

4. Substrate und Eisenfilme

Der SEIRA-Effekt bei Adsorbaten auf Metallfilmoberflächen hängt stark von deren Morphologie ab [Nis93]. Bei der Herstellung eines bestimmten Film/Substrat-Systems wird diese wiederum durch eine Reihe von Faktoren, z.B. von der Struktur und der Reinheit der Substratoberfläche, der Substrattemperatur und der Metallfilmdicke, beeinflusst. Dieses Kapitel behandelt die Substrate, ihre IR-optischen Eigenschaften und ihre Oberflächen, auf welchen in dieser Arbeit dünne Eisenfilme mittels Aufdampfen hergestellt wurden. Das Wachstum und die Morphologie der Fe-Filme werden dargestellt. Im Vordergrund steht dabei das hier vorrangig untersuchte System Fe/MgO(001). Der spektrale Verlauf der IR-Transmission dünner Fe-Filme wird im Zusammenhang mit ihrer Morphologie diskutiert.

4.1 Die Substrate und ihre Spaltflächen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur Untersuchung des SEIRA-Effekts wurden Magnesiumoxid (MgO) und Kaliumbromid (KBr) als Substrate verwendet. Die Substratoberflächen, MgO(001) und KBr(001), wurden durch Spalten von Einkristallen hergestellt. Bei MgO wurde dies im Ultrahochvakuum, bei KBr aus apparativen Gründen an Luft durchgeführt. Sowohl MgO als auch KBr sind im mittleren Infrarot über einen weiten Bereich niedrigbrechend und transparent (d.h. $1 < \text{Re } \epsilon_s < 3$, $\text{Im } \epsilon_s = 0$). Sie eignen sich daher sehr gut für IR-transmissionsspektroskopische Untersuchungen. Kaliumbromid zeichnet sich gegenüber einer Vielzahl anderer Ionenkristalle, einschließlich MgO, durch seine hohe Transparenz im Bereich niedriger Wellenzahlen aus. Über das Wachstum von Eisenfilmen auf KBr(001)-Oberflächen ist allerdings nur wenig bekannt. Im Gegensatz dazu wurde das Fe-Filmwachstum auf unterschiedlich präparierten MgO(001)-Oberflächen in einer Reihe sowohl theoretischer [Thü98] als auch experimenteller [Ura88][Liu92][Law97][Thü95][Fah99][Fah99a][Bar98][Moo98][Mag99][Jor99] Arbeiten gründlich untersucht.

4.1.1 Die IR-optischen Eigenschaften von MgO und KBr

In der überwiegenden Anzahl der Experimente wurde Magnesiumoxid (Kristallhandel Kelpin, Reinheit >99,9%) als Substrat verwendet. Abb. 4.1 zeigt die Reflexion und die Transmission von MgO im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} . Die Messung der in Abb. 4.1(a) und (b) dargestellten Reflexionsspektren für *s*- bzw. *p*-Polarisation erfolgte bei einem Einfallswinkel von 45° an einem 7,15 mm dicken MgO-Kristall. Als Referenz dienten jeweils bei gleicher Polarisation und gleichem Einfallswinkel gemessene Einkanalspektren eines Goldspiegels. Das Transmissionsspektrum in Abb. 4.1(c) wurde bei senkrechtem Lichteinfall gemessen. Hierzu wurde statt eines dicken Kristalls eine etwa 2 mm dünne MgO-Scheibe verwendet, weil bei einer zu dicken Probe die Gefahr besteht, daß sie den Strahlengang aufgrund der im optisch dichteren Kristallvolumen

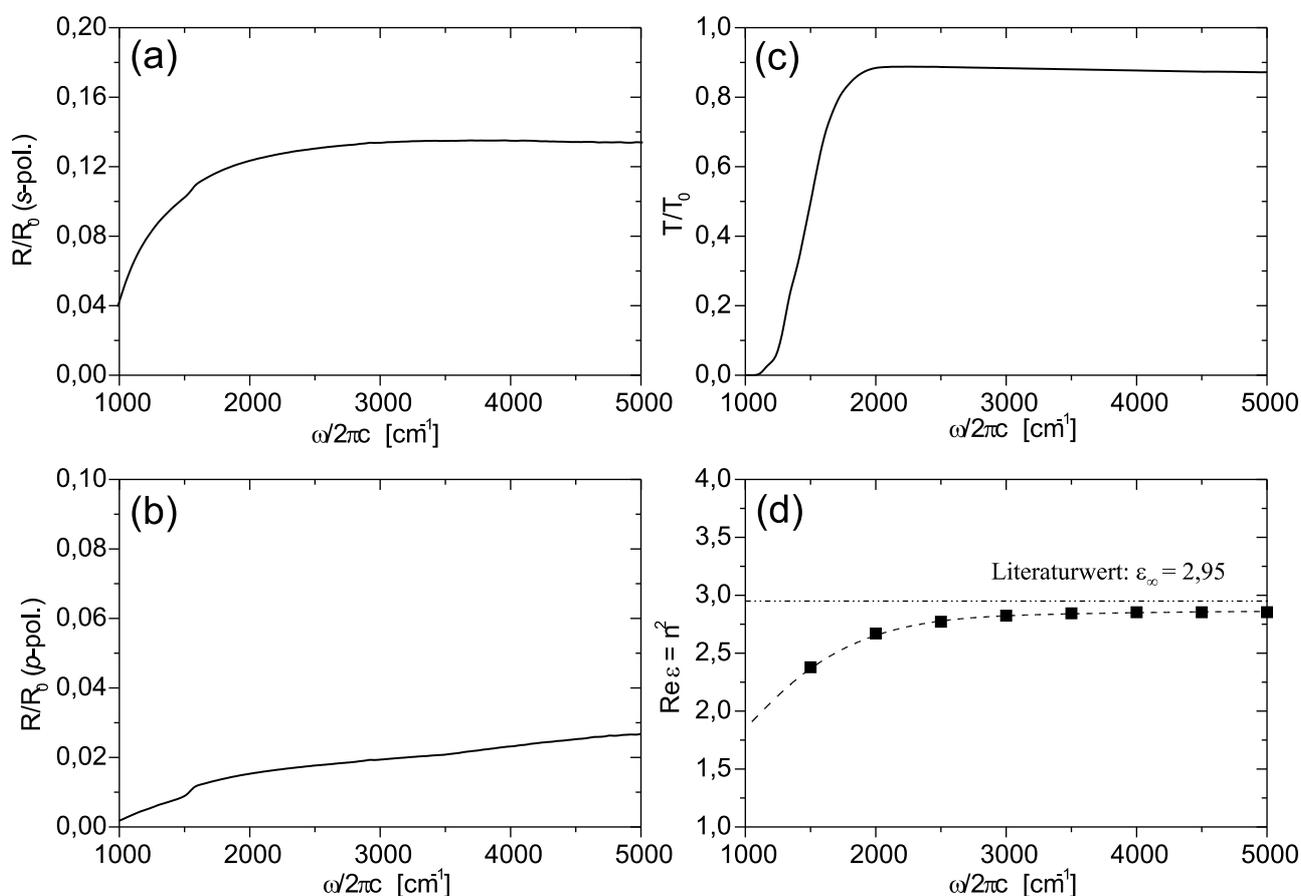


Abb. 4.1: Reflexion und Transmission, dielektrische Funktion von MgO im mittleren IR. Die Spektren (a)-(c) wurden mit MIR-DTGS-Detektor und KBr-Strahlteiler im Probenraum des Spektrometers mit einer Auflösung von 32 cm^{-1} gemessen.

- (a) Reflexion, Einfallswinkel 45° , s -Polarisation, $R_0 \hat{=}$ Au-Spiegel,
- (b) Reflexion, Einfallswinkel 45° , p -Polarisation, $R_0 \hat{=}$ Au-Spiegel,
- (c) Transmission unter senkrechtem Einfall, $d_{\text{MgO}} = 2 \text{ mm}$, $T_0 \hat{=}$ freier Strahlengang,
- (d) Realteil $\text{Re } \epsilon_{\text{MgO}}$ der dielektrischen Funktion von Magnesiumoxid ($\text{Im } \epsilon_{\text{MgO}} = 0$ für $\omega/2\pi c \gtrsim 2000 \text{ cm}^{-1}$). Der Literaturwert ϵ_∞ für das Hochfrequenzlimit wurde aus [Rei73] entnommen.

verkürzten IR-Wellenlänge merklich verändert. Das Transmissionsvermögen als Verhältnis aus Proben- und Referenzeinkanalspektrum wird dann nicht mehr korrekt bestimmt. Das Referenzeinkanalspektrum wurde ohne Probe im Strahlengang gemessen.

Aus den beiden Reflexionsspektren wurde mit Hilfe der Fresnelschen Gleichungen [Jac83] die im mittleren IR ($\omega/2\pi c \gtrsim 2000 \text{ cm}^{-1}$) reelle dielektrische Funktion von MgO, dargestellt in Abb. 4.1(d), berechnet. Dabei wurde der 7,15 mm dicke MgO-Kristall als unendlicher Halbraum aufgefaßt, die Reflexion an der Kristallrückseite also nicht berücksichtigt. Diese Vereinfachung war hier zulässig, da der an der Kristallrückseite reflektierte Teil des IR-Strahls um etwa 3 mm aus dem optischen Strahlengang heraus versetzt wird und infolgedessen den Detektor nicht mehr erreichen kann. Die steile Absorptionskante im Transmissionsspektrum zwischen $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ ist

zum einen auf die transversaloptische Hauptmode bei $\sim 405 \text{ cm}^{-1}$ zum anderen auf zahlreiche Mehrphononen-Anregungen im Bereich $350 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ zurückzuführen (zur Modellierung der dielektrischen Funktion von MgO siehe [Bar98]).

Abb. 4.2 zeigt die IR-Transmission einer 3 mm dünnen KBr-Scheibe, gemessen bei senkrechtem Lichteinfall, im Wellenzahlbereich $230-3000 \text{ cm}^{-1}$. Das Referenzeinkanalpektrum wurde bei freiem Strahlengang gemessen. Die Dicke der KBr-Scheibe entspricht in etwa der Dicke der in den Experimenten benutzten Substratkristalle. Im Bereich oberhalb von etwa 500 cm^{-1} kann das Transmissionsvermögen von etwa 92% bei Berücksichtigung von Mehrfachreflexion an Vorder- und Rückseite [Ste96] mit einem Brechungsindex von $n_{\text{KBr}}=1,54$ ($\hat{=}$ Literaturwert aus [Bru]) bzw. mit einer reellen dielektrischen Funktion $\text{Re } \epsilon_{\text{KBr}}=2,37$ beschrieben werden.

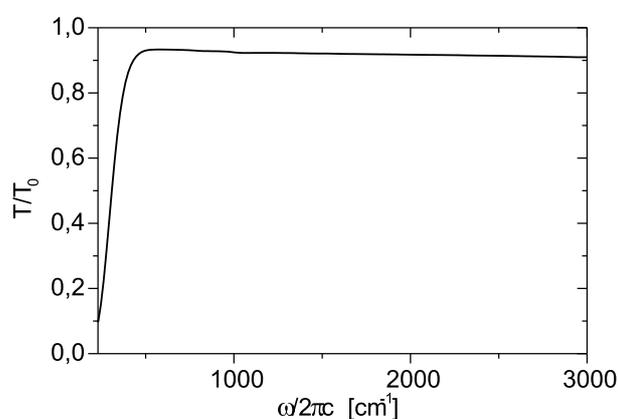


Abb. 4.2: Transmission (senkrechter Lichteinfall) von KBr (3 mm dick) im mittleren IR. Das Spektrum wurde mit der Kombination von MIR-DTGS-Detektor und CsI-Strahlteiler im Probenraum des Spektrometers mit Auflösung von 32 cm^{-1} gemessen.

4.1.2 Die Spaltflächen und ihre Herstellung

Die strukturelle Qualität und Reinheit von Spaltflächen hängen stark von den Spaltbedingungen (Spalten an Luft oder im UHV) ab. Neben einer Reihe anderer Faktoren (z.B. Substrattemperatur) beeinflussen diese das Wachstum von Metallfilmen.

• Die MgO(001)-Spaltfläche

MgO(001)-Substratoberflächen, wie sie in dieser Arbeit durch Spalten im UHV hergestellt wurden (siehe Abschnitt 2.4.1), sind zwar in höchstem Maße rein, haben jedoch strukturelle Defekte. K. Sangwal *et al.* [San97] zeigten in ihren AFM-Untersuchungen (*Atomic Force Microscopy*) an MgO(001)-Spaltflächen, daß solche Defekte vor allem atomare Stufen, aber auch größere, mehrere hundert Atomlagen hohe und bis zu 600 nm breite Multilagenstufen mit unterschiedlichen Steigungen sind. Diese großen Stufen verlaufen meist entlang der [100]- und der [010]-Richtung, aber auch entlang anderer Richtungen. Im Ultrahochvakuum hergestellte MgO(001)-Spaltflächen werden bei längerer Verweilzeit im UHV durch Adsorption von Restgasmolekülen verunreinigt. Durch Heizen des Kristalls auf etwa 670 K kann die Oberfläche wieder gereinigt werden [Dur90][Fah99].

Die Kontamination der Oberfläche wird von vornherein vermieden, wenn der Kristall auf einer Temperatur von 430 K gehalten wird [Dur90]. An Luft hergestellte MgO(001)-Spaltflächen werden dauerhaft durch Wasserdampf geschädigt. Durch Heizen auf etwa 1000 K im UHV werden sie zwar wieder von CO₂ und H₂O befreit, ein Ausheilen der von Wasserdampf erzeugten Punktdefekte wird dabei jedoch nicht erreicht.

• Die KBr(001)-Spaltfläche

An sich läßt sich Kaliumbromid sehr gut spalten. Die Tatsache, daß die KBr(001)-Oberflächen bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht im UHV sondern an Luft hergestellt wurden, hat apparative Gründe. Versuche, die Kristalle mit der dazu vorgesehenen Kristallspaltzange (Abschnitt 2.4.1) im UHV zu spalten, scheiterten an der vergleichsweise geringen Härte des Materials (Mohs-Härte 2,0, Knopp-Härte 7,0 kg/mm², im Vergleich dazu MgO: 6,0 bzw. 690 kg/mm²)^{4.1}. Selbst wenn sie sich ohne Schaden zu nehmen in den Probenhalter (Abschnitt 2.3) einspannen ließen, führte der Spaltversuch mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund der nur schwer 'gefühlvoll' und präzise zu handhabenden Kristallspaltzange zur ihrer Zerstörung.

Die Kristalle wurden daher an Luft gespalten, möglichst schnell (binnen maximal 15 min) in das Hochvakuum der Probenschleuse gebracht und dort vor dem Einbringen in die UHV-Kammer mehrere Stunden (14–23 h) bei einer Temperatur von etwa 470 K und einem Druck von $2\text{--}5 \times 10^{-4}$ Pa geheizt. Im UHV wurden sie abermals 14–18 h bei 470 K und typischerweise 2×10^{-7} Pa geheizt.

Kaliumbromid ist ein hygroskopisches Material. Wie bei anderen Alkalihalogenid-Kristallen sollten daher an Luft hergestellte KBr(001)-Spaltflächen eine große Anzahl durch Wasserdampf verursachter Defekte aufweisen (z.B. NaCl [Hen85][Shi96]). Chern *et.al.* [Che89] stellten durch eine ähnliche Behandlung an Luft gespaltener KBr-Kristalle (24 h Heizen im UHV bei 420 K, danach 2 h bei 675 K) Oberflächen mit großen kristallinen Bereichen her, wie sie anhand ihrer Daten aus der He-Atomstrahl-Streuung zeigen konnten.

4.2 Wachstum und Morphologie der Eisenfilme

Der konkrete Wachstumsmodus, mit dem eine Aufdampfschicht auf einem Substrat aufwächst, hängt von einer Reihe verschiedener Faktoren ab. Nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht (hohe Substrattemperatur, geringe Aufdampftrate) wird das Wachstum im wesentlichen durch das Verhältnis der freien Oberflächenenergien von Filmmaterial und Substrat bestimmt. Die beiden Extreme sind Inselwachstum (*Volmer-Weber-Wachstum* [Vol26]) und Lagenwachstum (*Frank-van-der-Merve-Wachstum* [Fra49]). Inselwachstum tritt bevorzugt auf, wenn die Atome bzw. Moleküle des Filmmaterials stark miteinander, aber nur schwach mit dem Substrat wechselwirken, Lagenwachstum im umgekehrten Fall. Bei niedrigeren Temperaturen und höheren Aufdampfraten wird das

^{4.1} Die Mohs-Härte ist ein Maß für die dynamische, die Knopp-Härte für die statische Härte. Definitionen siehe [Wei90].

Filmwachstum zunehmend durch Nichtgleichgewichtsprozesse, z.B. Oberflächendiffusion, bestimmt. Gezielte oder unbeabsichtigte Oberflächenverunreinigungen, die nicht in den Film eingebaut werden (sog. *surfactants*), können zu Lagenwachstum führen. Eine fehlende Anpassung der Gitterkonstanten von Film- und Substratmaterial unterstützt das Wachstum von Inseln.

• Eisenfilme auf MgO(001)

Wie vielfältige Untersuchungen des Wachstums von Eisen auf MgO(001)-Oberflächen zeigten, haben die Präparationsbedingungen auch bei diesem System starken Einfluß auf die Filmmorphologie [Thü95][Fah99][Law97]. Im folgenden wird sich auf Eisenfilme, die unter ähnlichen Bedingungen wie in dieser Arbeit hergestellt wurden, beschränkt.

Aus LEED-Messungen ist bekannt, daß Eisen auf der MgO(001)-Oberfläche epitaktisch wächst [Ura88][Thü95]. Die Fe(001)-Ebene ist dabei parallel zur MgO(001)-Ebene und die Fe[100]-Richtung parallel zur MgO[110]-Richtung orientiert. Die Gitterfehl-anpassung zwischen fcc-MgO(001)- und bcc-Fe(001) beträgt etwa 3,7% und ist damit vergleichsweise gering. In Abb. 4.3 sind die schematisch dargestellten (001)-Flächen von fcc-MgO und bcc-Fe gegenübergestellt.

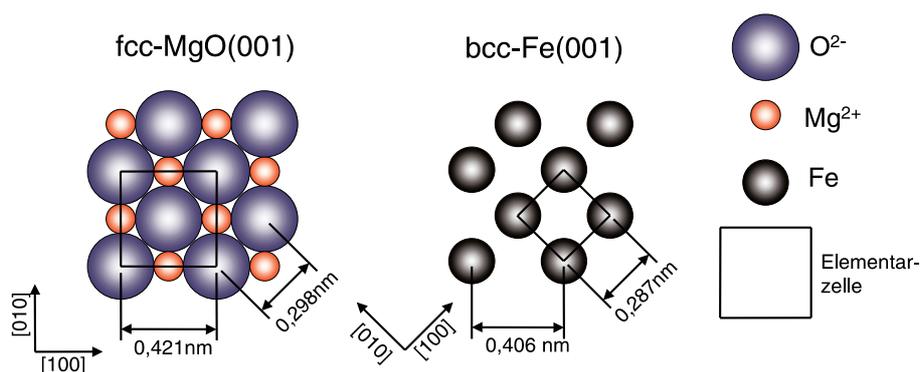


Abb. 4.3: Schematische Darstellung und Gegenüberstellung der fcc-MgO(001)- und der bcc-Fe(001)-Ebene.

G. Fahsold *et al.* [Fah99] untersuchten das Wachstum von Eisen auf MgO(001)-Oberflächen, hergestellt durch Spalten der Kristalle im UHV, mit der Methode der Helium-Atomstrahl-Streuung (HAS). Die Aufdampfraten lagen dabei mit typischerweise 0,1 nm/min etwas niedriger als die Raten, die in dieser Arbeit bei der Herstellung der Fe-Filme benutzt wurden (typ. 0,2–0,4 nm/min, Details siehe Tab. 5.1 in Kap. 5). Die Substrattemperaturen lagen zwischen 140 K und 670 K. Das hier wichtigste Ergebnis dieser HAS-Untersuchungen ist in Abb. 4.4 dargestellt. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s ist dort die Fe-Filmstärke d_c , für welche die Auswertung der HAS-Daten [Fah99] vollständige Bedeckung der MgO(001)-Spaltfläche ergab, aufgetragen. In Abb. 4.5 entspricht d_c dem Intensitätsminimum des spekulär reflektierten He-Atomstrahls.

Für $d < d_c$ nimmt die spekulare Intensität ausgehend von einem hohen, der Fe-freien MgO(001)-Oberfläche entsprechenden Wert mit zunehmender Schichtdicke ab. In diesem

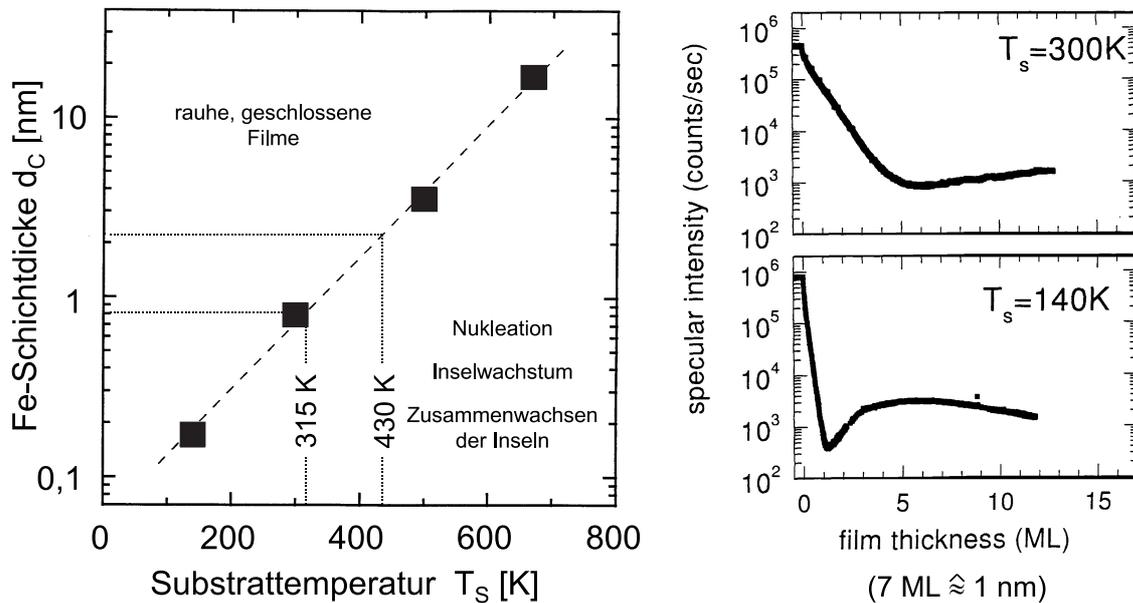


Abb. 4.4: (links) Fe-Filmdicke d_c für vollständige Bedeckung der MgO(001)-Oberfläche (gespalten im UHV), abgeleitet aus HAS-Daten (gefüllte Quadrate). Die Symbolgröße entspricht den Unsicherheiten der Werte. Die gestrichelte Gerade ergab sich durch Anpassung an die Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Daten sind aus [Fah99] entnommen.

Abb. 4.5: (rechts) Intensität des spekulär gestreuten He-Atomstrahls während des Aufdampfens von Fe auf MgO(001) bei 140 K und 300 K. Bei der MgO(001)-Oberfläche entspricht 1 Monolage (ML) $1,13 \times 10^{15}$ Atome/cm², 7 ML entsprechen etwa 1 nm. Die Abbildung stammt aus [Fah99].

Schichtdickenbereich werden in der Anfangsphase auf der noch weitgehend unbedeckten Oberfläche von Fe-Atomen, deren Diffusion über die Oberfläche durch Einfang an Defekten zum Erliegen kommt, Keimzentren für größere Inseln gebildet (Nukleationsphase). Mit zunehmender Keimdichte steigt die Wahrscheinlichkeit, daß hinzukommende Fe-Atome in ihrer Diffusionsbewegung auf einen bereits vorhandenen Nukleationskern treffen und in ihn eingebaut werden. Das Wachstum größerer Inseln setzt ein (Inselwachstumsphase). Bei weiterem Materialfluß auf die Oberfläche beginnen die Inseln an einigen Stellen zusammenzuzufießen und ein mehr oder weniger enges Netzwerk auszubilden (Perkolation). Noch offene Stellen des Netzwerks werden bis zur vollständigen Bedeckung ($\hat{=}$ d_c in Abb. 4.4) der Substratoberfläche gefüllt. Der Fe-Film weist dann maximale Rauigkeit auf und die Intensität des spekulär reflektierten He-Atomstrahls wird minimal. Für Fe-Schichtdicken $d > d_c$ wird die Rauigkeit der Filmoberfläche langsam 'ausgewaschen' und die Reflektivität steigt mit zunehmender Schichtdicke wieder an, um nach einem breiten, schwach ausgeprägten Maximum (beobachtet für $T_s = 140$ K, Abb. 4.5 unten) einem Grenzwert entsprechend der verbleibenden Restrauigkeit zuzustreben. Das Ansteigen der Reflektivität nach Erreichen der vollständigen Substratbedeckung (nachgewiesen für $T_s \lesssim 300$ K) zeigt einen Übergang der Oberflächenmorphologie

an. Das heteroepitaktische Wachstum von Fe auf MgO(001) geht in ein homoepitaktisches Wachstum von Eisen auf Eisen über [Fah99].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fe-Filme auf MgO(001) wurden bei ~ 315 K und 430 K hergestellt. Bei diesen Substrattemperaturen liegen die Fe-Schichtdicken für vollständige Bedeckung nach Abb. 4.4 bei 0,7–1,0 nm (315 K) bzw. bei 1,7–2,9 nm (430 K). Diese Schichtdickenbereiche ergeben sich aus der Größe der Symbole, welche den Unsicherheiten der Werte entspricht.

An den Oberflächen sehr dicker (> 50 – 100 nm), bei 400–450 K hergestellter Fe-Filme fanden K. Thürmer *et al.* [Thü95] mit STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) und LEED pyramidenartiges Wachstum. Die Seitenflächen der Pyramiden oder Pyramidenstümpfe weisen stabile $\{012\}$ -Facetten auf. Dünnere, bei gleichen Substrattemperaturen aufgedampfte Filme können auch anders orientierte Facetten haben. Bei tieferen Temperaturen (speziell bei Raumtemperatur) bilden sich Inseln mit annäherend runder Grundfläche aus, wie STM-Aufnahmen von J. F. Lawler *et al.* [Law97] zeigen.

Die erst im nächsten Kapitel vorgestellten IR-Spektren von adsorbiertem CO auf dünnen Fe-Filmen (< 6 nm), die bei 315 K und 430 K auf MgO(001) aufgedampft wurden, zeigen in beiden Fällen bei geringen CO-Bedeckungen gut voneinander getrennte Absorptionslinien. Die einzelnen Linien können der Streckschwingung von adsorbiertem Kohlenmonoxid in unterschiedlicher Adsorptionsplatzgeometrie zugeordnet werden. Größere kristalline Facetten müssen daher auch bei Aufdampftemperaturen < 400 K und geringeren Fe-Schichtdicken vorhanden sein.

• Fe/KBr(001)

Über das Wachstum von Eisen auf Kaliumbromid ist wenig bekannt. Die charakteristischen Abstände der KBr(001)-Fläche weichen vergleichsweise stark von den niederindizierten $\{hkl\}$ -Gitterebenen von bcc-Eisen ab. Der Unterschied in der freien Oberflächenenergie ist hier noch größer als im Fall von Fe auf MgO(001). Inselwachstum ist daher wahrscheinlich und im Gegensatz zu Eisen auf MgO(001) sind ein schnelles Schließen des Films und epitaktisches Wachstum nicht zu erwarten.

Die Absorptionslinien in den IR-Transmissionsspektren von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf Fe/KBr(001) (siehe Kap. 5) sind deutlich breiter und weniger markant als im Fall von CO/Fe/MgO(001). Die Oberflächen sind hier weniger gut geordnet und infolgedessen die Linien stark inhomogen verbreitert.

4.3 IR-Transmissionsspektren dünner Eisenfilme

Die Morphologie eines Metallfilms beeinflusst seine dynamische Leitfähigkeit und seine IR-optischen Eigenschaften. Sie muß sich daher auch im IR-Transmissionsspektrum niederschlagen.

Der in Kap. 2 beschriebene experimentelle Aufbau bietet die Möglichkeit, bereits während des Aufdampfens der Fe-Filme die Änderung der Substrattransmission mit zunehmender Eisenbedeckung zu messen. Ergebnis solcher Messungen sind Serien von Spektren wie sie in Abb. 4.6 dargestellt sind. Entsprechende Meßreihen wurden für

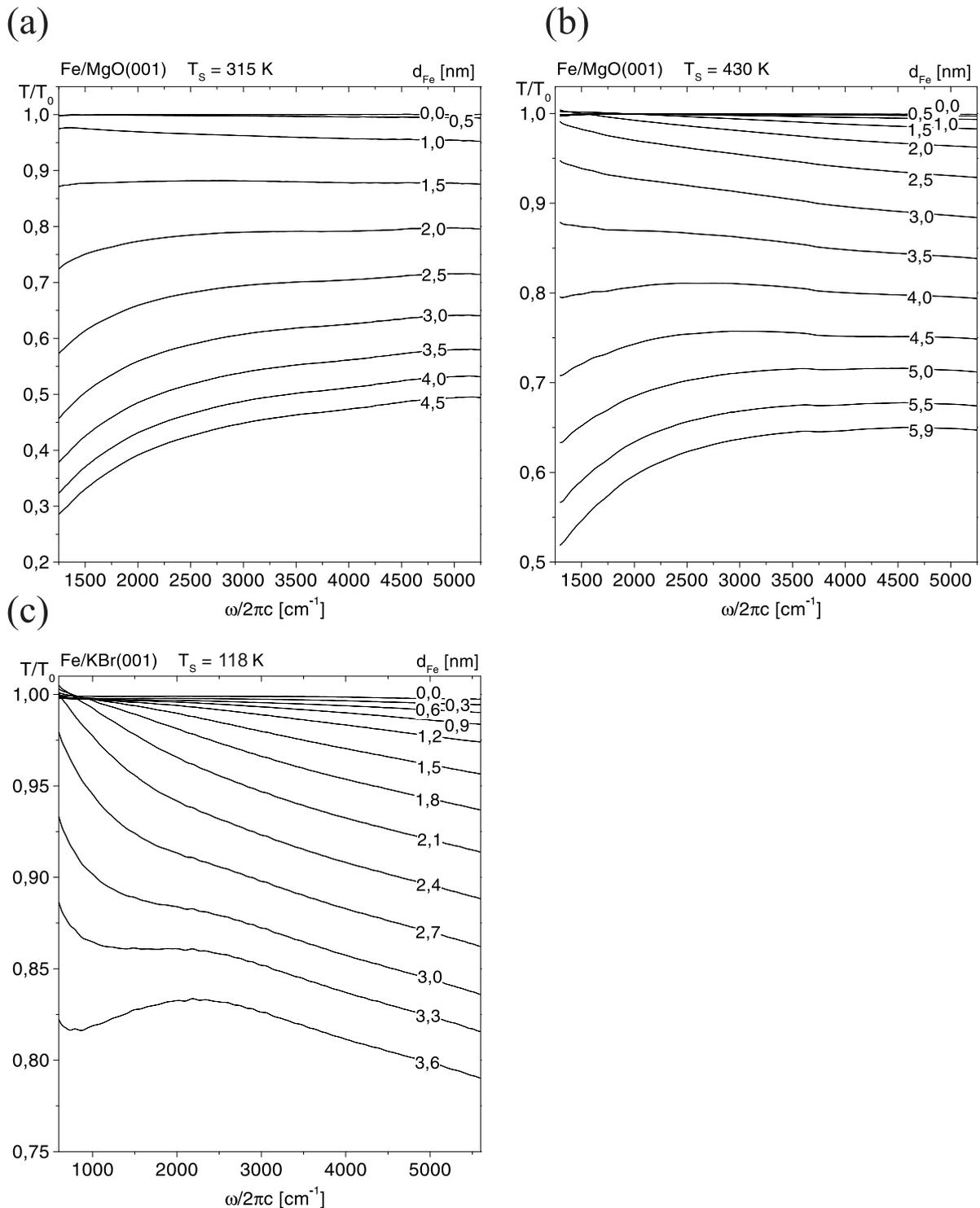


Abb. 4.6: Änderung der Transmission während des Aufdampfens des Fe-Films. Die Spektren sind auf die Transmission des Substrats ohne Film normiert. Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe der T/T_0 -Achsen.

(a) Fe/MgO(001) $T_{MgO} = 315$ K (Meßreihe 5r)

(b) Fe/MgO(001) $T_{MgO} = 430$ K (Meßreihe 11b)

(c) Fe/KBr(001) $T_{KBr} = 118$ K (Meßreihe 9b)

Details zur Fe-Filmpräparation bei den verschiedenen Meßreihen siehe Tab. 5.1 in Kapitel 5.

jeden der insgesamt 20 Eisenfilme, denen anschließend Kohlenmonoxid angeboten und dabei die Änderung der IR-Transmission mit zunehmender CO-Bedeckung beobachtet wurde, aufgenommen (siehe Tab. 5.1 im nächsten Kapitel). Abb. 4.6 zeigt stellvertretend drei Aufdampfserien von vergleichsweise dicken Filmen auf MgO(001) und KBr(001). Auf MgO(001) wurden Fe-Filme bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen, ~ 315 K (Abb. 4.6a) und 430 K (Abb. 4.6b), aufgebracht. Bei der Herstellung der Eisenfilme auf KBr(001) (Abb. 4.6c) lag die Substrattemperatur bei ~ 125 K. Die Spektren zeigen die bei senkrechtem Lichteinfall gemessene Transmission T des Substrats mit Eisenfilm relativ zur Transmission T_0 ohne Film. Die Auflösung der Spektren beträgt 32 cm^{-1} . Für jedes einzelne Spektrum wurden 100 *scans* (Meßdauer etwa 7 s) aufgenommen und aus dem Mittelwert das Spektrum berechnet. Je nach Aufdampfrate (typ. 0,2–0,4 nm/min) liegen die Spektrenserien in einer Schichtdickenauflösung von meist weniger als 0,05 nm vor. Der Übersichtlichkeit wegen wurden in die Abbildungen 4.6a-c nur Spektren bestimmter, ausgewählter Fe-Schichtdicken übernommen. Die rechts an den Spektren in Abb. 4.6 angegebenen Fe-Schichtdicken sind als Maß für die aufgebrachte Eisenmenge zu verstehen und geben die mittlere Schichtdicke an.

Aufdampfmeßreihen, die zu verschiedenen, jedoch unter möglichst gleichen Präparationsbedingungen hergestellten Fe-Filmen gehören, sollten im Idealfall exakt übereinander liegen. Der Vergleich der Spektren ergab meist gute Übereinstimmung. Bei Filmen gleicher nominaler Dicken, jeweils bestimmt aus Aufdampfrate und -dauer, lag die Änderung der Transmission im Bereich mittlerer und hoher Wellenzahlen ($\omega/2\pi c \gtrsim 2000 \text{ cm}^{-1}$) bei nahezu gleichen Werten. Bei niedrigeren Wellenzahlen ergaben sich zuweilen abweichende spektrale Verläufe. Hierfür könnten die leichten Unterschiede in der Substrattemperatur, in der strukturellen Qualität der für jedes Experiment neu hergestellten Spaltfläche, in der Größe des Restgasdrucks während des Aufdampfens und/oder in der Aufdampfrate verantwortlich sein (Details zur Filmpräparation siehe Tab. 5.1). Da größere Unterschiede hauptsächlich bei Fe-Filmen, die bei 430 K auf MgO(001) aufgedampft wurden, auftraten, ist wahrscheinlicher, daß für abweichende spektrale Verläufe im Bereich niedriger Wellenzahlen eine Verschiebung der MgO-Absorptionskante aufgrund einer nicht stabilen Kristalltemperatur während des Aufdampfprozesses verantwortlich war. Die Temperaturmessung erfolgte nicht direkt am Kristall sondern am Probenhalter. Das Spalten der Kristalle erforderte ein kurzzeitiges Lösen des Kontakts zwischen dem Halter und dem geheizten Manipulator. Bis zu seiner Wiederherstellung unmittelbar vor Beginn des Aufdampfens kühlten die Proben geringfügig ab. Mit dem Aufdampfen wurde begonnen, sobald die am Probenhalter gemessene Temperatur nach Wiederherstellung des thermischen Kontakts wieder den Wert 430 K erreicht hatte. Wegen der im Vergleich zum Probenhalter (Cu) geringen Wärmeleitfähigkeit von MgO erreichte die Kristalltemperatur vermutlich erst im Laufe des Aufdampfprozesses einen stabilen Wert. Eine Verschiebung der MgO-Absorptionskante und damit eine leichte Verfälschung des spektralen Verlaufs wären die Folge.

Während des Aufdampfens der Fe-Filme auf MgO(001) bei ~ 315 K wurde weder geheizt noch gekühlt, die Substrattemperatur war daher stabil. Der Grund für die ge-

genüber Raumtemperatur etwas erhöhte Temperatur ist das schwache Heizen durch die thermische Abstrahlung der Ionisationsmeßröhre.

Bei den Messungen an Fe-Filmen auf KBr(001) lag die Absorptionskante des Kristalls unterhalb des dem MCT-Detektor zugänglichen Spektralbereichs, hätte also den spektralen Verlauf selbst bei nicht stabiler Substrattemperatur nicht verfälschen können.

Wie die Transmissionsspektren in Abb. 4.6 zeigen, absorbieren die sehr dünnen Fe-Filme nur schwach. Erst mit zunehmender Eisenbedeckung beginnt die Transmission bei hohen Wellenzahlen langsam abzunehmen, wird zwischenzeitlich fast wellenzahlunabhängig und 'klappt' bei größeren Fe-Filmdicken in ein umgekehrtes Verhalten, d.h. stärkere Absorption bei niedrigen Wellenzahlen, um. Bei allen auf KBr(001) hergestellten Fe-Filmen wurde das Aufdampfen bereits vor dem 'Umklappen' abgebrochen.

Abb. 4.7 zeigt für die Aufdampfserien aus Abb. 4.6 bei zwei ausgewählten Wellenzahlwerten (2000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1}) die relative Transmission T/T_0 als Funktion der Schichtdicke. Zum Vergleich ist der Verlauf von T/T_0 , wie man ihn für eine ideal glatte, planparallele Fe-Schicht unter der Annahme einer isotropen dielektrische Funktion von *bulk*-Material erwarten würde, mit in die Abbildung aufgenommen.

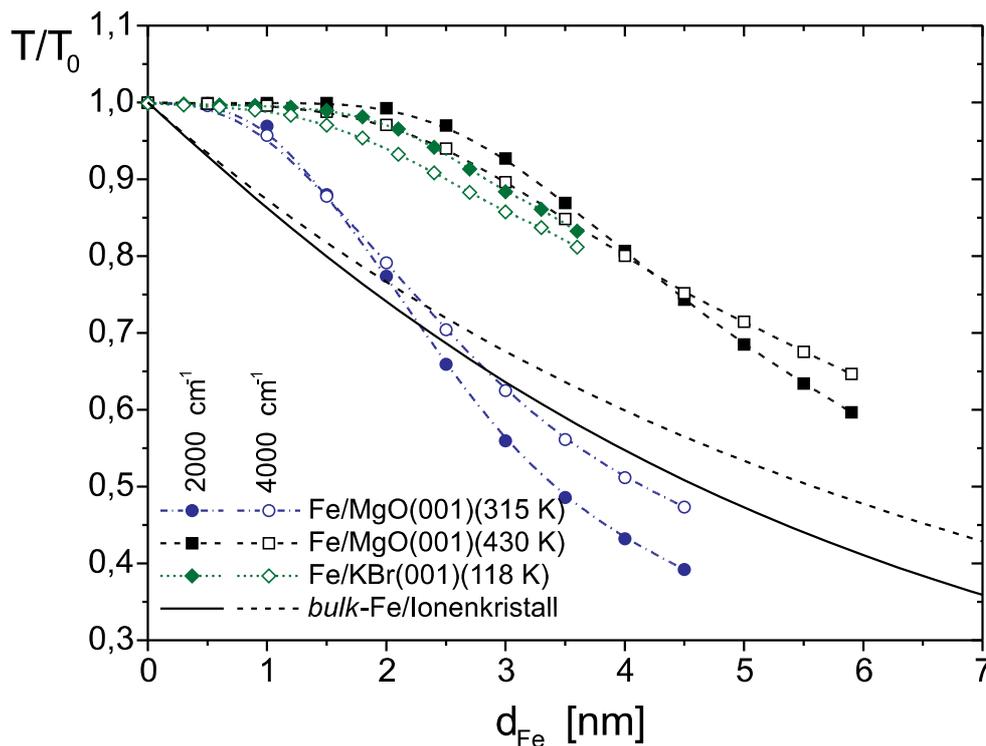


Abb. 4.7: Transmission T der Fe-Filme auf verschiedenen Substraten, normiert auf die Transmission T_0 des jeweiligen Substrats ohne Film, in Abhängigkeit von der Fe-Filmdicke bei zwei ausgewählten Wellenzahlen 2000 cm^{-1} (gefüllte Symbole) und 4000 cm^{-1} (offene Symbole) (Spektren aus Abb. 4.6). Zum Vergleich ist der entsprechende Verlauf für einen hypothetischen glatten Fe-Film, dessen dielektrische Funktion der von *bulk*-Eisen entspricht, auf einem typischen Ionenkristall aufgetragen.

Zur Berechnung der Werte für den hypothetischen, glatten Film wurde eine kommerzielle Software (SCOUT98, Soft Science), welche auf dem Jones-Matrix-Formalismus [Azz96] beruht, verwendet. Für die Fe-Schicht wurde kohärente, für das Substrat inkohärente Überlagerung mehrfach reflektierter Teilstrahlen angenommen. Die Rechnung ist äquivalent zu der in Kap. 3 vorgestellten exakten Formel Gl. (3.4) zur Berechnung der senkrechten Transmission einer Schicht auf dickem, transparentem Substrat, normiert auf die des Substrats ohne Schicht. Die dielektrische Funktion von *bulk*-Eisen wurde aus [Ord85] entnommen. Für das Substrat wurde ein für Ionenkristalle im mittleren IR typischer Brechungsindex von $n_s=1,6$ angenommen (z.B. $n_{\text{KBr}}=1,54$, $n_{\text{NaCl}}=1,52$, $n_{\text{CsI}}=1,74$ bei 2000 cm^{-1} [Bru]). Wie aus Abb. 4.7 hervorgeht, hat die IR-Transmission der dünnen, aufgedampften Fe-Filme eine Schichtdickenabhängigkeit, die deutlich von der des hypothetischen, glatten *bulk*-Fe-Films abweicht.

Die in den Spektren in Abb. 4.6 zu hohen Wellenzahlen abfallende Transmission im Bereich kleinere Schichten erinnert an das IR-Absorptionsverhalten metallischer Partikel in nicht-metallischen Matrizen (umgebendes Medium) [Kim89]. Dieser spektrale Verlauf wird durch den bis ins mittlere IR reichenden Ausläufer der Plasmaresonanz (kollektive Anregung von Oszillationen freier Ladungsträger) im nahen IR oder im sichtbaren Spektralbereich verursacht [Bru35]. Unter diesem Aspekt ist an den Spektren von Fe/MgO(001) bemerkenswert, daß hier auch bei Filmen, die bereits geschlossen sind ($0,7-1,0\text{ nm}$ für $T_s=315\text{ K}$ und $1,7-2,9\text{ nm}$ für $T_s=430\text{ K}$, siehe Abschnitt 4.2), eine zu hohen Wellenzahlen hin abnehmende IR-Transmission beobachtet wird. S. Berthier *et al.* [Ber89a][Ber89b][Ber97] verbinden im IR frequenzunabhängige dielektrische Eigenschaften mit der Perkolationsschwelle. Ein nahezu wellenzahlunabhängiger Verlauf ('Umklappen') der IR-Transmission, welcher aus einer Frequenzunabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften folgen muß, wird bei Fe/MgO(001) erst bei etwa $1,5\text{ nm}$ für $T_s=315\text{ K}$ (Abb. 4.6a) und erst bei etwa $4,0\text{ nm}$ für $T_s=430\text{ K}$ (Abb. 4.6b) beobachtet.

Bei der Simulation der IR-Transmissionsspektren aus Abb. 4.6a und Abb. 4.6b berücksichtigten A. Bartel [Bar98] bzw. N. Magg [Mag99] CS-Effekte (*Classical Size*) [Kre69][Hen95] (Oberflächenstreuung freier Ladungsträger) und QS-Effekte (*Quantum Size*) [Tri88]. Spektren von Filmen, deren Schichtdicken eine untere Grenze von $\sim 0,8\text{ nm}$ ($T_s=315\text{ K}$) bzw. von $\sim 2,7\text{ nm}$ ($T_s=430\text{ K}$) nicht unterschreiten, konnten mit diesem Modell als kontinuierliche Filme beschrieben werden. Diese Modellrechnungen zeigen, daß die Transmission aufgrund der frequenz- und schichtdickenabhängigen Streuung freier Elektronen an der Filmoberfläche auch bei bereits geschlossenen Filmen mit zunehmender Wellenzahl abnehmen kann [Fah99a][Fah99b]. Die Werte $d\approx 0,8\text{ nm}$ und $d\approx 2,7\text{ nm}$, unterhalb welchen das Modell scheitert (Divergieren der Elektronenstreurate, siehe Abb. 4.8), sind in guter Übereinstimmung mit den aus HAS-Daten bestimmten Schichtdicken d_c für die vollständige Substratbedeckung.

Die IR-optischen Eigenschaften von Fe-Insselfilmen auf MgO(001) mit Schichtdicken $\lesssim 0,8\text{ nm}$ (aufgedampft bei $T_s\approx 315\text{ K}$) konnten mit einer nach der 2D-Effektiv-Medium-Theorie (EMT) von T. Yamaguchi *et al.* [Yam73][Yam74] bestimmten effektiven dielektrischen Funktion für Insselfilme beschrieben werden [Bar98]. Effektiv-Medium-Theorien

'mitteln' die dielektrischen Funktionen der Matrix (hier Vakuum) und der in ihr eingeschlossenen Partikel (hier Fe-Inseln) zu einer effektiven dielektrischen Funktion. Wie dies im einzelnen durchgeführt wird, hängt von der speziellen Theorie ab (siehe z.B. [Hen95]).

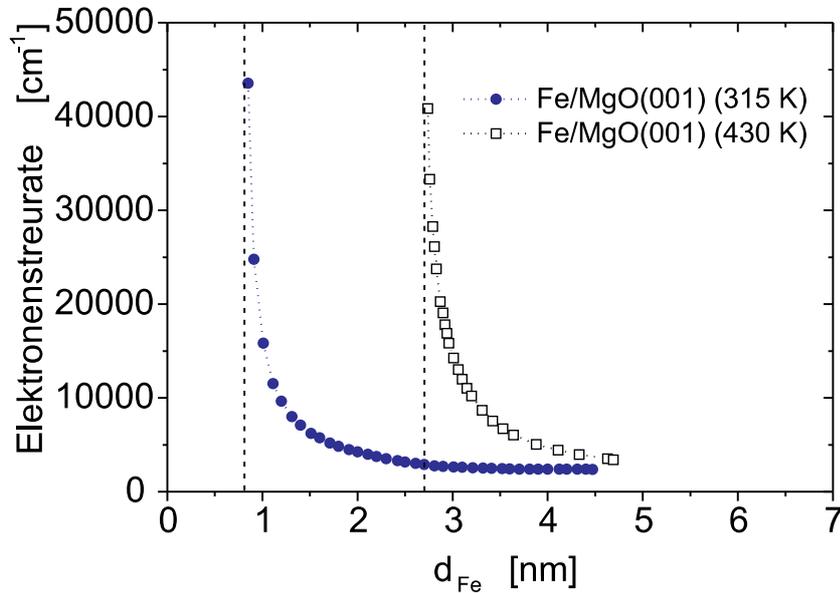


Abb. 4.8: Wellenzahlabhängige Elektronenstreurate bei 2000 cm^{-1} (d.h. in der Nähe der CO-Streckschwingung von adsorbiertem Kohlenmonoxid). Beschreibung der Fe-Filme als geschlossene Schicht mit Berücksichtigung von CS- und QS-Effekten im Modell für die dielektrische Funktion. Die Modellrechnungen wurden von N. Magg [Mag99] durchgeführt. Simuliert wurden die Spektren der in Abb. 4.6a und b dargestellten Aufdampfserien (dort werden nicht alle der gemessenen Spektren gezeigt).