

5. Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen — IR-Spektren und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf dünnen Fe-Filmen vorgestellt und diskutiert. Ziel der Experimente war es, die oberflächenverstärkte IR-Absorption (SEIRA, *Surface Enhanced Infrared Absorption*) [Har80][Osa92][Osa97] von Adsorbaten auf rauhen Metallfilmen und Metallinselfilmen an einem wohldefinierten Adsorbat/Metallfilm/Substrat-System zu untersuchen.

Schon bei den ersten Messungen [Kra99][Kra99a][Kra99b] war für zumindest eine der Absorptionslinien von Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen eine bemerkenswert asymmetrische, Fano-artige [Fan61] Linienform zu beobachten. Von ähnlich asymmetrischen Absorptionslinien in IR-Transmissionsspektren von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf verschiedenen Metallfilmen (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni) wurde bereits 1970 von A. M. Bradshaw und J. Pritchard [Bra70] berichtet. Damals wurde die Asymmetrie der Linien auf eine starke Verunreinigung der Oberflächen durch Fremdatome zurückgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten IR-transmissionsspektroskopischen Untersuchungen von CO auf dünnen, unterschiedlich präparierten Eisenfilmen zeigten eine eindeutige Schichtdicken-(d.h. Morphologie-)abhängigkeit des Asymmetrie-Effekts. Ein auf unsaubere Präparation zurückzuführender Effekt kann hier daher ausgeschlossen werden.

Die Messung der IR-Transmission unter senkrechtem Lichteinfall ist eine eher unübliche, da wenig empfindliche Methode zur Spektroskopie von Adsorbaten auf Festkörperoberflächen. Umso auffälliger ist die hohe Intensität der beobachteten Absorptionslinien von bis zu einigen Prozent. Wie im letzten Abschnitt dieses Kapitels gezeigt wird, tritt verstärkte Infrarotabsorption auf. Verstärkte IR-Absorptionslinien mit einer Fano-artig [Fan61] asymmetrischen Linienform wurden in Transmission unter senkrechtem Lichteinfall auch für andere Adsorbat/Metallfilm/Substrat-Systeme beobachtet, z.B. für die CO-Streckschwingung von Methanol, welches an Ag-Insselfilmen auf Ge-Substraten physisorbiert war [Suz98].

5.1 Durchgeführte Messungen

In einer Reihe von Experimenten wurde die IR-Absorption von Kohlenmonoxid auf unterschiedlich hergestellten, dünnen Eisenfilmen in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung und der Fe-Filmstärke untersucht. Die überwiegende Anzahl der Messungen wurde am System CO/Fe/MgO(001) durchgeführt, wobei Fe-Filme unterschiedlicher Dicke bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen, aber sonst möglichst gleichen Präparationsbedingungen, hergestellt wurden. Bei einigen Experimenten wurde KBr(001) als Substrat verwendet. Die Messungen können zu den unten aufgeführten drei Gruppen zusammengefaßt werden. Im folgenden Text werden sie in dieser Einteilung vorgestellt und diskutiert.

I. CO/Fe/MgO(001) - Filmpräparation bei ~315 K

Bei Substrattemperaturen von 310–322 K wurden sechs Fe-Filme (Meßreihen 5a-f in Tab. 5.1) unterschiedlicher Schichtdicke im Bereich zwischen 0,5 nm und 3,4 nm hergestellt. Die Aufdampfzeiten lagen zwischen 0,18 nm/min und 0,48 nm/min. Während des Aufdampfens stieg der Druck in der UHV-Kammer nie über $1,3 \times 10^{-7}$ Pa. Nach der Herstellung der Eisenfilme wurden die Proben binnen 75–90 min abgekühlt und nach Erreichen einer stabilen Probentemperatur (um 100 K) Kohlenmonoxid bei $p_{\text{CO}} \approx 2 \times 10^{-6}$ Pa angeboten.

II. CO/Fe/MgO(001) - Filmpräparation bei 430 K

Bei 430 K wurden neun Eisenfilme mit Dicken zwischen 1,0 nm und 5,9 nm auf MgO(001) aufgebracht (Meßreihen 11a-i in Tab. 5.1). Die Aufdampfzeiten lagen zwischen 0,15 nm/min und 0,34 nm/min. Während des Aufdampfens lag der Druck in der Regel unter 2×10^{-6} Pa, vereinzelt auch darüber. Unmittelbar nach Aufbringen der Filme wurde mit dem Einkühlen der Proben begonnen und nach typischerweise 70–100 min eine stabile Substrattemperatur um 100 K erreicht. Anschließend wurde Kohlenmonoxid in die UHV-Kammer eingelassen und den Proben bei etwa 2×10^{-6} Pa zur Adsorption angeboten.

III. CO/Fe/KBr(001)

Bei fünf Messungen wurde KBr als Substrat verwendet (Meßreihen 9b-f in Tab. 5.1). Die Schichtdicken dieser Eisenfilme lagen zwischen 0,5 nm und 3,6 nm. Die Substrattemperaturen variierten von Messung zu Messung im Bereich 118–130 K, die Aufdampfzeiten zwischen 0,36 nm/min und 0,47 nm/min. Während des Aufdampfens stieg der Druck nicht über 5×10^{-8} Pa. Unmittelbar nach der Fe-Filmherstellung wurde Kohlenmonoxid angeboten ($p_{\text{CO}} = 2 \times 10^{-6}$ Pa).

Die wichtigsten Daten zur Filmpräparation und zum CO-Angebot sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt. Bei den bis hierhin aufgeführten Messungen wurde während des CO-Angebots die durch zunehmende CO-Bedeckung bedingte Änderung der IR-Transmission des jeweiligen Fe-Film/Substrat-System bei senkrechtem Lichteinfall beobachtet. In jedem der Experimente wurde bereits während der Eisenfilmherstellung die Änderung der Transmission des Substrats mit zunehmender Fe-Schichtdicke gemessen. Zusätzlich zu den CO-Spektren liegt für jede der Meßreihen eine den in Abb. 4.6 dargestellten Aufdampfreihen vergleichbare Serie von Transmissionspektren vor.

Neben den in Tab. 5.1 aufgelisteten Transmissionsmessungen 5a-f, 11a-i und 9b-f wurde für das System CO/Fe/MgO(001) in einigen Fällen die Änderung der Reflexion von Fe/MgO(001) mit zunehmender CO-Bedeckung gemessen. Die meisten der Reflexionsmessungen hatten Testcharakter zur Erprobung der winkelverstellbaren Optikeinheit oder zur Abschätzung des in Reflexion erreichbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Diese wurden nicht in Tab. 5.1 aufgenommen. Die betreffenden Proben waren aufgrund der zum Zeitpunkt der Experimentdurchführung noch relativ langen Dauer des Justiervorgangs durch Restgas verunreinigt. Die entsprechenden Spektren sind daher mit großen Unsicherheiten belastet.

	Bezeichnung der Meßreihe	Tag der Durchführung	Filmpräparation				CO-Angebot
			T_s [K]	d_{Fe} [nm]	r_{Fe} [nm/min]	p_{evap} [Pa]	T_s [K]
CO/Fe/MgO(001) Filmpräparation bei ~315 K	5a	21.10.97	313	3,4	0,44	3E-8	112
	5b	23.10.97	316	1,0	0,47	2,5E-8	115
	5c	27.10.97	315	0,5	0,48	2E-8	116
	5d	07.01.99	316	1,4	0,20	1,3E-7	102
	5e	07.01.99	310	2,1	0,19	1,1E-7	95
	5f	09.01.99	322	0,8	0,18	1,1E-7	101
	5r	12.01.99	315	4,5	0,18	5,5E-9	101
CO/Fe/MgO(001) Filmpräparation bei 430 K	11a	17.08.98	430	3,0	0,16	1,8E-7	100
	11b	19.08.98	430	5,9	0,19	2E-7	99
	11c	25.08.98	430	2,2	0,25	2E-7	93
	11d	27.08.98	430	3,2	0,26	2E-7	95
	11e	31.08.98	430	1,0	0,18	1,8E-7	95
	11f	01.09.98	430	1,9	0,15	2E-7	94
	11g	03.09.98	430	4,8	0,19	4E-7	98
	11h	07.09.98	430	3,5	0,34	6E-6	95
	11i	08.09.98	430	5,2	0,15	2E-6	94
	11r	28.12.98	430	6,2	0,17	1,6E-7	109
CO/Fe/KBr(001) Filmpräparation bei ~125 K	9b	31.03.98	118	3,6	0,47	5E-8	118
	9c	03.04.98	126	2,0	0,36	4E-8	125
	9d	08.04.98	130	1,0	0,46	3E-8	127
	9e	15.04.98	118	3,2	0,39	2,5E-8	118
	9f	22.04.98	129	0,5	0,42	1,2E-8	129

Tab. 5.1:

Daten zur Fe-Filmpräparation und zu den CO-Adsorptionsexperimenten. Bei den Meßreihen 5a-f, 11a-i und 9b-f wurde während des CO-Angebots die Änderung der Transmission, bei den Meßreihen 5r und 11r die Änderung der Reflexion gemessen. T_s : Proben temperatur beim Aufdampfen der Fe-Filme bzw. beim CO-Angebot, d_{Fe} : Schichtdicke des Fe-Films, r_{Fe} : mittlere Aufdampf rate, p_{evap} : mittlerer Druck beim Aufdampfen.

In zwei Reflexionsexperimenten (nahezu streifender Lichteinfall bei 80° , p -Polarisation) wurden die Eisenfilme unter möglichst gleichen Präparationbedingungen wie die Filme der Meßreihen 5a-f bzw. 11a-i hergestellt, um an die Transmissionsmessungen anknüpfen zu können. In Tab. 5.1 sind dies die Meßreihen mit den Bezeichnungen 5r und 11r. Die IR-Spektren zu diesen Messungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert und sind in Anhang B angehängt.

5.2 IR-Spektren von CO/Fe/MgO(001) und CO/Fe/KBr(001)

Die in diesem Abschnitt vorgestellten IR-Spektren sind Relativspektren, d.h. die Transmission von CO/Fe/Substrat wurde relativ zur Transmission des jeweiligen Fe/Substrat-Systems, welche unmittelbar vor dem CO-Angebot aufgenommen wurde, gemessen.

Jedes der Spektren ergab sich aus dem Mittelwert von 100 akkumulierten *scans*, die binnen etwa 22s ausgeführt wurden. Die Messung der Spektren erfolgte mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Es wurden der MCT-Detektor und der KBr-Strahlenteiler verwendet. Die Scannergeschwindigkeit war $1,27\text{ cm/s}$. Die Größe der Spektrometerblende, welche einer der Faktoren für die den Detektor erreichende Intensität und damit für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Spektren ist, wurde auf Werte von 1-2,5 mm eingestellt. Das angebotene Kohlenmonoxid (Messmer Griesheim) hatte eine Reinheit von 99,997vol%. Der Druckverlauf, während des Angebots typischerweise um $2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$, wurde zur späteren, genauen Ermittlung der CO-Dosis automatisch aufgezeichnet.

Zur übersichtlicheren Darstellung der Veränderung mit zunehmendem CO-Angebot, und damit zunehmender CO-Bedeckung, wurden die im folgenden gezeigten Spektren (Abb. 5.1 - Abb. 5.3) vertikal gegeneinander verschoben. Das CO-Angebot (CO-Dosis), jeweils angegeben im Bild, nimmt von oben nach unten zu. Die Angaben geben jeweils den Wert nach Ablauf der Hälfte der *scan*-Zeit an. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Auswahl der jeweils für einen Eisenfilm gemessenen CO-Spektren dargestellt. Das unterste der für eine Fe-Schichtdicke gezeigten Spektren ist das Spektrum bei Sättigungsbedeckung. Für höhere CO-Dosen war keine weitere Veränderung der Spektren festzustellen. Außerhalb des dargestellten Wellenzahlbereich waren keine weiteren Absorptionslinien zu beobachten.

5.2.1 CO/Fe/MgO(001) - Filmpräparation bei $\sim 315\text{ K}$

In Abb. 5.1 sind die IR-Transmissionsspektren zu den Eisenfilmen, die bei $\sim 315\text{ K}$ auf MgO(001) aufgedampft wurden, in Abhängigkeit von der Fe-Schichtdicke und vom CO-Angebot dargestellt.

Bei den dünneren Fe-Filmen (0,5–1,0 nm, obere Reihe in Abb. 5.1) erscheinen zu Beginn des CO-Angebots drei gut voneinander getrennte Absorptionslinien bei etwa $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1900\text{ cm}^{-1}$. Mit zunehmender CO-Dosis verschieben sich alle drei Linien zu höheren Wellenzahlen und sättigen bei $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1830\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$. Beim 0,5 nm dicken Inselfilm zeigt sich im Bereich von 0,7–1,7 L eine zusätzliche, sehr schwache Linie bei etwa 1800 cm^{-1} , die bei höherer Dosis wieder verschwindet. Beim 0,8 nm-Film und beim 1,0 nm-Film, welche fast oder gerade geschlossen sind, scheint die hochfrequente Flanke der Linie bei ca. 2000 cm^{-1} ab etwa 2 L durch eine weitere Linie leicht gestört zu werden.

In der unteren Reihe von Abb. 5.1 sind die CO-Spektren der 1,4–3,4 nm dicken, rauhen und geschlossenen Filme dargestellt. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen zeigt sich hier bei geringer Dosis nur eine einzelne Absorptionslinie bei etwa 1900 cm^{-1} . Erst mit zunehmendem CO-Angebot erscheinen (wenn überhaupt) einige zusätzliche, nur schwach ausgeprägte Linien auf der niederfrequenten Seite dieser Linie.

CO/Fe/MgO(001) Filmpräparation bei ~315 K

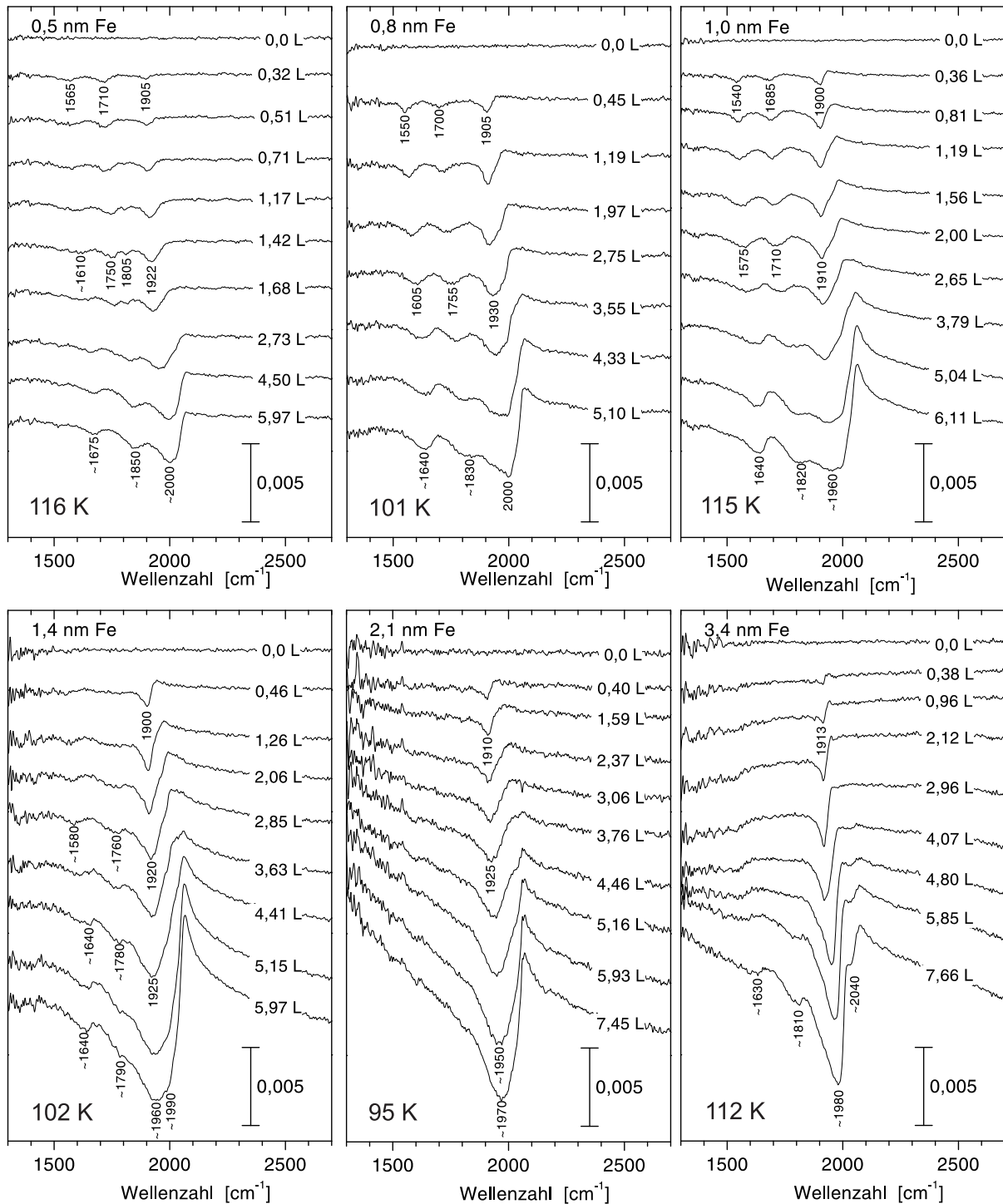


Abb. 5.1: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit von CO-Angebot und Fe-Filmstärke (gemessen bei senkrechtem Lichteinfall). Die Eisenfilme wurden bei 310-322 K aufgedampft (Details zur Filmpräparation siehe Tab. 5.1). Die Temperaturen, bei denen CO angeboten wurde, sind im Bild angegeben. Sie wurden im jeweiligen Experiment mit LN_2 -Kühlung erreicht.

Bei 1,0–2,1 nm Eisen ist das Absorptionsmaximum (d.h. das Transmissionsminimum) bei Sättigung verhältnismäßig breit (1960–1990 cm^{-1}). Wahrscheinlich tragen hier mehrere, vermutlich zwei, Absorptionslinien zum Gesamtsignal bei. Beim 3,4 nm-Film zeigt sich ab etwa 4 L auf der hochfrequenten Seite der im Spektrum dominanten Linie (ca. 1980 cm^{-1} bei Sättigung) deutlich eine kleine Schulter bei etwa 2040 cm^{-1} .

Bemerkenswert ist die Asymmetrie der je nach Bedeckung zwischen $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1990 \text{ cm}^{-1}$ liegenden, dominanten Absorptionslinie mit einem, abhängig von der Schichtdicke, mehr oder weniger stark ausgeprägten 'Antiabsorptionspeak' auf der hochfrequenten Seite. Eine in Frequenz und bedeckungsabhängiger Verschiebung entsprechende Linie tritt in fast allen der im folgenden gezeigten Spektren auf. Wegen ihrer Dominanz in den Spektren wird sie im folgenden Text als Hauptlinie bezeichnet. Die Ausprägung ihrer asymmetrischen Linienform hängt von der Dicke des Eisenfilms ab. Sie wird mit steigender Fe-Schichtdicke zuerst stärker, nimmt dann wieder ab. Diese charakteristische, asymmetrische Linienform erinnert stark an ein Fano-Linienformprofil [Fan61], welches bei nicht-adiabatischer Kopplung einer Adsorbatschwingung an ein breitbandiges Kontinuum elektronischer Anregungen auftritt [Lan85][Fra93][Sor85]. Die Fe-Schichtdickenabhängigkeit der Linienform wird in Abschnitt 5.4 betrachtet.

5.2.2 CO/Fe/MgO(001) - Filmpräparation bei 430 K

Abb. 5.2 zeigt CO-Spektren zu Eisenfilmen, die bei einer Substrattemperatur von 430 K auf MgO(001) hergestellt wurden. Man beachte in dieser Abbildung den Wechsel des Maßstabs der T/T_0 -Achse zwischen 1,0 nm und 1,9 nm, zwischen 3,2 nm und 3,5 nm und zwischen 4,8 nm und 5,2 nm.

Anders als in den eben gezeigten Spektren (Filmpräparation bei $\sim 315 \text{ K}$) erscheinen hier bei Fe-Filmstärken im Bereich von 1,0–3,2 nm (obere Reihe und die ersten beiden der zweiten Reihe in Abb. 5.2) bei geringem CO-Angebot nur zwei statt drei Linien. Sie sind gut voneinander getrennt und liegen bei $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1910 \text{ cm}^{-1}$.

Bei 3,5 nm und 5,2 nm Eisen (zweite Reihe rechts in Abb. 5.2 und Mitte in Fortsetzung der Abbildung) sind bereits in der Anfangsphase des CO-Angebots mehrere, d.h. mindestens drei bzw. zwei, vergleichsweise breite Linien sichtbar. Eine genaue Bestimmung der Absorptionsfrequenzen ist hier nicht möglich.

Bei 4,8 nm und 5,9 nm, also bei rauhen und geschlossenen Filmen (links und rechts in der Fortsetzung von Abb. 5.2), wird unterhalb von etwa 2 L nur die asymmetrische Hauptlinie bei etwa 1920 cm^{-1} beobachtet. Wie auch bei allen anderen Fe-Filmen verschieben sich die Linien mit zunehmendem CO-Angebot zu höheren Wellenzahlen. Ab ca. 2 L beginnen zusätzliche Absorptionslinien zu wachsen.

In fast allen CO-Spektren dieser Probenserie setzt sich das starke Absorptionsmaximum bei Sättigung aus 2-3 Einzellinien zusammen. Häufig auftretende Absorptionsfrequenzen sind $\sim 1960 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2030 \text{ cm}^{-1}$. Die Zahl und die Frequenzen der bei Sättigung auftretenden Absorptionslinien hängt stark von der Eisenfilmdicke ab. Auffällig ist das bei 3,0 nm und 3,2 nm Fe deutlich zu kleineren Wellenzahlen hin verschobene Absorptionsmaximum bei ungefähr 1930 cm^{-1} .

CO/Fe/MgO(001) Filmpräparation bei 430 K

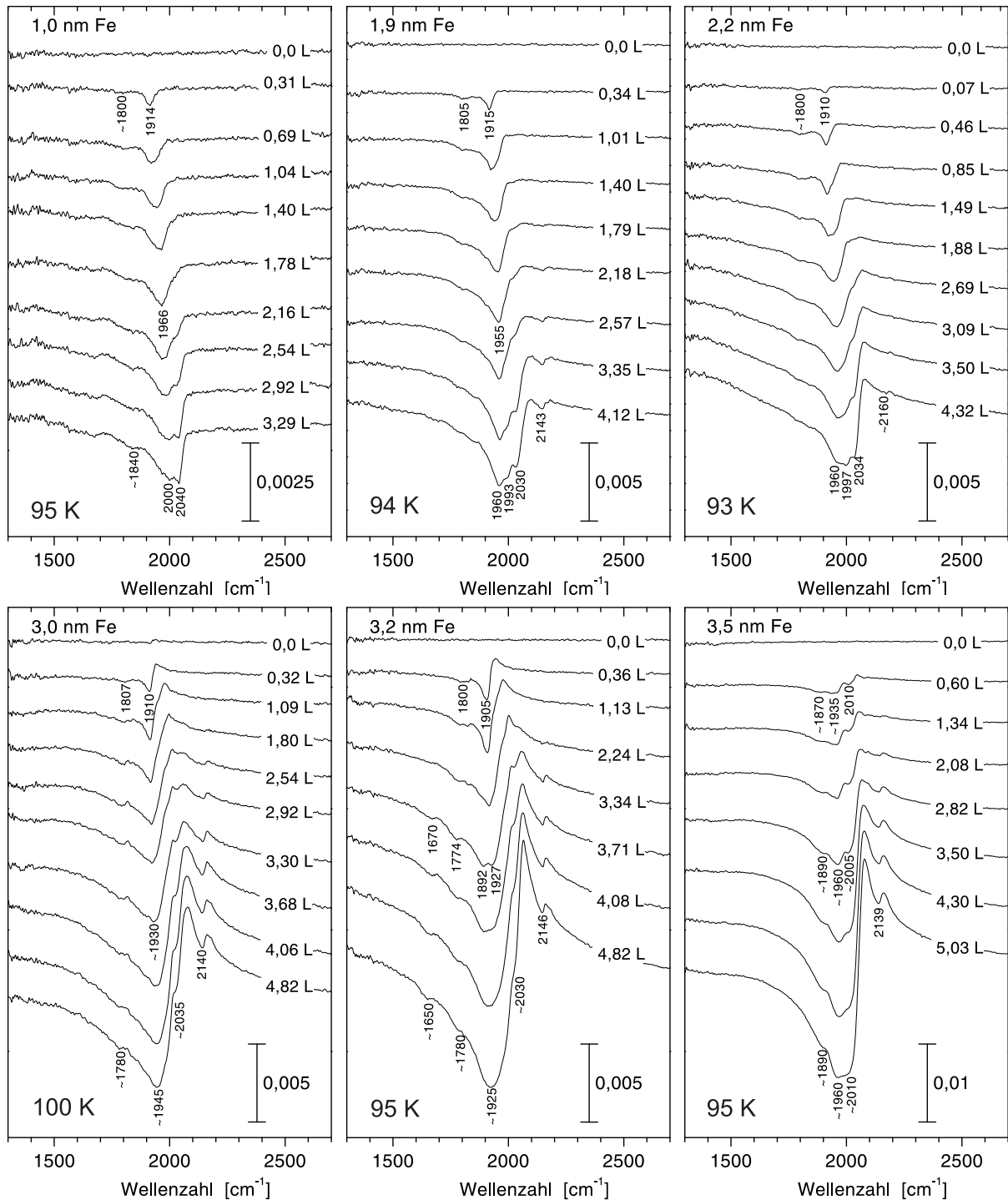
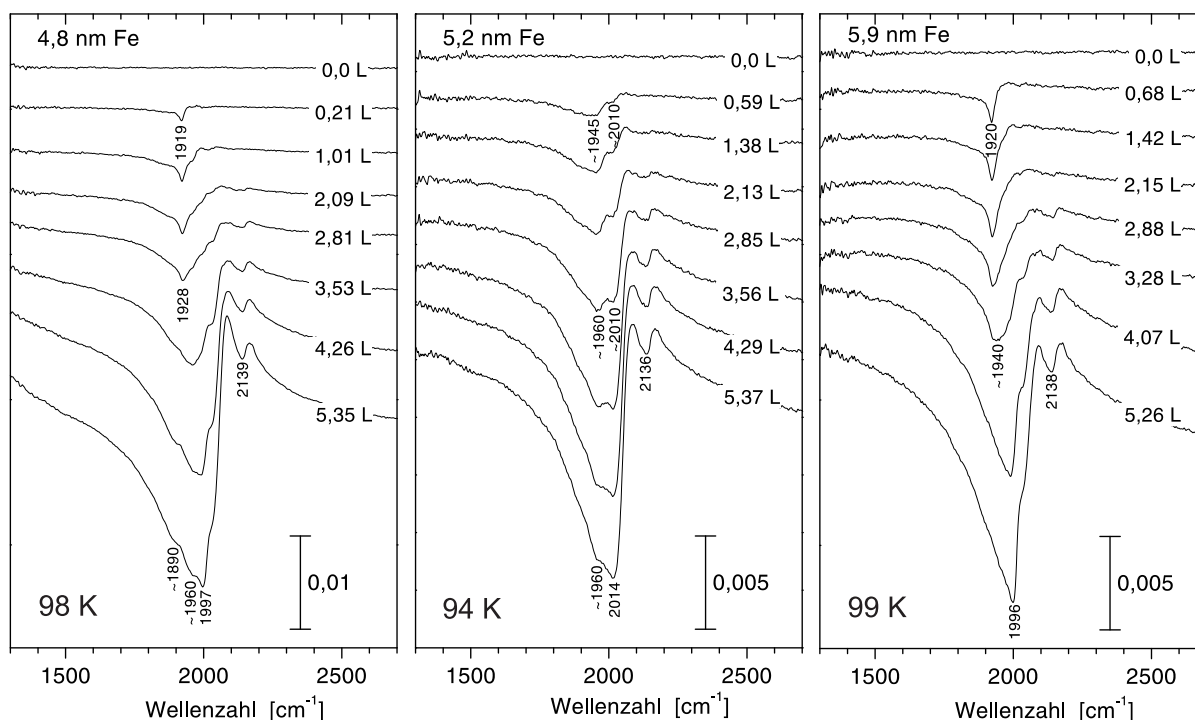


Abb. 5.2: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit von CO-Angebot und Fe-Filmdicke (gemessen bei senkrechtem Lichteinfall). Die Eisenfilme wurden bei 430 K aufgedampft. Die Temperaturen, bei denen CO angeboten wurde, sind im Bild angegeben. Sie wurden im jeweiligen Experiment mit LN₂-Kühlung erreicht (Fortsetzung der Abb. auf der nächsten Seite).



Fortsetzung von Abb. 5.2.

Bei Schichtdicken über 1,0 nm wird ab etwa 2 L ein zusätzlicher Peak bei etwa 2140 cm^{-1} beobachtet. Eine Linie mit entsprechender Frequenz trat in den CO-Spektren zu den bei $\sim 315\text{ K}$ hergestellten Fe-Filmen nicht auf. Diese Linie ist bei 1,9 nm und 2,2 nm Fe noch vergleichsweise schwach, wird aber mit zunehmender Fe-Schichtdicke stärker. Soweit es sich bei der gegebenen Breite der Linie beurteilen läßt, ist ihre Absorptionsfrequenz unabhängig vom CO-Angebot.

Die Asymmetrie der in allen Spektren dominanten Hauptlinie ist hier, ebenso wie bei den Filmen, die bei $\sim 315\text{ K}$ hergestellt wurden, von der Schichtdicke abhängig.

5.2.3 CO/Fe/KBr(001)

Die IR-Transmissionspektren von CO auf Fe/KBr(001) sind in Abb. 5.3 dargestellt. Man beachte, daß sich die Wellenzahlachse in dieser Abbildung über einen breiteren Wellenzahlbereich erstreckt als in den beiden Darstellungen der Spektrenserien aus den Messungen am System CO/Fe/MgO(001) (Abb. 5.1 und 5.2). Grund hierfür ist der weiter zu kleineren Wellenzahlen hin ausgedehnte Transparenzbereich von KBr. Man beachte außerdem den häufigen Wechsel des Maßstabs der T/T_0 -Achse in Abb. 5.3. Die Linien sind deutlich breiter als in den Spektren von Kohlenmonoxid auf Fe/MgO(001). Anzahl, Frequenz, Breite, Intensität und Form der Absorptionslinien hängen stark vom CO-Angebot und von der Schichtdicke des Eisenfilms ab. Je größer die Schichtdicke umso später, d.h. bei umso höheren CO-Dosen, wird Sättigung erreicht.

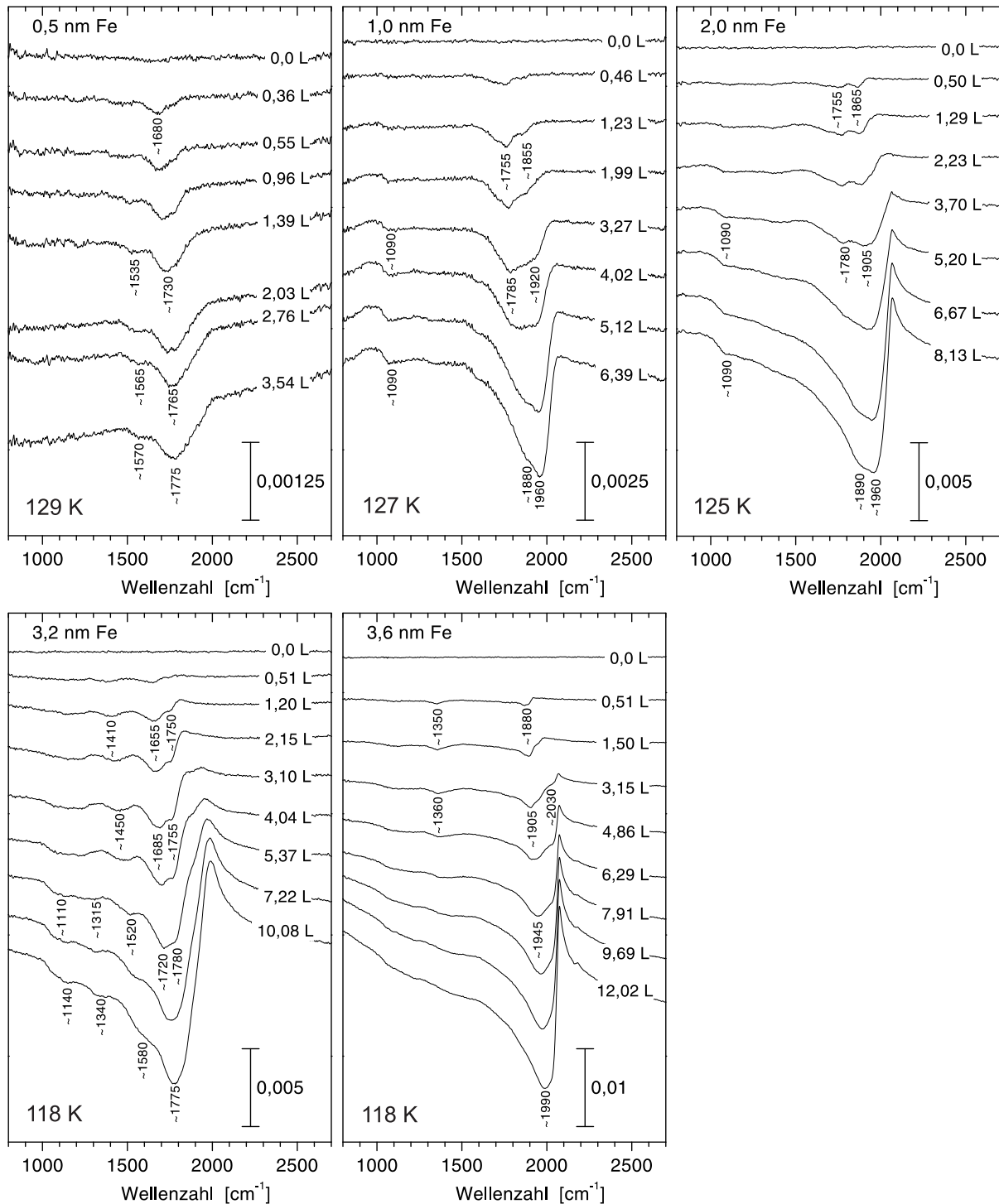
CO/Fe/KBr(001) Filmpräparation bei ~ 125 K

Abb. 5.3: Transmission von CO/Fe/KBr(001), normiert auf die Transmission von Fe/KBr(001), in Abhängigkeit von CO-Angebot und Fe-Filmstärke (gemessen bei senkrechtem Lichteinfall). Die Eisenfilme wurden bei 118–130 K aufgedampft (Details zur Filmpräparation siehe Tab. 5.1). Bei (fast) gleichen Temperaturen, angegeben im Bild, wurde CO angeboten. Sie wurden im jeweiligen Experiment mit LN₂-Kühlung erreicht.

5.3 Absorptionsfrequenzen und Filmmorphologie

Die in den IR-Spektren beobachteten Absorptionslinien liegen in dem für die interne Streckschwingung von adsorbiertem CO auf Oberflächen von Übergangsmetallen typischen Wellenzahlbereich. Die Anregungsenergien der Metall-CO-Schwingungen liegen im fernen Infrarot (typischerweise zwischen 300 cm^{-1} und 550 cm^{-1}) und können in den hier durchgeführten Experimenten nicht beobachtet werden (mit dem MCT-Detektor kann nur oberhalb $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ gemessen werden, MgO ist erst für Wellenzahlen $\gtrsim 1300\text{ cm}^{-1}$ IR-durchlässig). Starken Einfluß auf die Schwingungsfrequenz eines adsorbierten CO-Moleküls hat die Geometrie des Adsorptionsplatzes. Für bestimmte Metalloberflächen und Adsorptionsplatzgeometrien (einfach oder mehrfach koordiniert) werden ganz bestimmte Absorptionsfrequenzen beobachtet. Läßt sich eine Absorptionslinie eindeutig der Streckschwingung von CO auf einem bestimmten Adsorptionsplatz einer einkristallinen Metalloberfläche zuordnen, so kann dies i.a. auch auf kristalline Facetten an rauen Metallfilmen oder Metallinseln entsprechender Orientierung [Hof83] übertragen werden.

Veröffentlichungen IR-spektroskopischer Daten (IRAS-Daten) zu CO auf Eiseneinkristallobereflächen waren in der Fachliteratur nicht zu finden. Hauptsächlich in den 80er Jahren wurden eine Reihe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS, *High Resolution Electron Energy Spectroscopy*) an CO auf Eiseneinkristallobereflächen unterschiedlicher Orientierungen durchgeführt (CO/Fe(001) [Moo85][Moo87][Ben85][Ben86][Lu89][Lu90][Mer92], CO/Fe(011) [Erl81], CO/Fe(111) [Sei84][Bar86]). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können bei der Zuordnung der beobachteten Absorptionsfrequenzen zu bestimmten Adsorptionsplätzen zu Rate gezogen werden. Unterhalb von 120 K adsorbiert CO auf Fe(001) [Moo87], auf Fe(011)[Erl81] und auf Fe(111)[Sei84] molekular.

5.3.1 CO auf Fe{011}-Facetten

In den Spektren von CO auf Fe/MgO(001) erscheint fast in allen Fällen (ausgenommen 3,5 nm und 5,2 nm Fe, aufgedampft bei 430 K) in der Anfangsphase des CO-Angebots eine mehr oder weniger stark asymmetrisch ausgeprägte Absorptionslinie bei etwa 1900 cm^{-1} . Eine ähnliche Frequenz und bedeckungsabhängige Verschiebung wurde von E. Erley in HREELS-Messungen an CO auf ausgedehnten einkristallinen Fe(011)-Oberflächen bei vergleichbarer Substrattemperatur (120 K) beobachtet (1890 cm^{-1} bei 0,05 L – 1985 cm^{-1} bei 1,5 L). Der Energieverlustpeak wurde auf Grundlage ebenfalls durchgeführter LEED-Untersuchungen der Streckschwingung von Kohlenmonoxid auf *on-top*-Plätzen zugeordnet (Adsorptionsplatztyp 1 in Abb. 5.4). Die Achse des Moleküls steht bei geringer Bedeckung senkrecht zur Oberfläche und ist bei höheren Bedeckungen möglicherweise leicht gegen die Oberfläche gekippt [Erl81]. Die senkrechte Orientierung wurde durch theoretische Berechnungen bestätigt [Meh88]. Diese Ähnlichkeit und die Tatsache, daß für Kohlenmonoxid auf anders orientierten Fe-Oberflächen bei vergleichbarer Temperatur und CO-Dosis keine entsprechenden Schwingungsfrequenzen beobachtet wurden, erlaubt die Schlußfolgerung, daß die Oberflächen der hier hergestellten und

untersuchten Eisenfilme (Inselfilme und rauhe, geschlossene Filme) zumindest teilweise aus Fe{011}-Facetten, den am dichtesten gepackten Facetten von bcc-Fe, bestehen.

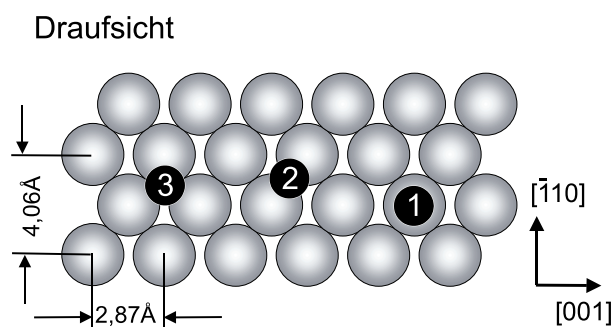


Abb. 5.4: Mögliche Adsorptionsplätze für CO auf der Fe(011)-Oberfläche (Draufsicht).

1: einfach koordinierter Platz (*on-top*),
 2: zweifach koordinierter Platz (Zweifach-Brückenplatz),
 3: dreifach koordinierter Platz (Dreifach-Brückenplatz).
 Adsorptionsplätze vom Typ 2 und 3 sind experimentell nicht nachgewiesen.

Für niedrige CO-Dosen werden in den Spektren von CO/Fe/MgO(001) bei den dünneren, nicht oder gerade geschlossenen Fe-Filmen (0,5–1,0 nm bei ~ 315 K und 1,0–3,2 nm bei 430 K) Absorptionslinien mit vergleichsweise niedriger Wellenzahl (~ 1550 cm^{-1} und ~ 1700 cm^{-1} bzw. bei ~ 1800 cm^{-1}) beobachtet. Bei CO, adsorbiert auf einkristallinen Oberflächen von Übergangsmetallen, werden solch niedrige Absorptionsfrequenzen meist mehrfach koordinierten Adsorptionsplätzen zugeordnet [Hof83]. Im Falle der Fe(011)-Oberfläche wurde die Besetzung von Zweifach- oder Dreifach-Brückenplätzen (Adsorptionsplatztyp 2 bzw. 3 in Abb. 5.4) bisher allerdings experimentell nicht nachgewiesen. Denkbar wäre jedoch, daß solche Adsorptionsplätze im Falle rauher Filme oder Inselfilme besetzt werden können. S. P. Mehandru und A. B. Anderson [Meh88] berechneten (Molekül-Orbital-Rechnungen) u.a. die Kraftkonstanten der C-O-Streckschwingung auf verschiedenen Eiseneinkristalloberflächen für alle denkbaren Adsorptionsplatzgeometrien. Für das zweiatomige CO-Molekül ist die Quadratwurzel der Kraftkonstante proportional zur Frequenz $\tilde{\nu}$ der Streckschwingung, das Verhältnis der Quadratwurzeln der Kraftkonstanten in unterschiedlicher Adsorptionsgeometrie also gleich dem Verhältnis der entsprechenden Schwingungsfrequenzen. Mit den theoretisch berechneten Kraftkonstanten aus [Meh88] erhält man für CO/Fe(011) $\tilde{\nu}_{2\text{fach}}/\tilde{\nu}_{1\text{fach}} \approx 0,95$ und $\tilde{\nu}_{3\text{fach}}/\tilde{\nu}_{1\text{fach}} \approx 0,85$. Bei geringer Bedeckung ergäben sich dann mit einer Schwingungsfrequenz von 1900 cm^{-1} für CO auf *on-top*-Plätzen für zweifach und dreifach koordinierte Plätze Absorptionsfrequenzen bei ~ 1810 cm^{-1} und ~ 1610 cm^{-1} . Die Absorptionslinie bei ~ 1800 cm^{-1} in den Spektren von CO auf den dünnen (1,0–3,2 nm), bei 430 K aufgedampften Fe/MgO(001)-Filmen wäre demnach ein Kandidat für zweifach-gebrückte Adsorptionsplätze auf Fe{011}-Facetten. T. Maruyama *et.al.* [Mar94] schlugen für hohe Bedeckungen eine ' $p(1 \times 3/2)$ ' Überstruktur vor. Bei Sättigung wären dann auch Zweifach-Brückenplätze besetzt und eine Absorptionslinie bei etwa 1890 cm^{-1} zu erwarten, wie sich aus $\tilde{\nu}_{2\text{fach}}/\tilde{\nu}_{1\text{fach}} \approx 0,95$ [Meh88] und $\tilde{\nu}_{1\text{fach}} = 1985$ cm^{-1} bei Sättigung [Erl81] ergibt. Tatsächlich wurde diese Frequenz in den im vorigen Abschnitt gezeigten Spektren in einigen Fällen beobachtet (z.B. CO/4,8 nm Fe/MgO(001)(430 K) oder CO/1,0 nm Fe/KBr(001)). Da sie jedoch bereits bei geringen CO-Dosen beobachtet wird, ist wahrscheinlicher, daß Absorptionsli-

nien mit dieser Frequenz auf die C-O-Streckschwingung von Kohlenmonoxid auf Plätzen anders orientierter Fe-Facetten zurückzuführen sind.

5.3.2 CO auf Fe{111}-Facetten

C. E. Bartosch *et.al.* [Bar86] führten HREELS-Untersuchungen an CO/Fe(111) bei 83 K und über einen breiten Angebotsbereich (0,05–8,4 L) durch und fanden vier verschiedene C-O-Streckschwingungen bei $1325\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$, $1520\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$, $1735\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ und $1940\text{--}2015\text{ cm}^{-1}$. Die ersten beiden wurden dem *deep-hollow*-Platz ('tiefe Senke'), die dritte dem *shallow-hollow*-Platz ('seichte Senke') und der letzte dem *on-top*-Platz zugeordnet (Adsorptionsplatztyp 3, 2 bzw. 1 in Abb. 5.5).

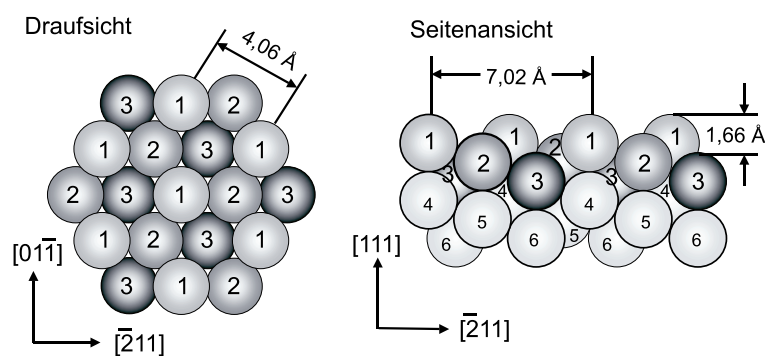


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der Fe(111)-Oberfläche. Links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht. Die Nummern geben die Lagenfolge an.
 1 erste Lage
 $\hat{=}$ *on-top*-Plätzen,
 2 zweite Lage
 $\hat{=}$ *shallow-hollow*-Plätzen,
 3 dritte Lage
 $\hat{=}$ *deep-hollow*-Plätzen,
 4-6 tiefer liegende Lagen.

Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen von U. Seip *et.al.* [Sei84] werden die niederfrequenten Zustände bevorzugt besetzt. Der Vergleich der Schwingungsfrequenzen für CO auf *deep-hollow*- und *shallow-hollow*-Plätzen ($\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ [Bar86] bzw. $\sim 1805\text{ cm}^{-1}$ [Sei84][Bar86]) mit den gemessenen CO-Spektren der dünneren Fe/MgO(001)-Filme (0,5-1,0 nm und 1,0-3,2 nm, aufgedampft bei $\sim 315\text{ K}$ bzw. 430 K) bei vergleichbarem CO-Angebot von etwa 0,5 L legt eine Zuordnung der $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ - und der $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ -Linie (bei geringer Bedeckung) zu Adsorptionsplätzen auf Fe{111}-Facetten nahe. Ebenso wie bei C. E. Bartosch *et.al.* [Bar86] werden diese Plätze bereits bei kleinen CO-Dosen besetzt, wohingegen *on-top*-Plätze erst bei hohen Bedeckungen besetzt werden sollten (2000 cm^{-1} [Sei84] – 2015 cm^{-1} [Bar86] bei Sättigung).

5.3.3 CO auf Fe{001}-Facetten

Häufig wird auf der hochfrequenten Flanke der Hauptlinie eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Schulter bei etwa 2040 cm^{-1} beobachtet. In der Fachliteratur werden Schwingungsfrequenzen zwischen 2030 cm^{-1} und 2070 cm^{-1} der C-O-Streckschwingung von Kohlenmonoxid auf Plätzen der Fe(001)-Oberfläche zugeordnet. Das CO-Molekül ist dabei in *on-top*-, in Zweifach-Brückenplatzgeometrie oder in einer Mischung beider Zustände adsorbiert. Die Molekülachse ist senkrecht zur Oberfläche orientiert [Ben85][Moo87][Mer92]. Die Messung der Spektren in senkrechter Transmission, wie dies

bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten der Fall war, erfordert das Vorhandensein einer zur Substratoberfläche parallelen Komponente des dynamischen Dipolmoments. Diese Absorptionslinie kann daher nicht auf CO auf solchen Plätzen (einfach oder zweifach koordiniert) von Fe(001)-Facetten, welche parallel zur MgO(001)-Oberfläche orientiert sind, zurückgeführt werden. Ein Zustand mit einer gegen Fe(001)-Facetten gekippten Molekülachse kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da in diesem Fall eine deutlich geringere Schwingungsfrequenz bei etwa 1200 cm^{-1} zu erwarten wäre [Ben85][Lu89]. Dies weist auf Fe(010)- und/oder Fe(100)-Facetten, welche senkrecht zur MgO(001)-Oberfläche orientiert sind, hin. Da die Eisenfilme unter einem Winkel von $37,5^\circ$ aufgedampft wurden, ist denkbar, daß solche Facetten an den Stirnflächen größerer Stufen der MgO(001)-Spaltfläche [San97] aufgewachsen sind. Unterstützt wird diese Annahme durch die bei dieser Absorptionslinie fehlende eindeutige Fe-Schichtdickenabhängigkeit.

Der weiter zu niedrigen Wellenzahlen hin ausgedehnte Transmissionsbereich von KBr erlaubte für CO/Fe/KBr(001) die Beobachtung von Absorptionsfrequenzen auch unterhalb etwa 1300 cm^{-1} . Die schwache Absorptionslinie bei ca. 1100 cm^{-1} in den Spektren von CO/Fe/KBr(001) (Abb. 5.3, 1,0 nm, 2,0 nm und 3,2 nm Fe) hat ihren Ursprung wahrscheinlich in der C-O-Streckschwingung von Kohlenmonoxid, adsorbiert in einer 4-fach-koordinierten Adsorptionsplatzgeometrie auf Fe(001)-Facetten (\parallel MgO(001)) mit einer stark gegen die lokale Oberfläche gekippten Molekülachse [Ben85].

5.3.4 Andere Adsorptionsplätze

Der Ursprung der Absorptionslinie bei etwa 1700 cm^{-1} im Regime geringer Bedeckungen (0,5–1,0 nm Fe/MgO(001), Fe-Filmpräparation bei $\sim 315\text{ K}$) konnte mit Hilfe der Fachliteratur zu CO an Fe(001), Fe(011) und Fe(111) nicht geklärt werden. In keiner der weiter oben aufgeführten Arbeiten wurde von einer vergleichbaren Schwingungsfrequenz berichtet. Denkbar sind Adsorptionsplätze an höher indizierten Fe $\{hkl\}$ -Facetten oder an Ecken oder Kanten von Eiseninseln.

In den CO-Spektren der bei 430 K aufgedampften Filme erscheint bei höheren Schichtdicken (3,0–5,9 nm, schwach ausgeprägt bereits bei 1,9 nm und 2,2 nm) eine Absorptionslinie bei ca. 2140 cm^{-1} . Dieser Wert ist in etwa gleich dem Gasphasenwert von 2143 cm^{-1} . Es kann ausgeschlossen werden, daß diese Linie auf die C-O-Streckschwingung von direkt auf der MgO(001)-Substratoberfläche physisorbiertem Kohlenmonoxid, etwa auf der unbedampften Substratrückseite, zurückzuführen ist. Gründe hierfür sind zum einen die eindeutige Fe-Schichtdickenabhängigkeit, das Fehlen entsprechender Linien in den CO-Spektren der bei $\sim 315\text{ K}$ aufgedampften Filme und die Tatsache, daß CO auf einer im UHV hergestellten MgO(001)-Oberfläche erst unterhalb von etwa 60 K adsorbiert [Ger95], was deutlich unter den Substrattemperaturen um 100 K während des CO-Angebots liegt. Mögliche Erklärung wäre eine zweite Lage schwach gebundenen Kohlenmonoxids in den vergleichsweise tiefen Gräben zwischen den Inseln auf der Filmoberfläche der bei 430 K aufgedampften Eisenfilme [Thü95][Law97][Thü98].

5.3.5 Weitere Fe-Schichtdicken- und CO-Bedeckungsabhängigkeiten

Bei den CO/Fe/MgO(001)-Untersuchungen werden die niederfrequenten Absorptionslinien, verglichen mit der asymmetrischen Hauptlinie, mit wachsender Fe-Schichtdicke schwächer. Deutlicher als in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 ist dies in den Abb. 5.7 und 5.8 im folgenden Abschnitt 5.4 zu sehen. Dies zeigt an, daß bei wachsender Fe-Filmstärke ein Wandel in der Filmmorphologie, insbesondere das Verschwinden von Fe{111}-Facetten stattfindet. Dies und die Tatsache, daß bei Fe-Schichtdicken, die etwas höher liegen als die Dicken, bei denen das MgO-Substrat vollständig mit Eisen bedeckt ist (0,7–1,0 nm bei 315 K, 1,7–2,9 nm bei 430 K [Fah99]), eine erhöhte Anzahl von Absorptionslinien auftritt (1,4 nm bei \sim 315 K und 3,0–3,2 nm bei 430 K) kann als Hinweis auf den Übergang vom heteroepitaktischen Wachstum von Fe auf MgO(001) zum homoepitaktischen Wachstum von Fe auf Fe(001) interpretiert werden. Bei CO/Fe/KBr(001) tritt eine Häufung von verschiedenen Absorptionslinien bei 3,2 nm auf. Wenn die Ergebnisse aus den Messungen mit MgO(001) als Substrat hinsichtlich der Schichtdickenabhängigkeit des spektralen Verlaufs in den Fe-Film-Transmissionsspektren (Abschnitt 4.3) und des Auftretens einer größeren Anzahl von Absorptionslinien bei gerade geschlossenen Filmen verallgemeinert werden dürfen, sollte das Schließen der hier hergestellten Fe-Filme auf KBr(001) bei etwa 3 nm stattfinden.

Für die bei niedriger CO-Bedeckung beobachtete Blauverschiebung der Absorptionslinien mit zunehmender CO-Dosis kann sowohl chemische Verschiebung als auch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen senkrecht zur lokalen Oberfläche stehenden CO-Molekül-Dipolmomenten verantwortlich sein (Abschnitt 3.3.1). Eine Trennung beider Effekte ist in den hier durchgeführten Experimenten nicht möglich. Dazu wären Untersuchungen mit Isotopengemischen erforderlich gewesen [Hof83][Van97]. Im Regime höherer CO-Bedeckungen (\gtrsim 3 L) ist eine Umbesetzung von Adsorptionsplätzen denkbar. Auch kann eine zusätzliche Besetzung anderer, bei geringen Bedeckungen nicht besetzter Plätze mit ähnlicher Schwingungsfrequenz zu einer 'scheinbaren' Verschiebung der Linien führen.

5.4 Die CO-Absorptionslinienform

Die Fano-artig asymmetrische Absorptionslinie bei $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ (kleine Bedeckungen) wurde im vorangegangenen Abschnitt der C-O-Streckschwingung von Kohlenmonoxid auf *on-top*-Plätzen von Fe{011}-Facetten zugeordnet. Die Form dieser Linie wurde auf ihre Abhängigkeit von der Fe-Filmdicke und vom CO-Angebot untersucht.

5.4.1 Beschreibung der Linienform im Transmissionsspektrum

Zur quantitativen Erfassung der Fano-Linienform wurde die von D. C. Langreth für den Fall einer nicht-adiabatischen Kopplung zwischen Adsorbatschwingung und elektronischen Anregungen abgeleitete Linienformfunktion verwendet (siehe Abschnitt 3.3.3):

$$\text{Im } \alpha_{\parallel}(\tilde{\nu}) = \text{Im } \alpha_{\text{r}\parallel}(\tilde{\nu}) + \left(\frac{\mu_{\parallel}^{\prime 2} \tilde{\nu}_0}{\pi c} \right) \frac{\tilde{\nu} \Gamma (1 - \tilde{\nu}^2 \tau^2) - 2 \tilde{\nu} \tau (\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_0^2)}{(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \Gamma^2}, \quad (5.1)$$

wobei der Index '||' jeweils die Komponenten für elektrische Felder parallel zur Oberfläche bezeichnet, $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c$, $\tilde{\nu}_0 = \omega_0/2\pi c$ und $\Gamma = \gamma/2\pi c$.^{5.1} In Langreths Original-Linienformfunktion hat der Imaginärteil $\text{Im } \alpha_{\text{r}\parallel}(\tilde{\nu})$ der Polarisierbarkeit des induzierten resonanten Zustands die Form:

$$\text{Im } \alpha_{\text{r}\parallel}(\tilde{\nu}) = \left(\frac{\mu_{\parallel}^{\prime 2} \tilde{\nu}_0}{\pi c} \right) \frac{\tilde{\nu} \tau}{\Gamma}. \quad (5.2)$$

Im IR-Transmissionsspektrum bewirkt dieser eine breitbandige, linear mit der Wellenzahl ansteigende Hintergrundsabsorption. Dieser lineare Verlauf ist das Resultat der idealisierenden Annahmen bei der Ableitung der Linienformfunktion [Lan85]. In den gemessenen Spektren konnte der breitbandige, nicht-vibronische Hintergrund nicht gemäß dieses idealen Verlaufs beschrieben werden. M. Franz und Y. R. Wang [Fra93] zeigten, daß die Hintergrundsabsorption durch Elektron-Loch-Paar-Anregungen je nach Stärke des nicht-adiabatischen Effekts nicht zwingend dem linearen Verlauf von Gl. (5.2) folgen muß.

Bei der Anpassung der Linienform an die Spektren wurde der Untergrund über einen breiten Wellenzahlbereich um die Absorptionslinien ($1400 \text{ cm}^{-1} - 2600 \text{ cm}^{-1}$) durch lineare Grundlinien beschrieben. Im Fall des 3,4 nm dicken, bei $\sim 315 \text{ K}$ auf MgO(001) aufgedampften Films wurden parabolische Basislinien angenommen.^{5.2} Es sei hier angemerkt, daß bei CO-Sättigungsbedeckung meist eine mit steigender Wellenzahl zunehmende Hintergrundsabsorption zu beobachten war, was in der Tendenz grob Gl. (5.2) entspricht.

Zur Beschreibung der Transmissionsspektren wurde die in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte Näherungsformel (3.11) für das Verhältnis aus der Transmission T_{afs} des

^{5.1} Da die gemessenen IR-Spektren als Funktion der Wellenzahl vorliegen, wurde hier von ω (in Gl. (3.17) aus Abschnitt 3.3.3) zu $\tilde{\nu}$ als unabhängige Variable übergegangen. Der Größe τ in Gl. (5.1) entspricht in Gl. (3.17) der Größe $2\pi c \tau$ (gleiches Symbol, aber andere Bedeutung!).

^{5.2} In diesem Fall war mit hoher Wahrscheinlichkeit eine nicht stabile Substrattemperatur während des CO-Angebots und damit eine Verschiebung der MgO-Absorptionskante verantwortlich.

CO/Fe/Substrat-Systeme und der Transmission T_{fs} der Probe vor der Adsorption von Kohlenmonoxid verwendet:

$$\frac{T_{\text{afs}}}{T_{\text{fs}}} = 1 - \frac{4\pi \tilde{\nu} N_s}{\varepsilon_0 (n_s + 1)} \text{Im} \alpha_{\parallel}(\tilde{\nu}). \quad (5.3)$$

Die Kombination der Gleichungen (5.1) und (5.3) ergibt die in dieser Arbeit zur Beschreibung der Linienform der asymmetrischen Absorptionslinien eingesetzte Fitformel. Dabei wurde der Term $\text{Im} \alpha_{\parallel}(\tilde{\nu})$ in Gl. (5.1) substrahiert und statt dessen zur Berücksichtigung der breitbandigen nicht-vibronischen Hintergrundsabsorption der Term $B(\tilde{\nu})$ eingeführt, so daß

$$\frac{T_{\text{afs}}}{T_{\text{fs}}} = 1 - B(\tilde{\nu}) - \frac{4(N_s \mu_{\parallel}^2) \tilde{\nu} \tilde{\nu}_0}{\varepsilon_0 c (n_s + 1)} \left[\frac{\tilde{\nu} \Gamma (1 - \tilde{\nu}^2 \tau^2) - 2\tilde{\nu} \tau (\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_0^2)}{(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \Gamma^2} \right]. \quad (5.4)$$

Der Term $B(\tilde{\nu})$ berücksichtigt sowohl die breitbandige Verschiebung $\frac{4\pi \tilde{\nu} N_s}{\varepsilon_0 (n_s + 1)} \text{Im} \alpha_{\parallel}(\tilde{\nu})$ der Grundlinie als Folge des bei nicht-adiabatischer Kopplung zwischen Adsorbatschwingung und elektronischen Übergängen vorhandenen Imaginärteils des elektronischen Beitrags zur Polarisierbarkeit als auch mögliche experimentell bedingte Verschiebungen der Grundlinie, etwa bei nicht vollständig frequenzunabhängiger und damit nicht durch die in Abschnitt 2.9.3 beschriebene Methode exakt korrigierter Detektordrift. Explizit wurde der Untergrund durch

$$B(\tilde{\nu}) = a_0 + a_1 \tilde{\nu} (+a_2 \tilde{\nu}^2) \quad (5.5)$$

beschrieben. Der in $\tilde{\nu}$ quadratische Term in der Klammer in Gl. (5.5) wurde nur für die CO-Spektren des 3,4 nm dicken, bei ~ 315 K aufgedampften Fe-Films benutzt. Den Koeffizienten a_0 , a_1 (und gegebenenfalls a_2) ist keine physikalische Bedeutung beizumessen. Die Einführung des Terms $B(\tilde{\nu})$ in Gl. (5.4) ist äquivalent der bei quantitativen Auswertung von Schwingungsspektren üblichen Basislinienkorrektur [Gün95]. Den qualitativen Verlauf von $T_{\text{afs}}/T_{\text{fs}}$ nach Gl. (5.4) mit $B(\tilde{\nu}) = 0$ zeigt Abb. 5.6.

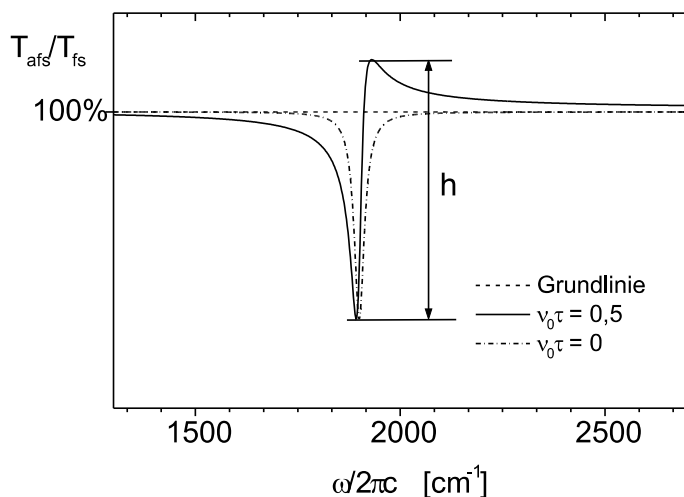


Abb. 5.6: Qualitativer Verlauf von $T_{\text{afs}}/T_{\text{fs}}$ nach Gl. (5.4). Für die breitbandige Hintergrundsabsorption (Grundlinie) wurde $B(\tilde{\nu}) = 0$ angenommen, für $\tilde{\nu}_0 = 1900 \text{ cm}^{-1}$, für $\Gamma = 30 \text{ cm}^{-1}$, für $\tilde{\nu}_0 \tau = 0$ bzw. 0, 5. Die Signalstärke h ist die Differenz zwischen Transmissionsmaximum und -minimum.

Als Brechungsindex n_s des Substrats wurde in Gl. (5.4) für MgO als mittlerer Brechungsindex der Wert $n_{\text{MgO}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{MgO}}} = 1,63$, welcher sich aus der Bestimmung von $\varepsilon_{\text{MgO}}(\tilde{\nu})$ aus den Reflexionsspektren bei 2000 cm^{-1} ergab (Abschnitt 4.1.1), angenommen. Für den Brechungsindex von Kaliumbromid wurde $n_{\text{KBr}} = 1,54$ [Bru] verwendet.

Die Anpassung von Gl. (5.4) an die IR-Transmissionsspektren lieferte für jedes ausgewertete Spektrum einen Satz von vier Parametern zu Beschreibung der Fano-artigen Form der asymmetrischen Absorptionslinie:

1. den Oszillatorstärkeparameter $N_s \mu_{\parallel}^2$, also das Produkt aus der Bedeckung N_s (= Zahl der CO-Moleküle in *on-top*-Geometrie auf Fe{011}-Facetten pro Flächeneinheit) und dem Quadrat μ_{\parallel}^2 der zur Substratoberfläche parallelen Komponente des Realteils des dynamischen Dipolmoments, als Maß für die Intensität der Absorptionslinie,
2. die Resonanzwellenzahl $\tilde{\nu}_0$,
3. die Linienbreite Γ und
4. den Parameter τ , meist, sowie auch hier, angegeben in Form des Asymmetrieparameters $\tilde{\nu}_0 \tau$, welcher das Fano-artige Linienformprofil verursacht.

Ausgewertet wurden die CO-Spektren für geringe Bedeckungen (CO-Angebot $\lesssim 2 \text{ L}$), da dann die einzelnen Absorptionslinien gut voneinander getrennt waren. Gl. (5.1) wurde für den Ein-Oszillator-Fall, d.h. für ein einzelnes, isoliertes, an einer Metalloberfläche adsorbiertes Molekül abgeleitet. Wechselwirken die Moleküle bei endlicher Bedeckung über Dipol-Dipol-Kopplung miteinander, so sind die Linienformparameter die renormierten Parameter eines einzelnen Adsorbatmoleküls [Cr187]. Bei Wechselwirkung verschiedener Adsorbatschwingungsmoden untereinander ist Gl. (5.1) zur Beschreibung der Fano-Linienform überfordert.

5.4.2 Ergebnisse der Linienformanalyse und ihre Diskussion

Die ausgewerteten Spektren sind in Abb. 5.7 (CO/Fe/MgO(001)($\sim 315 \text{ K}$)), in Abb. 5.8 (CO/Fe/MgO(001)(430 K)) und in Abb. 5.9 (CO/Fe/KBr(001)) dargestellt. Die zugehörigen Linienformparameter $N_s \mu_{\parallel}^2$, $\tilde{\nu}_0$, Γ und τ bzw. $\tilde{\nu}_0 \tau$ sind in Tab. 5.2, in Tab. 5.3 bzw. Tab. 5.4 aufgeführt.

Bei der Auswertung der CO-Linienform wurden die Spektren zu dem $3,5 \text{ nm}$ und dem $5,2 \text{ nm}$ dicken, bei 430 K auf MgO aufgedampften Film und zu dem $0,5 \text{ nm}$, dem $2,0 \text{ nm}$ und dem $3,2 \text{ nm}$ dicken Fe-Film auf KBr ausgenommen, weil bei diesen Spektren auch bei geringem CO-Angebot keine saubere Trennung der einzelnen Absorptionslinien möglich war.

Die Fehler der in den Tabellen 5.2 – 5.4 angegebenen Linienformparameter sind für $N_s \mu_{\parallel}^2 \pm 10\%$, für $\tilde{\nu}_0 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, für $\Gamma \pm 15\%$ und für $\tilde{\nu}_0 \tau \pm 10\%$. Diese Fehlergrenzen geben für den jeweiligen Parameter den Bereich an, in dem eine sinnvolle Anpassung der Linienform an die experimentellen Daten möglich war. Die Hauptursache für die Unsicherheiten liegt in der Schwierigkeit bei der breiten Struktur der Fano-artigen Linienform eine geeignete Grundlinie ($B(\tilde{\nu})$ in Gl. (5.4)) zu wählen.

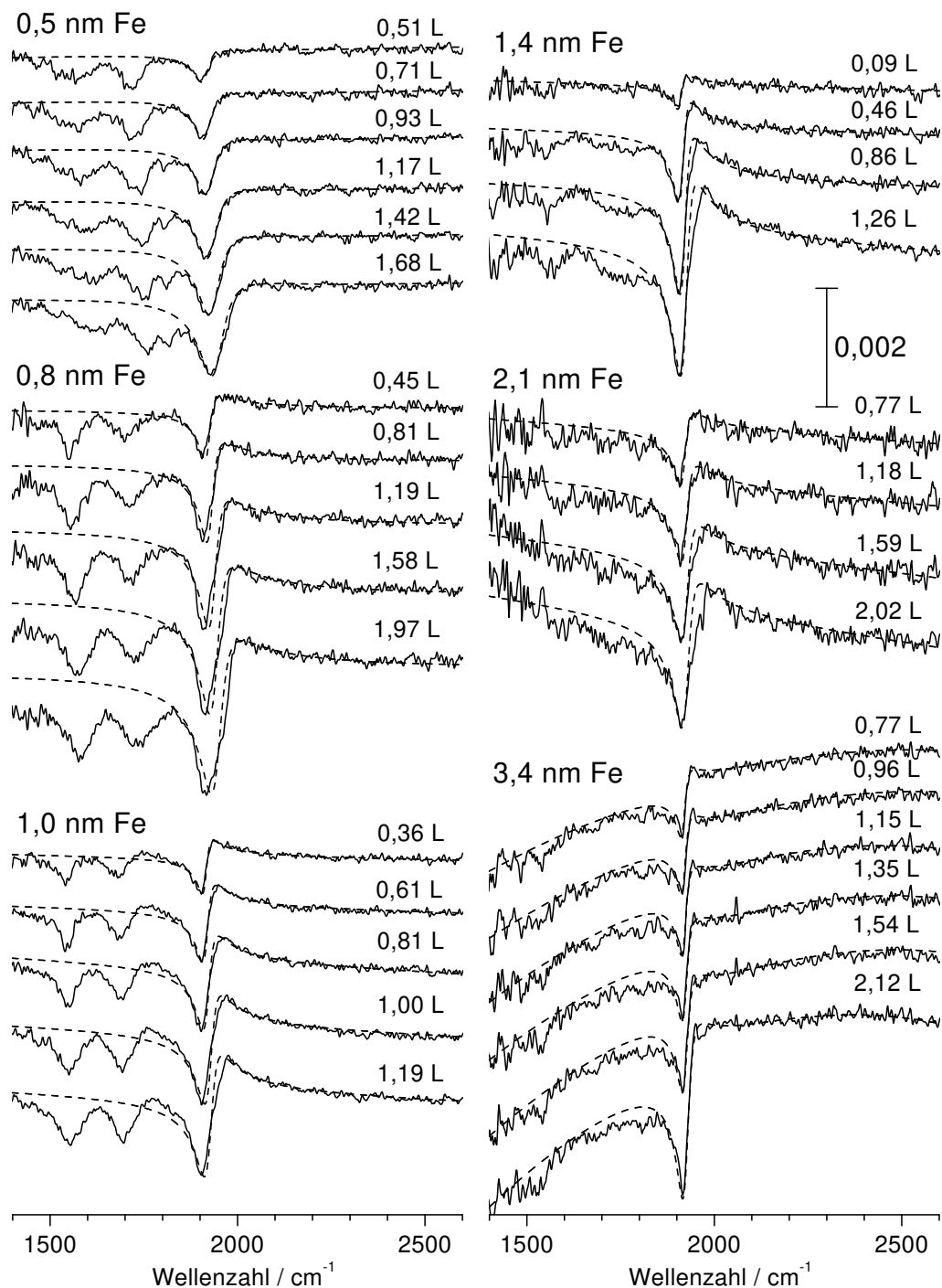


Abb. 5.7: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit von CO-Angebot und Fe-Filmstärke. Die Eisenfilme wurden bei Substrattemperaturen von 310-322 K aufgedampft. Durchgezogene Linien: Messungen, gestrichelte Linien: Anpassung von Gl. (5.4) an die Daten (Parameter siehe Tab. 5.2).

CO/Fe/MgO(001) Filmpräparation bei ~315 K						
d_{Fe} [nm]	CO-Angebot [L]	$N_s \mu_{\parallel}^2$ [A/V]	ν_0 [cm ⁻¹]	Γ [cm ⁻¹]	τ [cm]	$\nu_0 \tau$
0,5	0,51	1,9E-8	1910	50	1,4E-4	0,27
	0,71	3,0E-8	1915	55	1,4E-4	0,27
	0,93	3,9E-8	1923	60	1,4E-4	0,27
	1,17	5,3E-8	1927	65	1,4E-4	0,27
	1,42	6,5E-8	1933	70	1,4E-4	0,27
	1,68	8,4E-8	1942	78	1,5E-4	0,29
0,8	0,45	2,3E-8	1922	35	2,7E-4	0,52
	0,81	4,1E-8	1928	40	2,6E-4	0,50
	1,19	6,2E-8	1935	48	2,7E-4	0,52
	1,58	8,2E-8	1940	55	2,7E-4	0,52
	1,97	1,0E-7	1946	64	2,6E-4	0,51
1,0	0,36	1,3E-8	1915	27	3,5E-4	0,67
	0,61	2,3E-8	1918	33	3,5E-4	0,67
	0,81	3,2E-8	1921	38	3,5E-4	0,67
	1,00	4,0E-8	1927	42	3,6E-4	0,69
	1,19	4,7E-8	1927	45	3,7E-4	0,71
1,4	0,09	8,0E-9	1910	25	3,2E-4	0,61
	0,46	2,8E-8	1915	30	3,3E-4	0,63
	0,86	5,0E-8	1920	35	3,4E-4	0,65
	1,26	7,0E-8	1923	40	3,4E-4	0,65
2,1	0,77	2,6E-8	1918	35	2,8E-4	0,54
	1,18	3,7E-8	1922	38	2,9E-4	0,56
	1,59	4,7E-8	1924	42	3,0E-4	0,58
	2,02	6,4E-8	1926	45	3,0E-4	0,58
3,4	0,77	1,8E-8	1918	28	2,8E-4	0,54
	0,96	2,1E-8	1919	28	2,8E-4	0,54
	1,15	2,6E-8	1920	30	2,6E-4	0,50
	1,35	3,4E-8	1922	33	2,5E-4	0,48
	1,54	4,0E-8	1923	35	2,5E-4	0,48
	2,12	6,7E-8	1925	38	2,5E-4	0,48

Tab. 5.2: Linienformparameter zu den Kurven in Abb. 5.7.

Zur Darstellung der Fe-Schichtdickenabhängigkeit der Linienformparameter wurde jeder der vier Parameter aus den Tabellen 5.2 und 5.3 (CO/Fe/MgO(001)) gegen das CO-Angebot aufgetragen und der Wert des Parameters bei 0,5 L durch lineare Interpolation (in wenigen Fällen durch lineare Extrapolation) bestimmt. Für die beiden Fe-Filme (2,0 nm und 3,6 nm) auf KBr(001), für welche die Parametrisierung der Linienform gemäß Gl. (5.4) möglich war (Abb. 5.9 und Tab. 5.4), wurde darauf verzichtet, da Aussagen über Fe-schichtdickenabhängige Tendenzen nicht möglich waren.

Abb. 5.10 zeigt die für ein CO-Angebot von 0,5 L bestimmten Linienformparameter zur Beschreibung der asymmetrischen Hauptabsorptionslinie von CO/Fe/MgO(001) für die beiden Fe-Filmpräparationstemperaturen ~315 K und 430 K.

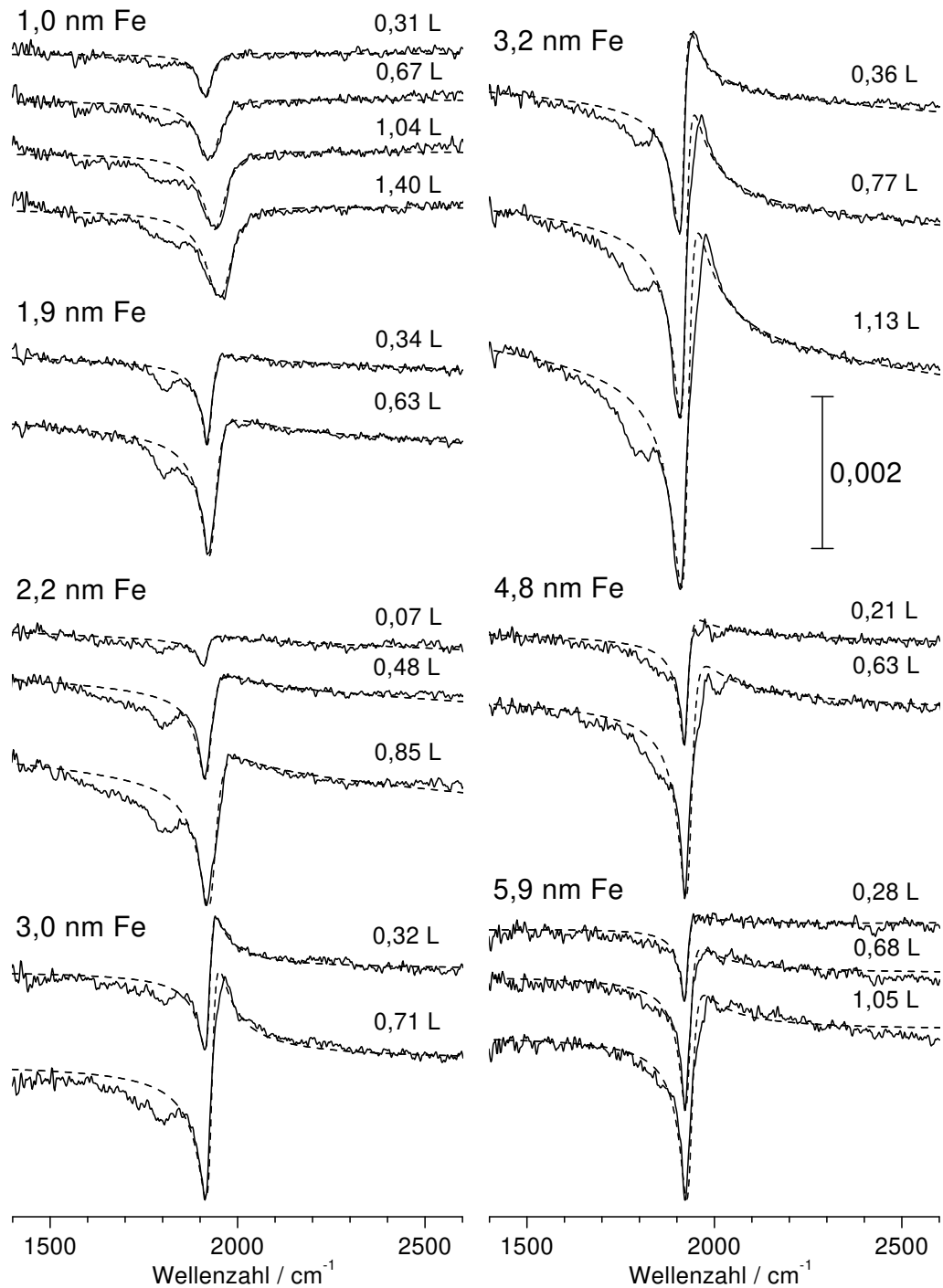


Abb. 5.8: Transmission von CO/Fe/MgO(001), normiert auf die Transmission von Fe/MgO(001), in Abhängigkeit von CO-Angebot und Fe-Filmdicke. Die Eisenfilme wurden bei einer Substrattemperatur von 430 K aufgedampft. Durchgezogene Linien: Messungen, gestrichelte Linien: Anpassung von Gl. (5.4) an die Daten (Parameter siehe Tab. 5.3).

CO/Fe/MgO(001) Filmpräparation bei 430 K						
d_{Fe} [nm]	CO-Angebot [L]	$N_s \mu_{\parallel}^2$ [A/V]	ν_0 [cm ⁻¹]	Γ [cm ⁻¹]	τ [cm]	$\nu_0 \tau$
1,0	0,31	1,9E-8	1917	42	6,0E-5	0,12
	0,67	4,3E-8	1929	70	6,5E-5	0,13
	1,04	5,7E-8	1943	73	6,5E-5	0,13
	1,40	7,5E-8	1957	83	7,0E-5	0,14
1,9	0,34	2,8E-8	1924	33	1,6E-4	0,31
	0,63	6,1E-8	1932	48	1,7E-4	0,33
2,2	0,07	8,5E-9	1914	31	2,0E-4	0,38
	0,48	4,0E-8	1922	43	2,0E-4	0,38
	0,85	7,0E-8	1932	52	2,0E-4	0,39
3,0	0,32	2,3E-8	1925	29	4,3E-4	0,83
	0,71	4,8E-8	1930	35	4,3E-4	0,83
3,2	0,36	4,0E-8	1917	29	3,7E-4	0,71
	0,77	7,3E-8	1922	35	3,7E-4	0,71
	1,13	1,0E-7	1928	43	3,9E-4	0,75
4,8	0,21	3,1E-8	1925	28	2,1E-4	0,40
	0,63	7,9E-8	1933	40	2,3E-4	0,44
5,9	0,28	1,9E-8	1925	25	2,0E-4	0,39
	0,68	4,4E-8	1930	32	2,3E-4	0,44
	1,05	6,3E-8	1935	37	2,5E-4	0,46

Tab. 5.3: Linienformparameter zu den Kurven in Abb. 5.8.

Im Rahmen der Fehlerbalken, welche die Unsicherheiten bei der Parameterbestimmung berücksichtigen, lassen sich im Verlauf der Resonanzwellenzahl $\tilde{\nu}_0$ und des Oszillatorstärkeparameters $N_s \mu_{\parallel}^2$ keine eindeutigen Abhängigkeiten von der Fe-Schichtdicke feststellen, können allerdings auch nicht ausgeschlossen werden. Sowohl $\tilde{\nu}_0$ als auch $N_s \mu_{\parallel}^2$ sind stark bedeckungsabhängige Größen. Wie in Abschnitt 3.3.1 ausgeführt wurde, beeinflussen bedeckungsabhängige Verschiebungseffekte (Dipol-Dipol-Wechselwirkung und chemische Effekte) die Frequenz der internen C-O-Streckschwingung. Der Einfluß der Bedeckung auf den Oszillatorstärkeparameter $N_s \mu_{\parallel}^2$ ist offensichtlich. Wenn bedeckungsabhängige Orientierungs- und Stärkeänderungen des dynamischen Dipolmoments vernachlässigbar sind, ist $N_s \mu_{\parallel}^2$ proportional zur Bedeckung. Das Unvermögen, eindeutige Aussagen über die Schichtdickenabhängigkeit von $\tilde{\nu}_0$ und $N_s \mu_{\parallel}^2$ zu machen, liegt in der in den Fehlerbalken nicht berücksichtigten Unsicherheit in der Größe der Bedeckung, die beim Vergleich von Messungen bei gleichem CO-Angebot auftritt. Wie später gezeigt wird, sind die Bedeckungen bei 0,5L zwar in etwa der gleicher Größenordnung, aber dennoch unterschiedlich.

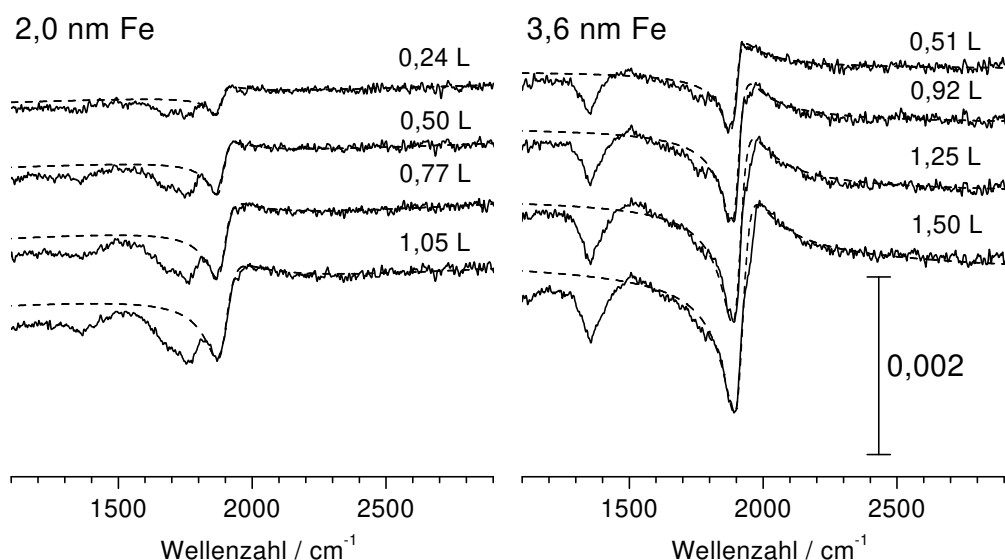


Abb. 5.9: Transmission von CO/Fe/KBr(001), normiert auf die Transmission von Fe/KBr(001), für zwei Fe-Filmdicken und als Funktion des CO-Angebots. Die Eisenfilme wurden bei Substrattemperaturen von 126 K (2,0 nm) und 118 K (3,6 nm) aufgedampft. Durchgezogene Linien: Messungen, gestrichelte Linien: Anpassung von Gl. (5.4) an die Daten (Parameter siehe Tab. 5.4).

CO/Fe/KBr(001)						
d_{Fe} [nm]	CO-Angebot [L]	$N_s \mu_{\parallel}^2$ [A/V]	ν_0 [cm ⁻¹]	Γ [cm ⁻¹]	τ [cm]	$\nu_0 \tau$
2,0	0,24	9,0E-9	1880	50	3,3E-4	0,62
	0,50	2,0E-8	1886	60	3,2E-4	0,60
	0,77	3,6E-8	1890	75	3,1E-4	0,59
	1,05	5,5E-8	1895	90	3,0E-4	0,57
3,6	0,51	3,0E-8	1894	55	3,5E-4	0,66
	0,92	5,5E-8	1903	65	3,5E-4	0,67
	1,25	8,2E-8	1910	75	3,6E-4	0,69
	1,50	1,0E-7	1918	80	3,5E-4	0,67

Tab. 5.4: Linienformparameter zu den Kurven in Abb. 5.9.

Sowohl bei den bei ~ 315 K als auch bei den bei 430 K aufgedampften Fe-Filmen nimmt die Linienbreite Γ (bei gleichem CO-Angebot) tendenziell ab (Abb. 5.10b). Mit zunehmender Fe-Schichtdicke werden größere kristalline Facetten ausgebildet und der Unordnungsbeitrag zur Linienbreite wird kleiner.

Im betrachteten CO-Angebotsbereich ($\lesssim 2$ L) ist die Asymmetrie der Linie, beschrieben durch den Parameter $\tilde{\nu}_0 \tau$, soweit sich das im Rahmen der Fehler, beurteilen lässt unabhängig vom CO-Angebot (siehe Tab. 5.2 und Tab. 5.3), zeigt aber eine ausgeprägte

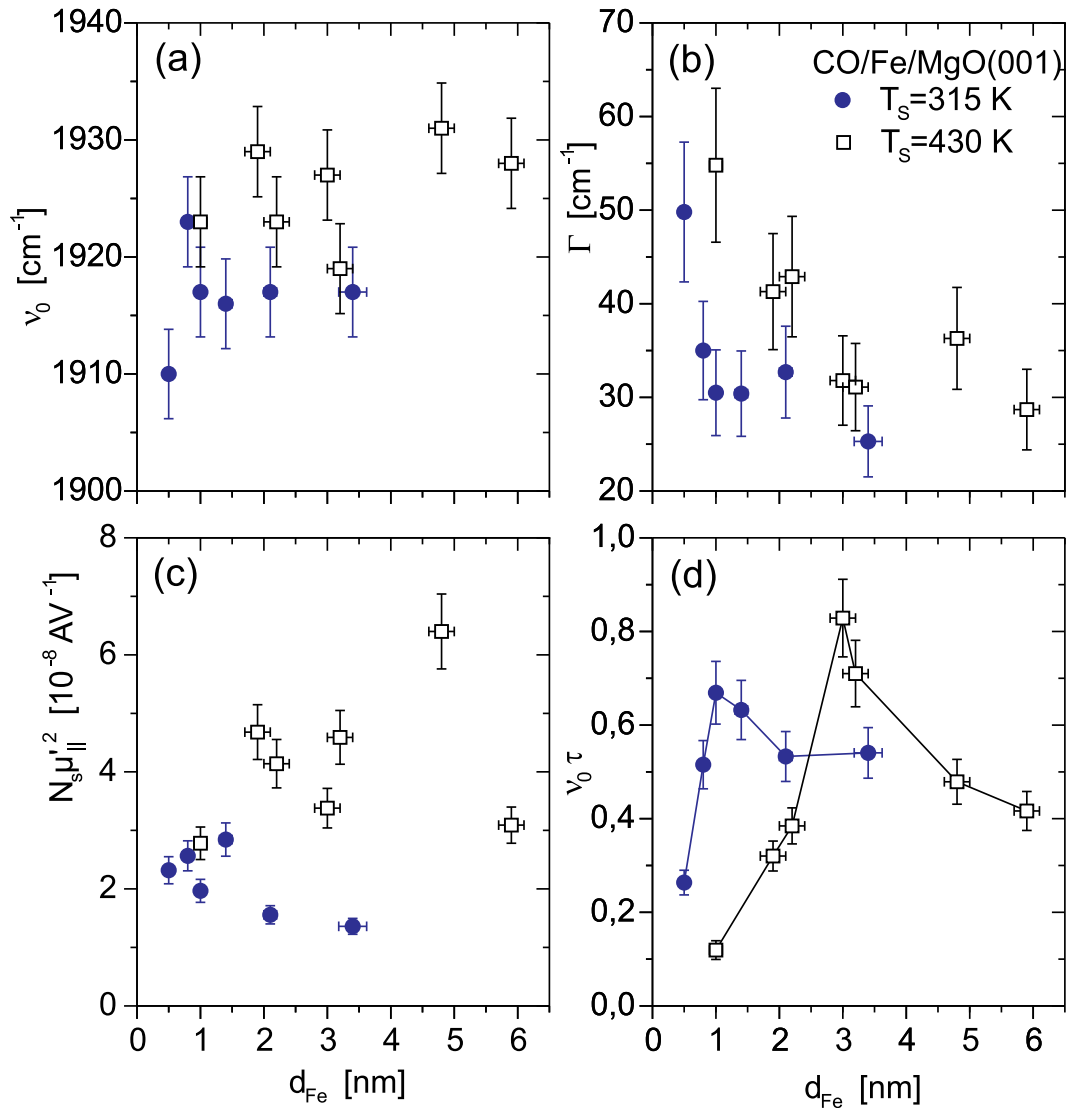


Abb. 5.10: Fe-Schichtdickenabhängigkeit der Linienformparameter der IR-Absorptionslinie bei $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ (CO *on-top* Fe{011}-Facetten) von CO/Fe/MgO(001) bei einem CO-Angebot von 0,5 L. Substrattemperatur bei Aufdampfen des Eisenfilms: offene Quadrate 430 K, gefüllte Kreise ~ 315 K.

Fe-Schichtdickenabhängigkeit (Abb. 5.10d). Die Werte von $\tilde{\nu}_0 \tau$ liegen für die bei ~ 315 K aufgedampften Filme zwischen $\sim 0,28$ (0,5 nm) und $\sim 0,70$ (1,0 nm), für die bei 430 K aufgedampften Filme zwischen $\sim 0,13$ (1,0 nm) und $\sim 0,83$ (3,0 nm). Die höchsten Werte, von denen bisher in der Fachliteratur berichtet wurde, sind 0,44 und 0,46 für den ersten Oberton der *wagging*-Mode von H/W(100) bzw. D/W(100) [Cha85]. Die Asymmetrie der CO-Absorptionslinie steigt zu Beginn mit zunehmender Fe-Schichtdicke schnell an, erreicht bei 1,0 nm (~ 315 K) und 3,0 nm (430 K) Maximalwerte und fällt dann wieder ab. Im Rahmen der Fehler entsprechen die Schichtdicken, bei denen jeweils das Maximum erreicht wird, Dicken, für welche Helium-Atomstrahl-Streu-Experimente an ähnlich präparierten Fe/MgO(001)-Filmen die vollständige Bedeckung der MgO(001)-Oberfläche

mit Eisen anzeigten [Fah99]. Die Fe-Schichtdicken maximaler Linienasymmetrie sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Filmdicken, bei denen die in Abschnitt 4.3 erwähnten Modellierungen der IR-Spektren von Fe/MgO(001) ein Divergieren der Elektronenstreurate ergaben [Bar98][Mag99].

5.5 Nachweis der verstärkten Infrarotabsorption

Wenn im Zusammenhang mit der Infrarotabsorption von Adsorbaten an Metallinseln oder rauhen Metalloberflächen von Verstärkung (SEIRA, *Surface Enhanced Infrared Absorption*) gesprochen wird, ist das Verhältnis der Intensitäten einer bestimmten Absorptionslinie bei Anwesenheit eines Metallfilms und ohne Metallfilm gemeint. Üblicherweise wird als Maß für die Intensität einer Absorptionslinie die Peakhöhe oder besser die Peakfläche angegeben. Die Fano-artige Asymmetrie der Linien macht eine Peakflächenbestimmung auf die übliche Weise unmöglich. Werden die im vorigen Abschnitt verwendeten Basislinien $B(\tilde{\nu})$ verwendet, so ergeben sich zum Teil negative Peakflächen! In den in dieser Arbeit gemessenen und entsprechend den Ausführungen des vorigen Abschnitts ausgewerteten Transmissionsspektren ist das quantitativ am besten zahlenmäßig erfaßbare Maß für die Intensität einer Absorptionslinie die Oszillatorstärke $N_s \mu_{\parallel}^2$. Anhand dieser Größe wird im folgenden die verstärkte IR-Absorption nachgewiesen. Da bei CO/Fe/KBr(001) die Parametrisierung der Linienform in der beschriebenen Weise nur für zwei Fe-Schichtdicken möglich war und die Sättigungsbedeckung erst bei wesentlich höheren CO-Dosen als bei geordneten Eisenoberflächen erreicht wurde (Abb. 5.11), wird im folgenden ausschließlich das System CO/Fe/MgO(001) betrachtet.

Die Fits im vorigen Abschnitt lieferten u.a. die Oszillatorstärkeparameter $N_s \mu_{\parallel}^2$ für die asymmetrische Hauptlinie für verschieden dicke und unterschiedlich hergestellte Eisenfilme sowie für verschiedene CO-Dosen. Zur Angabe der Verstärkung der IR-Absorption als Verhältnis der Intensitäten (Peakhöhen oder Peakflächen) mit und ohne Metallfilm, wie dies in der SEIRA-Literatur üblich ist, ist die Angabe des Verhältnisses V der Quadrate $(\mu'^2)_{\text{mF}}$ und $(\mu^2)_{\text{oF}}$ des dynamischen Dipolmoments mit bzw. ohne Fe-Film gleichwertig:

$$V := \frac{(\mu'^2)_{\text{mF}}}{(\mu^2)_{\text{oF}}}. \quad (5.6)$$

Die Definition gemäß Gl. (5.6) ist zwar der sonst üblichen Definition der Verstärkung gleichwertig, aber nicht gleichbedeutend. Bei gleicher Oszillatorstärke $N_s \mu_{\parallel}^2$, aber unterschiedlicher Asymmetrie $\tilde{\nu}_0 \tau$ ergeben sich unterschiedliche Signalstärken h , wobei hier darunter die Differenz zwischen Transmissionsmaximum und Transmissionsminimum zu verstehen sei (siehe Abb. 5.6),

$$h := \left(\frac{T}{T_0} \right)_{\text{max}} - \left(\frac{T}{T_0} \right)_{\text{min}} \quad (5.7)$$

Je größer $\tilde{\nu}_0 \tau$ ist, umso größer ist auch h .

5.5.1 Annahmen zur Abschätzung der Verstärkung

- Um den gemäß Gl. (5.6) definierten Verstärkungsfaktor V angeben zu können, bedarf es
- der Kenntnis der Orientierung des dynamischen Dipolmoments relativ zur Substratoberfläche, so daß von der Projektion μ'_{\parallel} des dynamischen Dipolmoments auf die zur Einfallrichtung der IR-Strahlung senkrecht stehende Substratoberfläche auf die Größe des Wertes μ' zurückgeschlossen werden kann,
 - der Kenntnis des Quadrats $(\mu^2)_{\text{oF}}$ des dynamischen Dipolmoments, wenn kein Fe-Film vorhanden ist, und
 - der Kenntnis der Bedeckung N_s , so daß aus $N_s \mu_{\parallel}^2$ der Wert μ_{\parallel}^2 für ein einzelnes CO-Molekül bestimmt werden kann.

Alle drei Faktoren waren in den durchgeführten Messungen nicht direkt zugänglich. Es können jedoch realistische Annahmen gemacht werden, die eine Abschätzung der Verstärkung der IR-Absorption von CO auf *on-top*-Plätzen von Fe{011}-Facetten ($\hat{=}$ asymmetrische Hauptlinie) erlauben. Diese Annahmen werden im folgenden dargestellt und diskutiert.

(a) Orientierung der CO-Moleküle

Für kleine CO-Angebotswerte, d.h. auch für kleine CO-Bedeckungen, wird hier angenommen, daß die Molekülachse, und damit das dynamische Dipolmoment, senkrecht zur lokalen Oberfläche der Fe{011}-Facetten orientiert ist. Dies entspricht den experimentellen Ergebnissen von E. Erley [Erl81] und den Resultaten theoretischer Berechnungen von S. P. Mehandru und A. B. Anderson [Meh88] für CO auf ausgedehnten Fe(011)-Einkristalloberflächen. Da für bcc-Eisen auf einer MgO(001)-Oberfläche die Fe{011}-Facetten in einem Winkel von 45° zur Substratoberfläche geneigt sind, gilt gleiches für das dynamische Dipolmoment:

$$(\mu')_{\text{mF}} = \frac{\mu'_{\parallel}}{\cos(45^\circ)}$$

Es sei angemerkt, daß T. Maruyama *et al.* [Mar94], abweichend zu [Erl81][Meh88], in winkelaufgelöster Photoemissionspektroskopie (ARUPS, *Angle-Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) bei kleinen CO-Dosen ($\leq 0,5$ L) eine gekippte Molekülachse beobachteten, welche sich bei mittlerem CO-Angebot (~ 2 L) aufrichtet und bei hoher Bedeckung (4 L) wieder kippt. Angaben zum Kippwinkel werden in [Mar94] nicht gemacht. Die Annahme einer senkrecht zur Oberfläche der Fe{011}-Facetten ausgerichteten Molekülachse ist daher nicht vollständig gesichert. Im Rahmen der hier durchgeführten IR-Transmissionsmessungen ergaben sich keine eindeutigen Hinweise für eine bedeckungsabhängige Umorientierung der CO-Molekülachse.

(b) Das nicht-verstärkte, adiabatische dynamische Dipolmoment

Bei 100 K, also bei etwa den Substrattemperaturen, bei denen in den hier durchgeführten Experimenten Kohlenmonoxid angeboten wurde, adsorbiert CO nicht auf

MgO(001) [Ger95]. Die komplizierte Struktur von CO auf MgO(001) bei $T_{\text{MgO}}=30-59$ K wurde von P. Audibert *et.al.* [Aud92] mit LEED, von J. Heidberg *et.al.* [Hei95] mit IR-Spektroskopie und von R. Gerlach *et.al.* [Ger95] mit HAS untersucht, konnte allerdings nicht vollständig aufgeklärt werden. Da daher nicht anzunehmen war, daß durch eigene IR-spektroskopische Untersuchungen an LHe-gekühlten Kristallen die effektive dynamische Ladung e^* und daraus den Betrag des nicht-verstärkten dynamischen Dipolmoments μ_{oF} bestimmt werden könnten, wurde auf solche Experimente verzichtet. Im Gegensatz zur Struktur von CO auf MgO(001) ist das System CO/NaCl(001) gut verstanden und kann daher hier zum Vergleich herangezogen werden. Für eine Monolage CO auf NaCl(001) (hergestellt durch Spalten im UHV) ist oberhalb von 35 K eine $p(1\times 1)$ -Struktur mit senkrecht zur Oberfläche orientierter Molekülachse nachgewiesen [Hei92]. Mit dieser Strukturinformation konnte aus der Peakfläche der IR-Absorptionslinie von CO/NaCl(001) [Hei92] eine effektive dynamische Ladung von $e^*\approx 0,4 e_0$ pro Ion (e_0 : Elementarladung) abgeschätzt werden. Mit der reduzierten Masse m^* des CO-Moleküls und einer Resonanzfrequenz $\omega_0/2\pi c=1910$ cm $^{-1}$ erhält man mit der Beziehung $\mu = e^*/\sqrt{2m^*\omega_0}$ für den zur Abschätzung der Verstärkung relevanten Vergleichswert $(\mu^2)_{\text{oF}}$ den Wert^{5.3}

$$(\mu^2)_{\text{oF}} = \frac{e^{*2}}{2m^*\omega_0} \approx 5 \times 10^{-28} \text{ m}^2 \frac{\text{A}}{\text{V}}.$$

(c) Abschätzung der CO-Bedeckung

Am schwierigsten gestaltet sich die Abschätzung der CO-Bedeckung, d.h. die Angabe der Zahl N_s der pro Flächeneinheit bei einer bestimmten CO-Dosis in *on-top*-Geometrie auf Fe{011}-Facetten adsorbierten Moleküle. Da hier die Verstärkung der IR-Absorption anhand der im vorigen Abschnitt bestimmten Oszillatorstärkeparameter $N_s \mu_{\parallel}^2$ für 0,5 L abgeschätzt werden soll, müßte für jeden Fe-Film die Bedeckung bei 0,5 L bekannt sein. Selbst bei Einkristalloberflächen ist die Bestimmung einer absoluten Bedeckung (Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit) häufig nicht einfach. Man beschränkt sich dann auf die Angabe einer relativen Bedeckung (Verhältnis der Bedeckung zur Sättigungsbdeckung). Zur Bestimmung absoluter Bedeckungen sind die experimentell nicht immer leicht zugänglichen Informationen über Adsorptionsverhalten und bedeckungsabhängige Adsorbatüberstruktur erforderlich. Im folgenden wird dargelegt wie hier die absolute Bedeckungen bei 0,5 L für die rauhen Fe-Filmoberflächen abgeschätzt wurden.

Wie Abb. 5.11 zeigt, wird bei den Messungen an CO/Fe/MgO(001) die Sättigungsbdeckung der Oberflächen bei vergleichbarem CO-Angebot erreicht wie bei ausgedehnten Fe-Einkristalloberflächen (Fe(001): ~ 6 L [Ben85][Ben86], Fe(011): ~ 2 L [Erl81]— ~ 4 L [Meh88] und Fe(111): ~ 6 L [Sei84]— $\sim 8,4$ L [Bar86]). Dies zeigt, daß für die Fe-Filme ein ähnliches Adsorptionsverhalten gelten muß wie bei ausgedehnten Fe-Einkristalloberflächen. Bei welchem CO-Angebot die Sättigung erreicht wird, hängt im wesentlichen

^{5.3} Wird hier berücksichtigt, daß μ eigentlich die Größe '(dynamisches Dipolmoment)/ $\sqrt{\hbar}$ ' ist (siehe Fußnote 3.3), so liefert $\sqrt{\mu_{\text{oF}}^2 \hbar}/(0,4 e_0) \approx 0,036$ Å als Wurzel des mittleren Auslenquadrats.

von den als letztes besetzten Adsorptionsplätzen ab, gibt daher in erster Linie Hinweise auf den Charakter dieses Adsorptionsplatztyps. An dieser Stelle interessiert speziell das Besetzungsverhalten für *on-top*-Plätze auf Fe{011}-Facetten. Die Spektren aus Abschnitt 5.2 von adsorbiertem CO an Fe-Filmen, die bei $\sim 315\text{K}$ und 430K Fe auf MgO(001) hergestellt wurden, zeigen, daß bei kleinen CO-Dosen bevorzugt drei bzw. zwei Adsorptionsplatztypen, von denen einer der *on-top*-Platz auf Fe{011} ist, besetzt werden. Erst ab einem CO-Angebot von etwa 2–3 L, d.h. nach Sättigung dieser Plätze, werden zusätzliche Absorptionslinien aufgrund der nun beginnenden Besetzung anderer Adsorptionsplatztypen beobachtet.

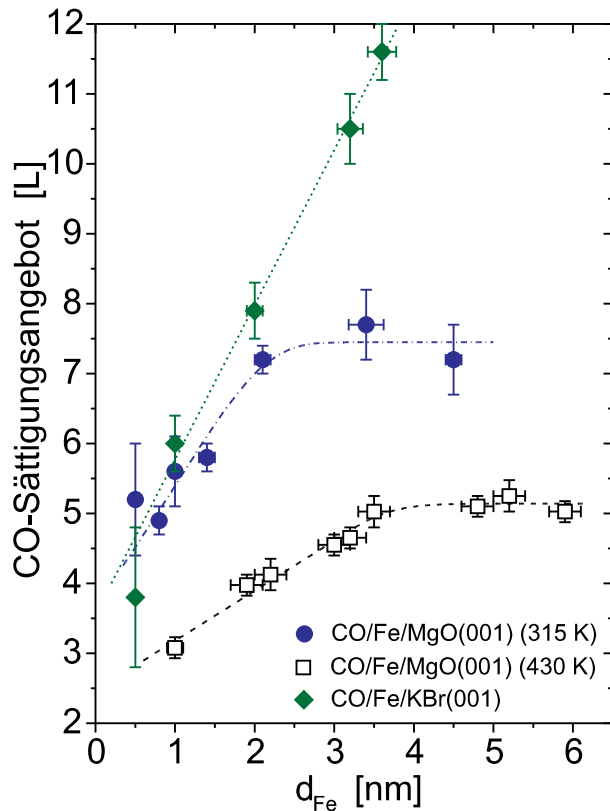


Abb. 5.11: CO-Sättigungsangebot bei einem CO-Partialdruck von $p_{\text{CO}} \approx 2 \times 10^{-6}$ Pa in Abhängigkeit von der Fe-Schichtdicke. Die Linien sollen das Auge des Betrachters führen.

Für einen einzelnen Fe-Film bleibt die Asymmetrie der Hauptlinie (Asymmetrieparameter in den Tab. 5.2 – 5.4) im Bereich kleiner CO-Angebote im Rahmen der Unsicherheiten bei der Parameterbestimmung unverändert. Wenn keine bedeckungsabhängige Umorientierung der CO-Molekülachse stattfindet (Annahme aus Punkt (a)) muß die Signalstärke h der asymmetrischen Hauptlinie, definiert in Gl. (5.7) (siehe dazu auch Abb. 5.6), im Bereich kleiner CO-Angebote, in welchem nur die Absorption durch CO auf *on-top*-Plätzen von Fe{011}-Facetten beiträgt, proportional zur der Gesamtzahl der CO-Moleküle auf solchen Plätzen sein,

$$h \propto N_s. \quad (5.8)$$

Abb. 5.12 zeigt den typischen Verlauf der Signalstärke h als Funktion des CO-Angebots am Beispiel von drei ausgewählten Messungen.

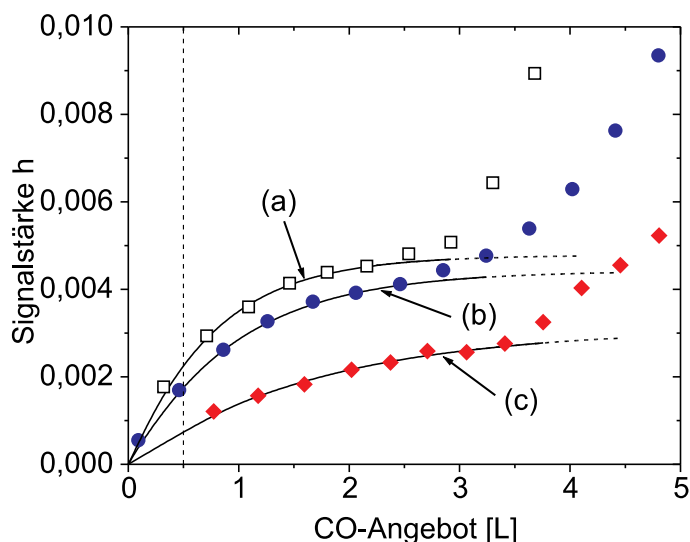


Abb. 5.12: Auftragung der Signalstärke h der asymmetrischen Hauptlinie gegen das CO-Angebot, am Beispiel von drei ausgewählten Messungen (Messreihen (a) 11a, (b) 5d und (c) 5e, Daten zur Fe-Filmpräparation siehe Tab. 5.1). Anpassung von Gl. (5.13) an die Daten mit
(a): $h^{(\text{sat})}=0,0048$, $\kappa=1,36 \text{ L}^{-1}$
(b): $h^{(\text{sat})}=0,0044$, $\kappa=1,07 \text{ L}^{-1}$
(c): $h^{(\text{sat})}=0,0031$, $\kappa=0,60 \text{ L}^{-1}$
Der erneute Anstieg ab etwa 2–3 L wird wahrscheinlich ausschließlich durch die Besetzung anderer Absorptionsplätze nach Sättigung der *on-top*-Plätze auf Fe{011}-Facetten verursacht.

Im hier interessierende Bereich kleiner CO-Angebote ($\lesssim 2 \text{ L}$) entspricht der Verlauf dem bei nicht-dissoziativer Adsorption typischen Verhalten. In diesem Fall kann für die Adsorptionsgeschwindigkeit, d.h. für die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit adsorbierten CO-Moleküle, angenommen werden [Hen94]:

$$\frac{dN_s}{dt} = S_0(1 - \Theta_r)Z_s, \quad (5.9)$$

wobei S_0 der Anfangskoeffizient ist, $\Theta_r = N_s/N_s^{(\text{sat})}$ die relative Bedeckung ($\Theta_r=1$ bei Sättigung), $N_s^{(\text{sat})}$ die Sättigungsbedeckung für Fe{011}-Facetten und Z_s die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Oberfläche treffenden CO-Moleküle (Stoßzahl). Gl. (5.9) vernachlässigt die Desorption von bereits adsorbierten Molekülen. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann die Stoßzahl Z_s über den CO-Partialdruck p_{CO} , die Masse m des Moleküls, die Boltzmann-Konstante k_B und die Temperatur T des angebotenen Gases berechnet werden [Hen94]:

$$Z_s = \frac{p_{\text{CO}}}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (5.10)$$

Einsetzen von Gl. (5.10) in Gl. (5.9) und eine anschließende Integration liefert:

$$N_s = N_s^{(\text{sat})} [1 - \exp(-\kappa x)] \propto h, \quad (5.11)$$

mit

$$\kappa = \frac{S_0}{N_s^{(\text{sat})} \sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (5.12)$$

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

Für den Anfangshaftkoeffizienten, welcher i.a. von der Temperatur und der geometrischen Struktur der Oberfläche abhängt, wird hier ein Wert im Bereich 0,5–1,0 angenommen. Solche Werte sind typisch bei der Adsorption von CO an den Oberflächen von Übergangsmetallen. Z.B. bestimmten R. L. Toomes *et.al.* [Too96] für CO/Co(10 $\bar{1}$ 0) bei 300 K über einen breiten CO-Angebotsbereich einen konstanten Haftkoeffizienten von 0,89. J. Benzinger *et.al.* [Ben80] berichteten von einem Wert $>0,5$ bei CO/Fe(001) im Temperaturbereich 150–300 K (genauere Angaben werden in [Ben80] nicht gemacht).

Da für kleine CO-Bedeckungen $h \propto N_s$ angenommen werden darf, kann im Bereich geringer CO-Angebote ($\lesssim 2L$) an die aus den Spektren bestimmte Signalstärke h in der Auftragung gegen das Angebot die Funktion

$$h = h^{(\text{sat})} [1 - \exp(-\kappa x)] \quad (5.13)$$

angepaßt werden. In Abb. 5.12 ist dies am Beispiel von drei verschiedenen Fe-Filmen dargestellt. Dies liefert den Wert $h^{(\text{sat})}$ bei Sättigung, welcher der Signalstärke entspräche, wenn außer *on-top*-Plätzen auf Fe{011}-Facetten keine weiteren Adsorptionsplätze besetzt würden, und den Wert κ , aus dem gemäß Gl. (5.12) mit $S_0=0,5-1,0$, $m=28$ u und einer Gastemperatur von ~ 300 K der Wert $N_s^{(\text{sat})}$ bestimmt werden kann. In Abb. 5.13(a) und (b) sind für die Eisenfilme, aufgedampft bei ~ 315 K bzw. 430 K, die auf diese Weise ermittelten Werte für $N_s^{(\text{sat})}$, normiert auf den Anfangshaftkoeffizienten S_0 , gegen die Fe-Schichtdicke aufgetragen. Die Fehlerbalken der Werte haben ihren Ursprung in den aus der Anpassung von Gl. (5.13) an die Daten resultierenden Fehlern von κ . Da der genaue Wert des Anfangshaftkoeffizienten S_0 nicht bekannt ist, jedoch, da es sich um den gleichen Adsorptionsplatztyp handelt, als unabhängig von der Fe-Schichtdicke angenommen werden kann, die Werte somit nur skaliert, ist die Normierung auf ihn in der schichtdickenabhängigen Auftragung sinnvoll.

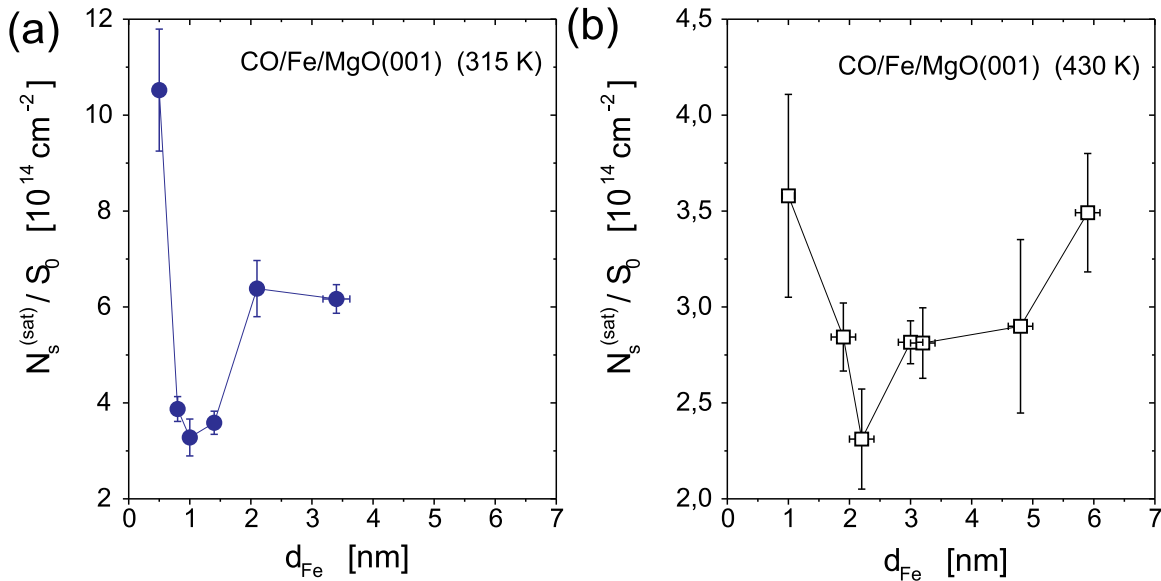


Abb. 5.13: Anzahl $N_s^{(\text{sat})}$ der CO-Moleküle in *on-top*-Adsorptionsplätzen auf Fe{011}-Facetten bei Sättigung, normiert auf den Anfangshaftkoeffizienten S_0 für Fe-Filme, die (a) bei 315 K und (b) bei 430 K auf MgO(001) aufgedampft wurden.

Die so erhaltenen Werte von $N_s^{(\text{sat})}$ (= Zahl der bei Sättigung pro Flächeneinheit *on-top* auf Fe{011}-Facetten adsorbierten CO-Moleküle) sind als ein Maß für die {011}-Facettierung der Filmoberflächen anzusehen. Diese ist offensichtlich im Fall der bei 430 K hergestellten Fe-Filme im Mittel weniger stark ausgeprägt als bei den Filmen, die bei ~ 315 K aufgedampft wurden (unterschiedliche Skaleneinteilung der $N_s^{(\text{sat})}/S_0$ -Achse in Abb. 5.13). Aus Abb. 5.13 geht hervor, daß diese Facettierung für bestimmte Fe-Filmstärken minimal wird ($\sim 1,0$ nm bei ~ 315 K und $\sim 2,2$ nm bei 430 K). Diese Schichtdickenwerte sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Schichtdicken für die vollständige Bedeckung der MgO(001)-Oberfläche mit Eisen aus HAS-Daten ([Fah99], Abschnitt 4.2), für das Divergieren der Elektronenstoßrate im Modell für die dielektrische Funktion des Fe-Films (Abschnitt 4.3) und für die maximale Asymmetrie der Absorptionslinie von CO in *on-top*-Geometrie auf Fe{011}-Facetten.

An dieser Stelle interessiert die Bedeckung der Fe-Filmoberflächen mit CO *on-top* auf Fe{011}-Facetten bei einem CO-Angebot von 0,5 L. Mit Gl. (5.11) und den Werten für $N_s^{(\text{sat})}$ ($\propto \kappa^{-1}$) kann diese Bedeckung für jeden einzelnen Fe-Film abgeschätzt werden. Auf diese Weise ergaben sich Werte im Bereich von

$$N_s = 1,0 - 1,3 \times 10^{14} \text{ CO-Moleküle/cm}^2 \text{ (bei 0,5 L).}$$

Die Fehler dieser Werte sind im wesentlichen durch die große Unsicherheit des Wertes für den Anfangskoeffizienten bedingt und liegen in der Größenordnung von 35%.

5.5.2 Ergebnis der Abschätzung

Mit der in Punkt (c) abgeschätzten Bedeckungen N_s bei 0,5 L und mit den in Abschnitt 5.4 für das gleiche CO-Angebot bestimmten Oszillatorstärkeparametern $N_s \mu_{\parallel}'^2$ (Abb. 5.10c) kann für jeden Fe-Film μ_{\parallel}' berechnet werden. Daraus lassen sich mit der in Punkt (a) gemachten Annahme über die Orientierung der CO-Molekülachse die entsprechenden μ_{mF}' bestimmen. Die gemäß Gl. (5.6) definierte Verstärkung ergibt sich dann durch den Vergleich mit dem nicht-verstärkten, adiabatischen dynamischen Dipolmoment μ_{oF} aus Punkt (b). Die so bestimmten Verstärkungsfaktoren für die IR-Absorption von *on-top* adsorbiertem CO auf Fe{011}-Facetten an den Oberflächen der verschiedenen Fe-Filme sind in Abb. 5.14 dargestellt.

Für Fe-Filme, die bei 430 K auf MgO(001) aufgedampft wurden, liegt die mittlere Verstärkung bei etwa 160, für Fe-Filme, die bei einer Substrattemperatur von etwa 315 K aufgebracht wurden, bei etwa 70. Der mit dem Wert 240 größte Verstärkungsfaktor wurde für den 4,8 nm dicken, bei 430 K auf MgO(001) aufgedampften Fe-Film ermittelt.

Im Rahmen des auf die beschriebene Weise durchgeführten Nachweises der oberflächenverstärkten IR-Absorption (SEIRA) am System CO/Fe/MgO(001) konnte keine eindeutige Fe-Schichtdickenabhängigkeit der Verstärkung ermittelt werden (siehe Abb. 5.14). Dies steht im - möglicherweise nur scheinbaren - Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Arbeiten, in denen an verschiedenen Systemen bei bestimmten Metallfilmstärken ein maximales Absorptionssignal beobachtet wird [Nis91][Nis93][Suz98]. Die

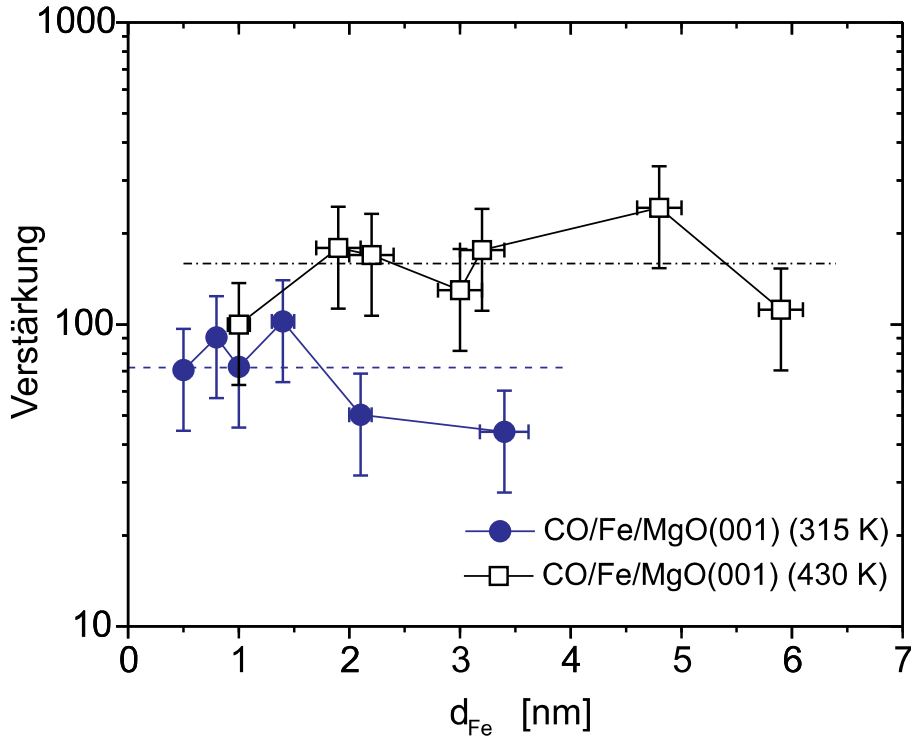


Abb. 5.14: Oberflächenverstärkte IR-Absorption von CO adsorbiert an dünnen Fe-Filmen auf MgO(001). Die horizontalen Linien entsprechen jeweils der mittleren Verstärkung (72 bei ~ 315 K und 159 bei 430 K).

Ursache für dieses abweichende Ergebnis könnte in der hier verwendeten zwar gleichwertigen, jedoch nicht gleichbedeutenden Definition des Verstärkungsfaktors durch eine mikroskopische Größe, d.h. durch das dynamische Dipolmoment des einzelnen CO-Moleküls, liegen. Üblicherweise wird die Verstärkung als Verhältnis der Peakhöhen (oder -flächen) einer bestimmten Absorptionslinie mit und ohne Metallfilm definiert. Hier ist die Signalstärke h , in Gl. (5.7) als Differenz zwischen Transmissionsmaximum und -minimum definiert, die der Peakhöhe entsprechende Größe. Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits erwähnt wurde, kann h bei gleicher Bedeckung und gleichem Wert des dynamischen Dipolmoments, also gleichem $N_s \mu_{\parallel}'^2$, je nach Stärke der Asymmetrie $\tilde{\nu}_0 \tau$ unterschiedliche Werte annehmen. Zur Darstellung des qualitativen Verlaufs der Signalstärke bei gleicher CO-Bedeckung eignen sich die oben durch Anpassung von Gl. (5.13) an die experimentellen Werte von h als Funktion des CO-Angebots (im Bereich $\lesssim 2L$) bestimmten Größen $h^{(\text{sat})}$ und κ . Die Größe $h^{(\text{sat})}$ gibt an welche Signalstärke zu messen wäre, wenn nach Sättigung der *on-top*-Plätze auf Fe{011}-Facetten keine weitere Besetzung anderer Adsorptionsplatztypen stattfände. Wie aus Abb. 5.13 hervorgeht ist die Zahl der bei Sättigung in entsprechender Geometrie adsorbierten CO-Moleküle unterschiedlich. Um den Vergleich der Signalstärke bei gleicher Bedeckung zu ermöglichen, muß $h^{(\text{sat})}$ auf die Zahl der zur Absorption beitragenden CO-Moleküle, welche proportional zu κ^{-1} ist (Gl. (5.12)), normiert werden. Das Produkt $h^{(\text{sat})} \kappa$ ist demnach proportional zum Beitrag eines einzelnen Moleküls zu dem bei Sättigung durch CO

auf *on-top*-Plätzen von Fe{011}-Facetten bedingten Anteil am Gesamtsignal und kann hier zur *qualitativen* Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit der Signalstärke bei gleicher CO-Bedeckung (hier ein einzelnes Molekül) herangezogen werden.

Abb. 5.15(linke Bildhälfte) zeigt die Auftragung der Größe $h^{(\text{sat})}_{\kappa}$ gegen die Fe-Schichtdicke für die beiden Substrattemperaturen bei der Herstellung der Eisenfilme. Im *qualitativen* Verlauf entspricht diese Darstellung der in der SEIRA-Literatur üblichen Auftragung der dort als Peakhöhenverhältnis (mit und ohne Metallfilm) definierten Verstärkung der IR-Absorption bei fester Bedeckung. In groben Zügen entspricht der Verlauf in Abb. 5.15 qualitativ dem des Asymmetrieparameters in Abb. 5.10c. Auch $h^{(\text{sat})}_{\kappa}$ erreicht ein Maximum bei etwa den gleichen Schichtdicken wie $\tilde{\nu}_0\tau$ (1,4 nm bzw. 1,0 nm bei ~ 315 K und 3,2 nm bzw. 3,0 nm bei 430 K).

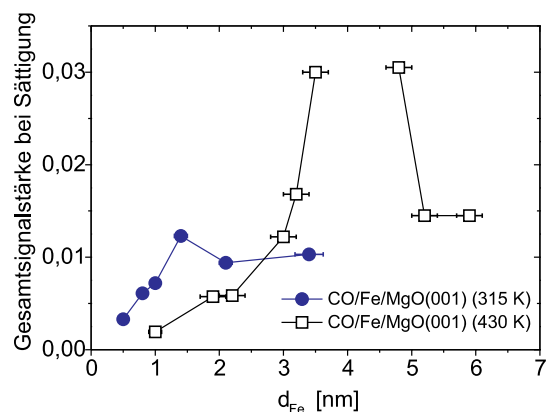
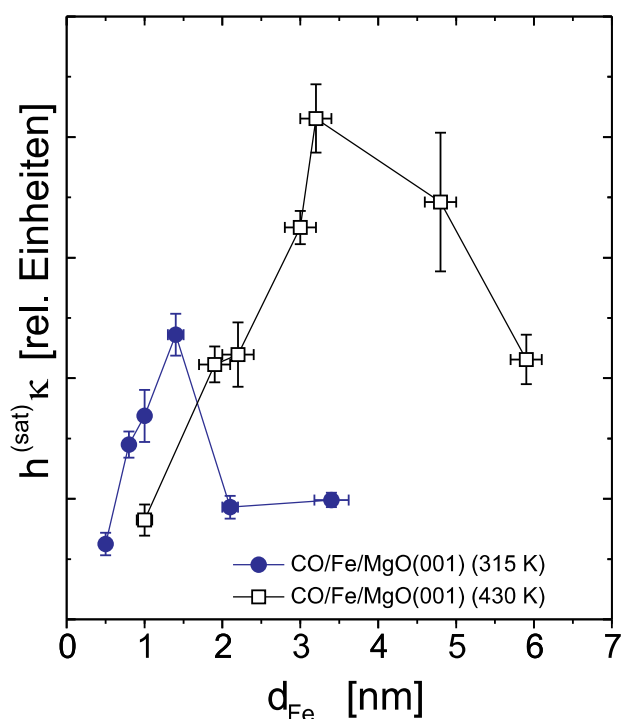


Abb. 5.15: **Linke Bildhälfte:** Auftragung des Produkts $h^{(\text{sat})}_{\kappa}$ gegen die Fe-Filmdicke, entspricht qualitativ dem Verlauf der Signalstärke bei gleicher CO-Bedeckung. **Rechts oben:** Zum Vergleich: Gesamtsignalstärke bei Sättigung (hohe CO-Dosen). Die Werte wurden direkt aus den Spektren bei CO-Sättigungsangebot entnommen.

Diese qualitative Übereinstimmung beider Verläufe legt die Schlußfolgerung nahe, daß größtenteils der Asymmetrie-Effekt, welcher in dieser Arbeit als Folge einer nicht-adiabatischen Wechselwirkung der Adsorbatschwingung mit einem breitbandigen Kontinuum elektronischer Übergänge interpretiert wird, für das Maximalwerden der im herkömmlichen Sinne definierten Verstärkung bei bestimmten, ausgezeichneten Metallfilmdicken verantwortlich ist.

Berücksichtigt man die Unterschiedlichkeit der beiden zwar gleichwertigen, jedoch nicht gleichbedeutenden Definitionen für die Verstärkung der IR-Absorption beim SEIRA-Effekt, so verschwindet der scheinbare Widerspruch zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den Resultaten anderer Untersuchungen [Nis91][Nis93][Suz98] dieses

Phänomens. Im Sinne der herkömmlichen Definition des Verstärkungsfaktors anhand des Peakhöhenvergleichs mit und ohne Metallfilm wird auch am hier untersuchten System das Auftreten einer maximalen Verstärkung bei bestimmten, durch die Morphologie der Metallfilme ausgezeichneten Schichtdicken beobachtet.

Die sorgfältige Analyse der Linienform, wie sie an den vergleichsweise komplizierten IR-Spektren der größeren, organischen Adsorbatmoleküle, welche bisher in den meisten Untersuchungen des SEIRA-Phänomens verwendet wurden, kaum möglich ist, hat gezeigt, daß der Fano-artige Effekt, welcher aus der nicht-adiabatischen Wechselwirkung folgt, vermutlich ein wesentlicher Beitrag zur SEIRA ist. Die theoretische Voraussetzung eines ausreichend hohen elektrischen Feldes im Metall [Lan85][Zha89] ist zudem für die dünnen Fe-Filme in senkrechter Transmission erfüllt.

In den Gräben an rauhen Metallfilmoberflächen kann das lokale elektrische Feld, welches die adsorbierten CO-Moleküle 'spüren', verstärkt sein [Sob98]. Wie STM-Aufnahmen von J. F. Lawler *et.al.* [Law97] zeigen, sind die Inseln an den Oberflächen von Eisenfilmen, die bei einer Substrattemperatur von 430 K auf MgO(001) aufgedampft wurden, deutlich größer als bei Filmen, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden^{5.4}. Bei der höheren Aufdampftemperatur sind die Gräben zwischen den Inseln wahrscheinlich tiefer, das lokale elektrische Feld infolgedessen größer und die IR-Absorption des adsorbierten Kohlenmonoxids stärker. Dies könnte die Erklärung dafür sein, daß die Verstärkung (im Sinne der hier zu ihrem Nachweis verwendeten Definition) bei den Eisenfilmen, die bei einer Substrattemperatur von 430 K hergestellt wurden, im Mittel mehr als doppelt so hoch ist wie im Fall der bei ~ 315 K aufgedampften Filme (Abb. 5.14).

^{5.4} Die MgO(001)-Oberflächen wurden durch Spalten an Luft hergestellt, poliert, mit Aceton, Hexan und Isopropanol gereinigt und im UHV mehrere Male auf 1150°C geheizt. Die Fe-Aufdampfraten lagen bei 0,1 nm/min, die Fe-Schichtdicken im Bereich von 2–3 nm.

