

6. Zusammenfassung

Die hier durchgeführten Arbeiten lassen sich grob in zwei Teilbereiche unterteilen. Diese sind zum einen der eher technisch orientierte Anteil, welcher den Aufbau und die Erprobung der UHV-Apparatur beinhaltet (Kapitel 2), und zum anderen der wissenschaftliche Anteil, der die mit diesem Versuchsaufbau durchgeführten Experimente und ihre Auswertung umfaßt (Kapitel 4 und 5).

Der experimentelle Aufbau wurde zur vornehmlich IR-spektroskopischen Untersuchung von Adsorbaten und dünnen Filmen im Ultrahochvakuum konzipiert. Sowohl die Herstellung als auch die Untersuchung der Proben können im UHV durchgeführt werden, ohne daß zwischenzeitlich diese hochreine Umgebung verlassen werden muß. Der Aufbau zeichnet sich durch zwei, dem Autor hier erwähnenswert erscheinende, Besonderheiten gegenüber anderen, für ähnliche Experimente eingesetzten Anlagen aus:

A) Die erste Besonderheit liegt darin, daß mit Hilfe der winkelverstellbaren Optikeinheit im Inneren der UHV-Kammer an ein und derselben Probe sowohl Reflexions(IRAS)- als auch Transmissionsmessungen durchgeführt werden können, ohne daß dazu ein zeitaufwendiger und mit einem Bruch der UHV-Bedingungen verbundener Umbau erforderlich ist. Dieser Vorteil spielte bei den hier berichteten Experimenten noch keine besondere Rolle, da anfängliche, mittlerweile beseitigte Schwierigkeiten mit dem mechanischen Antrieb für die Winkeleinstellung, nicht die gewünschte und notwendige hohe Reproduzierbarkeit des Reflexionswinkels erlaubten. Zudem konnte in Reflexionsmessungen (Anhang B) mit ähnlich hoher zeitlicher Auflösung, d.h. CO-Angebotsauflösung, wie bei den Transmissionsmessungen aufgrund der geringen Reflektivitäten sehr dünner Fe-Filme nicht das für die korrekte Linienformanalyse notwendige, ausreichend hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden. Diese experimentelle Besonderheit spielt in gegenwärtigen Experimenten eine große Rolle und wird auch in künftigen Untersuchungen von großer Bedeutung sein.

B) Die zweite unkonventionelle Eigenschaft des Versuchsaufbaus ist, daß das Metallfilmwachstums während des Aufdampfens *in-situ* IR-spektroskopisch mit einer sehr hohen Schichtdickenauflösung im Sub-Å-Bereich beobachtet werden kann. Entsprechende Experimente liefern einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der dynamischen Leitfähigkeit und der dielektrischen Eigenschaften von ultradünnen Metallfilmen [Fah99a][Fah99b].

Bei der Konzeption des experimentellen Aufbaus war von großem Vorteil, daß dieser völlig neu entstehen sollte. Es bestand daher die Möglichkeit, ihn optimal an die Anforderungen der geplanten Experimente anzupassen, ohne daß auf größere apparative Einschränkungen, wie sie etwa beim Umbau einer bereits bestehenden, älteren Anlage fast unvermeidbar sind, Rücksicht genommen werden mußte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Infrarotabsorption von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf Fe-Inselfilmen und rauhen, geschlossenen Fe-Filmen untersucht. Als Sub-

strate für die Eisenfilme wurden Magnesiumoxid und Kaliumbromid verwendet. Die (001)-Oberflächen von MgO und KBr wurden durch Spalten im UHV bzw. durch Spalten an Luft und anschließendem Ausheilen im UHV hergestellt. Beim Aufdampfen eines jeden Fe-Films wurde das Filmwachstum IR-transmissionsspektroskopisch beobachtet. Es wurde hier von 20 Eisenfilmen berichtet, für die die Änderung der unter senkrechtem Lichteinfall beobachteten Transmission des Eisenfilm/Substrat-Systems mit zunehmender CO-Bedeckung gemessen und ausgewertet wurde. Am System CO/Fe/MgO(001) wurde an zwei Probenserien, die sich untereinander im wesentlichen durch die Höhe der Substrattemperatur während des Aufdampfens (~ 315 K und 430 K) unterschieden, die Schichtdickenabhängigkeit der CO-Spektren im Bereich $0,5$ – $3,5$ nm bzw. $1,0$ – $5,9$ nm systematisch untersucht.

In der folgenden Aufzählung der wichtigsten Ergebnisse der Spektrenauswertung beziehen sich die erstgenannten Schichtdicken auf Eisenfilme, die bei ~ 315 K, die zweitgenannten auf Eisenfilme, die bei 430 K auf MgO(001) aufgedampft wurden:

1) In der Simulation der Fe-Film-Transmissionsspektren mit einem Modell für die dielektrische Funktion eines geschlossenen, rauhen Films, welches der Oberflächenstreuung freier Ladungsträger Rechnung trägt, divergiert die wellenzahlabhängige Elektronenstoßrate bei $\sim 0,8$ nm bzw. bei $\sim 2,7$ nm [Mag99].

2) Durch Vergleich der in den IR-Spektren von adsorbiertem CO auftretenden Absorptionsfrequenzen mit schwingungsspektroskopischen Daten aus der Fachliteratur zu CO auf Fe-Einkristallobersflächen konnten die meisten Absorptionslinien bestimmten Adsorptionsplatzgeometrien auf Fe-Facetten von unterschiedlicher kristalliner Orientierung zugeordnet werden. Dabei wurden sowohl die Frequenzen selbst als auch ihre bedeckungsabhängige Verschiebung berücksichtigt. (Bei CO/Fe/KBr(001) war dies aufgrund der durch die geringere Ordnung der Filmoberflächen verbreiterten CO-Absorptionslinien kaum möglich.) Die Zahl der beobachteten Linien hängt von Fe-Schichtdicke ab. Die bei geringem CO-Angebot ($\lesssim 2$ L) beobachteten, vergleichsweise niederfrequenten Linien verschwinden für Schichtdicken ab etwa $1,4$ nm (~ 315 K) bzw. $3,0$ – $3,2$ nm (430 K) oder treten dann höchstens noch bei hoher CO-Bedeckung auf. Die in allen Spektren von CO/Fe/MgO(001) dominanten, mehr oder weniger asymmetrischen Hauptlinien konnten CO auf *on-top*-Plätzen von Fe{011}-Facetten zugeordnet werden.

3) Zur quantitativen Erfassung der charakteristischen, Fano-artig asymmetrischen Form dieser dominanten Hauptlinien wurde die von D. C. Langreth abgeleitete Linienformfunktion für den Fall, daß Adsorbatschwingung und elektronische Anregungen nicht-adiabatisch miteinander wechselwirken, verwendet. Untersucht wurde der Bereich kleiner CO-Angebote ($\lesssim 2$ L), in dem sich die experimentellen Daten sehr gut mit dieser Linienformfunktion beschreiben ließen. Frequenz, Intensität und Breite der Linien hängen für eine bestimmte Fe-Schichtdicke vom CO-Angebot ab. Die Asymmetrie ist zumindest im auswertbaren Bereich niedrigen CO-Angebots im Rahmen der Genauigkeit unabhängig von der CO-Bedeckung. Sie ist bei festem, niedrigem Angebot eindeutig abhängig von der Fe-Schichtdicke und wird bei $\sim 1,0$ nm (~ 315 K) bzw. $\sim 3,0$ nm (430 K) maximal.

4) Aus dem Verhalten der Signalstärke, hier für die dominante, asymmetrische Hauptlinie definiert als Differenz zwischen Transmissionsmaximum und -minimum, im Bereich kleiner CO-Angebote konnte auf das Adsorptionsverhalten für CO auf Fe{011}-Facetten und daraus auf die Bedeckung der Oberflächen mit Kohlenmonoxid in *on-top*-Geometrie auf diesen Facetten geschlossen werden. Die Sättigungswerte für diese Bedeckungen sind für $\sim 1,0$ nm (~ 315 K) bzw. $\sim 2,2$ nm (430 K) minimal. Wenn diese Werte als Ausmaß für die {011}-Facettierung der Fe-Filmoberflächen interpretiert werden, so bedeutet dies, daß diese bei den entsprechenden Fe-Filmdicken am geringsten ist.

5) Die IR-Absorption von adsorbiertem Kohlenmonoxid ist in Gegenwart der Eisenfilme gegenüber derjenigen, die für direkt auf dem Substrat adsorbiertes CO zu erwarten wäre, verstärkt. Die Verstärkung wurde hier, anders als in der Fachliteratur zur SEIRA (*Surface Enhanced Infrared Absorption*) üblich, anhand mikroskopischer Adsorbateigenschaften abgeschätzt. Es ergab sich eine Verstärkung um etwa zwei Größenordnungen, wobei sich ein Fe-schichtdickenabhängiger Trend nicht mit ausreichender Sicherheit feststellen ließ. Mit Hilfe von Größen, die aus dem CO-angebotsabhängigen Verhalten der Signalstärke gewonnen wurden, war es möglich den qualitativen Verlauf der SEIRA-Verstärkung im Sinne der gängigen Definition als Verhältnis der Peakhöhen einer Absorptionslinie mit und ohne Metallfilm (und bei gleicher Adsorbatbedeckung) 'nachzuahmen'. Maximalwerte wurden für CO/Fe/MgO(001) bei Eisenfilmdicken von $\sim 1,4$ nm (~ 315 K) bzw. $\sim 3,2$ nm (430 K) erreicht.

Für das System CO/Fe/MgO(001) lassen sich die Fe-Schichtdickenwerte für das Maximal- bzw. Minimalwerden der oben aufgezählter Effekte auf den Bereich $1,1 \pm 0,3$ nm (~ 315 K) und $2,7 \pm 0,5$ nm (430 K) eingrenzen. Im Rahmen dieser Grenzen stimmen diese Werte mit denen in unabhängigen Experimenten (Helium-Atomstrahl-Streuung [Fah99]) an sehr ähnlich hergestellten Proben ermittelten Filmdicken (0,7–1,0 nm für 315 K und 1,7–2,9 nm für 430 K) für die vollständige Substratbedeckung und maximale Rauigkeit der Fe-Filmoberflächen überein.

In der vorliegenden Dissertation wurde gezeigt, daß die Kombination der IR-Spektroskopie mit einer hochreinen Ultrahochvakuum-Umgebung als Experimentierumgebung, wie sie in der vorgestellten Anlage realisiert wurde, ein geeignetes Instrument zum Studium von Adsorbaten sowie von dünnen Schichten und deren Wachstum darstellt. Hohe Aussagekraft wird durch die Beobachtung von elektronischen und vibronischen Anregungen (Fe-Film-Spektren *und* CO-Spektren) innerhalb eines Experiments erreicht. Die vorgestellten Ergebnisse aus der Untersuchung der oberflächenverstärkten IR-Absorption am Beispiel von adsorbiertem Kohlenmonoxid auf dünnen (< 6 nm), rauhen Eisenfilmen weisen deutlich auf einen Zusammenhang zwischen der Asymmetrie der auf die C-O-Streckschwingung zurückzuführenden Absorptionslinie, bedingt durch die nicht-adiabatische Wechselwirkung, und der Streurate der freien Ladungsträger im Eisenfilm hin. Nur für bestimmte Adsorptionsplätze wird der Asymmetrie-Effekt beobachtet. Die zusätzliche Verstärkung der Adsorbat-Absorption kann in der Vorstellung eines verstärkten lokalen elektrischen Feldes in den Gräben an der Oberfläche der rauhen

Eisenfilme verstanden werden.

Weitere Experimente unter Einsatz polarisationsabhängiger Meßmethoden und über einen breiteren Spektralbereich auch an anderen Adsorbat/Metallfilm/Substrat-Systemen werden zum besseren Verständnis der Effekte notwendig sein.