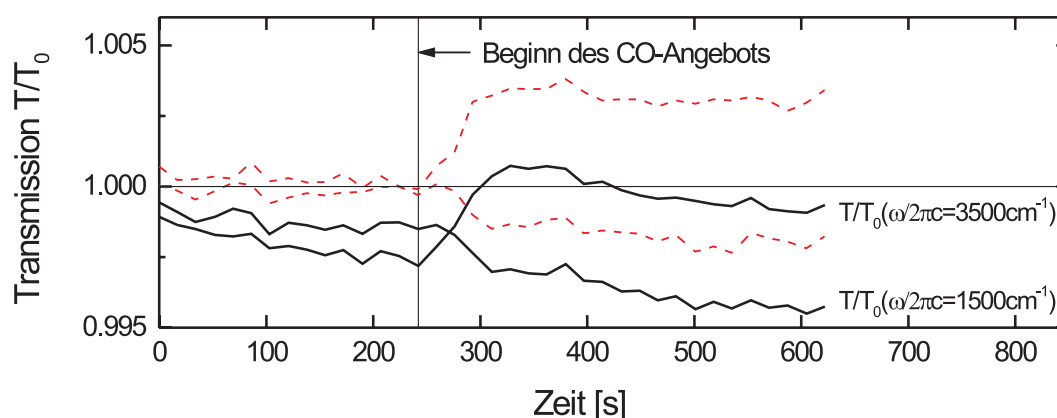
tradünnen Metallfilme auf MgO durchzuführen. Hierfür wäre ein Polarisator vor der Probe und eine verbesserte Bestimmung des Einfallswinkels erforderlich. Die Strahlbedingungen sind normalerweise ausreichend gut [Hir90] [Dum97], jedoch gab es während der Messzeit Probleme mit dem Strahl. Die Verbesserungen konnten nicht durchgeführt werden, da seither kein Nutzerbetrieb der Beamline durchgeführt wurde.

#### 5.4.2 Basislinienänderung auf "glatten" Fe-Filmen im Mittel-Infrarot-Bereich

Abschließend werden die breitbandigen Änderungen von CO auf "glatten" Fe-Filmen im mittleren Infrarot-Bereich vorgestellt. Die Präparation der hier besprochenen Fe-Filme wurde bereits in Kap. 5.2.1 erläutert. Für die Untersuchung der Basislinienänderungen am System CO/Fe ist es erforderlich, sehr stabile Messbedingungen zu haben, denn die zu erwartenden Änderungen sind sehr klein (Faktor 10 kleiner im Vergleich zu CO/Cu). Dieser Unterschied ergibt sich aus den differierenden dielektrischen Eigenschaften. So musste z.B. gewährleistet sein, dass sich die Raumtemperatur während der Messung nicht mehr als 0.1 K ändert. Dies ist jedoch nicht immer möglich. Allerdings ist es auch ausreichend, wenn die zeitliche Änderung der Raumtemperatur konstant bleibt (dies konnte für Zeitskalen der Experimentdauer realisiert werden), denn der daraus resultierende Einfluss lässt sich

nachträglich rechnerisch korrigieren.

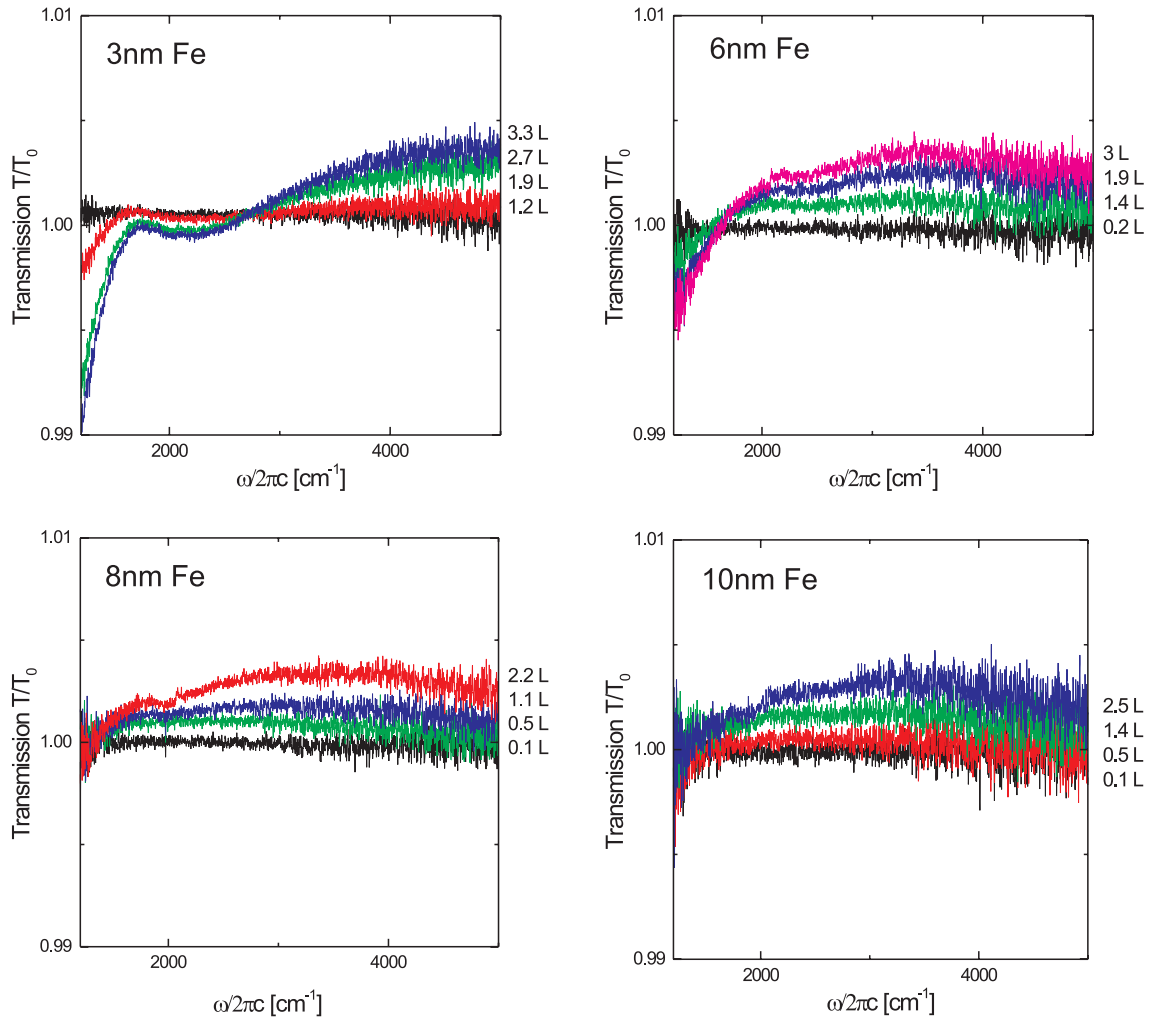
Hier soll kurz auf diese Korrektur der Spektren eingegangen werden. In Abb. 5.37 ist der Verlauf der Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), bei zwei unterschiedlichen Frequenzen wieder gibt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Original-Messdaten, die gestrichelte die korrigierten. Vor dem Einlassen des CO wurden stets mehrere Spektren aufgenommen, ohne dass irgendeine Änderung vorgenommen wurde. Bei stabilen Bedingungen sollte erwartungsgemäß stets eine 100%-Linie gemessen werden. Abb. 5.37 lässt allerdings weder eine 100%-Linie noch noch eine Zeitunabhängigkeit erkennen. Diese Abweichung werde ich von nun an mit "Drift" bezeichnen. Diese Drift kann durch eine zeitliche Änderung der Raumtemperatur, aber auch eine Änderung der Empfindlichkeit des Detektors bedingt sein. Anhand der Spektren vor dem Einlassen des CO kann die zeitliche "Drift" der Spektren bestimmt und somit korrigiert werden. Abb. 5.37 veranschaulicht, dass die korrigierten Spektren vor dem Einlassen des CO eine 100%-Linie wiedergeben und nach dem Erreichen der Sättigung nahezu keine zeitliche Änderung beobachtet werden kann.



**Abb. 5.37:** Dargestellt ist der Verlauf der Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), bei zwei unterschiedlichen Frequenzen. Die durchgezogenen Linien zeigen die originalen Messdaten, die gestrichelte Linie die korrigierten.

In Abb. 5.38 ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots dargestellt. Die Basislinie der Spektren wurde korrigiert. Betrachtet man die Spektren, so fällt auf, dass sich die spektrale Abhängigkeit nur bei niedrigen Frequenzen unterscheidet. Besonders signifikant ist dies für die drei dickeren Filme, die auch bei geringeren Frequenzen ein ähnliches Verhalten aufweisen. Hingegen ist das Verhalten des 3 nm dicken Fe-Film qualitativ unterschiedlich. Dies kann an der Präparation der Filme liegen, denn im Fall des 3 nm dicken Fe-Film wurden 2 nm bei RT und CO-Angebot und 1 nm bei hohen Temperaturen aufgedampft. Bei den dickeren Filmen wurde weiteres Fe bei hohen Temperaturen aufgedampft. Zwischen

dem 3 nm dicken und dem 6 nm dicken Film kann somit noch ein sehr starker morphologischer Unterschied vorhanden sein. Die gemessene Basislinienänderung an dem 3 nm dicken Fe-Films konnte bisher nicht beschrieben werden. Da diese Basislinienänderung bei einer wiederholten Messung vergleichbar aufgetreten ist, ist auszuschließen, dass es sich hier um Instabilitäten der Probe handelte.



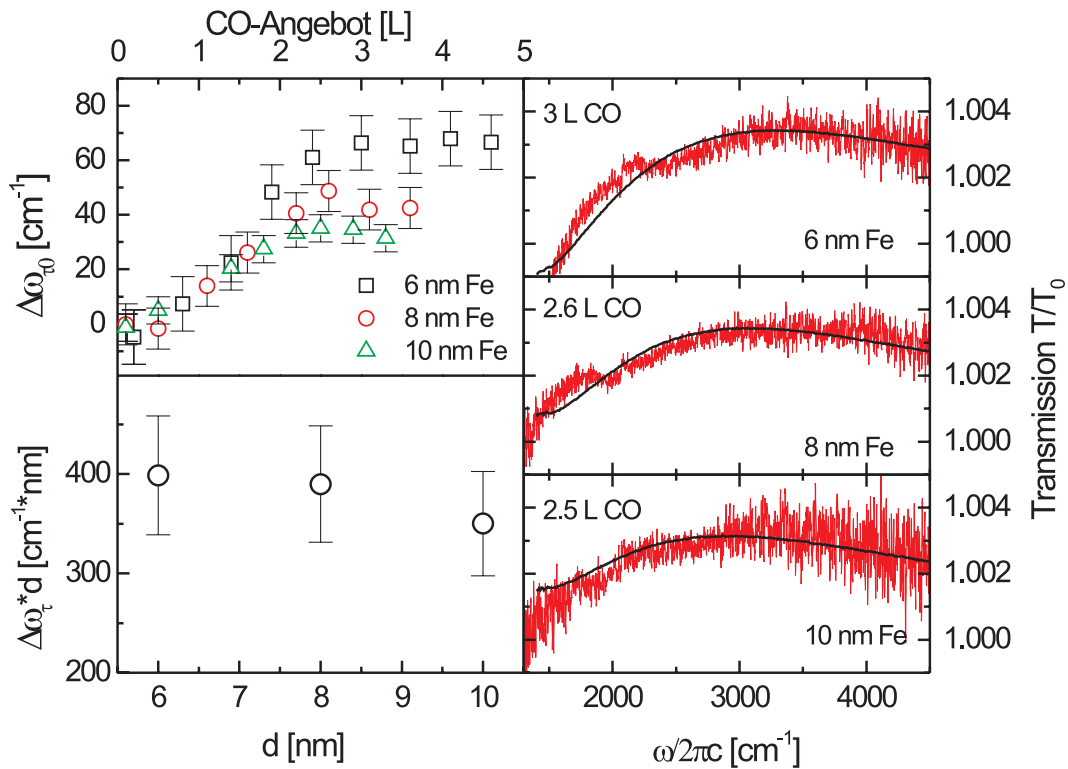
**Abb. 5.38:** Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Es wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Temperatur betrug 100 K. Die Basislinie der Spektren wurde korrigiert. (Präparation siehe Kap. 5.2.1)

Zur Beschreibung der Basislinienänderung durch das CO-Angebot wurde der Metallfilm mit dem Drude-Modell für dünne Filme beschrieben; die Effekte des Adsorbats werden durch eine Änderung von  $\Delta\omega_\tau$  und  $\Delta\omega_p$  des Fe-Films berücksichtigt. Für die Beschreibung des Fe-Films wurden Festkörperdaten angenommen (siehe Kap. 2.3.1). Der frequenzabhängige Teil der Streurrate wurde jedoch verändert. Dies führte zu einer besseren Über-



einstimmung der Rechnung mit dem Experiment für einen Frequenzbereich  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Für das jeweilige Sättigungsspektrum wurde  $\omega_\tau(\omega = 0 \text{ cm}^{-1})$  so gewählt, dass die Rechnung am besten mit der Messung übereinstimmt (6 nm Fe:  $\omega_\tau(\omega = 0 \text{ cm}^{-1}) = 120 \text{ cm}^{-1}$ , 8 nm Fe:  $\omega_\tau(\omega = 0 \text{ cm}^{-1}) = 60 \text{ cm}^{-1}$ , 10 nm Fe:  $\omega_\tau(\omega = 0 \text{ cm}^{-1}) = 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

Bei den Rechnungen hat sich herausgestellt, dass zur Beschreibung der Spektren keine Änderung der Plasmafrequenz angenommen werden muss. Weiterhin kann die Qualität des Fits durch eine Änderung der Plasmafrequenz nicht verbessert werden. Aus diesem Grund wurden die Rechnungen nur mit einer Änderung der Streurrate durchgeführt. Abb. 5.39 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen. Im linken Teil der Abbildung sind die verwendeten Parameter, im rechten Teil als Beispiel der Vergleich des Sättigungsspektrums mit der berechneten Kurve dargestellt. Eine gute Übereinstimmung der Rechnungen mit den gemessenen Spektren ist für den Frequenzbereich oberhalb von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden.



**Abb. 5.39:** Links oben: Die aus den Experimenten ermittelte Streuratenänderung in Abhängigkeit des CO-Angebots für drei unterschiedliche Fe-Filmstärken. Links unten: Die Streuratenänderung multipliziert mit der Fe-Filmstärke, ermittelt aus dem jeweiligen Sättigungsspektrum. Rechts: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Spektrum.

Im unteren Teil der linken Hälfte der Abb. 5.39 ist die schichtdickenunabhängige Größe  $(\Delta\omega_\tau \cdot d)$  für den Einfluss des Adsorbats auf die Streurrate des Metallfilms aufgetragen (siehe Kap. 3.2). Diese scheint innerhalb der Fehler auch für diese drei Filme von der



Schichtdicke unabhängig zu sein. Die Größe für  $\Delta\omega_\tau \cdot d \approx 400 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$  ist vergleichbar mit den Werten, die bei den Experimenten gefunden wurden, bei denen das Fe bei 670 K auf eine UHV-gespaltene Oberfläche aufgedampft wurde (siehe Kap. 5.2.4). Diese Änderung der Streurate scheint bei gleicher atomarer Rauigkeit nicht von Gräben im Metallfilm abzuhängen. Bei Reflektionsmessungen von CO ( $0.4 \text{ ML}_{\text{Cu}}$ ) auf einem Cu(001)-Kristall wurde eine Änderung der Reflektivität von 1.1% beobachtet [Lin93]. Mit Hilfe der Theorie von B.N.J. Persson [Per91] kann hieraus unter Verwendung von "bulk"-Daten für Cu eine Änderung von  $\Delta\omega_\tau \cdot d$  von  $384 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$  bestimmt werden.



## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden IR-spektroskopische Untersuchungen von Adsorbaten (CO) auf ultradünnen Fe-Filmen durchgeführt. Die Untersuchung der Adsorbate erfolgte sowohl in Transmission als auch in Reflektion mit p-polarisiertem Licht. Die gemessenen Spektren wurden mit unterschiedlichen Modellen verglichen.

Die hier durchgeführte Arbeit lässt sich in vier Teile gliedern. Im ersten Teil wurde die Absorption von CO auf glatten Fe-Filmen untersucht. Hierzu musste zunächst eine Präparationsmethode entwickelt werden, mit der es möglich ist, glatte Fe-Filme mit möglichst wenigen Löchern herzustellen. Dies ist mit einem zweistufigen Aufdampfverfahren gelungen. Bei diesem Verfahren wird zunächst ein Teil der Schicht bei Raumtemperatur und einem CO Druck von  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar auf eine luftgespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. Der andere Teil wird bei ca. 670 K unter UHV-Bedingungen aufgedampft. Es konnte gezeigt werden, dass das CO während des ersten Aufdampfens dazuführt, dass die Inseln im Vergleich zu Filmen, bei denen das Aufdampfen ohne zusätzliches CO-Angebot stattgefunden hat, flacher sind. Mit Hilfe von AFM wurde die Morphologie dieser Filme untersucht.

Die Untersuchung der CO-Streckschwingung in Transmissions- und Reflektionsgeometrie auf solchen glatten Filmen im Vergleich zu Filmen mit Löchern führte zur Erkenntnis, dass die Verstärkung der IR-Absorption der CO-Streckschwingung durch die Löcher im Fe-Film hervorgerufen werden. Weiterhin konnte erstmals eine IR-Absorption der CO-Streckschwingung von CO auf einem 3 nm dicken Metallfilm in Reflektion beobachtet werden. Diese weist eine Asymmetrie auf, die mit einem einfachen harmonischem Oszillator erklärt werden kann. Die Fano-artigen Linienformen, die bei weniger glatten Filmen beobachtet wurden, konnten der Suszeptibilität parallel zum Film zugeordnet werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine atomare Rauigkeit einen Anstieg des Absorptionssignals der CO-Streckschwingung bewirkt. Dies kann nicht allein durch einen Anstieg der Anzahl der adsorbierten CO-Moleküle begründet werden. Eine Erklärung für diesen Anstieg kann eine Wechselwirkung der Adsorbatschwingung mit Elektron-Loch-Paaren sein. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde als Anwendungsbeispiel eine optische Methode vorgestellt, die die großflächige Charakterisierung ( $cm^2$ ) von ultradünnen Metallfilmen hinsichtlich der Zahl der Löcher in solchen Filmen ermöglicht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Absorption der CO-Streckschwingung von CO auf rauen Metallfilmen erforscht. Hierfür wurden Fe bei  $T=670$  K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. Zum besseren Verständnis des Systems wurden zunächst die IR-optischen Eigenschaften der Metallfilme betrachtet. Die gemessene relative IR-Transmission dieser Metallfilme wurde sowohl mit einem Drude-Modell

für dünne Filme untersucht, als auch mit einem Effektiv-Medium-Modell beschrieben. Mit diesem Modell ist es gelungen die Metallfilme im gesamten untersuchten Schichtdickenbereich (0 nm-32 nm) zu beschreiben. Anhand dieser Modelle wurden die Film-Eigenschaften dickenabhängig diskutiert. Für Schichtdicken vor, in der Nähe von und nach der Perkolationswurde CO-Adsorptions-Experimente durchgeführt. Bei Fe-Filmdicken, die vor der Perkolationswurde liegen, ist die Asymmetrie der Absorptionslinie der CO-Streckschwingung im Vergleich zur CO-Absorption von CO auf Fe-Filmen, die nahe der Perkolationswurde sind, wesentlich geringer. Diese Abhängigkeit der Asymmetrie von der Perkolationswurde bzw. vom Füllfaktor des Fe-Films konnte erstmals durch eine Effektiv-Medium-Theorie erklärt werden. Auch die Verstärkung der IR-Absorption der CO-Streckschwingung konnte mit dieser Theorie wiedergegeben werden. Des Weiteren wurde die Abhängigkeit der CO-Sättigungsdosis von der Filmdicke für derartige raue Filme diskutiert. Oftmals wurde bei rauen Filmen eine Absorptionslinie nahe der Gasphasenfrequenz der CO-Streckschwingung beobachtet, allerdings ließ sich diese Schwingung nie eindeutig zuordnen. In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass diese Absorptionslinie der Streckschwingung des CO zuzuordnen ist, das in einer zweiten Lage in den Gräben des Metallfilms adsorbiert ist.

Am Beispiel eines CO-Absorptions-Experiments wurde erläutert, wie solche Fanoartigen Linienformen analysiert werden können. Mit Hilfe dieser Analyse konnte gezeigt werden, dass ein rauher 23 nm-dicker Fe-Film die Oszillatorstärke  $\omega_{IP}^2$  um einen Faktor 240 erhöht. Diese Verstärkung bezieht sich auf eine Oszillatorstärke, die einem CO-Molekül parallel zur Oberfläche pro Fe-Atom der Fe(001)-Oberfläche entspricht. Solche Verstärkungen sind von Interesse, wenn z.B. Biomoleküle geringer Konzentration bzw. geringer Probengrößen (IR-Mikroskop) im IR untersucht werden sollen. Derzeit ist es häufig erforderlich, für Untersuchungen Synchrotron-Strahlung zu verwenden, da diese im Vergleich zur Strahlung eines Globars eine ungefähr um den Faktor 10 höhere Intensitätsdichte aufweist. Ein Probenhalter, der die hier untersuchte Verstärkung der IR-Absorption auszunützen vermag, würde Messungen mit vergleichbarem Signal zu Rausch Verhältnis bei gleicher Probengröße und Messzeit ermöglichen, so wie sie bei Synchrotron-Experimenten erzielt werden.

Im dritten Teil der Arbeit wurden Untersuchungen der Absorption der Streckschwingung von CO auf nicht zusammenhängenden Kupferfilmen durchgeführt. Hierfür wurde Cu bei Raumtemperatur auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. Der Durchmesser dieser so hergestellten Cu-Inseln lagen im Nanometer- bis Subnanometerbereich. Analysiert wurde die schichtdickenabhängige Verschiebung der Resonanzfrequenz der CO-Streckschwingung. Hier konnte festgestellt werden, dass die Position der Absorptionslinie der CO-Streckschwingung sich mit zunehmender Größe der Cu-Inseln zu größeren Frequenzen verschiebt. Dies kann durch eine Abnahme der Bindung des CO an die Cu-Inseln erklärt werden. Weiterhin wurde die Signalgröße bzw. die Verstärkung der Absorptionslinie untersucht. Unter der Annahme, dass sich die Inselnform beim Wachstum nicht ändert, konnte im untersuchten Bereich eine Dicken bzw Inselgrößen unabhängige

---

Verstärkung des Absorptionssignals der CO-Streckschwingung gefunden werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurde der breitbandige Einfluss der Adsorption von CO auf die IR-Eigenschaften von ultradünnen Fe-Filmen untersucht. In diesem Zusammenhang wurden Messungen im Fern-Infraroten an einem Synchrotron durchgeführt. Während der ersten Messzeit konnten allerdings nur qualitative Ergebnisse erzielt werden. Es ließ sich feststellen, dass die IR-Reflektion von Fe/MgO(001), bzw. CO/Fe/MgO(001) im Bereich der TO-Mode des MgO sehr sensitiv auf kleinste Veränderungen reagiert. So konnte der Einfluss des adsorbierten CO auf die Eigenschaften des Metallfilms beobachtet werden. Die Änderung der relativen Reflektionsspektren im Bereich der TO-Mode durch eine Änderung der Parallelkomponente der Suszeptibilität des Fe-Films kann qualitativ beschrieben werden. Eine Weiterführung dieser Untersuchungen im Fern-IR sind geplant, es steht jedoch zur Zeit keine Beamlinie mit UHV-Kammer für solche Messungen zur Verfügung.

Im mittleren Infraroten wurde die Änderungen der IR-optischen Eigenschaften von glatten Fe-Filmen unterschiedlicher Filmdicke untersucht. Für das System CO/Fe sind nur kleine Basislinienänderungen nachweisbar. Um diese beobachten zu können, war es erforderlich, die Gradienten der Raumtemperatur möglichst zeitstabil zu halten. Dies wurde erreicht, sodass es möglich wurde, die Änderung der Basislinie durch CO zu messen. Diese Änderung konnte allein durch eine Änderung der Relaxationsrate beschrieben werden. Die Größe der Änderung ist vergleichbar mit der Größe der Änderung der Metalleigenschaften, die bei Messungen am System von CO/Cu(001)-Kristallen gefunden wurden.



## Literaturverzeichnis

- [And72] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma, *Philos. Mag.* 25 (1972) 1.
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin *Solid State Physics*, 2. Auflage Saunders College Publishing, 1976).
- [Azz77] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- [Bar86] C. E. Bartosch, L. J. Whitmann, W. Ho, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1052.
- [Ben66] H. E. Bennett and J. M. Bennett, *Optical Properties and electronic structure of metals and alloys*, edited by F. Abeles (North-Holland, Amsterdam 1966).
- [Ben85] C. Benndorf, B. Krüger, F. Thieme, *Surf. Sci.* 163 (1985) L163.
- [Ber89] S. Berthier, K. Driss-Khodja, *Physica A*, 157 (1989) 356.
- [Ber97] S. Berthier and J. Peiro, *J. Phys. III France* 7 (1997) 537.
- [Bje99] A. E. Bjerke, P. R. Griffiths, W. Theiss, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1967.
- [Bly64] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [Bru35] D. A. G. Bruggemann, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1935) 636.
- [Carr98] G. L. Carr, P. Dumas, C. J. Hirschmugl and G. P. Williams, *Il Nuovo Cimento* 20 (1998) 375.
- [Cha85] Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 845.
- [Cha88] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* 8 (1998) 211
- [Coo97] J. C. Cook, E. M. McCash, *Surf. Sci.* 371 (1997) 213.
- [Dru00] *Annalen der Physik* 1 (1900) 566 und 3 (1900) 369.
- [Dum97] P. Dumas, M. Suhren, Y.J. Chabal, C.J. Hirschmugl, and G.P. Williams, *Surface Science* 371 (1997) 2000.
- [Dur90] C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry, J.M. Rickard, *Surf. Sci.* 230 (1990) 123.
- [Erl81] W. Erley, *J. Vac. Sci. Technol.* 29-2 (1981) 472.
- [Fah00a] G. Fahsold, A. Pucci, K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 8475.

- [Fah00] G. Fahsold, A. Bartel, O. Krauth, N. Magg, and A. Pucci, Phys. Rev. B 61(2000) 14108.
- [Fan61] U. Fano, Phys. Rev. 124 (1961) 1866.
- [Fu38] K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34 (1938) 100.
- [Gla41] S. Glasston, K.J Laidler, and H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [Gon99] Oscar Gonzalez-Blanco and Vicenc Branchadell, J. Chem. Phys. 110 (1999) 778.
- [Gre99] V. Greim, , Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999).
- [GroXX] J. Gronholz, W. Herres, Understanding FT-IR Data Processing, Reprint Vols. 1(84), 3(85), Dr. Alfred Huethig Publishers (erhältlich bei der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe).
- [Gun95] H. Günzler, H. Böck, IR-Spektroskopie, 2. Auflage (VCH, Weinheim, 1995).
- [Har80] A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang, Phys. Rev. Lett. 45(1980)201.
- [Hei92] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth, M. Suhren, H. Weiss, Surf. Sci. 269/270 (1992) 128.
- [Heise] H. M. Heise, F. Winther, H. Lutz, J. Mol. Spectrosc. 90 (1981) 531.
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, 2. Auflage (Teubner, Stuttgart 1994).
- [Hir90] J. Hirschmugl, G.P. Williams, F. M. Hofmann, and Y. J. Chabal, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 480.
- [Hir95] C.J. Hirschmugl and G.P. Williams, Phys. Ref. B 52 (1995) 14177.
- [Hof83] F. M. Hoffmann, Surf. Sci. Rep. 3 (1983)107.
- [Ibach] H. Ibach, D.L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, (Academic Press, New York, 1982)
- [Jac83] J. D. Jackson, Klassische Elektrodynamik, 2. Auflage (de Gruyter, Berlin, New York 1983).
- [Jos93] Joseph A. Stroschio, D. T. Pierce, and R. A. Dragoset, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3615.
- [Kal98] M. Kalff, G. Comsa, T. Michely, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1255.
- [Kam99] P. Kambhampati, A. Campion, Surf.Sci. 427-428 (1999) 115.



- 
- [Kne97] K. Kneip, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1667.
- [Kra99] O. Krauth, Dissertation, Universität Heidelberg (1999).
- [Kuh96] D.E. Kuhl, K.C. Lin, C. Chung, J.S. Luo, H. Wang, and R.G. Tobin, Chem. Phys. 205(1996)1.
- [Kun01] M. Kunat, Ch. Boas, Th. Becker, U. Burghaus, Ch. Wöll, Surf. Sci. 474 (2001)114.
- [Kra99] O. Krauth, G. Fahsold, A. Pucci, J. Chem. Phys. 110 (1999) 3113.
- [Kra99b] O. Krauth, G. Fahsold, A. Pucci-Lehmann, J. Molec. Struc. 482(1999)237.
- [Kra99c] O. Krauth, G. Fahsold, A. Lehmann, Surf. Sci. 427 (1999) 79.
- [Kra00] O. Krauth, G. Fahsold, N. Magg, and A. Pucci, J. Chem. Phys. 113(2000)6330.
- [Kis57] P. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 95.
- [Kud00] A. Kudelski, B. Pettinger, Chem. Phys. Lett. 321 (2000) 356.
- [Lan85] D.C. Langreth, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 126.
- [Lan87] D.C. Langreth, Phys. Scr. 35 (1987) 185.
- [Lan89] D.C. Langreth, Phys. Rev. B. 39 (1989) 10020.
- [Law97] J.F. Lawler, R. Schad, S. Jordan, H. von Kempen, J. Magnetism and Magnetic Materials 165 (1997) 224.
- [Lie84] A. Liebsch, P.V. González, Phys.Rev.B 29 (1984) 6907.
- [Lin93] K.C. Lin, R.G. Tobin, P. Dumas, C.J. Hirschmugl, and G.P. Williams, Phys. Rev. B 48 (1993) 2791.
- [Lus01] M. Lust, , Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2001).
- [Luth] H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, 3. Auflage (Springer, 1995).
- [Mar89] P. Marquardt and G. Nimtz, Phys. Ref. B 40 (1989) 7996.
- [Max04a] J. C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. Royal Soc. London B 205 (1904) 237.
- [Max04] J. C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. Royal Soc. London 203 (1904) 385.
- [Mee90] T. E. Meehan, J. D. Head, Surf. Sci. Lett. 243 (1990) L55.
- [Meh88] S. P. Mehandru, A. B. Anderson, Surf. Sci. 201 (1988) 345.
- [Mez82] L. Z. Mezey and J. Giber, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 21 (1982) 1569.

- [Mills] I. A. Mills, Understanding Spectra of Highly Excited Vibrational States, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. **1575**, 96 (1992).
- [Moo85] D. W. Moon, D. J. Dwyer, S. L. Bernasek, Surf. Sci. 163 (1985) 215.
- [Moo87] D. W. Moon, S. L. Bernasek, J. P. Lu, J. L. Gland, D. J. Dwyer, Surf. Sci. 184(1987)90.
- [Müg94] T. Mühge, A. Stierle, N. Metoki, H. Zabel, U. Pietsch, Appl. Phys. S 59 (1994) 659.
- [Mus98] V. Musolino, A. Selloni, and R. Car, Surf. Sci. 402-404(1998) 413.
- [Nis90] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima, Appl. Spectrosc. 44 (1990) 691.
- [Nis91] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima, Appl. Spectrosc.45 (1991) 747.
- [Nis93] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataka, M. Osawa, Anal. Chem. 65 (1993)556.
- [Ord85] M.A. Ordal, R.J. Bell, R.W. Alexander, Jr., L.L. Long , and M.R. Querry, Appl. Opt. 24 (1985)4493.
- [Osa86] M. Osawa, M. Kuramitsu, A. Hatta, W. Suëtaka, H. Seki, Surf. Sci. 175 (1986) L787.
- [Osa91] M. Osawa, M. Ikeda, J. Phys. Chem. 95 (1991) 9914.
- [Osa92] M. Osawa, K. Ataka, Surf. Sci. Lett. 262 (1992) L122.
- [Osa97] M. Osawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 (1997) 2861.
- [Ott92] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann, J. Phys.: Condens. Matter 4(1992)1143.
- [Ott01] A. Otto, Phys. Stat. Sol.(a)188 (2001) 1455.
- [Ove75] S. H. Overbury, P. A. Bertrand, and G. A. Samorjai, Chem. Rev. 75 (1975) 547.
- [Par95] Y. Park, E. Fullerton, S. D. Bader, Appl. Phys. Lett 66 (1995) 2140.
- [Per81] B.N.J. Persson and R. Ryberg, Phys. Ref. B 24 (1981) 6954.
- [Per86a] B.N.J. Persson, Phys. Ref. B 34 (1986) 8941.
- [Per86] B.N.J. Persson, F. M. Hoffmann and R. Ryberg, Phys. Ref. B 34 (1986) 2266.
- [Per91] B.N.J. Persson, Phys. Ref. B 44 (1991) 3277.
- [Per92] B.N.J. Persson, Surf. Sci. 269/270 (1992) 103.
- [Per94] B.N.J. Persson and A.I. Volotkin, Surf. Sci. 310(1994)314.

- 
- [Per97] P. Jakob and B. N. J. Persson, Phys. Ref. B 56 (1997) 10644
- [Per00] persönliche Mitteilung (September 2000).
- [Pri79] J. Pritchard, Surf. Sci. 79 (1979) 231.
- [Pri00a] A. Priebe, , Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000).
- [Pri00b] G. Fahsold, A. Priebe, N. Magg, and A. Pucci, Thin Solid Films 364 (2000) 177
- [Pri01] M. Sinther, A. Pucci, A. Otto, A. Priebe, S. Diez, and G. Fahsold, Phys. Stat. Sol.(a)188 (2001) 1471.
- [Pri01c] A. Priebe, G. Fahsold, A. Pucci, Surf. Sci. 482-485 (2001) 90.
- [Pri01d] G. Fahsold, A. Priebe, A. Pucci, Appl. Phys. A 73 (2001) 39.
- [Pri02] A. Priebe, W. Geyer, G. Fahsold, A. Pucci, Surf. Sci. 502 (2002) 388.
- [Pri02b] M. Lust, A. Priebe, G. Fahsold, A. Pucci, Surf. Interface Anal. 33 (2002), in Press (SIA1236).
- [Pri02c] G. Fahsold, M. Sinther, A. Priebe, S. Diez, A. Pucci, Phys.Rev. B , submitted.
- [Pri02d] A. Priebe, M. Sinther, G. Fahsold, A. Pucci, Phys.Rev. L , in preparation.
- [Roe91] D. Roessler, D. Huffman, Handbook of Optical Constants of Solids 2, Academic Press (1991) 919.
- [Rug97] P. Ruggerone, C. Ratsch and M. Scheffler, the Chemical Physics of Solid Surfaces 8(1997)490.
- [Sat97] S. Sato, T. Suzuki, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1170.
- [Sco2] SCOUT-2 (software package for optical spectroscopy), supplied by M. Theiss Hard- and Software (Aachen, Germany).
- [Sei84] U. Seip, M.-C. Tsai, K. Christmann, J. Küppers, G. Ertl, Surf. Sci. 139(1984)29.
- [Sha96] V. M. Shalaev, R. Botet, J. Mercer, and E. B. Stechel, Phys. Rev. B. 54(1996)8235.
- [Sin02] M. Sinther, Dissertation, Universität Heidelberg (2002).
- [Star00] P. Starzetz, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000).
- [Ste96] O. Stenzel, Das Dünnschichtspektrum, 1. Auflage (Akademie, Berlin 1996)
- [Str95] X. Zhang and D. Stroud, Phys. Rev. B 52 (1995) 2131.
- [Sue95] W. Suëtaka, Surface Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications (Plenum Press, New York 1995).

- [Too96] R. L. Toomes, D. A. King, Surf. Sci. 349(1996)1.
- [Thu95] K. Thürmer, R. Koch, M. Weber, K. H. Rieder, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1767.
- [VanD00] Traci R. Jensen, Michelle Duval Malinsky, Christy L. Haynes, and Richard P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 104(2000)10549
- [Wic99] R. Wichtendahl, M. Rodriguez-Rodrigo, U. Härtel, H. Kuhlenbeck und H.J. Freund, phys. stat. sol. (a) 173(1999)93.
- [Zan92] A. Zangwill, Physics at Surfaces(University Press, Cambridge, 1992).
- [Zha89] Z. Y. Zhang, D. C. Langreth, Phys. Rev. B 39(1989)10028.

## A. Anhang:

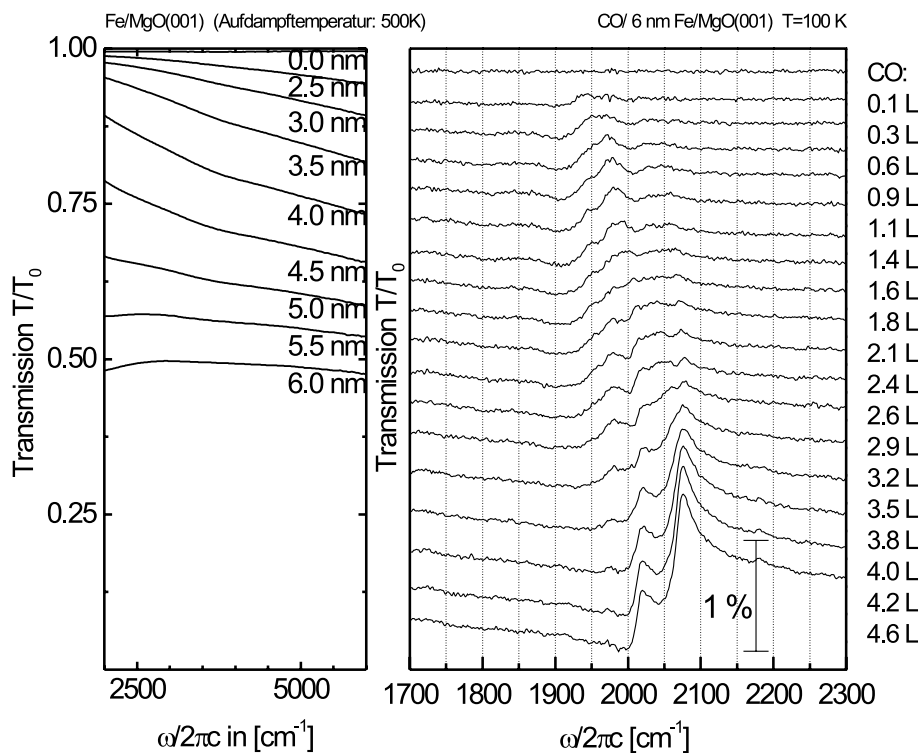
### A.1 CO-Adsorption auf Fe, das bei 500 K auf MgO(001) aufgedampft wurde.

In Kap. 5.2 wurde die Absorption der CO-Streckschwingung auf Fe-Filmen, die bei 670 K auf eine UHV-gespaltenen MgO(001)-Oberfläche aufgedampft wurden, vorgestellt. Bei dieser Aufdampftemperatur ist zu erwarten, dass der Film aus atomar glatten Facetten besteht. In diesem Abschnitt möchte ich die Adsorption von CO auf einem Fe-Film, der bei 500 K auf eine UHV-gespaltenen MgO(001)-Oberfläche aufgedampft wurde, darstellen. Eine maximale Signalverstärkung und Asymmetrie ist an der Perkolationsschwelle zu erwarten (siehe Kap. 3.3.5). Aus diesem Grund wurde die Dicke des Fe-Films so gewählt, dass diese im Bereich der Perkolation ist. Aus Helium-Atomstahl-Messungen ist diese Perkolation bei ca. 6 nm zu erwarten (Vgl. Abb. 2.4).

In Abb. A.1(links) ist die Transmission von Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit der Fe-Filmdicke dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einer Filmdicke von 6 nm die Transmission nahezu frequenzunabhängig ist. Dies bedeutet, dass die Drude-Leitfähigkeit und somit die Perkolation bereits eingesetzt hat. Anhand der hohen Transmission des 6 nm dicken Fe-Films und der Frequenzabhängigkeit der Transmission für geringere Filmdicken, kann darauf geschlossen werden, dass dieser Film eine starke Inselstruktur aufweist. Dies ist bei einem Aufdampfen bei solchen Temperaturen zu erwarten (siehe auch [Star00]).

Betrachtet man die Absorptionslinien der CO-Streckschwingung auf diesem 6 nm dicken Fe-Film (Abb. A.1(rechts)), fallen große Absorptionssignale auf. Auch die Asymmetrie ist sehr groß, wie es in der Nähe der Perkolation zu erwarten ist. Auf den Filmen, die bei 670 K hergestellt wurden, konnten deutlich zwei Absorptionslinien bei ca.  $2060\text{ cm}^{-1}$  ca.  $2070\text{ cm}^{-1}$  unterschieden werden. In diesem Fall kann nach einem CO-Angebot von ca. 2.6 L beobachtet werden, dass auch hier beide Absorptionslinien auftreten. Jedoch lassen sich diese mit zunehmender Bedeckung nicht mehr voneinander trennen. Vermutlich ist der Grund hierfür eine größere atomare Rauigkeit.

Die gemessene Signalgröße ist im Vergleich zu dem 15 nm dicken Fe-Film, der bei einer Temperatur von 670 K hergestellt wurde, um einen Faktor von ca. 2 geringer. Für eine maximale Verstärkung ist somit die Präparation bei 670 K vorzuziehen.



**Abb. A.1:** Im linken Teil ist die Transmission von Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit der Fe-Filmdicke gezeigt. Im rechten Teil ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots dargestellt. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 500 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Verschiedene Arten des Schichtwachstums bei zunehmendem Bedeckungsgrad, die in Monolagen (ML) angegeben sind. Das Substrat ist durch einen helleren Farbton gekennzeichnet. . . . .	5
2.2	Schematische Darstellung einer Insel des Films auf der Substratoberfläche. $\sigma_S$ , $\sigma_F$ und $\sigma_{S/F}$ sind die Oberflächenspannungen zwischen Substrat und Vakuum, zwischen Film und Vakuum und zwischen Substrat und Film. [Luth]	6
2.3	Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der fcc-MgO(001)- und der bcc-Fe(001)-Ebene (Darstellung aus [Kra99]). . . . .	7
2.4	Fe-Filmstärke $d_c$ für die vollständige Bedeckung der MgO(001)-Oberfläche (gespalten im UHV), abgeleitet aus Helium-Atom-Strahl-Daten (gefüllte Quadrate). Die Symbolgröße entspricht den Unsicherheiten der Werte. Die gestrichelte Gerade ergab sich durch Anpassung an die Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Daten sind aus [Fah00a] entnommen.	8
2.5	Drude-Parameter $\omega_{pb}$ und $\omega_{\tau b}$ , berechnet aus experimentellen Daten für die dielektrische Funktion [Ord85] für Fe bei 300 K (Strich-Punkt-Linie) und für Cu (Punkt-Linie). Als Hintergrund wurde $\epsilon_\infty = 1$ angenommen. Die angepasste Beziehung aus Gl. 2.6 und Gl. 2.7 sind als durchgezogenen Linien dargestellt. . . . .	9
2.6	Skizze zur Veranschaulichung der optischen Schichtdicke $d_{OPT}$ . . . . .	12
3.1	CO-Bindung im Vakuum [Zan92] . . . . .	13
3.2	Thermo-Desorptions-Spektrum von CO auf UHV gespaltenem MgO(100). Die zuvor angebotene CO-Dosis ist relativ zur Dosis angegeben, die für eine Monolage nötig ist. [Wic99] . . . . .	14
3.3	Der Bindungsmechanismus des CO an einer Metalloberfläche (Modell nach Blyholder). [Hof83] . . . . .	15
3.4	In dieser Abbildung sind die Adsorbatschwingungsformen eines CO-Moleküls auf einer Metalloberfläche ("on-top"-Position) dargestellt. . . . .	17
3.5	Mögliche Adsorptionsplätze für CO auf der Fe(001)-Oberfläche. In der oberen Reihe sind die Adsorptionsplätze in der Aufsicht, darunter die jeweiligen Schnittbilder dargestellt. Ganz links ist der vierfach koordinierte Platz, in der Mitte der zweifach, rechts der einfach (on-top) koordinierte Platz dargestellt. Abb aus [Moo87] . . . . .	18

- 3.6 Am Beispiel CO/3 nmFe/MgO(001) ist der Einfluss der Streuratenänderung ( $\Delta\omega_{\tau ads}$ ) auf die Grundlinie (Dreiecke) eines Transmissionsspektrums dargestellt und wie die Grundlinienänderung von der Streuratenänderung des Metallfilms  $\Delta\omega_{\tau film}$  abhängt (Kreise). Eigenschaften des Metallfilms:  
 Dicke 3 nm,  
 $\omega_{\tau b}(\omega) = 190 \text{ cm}^{-1} + 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2$ ,  
 $\beta^2 = 1.6$ ,  
 $\varepsilon_{\infty} = 1$ . . . . . 19
- 3.7 Am Beispiel CO/3 nmFe/MgO(001) ist der Einfluss der Metallfilmdicke auf die Grundlinienänderung eines Transmissionsspektrums durch eine Streuratenänderung ( $\Delta\omega_{\tau ads}$ ) dargestellt. In der Rechnung wurde angenommen, dass die Zahl der Adsorbate und damit die Zahl der zusätzlichen Streuzentren von der Metallfilmdicke unabhängig ist. Eigenschaften des Metallfilms:  
 $\omega_{\tau b}(\omega) = 190 \text{ cm}^{-1} + 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2$ ,  
 $\beta^2 = 1.6$ ,  
 $\varepsilon_{\infty} = 1$ . . . . . 21
- 3.8 Dargestellt die Transmission von CO/3 nmFe/MgO(001) relativ zur Transmission von Fe/MgO im Vergleich zu berechneten Spektren. Das Spektrum wurde in [Pri01c][Pri02] diskutiert und die Präparation beschrieben. In Teil a) wurde eine Adsorbatschicht auf dem Metallfilm angenommen, deren Suszeptibilität durch zwei Oszillatoren wie in Gl. 3.18 und dem Hintergrund wie in Gl. 3.20. Zusätzlich wurde eine Änderung der Streuratenänderung des Fe-Films von  $\Delta\omega_{\tau} = 14 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. In Teil b) wurde zur dielektrischen Funktion des Fe-Films die Suszeptibilität zweier Oszillatoren wie in Gl. 3.18 addiert. Zusätzlich wurde eine Änderung der Streuratenänderung von  $\Delta\omega_{\tau} = 19 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. Die Parameter der Oszillatoren in a) und b) sind:  $\omega_0 = 2062 \text{ cm}^{-1}, 2005 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\gamma = 33 \text{ cm}^{-1}, 150 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_{IP} = 272 \text{ cm}^{-1}, 309 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_{\tau} = 0.64, 0.6$  [Pri01c]. In Teil c) wurde eine Suszeptibilität wie in Gl. 3.22 verwendet mit  $\eta_s(\omega = \omega_0) = 18 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma = 42 \text{ cm}^{-1}$ . In diesen Rechnungen wurden für den Fe-Film  $\omega_{\tau b}(\omega) = 190 \text{ cm}^{-1} + 3.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \omega^2$  und  $\beta^2 = 1.6$  verwendet. . . . . 26
- 3.9 Illustration der Dipol-Dipol-Kopplung zweier Dipolsorten mit den nahe beieinander liegenden Frequenzen  $\Omega_L < \Omega_H$  auf einer Metalloberfläche. . . . . 27
- 3.10 a) Absorptions-Spektrum für ein isotropes Gemisch ohne Dipol-Kopplung (links) mit starker Dipol-Kopplung (rechts). b) Ohne Dipol-Kopplung führt eine inhomogene Verbreiterung zu einem symmetrischen Peak (z.B. Gauß) (links). Mit starker Dipol-Kopplung wird der Peak asymmetrisch (rechts). c) Schwingungsphasen Relaxation für  $\delta\omega < 0$  ohne (links) und mit (rechts) Dipol-Kopplung. d) Schwingungsphasen Relaxation für  $\delta\omega > 0$  mit zunehmender Stärke der Dipol-Kopplung. [Per97] . . . . . 28



- 3.11 Der Einfluss von Oberflächen-Plasmonen auf das Absorptionssignal eines Adsorbats. Die symmetrische und kleine Absorptionslinie wurde ohne Wechselwirkung berechnet (d.h. es wurde ein kontinuierlicher Metallfilm angenommen, auf dem sich eine Schicht ( $d=0.24$  nm) von Adsorbaten befand), die andere mit Wechselwirkung (Stroud-Modell). Für die Rechnung wurde verwendet:  
 Dicke des Metallfilms  $d = 1$  nm,  
 dielektrische Funktion des Metalls entspricht Festkörperdaten ([Ord85]),  
 dielektrische Funktion des Adsorbats mit  $\omega_0 = 2000$   $cm^{-1}$ ,  $\gamma = 10$   $cm^{-1}$ ,  
 $Z = 0.42e$ ,  $n_a = 2.4 \cdot 10^{15} cm^{-2}$  dies entspricht 2 CO-Moleküle pro Oberflächenatom der Fe(001)-Facette,  
 Dimension  $D=2$ ,  
 Füllfaktor  $F=0.5$ . . . . . 29
- 3.12 Berechnete Asymmetrie (Darstellungen links) und Hub (siehe Test) in Abhängigkeit von Dimension und Füllfaktor. Die Zahl der Adsorbate wurde so skaliert, dass die Gesamtzahl der Adsorbate vom Füllfaktor unabhängig ist. Für die Rechnung wurde verwendet:  
 Dicke des Metallfilms:  $d = 1$  nm  
 dielektrische Funktion Metall: Festkörperdaten ([Ord85])  
 dielektrische Funktion Adsorbat:  $\omega_0 = 2000$   $cm^{-1}$ ,  $\gamma = 10$   $cm^{-1}$ ,  $Z = 0.42e$ ,  
 $n_a = 2.4 \cdot 10^{15} cm^{-2}$  dies entspricht 2 CO-Moleküle pro Adsorbate Oberflächenatom der Fe(001)-Facette . . . . . 30
- 3.13 Im linken Teil der Abbildung ist die Transmission von CO auf Fe/MgO(001) relativ zur Transmission von Fe/MgO(001) dargestellt. Die Fe-Filme wurden bei 430 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. Die Daten stammen aus [Kra99]. Im rechten Teil sind berechnete relative Transmissionsspektren von Adsorbaten auf Metallfilmen in Abhängigkeit vom Füllfaktor dargestellt. Die dielektrische Funktion der Adsorbate bleibt bei Änderung des Füllfaktors unverändert, d.h. die Zahl der Adsorbate ist abhängig vom Füllfaktor. Für die Rechnung wurde verwendet:  
 $D=2$ ,  
 Dicke der Schicht des effektiven Medium  $d = 3$  nm,  
 dielektrische Funktion des Metalls entsprechend Festkörperdaten ([Ord85]) mit  $\beta = 3$ ,  
 dielektrische Funktion des Adsorbats mit  $\omega_0 = 2063$   $cm^{-1}$ ,  $\gamma = 10$   $cm^{-1}$ ,  
 $\omega_{IP} = 53$   $cm^{-1}$ . . . . . 32
- 4.1 Experimenteller Aufbau zur IR-Spektroskopie von Adsorbaten und dünnen Filmen unter UHV-Bedingungen. Legende der Abkürzungen siehe Abb. 4.2. 34
- 4.2 Legende der Abkürzungen in Abb. 4.1 . . . . . 35

4.3	Abbildung des Probenhalters (Blick auf Montageständer), <b>links:</b> Rückansicht, <b>rechts:</b> Vorderansicht. Im Experiment wurden zumeist MgO(001)-Kristalle von einer Dicke von ca. 3mm verwendet. . . . .	36
4.4	Schema eines Fourier-Transform-Spektrometers mit Michelson-Interferometer: <i>Q:</i> Strahlungsquelle, <i>D:</i> Detektor, <i>S:</i> Strahlteiler, <i>IA1, IA2:</i> Interferometerarm 1 bzw. 2, <i>M1:</i> Feststehender Planspiegel, <i>M2:</i> Beweglicher Planspiegel, <i>x:</i> Spiegelverschiebung. . . . .	38
4.5	Beispiele für Spektren (links) und den ihnen entsprechenden Interferogrammen (rechts). <b>A</b> eine monochromatische Linie, <b>B</b> zwei monochromatische Linien, <b>C</b> Lorentz-Linie, <b>D</b> breitbandiges Spektrum einer polychromatischen Quelle. Entnommen aus [GroXX]. . . . .	39
4.6	Vom Interferogramm zum Reflektionsspektrum. <b>(a)</b> Interferogramm $I_{\text{ScRf}}(\gamma)$ der Referenz (Au-Spiegel), <b>(b)</b> Interferogramm $I_{\text{ScSm}}(\gamma)$ der Probe (MgO-Kristall), <b>(c)</b> Referenzeinkanalspektrum $p_{\text{ScRf}}(\nu)$ , <b>(d)</b> Probeneinkanalspektrum $p_{\text{ScSm}}(\nu)$ , <b>(e)</b> Reflektionsvermögen $R(\nu)=p_{\text{ScSm}}(\nu)/p_{\text{ScRf}}(\nu)$ , <i>p</i> -polarisiert, Einfallswinkel $45^\circ$ . . . . .	40
4.7	Vergleich der Brillianz der Synchrotron Strahlung mit einem Schwarzerkörper Strahlung bei 300 K und 1200 K (Globar) [Carr98] . . . . .	42
4.8	Im linken Teil der Abbildung ist das Transmissionsspektrum des IR-Strahls durch die UHV Kammer an der Beamline U4IR am NSLS dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist die zeitliche Änderung des Strahlstroms dargestellt. Strahlstrom . . . . .	43
4.9	In Teil a) dieser Abbildung ist das berechnete Reflektions-Spektrum für MgO dargestellt. Für diese Rechnung wurde ein Einfallswinkel von $85^\circ$ für s- und p-polarisiertem Licht verwendet. In Teil b) ist die gemessene Reflektion von MgO bei T=300 K und T=94 K dargestellt. Die Reflektion von MgO bei T=94 K, normiert auf die Reflektion bei T=300 K, ist in Teil c) dargestellt. Die gepunktete Kurve ist eine berechnete Kurve (siehe Text). . . . .	44
5.1	AFM-Bild von a) einem 10 nm dicken, glatten Fe-Film auf MgO(001) und b) einem 10 nm dicken, aufgerissenen Fe-Film auf MgO(001). Die Größe der abgebildeten Oberfläche beträgt $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ . Die Höhenvariation beträgt von schwarz nach weiß 8 nm. Eines der noch vorhandenen Löcher in dem glatten Film (a)) ist markiert. . . . .	46

5.2	Vergleich der Spektren von Fe auf UHV- und luftgespaltenem MgO(001), sowohl mit CO-Angebot als auch ohne. Die Änderung der Schichtdicke zwischen den einzelnen Spektren beträgt 0.1 nm. . . . .	47
5.3	Die relativen Transmissionsspektren von "glatten" Fe-Filmen auf MgO(001) bei T=100 K sind im Vergleich zu berechneten Kurven dargestellt. Die Spektren wurden mit dem Drude-Modell für dünne Filme angefüttet (siehe Kap. 2.3.1). Im unteren Teil sind die für die Rechnung verwendeten Parameter dargestellt. Näheres siehe Text. . . . .	49
5.4	Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Gemessen wurde bei senkrechtem Lichteinfall mit einer Auflösung von $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Temperatur betrug 100 K. Die Spektren wurden zur besseren Darstellung verschoben. . .	50
5.5	Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Gemessen wurde bei senkrechtem Lichteinfall mit einer Auflösung von $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Temperatur betrug 100 K. Die Spektren wurden zur besseren Darstellung verschoben. . .	51
5.6	Dargestellt ist die Reflektion (dividiert durch die Grundlinie) eines p-polarisierten IR-Strahls, unter $75^\circ$ Einfallswinkel, und die senkrechte Transmission von CO auf dem "glatten" Fe-Film (AFM-Bild Abb. 5.1 a)), normiert auf die Reflektion und die Transmission von Fe/MgO(001) für verschiedene Fe-Filmdicken. Der Maßstab ist für alle Spektren gleich. Die unverrauschten Spektren sind berechnete IRAS-Spektren (siehe Text.) . . . . .	53
5.7	Dargestellt ist die Reflektion (dividiert durch die Grundlinie) eines p-polarisierten IR-Strahls, unter $75^\circ$ Einfallswinkel und die senkrechte Transmission von CO auf dem "aufgerissenen" Fe-Film (AFM-Bild Abb. 5.1 b)), normiert auf die Reflektion und die Transmission von Fe/MgO(001), für verschiedene Fe-Filmdicken. Der Maßstab ist für alle Spektren gleich. . . . .	54
5.8	Dargestellt ist die Reflektion (dividiert durch die Grundlinie) eines p-polarisierten IR-Strahls, unter $75^\circ$ Einfallswinkel und die senkrechte Transmission von CO auf einem 3 nm dicken Fe-Film, normiert auf die Reflektion und die Transmission von Fe/MgO(001). Der Maßstab ist für alle Spektren gleich. Im Fall a) wurde beim Aufdampfen der ersten Schicht Fe kein CO angeboten; im Fall b) wurde CO angeboten. Die dünnen Linien sind berechnete Kurven. . . . .	56
5.9	Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), für unterschiedliche atomare Rauigkeit. Es handelt sich jeweils um die Sättigungsspektren. Zur Präparation der Filme siehe Text. . . . .	58

- 
- 5.10 Dargestellt ist die Abhängigkeit der Signalgröße (Hub) des Absorptionssignals der CO-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Zahl der Moleküle. Es wurde bei den Rechnungen (Kreise) eine Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen angenommen (siehe Kap. 3.3.5), wobei ein Füllfaktor von 0.5 und eine Dimension von 2 angenommen wurde. Zur Verdeutlichung wurde zusätzlich eine Gerade eingezeichnet. . . . . 59
- 5.11 Beispiel für ein Loch in einem Cu-Film, das beim Herstellungsprozess des Films entstanden ist. Der dargestellte Ausschnitt beträgt ca.  $2.4\mu m \times 2.1\mu m$ , und der Durchmesser des Loches beträgt ca. 100 nm. Die Abbildung ist entnommen aus: <http://www.semiconductor.net/semicondctor/issues/issues/2001/200105/03six0105cu.asp> . . . . . 60
- 5.12 AFM eines 20 nm dicken Fe-Films auf UHV-gespaltene MgO(001), welcher bei 670 K aufgedampft wurde. Der dargestellte Ausschnitt ist  $5\mu m \cdot 5\mu m$  groß. Die Höhenvariation beträgt 20 nm von dunkel nach hell. Die Orientierung des MgO Substrats ist eingezeichnet. . . . . 63
- 5.13 Dargestellt ist die relative Transmission eines Fe-Films für unterschiedliche Frequenzen in Abhängigkeit der Fe-Filmdicke. Das Eisen wurde bei einer Temperatur von  $T = 300\text{ K}$  bzw.  $T = 670\text{ K}$  auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. . . . . 64
- 5.14 Dargestellt sind die IR-Transmissionsspektren von Eisen auf MgO(001) für verschiedene Schichtdicken. Das Aufdampfen erfolgte bei  $T = 670\text{ K}$  auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche. Zusätzlich sind angefittete Spektren eingezeichnet. In Teil a) wurden die Spektren mit dem Drude-Modell für dünne Filme berechnet (siehe Kap. 2.3.1), in b) und c) wurde eine Effektiv-Medium-Näherung verwendet (siehe Kap. 2.3.3). Die verwendeten Parameter sind in Abb. 5.15 dargestellt. . . . . 66
- 5.15 Hier sind die Parameter, die für die Berechnung der Spektren in Abb. 5.14 verwendet wurden, dargestellt. Die Parameter, die für das Drude-Modell für dünne Filme verwendet wurden, sind mit a) gekennzeichnet. Die Parameter, die in die Effektiv-Medium-Näherung eingehen, wurden mit b) für den Fall Dimension  $D=2$  und mit c) für den Fall Dimension  $D=3$  gekennzeichnet. Zusätzlich ist das Fehlerquadrat  $\Delta^2$  eingezeichnet, das in einem Frequenzintervall von  $2000\text{ cm}^{-1}$  bis  $6000\text{ cm}^{-1}$  ermittelt wurde. . . . . 67
- 5.16 Im linken Teil der Abbildung ist die Korrelation der gemessene Spektren mit den berechneten Spektren aus Abb. 5.14 a),b) dargestellt. Die Korrelation wurde in einem Intervall von  $2000\text{ cm}^{-1}$  bis  $6000\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Im rechten Teil ist die Absorption  $(1-T-R)$  des Fe-Films bei der Frequenz  $\omega/2\pi c = 2100\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\omega/2\pi c = 4500\text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Die Absorption wurde aus den dielektrischen Funktionen berechnet, die sich aus dem Anfitzen der Spektren in Abb. 5.14 b),c) ergaben. . . . . 68

5.17 Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit vom CO-Angebot. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. . . . .	70
5.18 Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit vom CO-Angebot. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. . . . .	71
5.19 Dargestellt ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001) in Sättigung, normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit von der Fe-Filmstärke. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. . . . .	72
5.20 CO-Sättigungsangebot bei einem CO-Partialdruck von $p_{CO} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ in Abhängigkeit von der Fe-Schichtdicke für Wachstum bei 670 K auf MgO(001) und für "glatte" Fe-Filme (siehe Kap. 5.1.2). Die Linie soll das Auge des Betrachters führen. . . . .	73
5.21 Dargestellt ist die Transmission von CO/20 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 20 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit vom CO-Angebot. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K bzw. 60 K. Die Fe-Filme wurden bei 670 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. . . . .	74
5.22 Dargestellt ist die Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001). Die dünnen Kurven sind berechnete Spektren. a) Harmonischer Oszillator in Wechselwirkung mit Oberflächenplasmonen (siehe Kap. 3.3.5) die Parameter für den Füllfaktor und den Fe-Parametern wurden an das Eisenfilmspektrum angefügt (mit Dimension 2), b) wie a) jedoch mit Füllfaktor 0.5 c) Asymmetrischer Oszillator (siehe Kap. 3.3.2). In b) wurde zusätzlich die relative Transmission 23 nm CO/MgO(001) mit unveränderten Parametern des harmonischen Oszillators berechnet. Näheres im Text. . . . .	75
5.23 Dargestellt eine Auswahl der Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die dünnen Kurven sind mit einem asymmetrischen Oszillator berechnete Spektren (siehe Kap. 3.3.2). Näheres siehe Text. . . . .	77
5.24 Dargestellt sind die verwendeten Parameter in Abb. 5.23 für die Beschreibung der Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Parameter, die zu einem Oszillator gehören, sind mit gleichen Symbolen gekennzeichnet. Die Summe der Oszillatorstärken ( $\frac{\sum \omega_{IPV,erstärkt}^2}{\omega_{IP}^2}$ ) ist mit einem ausgefüllten Symbol gekennzeichnet. Die unverstärkte Oszillatorstärke ( $\omega_{IP}^2$ ) entspricht 1 CO pro Oberflächenatom der Fe(001)-Facette mit $Z = 0.42e^-$ . . . . .	78

5.25	Dargestellt sind die in Abb. 5.23 verwendeten Parameter für die Beschreibung der Grundlinienänderung der Transmission von CO/23 nm Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von 23 nm Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. . . . .	79
5.26	Dargestellt sind die LEED-Bilder von MgO(001) mit und ohne Cu. Die Bilder wurden bei Raumtemperatur mit einer Beschleunigungsenergie von 251 eV aufgenommen. A)MgO(001), B)0.1 nm Cu/MgO(001), C)0.2 nm Cu/MgO(001), D)0.3 nm Cu/MgO(001) . . . . .	82
5.27	Transmission von CO/Cu/MgO(001), normiert auf die Transmission von Cu/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Die Cu-Filmstärken der dargestellten Spektren betragen 0.3 nm, 0.2 nm, 0.1 nm und 0.06 nm. Die Spektren des 0.06 nm dicken Cu-Films sind in einem vergrößerten Maßstab dargestellt. Das Cu wurde bei einer Temperatur von ca. 300 K aufgedampft.	83
5.28	Transmission von CO/Cu/MgO(001), normiert auf die Transmission von Cu/MgO(001), die dargestellten Spektren sind Sättigungsspektren. Im rechten Teil der Abbildung wurden die drei Spektren, bei welchen die Cu-Filmstärke am geringsten war, nochmals in einem vergrößerten Maßstab dargestellt. Die Spektren wurde gegeneinander verschoben. Das Cu wurde bei einer Temperatur von ca. 300 K aufgedampft. . . . .	84
5.29	Auftragung der Peakfläche gegen das CO-Angebot für die CO-Streckschwingung auf dem 0.1 nm, 0.2 nm und dem 0.3 nm dicken Cu-Film auf MgO(001). Anpassung von Gl. 5.7 an die Daten mit: (a) $PF^{sat} = 0.142 \pm 0.02$ , $\kappa = 1.26 L^{-1} \pm 0.3 L^{-1}$ (b) $PF^{sat} = 0.103 \pm 0.02$ , $\kappa = 1.57 L^{-1} \pm 0.4 L^{-1}$ (c) $PF^{sat} = 0.061 \pm 0.02$ , $\kappa = 1.99 L^{-1} \pm 0.5 L^{-1}$ . . . . .	86
5.30	Dargestellt sind die Peakpositionen der Streckschwingung von CO auf Cu bei Sättigungs-CO-Angebot in Abhängigkeit der Cu-Filmstärke. . . . .	87
5.31	Dargestellt ist die Peakfläche der Streckschwingung von CO auf Cu bei Sättigungs-CO-Angebot in Abhängigkeit der Cu-Filmstärke. Zusätzlich sind unterschiedliche Potenzverhalten eingezeichnet. . . . .	88
5.32	Dargestellt ist die Peakfläche der Streckschwingung von CO auf Cu bei Sättigungs-CO-Angebot in Abhängigkeit zur Cu-Filmstärke. Zusätzlich ist die zu erwartende Peakfläche zum einen für den Fall, dass kein Inselwachstum vorliegt, dargestellt; zum anderen wird ein inselförmiges Wachstum (Halbkugel) dargestellt. Die untere Abbildung zeigt die Verstärkung dargestellt, die sich aus dem Verhältnis zwischen experimenteller und zu erwartender Peakfläche ergibt. Die Fehler im unteren Teil der Abbildung sind für alle drei Modelle gleich. Näheres zu den Rechnungen im Text. . . . .	90

- 5.33 Reflektion von 0.9 nm Fe/MgO(001) relativ zur Reflektion von MgO(001), unter einem Einfallswinkel von ca.  $85^\circ$  bei einer Temperatur  $T=300$  K. Zum Vergleich ist eine berechnete Kurve dargestellt. Für die Rechnung wurde das Drude-Modell für dünne Filme verwendet (siehe Kap. 2.3.1). Parameter siehe Text. . . . . 92
- 5.34 Dargestellt ist die Reflektion von CO/7.3 nm Fe/MgO(001) normiert auf die Reflektion von 7.3 nm Fe/MgO(001). Der Lichteinfallswinkel beträgt  $85^\circ$ . Die Spektren sind eine Mittelung aus 30 Spektren mit einer gesamten Akkumulationszeit von ca. 12 min. . . . . 93
- 5.35 Im oberen Teil (a)) ist die Reflektion von CO/7.3 nm Fe/MgO(001) normiert auf die Reflektion von 7.3 nm Fe/MgO(001) bei verschiedenen Frequenzen gegenüber der Aufnahmezeit dargestellt. Die Teile b) und c) zeigen die Differenz der relativen Reflektion zwischen unterschiedlichen Frequenzen. Eine Mittelung der Messpunkte ist in Abb.c) zu sehen. . . . . 94
- 5.36 Dargestellt ist die Reflektion von 6 L CO/7.3 nmFe/MgO(001) normiert auf die Reflektion von 7.3 nmFe/MgO(001). Zum Vergleich sind Rechnungen mit einem Drude-Modell eingezeichnet, bei welchen der Adsorbateffekt durch eine Änderung der Plasmafrequenz bzw. der Streurrate simuliert wird. Da die genaue Grundlinienänderung nicht bekannt ist, wurde für die Rechnungen eine Basislinie angenommen, die jeweils eingezeichnet ist. Näheres im Text. . . . . 95
- 5.37 Dargestellt ist der Verlauf der Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), bei zwei unterschiedlichen Frequenzen. Die durchgezogenen Linien zeigen die originalen Messdaten, die gestrichelte Linie die korrigierten. . . . . 96
- 5.38 Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots. Es wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$ . Die Temperatur betrug 100 K. Die Basislinie der Spektren wurde korrigiert. (Präparation siehe Kap. 5.2.1) . . . . . 97
- 5.39 Links oben: Die aus den Experimenten ermittelte Streuratenänderung in Abhängigkeit des CO-Angebots für drei unterschiedliche Fe-Filmdicken. Links unten: Die Streuratenänderung multipliziert mit der Fe-Filmdicke, ermittelt aus dem jeweiligen Sättigungsspektrum. Rechts: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Spektrum. . . . . 98
- A.1 Im linken Teil ist die Transmission von Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit der Fe-Filmdicke gezeigt. Im rechten Teil ist die Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit des CO-Angebots dargestellt. Die Temperatur der Probe betrug ca. 100 K. Die Fe-Filme wurden bei 500 K auf eine UHV-gespaltene MgO(001)-Oberfläche aufgedampft. . . 112





# Tabellenverzeichnis

3.1	Die CO-Streckschwingung auf verschiedenen Fe-Oberflächen. . . . .	17
5.1	Oszillator-Parameter für den Fit an die basislinienkorrigierten Reflektionsspektren von CO/Fe/MgO(001) in Abb. 5.6 . . . . .	55
5.2	Zur Verdeutlichung der Bedeutung der Schichtdicke von Cu auf MgO(001) sind hier verschiedene Größen in Abhängigkeit der Cu-Schichtdicke dargestellt. Für die Berechnungen wurde eine Gitterkonstante von 0.361 nm [Ash76] verwendet. Eine Inseldichte von $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , gekennzeichnet mit (1) bzw. $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , gekennzeichnet mit (2), $d$ ist die Schichtdicke, $\Theta$ ist die Bedeckung, $Z_{Halbkugel}$ ist die mittlere Zahl der Atome pro Insel, $r_{Halbkugel}$ ist der Radius der Insel, $A_{Halbkugel}$ ist die relative, von Cu bedeckte Fläche, normiert auf die Substratfläche. Für die Inselform wurde eine Halbkugel angenommen. . . . .	81



## Danksagung

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

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

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

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

Ich möchte Herrn Dr. Bo Persson dafür danken, dass er stets ein offenes Ohr für meine Fragen hatte, und sich viel Zeit für die Diskussion dieser genommen hat.

Desweiteren danke ich den derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der gesamten Arbeitsgruppe. Insbesondere bin ich Mathias Sinther, Dr. Jochen Solbrig, Kilian Singer, Paul Starzetz, Matthias Lust für ihre Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich dafür, dass sie derzeit dieses Projekt und infolgedessen auch mich finanziell unterstützt.

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