

## 1. Einleitung

Bei Adsorbaten auf rauen Metalloberflächen oder Metallinselfilmen werden oft interessante, starke spektroskopische Effekte, für deren Erklärung bisher keine schlüssigen Theorien existieren, beobachtet. Der wohl bekannteste dieser Effekte ist die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS, *Surface Enhanced Raman Scattering*) [Ott92]. An speziell präparierten Metalloberflächen zeigen Adsorbatmoleküle um vier bis sechs Größenordnungen intensivere Raman-Streuung als freie Moleküle. Ein verwandter Effekt ist die oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA, *Surface Enhanced Infrared Absorption*) von Adsorbaten auf rauen Metalloberflächen und Metallinselfilmen [Har80][Osa91][Osa97].

Als Entdecker des SEIRA-Effekts gelten A. Hartstein, J. R. Kirtley und J. C. Tsang [Har80]. Sie beobachteten 1980 bei infrarotspektroskopischen, mit der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR [Har67]) durchgeführten Untersuchungen von dünnen, organischen Schichten auf Siliziumsubstraten eine beträchtlich verstärkte IR-Absorption, wenn sie unter oder auf die organischen Filme Gold- oder Silberinselfilme aufbrachten. A. Hatta *et al.* [Hat82][Hat84] führten wenige Jahre später ähnliche ATR-Experimente durch und kamen zum gleichen Ergebnis.

In den folgenden Jahren wurde eine Reihe theoretischer, z.B. [Osa86][Osa92], und experimenteller, z.B. [Nak87][Wad88][Bad89], Arbeiten, die ein tieferes Verständnis des Phänomens zum Ziel hatten, durchgeführt. Diese zeigten, daß ähnlich wie im Fall des SERS-Effekts wenigstens zwei Mechanismen zur verstärkten IR-Absorption beitragen müssen: zum einen ein elektromagnetischer und zum anderen ein chemischer. Bis heute besteht allerdings weder beim SERS- noch beim SEIRA-Effekt ein allgemeiner Konsens über die beitragenden Mechanismen [Suë95][Osa97].

Für den elektromagnetischen Mechanismus wurden einfache Modelle [Osa92][Osa93a] auf der Grundlage dreidimensionaler Effektiv-Medien-Theorien [Max04][Max04a][Bru35] vorgeschlagen. Trotz den kritisch betrachtet unrealistischen Annahmen über die Metallfilmmorphologie gelingt es diesen Modellen, eine verstärkte IR-Absorption, deren Größe von der Wahl der Modelleingangsparameter (morphologische Parameter) abhängt, vorauszusagen. Experimentellen Daten über Metallfilmmorphologie und spektralen Verlauf der IR-Spektren, die an realen Systemen gewonnen wurden, werden sie jedoch selten gerecht [Suz98]. Über die Rolle des chemischen Beitrags zur Verstärkung bestehen derzeit nur wage Vorstellungen [Osa91][Osa93].

Außer in ATR-Geometrie wurde oberflächenverstärkte IR-Absorption auch in Reflexions- [Nis93a] und Transmissionsgeometrie [Nis91][Sat97] beobachtet. Experimentelle Arbeiten [Nis93][Osa91] zeigten eine starke Abhängigkeit des SEIRA-Effekts von der Art des Adsorbats, vom Substratmaterial und dessen Oberflächeneigenschaften sowie vom Material des Metallfilms und dessen Morphologie. Für ein bestimmtes Metallfilm/Substrat-System hängt letztere wiederum von den Präparationsbedingungen,

z.B. von der Substrattemperatur während der Filmherstellung, sowie von der Metallfilmdicke ab. Je nach System wurden Verstärkungen zwischen ein und drei Größenordnungen beobachtet.

Obwohl die Verstärkungsmechanismen noch weitgehend unverstanden sind, wurde der SEIRA-Effekt schon in einer Reihe von Experimenten zur Spektroskopie von Spuren bestimmter chemischer Verbindungen ausgenutzt (z.B. [Nis90][Nis91][Nis93a]). Die SEIRA-Spektroskopie wird als eine vielversprechende Methode zum Nachweis kleinster Mengen seltener und daher häufig teurerer Substanzen angesehen [Kel97a][Wan97]. Ohne ein tieferes Verständnis des Effekts sind ihre Möglichkeiten quantitative Aussagen zu machen jedoch beschränkt. In Verbindung mit der Fourier-Transform-Spektroskopie (FTS) wurden unter Ausnutzung der SEIRA-Verstärkung *in-situ* dynamische Prozesse in elektrochemischen Reaktionen beobachtet, wobei eine zeitliche Auflösung im 100  $\mu$ s-Bereich erreicht wurde [Osa97]. Bedingt durch die Entwicklung derartiger vielversprechender Anwendungen zur Erforschung oberflächenphysikalischer und -chemischer Phänomene, erfährt der SEIRA-Effekt in den letzten Jahren ein zunehmendes Interesse.

Frühere Untersuchungen wurden *ex-situ* an vergleichsweise komplizierten, größeren organischen Molekülen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der SEIRA-Effekt an einem möglichst einfachen Adsorbat auf einem unter gut definierten Präparationsbedingungen hergestellten Metallfilm/Substrat-System untersucht werden. Unter Ultrahochyakuumbedingungen (UHV) durchgeführte Experimente sind hierzu Grundvoraussetzung. Die wesentlich einfacheren IR-Spektren einfacher Adsorbatmoleküle erlauben eine zuverlässigere Interpretation der Frequenzen, der Intensität und der Linienform von Absorptionslinien und ermöglichen daher leichter Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbatschwingung und Substrat.

Auf der Suche nach einem einfachen, vieluntersuchten und gut verstandenen Adsorbatmolekül stößt man fast unausweichlich auf Kohlenmonoxid (CO). Es gibt eine große Anzahl theoretischer, z.B. [Lei87][Ill95][Kat89][Bra92], und experimenteller, z.B. [Dum86][Too96][Xu95], Arbeiten, die die Untersuchung der Adsorption und der IR-Absorption von CO auf einer Vielzahl unterschiedlichster Metalloberflächen zum Gegenstand hatten. Um die Vorzüge dieses umfangreichen Kenntnisstands ausnutzen zu können, wurde auch in dieser Arbeit Kohlenmonoxid als Adsorbat verwendet.

Als Metallfilm/Substrat-System wurden in den hier durchgeführten Experimenten hauptsächlich auf Magnesiumoxidoberflächen (MgO) aufgewachsene Eisenfilme (Fe) verwendet. Das Wachstum von Eisen auf MgO(001) wurde mit einer Reihe verschiedener Meßtechniken, z.B. [Law97][Thü95][Fah99], untersucht und gilt als gut verstanden. Nicht zuletzt waren die Erfahrungen, die Mitglieder der Arbeitsgruppe aus Untersuchungen mit der Methode der Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS) an diesem System gesammelt hatten, ausschlaggebend für die Wahl dieses Systems auch in dieser Arbeit.

Die SEIRA-Verstärkung wird stark von der Metallfilmmorphologie beeinflusst [Nis93]. Diese hat aber auch erheblichen Einfluß auf die IR-optischen und die elektronischen Eigenschaften der Metallfilme [Fah99a]. Da beides eng miteinander verknüpft sein muß, kann die IR-spektroskopische Untersuchung des Filmwachstums an sich, welche Teil der

---

im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist, einen wertvollen Beitrag zum tieferen Verständnis der SEIRA-Mechanismen leisten.

Die IR-Spektroskopie von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf den Oberflächen rauher, aufgedampfter Metallschichten hat einen zusätzlichen Vorteil. In der analytischen Chemie hat sich die IR-Spektroskopie als Methode zur Identifizierung bestimmter Molekülgruppen anhand charakteristischer Absorptionsfrequenzen als sog. *fingerprint*-Methode bewährt. In dieser Arbeit kommt ihr eine ähnliche Rolle zu, wenn auch in einem etwas anderen Sinn. Da den im UHV hergestellten Fe-Filmen das Adsorbat gezielt zur Adsorption angeboten wurde, geht es hier nicht um seine Identifizierung. Vielmehr kann die hohe Sensibilität der C-O-Streckschwingungsfrequenz auf die Geometrie des Adsorptionsplatzes [Hof83] zur Identifizierung kristalliner Facetten bestimmter Orientierung, gerade im Bereich geringer Schichtdicken, ausgenutzt werden. Der Bereich sehr dünner, in der Anfangsphase des Filmwachstums nicht-geschlossener Metallfilme ist vielen Methoden zur Oberflächencharakterisierung nicht zugänglich, da sie häufig leitfähige Oberflächen erfordern.

Der Aufbau der vorliegenden Dissertation folgt in groben Zügen der Chronologie der durchgeführten Arbeiten. In Kapitel 2 wird der Versuchsaufbau, dessen Konzeption, Aufbau und Erprobung etwa die Hälfte des diese Arbeit umfassenden Zeitrahmens beanspruchte, vorgestellt. Im 3. Kapitel werden kurz verschiedene Methoden zur IR-Spektroskopie von Adsorbaten und dünnen Schichten vorgestellt. Ausführlicher wird die Transmissionsgeometrie unter senkrechtem Lichteinfall behandelt, da sie in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde. Desweiteren werden die verschiedenen Effekte, die das Erscheinungsbild einer Absorptionslinie, d.h. ihre Frequenz, ihre Breite, ihr Linienformprofil und ihre Intensität, im IR-Spektrum von Adsorbaten an metallischen Oberflächen beeinflussen können, vorgestellt. Das 4. Kapitel behandelt die Substratmaterialien, ihre Oberflächen und die auf sie aufgetragenen Eisenfilme. Die IR-Transmission von dünnen Eisenfilmen wird im Zusammenhang mit ihrer Morphologie diskutiert. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der durchgeführten IR-transmissionsspektroskopischen Untersuchungen der IR-Absorption von CO auf morphologisch sehr unterschiedlichen Eisenfilmen vorgestellt und diskutiert.

