

## 2. Der Versuchsaufbau zur Infrarotspektroskopie unter Ultrahochvakuumbedingungen

In diesem Kapitel wird die Apparatur beschrieben, welche zur Durchführung der in Kapitel 5 vorgestellten und diskutierten Messungen aufgebaut und eingesetzt wurde. Proben können unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) sowohl hergestellt als auch IR-spektroskopisch untersucht werden. Am Anfang dieses Kapitels steht ein kurzer Überblick über die Anlage. Das Vakuumsystem wird vorgestellt und die für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wichtigen UHV-technischen Komponenten näher beschrieben. Der Erläuterung der IR-spektroskopischen Ausstattung und ihrer Integration in den Versuchsaufbau ist ein Abschnitt über die Methode der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) vorangestellt. Neben der Beschreibung einzelner Komponenten des Systems sollen an einigen Stellen auch experimentelle Möglichkeiten aufgezeigt werden, die über die Anforderungen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente hinausgehen.

Durch das Auftreten sich ändernder und neuer Fragestellungen unterliegt der experimentelle Laboraufbau noch immer einer fortwährenden Weiterentwicklung. Die folgende Beschreibung ist daher eine Momentaufnahme zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit.

### 2.1 Ein kurzer Überblick über die Anlage

Kernstück der in Abb. 2.1 dargestellten Anlage ist eine UHV-Kammer aus Edelstahl (Firma Vab), an der verschiedene Komponenten zur Präparation und Untersuchung von Proben im Ultrahochvakuum angebracht sind. Eine detaillierte Darstellung der UHV-Kammer und eine Übersicht über die Belegung der einzelnen Flansche findet sich in Anhang A1.

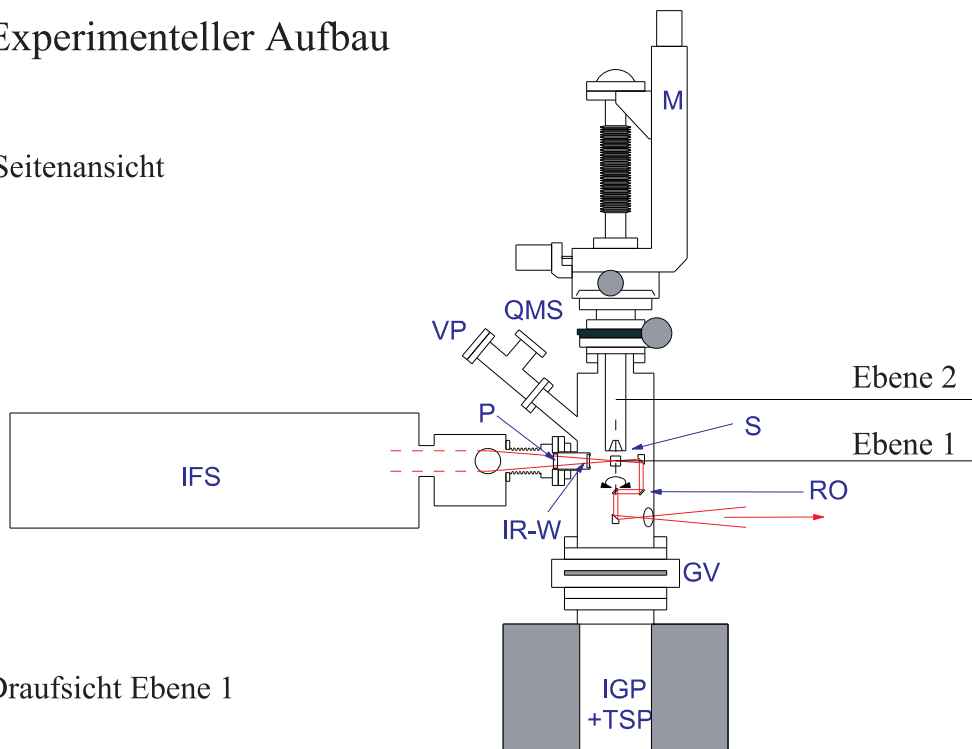
Eine Probenschleuse (Details siehe Anhang A2) ermöglicht ein schnelles Einbringen von Substratkristallen in das Experimentiervolumen (UHV), ohne daß dazu die UHV-Kammer belüftet werden muß und infolgedessen durch zeitaufwendiges Ausheizen UHV-Bedingungen wiederhergestellt werden müssen.

In der UHV-Kammer wird der Probenhalter zur Präparation und Untersuchung der Proben mit Hilfe eines heiz- und kühlbaren, dreh- und verschiebbaren Manipulators (M) (Firma VAB) an den dazu vorgesehenen Stellen in Position gebracht.

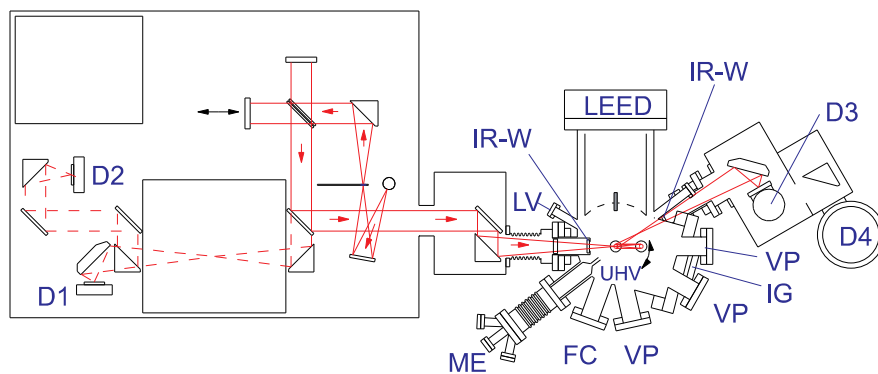
Zur Herstellung chemisch hochreiner Oberflächen können Substratkristalle mit Hilfe einer Spaltzange (CC) (Eigenbau) im UHV gespalten werden. Zum Aufbringen von Metallschichten stehen zwei wassergekühlte, nahezu baugleiche Elektronenstoß-Metallverdampfer (ME) (Omicron EFM3) zur Verfügung. Die Aufdampfraten werden mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdickenmeßgeräts (Tetra MTM-10) gemessen.

## Experimenteller Aufbau

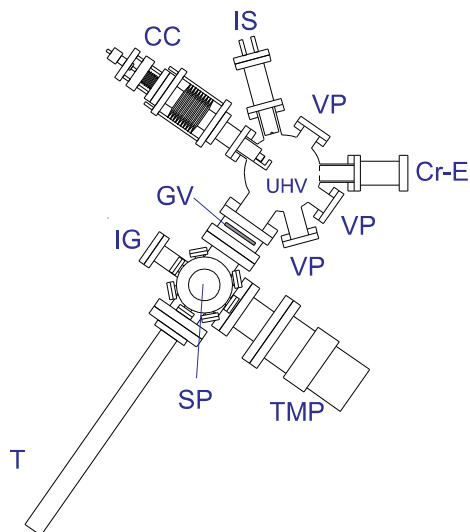
Seitenansicht



Draufsicht Ebene 1



Draufsicht Ebene 2



**Abb. 2.1:** Experimenteller Aufbau zur IR-Spektroskopie von Adsorbaten und dünnen Filmen unter UHV-Bedingungen. Erklärungen der Abkürzungen siehe Tabelle 2.1.

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

**Tab. 2.1:** Erklärungen der Abkürzungen in Abb. 2.1.

Ein Feindosierventil (Varian) erlaubt den Einlaß kleinster Gasmengen aus einem Gasleitungssystem und somit ein gezieltes Angebot einer bestimmten Molekülsorte an die zuvor präparierten Oberflächen. Derzeit stehen CO, O<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> zur Verfügung.

Mit einem LEED-System (*Low Energy Electron Diffraction*) (Omicron SPECTA-LEED) können periodische Strukturen an den Oberflächen der Proben untersucht werden. Die Elektronenquelle des LEED-Systems kann in Verbindung mit einem Elektronenkollektor (FC) zur Untersuchung des Filmwachstums ähnlich wie bei RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction* [Zan92][Hen94]), allerdings mit geringeren Elektronenenergien (<1 keV), eingesetzt werden.

Darüber hinaus sind an der Kammer ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) (Vacuum Generators) zur Analyse der Restgaszusammensetzung im Experimentiervolumen, eine Ar<sup>+</sup>-Ionenquelle (IS) (Tetra IG5) zum Reinigen von Oberflächen durch Ionenbeschuß (*Sputtern*) und ein Chrom-Verdampfer (Cr-E) (Eigenbau [Gre99]), mit dem in künftigen Untersuchungen des Metallfilmwachstums elektrische Kontakte für Leitfähigkeitsmessungen aufgedampft werden sollen, angebracht.

Wesentliches Element des Aufbaus ist das angekoppelte FTIR-Spektrometer (Bruker IFS66v/S). Zur IR-spektroskopischen Untersuchung von Proben in der UHV-Kammer wird der Infrarotstrahl seitlich aus dem Spektrometer ausgekoppelt und über verschiedene Spiegel auf die Probe auf der zentralen Achse der Kammer fokussiert. Über weitere Spiegel inner- und außerhalb der Kammer erreicht der IR-Strahl den Detektor (D3 oder D4) auf der dem Spektrometer gegenüberliegenden Seite der UHV-Kammer. Eine winkelverstellbare Optikeinheit (RO) (Eigenbau) ermöglicht es, ohne zeitaufwendigen Umbau, verbunden mit einem Bruch des Ultrahochvakuums, schnell und reproduzierbar zwischen Transmissions- und Reflexionsgeometrie zu wechseln. Das Spektrometer und der übrige Strahlengang außerhalb der UHV-Kammer werden im Meßbetrieb auf Grobvakuum evakuiert. Eintritt und Austritt des IR-Strahls in die bzw. aus der UHV-Kammer werden durch IR-durchlässige Fenster (IR-W) ermöglicht. Das Spektrometer, die übrige IR-spektroskopische Ausstattung und der Strahlengang durch die UHV-Kammer werden in den Abschnitten 2.7-2.9 ausführlich beschrieben.

Die gesamte Anlage wird mit Hilfe von vier Dämpfungsfüßen (Druckluftkissen) (Newport) von Schwingungen des Laborbodens entkoppelt.

## 2.2 Das Vakuumsystem

Das Vakuumsystem der Anlage, dargestellt in Abb. 2.2, kann in vier Vakuumbereiche, nämlich in zwei Grobvakuumbereiche, in einen Hochvakuum- und in einen Ultrahochvakuumbereich, unterteilt werden:

1. Der Grobvakuumbereich 1 umschließt das FTIR-Spektrometer, den übrigen Strahlengang außerhalb der UHV-Kammer und die erste Pumpstufe des differenziell gepumpten Drehflansches des Manipulators. Im Meßbetrieb wird mit einer einstufigen Drehschieberpumpe (Balzers UNO 030B) ein Druck von etwa 3 hPa erreicht. Da in das Gaslager des beweglichen Interferometerspiegels des Spektrometers (Abschnitt 2.7) im Meßbetrieb fortwährend Druckluft eingeblasen werden muß, wird der spezifizizierte Enddruck der Pumpe (2 Pa) nicht erreicht.
2. Der Grobvakuumbereich 2 umfaßt die zweite Pumpstufe des Manipulatordrehflansches und den Vorvakuumbereich der Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 260). Mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Leybold Trivac B) wird hier auf  $\lesssim 0,1$  Pa evakuiert.
3. Den Hochvakuumbereich stellt die Probenschleuse dar, welche mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe auf  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Pa evakuiert werden kann.
4. Ultrahochvakuumbedingungen ( $\lesssim 2 \times 10^{-8}$  Pa) im Experimentiervolumen werden durch den Einsatz einer Ionengetterpumpe und einer integrierten Titansublimationspumpe, gekühlt mit flüssigem Stickstoff, (Varian NobleDiode) hergestellt und gehalten.

Die Drücke in der UHV-Kammer und in der Probenschleuse werden mit Ionisationsmanometern, geeicht auf Stickstoff, und in Grobvakuumbereich 2 mit einem Pirani-Manometer gemessen. Zur Bestimmung des Drucks im Grobvakuumbereich 1 wird die im FTIR-Spektrometer integrierte Druckmessung benutzt.

### Erzeugung von Ultrahochvakuumbedingungen

Nach jedem Belüften, etwa zum Umbau, muß die UHV-Kammer zur neuerlichen Erzeugung des Ultrahochvakuums ausgeheizt werden. Die Apparatur wird dazu im ersten Schritt über die Schleusenkommer mit einer der Drehschieberpumpen innerhalb von etwa 30 min bis 1 h auf ca. 1 Pa Vorvakuum abgepumpt. Durch Zuschalten der Turbomolekularpumpe wird in der Regel nach 12-24 h ein Hochvakuumdruck von  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Pa erreicht. Falls diese typischen Drücke nicht erreicht werden, muß eine Lecksuche<sup>2.1</sup> durchgeführt und gegebenenfalls Lecks abgedichtet werden. Nach Entfernen sämtlicher temperaturempfindlicher Zuleitungen und Geräte wird die UHV-Apparatur mit Heizbändern umwickelt, mit einem eigens dafür hergestellten, thermisch isolierenden Ausheizzelt umgeben und über 1-2 Tage bei 150–200°C ausgeheizt. Nach etwa einem Tag ( $p < 10^{-5}$  Pa) wird die Ionengetterpumpe zugeschaltet. Nach dem Ausheizen, noch vor

---

<sup>2.1</sup> Zur Lecksuche wird ein Helium-Leck-Detektor Leybold ULTRATEST UL 100 PLUS eingesetzt.

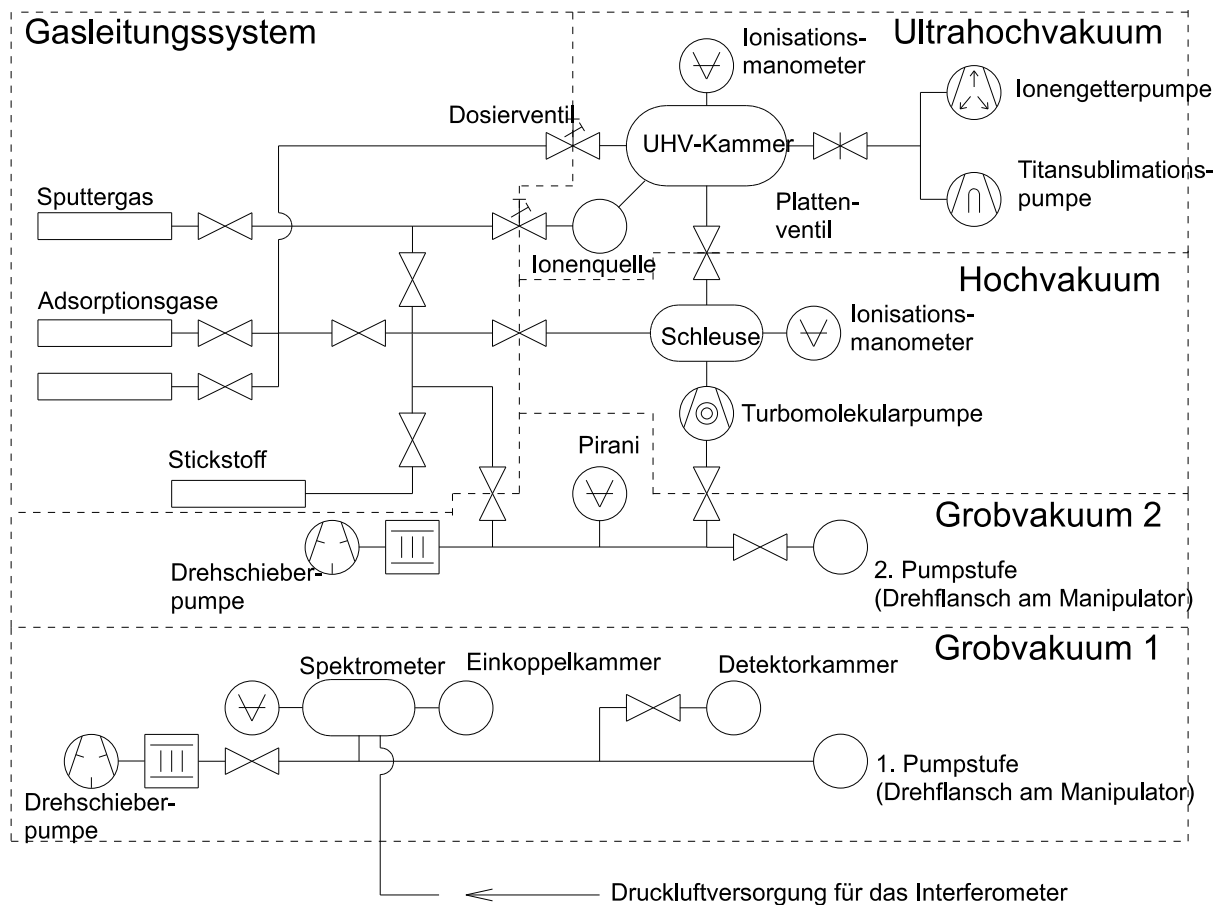


Abb. 2.2: Vakuumsystem der Anlage, Bildzeichen nach DIN 28401 [Hen94].

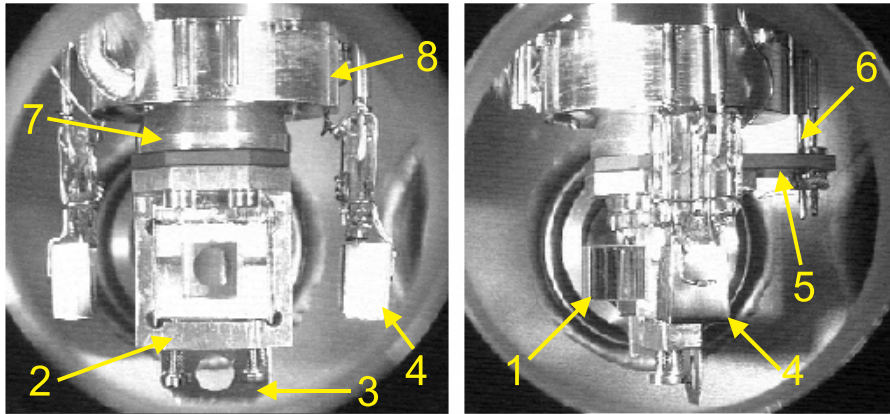
dem vollständigen Abkühlen, wird die UHV-Kammer durch Schließen des Plattenventils zur Probenschleuse von der Turbomolekularpumpe abgetrennt und mit dem Ausgasen (Heizen) sämtlicher Geräte, die im Meßbetrieb heiß werden können (Titansublimator, Metallverdampfer, Probenheizung, Manipulator, Ionisationsmanometer, Massenspektrometer, LEED), begonnen. In der Regel wird spätestens 2 Tagen nach dem Abschalten der Heizung der Enddruck von  $\lesssim 2 \times 10^{-8}$  Pa erreicht.

Die  $10^{-8}$  Pa-Grenze für den Basisdruck wird nur in speziellen Situationen, d.h. bei häufigem Einsatz der Titansublimationspumpe und bei Messungen mit gekühltem Manipulator, welcher dann als zusätzliche Kryopumpe wirkt, unterschritten.

### 2.3 Heizen, Kühlen und Positionieren der Proben

Zur Herstellung und Untersuchung von Proben in der UHV-Kammer werden die Substratkristalle ( $\text{MgO}$ ,  $\text{KBr}$ , typ.  $7 \times 7 \times 15 \text{ mm}^3$ ) in einen Probenhalter, der den Anforderungen der geplanten Messungen genügen muß, montiert. In der Arbeitsgruppe werden mittlerweile eine Vielzahl unterschiedlicher, auf die jeweiligen Experimente zugeschnittene Probenhalter eingesetzt. Der in Abb. 2.3 abgebildete und im folgenden näher beschrie-

bene Probenhalter wurde bei der Durchführung der in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten Messungen eingesetzt. Er wurde vor allem für die Herstellung der Substratoberflächen durch Spalten im UHV und für Messungen in Transmissionsgeometrie ausgelegt.



**Abb. 2.3:** Abbildung des Probenhalters (Blick in die UHV-Kammer), **links:** Vorderansicht, **rechts:** Seitenansicht.

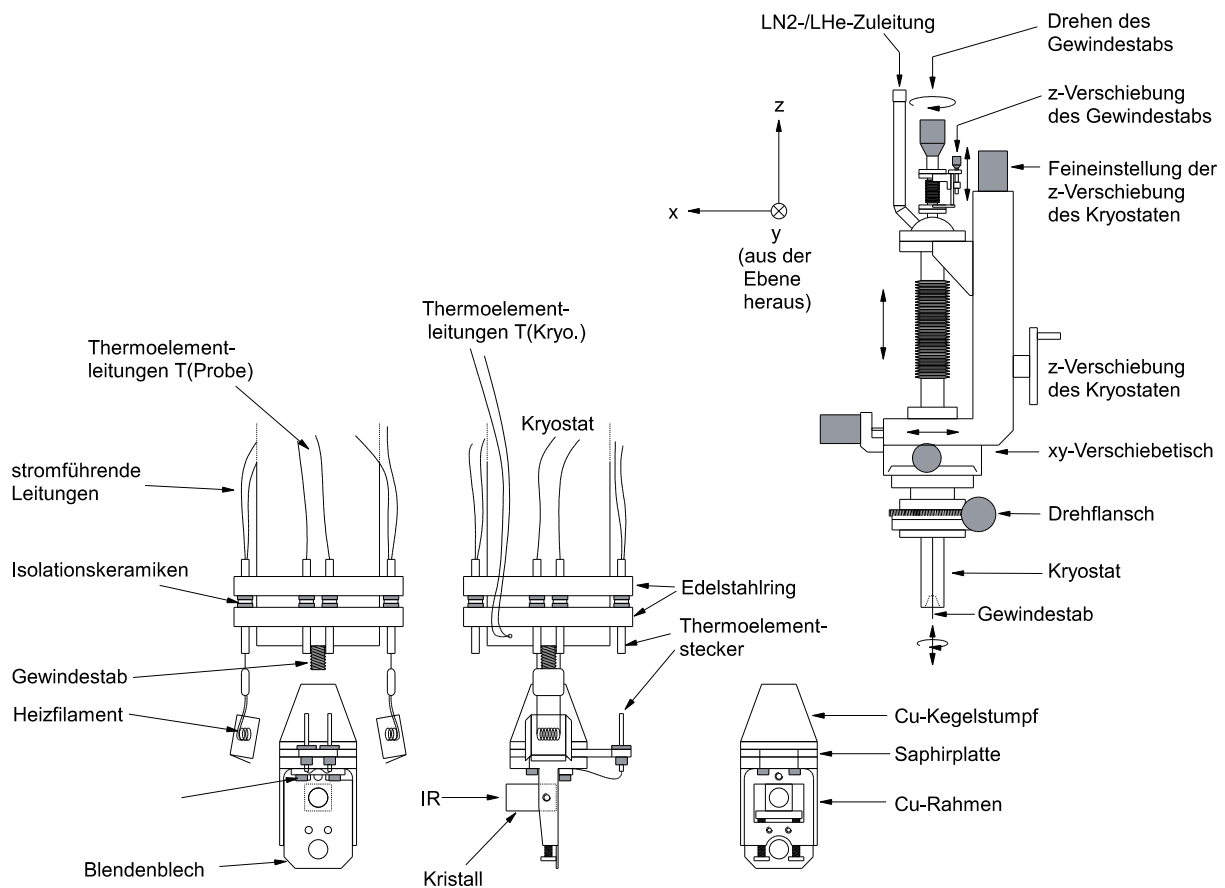
1 Substratkristall, 2 Kupferrahmen, 3 Blendenblech, 4 Heizfilamente mit Abschirmung, 5 Saphirplatte, 6 Thermoelementkontakte, 7 Kupferkegel, 8 Manipulator. Weitere Erläuterungen im Text.

Um Transmissionsmessungen zu ermöglichen werden die Substratkristalle in einen Kupferrahmen am unteren Ende des Probenhalters eingespannt. Auf seiner Rückseite, d.h. auf der dem einfallenden IR-Strahl abgewandten Seite, ist ein Molybdänblech mit zwei übereinanderliegenden Lochblenden ( $\phi=5$  mm) angebracht. Die obere Blende liegt direkt hinter dem Kristall und stellt sicher, daß keine Intensität an der Probe vorbei geht und dadurch das Transmissionsspektrum verfälscht wird. Die zweite, 13,5 mm darunterliegende Blende bietet die Möglichkeit, jederzeit ein Vergleichsspektrum (Intensitätsspektrum ohne Probe) zu messen. Der Kupferrahmen ist mit vier Kupfer-Beryllium-Schrauben (CuBe) an einem Kupferkegelstumpf, mit welchem der thermische und elektrische Kontakt zum Manipulator hergestellt wird, befestigt. Eine Saphirplatte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>2,2</sup>, zwischen Rahmen und Kegelstumpf trägt elektrisch isoliert die Kontakte zur Abnahme der Thermospannung. Die Temperatur der Probe wird mit einem am Rahmen befestigten Thermoelement (Chromel-Alomel, Typ K) gemessen. Über die CuBe-Schrauben, thermisch und elektrisch gut leitend, wird der besonders für ein schnelles Abkühlen der Probe wichtige, gute thermische Kontakt zum Manipulator hergestellt. Rahmen und Kegelstumpf sind aus OFHC-Kupfer (*Oxygen Free High Conductivity*) gefertigt, um beim Heizen das Ausgasen von Verunreinigungen im Material (vor allem  $\text{O}_2$ ) gering zu halten.

<sup>2,2</sup> Saphir hat bei tiefen Temperaturen eine hohe, bei hohen Temperaturen eine niedrige thermische Leitfähigkeit.

Das Einbringen des Probenhalters in die UHV-Kammer erfolgt über eine Probenschleuse. Je nach Ausführung können dort zwei bis drei Probenhalter für weitere Experimente in einem Probenmagazin 'geparkt' werden. Vor der Übernahme in die UHV-Kammer wird der Probenhalter in der Regel bereits in der Schleusenkammer mit Hilfe der dort installierten Heizung (thermische Strahlung von Heizfilamenten) auf typischerweise 500 K geheizt und bei  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  Pa über mehrere Stunden ausgegast.

Nach dem Abkühlen des Probenhalters ( $p_{\text{Schleuse}} \lesssim 10^{-5}$  Pa) kann er in die UHV-Kammer transferiert und dort vom Manipulator übernommen werden. Am unteren Ende des Manipulators befindet sich hierzu ein Gewindestab, welcher über Vakuumdurchführungen sowohl gedreht als auch vertikal ( $z$ -Richtung in Abb. 2.4) verschoben werden kann. Durch Drehen schraubt sich der Stab in das Gewinde im Kegelstumpf des Probenhalters und hebt ihn aus dem Magazin. Die  $z$ -Verschiebung des Gewindestabes bringt ihn mit dem Manipulator in Kontakt.



**Abb. 2.4:** Positionieren, Heizen und Kühlen der Probe in der UHV-Kammer.

**Links unten:** unteres Ende des Manipulators mit Probenhalter, von links nach rechts: Ansicht von hinten, von der Seite, von vorne.

**Rechts oben:** Manipulator.

Mit Hilfe des Manipulators wird der Probenhalter an den zur Präparation bzw. Untersuchung vorgesehenen Stellen positioniert. Horizontale Verschiebungen werden mit Hilfe eines  $x$ - $y$ -Verschiebetisches ( $\pm 12,5$  mm in beide Richtungen) ausgeführt. Drehungen des Manipulators um die Mittelachse der UHV-Kammer werden durch den zweistufig differenziell gepumpten Drehflansch ermöglicht. Vertikale Bewegungen parallel zur zentralen Kammerachse ( $z$ -Richtung) werden mittels einer Linear-Verschiebevorrichtung ausgeführt.

Die Kühlung der Proben wird durch Herstellung des thermischen Kontakts zwischen dem Probenhalter und dem Kryostaten<sup>2,3</sup> am unteren Ende des Manipulators erreicht. Gekühlt werden kann mit flüssigem Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ) oder mit flüssigem Helium (LHe). Bei den durchgeführten Messungen wurde mit  $\text{LN}_2$  gekühlt und in der Regel Temperaturen um 100 K erreicht.

Das Heizen der Proben ist auf zwei verschiedene Arten möglich:

- Sollen die Proben über längere Zeiträume auf konstant hoher Temperatur gehalten werden (maximal 450 K), so wird der Kryostat mit Hilfe der integrierten Widerstandsheizung auf der entsprechenden Temperatur gehalten. Die Heizleistung wird dabei entweder auf die Temperatur des Probenhalters oder auf die Temperatur des Kryostaten, jeweils gemessen mit NiCr-Ni-Thermoelementen, geregelt.
- Sollen Temperaturen bis etwa 600 K erreicht werden, so kann der Probenhalter durch die thermische Abstrahlung zweier Wolfram-Filamente, welche zu beiden Seiten des Probenhalters am Kryostaten befestigt sind, geheizt werden. Um ein zu starkes Aufheizen des Manipulators zu vermeiden wird dabei der thermische Kontakt zwischen dem Kupferkegel am Probenhalter und dem Kryostat gelöst.

Eine zusätzliche dritte Heizvariante, etwa zum Ausheilen eines Metallfilms, ist die Elektronenstoßheizung. Allerdings müssen dazu, anders als bei dem hier beschriebenen Probenhalter, Kupferkegel und Rahmen gegeneinander elektrisch isoliert sein, so daß an die Probenaufnahme eine Hochspannung (typ. 800 V) angelegt werden kann. Elektronen, welche durch Glühemission aus den Filamenten austreten, werden dann zum Probenhalter hin beschleunigt und heizen ihn mittels Elektronenstoß auf. Die Elektronenstoßheizung wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht verwendet.

## 2.4 Komponenten zur Probenpräparation

Die wichtigsten Schritte der Metallfilmpräparation sind das Spalten der Substratkristalle unter UHV-Bedingungen<sup>2,4</sup> und das Aufdampfen des Metallfilms. Dieser Abschnitt stellt die dazu verwendeten Geräte, die Kristallspaltzange und den Metallverdampfer, vor.

---

<sup>2,3</sup> Eigentlich ist es ein Thermostat, da er sowohl gekühlt als auch geheizt werden kann.

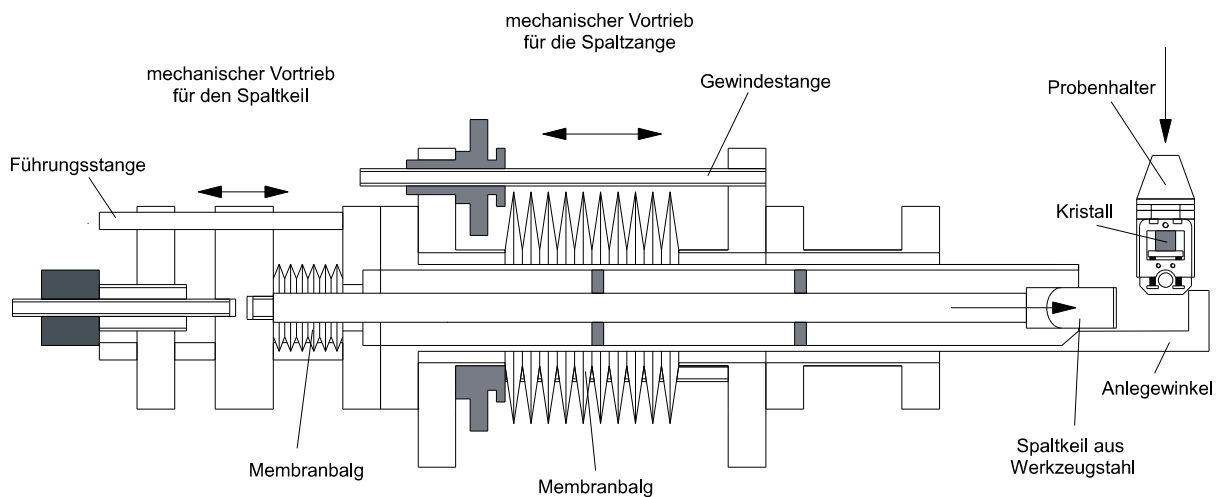
<sup>2,4</sup> Nur die  $\text{MgO}(001)$ -Substratoberflächen wurde durch Spalten im UHV hergestellt. In Experimenten, bei denen Eisenfilme auf  $\text{KBr}(001)$ -Oberflächen hergestellt wurden, wurden die Kristalle an Luft gespalten.



### 2.4.1 Kristallsplätzange

Durch Spalten von Einkristallen im UHV lassen sich schnell und reproduzierbar chemisch hochreine Oberflächen herstellen. Allerdings läßt sich mit diesem Verfahren, wenn überhaupt, meist nur ein bestimmter, niederindizierter Flächentyp erzeugen. Sowohl Magnesiumoxid als auch Kaliumbromid, die beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendete Substratmaterialien, spalten nur entlang der  $\{001\}$ -Flächen.

Abb. 2.5 zeigt die an der UHV-Kammer angebrachte Kristallsplätzange (Eigenbau). Zum Spalten wird sie mit Hilfe eines mechanischen Vortriebs so weit in die Kammer hineingefahren, daß der Kristall mit Hilfe des Manipulators seitlich an den Anlegewinkel angelegt werden kann. Von der gegenüberliegenden Seite wird der Splätzkeil angesetzt und über einen zweiten mechanischen Vortrieb unter Druck gesetzt bis das vordere Ende des Kristalls entlang der durch die Ausrichtung des Keils vorgegebenen Splätzfläche abplatzt.



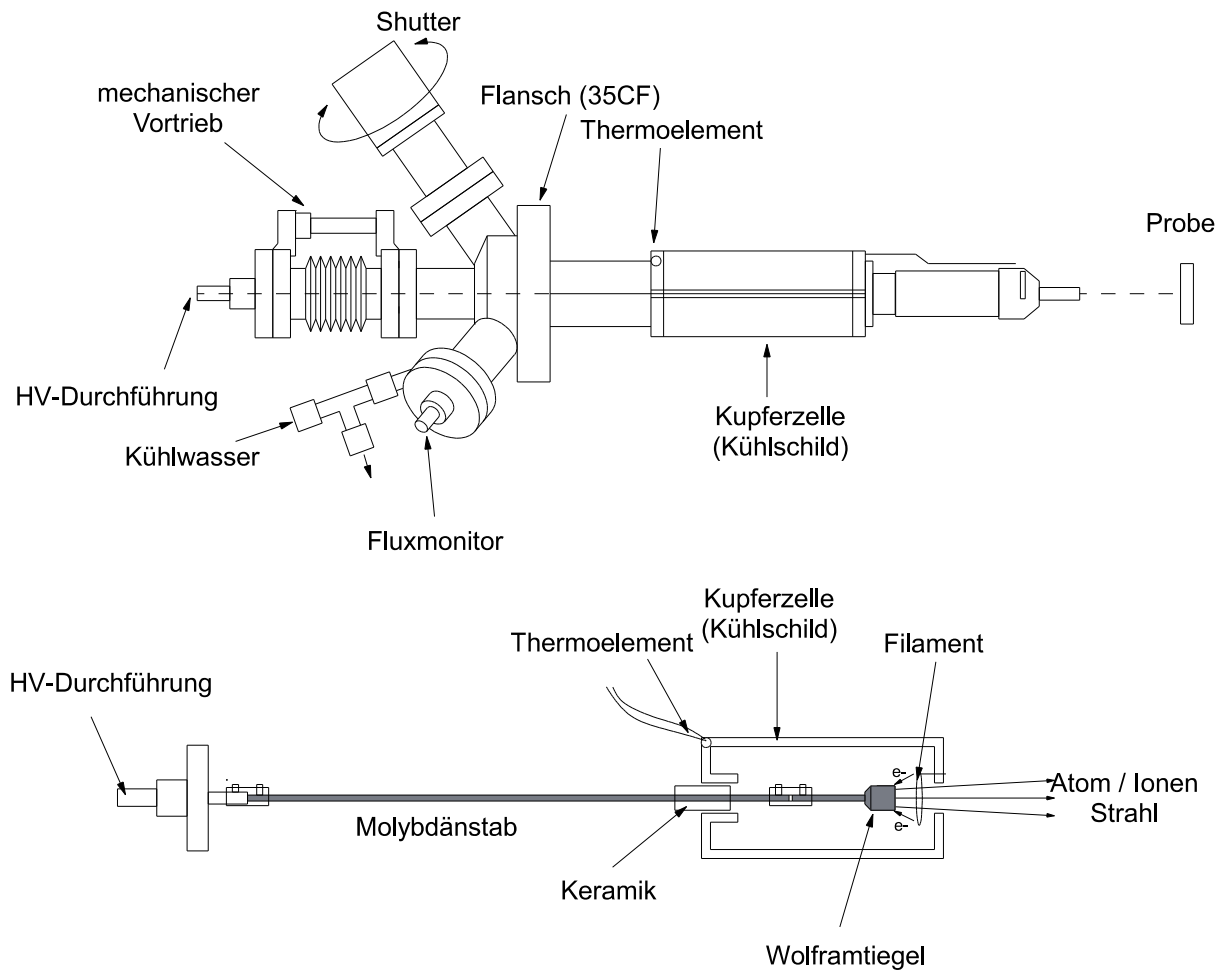
**Abb. 2.5:** Darstellung der Kristallsplätzange (Seitenansicht, Schnitt entlang der Mittelachse).

Das Spalten garantiert keine ideale Strukturierung der Oberfläche. Beim Spalten der MgO-Kristalle im UHV hat es sich günstig auf die Qualität der Oberfläche ausgewirkt, wenn den Kristallen durch Anritzen eine Sollbruchstelle vorgegeben wurde und wenn darauf geachtet wurde, daß zur Vermeidung von Verspannungen eine gleichförmige Temperaturverteilung im Kristallvolumen vorlag.

### 2.4.2 Metallverdampfer und Schichtdickenbestimmung

Zum Aufdampfen der Eisenfilme wurde der in Abb. 2.6 abgebildete Elektronenstoß-Metallverdampfer (Omicron EFM3) verwendet.

Das Verdampfergut - bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war dies Eisen - wird aus einem auf Hochspannung ( $U_{HV} \approx 1 \text{ kV}$ ) liegenden und gegen die Umgebung elektrisch isolierten Wolfram-Tiegel verdampft. Vor dem Tiegel werden aus einem stromdurchflossenen ( $I_{Fil} \lesssim 2 \text{ A}$ ) Filament (99%W, 1%Th) durch Glühemission



**Abb. 2.6:** Oben: Semitechnische Darstellung des Metallverdampfers (Omicron EFM3). Unten: Aufbau der Verdampferzelle.

Elektronen freigesetzt und im Potentialgefälle zwischen Tiegel und Filament beschleunigt. Der Beschuss mit Elektronen führt zur Aufheizung des Tiegels und zur Sublimation des Eisens. Um ein Aufheizen der Umgebung und infolgedessen ein unerwünschtes Ansteigen des Basisdruckes in der UHV-Kammer zu vermeiden, findet der Verdampfungsprozess in einer wassergekühlten Kupferzelle statt. Der Eisendampf verlässt die Kupferzelle durch eine Austrittsöffnung und wird beim Austritt aus der Verdampferanordnung durch ein kurzes Rohrstück an der Vorderseite des Verdampfers zu einem mehr oder weniger gerichteten Strahl. Am Ort der Probe hat dieser einen Durchmesser von etwa 10 mm. Mit Hilfe eines Verschlusses (*shutter*) an der Austrittsöffnung kann der Aufdampfprozess definiert begonnen und beendet werden. In der aktuellen Einbaulage (siehe Abb. 2.1) wird auf eine Probe, deren Oberfläche senkrecht zum IR-Strahl ausgerichtet ist, unter einem Winkel von  $37,5^\circ$  gegen die Oberflächennormale aufgedampft.

Die Dicke des Eisenfilms wird aus Aufdampftrate und -dauer bestimmt. Zur Kalibrierung der Rate wird der Meßkopf eines Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerätes (Tectra MTM-10) vor und nach dem Bedampfen des Substrats an dem Ort, an dem

sich die Probe während der Filmpräparation befindet, positioniert und mit Material bedampft. Im wesentlichen ist der Meßkopf ein piezoelektrischer Quarzkristall, der in Aufwachsrichtung des Films mit seiner Eigenfrequenz (einige MHz) zum Schwingen ange-regt wird. Die Beschichtung der Kristalloberfläche verändert die schwingende Masse und damit die Eigenfrequenz um wenige kHz. Aus der Frequenzverschiebung und der Dichte des aufgedampften Materials (Eisen:  $\rho_{\text{Fe}}=7,88 \text{ g/cm}^3$ ) kann die Schichtdicke als Maß für die pro Flächeneinheit aufgebrauchte Materialmenge bestimmt werden. Unterschiedliche Aufdampfwinkel für Schwingquarz und Substrat ( $0^\circ$  bzw.  $37,5^\circ$  gegen die Oberflächen-normale) werden durch einen entsprechenden Geometriefaktor, den sog. *Tooling*-Faktor, berücksichtigt.

Häufig war es nicht möglich, während des Aufdampfens die Verdampfeinstellungen, und damit die Aufdampfzeiten, über längere Zeit (bis zu etwa 1 h) stabil zu halten. Die Schichtdicken wurden daher meist aus dem Mittelwert der vor und nach der Filmpräparation durchgeführten Rateneichungen bestimmt. Daraus ergaben sich für die in dieser Arbeit angegebenen Fe-Schichtdicken typischerweise Fehler zwischen 5% und 10%. Die Schichtdicken sind als Maß für die aufgebrauchte Materialmenge zu verstehen ( $1 \text{ nm Fe} \approx 8,5 \times 10^{15} \text{ Fe-Atome/cm}^2$ ).

## 2.5 Bestimmung des Kohlenmonoxidangebots

Zur nachträglichen genauen Bestimmung des CO-Angebots, dem die Metallfilme während der Durchführung der Adsorptionsexperimente gezielt ausgesetzt waren, wurde während des Versuchsablaufs der Druck in Form eines vom Netzgerät der Ionisationsmeßröhre ausgegebenen Spannungssignals automatisch im Sekundentakt aufgezeichnet. Das Spannungssignal wurde dann mit Hilfe einer dazu aufgenommenen Eichkurve<sup>2.5</sup> in den entsprechenden Druck umgerechnet. Während des CO-Angebots ist der Gesamtdruck im wesentlichen durch den CO-Partialdruck (typ.  $\sim 2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ) bestimmt (Basisdruck der UHV-Kammer  $\lesssim 2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ ).

Der Druck  $p$  ist ein Maß für die Zahl  $Z_s$  der pro Zeit- und Flächeneinheit auf eine Oberfläche auftreffenden Gasmoleküle [Hen94]:

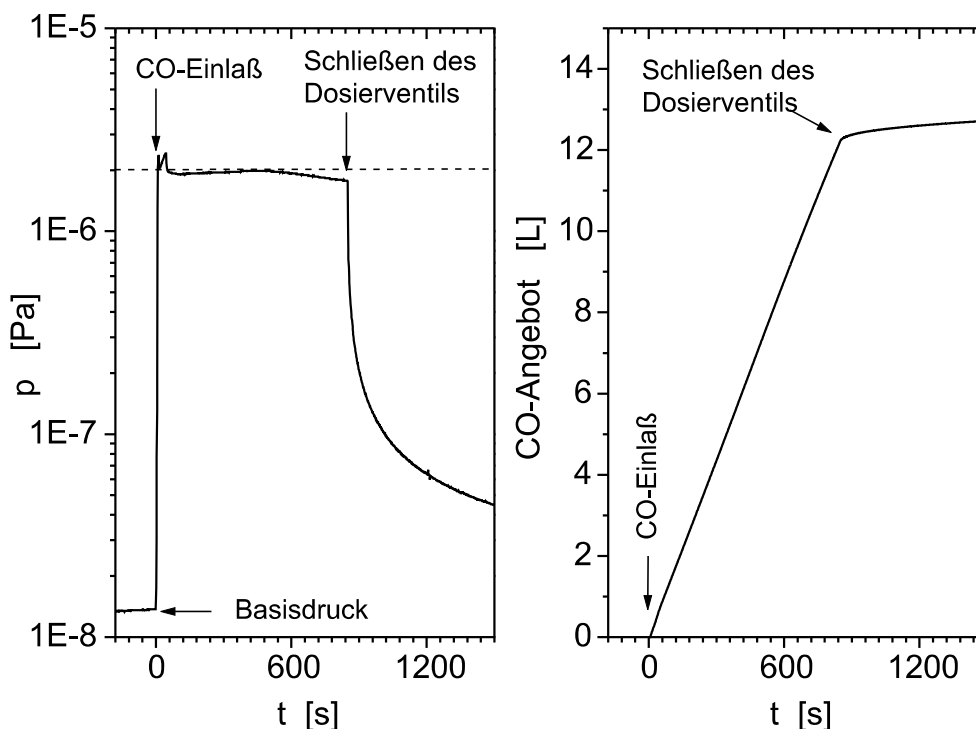
$$Z_s = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}},$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $m$  die Masse des Gasmoleküls und  $T$  die Temperatur des Gases sind. Das Angebot (oder die Dosis) ist definiert durch  $\int_0^t p dt'$  und ist ein Maß für die Zahl der Gasteilchen, die pro Flächeneinheit in einer Zeitspanne  $t$  auf die Oberfläche getroffen sind. Es ist üblich das Angebot in Langmuir (L) anzugeben.

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

<sup>2.5</sup> Bei Betrieb der Ionisationsmeßröhre mit einem Filamentstrom von 10 mA besteht zwischen dem ausgelesenen Spannungssignal  $U$  (in V) und dem Druck  $p$  (in hPa) der Zusammenhang  $\log_{10} p = -12,2784 + 3,94734 U$ . Die Meßröhre ist auf Stickstoff geeicht. Die Empfindlichkeiten von Ionisationsmanometern auf CO und N<sub>2</sub> sind jedoch sehr ähnlich (1,07 für CO relativ zur Empfindlichkeit auf N<sub>2</sub> [Hen94]).

Abb. 2.7(links) zeigt den typischen zeitlichen Verlauf des Drucks in der UHV-Kammer während eines CO-Adsorptionsexperiments, Abb. 2.7(rechts) das entsprechende CO-Angebot.



**Abb. 2.7:** Bestimmung des Kohlenmonoxidangebots.

**Links:** Typischer zeitlicher Verlauf des Drucks während des Kohlenmonoxidangebots **Recht:** Entsprechendes CO-Angebot.

In Kapitel 5 wird das CO-Angebot bis auf zwei Nachkommastellen genau angegeben. Da in dieser Arbeit die Bestimmung immer auf die gleiche, oben beschriebene Weise durchgeführt wurde, ist dies für den relativen Vergleich der einzelnen Messungen gerechtfertigt. Beim Vergleich mit Meßdaten dritter (Literaturdaten) dürfen Angaben zum CO-Angebot jedoch nur grob verglichen werden, da diese von einer Reihe experimenteller Faktoren (Eichung der Vakuummeßröhre, Vorgehensweise bei der Ermittlung des CO-Angebots) abhängen. Genaue Angaben hierzu werden in der Literatur selten gemacht.

## 2.6 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Bevor in den nächsten Abschnitten die zur Verfügung stehende IR-spektroskopische Ausstattung und ihre Integration in den Versuchsaufbau beschrieben wird, soll in diesem Abschnitt das Prinzip der Fourier-Transform-Spektroskopie (FTS), auf dessen Grundlage das eingesetzte Infrarotspektrometer arbeitet, vorgestellt werden. Es werden hier einige Begriffe eingeführt, die in der weiteren Beschreibung des experimentellen Aufbaus benötigt werden.

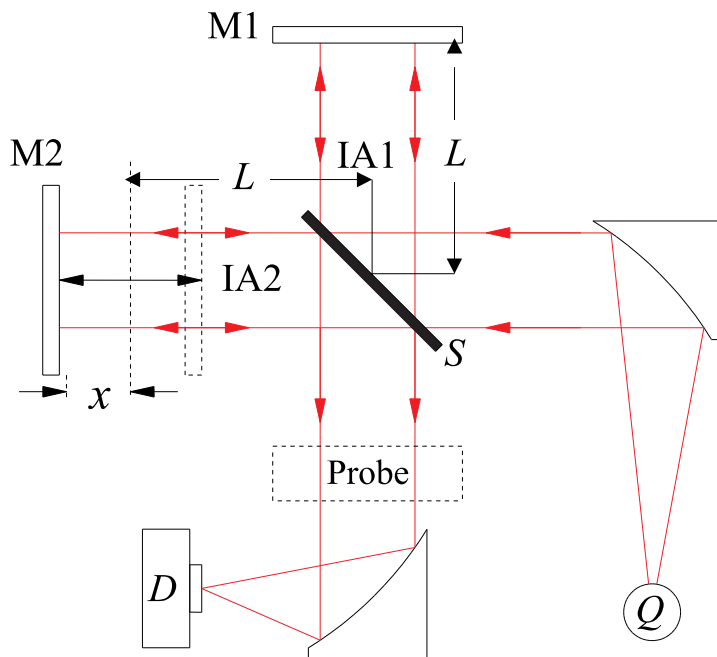
### 2.6.1 Das Grundprinzip

Die FTS hat gegenüber Methoden, die zur räumlichen Zerlegung einer Intensitätsverteilung nach Frequenzen dispergierende Elemente (Gitter, Prisma) verwenden, zwei prinzipielle Vorteile:

- 1) Der sog. Fellgett- oder Multiplex-Vorteil [Bel72][Van67][Gen95] besteht darin, daß anders als in der dispersiven Spektroskopie zu jedem Zeitpunkt der Messung Strahlung aus allen Frequenzelementen des untersuchten Spektrums den Detektor erreicht.
- 2) Der sog. Jacquinot- oder *Throughput*-Vorteil [Jac60][Bel72][Van67][Gen95]) ergibt sich aus der Tatsache, daß kreisförmige Aperturen, wie sie in FTIR-Spektrometern verwendet werden können, im Vergleich zu den in Gitter- oder Prismen-Spektrometern erforderlichen Spaltblenden bei gleicher Fläche einen höheren Lichtleistungsdurchgang (*Throughput*, *Etendue*) haben.

Unter dem Begriff der Fourier-Transform-Spektroskopie versteht man heute gemeinhin die Messung der sog. Interferogrammfunktion (oder kurz: des Interferogramms)  $I(\gamma)$  eines Zwei-Strahl-Interferometers als Funktion der Differenz der Längen beider Interferometerarme, also des optischen Gangunterschieds  $\gamma$ , und die anschließende rechnerische Fourier-Transformation zum Spektrum  $p(\tilde{\nu})$ .

Wesentliches optisches Element eines Fourier-Transform-Spektrometers ist das Interferometer. In Abb. 2.8 ist das Schema eines FT-Spektrometers mit Michelson-Interferometer, dem aufgrund der kompakten Bauweise verbreitetsten Interferometertyp in der FTS, dargestellt. In kommerziellen Spektrometern oder in speziellen Anwendungen finden auch andere Interferometertypen Verwendung [Gen95]. Beim FTIR-Spektrometer Bruker IFS66v/S, welches in den experimentellen Aufbau integriert ist, kommt ein Michelson-Interferometer zum Einsatz.



**Abb. 2.8:** 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.

Eine von der Strahlungsquelle  $Q$  ausgehende ebene elektromagnetische Welle mit der Kreisfrequenz  $\omega$  kann beschrieben werden durch:

$$E(\omega, t, z) = E_0 e^{i\omega(t-z/c)}, \quad (2.1)$$

wobei  $E_0$  die komplexe Amplitude ist,  $t$  die Zeit und  $z$  der Weg entlang des optischen Strahlengangs,  $c$  ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Ein Kollimatorspiegel lenkt die Welle auf den Strahlteiler  $S$ , welcher sie in zwei Teilstrahlen idealerweise gleicher Intensität, d.h. gleicher Amplituden  $E_0/\sqrt{2}$ , aufspaltet. Der reflektierte Teilstrahl durchläuft im Interferometerarm IA1 die Strecke  $L$  zu einem feststehenden Planspiegel und wieder zurück zum Strahlteiler. Gleiches geschieht mit dem transmittierten Teilstrahl im Interferometerarm IA2, allerdings kann dort der Planspiegel um den Abstand  $x$  in beide Richtungen aus der Lage  $L$  ausgelenkt werden. Zwischen beiden Teilstrahlen besteht nun aufgrund des Gangunterschiedes  $\gamma = 2x$  ein Phasenunterschied  $\omega\gamma/c$ . Am Strahlteiler wird jeder der beiden aus den Interferometerarmen kommenden Teilstrahlen wieder in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil mit einer Amplitude von jeweils  $E_0/2$  aufgespalten. Der transmittierte Strahl aus IA2 überlagert den reflektierten aus IA1 und läuft zurück zur Quelle, geht also für Meßzwecke verloren. Die reflektierte Welle aus IA2 und die transmittierte Welle aus IA1 rekombinieren und laufen zum Detektor  $D$ :

$$E_D(\omega, t, \gamma) = \frac{E_0}{2} \left( 1 + e^{i\omega\frac{\gamma}{c}} \right) e^{i\omega(t-z/c)}. \quad (2.2)$$

Im zeitlichen Mittel mißt man die Intensität:

$$P(\omega, \gamma) = \frac{1}{2} p [1 + \cos(\omega\gamma/c)], \quad (2.3)$$

wobei  $p = 2c\varepsilon_0 E_0 E_0^*$  die ursprünglich von der Lichtquelle emittierte Intensität ist (zeitliches Mittel). Emittiert die Quelle weißes Licht der spektralen Intensitätsverteilung  $p(\omega)$ , so wird dies durch Integration von Gl. (2.3) über alle Kreisfrequenzen  $\omega$  berücksichtigt:

$$P(\gamma) = \frac{1}{2} \int_0^\infty p(\omega) [1 + \cos(\omega\gamma/c)] d\omega. \quad (2.4)$$

Der erste Term auf der rechten Seite in Gl. (2.4), welcher gerade der Hälfte der ursprünglich von der Quelle emittierten Intensität entspricht, enthält keine spektrale Information. In der Praxis wird er mathematisch oder elektronisch subtrahiert:

$$P'(\gamma) = P(\gamma) - \frac{1}{2}P(0) = \frac{1}{2} \int_0^\infty p(\omega) \cos(\omega\gamma/c) d\omega = \frac{1}{4\pi c} \int_0^\infty p(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\gamma) d\tilde{\nu}, \quad (2.5)$$

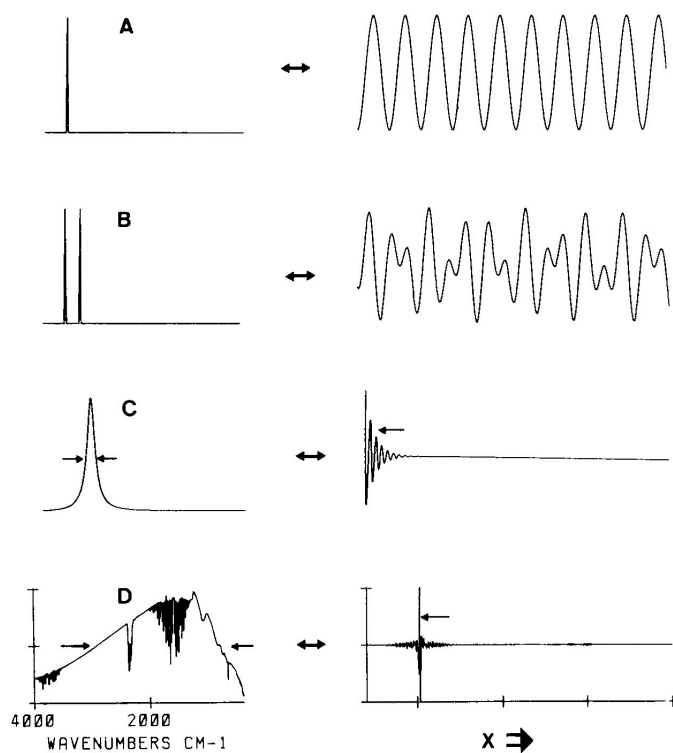
mit  $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c$ . Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist die in der Schwingungsspektroskopie übliche Größe zur Angabe von Energien. In der Regel wird  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Mit der Wellenlänge  $\lambda$  ist  $\tilde{\nu}$  über die Beziehung  $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$  verknüpft. Indem der Integrand in Gl. (2.5) formal auf negative Wellenzahlen ausgedehnt wird, kann zur komplexen Schreibweise übergegangen werden. Das Interferogramm ist definiert durch:

$$I(\gamma) := \text{Konstante} \times P'(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(\tilde{\nu}) e^{i2\pi\tilde{\nu}\gamma} d\tilde{\nu}. \quad (2.6)$$

Die Interferogrammfunction  $I(\gamma)$  ist die Fourier-Transformierte des Spektrums und enthält die gesamte gesuchte Information. Eine Fourier-Rücktransformation liefert das Spektrum:

$$p(\tilde{\nu}) = \text{FT}^{-1} \{I(\gamma)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\gamma) e^{-i2\pi\tilde{\nu}\gamma} d\gamma. \quad (2.7)$$

Anstatt das Licht direkt in seine Spektralkomponenten zu zerlegen und sequentiell die Intensitäten der einzelnen Spektralelemente auszumessen, wie dies bei dispersiven Spektroskopiemethoden der Fall ist, erhält man hier die spektrale Information durch die Messung des Interferogramms und einer anschließenden rechnerischen inversen Fourier-Transformation. Abb. 2.9 zeigt einige Beispiele für Spektren und die ihnen entsprechenden Interferogramme.



**Abb. 2.9:** Beispiele für Spektren (links) und den ihnen entsprechenden Interferogrammen (rechts).

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

Prinzipiell genügt ein einmaliges Überfahren des Spiegelweges (*scan*) zur Messung des Spektrums. Technisch lassen sich heute sehr kurze *scan*-Zeiten (Bruchteile einer Sekunde) realisieren. In der Regel wird ein *scan* daher mehrfach ( $N$ -fach) wiederholt, die Interferogramme aufaddiert (*co-adding*) und erst dann die Fourier-Transformation zum Spektrum ausgeführt. Im Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt dies zu einer statistischen Verbesserung um den Faktor  $\sqrt{N}$ .

### 2.6.2 Auflösung und Apodisation

Die Fourier-Transformation in Gl. (2.7) erfordert eine Integration von  $-\infty$  bis  $+\infty$ . In der Praxis kann der bewegliche Spiegel (M2 in Abb. 2.8) natürlich nicht beliebig weit verschoben und damit  $\gamma$  nicht beliebig groß werden. Das Interferogramm wird zwangsläufig bei einem maximalen Gangunterschied  $\Gamma$  abgeschnitten. Formal kann das gemessene, endliche Interferogramm als Produkt eines idealen unendlichen Interferogramms  $I(\gamma)$  und einer Rechteckfunktion  $A(\gamma)$ , die für das abrupte Abschneiden bei  $|\gamma| = \Gamma$  sorgt, beschrieben werden. Für das errechnete Spektrum  $p'(\tilde{\nu})$  erhält man dann:

$$p'(\tilde{\nu}) = \int_{-\Gamma}^{+\Gamma} I(\gamma)e^{-i2\pi\tilde{\nu}\gamma} d\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\gamma)A(\gamma)e^{-i2\pi\tilde{\nu}\gamma} d\gamma, \quad (2.8)$$

wobei  $A(\gamma)$  den Wert 1 annimmt, falls  $|\gamma| \leq \Gamma$ , und den Wert 0, falls  $|\gamma| > \Gamma$ . Nach dem Faltungssatz der Fourier-Analyse [Bro89] kann Gl. (2.8) geschrieben werden als:

$$p'(\tilde{\nu}) = p(\tilde{\nu}) \circ l(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} l(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}')p(\tilde{\nu}')d\tilde{\nu}', \quad (2.9)$$

wobei  $l(\tilde{\nu})$  die sog. instrumentelle Linienform ist, welche durch eine Fourier-Rücktransformation aus der Abschneidefunktion  $A(\gamma)$  hervorgeht:

$$l(\tilde{\nu}) = \text{FT}^{-1}\{A(\gamma)\}. \quad (2.10)$$

Das errechnete Spektrum  $p'(\tilde{\nu})$  ist nach Gl. (2.9) gleich dem mit der instrumentellen Linienform  $l(\tilde{\nu})$  gefalteten wahren Spektrum  $p(\tilde{\nu})$ . Die der Rechteckfunktion entsprechende instrumentelle Linienform ist die sinc-Funktion, dargestellt in Abb. 2.10 (durchgezogene Linie):

$$l(\tilde{\nu}) = \text{FT}^{-1}\{A(\gamma)\} = 2\Gamma \frac{\sin(x)}{x} = 2\Gamma \text{sinc}(x) \quad \text{mit} \quad x = 2\pi\tilde{\nu}\Gamma. \quad (2.11)$$

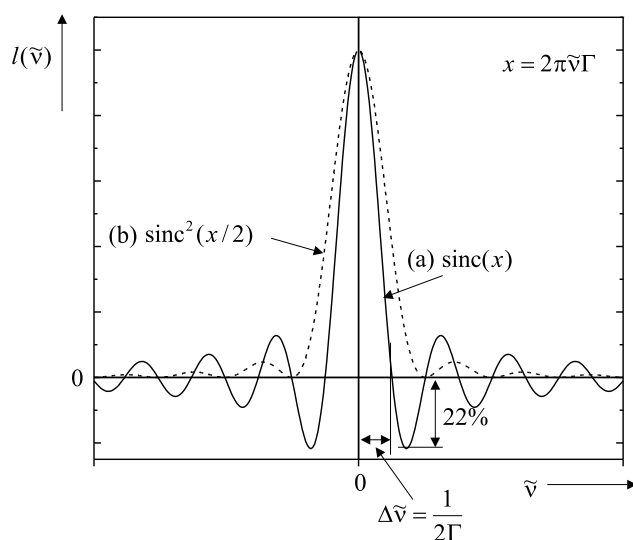
Neben dem Hauptmaximum bei  $\tilde{\nu} = 0$  treten störende Seitenmaxima und -minima auf, wobei das erste Minimum 22% unter die Null fällt. Diese unerwünschten Nebenextrema entsprechen keiner tatsächlich vorhandenen Information, sondern sind allein durch den abrupten Abbruch des Interferogramms beim maximalen Gangunterschied bedingt. Mit dem Verfahren der Apodisation<sup>2.6</sup> läßt sich dieses Artefakt weitgehend unterdrücken.

Das gemessene, endliche Interferogramm wird hierzu vor der Ausführung der FT durch Multiplikation mit einer sog. Apodisationsfunktion weniger abrupt abgebrochen als dies durch eine Rechteckfunktion geschieht. Abb. 2.10 zeigt die Auswirkung der Apodisation auf die instrumentelle Linienform, wenn als Apodisationsfunktion eine Dreieckfunktion<sup>2.7</sup>

<sup>2.6</sup> Abgeleitet von dem griechischen Wort  $\alpha\pi\omicron\delta$ , was soviel heißt wie 'Die Füße wegdrücken'.

<sup>2.7</sup> Die Dreieckfunktion ist definiert als:  $A_D(\gamma) := \begin{cases} 1 - \frac{|\gamma|}{\Gamma} & \text{falls } |\gamma| \leq \Gamma \\ 0 & \text{falls } |\gamma| \geq \Gamma \end{cases}$ , die zugehörige instrumentelle Linienform ist:  $l_D(\tilde{\nu}) = \Gamma \frac{\sin^2(x/2)}{x/2} = \Gamma \text{sinc}^2(x/2)$  mit  $x = 2\pi\tilde{\nu}\Gamma$ .





**Abb. 2.10:** Instrumentelle Linienform (a) bei abruptem Abschneiden des Interferogramms mit einer Rechteckfunktion und (b) bei Apodisation mit einer Dreieckfunktion (= Fourier-Transformierte der Rechteck- bzw. der Dreieckfunktion). Das Maximum der instrumentellen Linienformfunktionen wurde jeweils auf eins normiert.

verwendet wird. In der Fachliteratur findet man eine Reihe geeigneter Apodisationsfunktionen<sup>2,8</sup> [Van67][Bel72][Gro], denen es mehr oder weniger gut gelingt die unerwünschten Seitenextrema in der instrumentellen Linienform zu unterdrücken.

Nachteil der Apodisation ist allerdings, daß sie nur auf Kosten der Auflösung erreicht wird. Die Auflösung, d.h. der Abstand  $\Delta\tilde{\nu}$ , den zwei Spektrallinien voneinander getrennt sein dürfen, um noch als solche wahrgenommen zu werden, ist wie in der dispersiven Spektroskopie als der Abstand des Hauptmaximums zur ersten Nullstelle definiert (Rayleigh-Kriterium [Ger89]). Bei der sinc-Funktion, d.h. ohne Apodisation, ist dieser gerade  $\Delta\tilde{\nu} = 1/2\Gamma$ . Apodisation mit einer Dreieckfunktion führt zu einer Verdoppelung. Allen gebräuchlichen Apodisationsfunktion ist gemeinsam, daß die ihnen entsprechenden instrumentellen Linienformen Hauptmaxima haben, die etwa um den Faktor zwei breiter sind als das der sinc-Funktion. Als Faustregel kann gelten:

$$\Delta\tilde{\nu} \simeq \frac{1}{\Gamma}. \quad (2.12)$$

In der Praxis ist die Linienform einer mit endlicher Auflösung gemessenen Spektrallinie eine Mischung aus natürlicher und instrumenteller Linienform. Die natürliche Linienform wird richtig wiedergegeben, wenn die Breite der instrumentellen Linienform klein gegen die der natürlichen ist. Die in dieser Arbeit gemessenen Absorptionslinien von adsorbiertem Kohlenmonoxid (Kapitel 5) sind meist deutlich breiter als  $30 \text{ cm}^{-1}$  und wurden mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Eine instrumentell bedingte Verfälschung der Linienform kann ausgeschlossen werden.

<sup>2,8</sup> Explizit sei hier die 3-Term-Blackman-Harris-Funktion [Gro] erwähnt, da sie bei sämtlichen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen als Apodisationsfunktion gedient hat.

$A_{\text{BH}}(\gamma) = a_0 + \sum_{n=1}^2 a_n \cos(n\pi\gamma/\Gamma)$  mit  $a_0 = 0,42323$ ,  $a_1 = 0,49755$ ,  $a_2 = 0,07922$

### 2.6.3 Diskrete Interferogramme

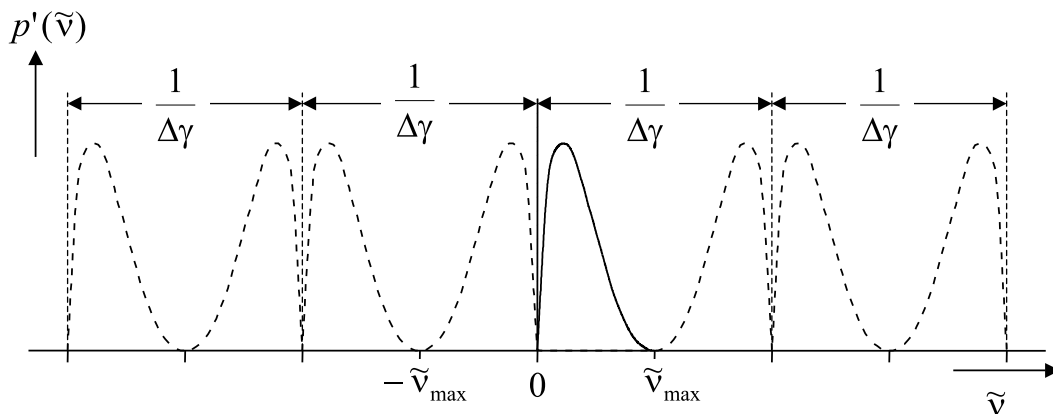
Die Datenaufnahme liefert das Interferogramm nicht als den analytischen Ausdruck, den die Fourier-Transformation in Gleichung (2.7) fordert, sondern als einen Satz von  $Z$  diskreten, äquidistanten Punkten im Abstand des Abtastintervalls  $\Delta\gamma = \Gamma/Z$ . Formal kann dieses diskrete Interferogramm als Produkt eines kontinuierlichen Interferogramms  $I(\gamma)$  und einer Kammfunktion  $\text{Kam}(\gamma/\Delta\gamma)$ , einer unendlichen Folge von  $\delta$ -Funktionen im Abstand  $\Delta\gamma$ , aufgefaßt werden:

$$I'(\gamma) = \text{Kam}(\gamma/\Delta\gamma)I(\gamma), \quad (2.13)$$

wobei der Dirac-Kamm  $\text{Kam}(x)$  definiert ist durch  $\text{Kam}(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(n - x)$  [Bel72] ( $n$  ist eine ganze Zahl). Die Fourier-Transformierte der Kammfunktion im  $\gamma$ -Raum ist wieder eine Kammfunktion  $\Delta\gamma \text{Kam}(\tilde{\nu}\Delta\gamma)$  im  $\tilde{\nu}$ -Raum. Eine Fourier-Transformation von Gleichung (2.13) ergibt unter Ausnutzung des Faltungssatzes [Bel72]:

$$\begin{aligned} p'(\tilde{\nu}) &= \text{FT}^{-1}\{\text{Kam}(\gamma/\Delta\gamma)I(\gamma)\} = \Delta\gamma \text{Kam}(\tilde{\nu}\Delta\gamma) \circ p(\tilde{\nu}) \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} p(\tilde{\nu} - n\Delta\tilde{\nu}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei  $\Delta\tilde{\nu} = 1/\Delta\gamma$ . Gl. (2.14) besagt, daß bei der Berechnung des Spektrums aus dem in digitalisierter Form vorliegenden Interferogramm jedesmal, wenn  $\tilde{\nu}$  den Wert  $n\Delta\tilde{\nu}$  annimmt, ein komplettes Spektrum liefert. Wie in Abb. 2.11 dargestellt ist, wiederholt sich die spektrale Verteilung  $p(\tilde{\nu})$  und ihr bzgl. der sog. Nyquist- oder Faltungswellenzahl  $\tilde{\nu}_F = 1/2\Delta\gamma$  symmetrisches Spiegelbild entlang der  $\tilde{\nu}$ -Achse periodisch im Abstand von  $1/\Delta\gamma$  (*aliasing*<sup>2.9</sup>).



**Abb. 2.11:** Fourier-Transformation eines diskreten Interferogramms.

<sup>2.9</sup> Abgeleitet von dem lateinischen Wort *alius*: ein anderer.

Wählt man das Abtastintervall  $\Delta\gamma$  zu groß ( $\Delta\gamma > 1/2\tilde{\nu}_f$ ), so überlappen das Spektrum  $p(\tilde{\nu})$  und sein Spiegelbild. Wenn oberhalb der Nyquist-Wellenzahl Strahlungsleistung vorhanden ist, so wird diese in den Bereich unterhalb von  $\tilde{\nu}_f$  gefaltet und  $p(\tilde{\nu})$  wird falsch wiedergegeben (*alias overlap*). Dieses Artefakt tritt nicht auf, wenn, wie in Abb. 2.11,  $p(\tilde{\nu})$  oberhalb einer maximalen Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{\max} \leq \tilde{\nu}_f$  verschwindet. Bei der Festlegung von  $\Delta\gamma$  muß man also  $\tilde{\nu}_f$  kennen, was eine Vorfilterung des Spektrums voraussetzt. Dies kann optisch [Bel72], mathematisch [Van67] oder wie heute meist üblich elektronisch geschehen. In der Praxis wählt die FT-Software<sup>2,10</sup> automatisch das maximale Abtastintervall, für welches kein *Alias*-Überlapp stattfindet.

Bei den meisten FTIR-Spektrometern wird die Position des beweglichen Spiegels (und damit der Gangunterschied  $\gamma$ ) mit Hilfe eines in den optischen Strahlengang eingekoppelten Helium-Neon-Laserstrahls ( $\lambda = 633 \text{ nm} = 1/15800 \text{ cm}^{-1}$ ) interferometrisch bestimmt. Das kleinst mögliche Abtastintervall entspricht der Hälfte der Wellenlänge des Lasers  $\Delta\gamma_{\min} = \lambda/2 = 1/31600 \text{ cm}$ , die entsprechende Nyquist-Wellenzahl ist  $\tilde{\nu}_f = 15800 \text{ cm}^{-1}$ . Typischerweise beschränkt sich der Meßbereich auf den Bereich unterhalb von  $5000 \text{ cm}^{-1}$ , die Gefahr eines *Alias*-Überlapps besteht also nicht und für  $\Delta\gamma$  kann ein Vielfaches von  $\Delta\gamma_{\min}$  gewählt und damit die Interferogrammgröße reduziert werden [Gro][Van67].

Zur rechnerischen Ausführung der Fourier-Transformation des digitalen Interferogramms muß die diskrete Fourier-Transformation (DFT) verwendet werden [Gro]:

$$p(m\Delta\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^{Z-1} I(n\Delta\gamma) e^{i2\pi \frac{nm}{Z}}, \quad (2.15)$$

wobei  $m$  ebenso wie  $n$  von 0 bis  $Z - 1$  läuft und  $\Delta\tilde{\nu} = 1/Z\Delta\gamma$  gilt. Zur Ausführung der DFT müssen insgesamt  $Z^2$  Rechenoperationen ausgeführt werden. Wesentlich schneller ist die sog. schnelle Fourier Transformation (FFT, *F*ast *F*ourier-*T*ransform). Die meisten Hersteller von FTIR-Software verwenden dazu den Cooley-Tukey-Algorithmus [Bel72] oder leichte Abwandlungen davon. Als einziges Zugeständnis an die Schnelligkeit dieses Algorithmus muß  $Z$  eine Potenz von 2 sein.

#### 2.6.4 Transmissions- und Reflexionsspektren

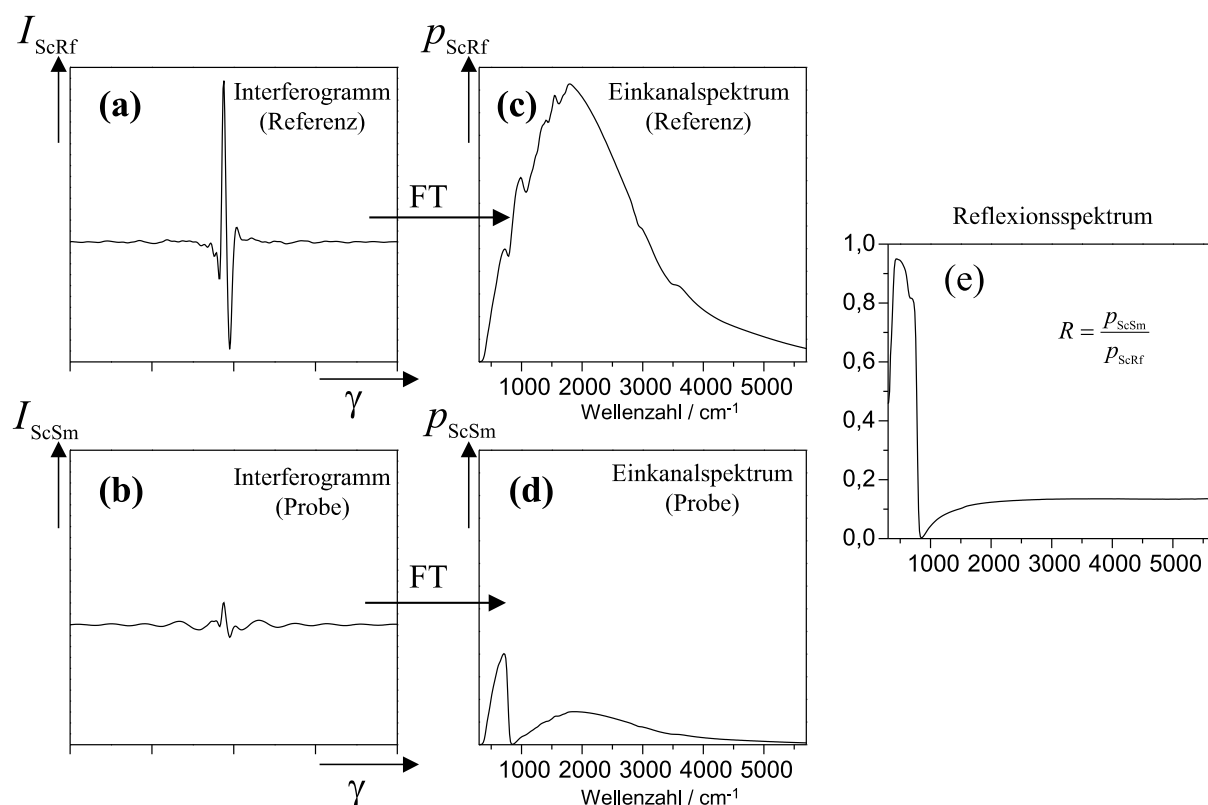
Das durch Fourier-Transformation aus einem Interferogramm erhaltene Spektrum ist ein sog. Einkanalspektrum. In das am Detektor gemessene Spektrum gehen neben dem Emissionsspektrum der Strahlungsquelle auch die Empfindlichkeit des Detektors, das Absorptionsverhalten der optischen Komponenten im Strahlengang (Spiegel, Strahlteiler) und der Probe ein. Um zum eigentlichen Transmissionspektrum zu gelangen, wird im ersten Schritt das Interferogramm ohne Probe im Strahlengang gemessen. Die Fourier-Transformation liefert dann das als Referenz dienende Einkanalspektrum  $p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})$  (ScRf: *S*ingle *c*hannel *R*eference). Im zweiten Schritt wird das Interferogramm mit der zu untersuchenden Probe im Strahlengang aufgenommen und zum Einkanalspektrum der Probe  $p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})$  (ScSm: *S*ingle *c*hannel *S*ample) Fourier-transformiert.

<sup>2,10</sup> In der Arbeitsgruppe Pucci wird das Programm OPUS 2.2 (Bruker) eingesetzt.

Im Falle von Reflexionsmessungen dient ein möglichst ideal reflektierender Spiegel (z.B. Au) als Referenz. Das Transmissions- oder Reflexionsspektrum,  $T(\tilde{\nu})$  bzw.  $R(\tilde{\nu})$ , erhält man dann durch Division des Probeneinkanalspektrums durch das Referenzeinkanalspektrum:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})}{p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})} \quad \text{bzw.} \quad R(\tilde{\nu}) = \frac{p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})}{p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})}. \quad (2.16)$$

Diese Vorgehensweise veranschaulicht Abb. 2.12 am Beispiel des Reflexionsspektrums von MgO ( $p$ -polarisiert, Einfallswinkel  $45^\circ$ ).



**Abb. 2.12:** Vom Interferogramm zum Reflexionsspektrum.

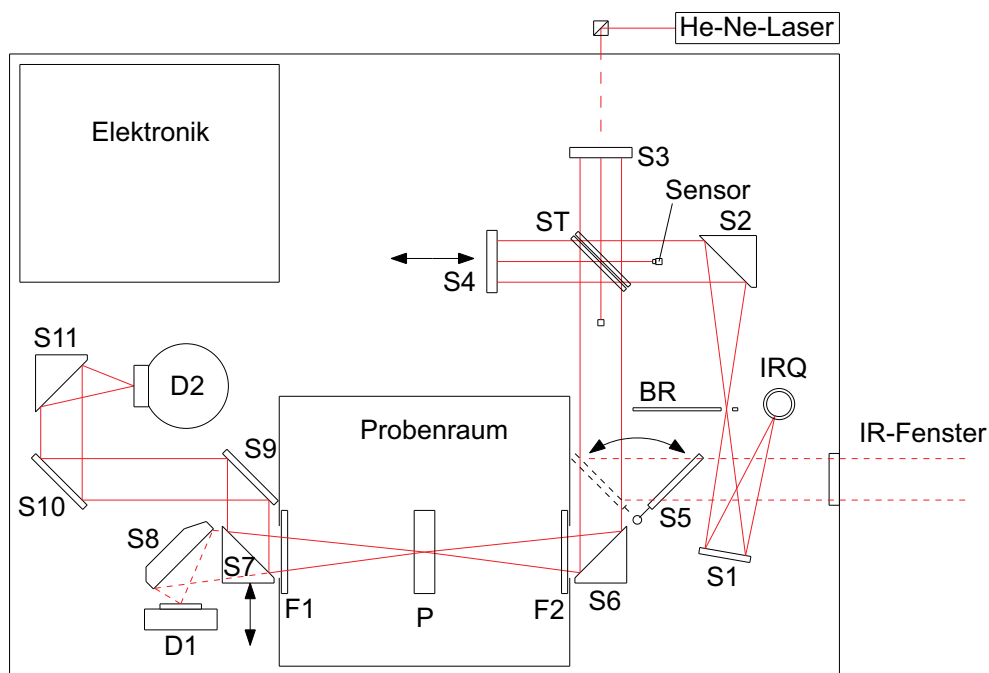
- (a) Interferogramm  $I_{\text{ScRf}}(\gamma)$  der Referenz (Au-Spiegel),
- (b) Interferogramm  $I_{\text{ScSm}}(\gamma)$  der Probe (MgO-Kristall),
- (c) Referenzeinkanalspektrum  $p_{\text{ScRf}}(\tilde{\nu})$ ,
- (d) Probeneinkanalspektrum  $p_{\text{ScSm}}(\tilde{\nu})$ ,
- (e) Reflexionsvermögen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

Häufig interessieren relative Transmissions- oder Reflexionsänderungen bei Veränderungen der Probe, z.B. durch Aufbringen einer Metallschicht oder durch Adsorption von Gasmolekülen an der Oberfläche. Als Referenz wird dann das Einkanalspektrum der Probe vor dieser Veränderung benutzt. Bis auf wenige Ausnahmen sind die in Kap. 4 und 5 gezeigten Spektren solche Relativspektren.

## 2.7 Das FTIR-Spektrometer

Das in den experimentellen Aufbau integrierte, in Abb. 2.13 schematisch dargestellte Spektrometer (Bruker IFS66v/S) ist ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR).

Das von der Strahlungsquelle IRQ emittierte Licht wird über einen sphärischen Spiegel S1 auf die variabel einstellbare Eintrittsblende (Blendenrad BR) abgebildet. Von dort läuft das Strahlenbündel kegelförmig auseinander und trifft auf den 90°-Off-Axis-Parabolspiegel S2, von welchem es parallelisiert (Strahldurchmesser  $\phi \approx 40$  mm) und in das Michelson-Interferometer umgelenkt wird. Am Strahlteiler ST wird es in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die dann in die beiden Interferometerarme laufen, an den Planspiegeln S3 bzw. S4 reflektiert und am Strahlteiler wieder vereinigt werden. Hinter dem Interferometer kann der Strahl entweder in den Probenraum des Spektrometers umgelenkt oder durch Eindrehen des Planspiegels S5 in den Strahlengang seitlich aus dem Spektrometer ausgekoppelt und extern in der UHV-Kammer genutzt werden.



**Abb. 2.13:** Das FTIR-Spektrometer Bruker IFS66v/S. IRQ Strahlungsquelle (Globar), BR Blendenrad, ST Strahlteiler, F1, F2 Probenraumklappen, P Probenposition, D1, D2 Detektorplätze, S1 - S11 Al-beschichtete Spiegel.

Brennweiten  $f$  bzw. Off-Axis-Distanzen  $f^*$ :

$$f_{S1}=130 \text{ mm}, f_{S2}^*=153 \text{ mm}, f_{S6}^*=f_{S7}^*=180 \text{ mm}, f_{S8}^{(1)}=40 \text{ mm}, f_{S8}^{(2)}=250 \text{ mm}, f_{S11}^*=43 \text{ mm}.$$

Bei Messungen im Probenraum des Spektrometers wird der Strahl über den 90°-Off-Axis-Parabolspiegel S6 auf die Probenposition P fokussiert. Je nach Stellung des zu S6 baugleichen, verschiebbaren Spiegels S7 wird der Strahl entweder über den Ellipsoidspiegel S8 auf die Detektorposition D1 oder über die Spiegel S7-S11 auf die Detektorpositi-

on D2 gelenkt. Bei Bedarf kann in den Probenraum eine Reflexionseinheit (Bruker A513), die Reflexionsmessungen unter variablen Winkeln ( $13^\circ$ – $85^\circ$ ) erlaubt, eingebaut werden.

Das Spektrometer wird im Meßbetrieb auf etwa 3 hPa Grobvakuum evakuiert, um eine unerwünschte Strahlungsabsorption durch Wasserdampf ( $1300$ – $2000\text{ cm}^{-1}$ ,  $3450$ – $3950\text{ cm}^{-1}$ ) und Kohlendioxid ( $2280$ – $2390\text{ cm}^{-1}$ ) zu vermeiden. Zum schnellen Probenwechsel kann der Probenraum bei geschlossenen Probenraumklappen F1 und F2 separat belüftet und evakuiert werden.

Als IR-Strahlungsquelle dient ein elektrisch geheizter Siliziumcarbidstift (Globar), dessen Temperatur mittels eines geschlossenen Kühlwasserkreislaufs stabilisiert wird. In guter Näherung entspricht das Emissionsspektrum des Globars dem eines schwarzen Strahlers.

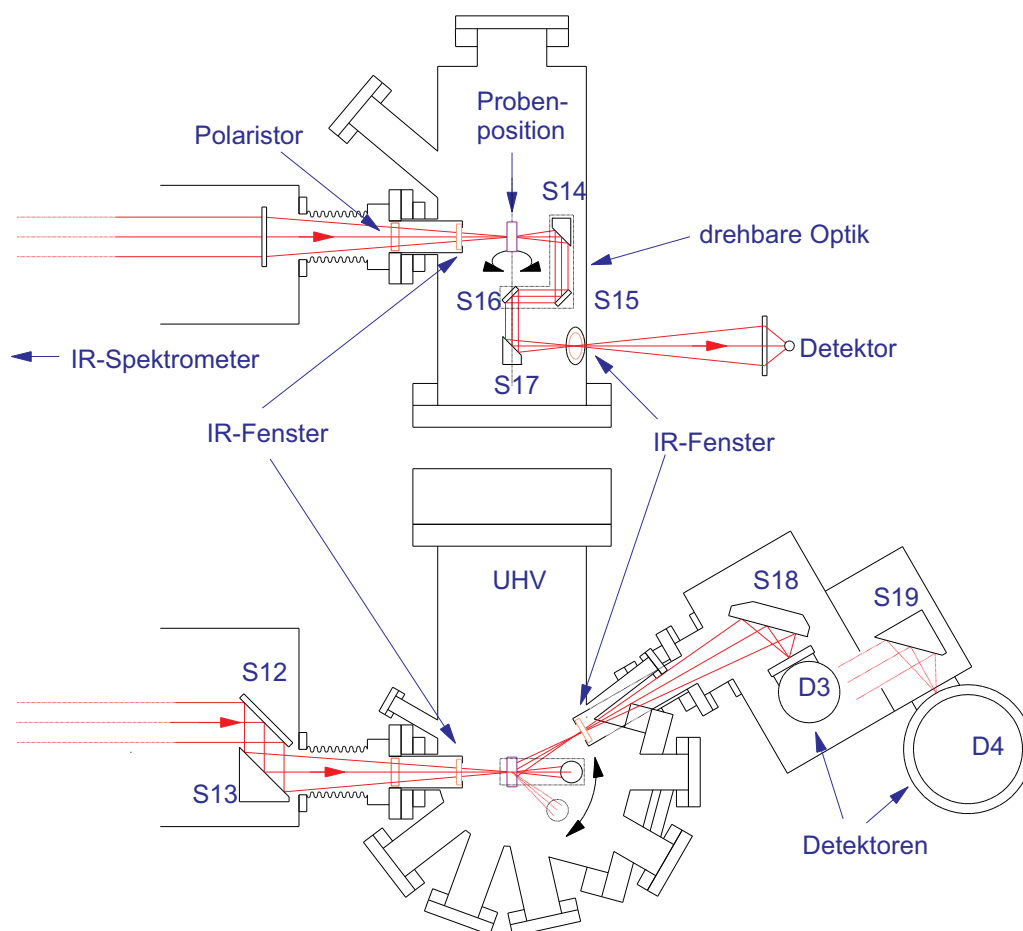
Auf dem Blendenrad (BR) sind kreisförmig Lochblenden verschiedener Größen ( $0,25$ – $12\text{ mm}$ ) angeordnet, die wahlweise eingestellt werden können. Das Verhältnis der Off-Axis-Distanz des Parabolspiegels vor dem Probenraum zu der des Parabolspiegels vor dem Interferometer bestimmt das Abbildungsverhältnis von etwa 1,2, mit dem die Eintrittsblende auf die Probe abgebildet wird. An den beiden Detektorpositionen D1 und D2 wird die Blende um den Faktor  $\sim 0,2$  bzw.  $\sim 0,3$  verkleinert abgebildet.

Der bewegliche Interferometerspiegel S4 ist auf einem Luftkissen gelagert, um die Verschiebung möglichst erschütterungsfrei ausführen zu können. Hierzu wird kontinuierlich Druckluft (oder Stickstoff) in das Gaslager eingelassen ( $2,5\text{ l/min}$  bei  $1$ – $2\text{ bar}$  Eingangsdruck). Die Druckluft wird von einem Adsorptionslufttrochner (Zander KEN 30 MS/TE) vorgefiltert und weitgehend von Wasser und Kohlendioxid befreit. Die Spiegelgeschwindigkeit kann zwischen  $0,05\text{ cm/s}$  und  $10,1\text{ cm/s}$  variiert und so an die Ansprechgeschwindigkeit des eingesetzten Detektors angepaßt werden. Die Position des Spiegels wird mit Hilfe eines in den Strahlengang eingekoppelten Helium-Neon-Laserstrahls ( $\lambda_{\text{He-Ne}}=633\text{ nm}$ ) interferometrisch kontrolliert. Die Verschiebung des beweglichen Interferometerspiegel S4 wird daher in Einheiten der halben He-Ne-Laserwellenlänge  $\lambda/2=316,5\text{ nm}$  ( $\hat{=}$ Abständen zwischen den Intensitätsminima) gemessen.

## 2.8 Der Strahlengang im Ultrahochvakuum

Zur IR-spektroskopischen Untersuchung von Proben in der UHV-Kammer wird der IR-Strahl durch Drehen des Planspiegels (S5 in Abb. 2.13) seitlich aus dem Spektrometer ausgekoppelt. Abb. 2.14 zeigt den Strahlengang durch die UHV-Kammer.

In der seitlich an das Spektrometer angrenzenden Aluminium-Kammer (Einkoppelkammer) gelangt der Strahl auf den Planspiegel S12, wird dort auf einen  $90^\circ$ -Off-Axis-Parabolspiegel S13 umgelenkt und von diesem durch ein IR-Fenster auf die Probe im Kammerzentrum fokussiert. Die Spektrometerblende (auf dem Blendenrad BR in Abb. 2.13) wird etwa 1,7-fach vergrößert auf der Probe abgebildet. Ausgehend von der Probe läuft der Strahl divergent auf den  $90^\circ$ -Off-Axis-Parabolspiegel S14, welcher ihn parallelisiert ( $\phi \approx 10\text{ mm}$ ) und nach unten ablenkt. Zwei Planspiegel S15 und S16 versetzen den Strahl auf die zentrale Achse der UHV-Kammer. Die Spiegel S14, S15 und



**Abb. 2.14:** Durchgang des IR-Strahls durch UHV-Kammer, **oben:** Seitenansicht, **unten:** Draufsicht. S12, S13, S18, S19 Al-beschichtete Spiegel, S14-S17 Au-beschichtete Spiegel in der UHV-Kammer.

Brennweiten  $f$  bzw. Off-Axis-Distanzen  $f^*$ :

$$f_{S13}^* = 250 \text{ mm}, f_{S18}^{(1)} = 40 \text{ mm}, f_{S18}^{(2)} = 250 \text{ mm}, f_{S19}^* = 100 \text{ mm}, f_{S14}^* = f_{S17}^* = 50,8 \text{ mm}.$$

S16 sind starr miteinander verbunden und um die Achse durch das Kammerzentrum drehbar gelagert (drehbare Optik). Unabhängig davon, ob der IR-Strahl bei Transmissionsmessungen gerade durch die Probe geht oder im Falle von Reflexionsmessungen gerade durch die Probe geht oder im Falle von Reflexionsmessungen an ihr reflektiert wird, gelangt er immer auf die im Raum feststehende Drehachse der Anordnung. Es können Reflexionswinkel zwischen ca.  $75^\circ$  und  $85^\circ$  gegen die Probenoberfläche eingestellt werden. Die Einstellung des Reflexionswinkels von außen, d.h. ohne daß ein Bruch des Ultrahochvakuums - und damit zeitaufwendiges Ausheizen - nötig ist, erfolgt über eine Linear-Durchführung, wobei die Linear-Bewegung in eine Drehung der Optik um die vertikale Kammerachse umgesetzt wird. Der feststehende  $90^\circ$ -Off-Axis-Parabolspiegel S17 unterhalb der Probe fokussiert den Strahl und lenkt ihn auf ein zweites, 110 mm tieferliegendes IR-Fenster, durch welches er die UHV-Kammer wieder verläßt. In der anschließenden Detektorkammer gelangt die Infrarotstrahlung über den Ellipsoidspiegel S18 auf den Detektor D3 (MCT-Detektor). Auf den Detektor wird die Spektrometerblende etwa 0,3-fach verkleinert abgebildet. Anstelle des Detektors kann

ein weiterer 90°-Off-Axis-Parabolspiegel eingebaut und der Strahl über den Spiegel S19 auf den Detektor D4 (Standort des Ge:Zn-Detektors) gelenkt werden.

Bei früheren Experimenten wurde KBr als Fenstermaterial verwendet, was wegen des hohen Transmissionsvermögens im MIR für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen optimal war. Später wurden Silizium-Fenster eingebaut, um für andere Meßvorhaben den FIR-Bereich zugänglich zu machen. Im MIR stand dadurch allerdings nur noch etwa die Hälfte der Intensität von vorher zur Verfügung. Vor dem Eintrittsfenster kann bei Bedarf ein Polarisator (Aluminiumgitter auf KRS-5 = Thalliumbromiodid) montiert werden.

## 2.9 Infrarotmeßbereiche

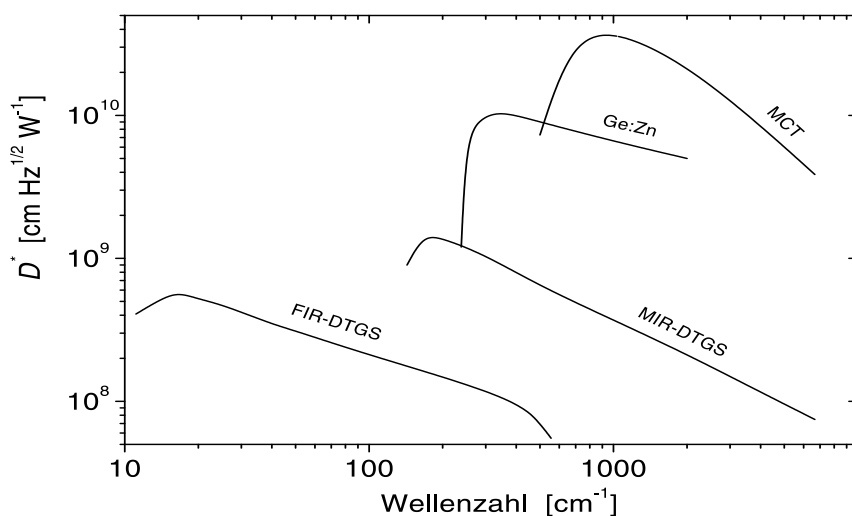
Da das Emissionspektrum des Globars (Intensitätsmaximum bei etwa  $1750\text{ cm}^{-1}$ ), die Reflektivitäten der Al- und Au-Spiegel ( $>95\%$  im mittleren und fernen IR) im optischen Aufbau und das Material der IR-Fenster an der UHV-Kammer relativ feststehende Größen sind, wird der maximale Meßbereich durch die Kombination von Detektor und Strahlteiler, von denen jeweils mehrere zur Verfügung stehen, bestimmt.

### 2.9.1 Detektoren

Es stehen vier Detektoren zur Verfügung: zwei DTGS-Detektoren (deuteriertes Triglyzerin-Sulfat) (Bruker D201 und D302), ein LN<sub>2</sub>-gekühlter MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellurid) (Bruker D316) und ein LHe-gekühlter Ge:Zn-Detektor (Zn-dotiertes Ge) (Judson J17Zn). Die Detektoren unterscheiden sich stark in ihrer spektralen Empfindlichkeit. Als Maß für die Güte eines Detektors wird häufig die spezifische Detektivität  $D^*$  angegeben. Sie ist ein Maß für das maximal erreichbare Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei gegebener, auf den Detektor einfallender Strahlungsleistung (siehe z.B. [Dem93]). Abb. 2.15 zeigt die spezifischen Detektivitäten der vier Detektoren im Vergleich. In der Tabelle in Abb. 2.15 sind die wichtigsten Charakteristika der vier Detektoren aufgeführt.

Die beiden DTGS-Detektoren sind thermische Detektoren und beruhen auf dem pyroelektrischen Effekt. In bestimmten Kristallrichtungen besitzen pyroelektrische Materialien ein makroskopisches, vom Gitterabstand und daher von der Temperatur abhängendes elektrisches Dipolmoment. Das aufgrund dieser dielektrischen Polarisierung im Kristallinneren erzeugte elektrische Feld wird durch eine entsprechende Oberflächenladungsverteilung kompensiert. Bei einem guten elektrischen Isolator bleibt diese stabil und kann nicht abfließen. Die Änderung des Gitterabstands, d.h. der dielektrischen Polarisierung durch Änderung der Temperatur (Absorption elektromagnetischer Strahlung), bewirkt eine Veränderung der Oberflächenladungsverteilung, die über aufgebrachte Elektroden durch kapazitive Kopplung eine Ausgangsspannung erzeugt. Pyroelektrische Detektoren sprechen auf die Größe  $dT/dt$  an, nicht auf die Temperatur  $T$  selbst. Typische Zeitkonstanten des Ansprechverhaltens liegen bei 0,1–1 ms, typische Nachweisgrenzen für Temperaturänderungen bei weniger als  $1\text{ }\mu\text{K}$ . Die Vorteile pyroelektrischer Detektoren sind vor allem der über einen breiten Intensitätsbereich lineare Zusammenhang zwischen





Detektor	Hersteller- bezeichnung	Spektral- bereich [cm <sup>-1</sup> ]	Fenster- material	Betriebs- temperatur [ K ]	D* [cm Hz <sup>1/2</sup> W <sup>-1</sup> ]
DTGS (MIR)	D302	180 - 7000	CsI	300	> 4 × 10 <sup>8</sup>
DTGS (FIR)	D201	10 - 700	Polyethylen	300	> 2 × 10 <sup>8</sup>
MCT	D316	600 - 7000	ZnSe	77	> 2 × 10 <sup>10</sup>
Ge:Zn	J17Zn	250 - 5000	KRS-5	4,2	> 3 × 10 <sup>9</sup>

**Abb. 2.15:** Spektrale Abhängigkeit der spezifischen Detektivitäten  $D^*$  der verschiedenen Detektoren und Übersichtstabelle. Die Daten zum MCT-Detektor und den DTGS-Detektoren wurden aus [Bru], die Daten zu Ge:Zn-Detektor aus [Jud95] entnommen.

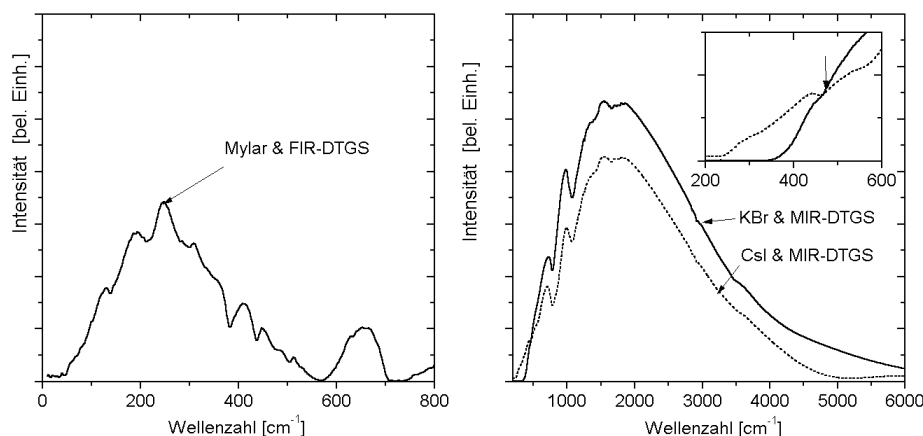
Meßsignal und eingestrahelter Leistung, und die Möglichkeit, sie bei Raumtemperatur betreiben zu können. Nachteile sind das vergleichsweise träge Ansprechverhalten und die geringe Detektivität.

Der MCT-Detektor und der Ge:Zn-Detektor (Zn-dotiertes Ge) sind photoleitende Detektoren. Durch geeignete Dotierung der halbleitenden Detektorelemente werden innerhalb der Bandlücke neue Elektronenzustände geschaffen, die eine Strahlungsabsorption schon bei kleinen Photonenenergien möglich machen. Elektronen werden in das Leitungsband angehoben und damit die Anzahl mobiler Ladungsträger, d.h. die Leitfähigkeit, erhöht (innerer Photoeffekt [Ger89]). Aufgrund der geringen Bandlücke der Halbleitermaterialien kann dies schon bei Raumtemperatur durch thermische Anregung geschehen. Im Betrieb müssen die Detektoren daher mit flüssigem Stickstoff (77 K) bzw. flüssigem Helium (4,2 K) gekühlt werden. Eine anliegende äußere Spannung wird so geregelt, daß der Stromfluß konstant bleibt. Die Spannungsänderung ist ein Maß für die Änderung der einfallenden Strahlungsintensität.

Der MCT-Detektor arbeitet nicht linear, d.h. seine Empfindlichkeit hängt von der eingehenden Strahlungsleistung ab. Je schmaler die Bandlücke (je breiter der nutzbare Spektralbereich), umso schlechter ist die Linearität [Cha88]. Die FTIR-Spektrometer-Software (Bruker OPUS 2.2) bietet die Möglichkeit einer rechnerischen Korrektur der Nicht-Linearität [Kee93].

### 2.9.2 Strahlteiler

Als Strahlteiler für das Interferometer können ein mit Germanium beschichteter KBr-Strahlteiler für das mittlere Infrarot ( $400\text{--}4800\text{ cm}^{-1}$ ), ein Ge-beschichteter CsI-Strahlteiler ebenfalls für den MIR-Bereich ( $220\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$ ) oder eine  $6\text{ }\mu\text{m}$ -Mylar-Folie für das ferne Infrarot ( $80\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) eingesetzt werden. Abb. 2.16 zeigt mit verschiedenen Kombinationen von Strahlteilern und Detektoren gemessene Einkanalspektren.



**Abb. 2.16:** Einkanalspektren, gemessen mit verschiedenen Kombinationen von Strahlteilern und Detektoren.

**links:** Mylar-Strahlteiler und FIR-DTGS-Detektor,

**rechts:** KBr- und CsI-Strahlteiler, jeweils in Kombination mit dem MIR-DTGS-Detektor (bei sonst gleichen Optikeinstellungen). Das Detektorsignal wurde jeweils auf den Maximalwert justiert. Die Intensitäten können daher grob miteinander verglichen werden.

Der Vorteil des CsI-Strahlteilers gegenüber dem KBr-Strahlteiler ist der etwas weiter in den FIR-Bereich hineinragende Transmissionsbereich (Einsatz oben rechts in Abb. 2.16 **rechts**). Der Bereich unterhalb etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  ist dann interessant, wenn die externen Schwingungsmoden (frustrierte Rotation oder Translation) untersucht werden sollen. Oberhalb von etwa  $430\text{ cm}^{-1}$  ist der KBr-Strahlteiler im Vorteil.

### 2.9.3 Instabilität des MCT-Detektors

Für die Transmissionsmessungen an CO/Fe/MgO(001) und an CO/Fe/KBr(001) war ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Bereich zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  wünschenswert. Die Detektor-Strahlteiler-Kombination, mit der sich dies am leichtesten erreichen läßt, ist die Kombination aus MCT-Detektor und KBr-Strahlteiler. Die Notwendigkeit, den Detektor kühlen zu müssen, schränkt jedoch seine maximale Einsatzdauer ein.

Die Kühlung des sensitiven Elements des Detektors auf Betriebstemperatur ( $77\text{ K}$ ) wird durch Befüllen des detektoreigenen Dewargefäßes (spezifizierte Standhaltezeit  $8\text{ h}$ )

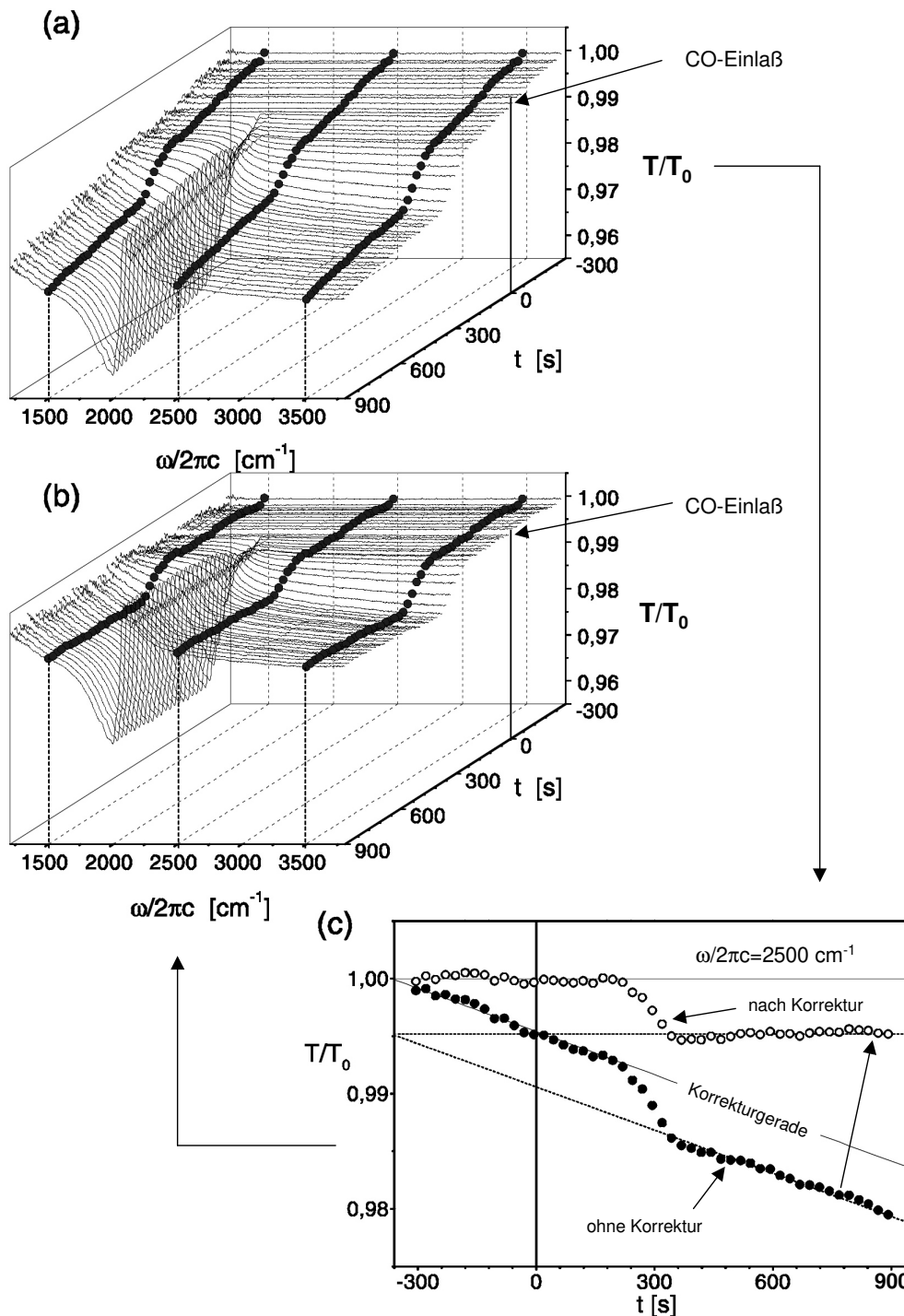
mit flüssigem Stickstoff erreicht. Langzeitmessungen, bei denen automatisch in bestimmten Zeitintervallen Intensitätsspektren gemessen wurden, haben gezeigt, daß der Detektor erst nach einer Stabilisierungsphase von etwa 1,5–2 h (nach Einkühlen) über einen Zeitraum von 4–5 h stabil arbeitet, bevor seine Empfindlichkeit aufgrund der langsamen Erwärmung nachläßt. Bereits in der stabilen Phase nimmt die Empfindlichkeit mit der Zeit geringfügig ab. Dies geschieht annähernd linear und kann daher verhältnismäßig leicht korrigiert werden. Im folgenden wird dieses Verhalten als Detektordrift bezeichnet.

### **Berücksichtigung der Detektordrift in der Spektrenauswertung**

Ohne die besagte Detektordrift würde man für das Verhältnis zweier zeitlich versetzt gemessener Einkanalspektren idealerweise eine 100%-Linie erhalten, vorausgesetzt, daß die Probe im Strahlengang zwischenzeitlich nicht verändert wurde. Da sich das MCT-Detektorelement mit der Zeit erwärmt und damit seine Empfindlichkeit nachläßt, wird jedoch ein geringfügig kleinerer Wert gemessen. Im günstigsten Fall, d.h. bei stabiler Temperatur von IR-Quelle und Substratkristall, ist die Verschiebung der '100%' - Linie wellenzahlunabhängig und das Ausmaß der Verschiebung hängt von der Zeitspanne zwischen den beiden Messungen ab (typ. 0,1%/min). Bei nicht stabiler Temperatur der IR-Quelle verschiebt sich das Maximum des Emissionsspektrums, bei nicht stabiler Temperatur des Substratkristalls dessen Absorptionskante. Z.B. liegt diese bei Magnesiumoxid etwa zwischen  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ . Beides wirkt sich in einer wellenzahlabhängigen 'Verbiegung' der '100%' - Linie aus.

Wenn in vergleichsweise kurzen Abständen große Intensitätsänderungen, etwa während des Aufdampfens eines Fe-Films, gemessen werden, kann die Detektordrift vernachlässigt werden. Die in Kap. 5 vorgestellten IR-Transmissionsspektren von CO auf dünnen Fe-Filmen wurden in Abhängigkeit des CO-Angebots, also als Funktion der Zeit des erhöhten CO-Partialdrucks in der UHV-Kammer, gemessen. Die zunehmende Bedeckung der Filmoberfläche mit Kohlenmonoxid äußert sich nicht nur in einem Anwachsen von Absorptionslinien bei charakteristischen Frequenzen, sondern auch in einer breitbandigen Verschiebung der Grundlinie. Die adsorbatinduzierten Effekte und die Detektordrift sind von gleicher Größenordnung. Um entscheiden zu können welche Beiträge apparativ bedingt und welche tatsächlich auf die Adsorbatbedeckung zurückzuführen sind, müssen beide Einflüsse voneinander getrennt werden. Zur Trennung beider Effekte hat sich folgende Vorgehensweise bewährt:

Noch vor Adsorbateinlaß (CO) in die UHV-Kammer wurde eine Serie von typischerweise 50 Spektren gestartet (Meßdauer je Spektrum 22 s), wobei nach dem Ende der Aufnahme eines Spektrums sofort mit der des nächsten begonnen wurde. Referenz für alle Spektren dieser Serie war ein unmittelbar zuvor aufgenommenes Einkanalsspektrum mit dem jeweiligen Fe-Film/Substrat-System im Strahlengang. Wenn nach der Aufnahme einiger (typ. 10) Spektren sichergestellt war, daß sich die '100%' - Linie über den betrachteten Bereich wellenzahlunabhängig parallelverschob (Abb. 2.17a, Zeiten  $t < 0 \text{ s}$ ), d.h. stabile Quellen- und Substrattemperatur sichergestellt war, wurde in die UHV-Kammer Kohlenmonoxid eingelassen ( $t = 0 \text{ s}$ ). Der driftbedingten Parallelverschiebung



**Abb. 2.17:** Korrektur der Detektordrift. Die IR-Spektren zeigen die Änderung der Transmission (senkrechter Einfall) eines 4,8 nm dicken Fe-Film auf MgO(001) mit zunehmender CO-Bedeckung (Spektren aus Meßreihe 11g, näheres dazu in Kap. 5).

- (a) Spektren vor Korrektur der Detektordrift,
- (b) Spektren nach Korrektur der Detektordrift,
- (c) Auftragung von  $T/T_0$  gegen die Zeit vor (gefüllte Kreise) und nach (offene Kreise) der Driftkorrektur. Ab  $t = 0$  s wurde Kohlenmonoxid angeboten.

der '100%' -Linie sind dann adsorbatbedingte Effekte (Anwachsen von Absorptionslinien, breitbandige Verschiebung des Untergrunds) überlagert (Abb. 2.17a,  $0 \text{ s} < t \lesssim 400 \text{ s}$ ). Nach Erreichen der Sättigungsbedeckung wird die weitere Parallelverschiebung der Spektren wieder ausschließlich durch die Detektordrift verursacht ( $t \gtrsim 400 \text{ s}$ ).

Für die drei Wellenzahlwerte  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $3500 \text{ cm}^{-1}$  wurde die relative Transmission  $T/T_0$  gegen die Zeit aufgetragen. In Abb. 2.17c ist dies nur für  $2500 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Für jeden Wellenzahlenwert wurde in den Bereichen vor Beginn ( $t=0 \text{ s}$ ) des CO-Angebots und nach Erreichen der Sättigung ( $t \gtrsim 400 \text{ s}$ ) linear interpoliert. Ergebnis sind insgesamt sechs Geradengleichungen. Aus den Steigungen aller wurde eine mittlere Steigung  $\bar{m}$  und aus den  $y$ -Achsenabschnitten der drei Geraden, die die Drift vor dem CO-Angebot beschreiben, ein mittlerer  $y$ -Achsenabschnitt  $\bar{y}$  bestimmt. Die so ermittelte Korrekturgerade

$$y_k(t) = \bar{y} + \bar{m}t \quad (2.17)$$

ist ein Kompromiß zur Beschreibung der Detektordrift über einen breiten Wellenzahlbereich. Nach Division der Spektren durch die Korrekturgerade erhält man die weitgehend von der Detektordrift befreiteten CO-Spektren (Abb. 2.17b).

