

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Dipl.-Phys. Mathias Sinther**

aus Heilbronn

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2002



# **UHV-Studien zur oberflächenverstärkten Infrarotabsorption auf rauen Kupferfilmen**

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci  
Priv.-Doz. Dr. Maarten DeKieviet



Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Effekt der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption (SEIRA) auf unterschiedlichen Kupferoberflächen im Ultrahochvakuum durchgeführt. Dazu wurden Adsorbate auf ultradünnen Kupferfilmen von wenigen Nanometern Dicke sowie auf einem Cu(111)-Einkristall mittels IR-Transmissions- und IR-Reflexionsspektroskopie untersucht. Das wichtigste Adsorbatmolekül war hierbei das Ethylen, da hierzu zahlreiche vergleichende SERS-Daten vorliegen (SERS=oberflächenverstärkte Raman-Streuung). Abhängig von Filmdicke, Filmpräparationstemperatur und Gasangebotstemperatur unterscheiden sich die erhaltenen Schwingungsspektren in Anzahl und Größe der Absorptionsbanden sowie in der Größe der breitbandigen Basislinienverschiebung. Die Anzahl der beobachtbaren Banden hängt entscheidend von der Morphologie und dem Grad der atomaren Rauigkeit der Metallfilme ab. Für die unterschiedlichen Schwingungsbanden des Ethylen liegen unterschiedliche Verstärkungsmechanismen vor. Einige der im freien Ethylenmolekül Raman-aktiven Schwingungen werden über eine sog. first-layer-Verstärkung verstärkt, die IR-aktiven Moden dagegen über Feldverstärkung. Für die IR-Moden konnte unterhalb der Kondensationstemperatur eine Feldverstärkung von etwa einer Größenordnung bestimmt werden. Für das Auftreten der first-layer-verstärkten Banden sind Adsorptionsplätze atomarer Rauigkeit erforderlich. Die first-layer-Verstärkung konnte durch Koadsorptionsexperimente mit CO eindeutig nachgewiesen werden. Koadsorptionsexperimente von Ethylen mit Sauerstoff dienten der Untersuchung des aus der Raman-Spektroskopie bekannten Effekts des Auslöschens einiger Ethylen-Schwingungsbanden durch Sauerstoff-Nachbegasung.

### Surface Enhanced Infrared Absorption (SEIRA) on rough copper films studied in ultra-high vacuum (UHV)

The main topic of this work was the investigation of the SEIRA-effect of adsorbates on rough copper films of different morphologies in UHV. Therefore ultrathin copper films with a thickness of a few nanometers were prepared and exposed to different adsorbate gases, mainly ethylene. For this system quite a lot of measurements are known from literature for studying the SERS-effect (SERS=Surface Enhanced Raman-scattering). In this work the samples were investigated by IR-transmission- and IR-Reflection-Absorption-Spectroscopy (IRAS). A dependence of the number and the enhancement of the observed vibrational modes could be shown both on the film morphology and the thickness and on the sample temperature. Furthermore a dependence of the adsorbate-induced change in the broadband transmission on these parameters was observed. There are at least two different mechanisms of enhancement. Some bands belonging to Raman-active modes in the free molecule show a first-layer-enhancement while IR-active modes are enhanced by the electromagnetic field. The first-layer-enhancement was proved by co-adsorption experiments with CO. Some co-adsorption experiments of ethylene together with oxygen were done to investigate the effect of quenching some ethylene bands by oxygen post-exposure.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Infrarotspektroskopie an Oberflächen und Verstärkungseffekte</b>	<b>5</b>
2.1	IR-Spektroskopie an Oberflächen . . . . .	5
2.2	Verstärkungseffekte . . . . .	7
2.3	Theoretische Beschreibung der IR-Spektren von ultradünnen Metallfilmen . .	9
2.4	Peakflächenberechnungen . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Der experimentelle Aufbau</b>	<b>15</b>
3.1	Die UHV-Kammer . . . . .	15
3.2	Thermodesorptionsspektroskopie . . . . .	18
3.3	FTIR-Spektroskopie . . . . .	19
3.4	Das FTIR-Spektrometer und seine Komponenten . . . . .	22
3.5	Detektordrift . . . . .	23
3.6	Bestimmung des Gasangebots . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Präparation und Beschreibung der Proben</b>	<b>27</b>
4.1	Eigenschaften der verwendeten Ionenkristalle . . . . .	27
4.2	Die Kupferfilme . . . . .	28
4.3	Präparation des Cu(111)-Einkristalls . . . . .	35
4.4	Schwingungsmoden des freien Ethylen-Moleküls . . . . .	35
4.5	CO und Sauerstoff als Adsorbate . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Die Adsorption von Ethylen auf Oberflächen von Cu-Filmen und Cu(111)</b>	<b>43</b>
5.1	Ethylen auf Cu/KBr . . . . .	43
5.2	Ethylen auf Cu/MgO . . . . .	53
5.3	Abschätzung der Verstärkung . . . . .	55
5.4	Ethylen auf Cu/Si . . . . .	58

5.5	Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Die Adsorption von CO und Sauerstoff auf unterschiedlichen Kupfer- oberflächen</b>	<b>69</b>
6.1	CO und Sauerstoff auf Cu/KBr . . . . .	69
6.2	CO auf Cu/MgO . . . . .	73
6.3	CO auf einem Cu(111)-Einkristall . . . . .	80
6.4	CO und Sauerstoff auf Cu/Si . . . . .	81
6.5	Vergleich der CO-Peaks auf unterschiedlichen Kupferoberflächen . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Koadsorptionsexperimente</b>	<b>95</b>
7.1	Koadsorption von Ethylen und CO auf Cu/KBr . . . . .	95
7.1.1	Ethylen auf einen CO-vorbeagsten Kupferfilm . . . . .	95
7.1.2	CO auf einen Ethylen-vorbeagsten Kupferfilm . . . . .	96
7.2	Koadsorption von Ethylen und Sauerstoff auf Cu/KBr . . . . .	98
7.2.1	Sauerstoff auf einen Ethylen-vorbeagsten Kupferfilm . . . . .	100
7.2.2	Ethylen auf einen Sauerstoff-vorbeagsten Kupferfilm . . . . .	106
<b>8</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>109</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Fitspektren für Ethylen auf Kupferoberflächen</b>	<b>127</b>
<b>B</b>	<b>Kondensationsexperiment von Ethylen auf Cu/Si</b>	<b>131</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>139</b>



# 1. Einleitung

Die Untersuchung von Adsorbaten auf Oberflächen ist schon seit geraumer Zeit ein wichtiges Forschungsgebiet. Bereits in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde mit der Langmuir-Blodgett-Methode [Blo35, Blo37] ein Verfahren entwickelt, mit dem sich definiert Moleküle auf eine Festkörperoberfläche aufbringen lassen.

Anliegen der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption von Gasmolekülen auf rauen Kupferoberflächen. Die (Schwingungs-)spektroskopische Untersuchung von Adsorbat-Metallfilm-Systemen ist seit längerem Thema vieler Arbeiten. Das soll anhand des für die vorliegende Arbeit wichtigsten Adsorbat/Metall-Systems, nämlich Ethylen auf Kupferoberflächen, im folgenden belegt werden. Beispielsweise wurde in [Gra96] Ethylen auf Cu(001) mittels hochauflösender Helium-Atomstrahlstreuung (HAS=*Helium Atom Scattering*) untersucht, während in [Tan91] für dasselbe Adsorbat-Metall-System NEXAFS-Messungen (NEXAFS=*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) durchgeführt wurden. Auch mittels SEXAFS (*Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure*) wurde dieses System untersucht [Arv87]. Von Bedeutung sind auch die Methoden EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) [Nyb82] und UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) [Dem78]. Von den optischen Spektroskopiearten ist die Raman-Spektroskopie aufgrund ihrer vergleichsweise guten „Verträglichkeit“ mit UHV-Bedingungen sehr weit verbreitet. Die Adsorption von Ethylen auf verschiedenen Metalloberflächen (u.a. auch Kupfer) wurde eingehend von Otto und Mitarbeitern mit dieser Methode untersucht (z.B. [Ert86, Ert87, Gre98]). IR-spektroskopische Messungen an Adsorbaten auf dicken Metallsubstraten werden dagegen zumeist in streifender Reflexionsgeometrie (IRAS=*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*) [Cas90, Jen92] durchgeführt. IR-Transmissionsmessungen von Adsorbaten auf dünnen Metallfilmen sind dagegen in der Literatur weniger verbreitet (z.B. [Kra99a, Kra99b] für CO auf Eisen-Filmen), zur Ethylenadsorption auf Kupfer konnten in der Literatur keine derartigen Arbeiten gefunden werden.

Die meisten Arbeiten beschäftigen sich dabei mit der Grundlagenforschung. Jedoch sind derartige Untersuchungen auch für Anwendungen von Interesse. Die Anlagerung von Molekülen auf Oberflächen und deren Einfluss auf diese Oberflächen ist von zentraler Bedeutung für die Katalyse. So ist für viele chemische Reaktionen und großtechnische Verfahren der Einsatz von Katalysatoren unverzichtbar (beispielsweise Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren, z.B. [Rie90]). Gerade im Hinblick auf das Ethylen, das als Ausgangsstoff für viele andere Produkte dient (am bekanntesten PE=Polyethylen), sind daher solche Untersuchungen auch von anwendungsbezogenem Interesse. Beispielsweise konnte erst durch Verwendung der 1953 von Karl Ziegler entdeckten sog. Ziegler-Natta-Katalysatoren die Herstellung von Polyethylen bei Normaldruck und Raumtemperatur durchgeführt werden [www1]. Die Untersuchung von Kupferoberflächen ist ebenfalls im Hinblick auf katalytische Anwendungen von Interesse und somit auch Gegenstand aktueller

Forschung. So wird beispielsweise Kupfer auf Zinkoxidoberflächen als Katalysator in der Methanolsynthese eingesetzt (DFG-Jahresbericht 2000 zum SFB 558 [www2]).

IR-spektroskopische Untersuchungen von (kondensiertem) Ethylen spielen aber auch in der Astrophysik eine Rolle [Kai98], da Ethylen auch in interstellarer Materie vorkommt.

Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von Adsorbaten auf rauen Metalloberflächen spielen Verstärkungseffekte eine wichtige Rolle. Solche Verstärkungseffekte sind in der Raman-Spektroskopie schon etwas länger bekannt (SERS=*Surface Enhanced Raman Scattering*). Der SERS-Effekt wurde bereits Mitte der siebziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts entdeckt [Fle74, Alb77, Jea77]. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass der sog. first-layer-SERS-Effekt an ideal glatten Oberflächen nicht beobachtet werden kann [Ott01]. Dieser Effekt bezeichnet eine Verstärkung, die nur für Moleküle in der ersten Lage beobachtet wird [Ott92].

Das IR-spektroskopische Analogon zum SERS-Effekt, die oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA=*Surface Enhanced Infrared Absorption*) wurde dagegen erst etwas später entdeckt [Har80]. Dieser Effekt wird auch in aktuellen Arbeiten unter den verschiedensten Aspekten untersucht und diskutiert. So wird beispielsweise in [Kel97, Cam01, Zhi01] der SEIRA-Effekt jeweils mit dem SERS-Effekt auf unterschiedlichen Systemen verglichen. In [Wan97, Jen00] wird dagegen die Abhängigkeit des SEIRA-Effekts von der Morphologie eines Metallinselfilms untersucht. Der SEIRA-Effekt spielt auch eine große Rolle bei der Untersuchung von Biomolekülen auf Oberflächen [Kuh97, Fis98], ein Forschungsgebiet, das in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen hat. In den meisten Arbeiten wird als Messgeometrie die sog. ATR-Methode (ATR=*Attenuated Total Reflection*) verwendet (wie auch in [Har80], wo der SEIRA-Effekt entdeckt wurde) oder die externe Reflexion (IRAS). Es gibt aber auch Arbeiten, in denen die Transmissionsgeometrie verwendet wird [Sat97], wie in den meisten Messungen der vorliegenden Arbeit. Die Verstärkung in der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption hängt vom untersuchten System ab. So wird beispielsweise in [Dov01] eine Verstärkung von weniger als eine Größenordnung gefunden, während in [Kra99b] Verstärkungen von einem Faktor 200 beobachtet wurden.

Es ist bekannt, dass sowohl zur oberflächenverstärkten Raman-Streuung als auch zur oberflächenverstärkten Infrarotabsorption mindestens zwei Effekte beitragen, ein elektromagnetischer Effekt (oft auch als Feldverstärkung bezeichnet) und ein chemischer Effekt. Während zur Beschreibung der elektromagnetischen Verstärkung 3D-Effektiv-Medium-Theorien verwendet werden können [Osa92, Osa93] ist der chemische Effekt noch weitgehend unverstanden [Osa97]. Ein Beitrag zur chemischen Verstärkung ist die aus der Raman-Spektroskopie bekannte sog. first-layer-Verstärkung. Diese wirkt nur auf Adsorbatmoleküle der ersten Lage. Ziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen, ob diese Art der Verstärkung auch in IR-Spektroskopie beobachtet werden kann. Aus [Ott92, Ott01] ist bekannt, dass für die first-layer-Verstärkung Adsorptionsplätze atomarer Rauigkeit vorhanden sein müssen.

Neben den in den Spektren sichtbaren Absorptionsbanden ist aber auch die breitbandige, adsorbatinduzierte Basislinienverschiebung von Interesse. Sie wurde mittels IRAS-

Messungen z.B. in Arbeiten von Hein et al. [Hei99, Hei00] oder auch Tobin und Mitarbeitern [Hsu00] untersucht und jeweils mit einer adsorbatbedingten Änderung des Widerstands der Probe in Verbindung gebracht. Aber auch in Transmissionsspektren kann eine breitbandige Basislinienverschiebung beobachtet werden, welche auf einer Änderung der Streurate und der Plasmafrequenz (und folglich auch des statischen Widerstandes der Probe) beruht [Fah02]. Diese Änderung soll in den Spektren der vorliegenden Arbeit näher betrachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit werden nach einer kurzen Einführung in die theoretischen Grundlagen und der Erklärung der Messapparatur die Proben vorgestellt, an denen die Messungen durchgeführt wurden. Dann werden die IR-spektroskopisch erhaltenen Ergebnisse zur Adsorption von Ethylen auf Kupfer mit Messungen von Otto und Mitarbeitern mittels Raman-Spektroskopie verglichen. Das Ethylen-Molekül eignet sich hierfür besonders gut, da es ein relativ einfaches Molekül ist und es aufgrund seiner Inversionssymmetrie Schwingungen besitzt, die entweder Raman- oder infrarotaktiv sind. Um einige Phänomene, die bei der Adsorption des Ethylen auf Kupfer beobachtet werden besser verstehen zu können, werden auch Koadsorptionsexperimente mit anderen Adsorbaten (Sauerstoff und CO) vorgestellt.



## 2. Infrarotspektroskopie an Oberflächen und Verstärkungseffekte

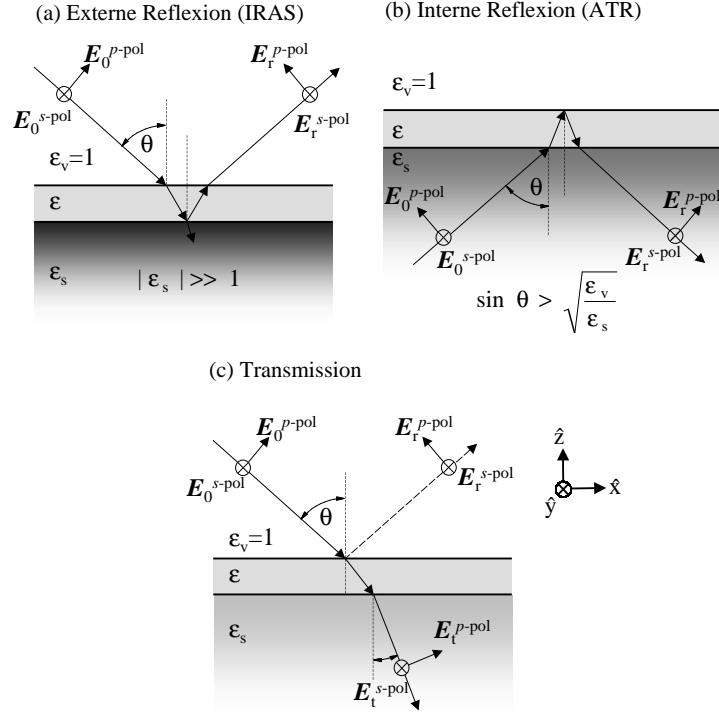
In diesem Kapitel wird zuerst die Methode der *Infrarot*(IR)-Spektroskopie vorgestellt. Danach werden die Verstärkungseffekte SEIRA (*Surface Enhanced Infrared Spectroscopy*) und SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) betrachtet.

### 2.1 IR-Spektroskopie an Oberflächen

Zur IR-Spektroskopie der Absorption an Oberflächen sind (im Unterschied zur Emissionsspektroskopie) drei Messgeometrien möglich: Transmission, externe Reflexion und interne Reflexion. Die interne Reflexion wurde in dieser Arbeit nicht verwendet. Bei den ultradünnen Metallfilmen hat man in Transmissionsgeometrie wesentlich mehr Signalintensität als in Reflexionsgeometrie, sodass in den meisten Fällen Messungen in Transmission durchgeführt wurden. Damit werden nur zur Oberfläche parallele Komponenten der Suszeptibilität erfasst. In einigen Fällen war es dennoch erforderlich, Messungen in Reflexionsgeometrie (IRAS, *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy*) durchzuführen. Zum einen hatte das experimentelle Gründe (bei einem Cu(111)-Einkristall ist die Transmission Null), zum anderen aber auch physikalische Gründe, da man in Reflexionsgeometrie besonders die Dipole senkrecht zur Oberfläche anregt.

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde in Transmissionsgeometrie mit senkrechtem Lichteinfall durchgeführt. Auf die theoretische Beschreibung der erhaltenen Spektren soll daher im folgenden etwas näher eingegangen werden. Die für Transmissionsmessungen verwendeten Proben waren alle nach demselben Schema aufgebaut: ein dünner Metallfilm (wenige Nanometer, evtl. mit einer Adsorbatschicht) auf einem Substrat, welches im untersuchten Spektralbereich idealerweise keine nennenswerte Absorption zeigte (Substratdicke einige Millimeter bei Ionenkristallen,  $0.375\text{ mm}$  im Falle von Silizium). Da die meist sehr dünnen Metallfilme nur ein relativ geringes Reflexionsvermögen hatten, konnte in der Regel in Transmissionsgeometrie mit einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis gemessen werden als in Reflexionsgeometrie. Für beide Geometrien ist in Abb. 2.1 eine Veranschaulichungsskizze gezeigt, wobei für die Transmissionsgeometrie der allgemeine Fall dargestellt ist, also Lichteinfall unter einem Winkel  $\theta$ . In dieser aus [Kra99] entnommenen Darstellung ist der Vollständigkeit wegen auch die bereits erwähnte Messanordnung der internen Reflexion (ATR=*Attenuated Total Reflection*) eingezeichnet.

Im folgenden sollen einige Ausdrücke aufgeführt werden, mit denen sich die Änderungen von Transmission und Reflexion eines Substrats bei Aufdampfen eines Metallfilms und Gasangebot abschätzen lassen. Im Falle der Transmission soll nur auf den Spezialfall der senkrechten Transmission eingegangen werden, da alle Transmissionsmessungen in der vorliegenden Arbeit in dieser Geometrie durchgeführt wurden. Wie in Abb. 2.1 zu



**Abb. 2.1:** Mögliche Messgeometrien zur Adsorbatspektroskopie an Oberflächen. Die Abbildung wurde aus [Kra99] entnommen. Der Index s steht für Substrat, v für Vakuum; r für Reflexion, t für Transmission.

sehen, hat man ein System mit zwei Grenzschichten (Vakuum/Metallfilm und Metallfilm/Substrat). Für die dielektrische Funktion im Vakuum gilt  $\varepsilon_v = 1$ . Die dielektrische Funktion  $\varepsilon$  des Metallfilms ist im allgemeinen komplex, die des Substrats  $\varepsilon_s$  dagegen reell, da von einem transparenten Substrat ausgegangen werden soll. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Fresnel-Koeffizienten gemäß [Azz96] erhält man für die relative Transmission des *dünnen* Metallfilms (Dicke  $d \ll \lambda$ ,  $\lambda$  ist die Wellenlänge der einfallenden IR-Strahlung) zum Substrat bei normalem Lichteinfall [Cha93, Kra99]

$$\frac{T_{\text{Film}}}{T_{\text{Substrat}}} = \frac{1}{1 + \frac{2\omega d \text{Im}\chi}{c(1+\sqrt{\varepsilon_s})}}. \quad (2.1)$$

Dabei stellt  $\sqrt{\varepsilon_s}$  den Brechungsindex  $n_s$  des Substrats dar, mit  $d$  ist die Filmdicke bezeichnet. Eigentlich müsste in der Formel  $\text{Im}\varepsilon$  statt  $\text{Im}\chi$  stehen. Es ist aber  $\varepsilon = \varepsilon_\infty + \chi$  mit  $\varepsilon_\infty = 1$  (vgl. Kapitel 2.3), daher sind die Imaginärteile von  $\varepsilon$  und  $\chi$  gleich. Unter der Annahme, dass  $\frac{2\omega d \text{Im}\chi}{c(1+\sqrt{\varepsilon_s})} \ll 1$  lässt sich der in Gleichung (2.1) angegebene Ausdruck annähern durch

$$\frac{T_{\text{Film}}}{T_{\text{Substrat}}} \approx 1 - \frac{2\omega d \text{Im}\chi}{c(1 + \sqrt{\varepsilon_s})}. \quad (2.2)$$

Bei Begasung dieses Metallfilms mit einem Adsorbat ändert sich die Transmission dieses Metallfilm/Substrat-Systems. Die relative Transmission des adsorbatbedeckten Metallfilms zum unbedeckten Substrat lässt sich ausdrücken durch eine in [Puc01, Fah02]

angegebene Formel

$$\frac{T_{Ads}}{T_{Film}} = -\frac{2\frac{\omega}{c}d[\text{Im}\chi \cdot (\frac{\Delta\omega_p^2}{\omega_p^2} + \frac{\Delta\omega_\tau}{\omega_\tau}(\frac{\omega^2 - \omega_\tau^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2})) + \text{Im}\chi_{Ads}]}{1 + \sqrt{\varepsilon_s} + 2\frac{\omega}{c}d\text{Im}\chi}. \quad (2.3)$$

Mit  $\chi$  und  $\chi_{Ads}$  sind die dielektrischen Suszeptibilitäten von Metallfilm bzw. Adsorbat bezeichnet.

Bei den Betrachtungen der Verhältnisse in Reflexionsgeometrie (IRAS=*Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy*) ist der Fall für p-polarisierte Strahlung interessant, da alle Reflexionsmessungen in dieser Arbeit in p-Polarisation durchgeführt wurden (bis auf eine Ausnahme, wo kein Polarisator verwendet wurde, siehe Kapitel 6). Bei Aufdampfen eines Metallfilms auf ein Substrat müssen auch hier zwei Grenzschichten betrachtet werden (vgl. Abb. 2.1). Bei Berücksichtigung der entsprechenden Fresnel-Koeffizienten ergibt sich nach [Int71] für die Änderung der Reflexion des Metallfilm/Substrat-Systems im Vergleich zum reinen Substrat

$$\frac{R_{Film}}{R_{Substrat}} = 1 - 4\frac{\omega}{c} \cdot d \cos \varphi \cdot \text{Im} \left[ \frac{\varepsilon \cdot (\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_s^2} \cdot \sin^2 \varphi) - 1 + \frac{1}{\varepsilon} \cdot \sin^2 \varphi}{\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_s^2} \cdot \sin^2 \varphi - 1 + \sin^2 \varphi} \right]. \quad (2.4)$$

Mit  $\varphi$  ist der Einfallswinkel bezeichnet. In dieser Formel steckt wieder eine sog. „Dünnschichtnäherung“, d.h. es wurde angenommen, dass die Filmdicke viel kleiner ist als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, was in der vorliegenden Arbeit zutrifft. Für die Gleichung (2.4) gibt es in der Literatur zahlreiche Näherungsformeln, z.B. [Tob92].

Beispielsweise durch Begasung eines Metallkristalls oder sehr dicken Metallfilms ändert sich dessen Reflektivität. Hierzu wird in [Lan89] für p-polarisierte Strahlung ein Ausdruck angegeben

$$\frac{R_{Ads}}{R_{Metall}} \approx -\frac{4\omega}{c} \cdot \frac{1}{\cos \varphi} \cdot \text{Im} \left[ -\frac{N_{Ads}\alpha_{Ads,\parallel}}{\varepsilon_{Metall}} + N_{Ads}\alpha_{Ads,\perp} \cdot \sin^2 \varphi \right]. \quad (2.5)$$

Hierbei gibt  $N_{Ads}$  die Zahl der Adsorbatmoleküle pro Flächeneinheit an,  $\alpha_{Ads,\parallel}$  und  $\alpha_{Ads,\perp}$  stehen für die Polarisierbarkeiten des Moleküls parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche.

## 2.2 Verstärkungseffekte

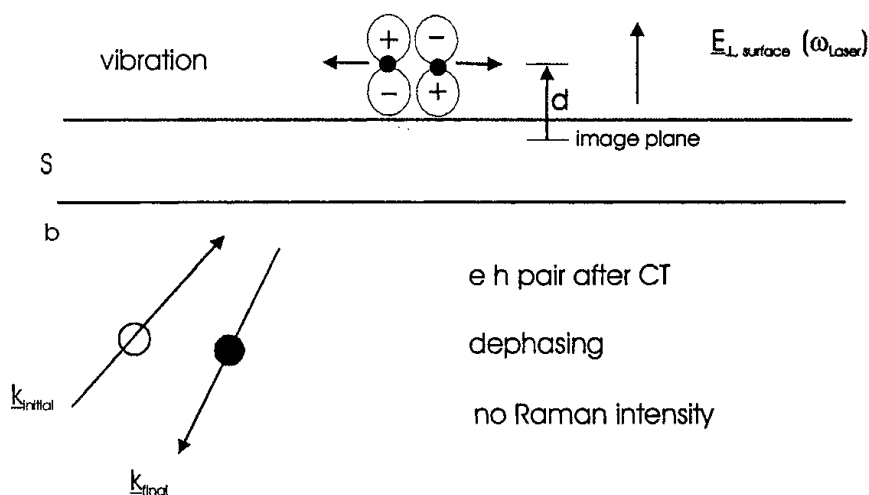
In dieser Arbeit soll die oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA, *Surface Enhanced Infrared Absorption*) von Adsorbaten auf rauen Metallfilmen bzw. Metallinselfilmen untersucht werden. Dabei werden Vergleiche zu Messungen in Raman-Spektroskopie gezogen, wo man eine oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS, *Surface Enhanced Raman Scattering*) beobachten konnte. In diesem Abschnitt sollen die beiden Verstärkungseffekte und die jeweils dazu beitragenden Mechanismen vorgestellt werden.

Zur oberflächenverstärkten Raman-Streuung tragen mindestens zwei Effekte bei, ein elektromagnetischer Effekt und ein sog. chemischer Effekt. Die elektromagnetische Verstärkung (auch als „Feldverstärkung“ bezeichnet) beruht auf einer Erhöhung der lokalen elektrischen Feldstärke am Ort des Moleküls. Die chemische Verstärkung wird dagegen z.B.

durch resonante Übergänge von Metallelektronen in unbesetzte Adsorbatorbitale verursacht. Auch zur oberflächenverstärkten IR-Absorption tragen die Feldverstärkung und die chemische Verstärkung bei [Osa91, Osa97]. Die Größenordnung der elektromagnetischen Verstärkung lässt sich mittels 3D-Effektiv-Medium-Theorien berechnen [Osa92, Osa93], der chemische Effekt war bis vor kurzem noch weitgehend unverstanden [Osa97] und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiter aufgeklärt.

In Raman-Spektroskopie ist als besonderer chemischer Verstärkungsmechanismus die sog. „first-layer-Verstärkung“ bekannt [Ott92]. Dieser Effekt wirkt nur auf die Adsorbatmoleküle in der ersten Monolage und wird auf den resonanten Übergang eines Elektrons aus dem Fermisee des Metalls in ein unbesetztes Molekülorbital zurückgeführt [Ott92], beruht also auf dynamischem Ladungstransfer. Diese Verstärkung konnte in dieser Arbeit für bestimmte Adsorbatschwingungen auch in IR-Spektroskopie gefunden werden. In einer neuen Veröffentlichung von Otto [Ott01] wird gezeigt, dass man auf ideal glatten Oberflächen keine Verstärkung hat. Dort wird auch die Theorie zum first-layer-SERS-Effekt diskutiert, die im wesentlichen von Persson stammt [Per81] und auf dem Newns-Anderson-Modell (z.B. [Lun78]) basiert. Perssons Modell ist in Abb. 2.2 veranschaulicht. Es wird auch hier

Persson's model of electronic SERS



**Abb. 2.2:** Veranschaulichung des Modells zum first-layer-SERS von Persson. Die Abbildung wurde aus [Ott01] entnommen. Mit  $d$  ist der Abstand zwischen dem Ladungszentrum im LUMO des Adsorbatmoleküls und der Bildebene bezeichnet, die das Zentrum der Bildladung darstellt. Mit  $E_{\perp, surface}$  ist die Komponente des elektromagnetischen Feldes senkrecht zur Oberfläche bezeichnet. Die Abkürzungen  $s$  und  $b$  stehen für *surface* und *bulk*, mit  $k_{initial}$  und  $k_{final}$  sind die Anfangs- und Endzustände bezeichnet.

betont, dass die first-layer-Verstärkung auf dynamischem Ladungstransfer (Elektronen) zwischen dem Metall und dem LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des Adsorbats beruht. Vor dem Ladungstransfer liegt ein besetzter Anfangszustand vor ( $k_{initial}$  in Abb. 2.2) und ein unbesetzter Zustand  $k_{final}$ . Nach Ladungstransfer ist der umgekehrte



Fall eingetreten (wie in Abb. 2.2 eingezeichnet), es wird ein Elektron-Loch-Paar gebildet. Die Anregung von Schwingungen des adsorbierten Moleküls (hier Ethylen) bzw. deren Verstärkung beruhen auf den Kräften, die auf die Atomkerne des Adsorbats wirken. Diese werden durch den Ladungstransfer und der damit verbundenen zeitweiligen Bildung eines negativ geladenen Ions verursacht. Es werden nur Schwingungen bestimmter Symmetrie vorhergesagt ( $b_{2g}$  und  $a_g$ , vgl. Abb. 4.12), in guter Übereinstimmung mit den Experimenten (Abb. 5.1, 5.9 und Fig. 5 aus [Ott01]). Um die Größe der Verstärkung theoretisch zu berechnen, ist in [Ott01] eine Relation angegeben.

## 2.3 Theoretische Beschreibung der IR-Spektren von ultradünnen Metallfilmen

In diesem Abschnitt wird ein Modell vorgestellt, dass zur theoretischen Beschreibung der gemessenen Metallfilmspektren herangezogen wird. Darüber hinaus kann damit auch die adsorbatbedingte Änderung der Basislinie auf den Metallfilmen beschrieben werden. Dieses Modell geht im wesentlichen bereits auf Paul Drude zurück. Er übertrug in seinem Modell aus dem Jahr 1900 die Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf die Elektronen im Metall. In diesem Drude-Modell wird von quasi-freien Elektronen ausgegangen, deren Wechselwirkung sowohl mit den Atomrümpfen als auch untereinander vernachlässigbar sind. Die Elektronen führen nach einer mittleren Stoßzeit  $\tau$  Stöße aus, die als eine Art Reibungswiderstand aufgefasst werden können. Diese Stöße werden als „erinnerungslöschend“ angenommen, d.h. unabhängig von der Anfangsrichtung der Elektronen sind alle Streurichtungen gleichwahrscheinlich.<sup>1</sup>

Die Bewegung der quasi-freien Elektronen der effektiven Masse  $m^*$  wird durch die Differentialgleichung

$$m^* \ddot{\vec{r}} + m^* \omega_\tau \dot{\vec{r}} = -e \vec{E} \quad (2.6)$$

beschrieben. Dabei ist  $\omega_\tau$  die in der Spektroskopie übliche sog. Streurrate. Für sie gilt

$$\omega_\tau = \tau^{-1}. \quad (2.7)$$

In einem homogenen, isotropen Medium erhält man bei Einstrahlung eines elektrischen Wechselfeldes (z.B. IR-Strahlung)

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0(t) e^{-i\omega t} \quad (2.8)$$

für die dynamische Leitfähigkeit folgende Relation:

$$\sigma_{dyn} = \frac{ne^2}{m^* \omega_\tau} \cdot \frac{1}{1 - i\omega/\omega_\tau} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega/\omega_\tau}. \quad (2.9)$$

---

<sup>1</sup>Drudes Annahmen sind eigentlich falsch. Sommerfeld verwendete diesen Ansatz unter Berücksichtigung, dass das Elektronengas im Festkörper dem Pauli-Prinzip unterliegen muss und führte die Fermi-Dirac-Verteilung zur Beschreibung von freien Elektronen in Metallen ein. Er erhielt unter der Annahme eines freien, isotropen Elektronengases dieselbe Formel für die Leitfähigkeit wie Drude, siehe Gleichung (2.12).

Aus diesem Ausdruck geht für  $\omega = 0$  die statische Leitfähigkeit hervor:

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m^*\omega_\tau}. \quad (2.10)$$

Unter Verwendung der in der Spektroskopie üblichen Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (2.11)$$

erhält man schließlich

$$\sigma_{dyn} = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2(\omega)}{\omega_\tau(\omega) - i\omega} \quad (2.12)$$

Um diese Größen in Zusammenhang mit den optisch messbaren Größen Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $\kappa$  zu bringen, sind zwei bekannte Relationen aus der Elektrodynamik anzuwenden. Zum einen braucht man die Maxwell-Gleichung

$$\text{rot} \vec{H} = \dot{\vec{D}} + \vec{j}, \quad (2.13)$$

zum anderen die lineare Materialgleichung

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}. \quad (2.14)$$

Damit lässt sich die Relation

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma_{dyn}(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.15)$$

herleiten. Dabei ist  $\varepsilon_\infty$  die Hintergrundpolarisation. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit durchweg als  $\varepsilon_\infty = 1$  angenommen. Außerdem können die optisch messbaren Größen mit der dielektrischen Funktion über

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (2.16)$$

in Zusammenhang gebracht werden. Hierbei stellen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  den Real- bzw. Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion dar. Aus den Gleichungen (2.12) und (2.15) erhält man, unter Berücksichtigung der Gleichung (2.16), für die Streurrate (auch Relaxationsrate) und die Plasmafrequenz

$$\omega_\tau = \frac{\omega \varepsilon_2}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1} \quad (2.17)$$

und

$$\omega_p = \sqrt{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) - (\omega^2 + \omega_\tau^2)}. \quad (2.18)$$

Damit kann man diese beiden Größen aus experimentellen Daten für  $\varepsilon_1(\omega)$  und  $\varepsilon_2(\omega)$  bestimmen. Tatsächlich sind diese beiden Drudeparameter im Infraroten frequenzabhängig, wie auch in den Gleichungen (2.19) und (2.20) zum Ausdruck kommt. Zur Beschreibung der in dieser Arbeit präparierten ultradünnen Metallfilme von wenigen Nanometer Dicke sind jedoch an diesem Drudemodell noch Modifikationen nötig. Die Notwendigkeit hierzu

wird in [Fah00] näher erläutert. Die Streurrate wird durch einen additiven und von der Dicke abhängigen Term erweitert

$$\omega_\tau(\omega, d) = \omega_{\tau,bulk}(\omega) + \alpha(d) \frac{v_F}{2d}. \quad (2.19)$$

$v_F$  ist die Fermigeschwindigkeit des Metalls. Der Faktor  $\alpha$  beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Stoß mit einer Grenzfläche nicht-spiegelnd ist und damit die Leitfähigkeit bzw. die Absorption beeinflusst. Er ist von der Rauigkeit des Metallfilms abhängig und wird deshalb auch als Rauigkeitsparameter bezeichnet. Den Faktor  $1/2$  kann man sich über die räumliche Mittelung erklären, da nur die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Grenzfläche von Bedeutung ist. Neben einer Modifikation der Streurrate ist aber auch eine dickenabhängige Korrektur der Plasmafrequenz erforderlich. Hierzu wird die ebenfalls in [Fah00] vorgestellte Gleichung

$$\omega_p^2(\omega, d) = \beta^2(d) \cdot \omega_p^2(\omega) \quad (2.20)$$

verwendet. Hierdurch werden Depolarisationseffekte und näherungsweise Quanten-Size-Effekte [Tri88] berücksichtigt.

Die gemessenen IR-Spektren können nun unter Verwendung der kommerziellen Software „SCOUT“ [The] (sowie eines im Rahmen von [Sin00] entstandenen und auf die speziellen Anforderungen der Arbeitsgruppe zugeschnittenen Steuerprogramms) unter Einbeziehung der Fitparameter  $\alpha$  und  $\beta^2$  angepasst werden. Hierbei werden zur Beschreibung der dielektrischen Funktion des Kupfers Daten aus der Literatur verwendet [Ord85]. Ordal et al. bestimmten für einen Frequenzbereich von  $180 \text{ cm}^{-1}$  bis  $19400 \text{ cm}^{-1}$  für mehrere Metalle (darunter auch Kupfer) die dielektrischen Funktionen. Tabelliert werden dort die Werte von  $-\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $n$  und  $\kappa$ . Da diese Daten nur in Schritten von mindestens  $20 \text{ cm}^{-1}$  tabelliert sind, wurde in [Sin00] eine Interpolation vorgenommen. Die von Ordal et al. publizierten Daten wurden bei Raumtemperatur gemessen. Im Rahmen von [Sin00] durchgeführte Vergleiche mit anderen Literaturdaten zeigten, dass es gerechtfertigt ist, die bei Raumtemperatur gemessenen Daten um einen additiven Term auf andere Temperaturen zu korrigieren. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Daten für die dielektrische Funktion von Kupfer bei tiefen Temperaturen ( $100 \text{ K}$  und  $50 \text{ K}$ ) wurden mittels eines in [Sin00] geschriebenen Programms ermittelt. Nach [Fah02] lässt sich die Relaxationsrate für Kupfer bei Raumtemperatur über die Gleichung

$$\omega_{\tau,bulk} = 186 \text{ cm}^{-1} + 9.57 \times 10^{-2} \cdot \omega \quad (2.21)$$

ausdrücken. Korrektur auf tiefere Temperaturen reduziert die  $186 \text{ cm}^{-1}$  auf kleinere Werte.

Um die Auswirkungen eines Adsorbats zu beschreiben, ist es notwendig zusätzlich zu dem dickenabhängigen Term in Gleichung (2.19) noch einen von der Bedeckung  $\Theta$  abhängigen Term einzuführen [Fah99]

$$\omega_\tau(\omega) = \omega_{\tau,bulk}(\omega) + \omega_{surf}(d) + \Delta\omega_{surf}(\Theta). \quad (2.22)$$

Die Addition der Einzelstreuraten wird durch die Matthiesensche Regel gerechtfertigt; die einzelnen Terme müssen unabhängig voneinander sein. Außerdem ist bei dieser Formel für

die Gesamtstreurate angenommen, dass alle Ladungsträger mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten können. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wie die folgende Abschätzung zeigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass typische mittlere Stoßzeiten in Metallen etwa von der Größenordnung  $10^{-14}$  s sind [Ash76]. Mit einer Fermi-Geschwindigkeit von etwa  $10^6 \frac{m}{s}$  ergibt sich eine mittlere freie Weglänge der Elektronen von etwa  $10 \text{ nm}$ . Die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Metallfilme hatten eine Dicke von etwa  $5 \text{ nm}$  und erfüllen somit das Kriterium.

Um den Einfluss des Adsorbats auf die Basislinie<sup>2</sup> des Spektrums gut mit diesem Modell beschreiben zu können, ist es notwendig, dass man das Metallfilmspektrum mit der Enddicke hinreichend gut beschreiben kann, da sich die adsorbatbedingten Änderungen auf dieses Spektrum beziehen. In einem solchen Falle wird das Metallfilmspektrum mit der Endfilmdicke als neue Referenz verwendet und die während des Gasangebots aufgenommenen Spektren werden mit dem oben erklärten Modell angefitet. Man bekommt somit Informationen, wie sich die Streurate und die Plasmafrequenz mit der Dosis ändern.

Setzt man Gleichung (2.11) in Gleichung (2.10) ein, bzw. bildet man in Gleichung (2.12) den statischen Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$ , so erhält man für die statische Leitfähigkeit

$$\sigma_0 = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau}. \quad (2.23)$$

Wegen  $\sigma = 1/\varrho$  ergibt sich für den statischen Widerstand

$$\varrho_0 = \frac{\omega_\tau}{\varepsilon_0 \omega_p^2}. \quad (2.24)$$

Da die Begasung eines Filmes mit einem Adsorbat sowohl eine Änderung in  $\omega_\tau$  (also dem Fitparameter  $\alpha$ ) als auch eine Änderung in  $\omega_p^2$  (bzw.  $\beta^2$ ) bewirkt, müssen beide Einflüsse auf die *Änderung* des statischen Widerstandes berücksichtigt werden. Aus der Gleichung (2.24) erhält man also

$$\frac{\Delta \varrho_0}{\varrho_0} = \frac{\Delta \omega_\tau}{\omega_\tau} - \frac{\Delta \omega_p^2}{\omega_p^2}. \quad (2.25)$$

Mit dieser Gleichung wird in Kapitel 6 für einige Systeme die adsorbatbedingte Änderung des statischen Widerstandes berechnet.

## 2.4 Peakflächenberechnungen

Bei einigen Spektren, die in den Kapiteln 5 bis 7 gezeigt werden, war es sinnvoll die Flächen der Adsorptionspeaks zu berechnen. Dazu wurde die Spektrometersoftware „OPUS“ verwendet. Diese Software bietet unterschiedliche Möglichkeiten an, um eine Peakfläche zu bestimmen. Bei der hier verwendeten Methode wird zunächst in einem Intervall die größte

<sup>2</sup>Basislinie: breitbandiger Verlauf des Spektrums, ohne die Adsorbatlinien

Intensität gesucht. Dann werden die Minima links und rechts von diesem Maximum gesucht, diese werden durch die Grundlinie verbunden. Zur Automatisierung dieses Prozesses wurde ein Makro geschrieben, der nach Festlegung der Integrationsgrenzen für eine Serie von Spektren diese Peakfläche berechnet. Um die skizzierte Integrationsmethode anwenden zu können mussten jedoch Absorptionsspektren vorliegen, gemessen wurden aber Transmissionsspektren. Die Umrechnung von Transmissionsspektren  $TR$  in Absorptionsspektren  $AB$  wurde ebenfalls durch einen Makro automatisiert. Nach [Bru01] wurde hierfür die Gleichung

$$AB = -\log(TR) \quad (2.26)$$

verwendet.<sup>3</sup> Transmissionswerte, die kleiner als  $10^{-5}$  sind, werden von der Software in die Absorbanz 5 umgewandelt.

Man beachte, dass es im eigentlichen Sinn jedoch falsch ist von Absorptionsspektren zu sprechen, da über Gleichung (2.26) die „Absorbanz“ (auch Extinktion) definiert ist. Diese stellt die eigentliche Messgröße dar, und kann auch als Trübung oder Auslöschung bezeichnet werden. In ihr ist aber nicht nur die Lichtabschwächung durch Energieumwandlung (z.B. in Wärme) beinhaltet, sondern auch die Abschwächung der einfallenden Strahlung durch Streuung. In der Definition der Absorption wird die Streuung nicht beachtet. In der Umgangssprache werden die Begriffe oftmals nicht so deutlich getrennt.

---

<sup>3</sup>Diese Gleichung ist eigentlich für Moleküle in Lösungen gedacht und stellt nicht die tatsächliche Absorption in einer Schicht dar. Die Umrechnung wird hier nur angewendet, um den Integrationsmakro der Spektrometersoftware verwenden zu können.



### 3. Der experimentelle Aufbau

In diesem Kapitel wird die Anlage beschrieben, an der die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Messungen durchgeführt wurden. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Komponenten: einer *Ultrahochvakuum*(UHV)-Kammer und einem IR-Spektrometer.

#### 3.1 Die UHV-Kammer

In Abb. 3.1 ist eine schematische Übersicht über die gesamte Anlage gegeben. In diesem Abschnitt soll die UHV-Kammer mit ihren Komponenten, sowie der Probenhalter vorgestellt werden.

Bei der UHV-Kammer handelt es sich um eine Edelstahlkammer, an der ein Transfersystem angebracht ist, die ein Ein- und Ausschleusen der Proben ermöglicht, ohne die Kammer belüften zu müssen.

Die UHV-Kammer wird von einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe gepumpt. Man erreicht damit einen Basisdruck von weniger als  $2 \cdot 10^{-10} \text{ hPa}$ .

Die Kammer verfügt über einen drehbaren und in alle drei Raumrichtungen verschiebbaren Manipulator. Der Manipulator (und somit auch die Probe) kann geheizt oder gekühlt werden. Die Probe kann zusätzlich auch über Filamente geheizt werden.

Zum Aufdampfen dünner Metallfilme wird ein Elektronenstoß-Metallverdampfer verwendet. Die Filmdicke wird aus der Aufdampfrate und -zeit bestimmt, wobei die Aufdampfrate mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät gemessen wird. Die Filmdicken sind mit einem Fehler von etwa 10% behaftet.

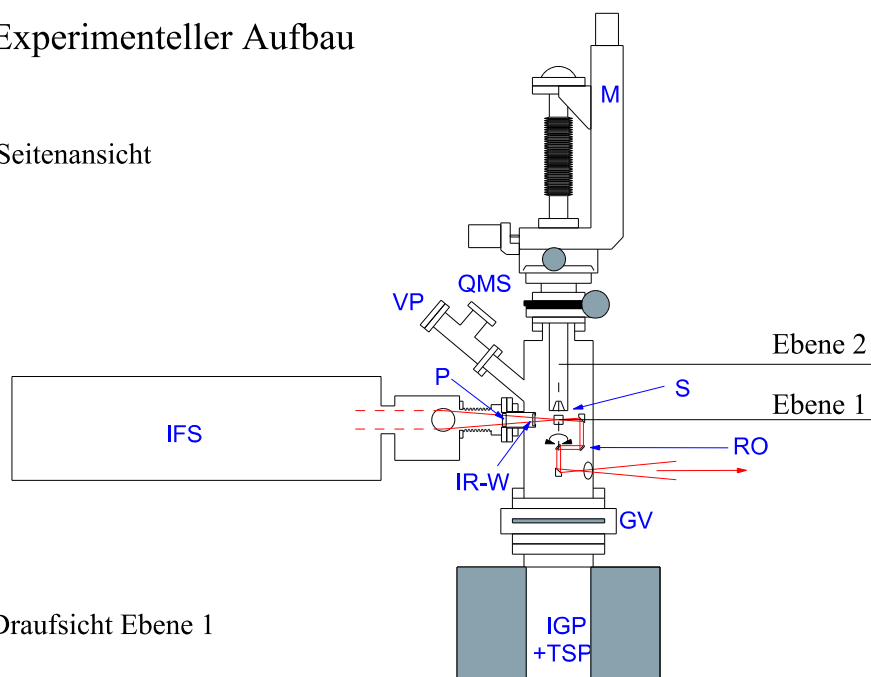
Zur Druckmessung dient eine Ionisationsmessröhre. Außerdem können die Restgaskomponenten sowie die Reinheit der Adsorptionsgase mit einem *Quadrupolmassenspektrometer* (QMS) überprüft werden. Das QMS wird auch bei den Thermodesorptionsexperimenten eingesetzt, die im folgenden Abschnitt erklärt werden. Die Gase für Adsorptionsexperimente werden über Feindosierventile in die Kammer eingelassen. Es stehen derzeit Kohlenmonoxid (CO, Reinheit 99.997 *Vol. %*), Sauerstoff (O<sub>2</sub>, Reinheit 99.998 *Vol. %*) und Ethylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Reinheit 99.95 *Vol. %*) zur Verfügung.

Zur Reinigung von Oberflächen mittels Ionenbeschuss (z.B. Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>) kann eine Sputterkanone verwendet werden. Außerdem können Oberflächenstrukturen mittels LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) untersucht werden.

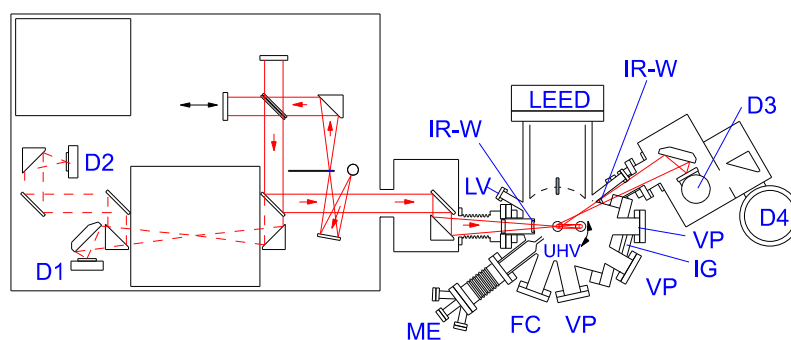
Zur Durchführung der Experimente wurden zwei unterschiedliche Arten von Probenhalter verwendet. Bei dem einen (Abb. 3.3) handelt es sich im wesentlichen um einen Kupferrahmen, in den Ionenkristalle eingespannt werden können. Zur Temperaturmessung ist der Probenhalter mit einem Paar Thermoelemente vom „Typ K“ ausgestattet. Der Probenhalter kann durch Kontaktierung mit dem Kryostaten wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium gekühlt werden. Die jeweils erreichbaren Endtemperaturen betragen etwa 100 *K* bzw. etwa 50 *K*. Die eingebauten Ionenkristalle können über

## Experimenteller Aufbau

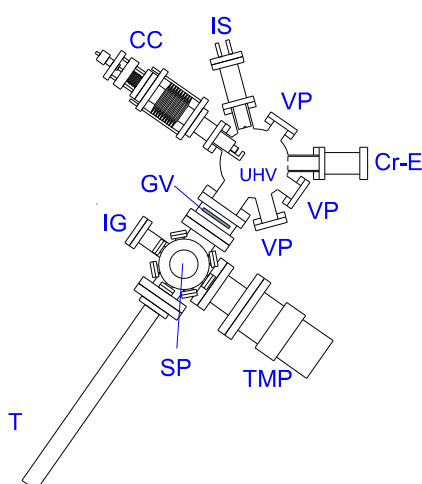
Seitenansicht



Draufsicht Ebene 1



Draufsicht Ebene 2



**Abb. 3.1:** Übersichtsskizze über die Messapparatur (entnommen aus [Kra99]). Die Bezeichnungen der einzelnen Komponenten ist in Abb. 3.2 erklärt.



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

Abb. 3.2: Erklärung der Bezeichnungen in Abb. 3.1.

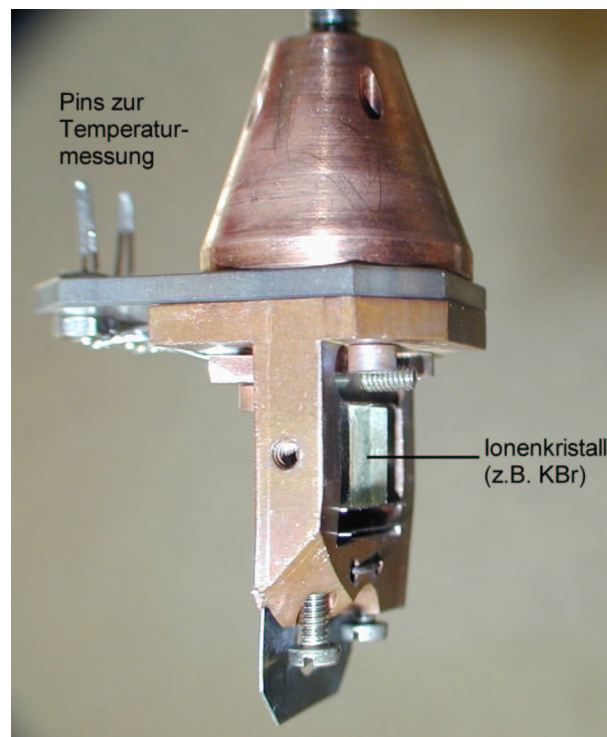
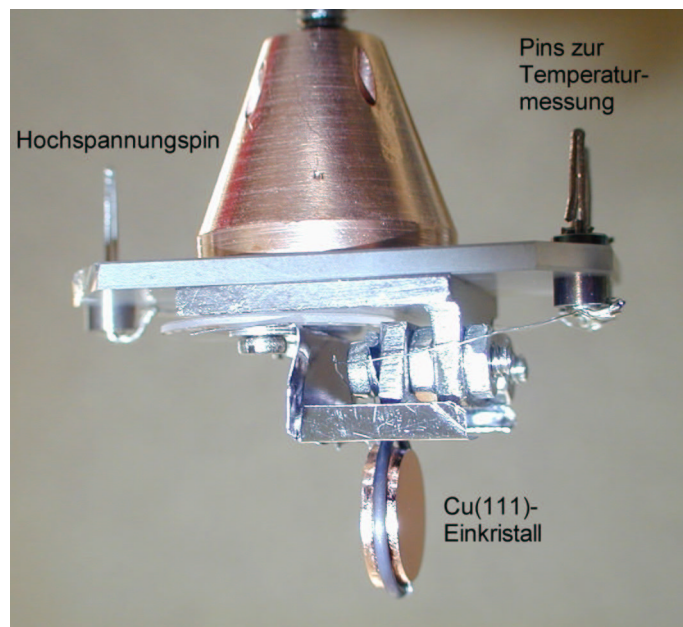


Abb. 3.3: Probenhalter für Messungen an Ionenkristallen (z.B. KBr).

die am Manipulator befindlichen Filamente geheizt werden - man erreicht damit Temperaturen von bis zu  $500\text{ K}$ . In Abb. 3.4 ist der Probenhalter für einen Cu(111)-Einkristall dargestellt. Der Kristall ist in einer Wolframschlinge gehalten. Dieser Probenhalter be-



**Abb. 3.4:** Probenhalter für den Cu(111)-Einkristall. Dieser Probenhalter verfügt über einen Pin zum Anlegen von Hochspannung, d.h. diese Probe kann zusätzlich über Elektronenstoßheizen geheizt werden.

sitzt außer den beiden Thermoelement-Pins zur Temperaturmessung noch einen weiteren Pin, einen Hochspannungspin, der Elektronenstoßheizen erlaubt. Dies ist nötig, um beim Reinigungsprozeß (siehe Kapitel 4.3) die Ausheiltemperatur von über  $900\text{ K}$  erreichen zu können. Um dabei nicht die gesamte UHV-Kammer unter Spannung zu stellen, ist eine gute Isolierung nötig, diese erfolgt über Keramiken und Saphirplatten. Durch die Halterung in der Wolframschlinge ist zwar ein sehr effektives Heizen des Kristalls möglich, ohne dass sich der Probenhalter als ganzes stark erwärmt, dies geht allerdings zu Lasten der Kühleigenschaften. Mit diesem Probenhalter erreicht man selbst bei Kühlung mit flüssigem Helium nur Temperaturen von etwa  $120\text{ K}$ . Der Probenhalter für die Messungen an Silizium-Substraten ist in [Die02] ausführlich beschrieben.

## 3.2 Thermodesorptionspektroskopie

Die im Rahmen von [Kra99] aufgebaute und in Kapitel 3.1 beschriebene Apparatur wurde in dieser Arbeit um die Möglichkeit zur Durchführung von *Thermodesorptionspektroskopie* (TDS) erweitert. Im folgenden werden die Grundlagen der Thermodesorptionspektroskopie näher erklärt.

In der Literatur findet man auch oft die Abkürzung „TPD“ anstelle von „TDS“, wobei „TPD“ für *temperature programmed desorption* steht.

Unter dem Begriff „Desorption“ versteht man allgemein das Aufbrechen chemischer Bindungen und das Entfernen adsorbierter Teilchen von der Oberfläche. Dies kann durch thermische Anregung oder durch gezielte Anregung bestimmter elektronischer oder vibronischer Zustände erfolgen.

Ziel der thermischen Desorptionsspektroskopie ist es, bei kontrollierter Aufheizrate die Menge der desorbierenden Teilchen als Funktion der Temperatur quantitativ zu erfassen. Mittels Desorptionsspektroskopie lassen sich Adsorbatzustände charakterisieren und deren Oberflächendichte bestimmen. TDS gilt außerdem als Standardtechnik der Oberflächenphysik zur Bestimmung der Bindungsenergie adsorbierter Teilchen.

Im Experiment wird die Detektion aller von der Oberfläche desorbierenden Teilchen durch Positionieren der Probe vor dem trichterförmigen Aufsatz des Massenspektrometers realisiert. Ein in der grafischen Programmiersprache LabVIEW geschriebenes Programm dient zur Aufzeichnung der jeweiligen Soll- und Ist-Temperatur während des Durchfahrens der Temperaturrampe, sowie der jeweiligen vom Massenspektrometer gemessenen Partialdrücke der desorbierenden Massen.

In einem Thermodesorptionsspektrum wird der Partialdruck der interessierenden Masse gegenüber der Proben temperatur aufgetragen (vgl. Abb. 3.5). In dem aus [Gre98] entnommenen Diagramm für Ethylen auf Kupfer sind mehrere Desorptionskurven dargestellt. Jede Kurve entspricht einer gewissen Anfangsbedeckung. Die jeweiligen Desorptionspeaks sind eingetragen. Aus der Peakposition kann die Desorptionstemperatur eines bestimmten Adsorbats abgelesen werden. Hat man dagegen nur eine Sorte Adsorbat auf der Oberfläche, wie im hier dargestellten Fall (Ethylen auf Kupfer), so deuten mehrere Desorptionspeaks für dieselbe Anfangsbedeckung auf die Desorption von unterschiedlichen Oberflächenfacetten hin. In Abb. 3.5 beispielsweise deutet der Peak bei etwa 70 K Multilagendesorption an, der Peak bei etwa 90 K Desorption von den (111)-Facetten und die breite Struktur mit dem Maximum bei etwa 200 K gibt Desorption von Ethylen-Molekülen an, welche an bestimmten Defektplätzen atomarer Rauigkeit gebunden sind (vgl. Kapitel 5).

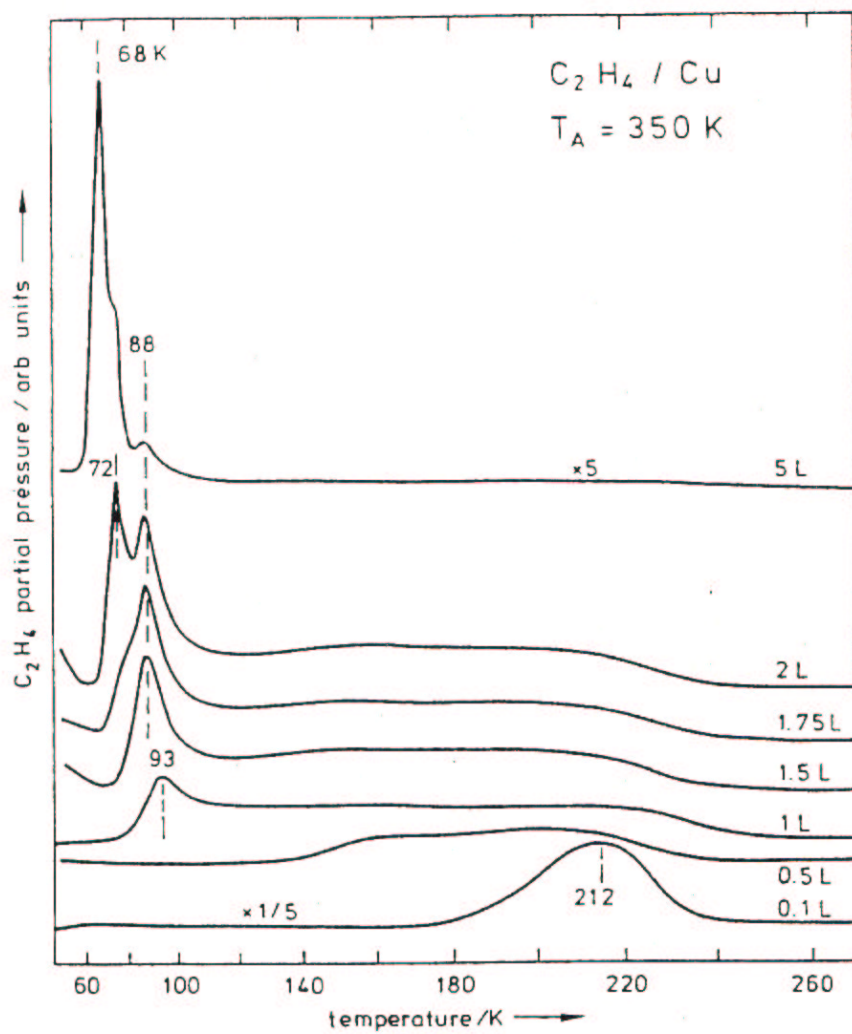
### 3.3 FTIR-Spektroskopie

Die *Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie* (FTIR-Spektroskopie) ist heute eine in der Oberflächenanalytik weit verbreitete Methode und hat die früher üblichen Gitterspektrometer inzwischen weitgehend verdrängt.

Im Prinzip lässt sich diese Methode bereits auf Michelson zurückführen, als er 1891-92 sein bekanntes Interferometer zur Feinstrukturanalyse von Atomspektren mit Hilfe der sog. „visibility technique“ einsetzte [Mic91, Mic92]. Allerdings musste er sich auf sehr einfache Linienspektren beschränken, da er keine Phaseninformation berücksichtigte.

Im Jahr 1911 haben Rubens und Wood [Rub11] eine vorläufige Form der *Fourier-Transform-Spektroskopie* (FTS) im fernen IR (FIR) durch Verwendung eines Zweiplatteninterferometers aus Quarz entwickelt. Wegen des großen Rechenaufwandes für die Fourier-Transformation wurde das Verfahren aber nicht weiter verfolgt.

Die eigentliche Bedeutung der IR-FTS wurde im Jahr 1951 durch Fellgett erkannt [Fel51,



**Abb. 3.5:** Beispiel eines TDS-Spektrums. Die vom Massenspektrometer aufgezeichneten Werte für eine bestimmte Masse werden gegenüber der Temperatur aufgetragen. Die Abbildung ist aus [Gre98] entnommen.

Fel58], als er den sog. Multiplexvorteil gegenüber den damals üblichen Spaltspektrometern formulierte. Als Multiplexvorteil versteht man, dass im Gegensatz zur dispersiven Spektroskopie zu jedem Zeitpunkt der Messung Strahlung aus allen Frequenzelementen des untersuchten Spektrums den Detektor erreicht.

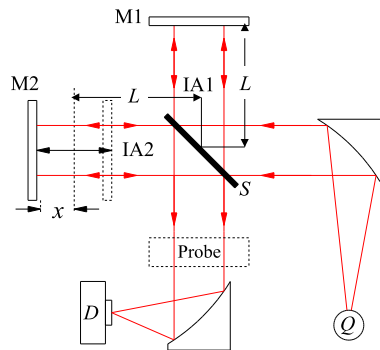
Der wirkliche Durchbruch gelang der FTS aber erst zu Beginn der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts mit dem Aufkommen schneller digitaler Computer.

Allgemein versteht man unter dem Begriff „Fourier-Transformations-Spektroskopie“ die experimentelle Aufnahme eines Interferogramms eines Zweistrahlinterferometers als Funktion des Gangunterschieds zwischen den beiden Armen des Interferometers und die anschließende rechnerische Fourier-Transformation zum frequenzabhängigen Spektrum.

Es ist nützlich und üblich für dieses Verfahren die Frequenz  $\nu$  in Wellenzahlen  $\omega$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] anzugeben, wobei die Relation (3.1) gilt.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (3.1)$$

In kommerziellen FTIR-Spektrometern kommen verschiedene Interferogramm-Typen zum Einsatz [Gen95]. Bei dem in den hier vorgestellten Experimenten verwendeten Spektrometer der Firma Bruker (IFS66v/S) wird ein Michelson-Interferometer verwendet. Das Funktionsprinzip ist in Abb. 3.6 veranschaulicht. Polychromatisches Licht aus einer Strah-



**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers in einem FTIR-Spektrometer. Dabei bedeuten Q=Strahlungsquelle, D=Detektor, S=Strahlteiler, M1=feststehender Spiegel, M2=beweglicher Spiegel, IA1=Interferometerarm 1, IA2=Interferometerarm 2, x=Spiegelverschiebung.

lungsquelle Q wird an einem Strahlteiler S in zwei Teile zerlegt. Der eine Teil geht auf einen feststehenden, der andere auf einen beweglichen Spiegel. Nach jeweiliger Reflexion werden die beiden Teilstrahlen am Strahlteiler wieder vereinigt, haben nun aber gegebenenfalls einen Gangunterschied, da sie eventuell unterschiedliche Strecken zurückgelegt haben. Am Detektor D entsteht also ein Interferenzbild, dessen Intensität  $I(x)$  von der jeweiligen Position des beweglichen Spiegels M2 abhängt. Die Funktion  $I(x)$  heißt Interferogrammfunktion. Unter der Annahme, dass das einfallende Licht eine zeitabhängige Feldstärke  $E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega t)$  besitzt, erhält man für die Feldstärke am Detektor D

$$E_D = \frac{1}{2} [E_0 \cos \omega t + E_0 \cos(\omega t + 2\pi \bar{\nu} x)], \quad (3.2)$$

wobei  $\bar{\nu}$  in der Regel in der Einheit Wellenzahlen [ $cm^{-1}$ ] angegeben wird, und  $x$  der Unterschied zwischen den jeweiligen Abständen der Spiegel M1 und M2 vom Strahlteiler S bedeutet. Hieraus ergibt sich für die Intensität am Detektor aufgrund der momentanen Interferenz

$$I(x) = \frac{c_0 \varepsilon_0}{n} \langle E^2 \rangle = \frac{c_0 \varepsilon_0}{n} E_0^2 [1 + \cos(4\pi \bar{\nu} x)]. \quad (3.3)$$

Hat man jedoch statt der monochromatischen Welle nach Gleichung (3.2) weißes Licht mit einer spektralen Intensität  $S(\bar{\nu})$ , so erhält man analog zu Gleichung (3.3)

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} S(\bar{\nu}) [1 + \cos(4\pi \bar{\nu} x)] d\bar{\nu} \quad (3.4)$$

oder

$$I'(x) = I(x) - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} S(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} S(\bar{\nu}) \cos(4\pi \bar{\nu} x) d\bar{\nu}. \quad (3.5)$$

In der Interferogrammfunktion  $I(x)$  bzw.  $I'(x)$  ist also die gesamte gesuchte Information  $S(\bar{\nu})$  über das Spektrum enthalten. Dabei schwankt  $I(x)$  um eine mittlere Intensität  $\frac{1}{2} \int S(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = I_0/2$ , also gerade um die halbe ursprüngliche Intensität herum. Es erreicht bei  $x = 0$  den maximalen Wert  $I_0$ , wie auch aus Gleichung (3.4) ersichtlich.

Für  $x \rightarrow \infty$  geht die Kohärenz der Strahlung verloren, sodass es zu keiner Interferenz mehr kommen kann. Die Intensität am Detektor ist dann entsprechend Abb. 3.6 genau  $\frac{I_0}{2}$ . Eine Fourier-Transformation von  $I'(x)$  liefert

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I'(x) \cos(4\pi \bar{\nu}_0 x) dx = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} S(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(4\pi \bar{\nu} x) \cos(4\pi \bar{\nu}_0 x) dx = S(\bar{\nu}_0) \quad (3.6)$$

Das bedeutet, dass man anstelle einer direkten Zerlegung des Lichts in seine spektralen Anteile diese aus dem Interferogramm und einer anschließenden Fourier-Transformation erhält. Das ist der oben bereits erwähnte Multiplexvorteil.

### 3.4 Das FTIR-Spektrometer und seine Komponenten

Bei dem bereits erwähnten IR-Spektrometer handelt es sich um ein FTIR-Spektrometer, dessen Funktionsprinzip im vorangehenden Abschnitt erklärt wurde. Im Spektrometer liegt ein Grobvakuumdruck von  $3 hPa$  vor. Das Spektrometer verfügt über einen Probenraum, in dem Proben untersucht werden können. Alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden jedoch in der in Abschnitt 3.1 gezeigten UHV-Kammer durchgeführt. Der Detektor befand sich hierzu in der Detektorkammer (vgl. Abb. 3.1), in der ebenfalls Grobvakuumdruck vorliegt.

Es stehen mehrere Strahlteiler und Detektoren zur Verfügung, je nachdem welcher Frequenzbereich untersucht werden soll.

Bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde ein Strahlteiler aus Kaliumbromid (KBr) verwendet, der für einen Wellenzahlbereich von  $500 - 4800 cm^{-1}$  geeignet ist. Es

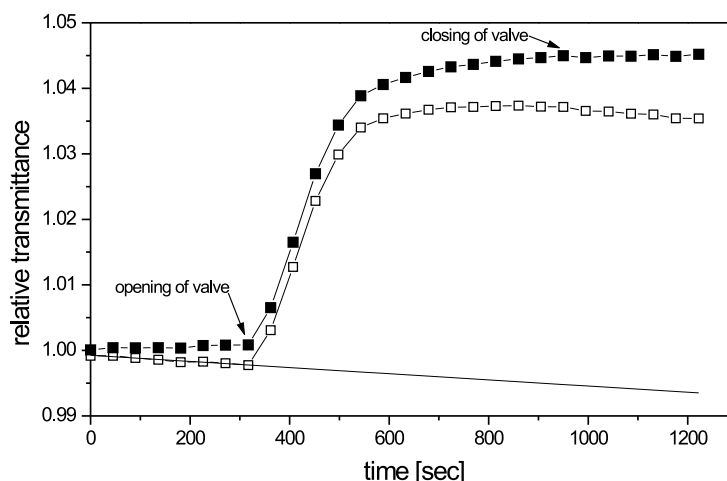
wurde ein MCT-Detektor (*Mercury Cadmium Telluride*, Bruker D316) verwendet. Er ist für den Wellenzahlbereich von  $600 - 7000 \text{ cm}^{-1}$  geeignet und hat eine Betriebstemperatur von  $77 \text{ K}$ , muss also mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Nach dem Einkühlen dauert es etwa zwei Stunden bis der Detektor stabil misst, er hat dann eine Standzeit von etwa fünf Stunden [Kra99]. Der MCT-Detektor arbeitet jedoch nicht linear, d.h. seine Empfindlichkeit ist von der auftretenden Strahlungsleistung abhängig. Die Nicht-Linearität wird durch die Spektrometersoftware (Bruker OPUS 2.2) korrigiert [Kee93].

In der vorliegenden Arbeit wurden Aufdampfspektren von Metallfilmen mit einer Auflösung von  $32 \text{ cm}^{-1}$  gemessen, da man hier keine Absorptionspeaks erwartet. Dagegen wurden Spektren während Adsorptionsexperimenten mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Eine Ausnahme hiervon bilden lediglich Gasadsorptionsexperimente auf Metallfilmen, welche auf ein Silizium-Substrat aufgedampft wurden. Hier konnte man bestenfalls eine Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  verwenden, da man bei  $2 \text{ cm}^{-1}$  störende Interferenzen vom Substrat in den Spektren hat. Eine Spiegeleinheit in der UHV-Kammer erlaubt Messungen an Proben sowohl in Transmissions- als auch in Reflexionsgeometrie (IRAS). Sofern bei den in den folgenden Kapiteln gezeigten IR-Messungen nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, wurden diese in Transmissionsgeometrie (senkrechte Transmission) aufgenommen.

### 3.5 Detektordrift

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben muss der MCT-Detektor zur Messung mit flüssigem Stickstoff eingekühlt werden. Es wurde erwähnt, dass der Detektor nach dem Einkühlen eine Stabilisierungsphase von etwa zwei Stunden benötigt und dann ca. fünf Stunden stabil arbeitet. Danach nimmt aufgrund der langsamen Erwärmung seine Empfindlichkeit ab. Es kann aber auch vorkommen, dass die Empfindlichkeit bereits in der stabilen Phase geringfügig mit der Zeit abnimmt. Dies wird als Detektordrift bezeichnet und ist in den meisten Fällen ein frequenzunabhängiger, linearer Effekt. Ohne diese Drift würden nacheinander aufgenommene Spektren von der identisch gleichen Probe genau übereinander liegen.

Wenn in kurzen Zeitspannen große Intensitätsänderungen gemessen werden, wie z.B. beim Aufdampfen eines Metallfilms, so ist dieser Effekt in der Regel vernachlässigbar. Hat man dagegen nur geringfügige Änderungen, wie z.B. bei den Adsorptionsexperimenten, so kann die Drift die Spektren entscheidend beeinflussen. Da die adsorbatinduzierte Basislinienverschiebung der Spektren oftmals in derselben Größenordnung wie die driftbedingte Änderung der Basislinie liegt, ist hier eine Driftkorrektur unverzichtbar. Dazu werden vor dem Einlass eines Adsorbatgases mehrere Spektren direkt hintereinander aufgenommen, um die driftbedingte, zeitliche Änderung der Basislinie zu erfassen. Das Driftverhalten wird auch nach Schließen des Gaseinlassventils und Erreichen des Basisdrucks in der Kammer nochmals durch Aufnahme mehrerer Spektren überprüft. Nach dem Adsorptionsexperiment wurde für mehrere Frequenzen die Transmission gegenüber der Zeit aufgetragen (vgl. Abb. 3.7, hier wurde dies für die Frequenz  $1000 \text{ cm}^{-1}$  bei einem Gasangebotsexperi-



**Abb. 3.7:** Transmission gegenüber der Zeit für die Frequenz  $1000\text{ cm}^{-1}$  eines Adsorptionsexperiments. Eingezeichnet ist der Verlauf für die gemessenen Spektren (offene Punkte), die Korrekturgerade, sowie der Verlauf für die driftkorrigierten Spektren (ausgefüllte Punkte).

ment dargestellt). Danach wurde eine Korrekturgerade bestimmt, wie in Abb. 3.7 eingezeichnet. Anschließend wurden alle aufgenommenen Spektren durch diese Korrekturgerade dividiert. Man hat nun von Detektordrift befreite Spektren, aus denen man Informationen über adsorbatbedingte Effekte gewinnen kann.

### 3.6 Bestimmung des Gasangebots

Um nach einem Adsorptionsexperiment die genaue Menge des angebotenen Gases bestimmen zu können, wurde während der Experimente der von der Ionisationsmessröhre angezeigte Druck aufgezeichnet. Das Gasangebot bzw. die Dosis ist in Gleichung 3.7 definiert und kann als Maß für die Gasteilchen genommen werden, die pro Flächeneinheit in einer Zeitspanne  $t$  auf die Oberfläche aufgetroffen sind.

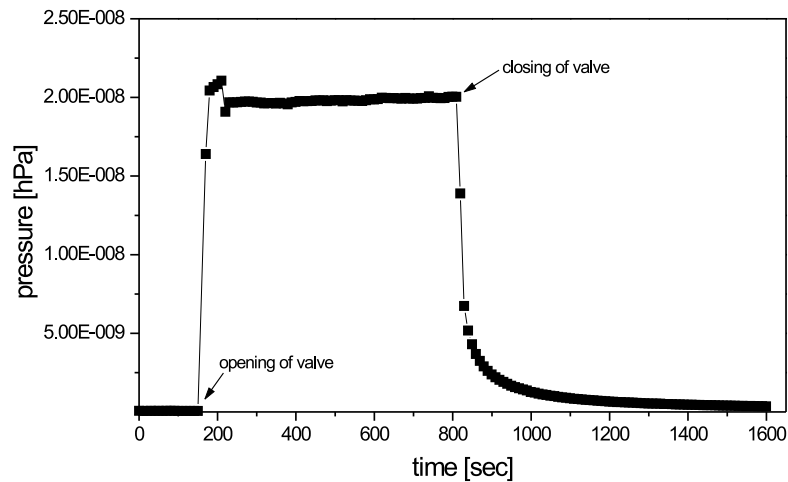
$$X(t) = \int_0^t p(t') dt' \quad (3.7)$$

Als Einheit für das Angebot bzw. für die Dosis wird in der Regel „Langmuir  $[L]$ “ verwendet, wobei gilt

$$1L = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot s = 1.333 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot s \quad (3.8)$$

Der von der Ionisationsmessröhre angezeigte Druck ist auf Stickstoff geeicht und muss für andere Gase mit einem Korrekturfaktor für die Empfindlichkeit des entsprechenden Gases versehen werden. In der Literatur wird häufig sowohl die Empfindlichkeit als auch deren Kehrwert tabelliert. Der Partialdruck eines bestimmten Gases ergibt sich aus dem angezeigten (auf Stickstoff normierten) Druck dividiert durch die Empfindlichkeit. Für





**Abb. 3.8:** Druck gegenüber der Zeit während eines Adsorptionsexperiments. Diese Kurve dient zur Bestimmung der Menge des angebotenen Gases.

Kohlenmonoxid ist die Empfindlichkeit 1.07 [Hen94] und kann deshalb vernachlässigt werden. Die Empfindlichkeit für Sauerstoff ist 0.84 [Hen94], die für Ethylen 2.14 [Gre98]. Sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird, sind alle Dosisangaben in dieser Arbeit bereits mit den entsprechenden Werten korrigiert.

Die Dosiswerte wurden in der Regel auf eine Nachkommastelle genau angegeben und können gut untereinander verglichen werden. Beim Vergleich mit Daten aus der Literatur ist jedoch eine gewisse Vorsicht geboten, da die Größen doch noch von vielen experimentellen Parametern abhängen, wie z.B. geometrische Position und Eichung der Vakuummessröhre. Hierzu wird in der Literatur selten eine Angabe gemacht.

In Abb. 3.8 ist ein typisches Diagramm zur Druckaufzeichnung während eines Adsorptionsexperiments gezeigt. Es ist der von der Messröhre aufgezeichnete Druck gegenüber der Zeit dargestellt. Durch Integration gemäß Gleichung 3.7 und Berücksichtigung eventueller Korrekturfaktoren kann die Dosis berechnet werden. Während jedem Experiment wurde das Massenspektrometer zur Aufzeichnung mitverwendet, um die Reinheit des Adsorbatgases und den Restgasdruck in der Kammer überwachen zu können.

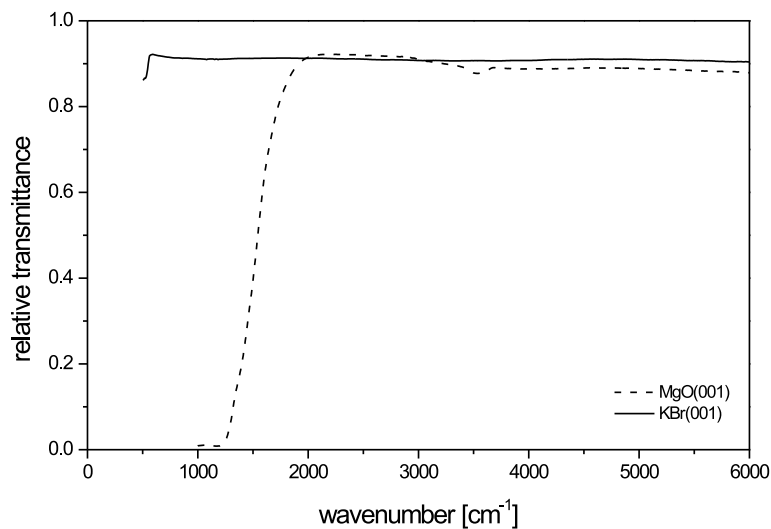


## 4. Präparation und Beschreibung der Proben

In diesem Kapitel werden die verwendeten Substrate und Adsorbate vorgestellt. Außerdem wird auf die Präparation der Kupferfilme und ihre theoretische Beschreibung eingegangen. Es sollen hier auch vor allem die theoretisch möglichen Schwingungen des in dieser Arbeit wichtigsten Adsorbats vorgestellt werden, nämlich die des Ethylen.

### 4.1 Eigenschaften der verwendeten Ionenkristalle

Magnesiumoxid (MgO) wird häufig als Material verwendet, wenn man dünne Metallfilme auf Ionenkristalle aufdampfen will. MgO ist auch bei hohen Temperaturen noch sehr stabil und äußerst strahlungsresistent im Vergleich zu Alkalihalogeniden [Zho97]. Zhou et al. konnten zeigen, dass man die besten MgO(001)-Oberflächen durch Spaltung im UHV erzeugt [Zho94]. Die in dieser Arbeit verwendeten MgO(001)-Oberflächen wurden ausnahmslos durch UHV-Spaltung gewonnen. Trotz mancher Vorteile des MgO als Substrat war es dennoch nicht für alle hier vorgestellten Experimente geeignet. Abb. 4.1 zeigt IR-Absolutspektren (d.h. Messungen des Substrats gegenüber Vakuum als Referenz) von MgO(001) im Vergleich zu KBr(001). Die Transmission des MgO fällt ab etwa  $1500\text{ cm}^{-1}$



**Abb. 4.1:** Absolutspektren von KBr(001) und MgO(001).

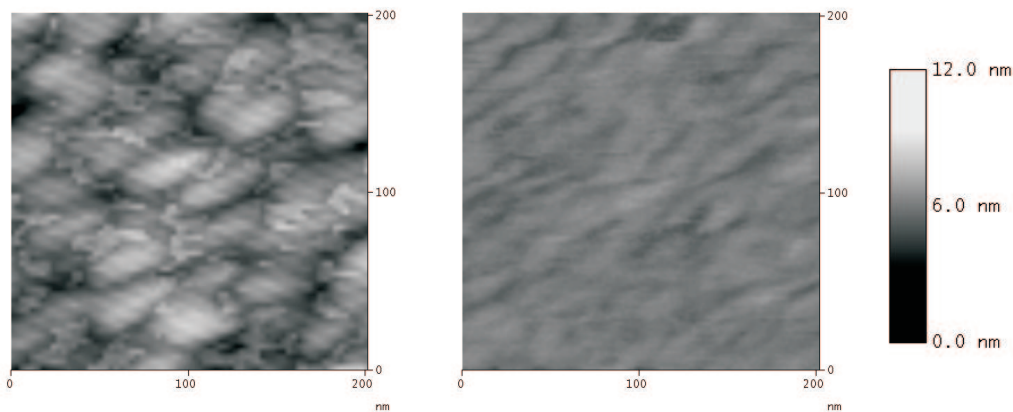
stark ab und ist bereits bei etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  vollständig auf Null. Da man aber für das in dieser Arbeit wichtige Adsorbat Ethylen Schwingungen unterhalb dieser Frequenz erwartet (vgl. Kap. 4.4) eignet sich hierfür MgO nicht als Substrat für Transmissionsmessungen. Dagegen erkennt man aus dem Absolutspektrum für Kaliumbromid (KBr), dass dieses noch bis etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  transparent ist. Danach fällt dessen Transmission ähnlich stark ab wie die des MgO unterhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$ , dieser Bereich wurde hier jedoch nicht mehr mitgemessen, da hierfür auch der verwendete Detektor nicht mehr spezifiziert ist.

Sowohl MgO(001) als auch KBr(001) lag in quaderförmigen Blöcken mit Querschnitt  $7\text{ mm} \times 7\text{ mm}$  vor. Beide Materialien wurden von Kristallhandel Kelpin (Leimen) bzw. von der Nachfolgefirma TBL-Kelpin (Neuhausen) bezogen. Über die Reinheit der Materialien wurde eine Angabe von  $> 99.9\%$  gemacht. Kaliumbromid wurde außerdem noch von Kristallhandel Korth (Altenholz bei Kiel) mit der Reinheitsangabe „bandenfrei“ bezogen. In Kapitel 5.1 vorgestellte Messungen, die auf KBr-Substraten beider Firmen wiederholt wurden, ließen sich aber sehr gut reproduzieren. Während MgO wie erwähnt im UHV gespalten wurde, war dies bei KBr nicht möglich, da die Kristallspaltzange an der UHV-Kammer hierfür ungeeignet ist [Kra99]. Wie in [Kra99] weiter beschrieben, liegt das an der für KBr viel geringeren Härte als für MgO. Zum Vergleich: KBr hat eine Mohs-Härte von 2.0 und eine Knopp-Härte von  $7.0\text{ kg mm}^{-2}$ , die Werte für MgO sind 6.0 bzw.  $690\text{ kg mm}^{-2}$ . Die Mohs-Härte ist ein Maß für die dynamische, die Knopp-Härte ein Maß für die statische Härte. Im Falle von KBr wurde von einem quaderförmigen Block an Luft ein etwa  $3 - 5\text{ mm}$  dickes Stück abgespalten und innerhalb weniger Minuten ins Transfersystem eingebaut. Hier wurde der Probenhalter samt KBr-Kristall für mehrere Stunden bei einer Temperatur von  $\approx 420\text{ K}$  und einem Druck von  $\approx 1 \cdot 10^{-7}\text{ hPa}$  geheizt, um Adsorbate aus der Luft zu entfernen. Nach Einschleusen in die UHV-Kammer wurde dort der Kristall nochmals etwa vier Stunden bei einer Temperatur von etwa  $470\text{ K}$  geheizt, um Defekte auszuheilen. Der Druck überstieg dabei nie einen Wert von etwa  $2 \cdot 10^{-9}\text{ hPa}$ . Bennowitz et al. konnten mittels DFM-Aufnahmen (DFM=*Dynamic Force Microscopy*) zeigen, dass ähnlich präparierte und an Luft gesplattene KBr-Kristalle von der Qualität mit UHV-gespaltenen vergleichbar sind [Ben01].

## 4.2 Die Kupferfilme

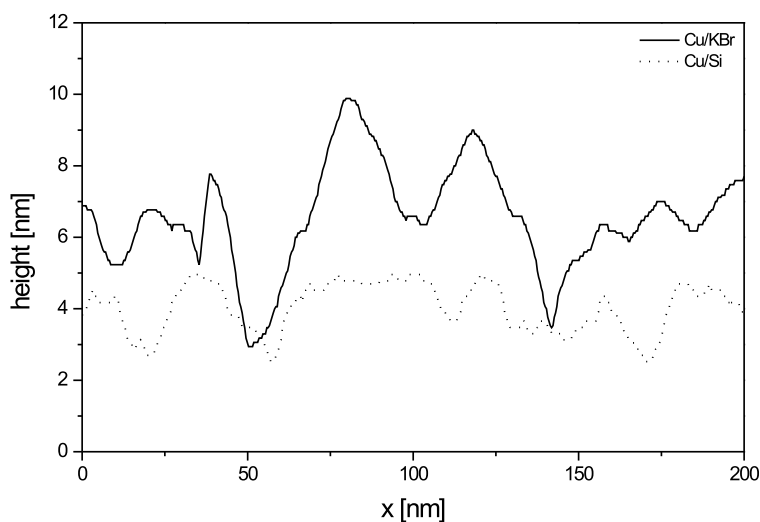
Vor allem für Kupferfilme auf MgO gibt es in der Literatur zahlreiche Untersuchungen. Über das Wachstumsverhalten von Kupfer auf MgO gibt es aber unterschiedliche Ergebnisse. So berichten z.B. He und Møller [He86], dass Kupfer auf MgO(100) (an Luft gespalten, danach  $10\text{ h}$  im UHV bei  $340\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt) gemäß dem Stranski-Krastanov-Modus aufwächst, d.h. es bildet sich zunächst eine vollständige Lage aus, danach wächst das Kupfer inselförmig auf. Conard et al. [Con92] konnten das Stranski-Krastanov-Wachstumsverhalten bestätigen, betonten aber, dass es sich bei der ersten, vollständigen Lage nicht um reines metallisches Kupfer handelt, sondern um eine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Lage. Spätere Untersuchungen von Zhou und Gustafsson [Zho97] sprechen allerdings für ein Volmer-Weber-Wachstumsverhalten, d.h. es bilden sich gleich von Anfang an dreidimensionale Inseln. Dieser Befund wird durch theoretische Untersuchungen von Musolino et al. untermauert, die sich in mehreren Arbeiten mit dem Wachstum kleiner Kupfer-Cluster auf MgO(001) beschäftigten [Mus98, Mus99a, Mus99b] und in [Mus99a] in der Größe der Oberflächenenergie des Kupfers ( $\approx 1.9\text{ J m}^{-2}$ ) im Vergleich zu der des MgO ( $\approx 1.1\text{ J m}^{-2}$ ) ein Indiz für Volmer-Weber-Wachstum sehen. Noch neuere (theoretische) Arbeiten dagegen [Geu00] zeigen zwar Hinweise auf das bereits von He und Møller gefundene Stranski-Krastanov-Wachstum, jedoch wird in den meisten momentan erscheinenden Veröffentli-

chungen zum Wachstum von Kupferfilmen auf MgO bei Raumtemperatur vom Volmer-Weber-Wachstum ausgegangen (z.B. [Cha00]). Alle genannten Untersuchungen bezogen sich auf Filme, die bei Raumtemperatur aufgedampft wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Kupferfilme auf MgO ebenfalls bei Raumtemperatur hergestellt. AFM- und STM-Untersuchungen in der Literatur [Eil00] zeigen, dass Kupferfilme auf MgO(001) um so größere zusammenhängende Inseln bilden, je höher die Aufdampftemperatur und je niedriger die Aufdampftrate ist. Die Aufdampftrate in der vorliegenden Arbeit war mit  $0.1 \text{ nm/min}$  wesentlich geringer als bei [Eil00]. Es kann hier also ebenfalls mit einem Inselnfilm gerechnet werden, der aber aus relativ großen und geordneten Inseln mit einer geringen atomaren Rauigkeit besteht. Zum Wachstum von Kupfer auf Kaliumbromid gibt es dagegen sehr wenig Literatur, für das Wachstumsverhalten und die Morphologie bei etwa  $100 \text{ K}$  konnten keine Referenzen gefunden werden. Es muss aber davon ausgegangen werden, dass für dieses System sehr ungeordnete Inselnfilme mit atomar rauen Facetten vorliegen. Es wurden AFM-Bilder aufgenommen von einem  $5.4 \text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf KBr(001) und einem  $5.5 \text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf Si(111). Hierbei handelte es sich um einen Kupferfilm, der auf dem im Rahmen dieser Arbeit umgebauten Probenhalter für ideale Kühlung präpariert wurde (vgl. Kapitel 5.4), d.h. im Gegensatz zu den in [Die02] hergestellten Filmen waren keine ausreichend hohen Temperaturen erreichbar, um vor dem Aufdampfen Si( $7 \times 7$ )-Rekonstruktion zu bekommen. Diese AFM-Bilder sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die Bilder wurden an unterschiedlichen Tagen und mit unterschiedlichen Spit-



**Abb. 4.2:** AFM-Bilder von  $5.4 \text{ nm}$  Kupfer auf KBr(001) (linkes Bild) und  $5.5 \text{ nm}$  Kupfer auf Si(111) (rechts). Beide Filme wurden bei  $100 \text{ K}$  aufgedampft; die Bilder wurden bei  $300 \text{ K}$  an Luft aufgenommen.

zen aufgenommen. Außerdem wurden die Proben bei  $300 \text{ K}$  an Luft untersucht, d.h. eine Änderung der Filmmorphologie kann nicht ausgeschlossen werden. Man erkennt, dass die Höhenunterschiede auf dem Cu/Si-Film wesentlich geringer sind, als auf dem Cu/KBr-Film. Auch sind auf dem Silizium größere, zusammenhängende Inseln beobachtbar. Die wesentlich geringere Rauigkeit des Kupferfilms auf Silizium wird auch durch die Schnitte in Abb. 4.3 verdeutlicht. Hierbei wurde entlang einer Linie auf der Probe das Höhenprofil

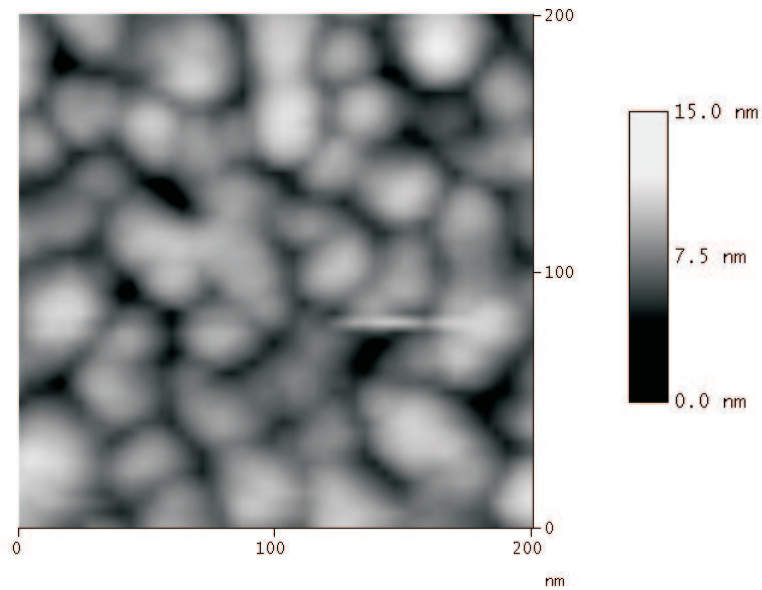


**Abb. 4.3:** Schnitte durch das Höhenprofil beider Proben entlang einer ausgewählten Linie. Mit  $x$  ist die Position auf der Probe innerhalb des im AFM-Bild dargestellten Bereichs bezeichnet.

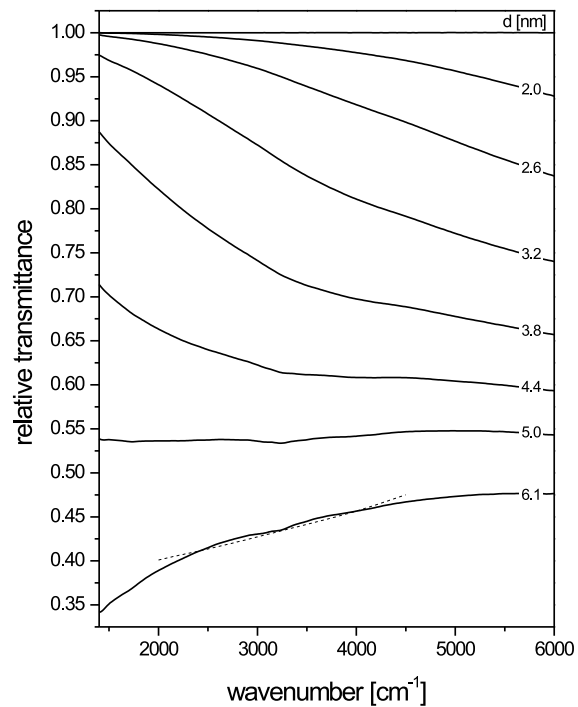
analysiert. Es sei betont, dass diese Profile durch Analyse der dargestellten AFM-Bilder entlang der Abszisse an jeweils *einer* ausgewählten Ordinatenposition gewonnen wurden, und sich lokal noch deutlich unterscheiden können. Es wurde aber in beiden Fällen in Abb. 4.3 ein für die jeweilige Probe typisches Höhenprofil dargestellt. Diese Schnitte sollen lediglich verdeutlichen, dass die Höhenunterschiede auf dem Cu/KBr-Film größer sind als auf dem Cu/Si-Film.

Zum Vergleich ist in Abb. 4.4 ein AFM-Bild von einem etwa  $5\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf MgO(001) dargestellt (entnommen aus [Lus01a]). Der Film wurde bei Raumtemperatur hergestellt. Man erkennt, dass dieser Film einen sehr inselförmigen Charakter hat und damit eine rauere Morphologie besitzt als der Film auf Silizium. Dagegen sind die Inseln im Vergleich zu denen auf KBr sehr geordnet und homogen. Man erkennt auch hier, dass dieser Film noch mehr Löcher besitzt als der Kupferfilm auf KBr, wodurch die geringere Qualität der Fitspektren erklärt werden kann.

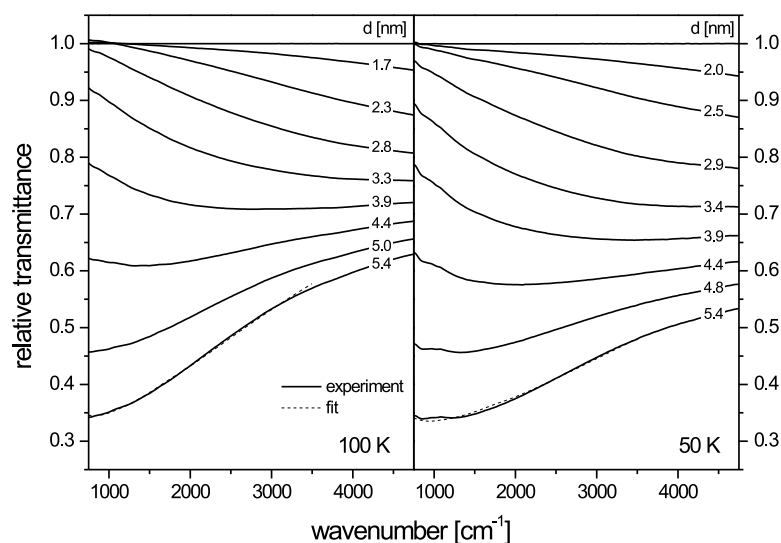
In Abb. 4.5 sind IR-Transmissionsspektren dargestellt, die während des Aufdampfens eines Kupferfilms auf MgO aufgenommen wurden. Man erkennt aus dem Verlauf der Transmission, dass der Film bei seiner Enddicke von  $6.1\text{ nm}$  bereits perkoliert ist. Bei Kupfer ist nach [Ber97] die Perkolationsschwelle an einem nahezu frequenzunabhängigen Verlauf der Transmission zu erkennen. Abb. 4.6 zeigt Aufdampfspektren von Kupfer auf KBr bei unterschiedlichen Temperaturen. Auch hier liegt die Filmdicke bereits oberhalb der Perkolationsschwelle. Man erkennt, dass die Transmissionsspektren für den bei  $100\text{ K}$  aufgedampften Film steiler verlaufen als für den bei  $50\text{ K}$  präparierten Film. Die hier dargestellten IR-Spektren für den Film bei  $100\text{ K}$  wurden von derselben Probe aufgenommen, von der in Abb. 4.2 ein AFM-Bild gezeigt ist. Für jeden Film in Abb. 4.5 und 4.6 sind jeweils Fitspektren miteingezeichnet. Dabei wurde für die Fits das in Kapitel 2 vorgestellte, abgewandelte Drude-Modell verwendet. Dieses eignet sich nur für bereits geschlossene Filme und bricht unterhalb der Perkolation zusammen. Man erkennt, dass die Fitspektren für



**Abb. 4.4:** AFM-Bild eines etwa  $5\text{ nm}$  dicken Kupferfilms auf MgO(001). Der Film wurde bei Raumtemperatur präpariert. Das Bild wurde aus [Lus01a] entnommen.



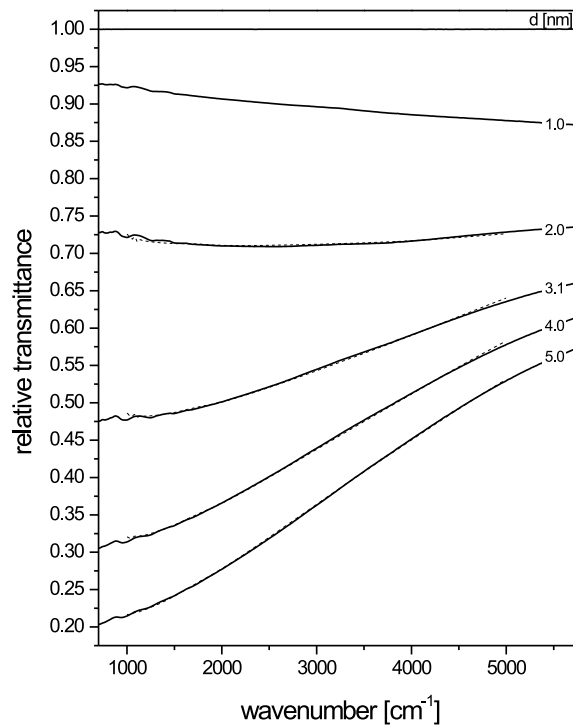
**Abb. 4.5:** IR-Transmissionsspektren aufgenommen während des Wachstums eines  $6.1\text{ nm}$  dicken Kupferfilms auf MgO(001). Ein Fitspektrum mit dem in Kapitel 2.3 vorgestellten Modell ist gestrichelt eingezeichnet. Die relativ schlechte Qualität dieser Anpassung ist im Text begründet.



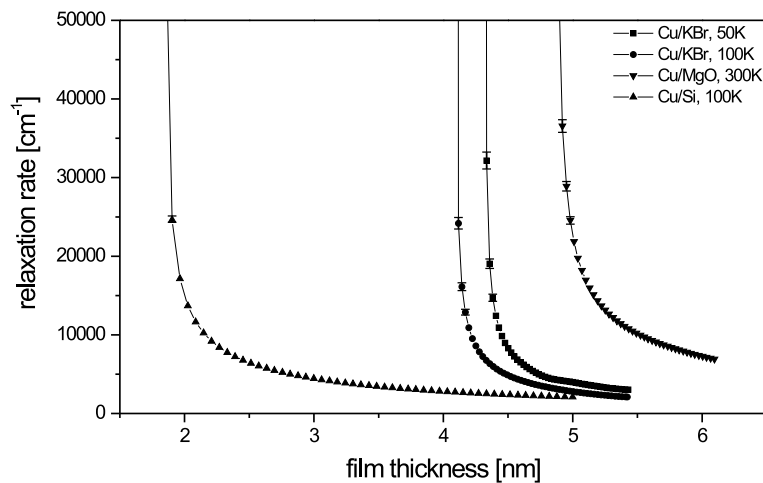
**Abb. 4.6:** IR-Transmissionsspektren aufgenommen während des Wachstums von zwei  $5.4\text{ nm}$  dicken Kupferfilmen auf  $\text{KBr}(001)$  bei  $100\text{ K}$  (linkes Diagramm) bzw. bei  $50\text{ K}$  (rechts). Fitspektren mit dem in Kapitel 2.3 vorgestellten Modell sind jeweils für das letzte Spektrum gestrichelt eingezeichnet.

$\text{Cu}/\text{KBr}$  wesentlich besser den tatsächlichen Transmissionsverlauf beschreiben können als für  $\text{Cu}/\text{MgO}$ . Die Problematik bei der Anpassung der  $\text{Cu}/\text{MgO}$ -Spektren wurde bereits in [Lus01] erwähnt. Hier wurde in Erwägung gezogen, dass die Kupferfilme auf  $\text{MgO}$  bei dieser Dicke doch noch nicht vollständig perkoliert sind. Der Vollständigkeit wegen seien noch IR-Transmissionsspektren dargestellt, die während des Aufdampfens eines Kupferfilms auf  $\text{Si}(111)$  bei  $100\text{ K}$  aufgenommen wurden (Abb. 4.7). Dieser Film wurde im Rahmen von [Die02] hergestellt (Experiment „ $\text{CuSi05}$ “), die Spektren wurden mit demselben Modell angepasst. Der Film wurde in der vorliegenden Arbeit für Adsorptionsexperimente verwendet. Die Fitspektren beschreiben recht gut den tatsächlichen Verlauf der Spektren, und da auf Silizium die Perkolationsschwelle schon deutlich früher erreicht wird, lassen sich hier auch Filme bei kleineren Dicken als im Falle des  $\text{KBr}$  und des  $\text{MgO}$  noch gut beschreiben. Aus den erhaltenen Fitparametern für die jeweiligen Filme auf den unterschiedlichen Substraten konnte die Streurrate berechnet werden (Abb. 4.8). Hierzu wurde die Gleichung (2.19) verwendet. Unterhalb der Perkolationsschwelle bricht das Modell wie erwähnt zusammen, denn die aus den Fitergebnissen berechneten Werte für die Streurrate werden beliebig groß und sinnlos. Die Werte für die Streurrate von Kupfer auf  $\text{MgO}$  sind auch bei größeren Filmdicken unter Vorbehalt zu betrachten, da hier aus erwähnten Gründen die Spektren mit dem vorgestellten Drudemodell nur über einen eingeschränkten Frequenzbereich ( $2000 - 4500\text{ cm}^{-1}$ ) angepasst werden können, und auch nur mit bedingter Qualität. Das liegt daran, dass bei diesen Dicken der Film noch löcherig und somit inhomogen ist. Eine bessere Beschreibung der Messspektren wäre im Rahmen einer Effektivmedientheorie möglich [Sta00]. Man erkennt, dass im Falle des Siliziums die Streurrate am geringsten ist, was auf eine geringere Rauigkeit schließen lässt. Außerdem ist zu se-



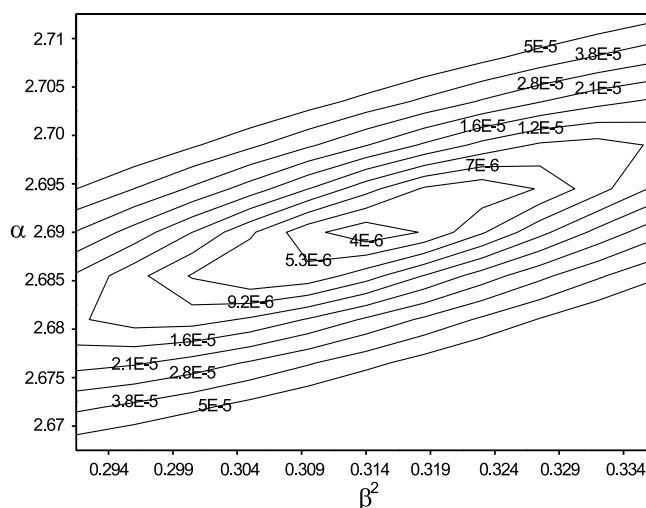


**Abb. 4.7:** IR-Spektren während des Aufdampfens eines 5 nm dicken Kupferfilms auf Si(111) bei 100 K. Die Fitspektren sind gestrichelt dargestellt.



**Abb. 4.8:** Aus den Fitparametern berechnete Streuraten für Kupferfilme auf unterschiedlichen Substraten in Abhängigkeit von der Filmdicke. Die zugehörigen IR-Spektren sind in den Abb. 4.6, 4.5 und 4.7 dargestellt.

hen, dass beim KBr der bei etwa 50 K aufgedampfte Film erwartungsgemäß rauher ist als der bei 100 K aufgedampfte. Die Streurrate für den Kupferfilm auf MgO ist insgesamt am höchsten, was den bereits geäußerten Verdacht untermauert, dass diese Art der Filme bei etwa 6 nm noch nicht vollständig geschlossen, also noch sehr inselförmig sind. Die Fehlerbalken wurden durch sog. „Rasterfits“ gewonnen. Die zur Spektrenanpassung verwendete Software ermittelt für das mit den Parametern  $\alpha$  und  $\beta^2$  gefittete Spektrum die mittlere quadratische Abweichung  $\Delta^2$ . Bei der anschließenden Durchführung eines Rasterfits werden die Fitparameter  $\alpha$  und  $\beta^2$  jeweils um bestimmte Schritte variiert, und es wird ebenfalls jedesmal die mittlere quadratische Abweichung bestimmt [Sin00]. Man erhält also eine Matrix, in der die mittlere quadratische Abweichung als Funktion der beiden Fitparameter aufgetragen ist. Diese lässt sich graphisch als sog. Konturplot darstellen, man erhält im Normalfall Ellipsen.<sup>1</sup> Ein solcher Konturplot ist in Abb. 4.9 dargestellt. Zur Be-



**Abb. 4.9:** Darstellung der mittleren quadratischen Abweichung aus einem sog. Rasterfit in Abhängigkeit der Fitparameter  $\alpha$  und  $\beta^2$ . Dieser Konturplot gehört zu einem Cu/KBr-Spektrum bei etwa 5 nm.

stimmung der Fehler von  $\alpha$  und  $\beta^2$  wurde nun jeweils der Wert abgelesen, bei dem sich die mittlere quadratische Abweichung etwa verdoppelt hatte ( $\Delta^2 = 2\Delta_{min}^2$ ). Wegen der Proportionalität der Streurrate zu  $\alpha$  konnte deren Fehler ebenfalls hieraus bestimmt werden. Die Fehlerbalken für die Streurrate sind aber so klein, dass sie sich in Abb. 4.8 nur jeweils für die Spektren direkt oberhalb der Perkolationsgrenze von den Kurvensymbolen unterscheiden lassen.

<sup>1</sup>Bei sehr dünnen Filmen sind die Ellipsen nicht mehr geschlossen, die Fitparameter sind nicht mehr unabhängig. Man beachte aber, dass unterhalb der Perkolationsgrenze das Fitmodell ohnehin zusammenbricht, siehe Text.

### 4.3 Präparation des Cu(111)-Einkristalls

Einige Messungen in dieser Arbeit wurden an einem Cu(111)-Einkristall (Durchmesser  $\approx 10\text{ mm}$ ) durchgeführt. Ein Bild des Kristalls mit Probenhalter ist in Kapitel 3.1 zu sehen. Seine Oberfläche wurde durch mehrere Sputter-Heiz-Zyklen im UHV gereinigt. Durch LEED-Aufnahmen wurde die Güte der Oberfläche geprüft. Über die Zeitdauer der einzelnen Zyklen, sowie die Energie der Ionen zum Sputtern und die Ausheiltemperatur gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben, die Abweichungen sind allerdings relativ gering. Der vorliegende Kristall wurde jeweils ca.  $20\text{ min}$  unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  von beiden Seiten mit  $\text{Ar}^+$  gesputtert. Die Argon-Ionen hatten eine Energie von etwa  $800\text{ eV}$ . Anschließend wurde der Kristall für etwa  $10\text{ min}$  auf  $900 - 950\text{ K}$  geheizt. Dieser Zyklus wurde acht Mal ausgeführt. Abb. 4.10 zeigt LEED-Bilder bei ungefähr gleicher Energie vom unbehandelten Kristall und nach dem achten Sputter-Heiz-Zyklus.



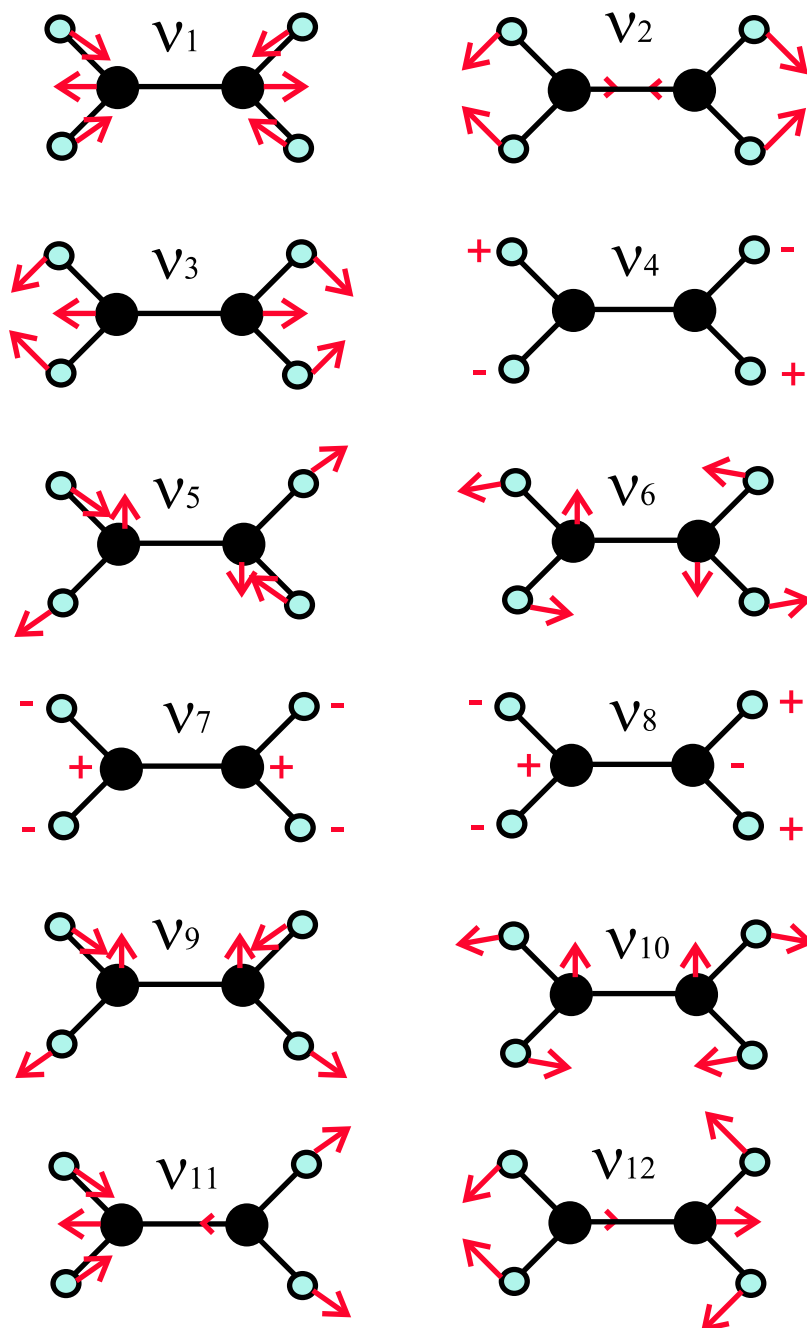
**Abb. 4.10:** LEED-Bilder eines Cu(111)-Einkristalls. Auf der linken Seite ist das Bild des unbehandelten Kristalls, auf der rechten Seite das Bild nach acht Sputter-Heiz-Zyklen. Beide Bilder wurden mit einer Energie von jeweils etwa  $122\text{ eV}$  aufgenommen.

### 4.4 Schwingungsmoden des freien Ethylen-Moleküls

Das in dieser Arbeit wichtigste und am meisten verwendete Adsorptionsgas ist das Ethylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Es gehört zur Gruppe der Alkene (Trivialname „Olefine“), der offizielle IUPAC-Name lautet „Ethen“. In der Literatur ist aber der Trivialname „Ethylen“ wesentlich häufiger, so dass er auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Das Ethylen-Molekül besitzt (wie aus der Summenformel bereits ersichtlich) zwei Kohlenstoffatome und vier Wasserstoffatome. Es ist symmetrisch gebaut und besitzt ein Inversionszentrum, so dass das Raman-IR-Ausschlussprinzip gilt, d.h. Schwingungen, die im freien Molekül Raman-aktiv sind, sind nicht IR-aktiv und umgekehrt. Wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt, wurde Ethylen-Gas mit einer Reinheit von  $99.95\text{ Vol. \%}$  verwendet.

Das freie Ethylen-Molekül hat zwölf mögliche Schwingungsmoden, von denen fünf IR-aktiv und sechs Raman-aktiv sind. Eine Mode ist eine sog. stille Mode, d.h. sie ist weder IR- noch Raman-aktiv [Chh94, Mar96]. In Abb. 4.11 ist eine Übersicht über die theoretisch möglichen Schwingungen gegeben. Die Bezeichnung der Moden erfolgte gemäß [Her45]. In Abb. 4.12 sind für die jeweiligen Schwingungen berechnete Frequenzen aus [Mar96] angegeben; es wird außerdem aufgeführt, ob die Schwingung im freien Molekül IR- oder Raman-aktiv ist. Die bisherigen Überlegungen beziehen sich auf das freie Ethylen-Molekül. Im adsorbierten Molekül treten dagegen oftmals noch weitere Effekte auf, z.B. dass manche Schwingungsbanden aufspalten. Eine Bande ist in der Frequenz nahezu unverschoben gegenüber der Frequenz der entsprechenden Schwingung im festen, kondensierten Ethylen. In [Ott92] wird erläutert, dass diese Absorptionsbanden physisorbierten Ethylen-Molekülen zugewiesen werden können. Solche Banden werden dort und auch im folgenden als „N-Banden“ bezeichnet, wobei N für „normal“ steht. Neben diesen N-Banden gibt es noch sog. „E-Banden“, wobei das E für „extra“ steht. Diese E-Banden sind im Vergleich zu den N-Banden zu tieferen Frequenzen verschoben und können nach [Ott92] chemisorbierten Ethylen-Molekülen zugeordnet werden. Die Bezeichnungen „chemisorbiert“ und „physisorbiert“ sind nach [Ott92] insofern nicht ganz eindeutig, da oftmals sog. physisorbierte Moleküle erst bei höherer Temperatur desorbieren als chemisorbierte. Darum ist es nach Otto et al. besser von N- und E-Banden zu reden. Es hat sich gezeigt, dass sich die E-Banden beim Ausheilen der Metallfilme zurückbilden bzw. bei stark ausgeheilten Filmen gar nicht mehr zu sehen sind [Ott92, Gre98]. Das Auftreten der E-Banden kann mit der Anwesenheit von Adsorptionsplätzen atomarer Rauigkeit in Verbindung gebracht werden, die auch als „annealable sites“ [Gre98] bezeichnet werden. Otto und Mitarbeiter untersuchten in mehreren Arbeiten die Adsorption von Ethylen auf Metalloberflächen (u.a. auch Kupferoberflächen) mit Raman-Spektroskopie (z.B. [Ert86, Ert87, Gre98]). Dabei spielte der in Kap. 2.2 erwähnte SERS-Effekt eine wichtige Rolle. Dabei zeigte sich, dass die E-Banden eine größere Verstärkung erfahren als die N-Banden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, dieses System auch in IR-Spektroskopie auf Verstärkungseffekte zu untersuchen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Ethylen auf vielen Kupferoberflächen „flach“ anlagert, d.h. es adsorbiert mit seiner Molekülebene parallel zu Oberfläche. Dies wurde für die (111)-Oberfläche in mehreren Arbeiten gefunden [Cas90, Wit98, Fuh98], und auch für die (100)-Oberfläche [Nyb82, Arv87, Tan91]. Dagegen gibt es für die (110)-Oberfläche widersprüchliche Angaben. Jenks et al. fanden in ihrer Arbeit [Jen92] deutliche Indizien für eine Anordnung des Ethylen-Moleküls mit seiner Molekülebene senkrecht zur Oberfläche. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Kubota et al. [Kub94]. Dagegen fanden Haq und Raval Ergebnisse, die für eine Anordnung mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche sprechen (unveröffentlicht, als Referenz in [Sch95] zitiert mit dem Hinweis auf [Rav95]). Diese Ergebnisse werden durch [Sch95] untermauert. Schaff et al. konnten eine senkrechte Anordnung der Ethylen-Moleküle ausschließen und fanden Hinweise auf eine Orientierung parallel zur Oberfläche. Man kann vermutlich davon ausgehen, dass sich auch auf der Cu(110)-Oberfläche das Ethylen-Molekül mit seiner Molekülebene parallel zur Oberfläche anordnet, wenn auch in der neueren Literatur [Lin97] mit dem Verweis auf die Arbeiten von



**Abb. 4.11:** Übersicht über die zwölf theoretisch möglichen Schwingungen des Ethylen-Moleküls. Die Bezeichnung der Schwingungen wurde aus [Her45] entnommen.

Schwingungsmodus	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Aktivität	Symmetrie
$\nu_1$	3024	R	$A_g$
$\nu_2$	1627	R	$A_g$
$\nu_3$	1343	R	$A_g$
$\nu_4$	1032	s	$A_u$
$\nu_5$	3086	R	$B_{1g}$
$\nu_6$	1228	R	$B_{1g}$
$\nu_7$	950	IR	$B_{1u}$
$\nu_8$	943	R	$B_{2g}$
$\nu_9$	3109	IR	$B_{2u}$
$\nu_{10}$	826	IR	$B_{2u}$
$\nu_{11}$	2986	IR	$B_{3u}$
$\nu_{12}$	1441	IR	$B_{3u}$

**Abb. 4.12:** Die zwölf möglichen Schwingungsmoden des Ethylen mit theoretisch berechneten Frequenzen (auf  $1 \text{ cm}^{-1}$  gerundet) [Mar96]. Die vorletzte Spalte gibt an, ob die Schwingung IR-aktiv (IR) oder Raman-aktiv (R), oder ob es sich um eine sog. stille Mode (s=silent) handelt.

Jenks et al. [Jen92] und Kubota et al. [Kub94] eine senkrechte Anordnung zur Oberfläche angenommen wird.

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Adsorptionsgeometrie des Ethylen auf Kupfer wird oft auch die Art der Bindung diskutiert. Dabei gibt es für das Ethylen theoretisch zwei Möglichkeiten: zum einen kann es über die C=C-Doppelbindung mit dem Substrat eine  $\pi$ -Bindung ausbilden, zum anderen kann aber auch jedes der C-Atome mit dem Substrat eine  $\sigma$ -Bindung eingehen, es liegt dann eine sog. di- $\sigma$ -Bindung vor. Welche Bindung vorliegt bzw. dominiert kann durch den auf Stuve und Madix zurückgehenden  $\pi\sigma$ -Faktor ausgedrückt werden [Stu85]. Er kann danach durch die Formel

$$\pi\sigma(C_2H_4) = \left( \frac{1623 - \text{Band I}}{1623} + \frac{1342 - \text{Band II}}{1342} \right) / 0.366 \quad (4.1)$$

ausgedrückt werden. Dabei bedeuten „Band I(II)“ die Frequenzen der E-Banden der Schwingungen  $\nu_2$  und  $\nu_3$ . Im Falle einer reinen di- $\sigma$ -Bindung wird dieser Faktor eins. Ertürk und Otto fanden für Ethylen, welches „SERS-aktive Plätze“ auf kalt aufgedampften Kupferfilmen besetzt, einen  $\pi\sigma$ -Faktor von 0.26 [Ert87]. Es ist auch aus anderen Arbeiten bekannt (z.B. [Cas90]), dass die Bindung zwischen Ethylen und dem Substrat eher den Charakter einer  $\pi$ -Bindung hat.

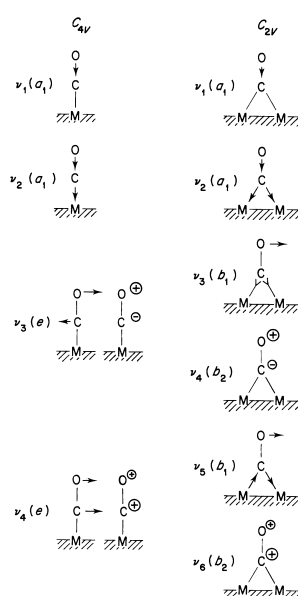
Ein wichtiger Effekt für adsorbiertes Ethylen ist das sog. „Sauerstofflöschchen“. Hierunter versteht man, dass in Raman-Spektroskopie bei Sauerstoffnachbegasung einer mit Ethylen begasten Metalloberfläche (z.B. Kupfer) ein Rückgang der Intensität der Ethylen-Banden beobachtet werden kann. Dabei bleiben die optischen Eigenschaften des Metallfilms unverändert und es findet auch keine chemische Reaktion zwischen Sauerstoff und Ethylen statt [Ert86], was man an TDS-Spektren erkennen kann: bei gleichem Ethylen-Angebot

desorbiert hier stets die gleiche Menge Ethylen, unabhängig davon, ob die Probe mit Sauerstoff nachbegast wurde oder nicht. Der Effekt des Sauerstofflösens ist nicht auf das Ethylen beschränkt, sondern kann auch noch bei anderen Adsorbaten beobachtet werden (z.B. bei Pyridin [Bru00]). In [Sie00, Sie01] wird erwähnt, dass die E-Banden des Ethylen in Raman-Spektroskopie vollständig gelöscht werden können, während die N-Banden nur teilweise gelöscht werden; diese bleiben nur wenn keine E-Banden vorhanden sind unverändert. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu untersuchen, ob solche Sauerstofflöseffekte auch mittels IR-Spektroskopie beobachtet werden können. Hierauf wird im Kapitel 7 eingegangen.

## 4.5 CO und Sauerstoff als Adsorbate

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt das Ethylen-Molekül bereits ausführlich beschrieben wurde, soll in diesem Abschnitt auf die beiden anderen in dieser Arbeit verwendeten Adsorbate eingegangen werden, CO und Sauerstoff.

Das freie CO-Molekül besitzt neben zwei Rotations- und drei Translationsfreiheitsgraden auch einen Schwingungsfreiheitsgrad. Durch die Adsorption an eine Oberfläche werden aus den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden ebenfalls Schwingungsfreiheitsgrade („gehemmte“ oder „frustrierte“ Translation bzw. Rotation) und zur internen Streck-schwingung des CO-Moleküls kommen noch Schwingungen zwischen dem Molekül und dem Substrat hinzu. Abb. 4.13 zeigt eine Übersicht über die möglichen Schwingungen nach Adsorption des CO-Moleküls an eine Metalloberfläche. Dabei erkennt man, dass auch die Art



**Abb. 4.13:** Mögliche Schwingungen eines an einer Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls. Auf der linken Seite ist die einfach koordinierte („on top“) Bindung dargestellt, auf der rechten die zweifach koordinierte („Brückenplatz“). Die Abbildung wurde aus [Ric79] entnommen.

der Bindung des Adsorbats an das Metall (einfach koordiniert - „on top“ oder zweifach koordiniert - „Brückenplatz“) eine entscheidende Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit ist nur die interne CO-Streckschwingung  $\nu_1$  von Bedeutung, da die anderen Schwingungen Frequenzen im fernen IR besitzen (z.B. [Par99]) und deshalb mit der hier verwendeten Apparatur nicht beobachtet werden können. Bei der Adsorption kommt es zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenzen gegenüber dem freien Molekül. Dabei spielen mehrere Effekte eine Rolle, die in [Kra99] ausführlicher dargestellt sind. So führt der Ladungstransfer vom Adsorbat zum Metallatom und zurück („Donation-Back-Donation-Mechanismus“ [Bly64]) insgesamt zu einer Rotverschiebung der Schwingungsfrequenz. Diese Verschiebung wird auch als *chemische Verschiebung* bezeichnet. Bei Betrachtung der Adsorption im mechanischen Bild werden die Bindungen zwischen C und O, sowie zwischen C und dem Metall als Federn mit unterschiedlichen Kraftkonstanten beschrieben. Eine genaue Betrachtung hierzu ist in [Hof83] gegeben und liefert Werte für eine sog. *mechanische Verschiebung* von etwa  $+50\text{ cm}^{-1}$ . Schließlich kommt noch der sog. *Self-Image-Effekt*<sup>2</sup> zum Tragen, der ebenfalls in [Hof83] näher diskutiert wird. Man versteht hierunter die Wechselwirkung des als Dipol wirkenden CO-Moleküls mit seinem in der Metalloberfläche induzierten Bildipol. Man erhält hierfür Frequenzverschiebungen von etwa  $-50\text{ cm}^{-1}$  [Bra88]. Das bedeutet, dass die mechanische Blauverschiebung und die Rotverschiebung aufgrund des Self-Image-Effekts einander in etwa kompensieren und effektiv nur eine Rotverschiebung aufgrund des chemischen Effekts übrigbleibt. Experimentell findet man jedoch eine bedeckungsabhängige Frequenzverschiebung, die mit zunehmender Bedeckung auf unterschiedlichen Systemen sowohl zu einer Verschiebung zu kleineren Frequenzen als auch zu größeren führen kann. Hierfür sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen benachbarter Adsorbat-Moleküle verantwortlich. Aufgrund der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Umgebung und der Art der Bindung sind über die gemessenen Frequenzen Rückschlüsse auf die Oberfläche bzw. die vorhandenen Adsorptionsplätze möglich, d.h. die Adsorption von CO kann zur Untersuchung der Metallfilmmorphologie herangezogen werden. Für CO adsorbiert auf Kupferoberflächen findet man für die CO-Streckschwingung Frequenzen zwischen etwa  $2070\text{ cm}^{-1}$  und  $2115\text{ cm}^{-1}$ , d.h. für unterschiedliche Facetten liegen die auftretenden Frequenzen ziemlich nahe beieinander. Nach [Hof83] sind Frequenzen oberhalb  $2100\text{ cm}^{-1}$  ein Hinweis auf höher-indizierte Facetten.

Die Adsorption von Sauerstoff auf Kupferoberflächen wurde mit zahlreichen spektroskopischen Methoden untersucht. Viele Arbeiten hierzu entstanden Ende der 70er bis Ende der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts. Die Cu(100)- bzw. die Cu(110)-Oberfläche wurden in [Sex79] bzw. in [Wen81] untersucht. In keiner der genannten Arbeiten wurde dabei Oxidbildung beobachtet. Die Cu(111)-Oberfläche wurde von Dubois [Dub82] untersucht. Hier wurde gefunden, dass bei Begasungen unterhalb  $10^5\text{ L}$  der Sauerstoff im dissoziierten Zustand adsorbiert. Bei etwa  $10^6\text{ L}$  setzt  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Inselbildung ein und ab etwa  $10^9\text{ L}$  setzt dann flächendeckende Oxidbildung ein. Da die in der vorliegenden Arbeit angebotenen Mengen Sauerstoff wesentlich geringer waren, kann Oxidbildung ausgeschlossen

---

<sup>2</sup>Die genannten Effekte gelten auch für das im letzten Abschnitt vorgestellte Ethylen als Adsorbatmolekül. Sie werden in der Literatur wegen der Einfachheit des CO-Moleküls meist nur hierfür diskutiert.



werden. Die bisher zitierten Arbeiten bezogen sich meist auf Raumtemperatur oder Temperaturen darüber. Bei den später (Kapitel 6 und 7) gezeigten Experimenten wurde der Sauerstoff jedoch stets bei 100 K angeboten. Auch hier kann von dissoziierter Adsorption des Sauerstoffs ausgegangen werden, wobei es in der Literatur heftige Kontroversen bei der Cu(110)-Oberfläche gab, ob der Sauerstoff bei tiefen Temperaturen wirklich im dissoziierten Zustand oder molekular adsorbiert. Während EELS-Untersuchungen in [Wen81] von Sauerstoff auf Cu(110) bei 80 K nur Schwingungsmoden von atomarem Sauerstoff zeigten, deuteten UPS-Daten von Spitzer und Lüth [Spi82] auf Cu(110) bei 100 K auf eine molekulare Adsorption des Sauerstoffs hin. Molekular-chemisorbierter Sauerstoff wurde auch für Kupfer-Cluster [Sch82] und Kupferfilme [Sch81] zwischen 40 und 300 K beobachtet, basierend auf UPS-Messungen. Prabhakaran et al. untersuchten dieses System mit Photoemissions-, Auger-Elektronen- und EEL-Spektroskopie und fanden, dass Sauerstoff bei tiefen Temperaturen molekular adsorbiert nach Angeboten über 100 L [Pra86]. Mundenar et al. [Mun87] konnten jedoch mittels EELS zeigen, dass Sauerstoff auf Cu(110) bei 100 K im dissoziierten Zustand adsorbiert, im Einvernehmen mit [Wen81]. Die dazu gegensätzlichen Beobachtungen in [Pra86] wurden über Verunreinigungen durch CO erklärt, die nach einem längeren Begasungszeitraum ( $> 100 L$ ) zu sehen waren. Als Antwort hierauf argumentierten Prabhakaran et al. [Pra88] (siehe auch erneute Antwort hierauf von Mundenar et al. [Mun88]), dass im EEL-Spektrum die O-O-Schwingungsmode erkennen konnten, und dass sie nicht bei 100 K, sondern bei 80 K ihre Oberfläche mit Sauerstoff begasten. Spätere Arbeiten [Wan89] bestätigten jedoch die Ergebnisse aus [Mun87], wonach Sauerstoff bei 100 K auf Cu(110) im dissoziierten Zustand adsorbiert. Dieses Ergebnis wird auch in neueren Arbeiten zu diesem Thema zitiert [Ge96]. In der vorliegenden Arbeit ist es zunächst von untergeordneter Bedeutung, auf welche Art der Sauerstoff adsorbiert, da mit der hier verwendeten Apparatur ohnehin keine Schwingungsmoden des Sauerstoffs beobachtet werden können (fernes IR nötig). Es interessiert hier vielmehr die breitbandige Basislinienverschiebung in den IR-Spektren und die damit einhergehende Änderung in der statischen Leitfähigkeit der begasten Oberfläche (Kapitel 6), sowie das Zusammenwirken des Sauerstoffs mit Ethylen in Koadsorptionsexperimenten (Kapitel 7).



## 5. Die Adsorption von Ethylen auf Oberflächen von Kupferfilmen und Cu(111)

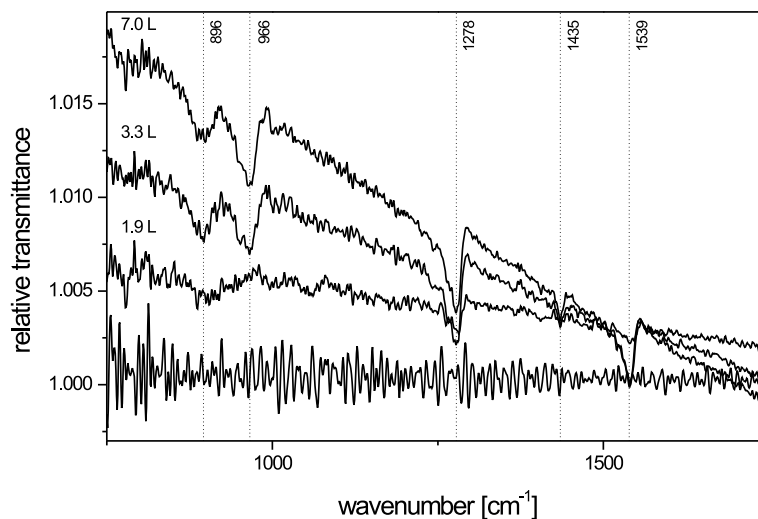
Das in dieser Arbeit am meisten verwendete Adsorptionsgas ist das in Kapitel 4.4 vorgestellte Ethylen. Dieses Gas wurde bei verschiedenen Temperaturen auf unterschiedlich beschaffenen Kupferoberflächen (vgl. Abschnitt 4.2) adsorbiert. Dieses Kapitel zeigt die Messungen hierzu.

### 5.1 Ethylen auf Cu/KBr

Die meisten Adsorptionsexperimente in dieser Arbeit wurden auf dem System Cu/KBr durchgeführt.

Motivation für die Adsorptionsexperimente von Ethylen auf Cu/KBr waren die in Kapitel 4 erwähnten Raman-Messungen von Ethylen auf Cu-Oberflächen (z.B. [Gre98]), bei denen Verstärkungseffekte beobachtet werden konnten. Ziel war es, diese Messungen zunächst mit IR-Transmissionsmessungen zu vergleichen. Daher mussten dünne Filme auf ein Substrat aufgebracht werden, das in dem Bereich der erwarteten Frequenzen transparent ist. Die Wahl fiel auf KBr.

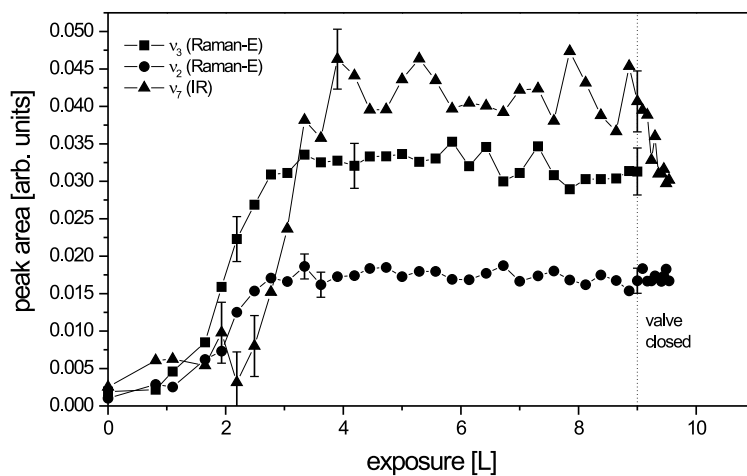
Abb. 5.1 zeigt Messspektren von Ethylen bei etwa  $100\text{ K}$  auf  $5.3\text{ nm}$  Kupfer, das ebenfalls bei etwa  $100\text{ K}$  auf KBr(001) aufgedampft wurde. In Kapitel 4.2 wurde bereits erwähnt,



**Abb. 5.1:** Ethylen auf  $5.4\text{ nm}$  Cu/KBr. Der Kupferfilm wurde bei  $100\text{ K}$  aufgedampft; bei dieser Temperatur wurde auch Ethylen angeboten.

dass Kupfer auf KBr Inselfilme bildet, wobei die Inseloberflächen atomar rau sind (vgl. Abb. 4.2). Die in Abb. 5.1 gezeigten Adsorbat-IR-Spektren wurden in Bezug auf den reinen

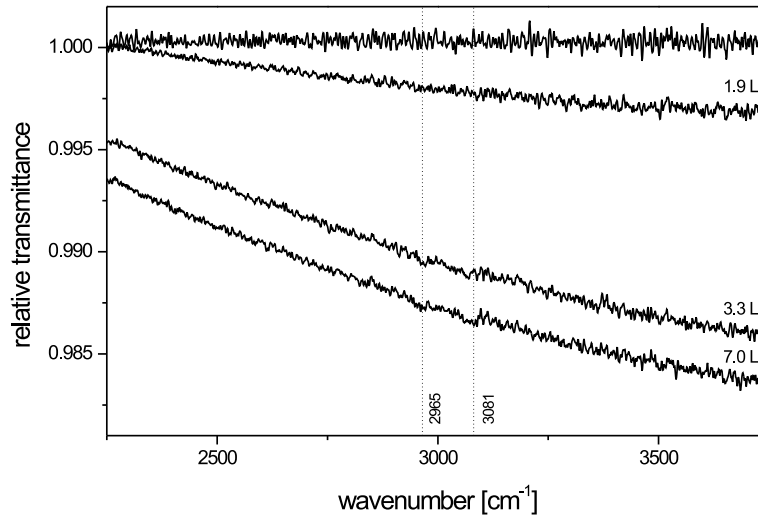
Metallfilm dargestellt. Man erkennt auch in IR-Transmissionsspektroskopie die Raman-verstärkten E-Moden der Schwingungen  $\nu_3$  ( $1278\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_2$  ( $1539\text{ cm}^{-1}$ ). Sie liegen bei etwa denselben Frequenzen wie in dem Raman-Spektrum aus [Gre98]. Außerdem ist ebenfalls die in [Gre98] beobachtete Bande bei  $896\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Dort wurde nicht geklärt, ob diese Bande zur Schwingung  $\nu_7$  oder  $\nu_8$  gehört. Weiter unten aufgeführte Experimente unterhalb der Kondensationstemperatur des Ethylen legen den Verdacht nahe, dass es sich um eine E-Mode der Raman-aktiven Schwingung  $\nu_8$  handelt. Bei längerer Begasung (etwa ab  $3\text{ L}$ ) sind in den Spektren noch weitere Banden bei  $966\text{ cm}^{-1}$  und  $1435\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Deren Frequenzen decken sich sehr gut mit denen der infrarotaktiven Schwingungen  $\nu_7$  und  $\nu_{12}$  in kondensiertem Ethylen [Sie01]. Bei einer Probertemperatur von  $100\text{ K}$  sollte aber noch kein Multilagen-Wachstum beobachtbar sein [Gre98]. Die Herkunft dieser Banden konnte daher zunächst nicht geklärt werden. Wie aber weiter unten aufgeführte Experimente zeigen werden, handelt es sich bei ihnen tatsächlich um die IR-aktiven Schwingungen  $\nu_7$  und  $\nu_{12}$ . Man erkennt außerdem, dass mit dem schnellen Herauswachsen dieser Banden die Raman-E-Moden sich kaum noch weiter vergrößern. Dies wird in Abb. 5.2 verdeutlicht, wo für die beiden Raman-E-Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$ , sowie für die IR-Mode  $\nu_7$  die berechneten Peakflächen gegenüber dem Ethylen-Angebot aufgetragen sind. Die Bestimmung der Fehlerbalken wurde über die Spektren nach Erreichen der Sättigung



**Abb. 5.2:** Peakflächen für die Raman-E-Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$ , sowie für die IR-Mode  $\nu_7$  aufgetragen gegenüber dem Ethylen-Angebot.

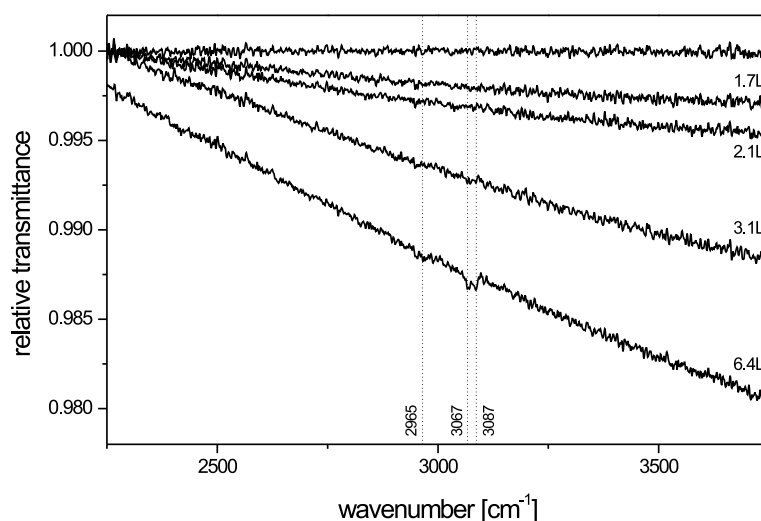
durchgeführt. Hier sollte theoretisch die Peakfläche für jedes Spektrum gleich groß sein. Aus der maximalen Abweichung vom Mittelwert wurde der Fehler bestimmt. Dieser Fehler lag für beide E-Moden ziemlich genau bei  $\pm 10\%$  der Sättigungspeakfläche, so dass ein Fehler dieser Größe auch für die IR-Mode angenommen wurde. Die so bestimmten Fehler der Sättigungswerte wurden als Absolutwerte auch für die Spektren vor Erreichen der Sättigung angenommen, da bei einem nur schwach ausgeprägten Peak die Flächenbestimmung wesentlich unsicherer ist. Für die E-Moden liegt eine sog. „first-layer-Verstärkung“ vor [Ott92], wie durch Koadsorptionsexperimente in Kapitel 7 noch näher gezeigt wird.

Im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$ , wo einige IR-aktive Moden erwartet wurden, konnten dagegen nur sehr schwach ausgeprägte Banden beobachtet werden (vgl. Abb. 5.3). Es handelt



**Abb. 5.3:** Ethylen auf  $5.4\text{ nm}$  Cu/KBr bei  $100\text{ K}$ . Bereich höherer Frequenzen.

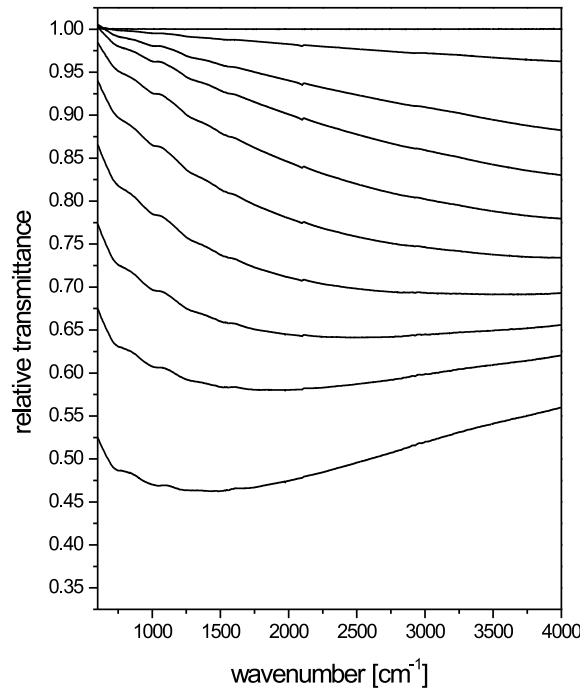
sich hierbei wohl tatsächlich um Banden, die Ethylen-Schwingungen zugeordnet werden können und nicht um Artefakte, da diese Banden bei mehrmaliger Wiederholung des Experiments stets beobachtet wurden, und da sich ihre Frequenzen gut mit denen bei den weiter unten gezeigten Experimenten unterhalb der Kondensationstemperatur des Ethylen decken. Eine genaue Zuordnung der Banden wird dort diskutiert. Als Bestätigung für die „Echtheit“ dieser Peaks ist in Abb. 5.4 derselbe Frequenzbereich eines anderen Ethylen-Adsorptionsexperiments auf Cu/KBr bei  $100\text{ K}$  gezeigt (Filmdicke  $4.9\text{ nm}$ , bei  $100\text{ K}$  aufgedampft). Hier sind die erwähnten Schwingungsbanden sogar noch etwas deutlicher zu erkennen. In Abb. 5.2 ist für die IR-Mode  $\nu_7$  und für die Raman-E-Mode  $\nu_2$  auch die Entwicklung der Peakfläche nach Schließen des Ethylen-Einlassventils aufgetragen. Die Messpunkte liegen nun dichter entlang der Abszisse, da das Angebot jetzt nur noch durch den Ethylen-Restgasdruck in der Kammer zunimmt, welcher gut eine Größenordnung tiefer liegt als der Angebotsdruck von  $3 \cdot 10^{-8}\text{ hPa}$  (unkorrigiert) mit fallender Tendenz. Man erkennt, dass für die IR-aktive Mode  $\nu_7$  nach Abfallen des Ethylen-Partialdrucks die Peakfläche wieder deutlich abnimmt, während sie für die Raman-E-Mode  $\nu_2$  konstant bleibt. Die Kurve für die andere Raman-E-Mode  $\nu_3$  verhält sich ebenso wie die für  $\nu_2$ , jedoch wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit diese Kurve nicht über den Bereich nach der Ventilschließung dargestellt. Aus diesem Effekt kann man schließen, dass die IR-Banden durch eine nur sehr schwach gebundene Spezies Ethylen-Moleküle verursacht werden, weshalb ein Teil der IR-aktiven Schwingungen auch nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dabei kann es sich um Moleküle handeln, die sich an andere Ethylen-Moleküle anheften, welche auf den für die Raman-E-Banden verantwortlichen Facetten-Plätzen fester gebunden sind. Da es sich offensichtlich nur um schwach gebundene Moleküle handelt, ist auch erklärbar, dass man Schwingungen bei Frequenzen für kondensiertes Ethylen bei einem entsprechen-



**Abb. 5.4:** Bereich höherer Frequenzen aus einem weiteren Ethylen-Adsorptionsexperiment bei  $100\text{ K}$  auf  $4.9\text{ nm}$  Cu/KBr.

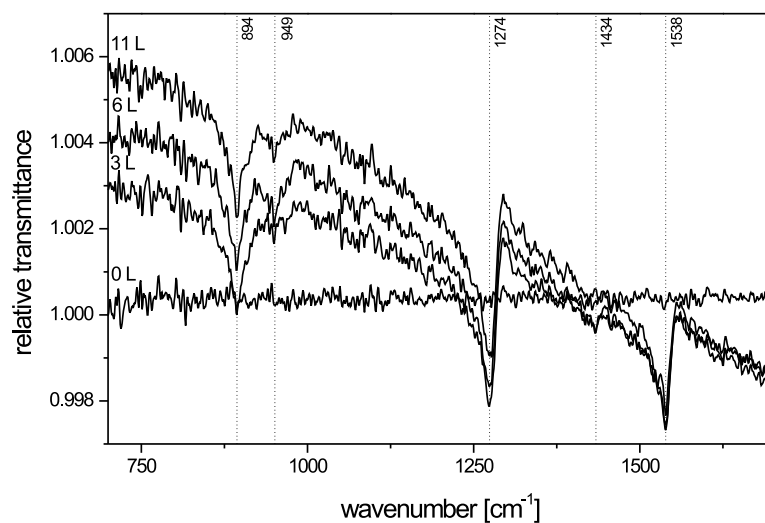
den Partialdruck schon relativ knapp oberhalb der Kondensationstemperatur beobachten kann. Man kann über den gesamten Frequenzbereich eine Basislinienverschiebung beobachten: bei kleineren Frequenzen hat man eine Zunahme der relativen Transmission, bei großen dagegen eine Abnahme. Zusammenfassend lässt sich für dieses Experiment sagen, dass bei Begasung des Kupferfilms bei  $100\text{ K}$  zuerst E-Moden von im freien Molekül Raman-aktiven Schwingungen zu sehen sind. Ihr Auftreten und scheinbares Übertreten des IR-Raman-Ausschlussprinzips wird mit der Adsorption von Ethylen an Defektplätzen atomarer Rauigkeit erklärt, die sowohl SERS als auch SEIRA bewirken [Sie01]. Es handelt sich hierbei um eine first-layer-Verstärkung. Erst nachdem diese Banden nicht mehr weiter wachsen treten auch die im freien Molekül IR-aktiven Moden auf.

Aus dem Verlauf der für diesen Metallfilm aufgenommenen Transmissionsspektren (linkes Bild in Abb. 4.6) geht hervor, dass der begaste Metallfilm sich bereits deutlich oberhalb der Perkolationschwelle befindet. Diese ist bei Kupfer nämlich anhand eines nahezu frequenzunabhängigen Verlaufs der Transmission zu erkennen [Ber97] (vgl. Kap. 4.2). In einem anderen Experiment wurde ein Film präpariert, dessen Dicke nur knapp oberhalb der Perkolationschwelle lag. Die Aufdampfspektren hierzu sind in Abb. 5.5 dargestellt. Der Film von etwa  $4\text{ nm}$  Dicke wurde ebenfalls bei  $100\text{ K}$  hergestellt, bei dieser Temperatur wurde anschließend auch Ethylen angeboten. Bei dieser Messung war leider die Messröhre an der UHV-Kammer defekt. Das Ethylen-Angebot wurde daher über die Aufzeichnungen des Massenspektrometers bestimmt. Da dieses bei früheren (und späteren) Experimenten ebenfalls die Partialdrücke der einzelnen Massen aufzeichnete, und bei diesen Experimenten auch der Druck der Ionisationsmessröhre mitgeschrieben wurde, konnte das Massenspektrometer geeicht werden, so dass es mit Einschränkung möglich war, den annähernd gleichen Druck in der Kammer von  $3 \cdot 10^{-8}\text{ hPa}$  (unkorrigiert) einzustellen. Aufgrund dieser apparativen Einschränkung wurde bei diesem Experiment auf Nachkommastellen bei Do-

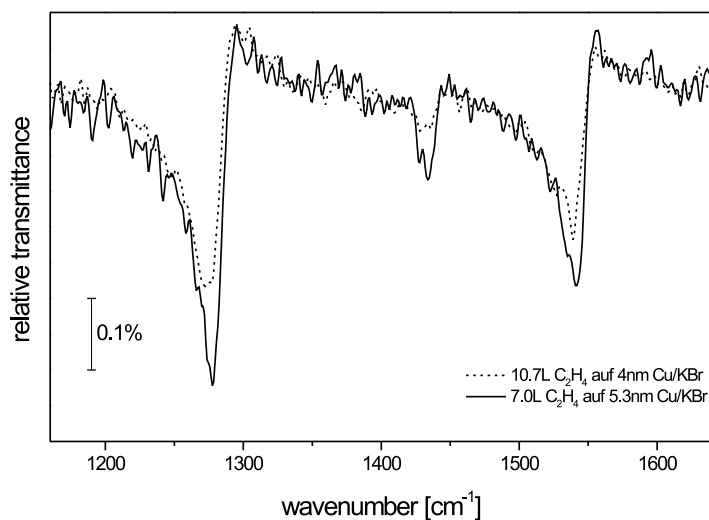


**Abb. 5.5:** Aufdampfspektren von Kupfer auf KBr(001) bei 100 K. Die Endfilmdicke beträgt etwa 4 nm.

sisangaben verzichtet. Abb. 5.6 zeigt die Transmissionsspektren des Ethylen-Angebots bei 100 K. Man erkennt auch in diesem Experiment die Raman-E-Moden bei  $1274\text{ cm}^{-1}$  und  $1538\text{ cm}^{-1}$ , sowie bei  $894\text{ cm}^{-1}$ . Es liegen also sehr ähnliche Frequenzen wie auf dem  $5.3\text{ nm}$  dicken Film vor. Ebenfalls vergleichbar ist das Herauswachsen der IR-Moden bei  $949\text{ cm}^{-1}$  und  $1434\text{ cm}^{-1}$  ab etwa 3 L. Während die Frequenz der Bande bei  $1434\text{ cm}^{-1}$  recht gut übereinstimmt mit der auf dem  $5.3\text{ nm}$  dicken Film, ist diese jetzt aber schwächer ausgeprägt. Noch deutlicher ist dieser Effekt für die Schwingung  $\nu_7$  bei  $949\text{ cm}^{-1}$ ; sie ist außerdem noch stark frequenzverschoben gegenüber dem ersten Experiment. Die Basislinienverschiebung ist bei dem dünneren Kupferfilm wesentlich schwächer ausgeprägt als bei dem dickeren. Das liegt an einer geringeren adsorbatbedingten Streuratenänderung auf dem dünneren Film [Fah02]. Abb. 5.7 zeigt jeweils eine Messkurve bei gesättigtem Angebot von Ethylen auf den beiden Kupferfilmen unterschiedlicher Dicke. Die Spektren wurden zum besseren Vergleich jeweils durch die Basislinien-Interpolation im Bereich der Schwingungsbanden dividiert und übereinandergelegt. Man kann in dieser Darstellung erkennen, dass die Bande für die Schwingung  $\nu_{12}$  auf dem dünneren Film schwächer ausgeprägt ist als auf dem dickeren, wie bereits erwähnt. Außerdem ist zu erkennen, dass die beiden Raman-E-Moden auf dem dünneren Film ebenfalls etwas schwächer sind als auf dem dickeren. Man kann sich die geringere Intensität der Banden (vor allem der IR-Banden) auf dem dünneren Film dadurch erklären, dass dieser Film, obwohl er bereits perkoliert ist, noch mehr Löcher hat, also Stellen, an denen sich kein Kupfer befindet. Für die Verstärkung ist aber die An-



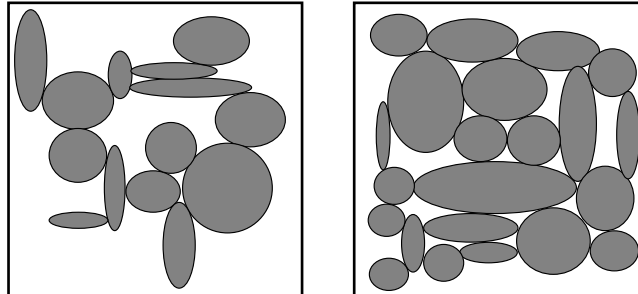
**Abb. 5.6:** Ethylen-Angebot auf einem etwa  $4\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf KBr bei  $100\text{ K}$ .



**Abb. 5.7:** Ethylen-Spektren jeweils in Sättigung für einen  $5.3\text{ nm}$  und einen  $4\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf KBr. Die hier gezeigten Spektren sind den Abbildungen 5.1 und 5.5 entnommen und wurden zum besseren Vergleich durch eine „künstliche“ Basislinie dividiert (siehe Text).



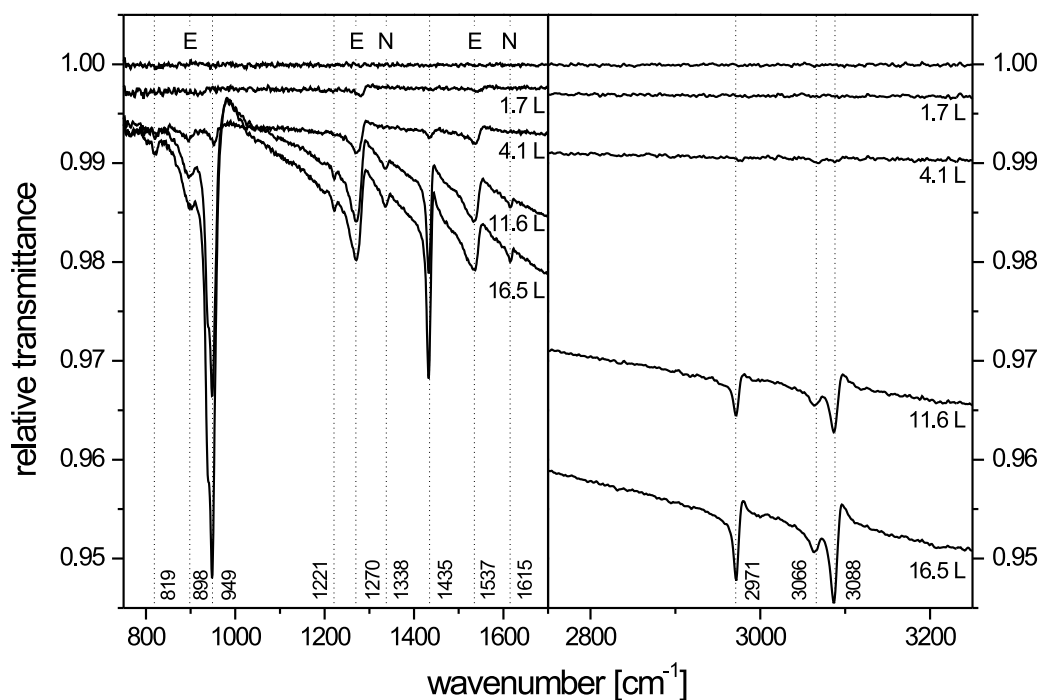
wesenheit von Metall erforderlich. Durch die geringere Anzahl an Kupferfacetten ist die Feldverstärkung insgesamt geringer. Eine Veranschaulichungsskizze hierzu ist in Abb. 5.8 dargestellt. Auf der linken Seite ist schematisch der dünnere Kupferfilm dargestellt, auf



**Abb. 5.8:** Skizze zur Veranschaulichung, dass auf dem dünneren Film noch mehr unbedeckte Stellen vorhanden sind als auf dem dickeren.

der rechten Seite der dickere. Es sei betont, dass es sich bei den Bildern nur um Skizzen zur Veranschaulichung handelt, und dass diese Bilder weder massstäblich sind noch Informationen zur tatsächlichen Morphologie bzw. Gestalt der Metallinseln enthalten.

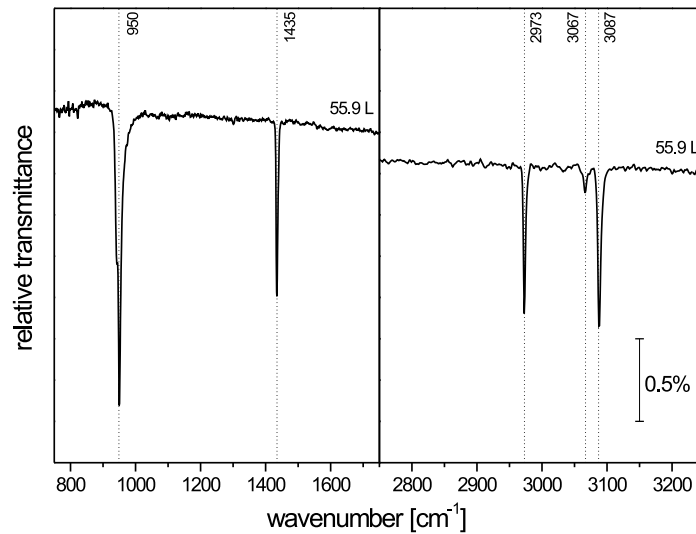
Da man schon bei  $100\text{ K}$  IR-aktive Moden bei Frequenzen des kondensierten Ethylen beobachten konnte (Abb. 5.1 und 5.6), jedoch Multilagenwachstum erst unterhalb etwa  $70\text{ K}$  einsetzen sollte [Ert87, Gre98], wurden ähnliche Experimente wie die oben gezeigten unterhalb der Kondensationstemperatur von Ethylen durchgeführt. Da bei diesen Temperaturen die an der UHV-Kammer verwendeten Thermoelemente vom Typ K nicht mehr spezifiziert sind, müssen hier für die Temperaturangaben Fehler von etwa  $\pm 10\text{ K}$  angenommen werden. Dabei wurde während diesen Messungen ein weiteres Thermoelement in flüssigen Stickstoff eingetaucht und als Referenz verwendet; hätte man nämlich hier Raumtemperatur als Referenz genommen, wäre der Fehler noch wesentlich größer. Auf KBr(001) wurde bei etwa  $55\text{ K}$  ein etwa  $5.4\text{ nm}$  dicker Kupferfilm aufgedampft. Die während des Aufdampfens aufgenommenen Spektren sind in Abb. 4.6 dargestellt. Bei dem anschließenden Ethylen-Angebot hatte der Probenhalter eine Temperatur von ca.  $50\text{ K}$  (Endtemperatur) erreicht. In Abb. 5.9 sind die Transmissionsspektren für das Ethylen-Angebot bezogen auf den Kupferfilm dargestellt. Im linken Teil der Abb. 5.9 ist der Bereich niedriger Frequenzen dargestellt, der Bereich höherer Frequenzen ist im rechten Teil zu sehen. Analog zu den beiden bisher gezeigten Ethylen-Experimenten sind die Raman-E-Moden wieder als erstes zu sehen. Danach wachsen die IR-Moden  $\nu_7$  bei  $949\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{12}$  bei  $1435\text{ cm}^{-1}$  wesentlich schneller heraus als bisher und dominieren dann das Spektrum. Neben der IR-Mode  $\nu_{10}$  bei  $819\text{ cm}^{-1}$  sind oberhalb von  $10\text{ L}$  noch die beiden Raman-N-Moden bei  $1338\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) und  $1615\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) zu sehen, da man nun unterhalb deren Kondensationstemperatur von  $90\text{ K}$  [Gre98] ist, sowie die Raman-Mode  $\nu_4$  bei  $1221\text{ cm}^{-1}$ . Außerdem ist die zur Schwingung  $\nu_8$  gehörende N-Mode als Schulter bei  $940\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Zuordnung der Banden im Bereich der CH-Streckschwingungen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  ist nicht ganz eindeutig. Es sind hier drei Banden bei  $2971\text{ cm}^{-1}$ ,  $3066\text{ cm}^{-1}$  und  $3088\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Bei Vergleich mit Tab. 4.12 lässt sich die Bande bei  $2971\text{ cm}^{-1}$  noch recht eindeutig der IR-aktiven Schwingung  $\nu_{11}$



**Abb. 5.9:** Ethylen auf  $5.4 \text{ nm}$  Cu/KBr bei  $T \approx 50 \text{ K}$ . Der Kupferfilm wurde bei einer Temperatur von  $\approx 55 \text{ K}$  aufgedampft.

zuordnen. Für die beiden anderen Peaks kommen laut Tab. 4.12 theoretisch drei Schwingungen in Frage: die beiden Raman-aktiven Moden  $\nu_1$  und  $\nu_5$ , sowie die IR-aktive Mode  $\nu_9$ . Aus dem bisherigen Verhalten dieser beiden Banden ist es unwahrscheinlich, dass sie zu Raman-aktiven Schwingungen gehören. Diese Hypothese wird auch durch das folgende Experiment gestärkt, bei dem keine Raman-aktiven Schwingungen zu sehen sind, diese beiden Banden aber dennoch erscheinen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Bande bei  $3088 \text{ cm}^{-1}$  der IR-aktiven Mode  $\nu_9$  zuzuordnen ist, und dass es sich bei der Bande bei  $3066 \text{ cm}^{-1}$  um eine Fermi-Resonanz handelt. Darunter versteht man zusätzliche Schwingungsbanden, die erscheinen, wenn ein Vielfaches der Frequenz einer Schwingung bzw. die Summe der Frequenz zweier Schwingungen mit der Bande einer anderen Schwingung überlappt. In [Kai98] wird bei vergleichbarer Frequenz ( $3073 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Bande beobachtet, die dort als Überlagerung von  $\nu_2$  und  $\nu_{12}$  angegeben ist. Es fällt auf, dass alle stärkeren Linien eine Fano-artige Gestalt haben (z.B. [Lan85]), und dass die Raman-E-Linien viel breiter sind als die normalen IR-Moden. Das lässt im Falle der E-Moden auf eine stärkere nicht-adiabatische Wechselwirkung, vermutlich mit einem Kontinuum von Elektron-Loch-Paaren vom Substrat, schließen [Sin01].

Um das Auftreten verschiedener Banden in diesem Experiment näher zu untersuchen, wurde diese Messung nochmals ohne Metallfilm wiederholt, d.h. ebenfalls bei etwa  $50 \text{ K}$  wurde nun Ethylen direkt auf einem KBr(001)-Kristall angeboten. In Abb. 5.10 sind verschiedene Frequenzbereiche einer Messkurve dargestellt. Aufgrund der relativ langen Zeitdauer des Experiments für ein Angebot von etwa  $56 \text{ L}$  und der damit verbundenen Insta-



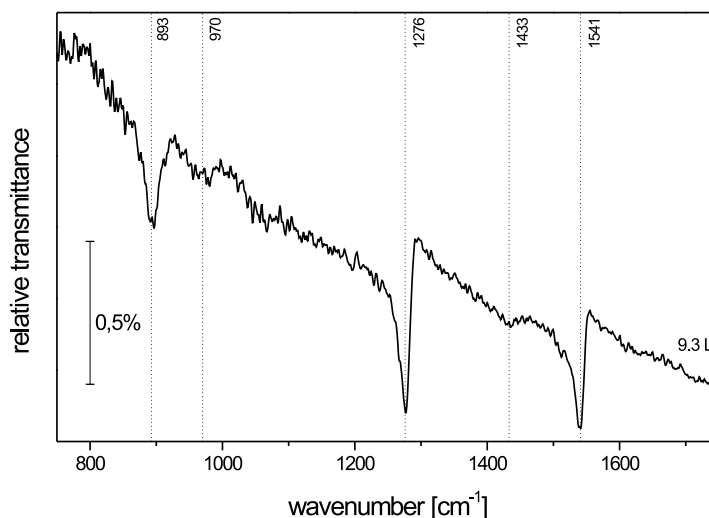
**Abb. 5.10:** Ethylen direkt auf KBr(001) bei  $T \approx 50 K$ . Wegen der relativ langen Zeitdauer des Experiments und in diesem Experiment zeit- und frequenzabhängigen Detektordrift wurde statt der Ordinatenbeschriftung ein Maßstab im diagramm angegeben.

bilität des Systems, wurde die Ordinate nicht beschriftet; es wurde im Diagramm aber ein Maßstab angegeben, um die Peakgrößen abschätzen zu können. Die Kurve wurde so gemessen wie dargestellt, es wurden keine Korrekturen vorgenommen. Trotz der erwähnten Instabilität konnte man aber erkennen, dass über den gesamten Frequenzbereich keine oder allenfalls eine sehr geringe Basislinienverschiebung vorliegt, die aber von der Drift nicht unterscheidbar ist. Eine Driftkorrektur wie in Kapitel 3.5 beschrieben kann hier nicht angewendet werden, da aufgrund der erwähnten Dauer des Experiments das Driftverhalten während des gesamten Zeitraums nicht konstant blieb. Bei Betrachtung der Peaks erkennt man, dass diesmal nur die Banden der IR-aktiven Schwingungen zu sehen sind. Diese sind jetzt schmaler als auf dem Metallfilm und lassen keine Fano-artige Linienform erkennen. Da hier im direkt auf KBr kondensierten Ethylen keine Raman-Banden zu sehen sind, ist deren Auftreten auf dem Kupferfilm durch Oberflächenverstärkung zu erklären. Es lässt sich außerdem die schon oben geäußerte Vermutung bestätigen, dass die Bande bei  $3066 \text{ cm}^{-1}$  in Abb. 5.9 und bei  $3067 \text{ cm}^{-1}$  in diesem Experiment (Abb. 5.10) keine Raman-Bande ist. Durch Vergleich der Intensität der IR-Banden des Ethylen-Kondensats mit und ohne Metallfilm lässt sich die Verstärkung dieser Schwingungen abschätzen. Dies wird in Abschnitt 5.3 gezeigt.

Um die Experimente von Ethylen auf Cu/KBr bei  $100 K$  und  $50 K$  besser vergleichen zu können, muss berücksichtigt werden, dass die Metallfilme ebenfalls bei den beiden unterschiedlichen Temperaturen präpariert wurden, und somit die eventuell unterschiedlichen Metallfilmeigenschaften ebenfalls einen Beitrag leisten können. Überlegungen zur unterschiedlichen Morphologie dieser Filme wurden bereits in Kapitel 4 angeführt. Dort sind auch Aufdampfspektren für Kupferfilme auf KBr für beide Temperaturen gezeigt.

In einem neuen Experiment wurde schließlich ein Kupferfilm auf KBr bei etwa  $50 K$

hergestellt, dann wurde die Probe auf etwa  $100\text{ K}$  erwärmt und es wurde Ethylen angeboten. Hierzu ist eine Messkurve in Abb. 5.11 dargestellt. Da nach „Auftauen“ der Probe



**Abb. 5.11:** Ethylen-Angebot bei  $\approx 100\text{ K}$  auf einem bei etwa  $50\text{ K}$  aufgedampften Kupferfilm auf KBr. Die Filmdicke beträgt  $5.2\text{ nm}$ .

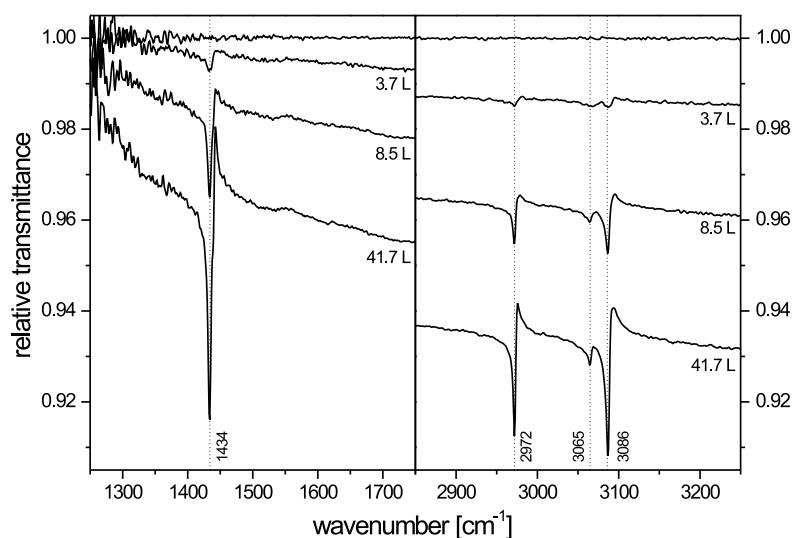
von etwa  $50\text{ K}$  auf  $100\text{ K}$  die Probentemperatur relativ instabil war und sich das auch in den Basislinien der IR-Spektren bemerkbar macht, wurde auf eine Ordinatenbeschriftung verzichtet und nur ein Maßstab zur Abschätzung der Peakgrößen angegeben. Es ist eine Basislinienverschiebung zu erkennen, diese ist auch physikalisch echt, jedoch kann aus genannten Gründen ihre Größe nur mit einer großen Unsicherheit abgeschätzt werden. Sie ist vergleichbar mit der Basislinienverschiebung in Abb. 5.1, wo sowohl Metallfilmherstellung als auch Ethylen-Angebot bei  $100\text{ K}$  durchgeführt wurden. Die IR-Banden sind hier auch erst ab etwa  $3\text{ L}$  zu erkennen, sind aber schwächer als in Abb. 5.1; sie stimmen in den Frequenzen gut überein. Die Frequenzen der Raman-E-Moden dieser beiden Messungen stimmen ebenfalls recht gut überein, jedoch ist deren Intensität auf dem bei tieferen Temperaturen präparierten Film etwa zweimal größer. Das bedeutet, dass es auf diesem Film mehr Adsorptionsplätze gibt, die für das Auftreten der E-Moden verantwortlich sind. Da es sich hierbei um Facetten atomarer Rauigkeit handelt [Sie01], ist dieser Film offenbar rauer als ein Film vergleichbarer Dicke, welcher bei  $100\text{ K}$  hergestellt wurde. Dies wird auch durch die höhere Streurate eines solchen Films bestätigt im Vergleich zu einem bei  $100\text{ K}$  aufgedampften (vgl. Abb. 4.8).

Zusammenfassend lässt sich für die in diesem Abschnitt gezeigten Experimente auf KBr feststellen, dass die E-Moden der im freien Molekül Raman-aktiven Schwingungen  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_8$  bei der Adsorption von Ethylen auf Cu/KBr auch infrarotaktiv werden. Wie die in den folgenden Abschnitten gezeigten Experimente verdeutlichen werden, sind hierzu spezielle Adsorptionsplätze erforderlich. Es handelt sich dabei um spezielle Defektplätze atomarer Rauigkeit [Sie01]. Ihre Anzahl kann durch Ausheilen der Filme reduziert werden [Gre98]. Die Form und Größe der E-Banden hängt entscheidend von den Metallfilmeigen-

schaften wie Präparationstemperatur und Dicke ab. Sie zeigen außerdem eine first-layer-Verstärkung. Die Raman-N-Moden sind nur unterhalb ihrer Kondensationstemperatur zu sehen, und zwar nur auf dem Metallfilm, nicht jedoch auf dem reinen KBr-Substrat. Es ist also ein Verstärkungseffekt an der Oberfläche notwendig. Die IR-Banden sind in allen bisherigen Experimenten sichtbar, ihre Größe hängt aber entscheidend von der Proben-temperatur ab. Auf den Metallfilmen haben sie, anders als auf dem reinen KBr-Substrat, eine Fano-artige Linienform. Die Verstärkung wird in Abschnitt 5.3 abgeschätzt. Berechnet man aus den in Abb. 5.1, 5.6, 5.9 und 5.11 jeweils den in Gleichung (4.1) vorgestellten  $\pi\sigma$ -Parameter, so erhält man Werte zwischen 0.27 und 0.29, in guter Übereinstimmung mit dem von Ertürk und Otto [Ert87] gefundenen Wert von 0.26 auf rauen Kupferoberflächen.

## 5.2 Ethylen auf Cu/MgO

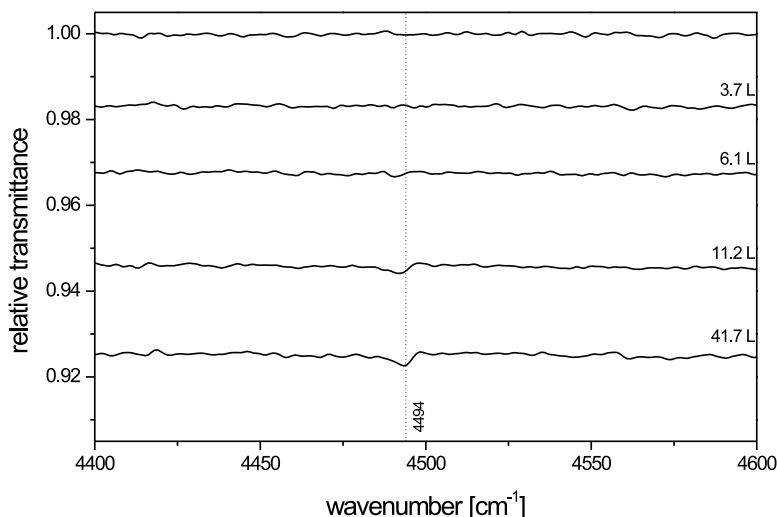
In diesem Abschnitt werden ähnliche Experimente wie in Abschnitt 5.1 vorgestellt, jedoch wurde nun statt KBr(001) als Substrat für die Metallfilme UHV-gespaltene MgO(001) verwendet. Typische Aufdampfspektren sind in Abb. 4.5 gezeigt. In Kapitel 4 wurde erwähnt, dass man auf MgO geordnetere Kupferfilme mit größeren Inseln als auf KBr erwartet. Die bei 300 K auf MgO hergestellten Kupferfilme sind zwar raue Inselfilme, haben aber geordnete Kristallite und sind auf atomarer Skala glatt. Aufgrund der optischen Eigenschaften des MgO können die Schwingungen unterhalb etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  nicht beobachtet werden. In Abb. 5.12 sind IR-Transmissionsspektren von Ethylen auf einem  $6.1\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf MgO bei ca.  $75\text{ K}$  dargestellt. Der Metallfilm wurde (wie in dieser Arbeit alle



**Abb. 5.12:** Ethylen auf  $6.1\text{ nm}$  Cu/MgO bei etwa  $75\text{ K}$ . Der Film wurde bei Raumtemperatur aufgedampft.

Filme auf MgO) bei Raumtemperatur aufgedampft, da über das Wachstum von Kupfer auf MgO bei tieferen Temperaturen nur wenig bekannt ist. Man erkennt, dass hier keine Raman-aktiven E-Moden zu sehen sind. Auch die Raman-N-Moden sind im Gegensatz

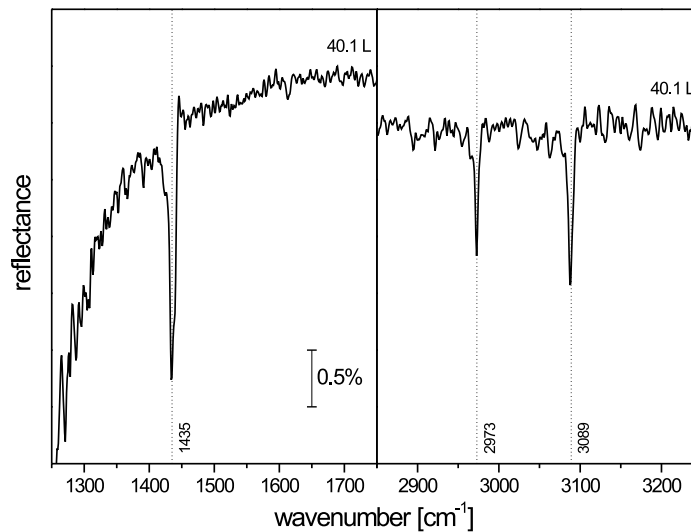
zum vergleichbaren Experiment auf Cu/KBr (Abb. 5.9) diesmal nicht zu erkennen, obwohl man wieder unterhalb deren Kondensationstemperatur von  $90\text{ K}$  war. Es sind lediglich die IR-aktiven Moden zu beobachten. Diese haben wieder die für Metallfilmsubstrate typische Fano-artige Linienform. In diesem Experiment hat man ebenfalls kondensiertes Ethylen, d.h. die wirkliche Temperatur war eher kleiner als die angezeigten  $75\text{ K}$ , aber wie oben schon erwähnt, muss man unterhalb etwa  $100\text{ K}$  einen Fehler von ca.  $\pm 10\text{ K}$  annehmen. In Abb. 5.13 erkennt man eine schwache Bande bei  $4494\text{ cm}^{-1}$ . Hierbei kann es sich um



**Abb. 5.13:** Ethylen auf  $6.1\text{ nm}$  Cu/MgO bei etwa  $75\text{ K}$ . Es handelt sich bei dem kleinen Signal vermutlich um eine Oberschwingung.

eine Oberschwingung handeln, die durch Wechselwirkung zweier anderer Schwingungen entsteht [Jak98]. In [Her45] wird die Überlagerung von  $\nu_5$  und  $\nu_{12}$  bei  $4514\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Aus dem Fehlen der E-Banden kann man auch auf die bisherige Vermutung schließen, dass deren Auftreten an das Vorhandensein atomar rauher Facetten gekoppelt ist.

Auf die gleiche Weise wurde ein weiterer Kupferfilm von diesmal  $8.0\text{ nm}$  Dicke auf MgO aufgedampft. Das anschließende Ethylen-Angebot wurde dann allerdings in Reflexionsgeometrie unter ca.  $75^\circ$  (IRAS) untersucht (Abb. 5.14). Bei dieser Messung lag eine zeit- und frequenzabhängige Drift vor, die sich nicht sinnvoll korrigieren ließ. Daher wurde das dargestellte Messspektrum unkorrigiert dargestellt, auf die Beschriftung der Ordinate wurde aber verzichtet. Auch bei dieser Messung sind nur die IR-aktiven Moden zu sehen. Die Peaks sind, wie auch bei der Transmissionsmessung in Abb. 5.12, sehr schmal und von vergleichbarer Größe. Lediglich die in Transmissionsgeometrie bereits schwach ausgeprägte Bande bei  $3065\text{ cm}^{-1}$  ist jetzt nicht mehr zu erkennen. Bei ihr handelt es sich vermutlich um eine Fermi-Resonanz, wie in Abschnitt 5.1 diskutiert. In Reflexionsgeometrie wäre es theoretisch möglich gewesen den Bereich unterhalb  $1200\text{ cm}^{-1}$  zu untersuchen, jedoch kann man schon an der niederfrequenten Flanke der Bande bei  $1435\text{ cm}^{-1}$  ein starkes Abfallen in der Intensität erkennen, so dass aus dieser Messung keine Aussage über diesen Bereich gewonnen werden kann.

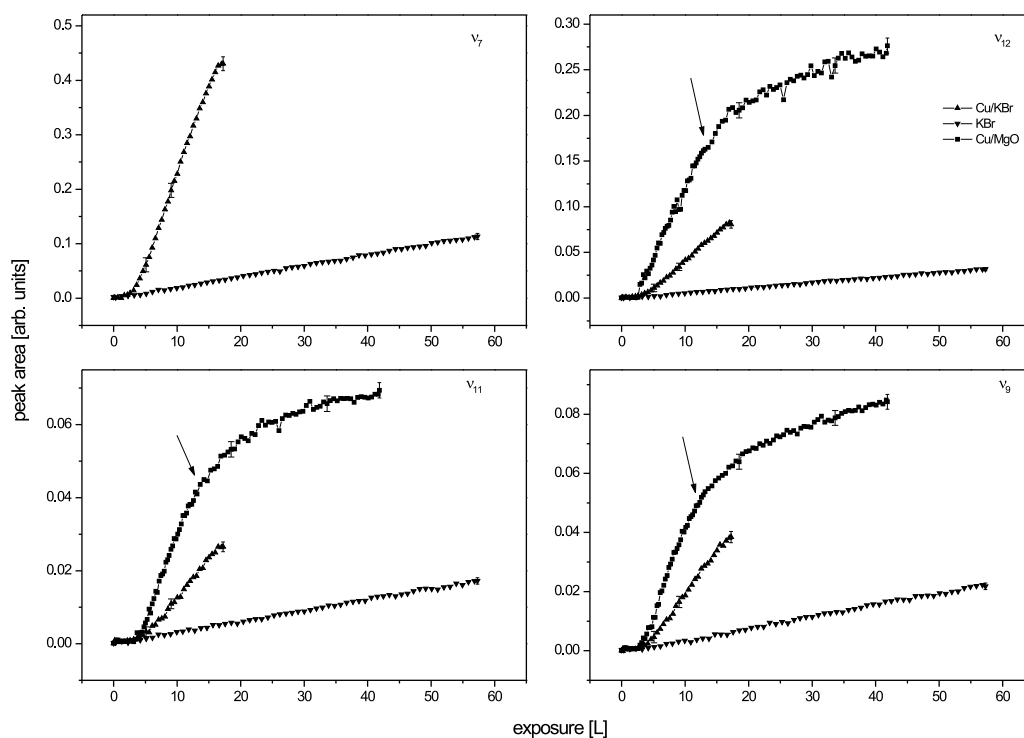


**Abb. 5.14:** IRAS-Spektrum ( $75^\circ$ ) von Ethylen auf Cu/MgO bei etwa  $75\text{ K}$ . Der Kupferfilm wurde bei Raumtemperatur aufgedampft und hat eine Dicke von  $8\text{ nm}$ .

### 5.3 Abschätzung der Verstärkung

In den beiden vorhergehenden Abschnitten wurden Experimente zur Adsorption von Ethylen auf Kupferfilmen auf den Substraten KBr und MgO vorgestellt. Dabei spielen Verstärkungseffekte an Oberflächen eine große Rolle. So ist zum Beispiel das Auftreten der Raman-Banden bei Temperaturen unterhalb  $90\text{ K}$  auf Cu/KBr und deren Fehlen auf dem unbedampften KBr-Substrat durch Verstärkungseffekte an der Metalloberfläche zu erklären. Im folgenden sollen die IR-aktiven Moden  $\nu_7$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_{11}$  und  $\nu_{12}$  näher betrachtet werden.

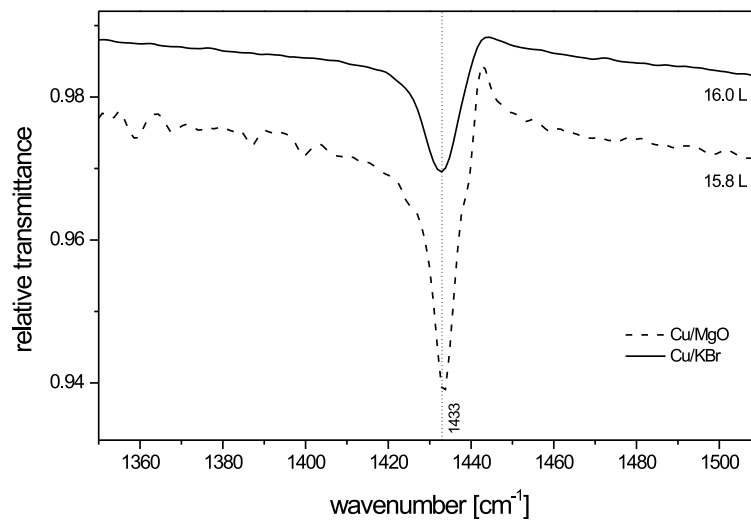
In Abb. 5.15 wurde für jeweiliges Ethylen-Angebot unterhalb der Kondensationstemperatur auf den Systemen Cu/KBr, KBr und Cu/MgO die Peakflächen der genannten Banden gegenüber dem Ethylen-Angebot aufgetragen. Die Fehlerbalken wurden über die Spektren bestimmt, die nach der Ventilschließung und nach Erreichen des Basisdrucks aufgenommen wurden. Hier sollte dann keine Änderung in den Peakflächen mehr passieren. Die maximale Abweichung vom jeweiligen Mittelwert betrug in fast allen Fällen ziemlich genau fünf Prozent des Sättigungswertes, lediglich für die Banden auf Cu/MgO, sowie die Bande der Schwingung  $\nu_7$  auf Cu/KBr war aufgrund der Größe der Peakflächen die Methode noch genauer. Hier konnte ein Fehler von drei Prozent der Sättigungspeakfläche abgeschätzt werden. Wie auch schon zuvor wurde der in Sättigung erhaltene Fehler als Absolutfehler auch für die Spektren davor angenommen. Die IR-Spektren zu diesen Messungen wurden in den Abb. 5.9, 5.10 und 5.12 bereits gezeigt. Bei der Messung mit Cu/KBr wurde Ethylen bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-8}\text{ hPa}$  (Ionisationsmessröhre, unkorrigiert) angeboten, bei KBr war der Druck  $6 \cdot 10^{-8}\text{ hPa}$  (unkorrigiert). Bei der Messung auf Cu/MgO wurde nach etwa  $10\text{ L}$  (korrigiert) der Druck auf der Anzeige von  $3 \cdot 10^{-8}$  auf  $6 \cdot 10^{-8}\text{ hPa}$  erhöht, was in der Abb. 5.15 durch Pfeile angedeutet ist. Man erkennt für alle vier Banden des jeweils gleichen Systems dasselbe Verhalten. Die Peakfläche nimmt für das



**Abb. 5.15:** Peakflächen der IR-aktiven Moden für verschiedene Systeme gegenüber dem Ethylen-Angebot. Die Temperatur betrug bei Cu/KBr und KBr jeweils etwa 50 K, bei Cu/MgO etwa 75 K. Für KBr sind die Fehlerbalken so klein, dass sie kaum von den Kurvensymbolen unterschieden werden können. Es wurde hier nur für jeweils den letzten Punkt ein Fehlerbalken eingezeichnet.



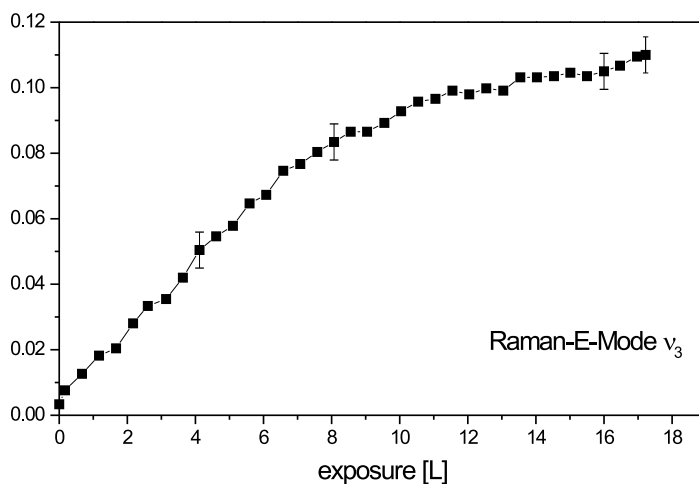
reine KBr-Substrat linear mit dem Ethylen-Angebot zu. Diese Kurven zeigen insgesamt den flachsten Verlauf. Für die Systeme Cu/KBr und Cu/MgO ist bis etwa  $2 - 3 L$  so gut wie keine Änderung in den Peakflächen zu erkennen. Das liegt daran, dass bis zu diesem Zeitpunkt die betrachteten IR-Moden noch überhaupt nicht oder nur sehr schwach zu erkennen sind. Ab etwa  $3 L$  sieht man dann für beide Systeme eine deutliche Zunahme der Peakflächen, die aber im Falle von Cu/MgO noch wesentlich stärker ausgeprägt ist. Das ist auch in den IR-Spektren erkennbar. Abb. 5.16 zeigt einen Ausschnitt um die IR-Mode  $\nu_{12}$  für Cu/KBr und Cu/MgO bei jeweils etwa gleichem Ethylen-Angebot. Es fällt auf,



**Abb. 5.16:** Vergleich der Bande der IR-aktiven Schwingung  $\nu_{12}$  auf Cu/KBr und Cu/MgO bei vergleichbarem Ethylen-Angebot, jeweils unterhalb der Kondensationstemperatur des Ethylen.

dass die Peaks auf Cu/MgO bereits deutlich stärker ausgebildet sind als auf Cu/KBr, und dass sie wesentlich asymmetrischer sind. Auch liegt zum gleichen Zeitpunkt bereits eine größere Basislinienverschiebung vor. Ab etwa  $15 - 20 L$  ändert sich der Verlauf der Kurven für Cu/MgO in Abb. 5.15. Es ist möglich, dass diese Änderung mit der Druckerhöhung in der UHV-Kammer zusammenhängt, die durch Pfeile angedeutet ist. Das sollte aber eher unwahrscheinlich sein, da dieser Effekt erst relativ spät nach der Druckänderung auftritt, und da man bei einer Erhöhung des Ethylen-Partialdrucks eher eine größere Wahrscheinlichkeit für das Anhaften der Ethylen-Moleküle erwarten würde, was einem steileren Verlauf der Kurve entsprechen sollte. Außerdem sollte bei einer Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur ohnehin jedes auf der Oberfläche auftreffende Ethylen-Molekül haften bleiben. Zum Sticking-Koeffizient von Ethylen auf Kupfer konnte keine Literatur gefunden werden. Für Ethylen auf Ni(110) wird unterhalb  $350^\circ\text{C}$  ein Sticking-Koeffizient von 1 angegeben [Zuh77], für Ethylen auf Pt(111) wird in [Smi70] für Raumtemperatur ebenfalls von 1 ausgegangen, sodass die hier gemachte Annahme bei der wesentlich tieferen Temperatur gerechtfertigt scheint. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre, dass ab dem genannten Punkt Multilagenwachstum einsetzt. Betrachtet man die Peakfläche einer Raman-E-Mode (z.B.  $\nu_3$ ) auf dem System Cu/KBr (Abb. 5.17), so erkennt man eine Sätti-

gung bei etwa 12–13 L, d.h. ab hier wächst diese Bande nicht mehr weiter an. Ab hier sind dann alle Adsorptionsplätze belegt, die das Auftreten der Raman-E-Moden bewirken. Der Fehler wurde hier wieder aus der maximalen Abweichung vom Mittelwert nach Erreichen der Sättigung bestimmt. Er betrug auch hier  $\pm 5\%$  der Sättigungspeakfläche. Dieser Fehler wurde wieder als Absolutfehler für alle Spektren angenommen. Um für die betrachteten



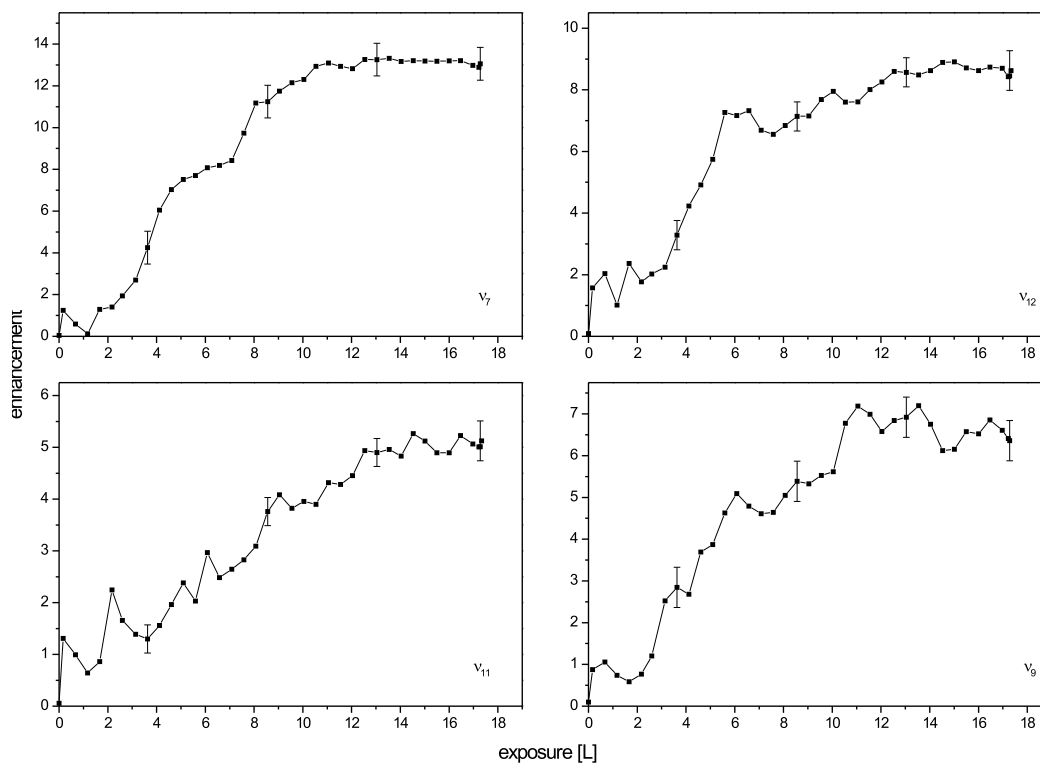
**Abb. 5.17:** Peakfläche für die Raman-E-Mode  $\nu_3$  aus dem Experiment in Abb. 5.9 gegenüber dem Ethylen-Angebot.

IR-Banden die Verstärkung berechnen zu können, wurde (ähnlich wie in [Suz99, Suz99a]) für diese Schwingungen jeweils die Peakfläche für Cu/KBr durch die entsprechende für KBr bei gleichem Ethylen-Angebot dividiert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.18 dargestellt. Die Fehlerbalken wurden durch quadratische Addition der jeweiligen Fehler in Abb. 5.15 bestimmt. Man erhält für die so ermittelte Verstärkung der IR-aktiven Moden Werte von etwa 5-13, d.h. man hat etwa eine Größenordnung Verstärkung für Cu/KBr gegenüber KBr ohne Metallfilm.

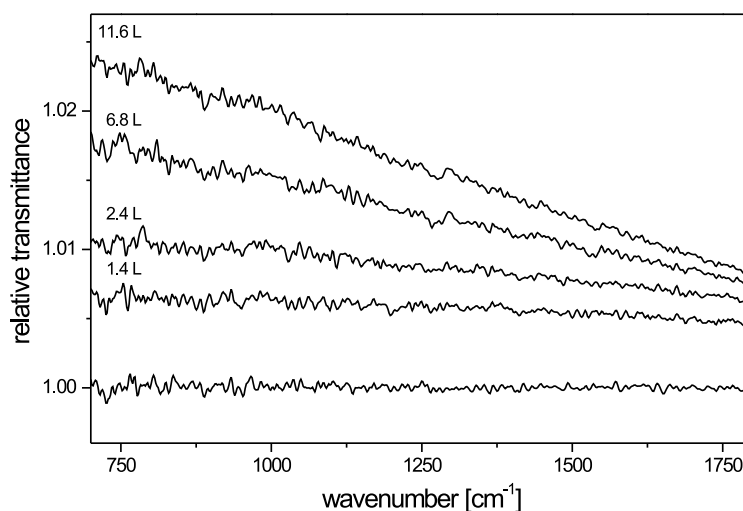
## 5.4 Ethylen auf Cu/Si

Die Abhängigkeit der Transmissionsspektren von Ethylen auf Kupferfilmen hängt stark von der atomaren Beschaffenheit der Kupferoberflächen ab, wie in den vorangehenden Abschnitten dieses Kapitels gezeigt wurde. Nachdem bereits atomar raue und glatte Inselfilme untersucht wurden, werden nun geordnete und glatte Kupferfilme auf Si(111) betrachtet. Ein Teil dieser Filme wurde im Rahmen von [Die02] hergestellt und ist bereits in Kapitel 4 beschrieben worden.

Zunächst wurde direkt nach der Herstellung eines solchen Films (Experiment „CuSi05“ in [Die02]) bei 100 K Ethylen angeboten. Die dabei aufgenommenen IR-Transmissionsspektren sind in Abb. 5.19 dargestellt. Man erkennt eine Basislinienverschiebung von über 2% bei niedrigen Frequenzen, Ethylen-Schwingungsbänder sind dagegen keine zu sehen. Es handelt sich hierbei offenbar um einen sehr glatten und geordneten Metallfilm ohne die

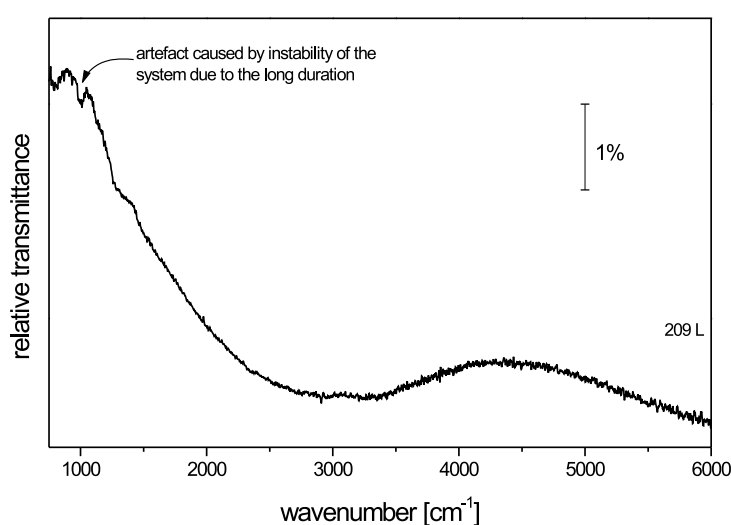


**Abb. 5.18:** Durch Division der in Abb. 5.15 dargestellten Peakflächen der jeweiligen Schwingungen für die Systeme Cu/KBr und KBr wurde die Verstärkung bestimmt.



**Abb. 5.19:** IR-Transmissionsspektren von Ethylen auf 5 nm Cu/Si(111). Der Film wurde bei 100 K präpariert, bei dieser Temperatur wurde auch Ethylen angeboten.

bereits erwähnte atomare Rauigkeit, welche für das Auftreten der Raman-E-Banden nötig ist. Auch die IR-Banden sind nach längerer Begasung nicht zu erkennen. Da die SEIRA-Verstärkung ebenfalls eine Filmrauigkeit voraussetzt, die hier offenbar nicht gegeben ist, ist zu erwarten, dass für das Auftreten der (unverstärkten) Banden eine wesentlich größere Menge Ethylen nötig ist. Daher wurde nach einem anderen Experiment derselben Art („CuSi07“ aus [Die02], auf den ursprünglich erzeugten  $5\text{ nm}$  dicken Film wurde nach kurzzeitigem Heizen auf etwa  $400\text{ K}$  bei  $100\text{ K}$  nochmals  $2\text{ nm}$  Kupfer drübergedampft) die Probe mit flüssigem Helium gekühlt, um Ethylen-Kondensation zu bekommen (Endtemperatur etwa  $70\text{ K}$ ) und eine wesentlich größere Menge Ethylen angeboten (Abb. 5.20). Aufgrund der langen Zeitdauer dieses Experiments (zwischen Aufnahme der Referenz und

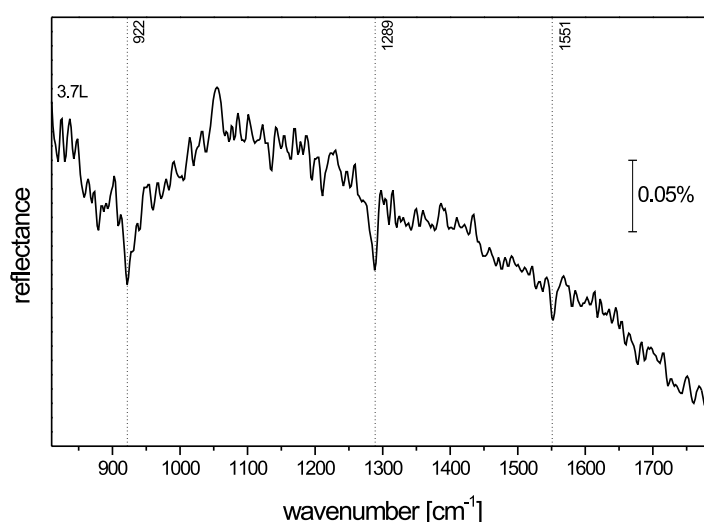


**Abb. 5.20:** Ethylen-Angebot bei etwa  $70\text{ K}$  auf einen bei  $100\text{ K}$  hergestellten und  $5\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf Si(111). Zeitdauer zwischen Aufnahme der Referenz und des dargestellten Spektrums etwa  $171\text{ min}$

dem gezeigten Spektrum vergingen fast drei Stunden) und dem unregelmäßigen Driftverhalten während dieser Zeit, war hier keine Driftkorrektur möglich. Das während der Begasung zuletzt aufgenommene Spektrum ist in Abb. 5.20 daher dargestellt, wie es gemessen wurde, ohne Korrekturen. Auf eine Beschriftung der Ordinate mit Zahlenwerten wurde aus den genannten Gründen verzichtet, es ist aber ein Maßstab mit angegeben. Die erkennbare Basislinienverschiebung ist mit Sicherheit adsorbatbedingt, jedoch ist die genaue Größe fehlerbehaftet. Auch sollte der Verlauf oberhalb etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$  nicht überbewertet werden, ob das „Nebenmaximum“ bei etwa  $4500\text{ cm}^{-1}$  echt ist bleibt fraglich. Bei dem „Peak“ bei ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um einen Artefakt, der durch die erwähnte Instabilität verursacht wurde. Die erwarteten IR-Schwingungsbanden sind dennoch nicht zu erkennen. Entweder waren die ca.  $210\text{ L}$  Ethylen immer noch zu wenig, oder die Probe hatte nicht die gewünschte und für Ethylen-Kondensation nötige Temperatur. Die Temperatur wurde dabei am Probenhalter gemessen. Da dieser Probenhalter (genaue Beschreibung in [Die02]) eher für hohe Temperaturen ausgelegt ist, und somit keine optimalen Kühleigenschaften vorhanden sind, erscheint diese Möglichkeit am wahrscheinlichsten. Mit etwa  $70\text{ K}$  ist man

ohnehin gerade erst an der Grenze der Kondensatbildung, und falls dann die Probe noch wenige Kelvin wärmer als der Probenhalter war, ist Multilagenwachstum ausgeschlossen. Ein weiterer Versuch zum Multilagenwachstum von Ethylen auf einem glatten Cu/Si-Film ist in Anhang B beschrieben.

Von einem Ethylenangebot bei  $100\text{ K}$  wurden auch IRAS-Spektren unter  $80^\circ$  aufgenommen. Bei dem Metallfilm handelte es sich um einen insgesamt etwa  $13\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf Si(111). Der Film wurde im Experiment „CuSi08“ in [Die02] erzeugt, inzwischen wurden auf den ursprünglichen Film von  $7\text{ nm}$  Dicke schrittweise weitere  $6\text{ nm}$  aufgedampft, mit jeweils verschiedenen Adsorptionsexperimenten dazwischen. Vor Aufdampfen einer weiteren Kupferschicht auf diesen Film wurden die evtl. vorhandenen Adsorbate durch Heizen auf etwa  $400\text{ K}$  desorbiert. Heizen auf höhere Temperaturen war nicht möglich, da laut [Luk00] ab dieser Temperatur starke Kupfer-Silizid-Bildung einsetzt.<sup>1</sup> Der bei  $100\text{ K}$  durch weiteres Aufdampfen erzeugte Film wurde unmittelbar danach mit Ethylen begast, die aufgenommenen IRAS-Spektren sind in Abb. 5.21 dargestellt. Man erkennt Schwingungsbanden bei  $1289\text{ cm}^{-1}$  und  $1551\text{ cm}^{-1}$ . Hierbei handelt es sich



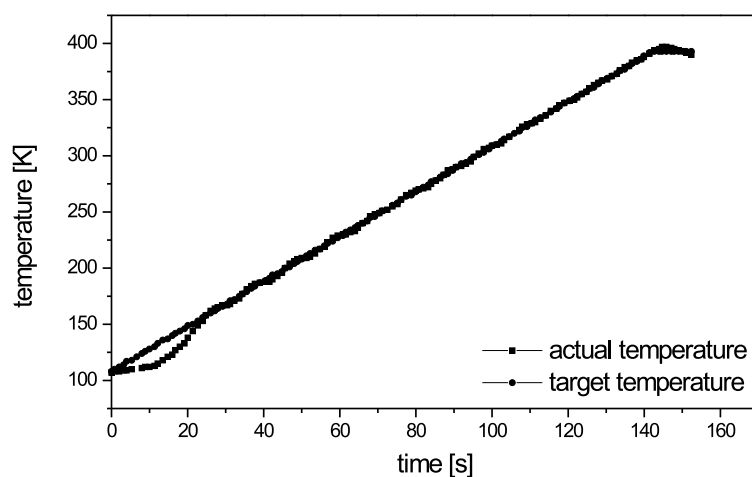
**Abb. 5.21:** IRAS-Spektrum ( $80^\circ$ ) von Ethylen auf etwa  $13\text{ nm}$  Cu/Si(111). Der Film wurde bei etwa  $100\text{ K}$  hergestellt, bei dieser Temperatur wurde auch Ethylen angeboten.

um Schwingungen, die den beiden Raman-E-Moden zuzuordnen sind. Sie liegen um wenige  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen verschoben als bei den Transmissionsmessungen auf Cu/KBr. Diese beiden Schwingungen konnten auch in [Cas90] mittels IRAS-Messungen auf einem Cu(111)-Einkristall gefunden werden. Dabei stimmt die Frequenz der Raman-E-Mode  $\nu_3$  gut überein. Die Raman-E-Mode  $\nu_3$  findet McCash jedoch bei  $1535\text{ cm}^{-1}$  im Gegensatz zu den hier gefundenen  $1551\text{ cm}^{-1}$ . In Abb. 5.21 ist eine weitere Schwingungsbande bei  $922\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Sie gehört zu der IR-aktiven Mode  $\nu_7$ . Diese Schwingung wurde auch in [Cas90] gefunden, allerdings bei  $910\text{ cm}^{-1}$ . Die relativ große Abweichung

<sup>1</sup>Zur Kupfer-Silizid-Bildung gibt es in der Literatur sehr unterschiedliche Temperaturangaben, siehe Diskussion in [Die02].

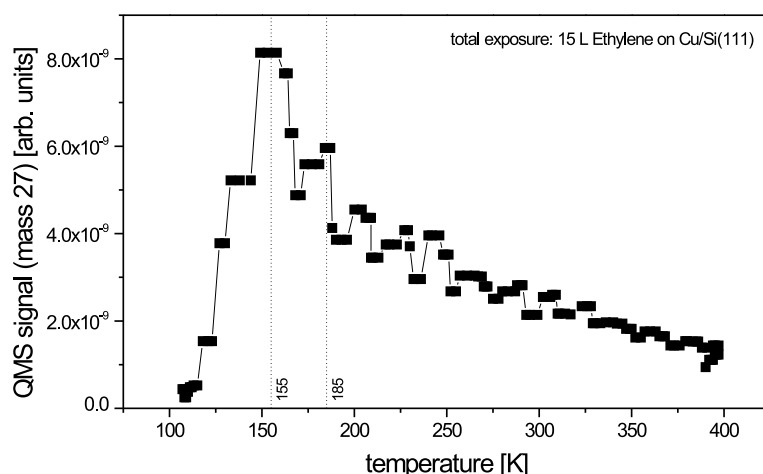
in den Frequenzen könnte auf unterschiedliche Probertemperaturen zurückzuführen sein, jedoch stimmen die Frequenzen für  $\nu_3$  gut überein. Die in Abb. 5.21 gefundene Frequenz für  $\nu_7$  deckt sich aber relativ gut mit der, welche auf einem Cu(111)-Einkristall im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefunden wurde (Kapitel 5.5). McCash konnte auf dem Cu(111)-Einkristall noch sehr schwach ausgeprägt die Bande der IR-aktiven Schwingung  $\nu_9$  bei  $3075\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Diese Schwingung wurde aber in der IRAS-Messung auf Cu/Si(111) nicht beobachtet.

Ein anderer Kupferfilm auf Silizium derselben Herstellungsmethode wurde nach der Begasung mit Ethylen und der gleichzeitigen Aufnahme von IR-Transmissionsspektren für TDS-Messungen verwendet. Die Methode der TDS-Messungen wurde im Kapitel 3.2 erklärt. Hierfür wurde die Probe direkt vor einen am Massenspektrometer angebrachten trichterförmigen Aufsatz gefahren. Dieser soll gewährleisten, dass nur die von der Probe desorbierenden Adsorbatmoleküle detektiert werden. Danach wurde die Probe mit einer konstanten Heizrate über einen Regler (Firma Eurotherm) geheizt. In Abb. 5.22 ist der zeitliche Temperaturverlauf eines solchen Experiments dargestellt. Man erkennt, dass am



**Abb. 5.22:** Zeitlicher Verlauf von Ist- und momentaner Soll-Temperatur während eines TDS-Experiments.

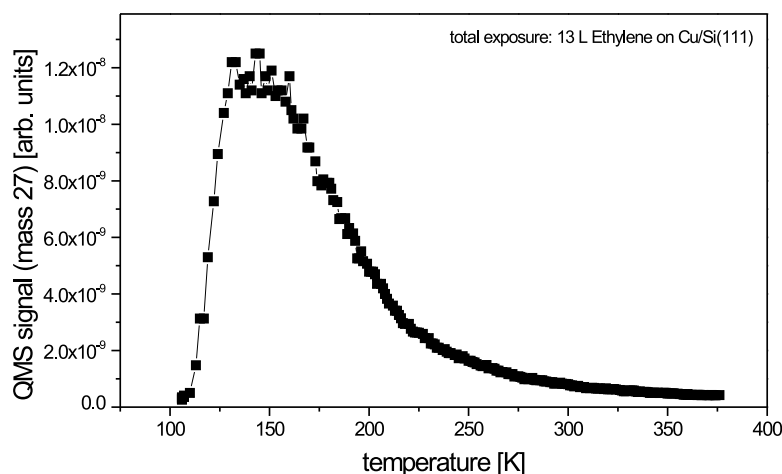
Anfang die Ist-Temperatur niedriger als die momentane Soll-Temperatur, jedoch stabilisiert sich das System schon nach einer relativ kurzen Zeit. In der Literatur sind manchmal noch höhere Heizraten angegeben (je größer die Heizrate, um so schmäler und eindeutiger die Desorptionspeaks), das wäre hier mit den hier verwendeten Probenhaltern ebenfalls möglich gewesen. Allerdings ist das vorhandene Massenspektrometer sehr träge (etwa alle 1.5 Sekunden ein Messpunkt), so dass bei einer höheren Heizrate eventuell scharfe Desorptionspeaks nicht oder nur unzureichend erfasst würden. In Abb. 5.23 ist ein TDS-Spektrum von Ethylen auf einem Kupferfilm auf Si(111) dargestellt. Der Film wurde durch Aufdampfen von weiteren etwa  $1\text{ nm}$  Kupfer bei ca.  $100\text{ K}$  erzeugt (Probe aus Experiment „CuSi07“ in [Die02], Gesamtfilmstärke  $9\text{ nm}$ ), dieser Film wurde dann bei etwa  $100\text{ K}$  mit insgesamt etwa  $15\text{ L}$  Ethylen begast. Man erkennt einen deutlichen Desorptionspeak bei etwa  $155\text{ K}$ ,



**Abb. 5.23:** TDS-Spektrum von Ethylen auf Cu/Si(111). Der Film wurde bei 100 K hergestellt und hatte eine Endfilmdicke von etwa 9 nm (Details im Text), die insgesamt angebotene Menge Ethylen war 15 L. Heizrate 2 K/s.

sowie einen schwächeren bei 185 K. Die relativ geringe Anzahl der Messpunkte im Bereich dieses Desorptionspeaks verdeutlicht das bereits erwähnte Problem mit der Trägheit des Massenspektrometers. Die Desorption von Ethylen kann im Massenspektrometer durch die Massen 28 (größter Anteil), 27 (64.8%), 26 (62.3%) und 25 (11.7%) nachgewiesen werden. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf die Intensität im Vergleich zur Masse 28 und wurden aus [VG] entnommen, andere Fragmente spielen keine bedeutende Rolle. Da bei der Masse 28 auch CO und N<sub>2</sub> im Massenspektrometer erscheinen, ist diese Masse nur bedingt geeignet, um Aussagen über die Desorption des Ethylen zu treffen, da man oft auch CO im Hintergrunddruck der UHV-Kammer hat und dies bei vergleichbaren Temperaturen desorbiert. Sinnvoller (und auch in der Literatur üblich [Ert87, Jen92, Gre98, Bru00]) ist die Auftragung der Massen 27 oder 26 gegenüber der Temperatur. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls die Masse 27 dargestellt (experimentell aufgenommen wurden zur Kontrolle aber auch die Massen 28 und 26). In den Arbeiten von Otto und Mitarbeitern [Ert87, Gre98, Bru00] wurden die Desorptionsexperimente schon bei wesentlich tieferen Temperaturen gestartet als hier (ca. 40 K). Dort wurden jeweils bei ca. 70 K und bei ca. 90 K Desorptionspeaks gefunden, die der Multilagendesorption bzw. der Desorption von (111)-Facetten zugewiesen werden konnten. Bei ausgeheilten Filmen konnten dort keine weiteren Desorptionspeaks gefunden werden, bei kalt aufgedampften Filmen war jedoch noch eine sehr breite Struktur zwischen 120 K und 220 K zu erkennen [Gre98]. Das Maximum der dort gefundenen Desorptionspeaks liegt oberhalb von 200 K, im Gegensatz zu Abb. 5.23, wo zwar auch eine relativ breite Verteilung vorliegt, die aber ihr (scharfes) Maximum bei deutlich tieferen Temperaturen um 150 K besitzt. Mit Abb. 5.23 vergleichbare TDS-Spektren wurden dagegen von Jenks et al. [Jen92] für Ethylen auf Cu(110) gefunden. Dort wurden ebenfalls zwei Desorptionspeaks gefunden: ein stärkerer, der sich mit zunehmender Bedeckung von etwa 150 K zu etwa 140 K verschiebt (bei Angeboten von weniger als 0.2 L Ethylen ist dieser Peak allerdings nicht zu sehen) und ein Peak

bei etwa 185 K. In [Jen92] wurde mit 2.5 K/s eine vergleichbare Heizrate verwendet. In Abb. 5.24 ist ein TDS-Spektrum von einem auf dieselbe Weise präparierten Kupferfilm (Dicke 7 nm) auf Si(111) gezeigt, der aber mit einer wesentlich langsameren Heizrate von etwa 0.5 K/s geheizt wurde. Man erkennt hier erwartungsgemäß eine wesentlich breitere



**Abb. 5.24:** TDS-Spektrum von Ethylen auf Cu/Si(111). Der Film wurde bei 100 K aufgedampft und hatte eine Dicke von etwa 7 nm. Die insgesamt angebotene Menge Ethylen war 13 L. Heizrate 0.5 K/s.

Struktur als in Abb. 5.23, die allerdings bei etwas tieferen Temperaturen ihr Maximum besitzt (ca. 145 – 150 K anstelle 155 K). Man kann auch bei etwa 180 K eine schwache Schulter erkennen, die dem oben gefundenen schwächeren Desorptionspeak bei 185 K entsprechen könnte. Diese Schulter ist aber so schwach ausgeprägt, dass hier keine sichere Aussage getroffen werden kann. Als Fazit lässt sich feststellen, dass die hier gemessenen TDS-Spektren am ehesten den TDS-Spektren für Cu(110)-Oberflächen ähnlich sind, jedoch sind die gefundenen Desorptionsstrukturen eher der Ethylendesorption von Plätzen atomarer Rauigkeit zuzuordnen, wie in den zitierten Arbeiten von Otto und Mitarbeitern. Dabei handelt es sich nach [Gre98] um diejenigen Facetten, die das Auftreten der Raman-E-Banden verursachen. Raman-E-Banden konnten aber in den hier gemessenen IR-Transmissionsspektren nicht beobachtet werden, lediglich in IRAS-Geometrie (Abb. 5.21). Die Parallele der TDS-Spektren dieser Facetten atomarer Rauigkeit und der Cu(110)-Oberfläche aus [Jen92] wurde auch in [Gre98] festgestellt. Dort wurde auch der Verdacht geäußert, dass es sich bei diesen atomar rauen Facetten um (110)-Plätze handeln könnte. Diese Vermutung wurde jedoch in [Sie01] wieder verworfen.

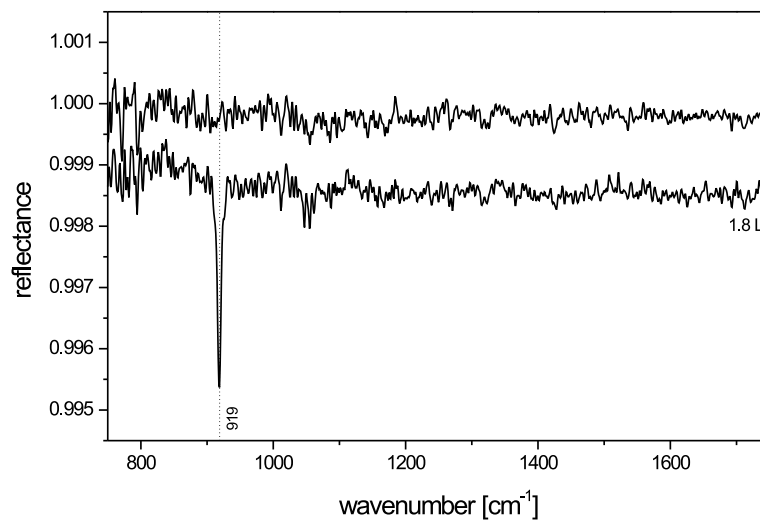
## 5.5 Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall

Als weitere Kupferoberfläche wurde auf einem gemäß Kapitel 4.3 präparierten Cu(111)-Einkristall Ethylen angeboten. Dieser Kristall wurde in Reflexionsgeometrie (IRAS) unter einem Winkel von 85° untersucht. Hierzu gibt es bereits vergleichbare Messungen in



der Literatur [Cas90]. Dort wurde ein Cu(111)-Einkristall bei  $91\text{ K}$  mit Ethylen begast. McCash beobachtete die IR-aktive Schwingung  $\nu_7$  bei  $910\text{ cm}^{-1}$ , sowie sehr schwach die E-Banden von  $\nu_3$  und  $\nu_2$  und die IR-Bande  $\nu_9$ . Aufgrund der großen Intensität der Schwingung  $\nu_7$  im Vergleich zu den anderen Banden sieht McCash eine Bestätigung, dass das Ethylen-Molekül flach auf der Oberfläche liegt (vgl. hierzu Kapitel 4.4). Die relativ geringe Frequenzverschiebung zum theoretischen Wert von  $950\text{ cm}^{-1}$  sieht sie als Indiz für eine schwache Bindung, weshalb sie auf eine  $\pi$ -Bindung schließt.

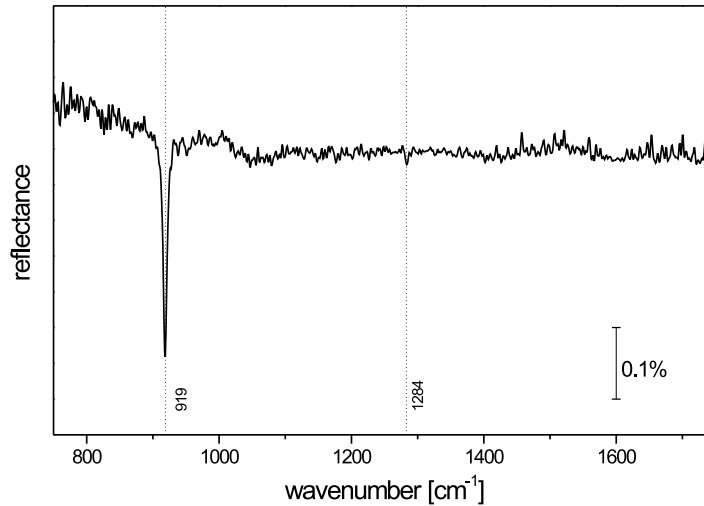
Abb. 5.25 zeigt ein im Rahmen dieser Arbeit gemessenes IRAS-Spektrum von Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Probenhalter



**Abb. 5.25:** IRAS-Spektrum ( $85^\circ$ ) von Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall bei  $\approx 125\text{ K}$ .

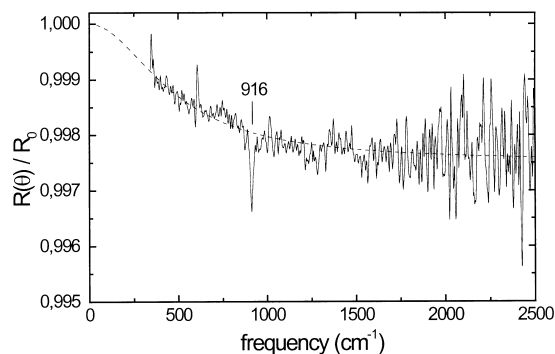
konnte nur eine Temperatur von etwa  $125 - 130\text{ K}$  erreicht werden. In dem dargestellten Spektrum kann man lediglich eine Ethylen-Bande erkennen, nämlich bei  $919\text{ cm}^{-1}$ . Dabei handelt es sich um die in [Cas90] ebenfalls stark ausgeprägte Bande der IR-aktiven Schwingung  $\nu_7$ . Diese Schwingung wurde auch in Kapitel 5.4 in den IRAS-Messungen auf Cu/Si(111) beobachtet. Ab etwa  $2\text{ L}$  sieht man in den Spektren keine signifikante Änderung mehr, sodass wegen der besseren Übersichtlichkeit in Abb. 5.25 keine weiteren Spektren mehr gezeigt wurden. Peakbreite und Peakgröße aus Abb. 5.25 sind in etwa vergleichbar mit denen aus [Cas90]. Die Proben temperatur in der vorliegenden Arbeit war etwa  $30 - 40\text{ K}$  höher als bei McCash. Daraus kann aber das Fehlen der E-Banden nicht erklärt werden, denn diese Moden können auch bei noch höheren Temperaturen beobachtet werden. So wird in [Jen92] vom Auftreten dieser Linien bei  $175\text{ K}$  berichtet. Es wäre aber auch möglich, dass der Kristall in der vorliegenden Arbeit länger gesputtert wurde. Otto konnte mit Raman-Spektroskopie einen solchen Effekt beobachten [Ott01]. Auf einem mit acht Sputter-Heiz-Zyklen gereinigten Kristall konnten noch schwache Raman-E-Banden gesehen werden, nach 15 Zyklen waren bei der gleichen Ethylen-Dosis diese Moden nicht mehr zu sehen. McCash macht über die Präparation ihres Kristalls aber keine nähere Angaben, so dass dieses Argument nicht weiter verfolgt werden kann. Eine andere mögliche

Ursache kann in der Anzahl der Scans liegen. McCash mittelte über 1500 Scans bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ , in der vorliegenden Arbeit wurde pro Spektrum bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  über 100 Scans gemittelt. Abb. 5.26 zeigt eine andere Messung derselben Art, bei der eine Mittelung über neun solcher Spektren mit jeweils 100 Scans durchgeführt wurde. Man kann auch hier die Raman-E-Mode der Schwingung  $\nu_3$  bei  $1284\text{ cm}^{-1}$  erken-



**Abb. 5.26:** IRAS-Spektrum ( $85^\circ$ ) von Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall bei  $\approx 125\text{ K}$ . Es wurde über neun Spektren mit jeweils 100 Scans gemittelt.

nen, wenngleich auch nur schwach. Die Raman-E-Mode von  $\nu_2$  ist dagegen nicht zu sehen. Die Basislinienverschiebung in Abb. 5.25 ist mit etwa 0.1 % relativ klein und kann daher kaum von eventueller Detektordrift unterschieden werden. Man beachte jedoch, dass die erwartete breitbandige Basislinienverschiebung nur ein sehr kleiner Effekt sein sollte. In [Hei00] wurden Reflexionsmessungen von Ethylen an einem  $30\text{ nm}$  dicken Cu(111)-Film durchgeführt (vgl. Abb. 5.27). Die dort gefundene Basislinienverschiebung war mit etwa

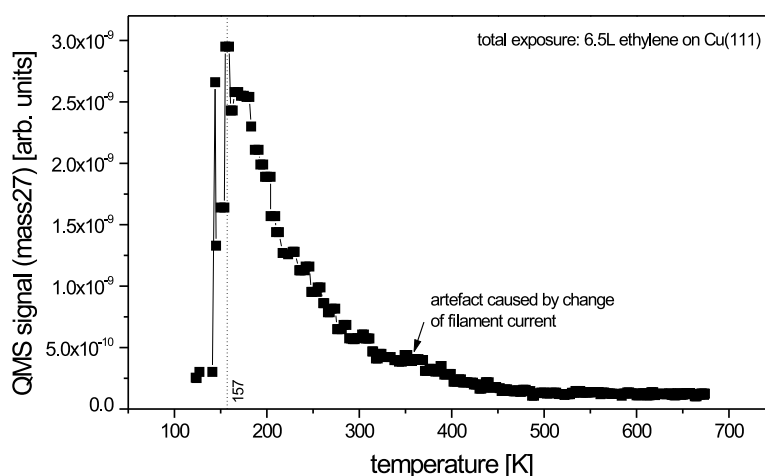


**Abb. 5.27:** IRAS-Spektrum unter etwa  $87^\circ$  von  $0.16\text{ L}$  Ethylen auf einem  $30\text{ nm}$  dicken Cu(111)-Film. Die Abbildung ist aus [Hei00] entnommen.

0.2 % von vergleichbarer Größe. Die breitbandige Basislinienverschiebung hängt außerdem

vom Einfallswinkel ab. Bei der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messung wurden  $85^\circ$  verwendet, in [Hei00] dagegen etwa  $87^\circ$ . Da die Basislinienverschiebung etwa von  $1/\cos\theta$  ( $\theta$ =Einfallswinkel) abhängt<sup>2</sup>, machen im Bereich nahezu streifenden Lichteinfalls kleine Abweichungen im Winkel bereits sehr viel aus. Im vorliegenden Fall hätte man eine etwa 30 – 40 % kleinere Verschiebung als in [Hei00] erwartet, beobachtet wurde eine etwa 50 % kleinere Verschiebung. In der Abschätzung wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass auch die Substratleitfähigkeit einen Einfluss auf die Basislinienverschiebung hat, und diese vermutlich unterschiedlich war, da in [Hei00] ein 30 nm dicker Cu(111)-Film verwendet wurde, in der vorliegenden Arbeit aber ein Cu(111)-Einkristall. Da solche relativ kleine Änderungen der Basislinie eine hohe Stabilität des Messsystems voraussetzen, ist die Übereinstimmung akzeptabel. Die starke Abweichung in den Dosisangaben zwischen Abb. 5.25 und Abb. 5.27 ist dadurch zu erklären, dass in [Hei00] das Ethylen über eine Düse vor der Probe in die Kammer eingelassen wurde. Daher sind die dort bestimmten Dosen wesentlich kleiner als in der vorliegenden Arbeit.

Direkt nach den in Abb. 5.25 gezeigten IRAS-Messungen wurde ein TDS-Experiment durchgeführt. Dazu wurde die Probe von etwa 130 K auf über 650 K hochgeheizt bei einer Heizrate von ungefähr 2 K/sec. Wie auch bei den TDS-Messungen von Ethylen auf Cu/Si(111) wurden mit dem Massenspektrometer die Massen 26, 27 und 28 aufgezeichnet, dargestellt ist in Abb. 5.28 aber aus den oben genannten Gründen nur die Masse 26. Man



**Abb. 5.28:** TDS-Spektrum von Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall. Heizrate etwa 2 K/s.

erkennt einen Desorptionspeak, der sein Maximum bei etwa 157 K besitzt und auf der Seite zu höheren Temperaturen hin eine leichte Schulter besitzt. Bei etwa 145 K ist zwar ebenfalls ein Maximum zu erkennen, da es sich aber aufgrund der Trägheit des Massenspektrometers hierbei nur um einen einzelnen Messpunkt handelt, ist es fraglich, ob dieses Maximum physikalisch echt ist. Allerdings ist diese Schulter auch auf den TDS-Messungen von Ethylen auf Cu/Si zu erkennen (Kapitel 5.4) und trat in Abb. 5.23 sogar als relativ deutlicher Desorptionspeak auf. Die leichte Schulter zwischen 325 und 350 K ist auf eine

<sup>2</sup>die genaue Formel ist in [Hei00] gegeben

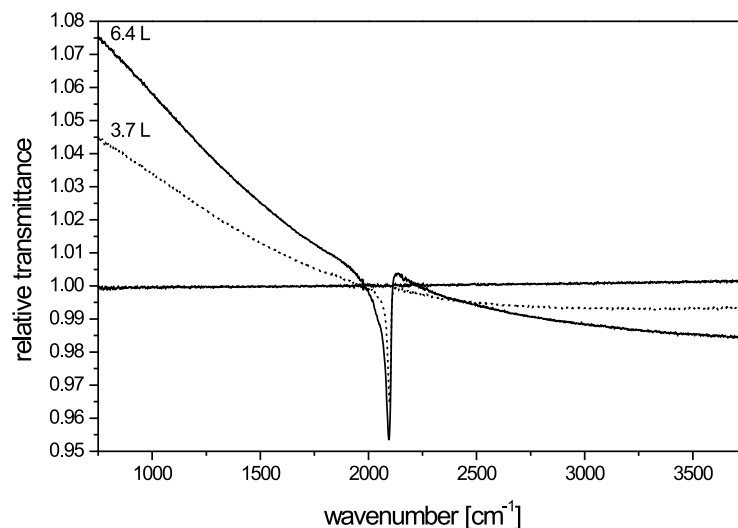
geringe Erhöhung des Filamentstroms zurückzuführen. Das gesamte Ethylen-Angebot vor Beginn des Desorptionsexperiments betrug ca.  $6.5 L$ , wenngleich in den IRAS-Spektren schon bei deutlich geringeren Dosen eine Sättigung zu erkennen war (Abb. 5.25). Man erkennt hier also sehr ähnliche Desorptionstemperaturen wie auf Cu/Si(111). Dort wurden die Desorptionspeaks Defektplätzen atomarer Rauigkeit zugeordnet. Nach [Gre98] findet Desorption von den Cu(111)-Facetten bei etwa  $90 K$  statt, solche Temperaturen konnten aber mit diesem Probenhalter aus genannten Gründen nicht erreicht werden. Es bleibt anzunehmen, dass die Oberfläche des Cu(111)-Einkristalls noch nicht völlig atomar glatt war und daher auch die den Defektplätzen zugeordneten Desorptionspeaks zu sehen sind. Es wurde bereits angedeutet, dass Goussev und Otto bei genügend langem Sputtern/Heizen eines Cu(111)-Einkristalls (mehrere Tage) keine Ethylen-Banden mehr beobachten konnten [Ott01].

## 6. Die Adsorption von CO und Sauerstoff auf unterschiedlichen Kupferoberflächen

In diesem Kapitel werden Adsorptionsexperimente mit Kohlenmonoxid (CO) und Sauerstoff vorgestellt. Dabei wurde CO auf den gleichen Metall/Substrat-Systemen angeboten wie Ethylen (vgl. Kapitel 5), Sauerstoff wurde auf Cu/KBr und Cu/Si adsorbiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wurden weitgehend im Hinblick auf die im Kapitel 7 vorgestellten Koadsorptionsexperimente mit Ethylen durchgeführt, wo nähere Informationen zur SEIRA von Ethylen auf Kupfer gewonnen werden sollen.

### 6.1 CO und Sauerstoff auf Cu/KBr

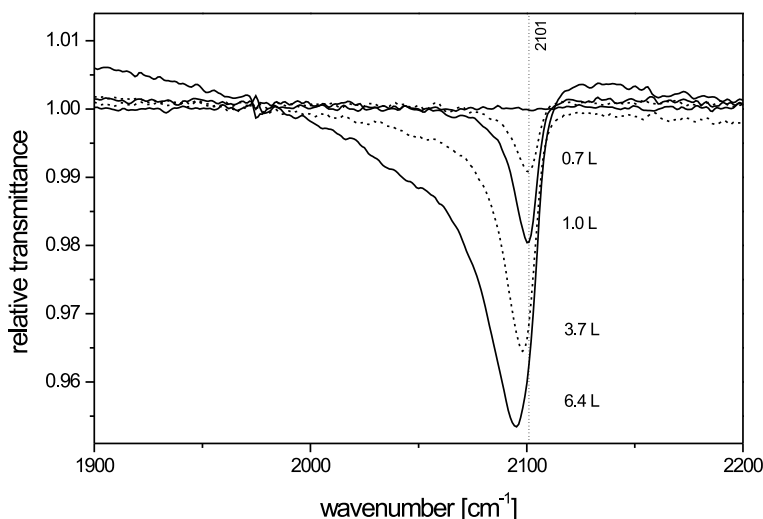
Auf die gleiche Art wie schon in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben wurde bei ca. 100 K ein Kupferfilm auf KBr(001) aufgedampft. Der Film hatte eine Dicke von 5.1 nm. Anschließend wurde ebenfalls bei 100 K CO bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-8}$  hPa angeboten. Abb. 6.1 zeigt eine Übersicht über die dabei aufgenommenen IR-Transmissionsspektren. Man erkennt über den gesamten aufgenommenen Frequenzbereich eine starke Basislinien-



**Abb. 6.1:** CO-Angebot bei etwa 100 K auf einem bei gleicher Temperatur aufgedampften, 5.1 nm dicken Kupferfilm auf KBr.

verschiebung. Bei größeren Frequenzen hat man eine Abnahme der relativen Transmission, bei niedrigen Frequenzen dagegen eine starke Zunahme von über 7%. Bei einer Frequenz von ca. 2100  $cm^{-1}$  ist ein sehr deutlicher Peak zu sehen mit einer Größe von ungefähr 5%. Dieser Peak ist der CO-Streckschwingung zuzuordnen (z.B. [Pri79, Par99]). Betrachtet man den Frequenzbereich um diesen herum genauer (Abb. 6.2), so erkennt man, dass sich

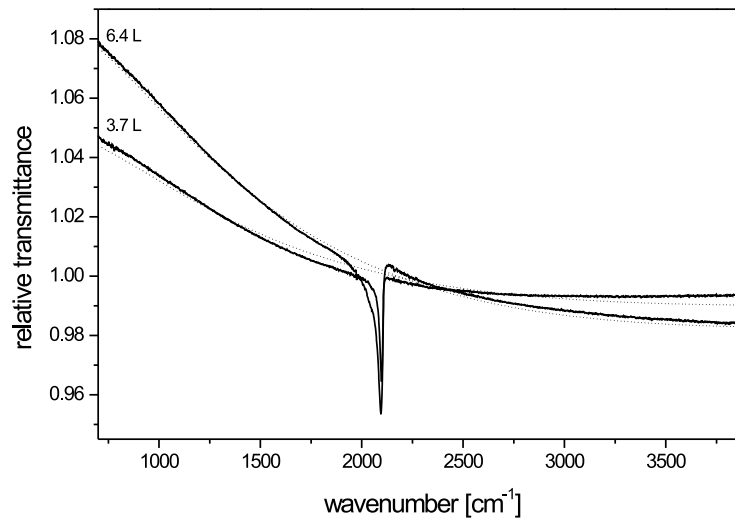
dieser Peak mit zunehmendem CO-Angebot um etwa  $5\text{ cm}^{-1}$  zu geringeren Frequenzen verschiebt. Die Verschiebung zu geringeren Frequenzen bedeutet, dass bei höherer Bedeckung



**Abb. 6.2:** Peak der CO-Streckschwingung auf  $5.1\text{ nm}$  Cu/KBr bei  $100\text{ K}$ .

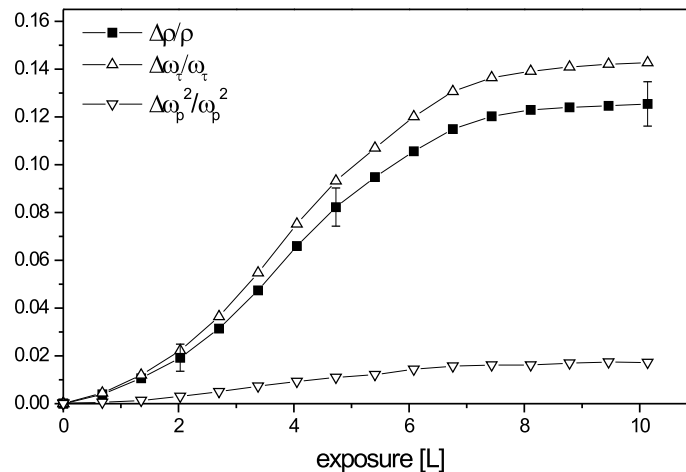
die Bindung an das Metall stärker wird. In [Pri79] ist für niedrig-indizierte Kupferoberflächen eine Tabelle für die Peakpositionen mit zunehmender Dosis angegeben. Man findet dort, dass für manche Oberflächen sich der Peak von größeren zu kleineren Frequenzen verschiebt (z.B. Cu(111)), während er sich für manche Oberflächen von kleineren zu größeren Frequenzen hin verschiebt (z.B. Cu(100)). Das Verhalten für Cu(100) wird mit einem Übergang von einer ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$ )-Struktur in die kompaktere ( $7\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$ )-Struktur begründet (z.B. [Coo96]). Bei CO-Adsorption auf Kupferoberflächen liegt der Peak der CO-Streckschwingung für niedrig-indizierte Oberflächen stets in einem Bereich von etwa  $2070 - 2115\text{ cm}^{-1}$  [Pri79]. Dort wird außerdem erwähnt, dass Frequenzen über  $2000\text{ cm}^{-1}$  in der Regel ein Hinweis darauf sind, dass das CO-Molekül nur an *ein* Metallatom gebunden ist; CO-Moleküle, die an zwei oder mehrere Metallatome angebunden sind, bewirken niedrigere Schwingungsfrequenzen. Die in Abb. 6.2 gefundene Peakposition deckt sich am ehesten mit der in [Pri79] für die (110)-Oberfläche. Auch in [Cha00] wird für die (110)-Facette eine ähnliche Frequenz gefunden ( $2094\text{ cm}^{-1}$  in Sättigung, bei niedriger Bedeckung höhere Frequenz). Die oberflächenverstärkte IR-Absorption von CO auf rauen Eisenfilmen wurde z.B. in [Kra99a, Kra99b] untersucht. Die beobachtete Linienform der CO-Schwingung hängt von der Morphologie des Metallfilms ab [Kra99a, Pri02].

Mit dem in Kapitel 2 beschriebenen modifizierten Drude-Modell wurde der breitbandige Untergrund nach Adsorption angefitet. Im Fall des CO und des Sauerstoff (siehe weiter unten) ließ sich dieses einfache Modell zur Beschreibung der Spektren anwenden. Die erzielte Übereinstimmung ist besser als für die Ethylen-induzierten Basislinienänderungen der in Kapitel 5 dargestellten Spektren (siehe Anhang). Abb. 6.3 zeigt ein gemessenes IR-Transmissionsspektrum von CO adsorbiert auf Cu/KBr, sowie ein über das erwähnte Modell gefittetes Spektrum. Man sieht, dass der Fit über den gesamten Frequenzbereich



**Abb. 6.3:** Gemessenes (durchgezogene Linie) und gefittetes Spektrum (gestrichelte Linie) von CO auf Cu/KBr.

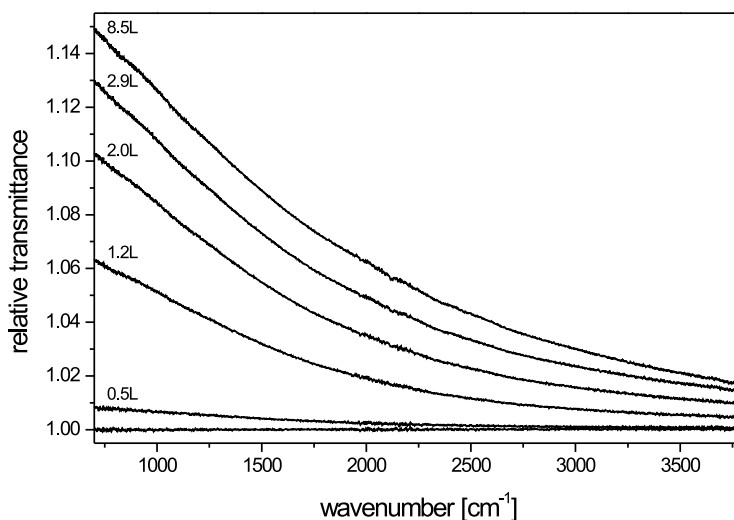
einigermaßen gut das gemessene Spektrum beschreibt. Gemäß Kapitel 2.3 lassen sich aus den Fitparametern und deren Änderung mit zunehmendem CO-Angebot die Änderung der Streurrate und der Plasmafrequenz bestimmen. Hieraus wiederum kann man gemäß Gleichung (2.25) die Änderung des statischen Widerstandes ermitteln. Diese Änderung ist zusammen mit den Änderungen von Streurrate und Plasmafrequenz in Abb. 6.4 gegenüber dem CO-Angebot aufgetragen. Die Kurvenform für  $\Delta\rho/\rho$  deckt sich gut mit den



**Abb. 6.4:** Änderungen von statischem Widerstand  $\Delta\rho/\rho$ , Streurrate  $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$  und Plasmafrequenz  $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$  gegenüber dem CO-Angebot.

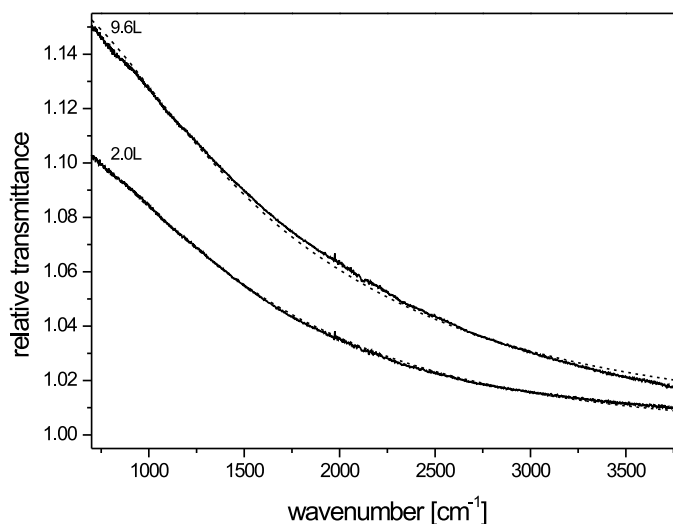
in [Dum99, Hsu00] gefundenen für CO auf Kupfer („S-Kurve“).

In einem anderen Experiment wurde bei 100 K ein Kupferfilm von 5.1 nm Dicke auf KBr aufgedampft, der dann ebenfalls bei 100 K mit Sauerstoff begast wurde. Die IR-Transmissionsspektren hierzu sind in Abb. 6.5 dargestellt. Man erkennt eine sehr starke



**Abb. 6.5:** Sauerstoff auf 5.1 nm Cu/KBr bei 100 K.

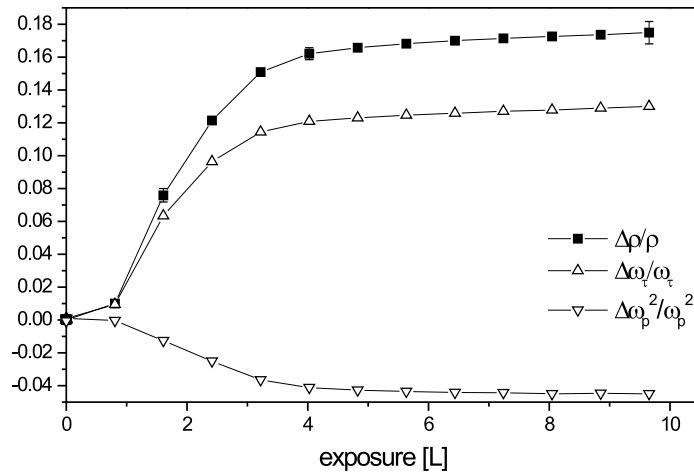
Basislinienverschiebung, die bei niedrigen Frequenzen bis zu 15 % beträgt. Die Basislinie dieser Spektren wurde wie im Falle des CO mit demselben Modell angefitet. Sie lässt sich hiermit über den gesamten Frequenzverlauf einigermaßen gut beschreiben (Abb. 6.6). Beim Vergleich der IR-Spektren mit denen von CO als Adsorbat (Abb. 6.1) fällt auf, dass nun die Transmission über den gesamten Frequenzbereich zunimmt, also auch bei den hohen Frequenzen, im Gegensatz zum CO. Analog zum Fall des CO auf Cu/KBr wurden



**Abb. 6.6:** Gemessene (durchgezogene Linie) und gefittete Spektren (gestrichelte Linie) von Sauerstoff auf Cu/KBr.

auch hier die adsorbatbedingten Änderungen von Streurate, Plasmafrequenz und statischem Widerstand berechnet. Die Kurven hierzu sind in Abb. 6.7 zu sehen. Dabei ist der Kurvenverlauf für  $\Delta\rho/\rho$  wieder mit dem für Sauerstoff auf Kupfer in [Hsu00] vergleichbar und unterscheidet sich in der Krümmung von dem Verlauf für CO, was Hsu et al.





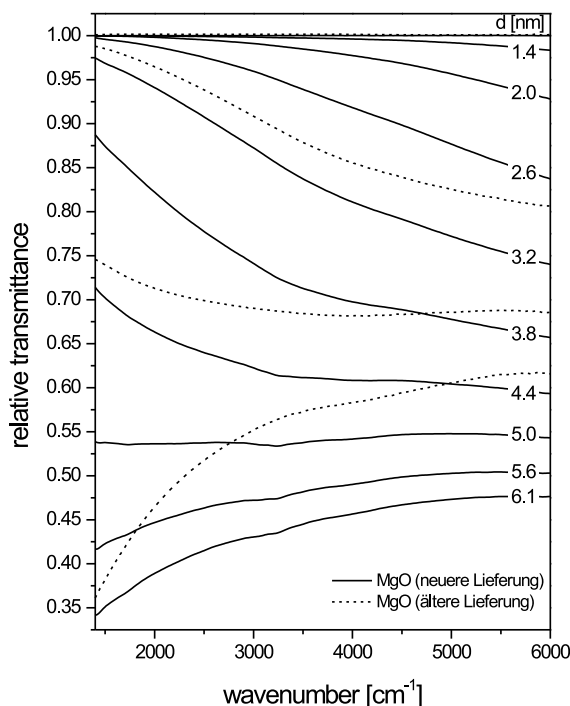
**Abb. 6.7:** Änderungen von statischem Widerstand  $\Delta\rho/\rho$ , Streurrate  $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$  und Plasmafrequenz  $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$  gegenüber dem Sauerstoffangebot.

ebenfalls beobachteten. Während aber bei [Hsu00] die Kurve für CO schon viel schneller einen flachen Verlauf annimmt als die für Sauerstoff, ist es im hier vorliegenden Fall genau umgekehrt. Das kann mit der unterschiedlichen Morphologie der Filme zusammenhängen. Die Kurvenverlauf für die Änderung der Streurrate  $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$  ist für beide Adsorbate vergleichbar mit dem jeweiligen Verlauf für  $\Delta\rho/\rho$ . Auffällig ist das völlig entgegengesetzte Verhalten für die Änderung der Plasmafrequenz  $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$ . Diese Änderung besitzt ein positives Vorzeichen im Falle von CO als Adsorbat, jedoch ein negatives beim Sauerstoff. Man hat also in einen Fall eine Zunahme der Zahl der Ladungsträger, im anderen Fall eine Abnahme. Da die Gesamtoszillatorstärke der freien Ladungsträger in einem Film der Dicke  $d$  dem Produkt  $d \cdot \omega_p^2$  proportional ist, können Änderungen in  $\omega_p^2$  als Änderungen in  $d$  angesehen werden [Fah02]. Dort wurde für die angenommene Sättigungsbedeckung von jeweils  $0.5 ML$  für  $\Delta d = d \cdot \Delta\omega_p^2/\omega_p^2$  ein Wert von  $+0.08 nm$  für CO bei Sättigung berechnet, und  $-0.24 nm$  für Sauerstoff. Zum Vergleich sei erwähnt, dass die Dicke einer Atomlage Kupfer auf Cu(111)  $0.21 nm$  entspricht.

## 6.2 CO auf Cu/MgO

In diesem Abschnitt werden Adsorptionsexperimente von CO bei etwa  $100 K$  auf Cu/MgO vorgestellt, z.B. zur Bestimmung der Orientierung der kristallinen Facetten auf Kupferinseln. Alle Kupferfilme wurden bei Raumtemperatur auf UHV-gespaltene MgO aufgedampft. Bei zwei Filmen war es jedoch aufgrund apparativer Probleme mit dem Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät nicht möglich, die genaue Filmdicke anzugeben. Auch durch Vergleich mit Aufdampfspektren von Filmen, deren Dicke genauer bestimmt werden konnte, lassen sich keine genaueren Werte ermitteln, da sich der Transmissionsverlauf der Aufdampfspektren der beiden genannten Filme von denen der später präparierten Filme unterscheidet. Das liegt wahrscheinlich daran, dass bei den späteren Experimenten MgO

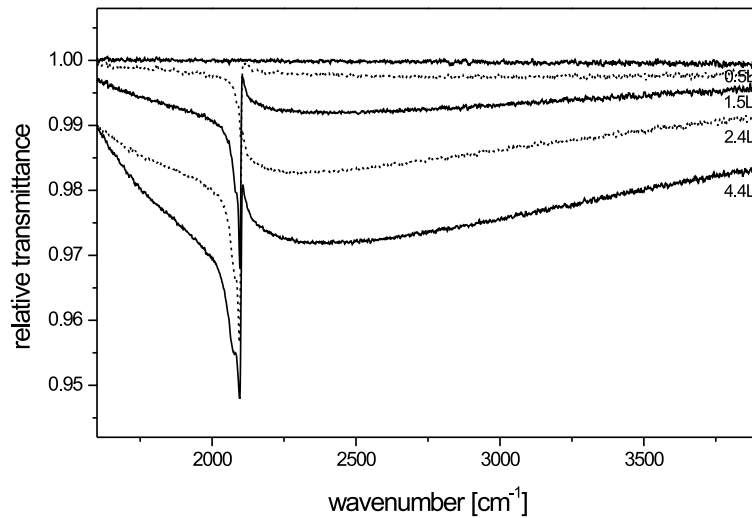
aus einer anderen Lieferung verwendet wurde, das eventuell andere Eigenschaften hatte, die das Filmwachstum beeinflussen (z.B. mehr Defekte). Zum Vergleich sind in Abb. 6.8 neben den Aufdampfspektren eines Films mit bekannter Dicke welche eines Films unbekannter Dicke dargestellt. Man erkennt, dass diese viel steiler verlaufen, also bei gleichem



**Abb. 6.8:** IR-Transmissionsspektren während des Aufdampfens zweier Kupferfilme auf MgO bei Raumtemperatur (etwa 300 K). Bei den durchgezogenen Linien war eine Filmdickenbestimmung möglich, die jeweiligen Dicken während des Wachstums sind angegeben. Bei den gestrichelt gezeichneten Spektren war die Dickenbestimmung aufgrund apparativer Probleme nicht möglich, eine nachträgliche Eichung kann aufgrund des stark unterschiedlichen spektralen Verlaufs ebenfalls nicht durchgeführt werden.

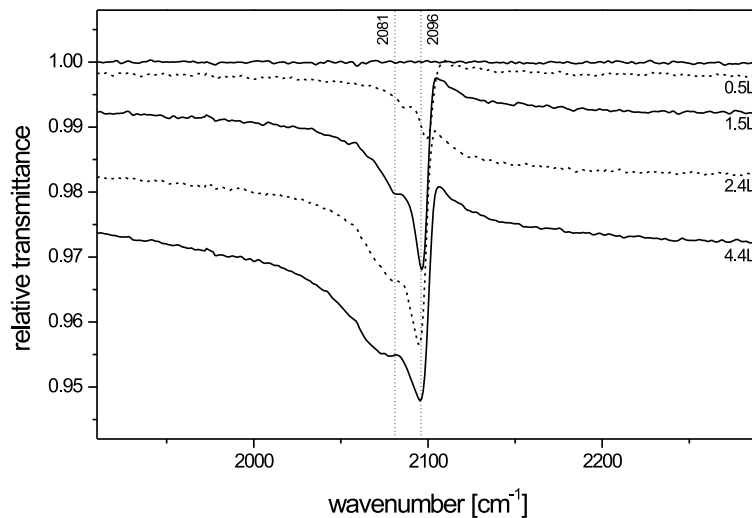
Transmissionsniveau für niedrige Frequenzen haben diese Filme bei hohen Frequenzen eine wesentlich höhere Transmission, d.h. diese Filme sind noch stärker inselförmig.

In Abb. 6.9 sind Adsorptionsspektren von CO auf einem Kupferfilm auf MgO dargestellt. Bei diesem Experiment hatte man die erwähnten Probleme bei der Filmdickeneichung. Gemäß Aufdampftrate und -zeit hätte der Film eine Dicke von etwa 1.5 nm, was aber schon durch Vergleich mit Aufdampfspektren anderer Filme als wenig sinnvoll erscheint. In [Sin00] wurde für Experimente aus demselben Zeitraum mit derselben Problematik ein Korrekturfaktor von ca. 2.39 für die Filmdicke ermittelt. Hiernach hätte der Film eine Dicke von 3.6 nm. Diese Dicke erscheint zwar realistischer, ist aber dennoch mit einem enorm großen Fehler behaftet, da der Transmissionsverlauf des Aufdampfspektrums für diese Dicke auch nicht dem erwarteten aus anderen Experimenten entspricht. Man erkennt in den Adsorptionsspektren für CO (Abb. 6.9) neben einer Basislinienverschiebung über den gesamten Frequenzbereich einen stark asymmetrischen SEIRA-Peak bei etwa 2100  $cm^{-1}$ .



**Abb. 6.9:** IR-Spektren von adsorbiertem CO bei 100 K auf einem bei Raumtemperatur auf MgO aufgedampften Kupferfilm.

Dieser Peak ist wieder der CO-Streckschwingung zuzuordnen. Bei genauerer Betrachtung dieses Frequenzbereichs (Abb. 6.10) erkennt man, dass der Peak auf der niederfrequenten Seite eine breite Schulter besitzt, die einem weiteren Schwingungspeak zugeordnet werden kann. In der Literatur gibt es ebenfalls Arbeiten, die diesen „Doppelpeak“ beobachten

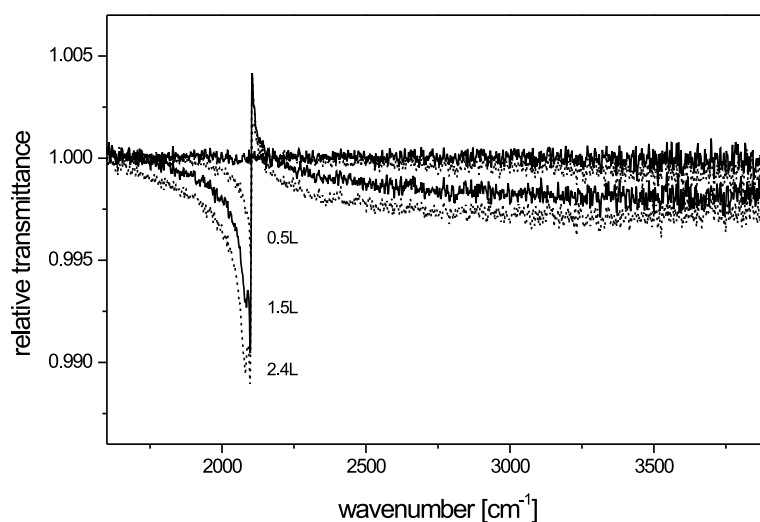


**Abb. 6.10:** Genauere Betrachtung des Frequenzbereichs um  $2100\text{ cm}^{-1}$  für CO adsorbiert auf Cu/MgO (IR-Spektren aus Abb. 6.9).

[Hor76]. Dort wird ein Peak bei  $2094\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welcher der Besetzung von Defektplätzen zugeordnet wird. Es fällt auf, dass sich beide Peaks mit zunehmendem Angebot um einige Wellenzahlen zu niedrigeren Frequenzen verschieben. Dies ist vergleichbar mit der Beobachtung auf Cu/KBr und bedeutet, dass auch hier die Bindung an das Metall mit höherer Bedeckung stärker wird. Auch in [Cha00] werden mehrere Peaks im Fre-

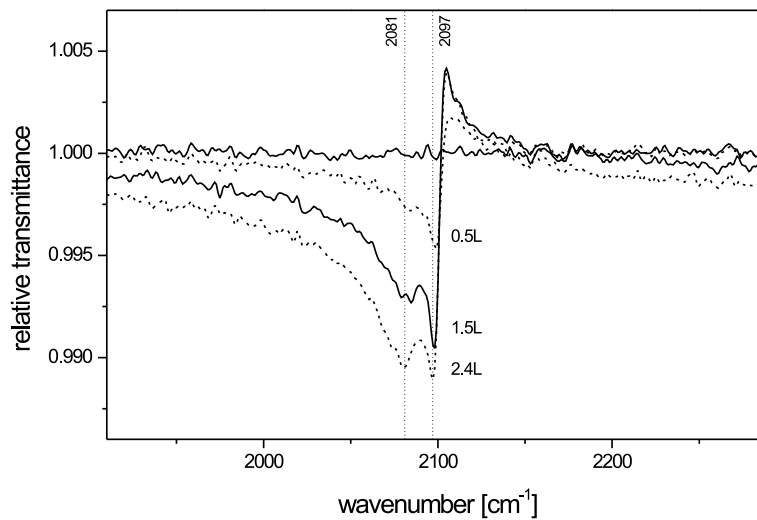
quenzbereich der CO-Streckschwingung beobachtet. Dort wird eine Bande bei  $2094\text{ cm}^{-1}$  (110)-Facetten zugeordnet, eine mit zunehmender Begasung herauswachsende Bande bei  $2071\text{ cm}^{-1}$  wird auf (111)-Facetten zurückgeführt.

In einem weiteren Experiment wurde ebenfalls CO bei  $100\text{ K}$  auf Cu/MgO angeboten. Es war geplant einen Film mit einer Dicke von etwa  $2\text{ nm}$  herzustellen, also einen dickeren Film als zuvor. Nimmt man hier auch den aus [Sin00] entnommenen Korrekturfaktor für die Schichtdicke, so erhält man einen Wert von etwa  $4.8\text{ nm}$ . Dieser Wert ist wie der im vorangehenden Experiment mit einem großen Fehler behaftet. In Abb. 6.11 sind die IR-Spektren des CO-Angebots dargestellt. Man erkennt auch hier einen stark asymme-



**Abb. 6.11:** IR-Spektren von adsorbiertem CO bei  $100\text{ K}$  auf einem bei Raumtemperatur auf MgO aufgedampften Kupferfilm.

trischen Peak bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$ , welcher der CO-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Die Basislinienverschiebung ist nun wesentlich schwächer ausgeprägt als im vorangehenden Experiment (Abb. 6.9). Das spricht eher dafür, dass der Metallfilm etwas dünner sein müsste, als der des vorhergehenden Experiment, obwohl die (stark fehlerbehaftete!) Dickeneichung eine größere Dicke liefert. Deswegen soll bei der vergleichenden Diskussion der beiden Messungen die Metallfilmdicke nicht näher betrachtet werden. Bei genauerer Untersuchung des Frequenzbereichs um die CO-Streckschwingungsbande (Abb. 6.12) sieht man auch hier eine deutliche Aufspaltung in zwei Peaks. Dabei ist analog zu [Cha00] zuerst der höherfrequente Peak zu sehen ( $2097\text{ cm}^{-1}$  in Sättigung), danach wächst bei niedriger Frequenz noch ein zweiter Peak heraus ( $2081\text{ cm}^{-1}$  in Sättigung). Dieser niederfrequente Peak ist nach [Cha00] der (111)-Facette zugeordnet, was auch im Einklang mit einer älteren Arbeit von Pritchard steht [Pri79], wo von den niedrig-indizierten Facetten die (111)-Facette die einzige unterhalb  $2090\text{ cm}^{-1}$  ist, auf der sich der Peak zu kleineren Frequenzen hin verschiebt. Dieses Frequenzverschiebungsverhalten wird auch in [Eve99] gefunden. Sowohl in Abb. 6.10 als auch in Abb. 6.12 sieht man auch für den höherfrequenten Peak eine geringe Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, im Gegensatz zu [Cha00],

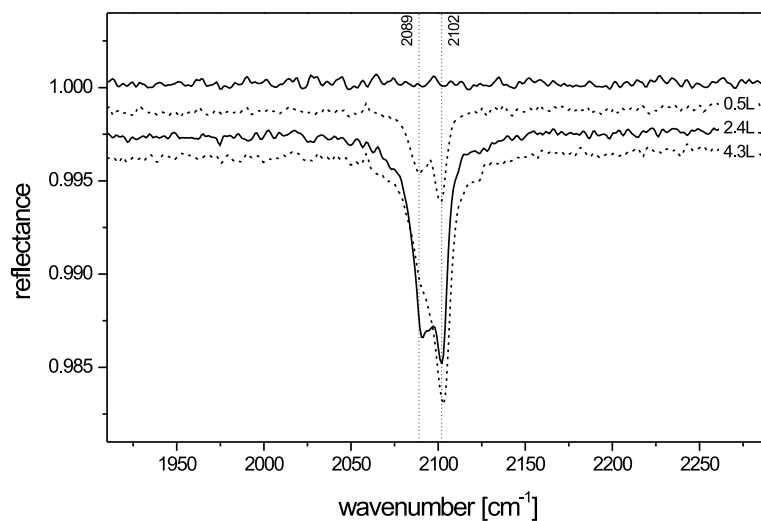


**Abb. 6.12:** Genauere Betrachtung des Frequenzbereichs um  $2100\text{ cm}^{-1}$  für CO adsorbiert auf Cu/MgO (IR-Spektren aus Abb. 6.11).

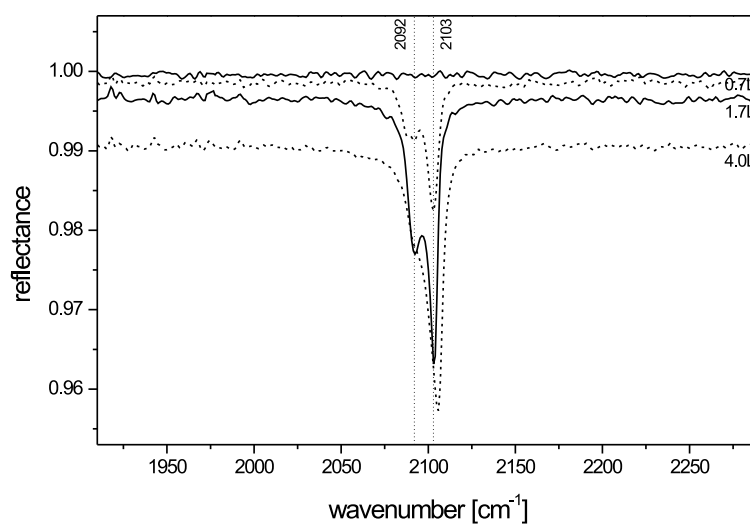
wo dieser Peak der (110)-Facette zugewiesen wird. Trotzdem können auch diese Peaks der (110)-Facette zugeordnet werden, da nach [Pri79] auch auf (110)-Oberflächen unter anderem eine Peakverschiebung von  $2104\text{ cm}^{-1}$  zu  $2094\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann. Man beachte jedoch, dass eine direkte Zuordnung zu bestimmten Facetten aufgrund eines Vergleichs der Schwingungsfrequenz mit der auf einem entsprechenden Einkristall nicht ganz unproblematisch ist, da man nur endliche Facetten hat. Außerdem beobachtet man beim Vorhandensein mehrerer unterschiedlicher Bindungsplätze mit zunehmender Dosis oft auch eine Intensitätsverschiebung von niederfrequenten Banden zu höherfrequenten [Hof83] für senkrecht zur Oberfläche angeordnete Dipole.

Im Falle der in Abb. 6.12 gezeigten Messungen sieht man schon bei geringerem Gasangebot ( $2.4\text{ L}$ ) eine Sättigung in den Spektren; außerdem ist der Peak, welcher sich der (111)-Facette zuordnen lässt, stärker ausgeprägt als in Abb. 6.10. Man kann daraus schließen, dass dieser Film glatter ist. Es sei angemerkt, dass die CO-Sättigungsdosis hier etwa der auf dem Cu(111)-Einkristall entspricht; Messungen dazu sind im nächsten Abschnitt gezeigt. Außerdem sei noch erwähnt, dass die (111)-Oberfläche im Falle des Kupfers die energetisch günstigste ist, wodurch das Vorherrschen der (111)-Facetten erklärt werden kann.

In zwei weiteren Experimenten wurde die Adsorption von CO bei  $100\text{ K}$  auf Cu/MgO in Reflexionsgeometrie (IRAS) unter  $75^\circ$  untersucht. Hierzu waren Filme mit einer ausreichend großen Dicke nötig, um eine genügend hohe Reflexion zu bekommen. Zunächst wurden etwa  $10\text{ nm}$  aufgedampft, im zweiten Experiment wurden am folgenden Tag (nachdem die Probe wieder Raumtemperatur hatte) etwa weitere  $5\text{ nm}$  aufgedampft. In Abb. 6.13 sind die Reflexionsspektren der CO-Adsorption auf dem dünneren Film dargestellt, in Abb. 6.14 die auf dem dickeren Film. Beim zweiten Experiment war in den Strahlengang ein Polarisator eingebaut, der nur p-polarisiertes Licht durchlässt. In beiden Fällen sind

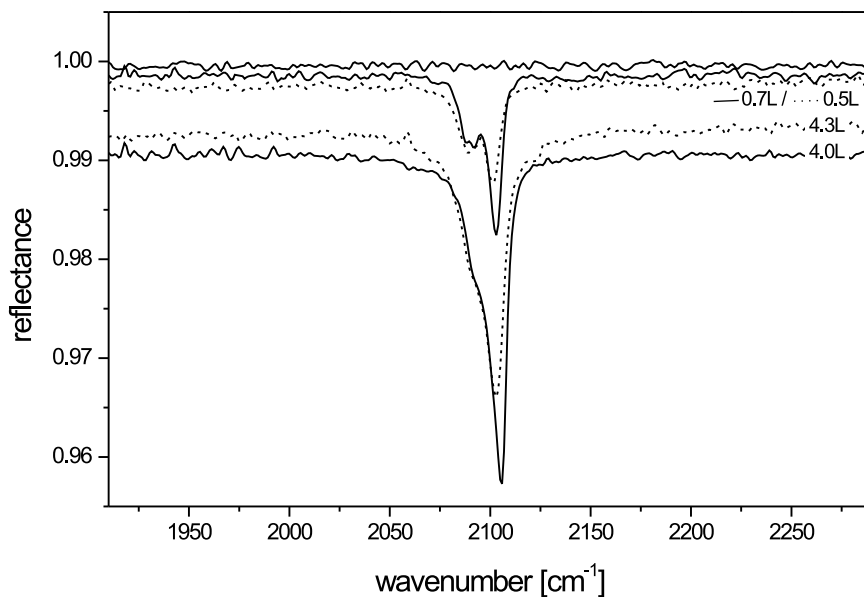


**Abb. 6.13:** IRAS-Spektrum ( $75^\circ$ ) von CO auf einem 10 – 15 nm dicken Kupferfilm auf MgO, unpolarisiert.



**Abb. 6.14:** IRAS-Spektrum ( $75^\circ$ ) von CO auf einem etwa 15 nm dicken Kupferfilm auf MgO. Zur Aufnahme dieser Spektren wurde ein p-Polarisator verwendet.

zunächst zwei Peaks zu sehen, wobei sich der niederfrequenterer jeweils mit zunehmender Begasung zurückbildet und der höherfrequenterer an Intensität gewinnt. Das kann auf den bereits erwähnten Effekt der Intensitätsverschiebung von niederfrequenteren zu höherfrequenteren Banden zurückgeführt werden. Der höherfrequenterer Peak verschiebt sich in beiden Fällen leicht zu höheren Frequenzen und liegt oberhalb von  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Solche Frequenzen werden für die niedrig-indizierten Facetten nicht erwartet und deuten auf höher-indizierte Facetten hin [Hof83]. Gemäß der Tabelle in [Pri79] würden diese Frequenzen am ehesten zur (311)-Oberfläche passen. Will man die beiden Messungen in Abb. 6.13 und 6.14 direkt miteinander vergleichen, so muss man beachten, dass die Verwendung eines Polarisators (Abb. 6.14) für eine Vergrößerung sowohl der Peakgröße als auch der Basislinienverschiebung sorgt. Man kann in guter Näherung die Spektren in Abb. 6.13 mit einem Korrekturfaktor 2 versehen, da  $R_p \simeq R_s$  gilt ( $R_p$  und  $R_s$  sind die Reflektivitäten bei Verwendung von p- bzw. s-polarisierter Strahlung,  $R_p$  ist um etwa 5 % größer als  $R_s$ ). Dies wurde in Abb. 6.15 für einige Spektren aus Abb. 6.13 (gestrichelt) und Abb. 6.14 (durchgezogene Linien) durchgeführt. Man erkennt, dass nun Spektren bei etwa gleichem



**Abb. 6.15:** Vergleich einiger IRAS-Messungen aus Abb. 6.14 (mit Polarisator) und Abb. 6.13 (ohne Polarisator). Die ohne Polarisator aufgenommenen Spektren (gestrichelte Linien) wurden korrigiert, um sie mit den in p-Polarisation aufgenommenen Spektren (durchgezogene Linien) direkt vergleichen zu können.

CO-Angebot eine Basislinienverschiebung von etwa derselben Größe aufweisen. Eine Berechnung der Peakflächen zeigte, dass die Peakfläche für die Spektren bei  $0.7L/0.5L$  für die Messung mit Polarisator (durchgezogene Linie) um etwa 15 % größer als im Falle ohne Polarisator (gestrichelte Linie) ist. Für die jeweiligen Sättigungsspektren dagegen stimmen die Peakflächen auf etwa 2 – 3 % überein. Auch die Sättigungsdosen sind gut miteinander vergleichbar. Es sei nochmals erwähnt, dass die Probe für die Messung mit Polarisator aus der Probe der Messung ohne Polarisator durch Aufdampfen von weite-

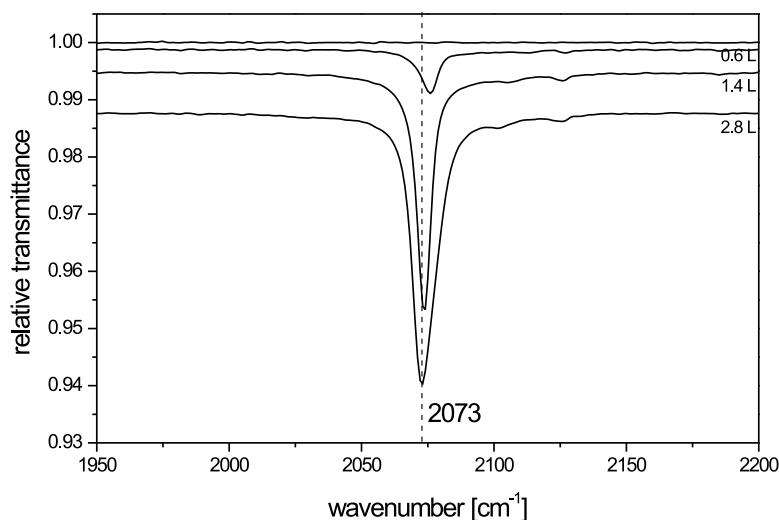
ren etwa  $5\text{ nm}$  Kupfer hervorgegangen ist. Da die Spektren nach Korrektur zumindest in Sättigung recht gut vergleichbar sind, kann man daraus schließen, dass durch das weitere Aufdampfen von Kupfer der Film in der Morphologie nur wenig verändert wurde, d.h. der dickere Film ist nicht unbedingt glatter als der dünnere. Die gezeigten IRAS-Spektren unterscheiden sich in Peakgröße (siehe hierzu Kapitel 6.5) und -frequenz, sowie in Sättigungsdosis deutlich von den im folgenden Abschnitt gezeigten Spektren auf einem Cu(111)-Einkristall.

Ob es sich bei dem niederfrequenten Peak jeweils um den zu einer (100)- oder (110)-Facette gehörigen handelt, lässt sich aufgrund des starken Überlapps mit dem höherfrequenten Peak nicht feststellen. Ein zur (111)-Facette gehörender Peak ist nicht zu beobachten. Diesen würde man unterhalb von  $2080\text{ cm}^{-1}$  erwarten [Pri79, Eve99]. Es ist aber nicht auszuschließen, dass aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der adsorbierten CO-Moleküle die Intensität dieses Peaks vollständig an die höherfrequenten übertragen wird [Hof83].

### 6.3 CO auf einem Cu(111)-Einkristall

Zum Vergleich mit den aufgedampften Kupferfilmen wurde schließlich noch der Cu(111)-Einkristall aus Kapitel 5.5 mit CO begast. Der Kupferkristall hatte dabei eine Temperatur von etwa  $125\text{ K}$ , die Präparationsmethode wurde in Kapitel 4.3 beschrieben. Diese Probe wurde in Reflexionsgeometrie (IRAS) unter  $85^\circ$  untersucht. In der Literatur gibt es mehrere Arbeiten, in denen die Adsorption von CO auf Cu(111) mit IRAS untersucht wurde (z.B. [Pri79, Eve99]). Dabei hat in [Pri79] eine Probentemperatur von etwa  $77\text{ K}$  vorgelegen, in [Eve99] betrug die Probentemperatur  $25\text{ K}$ .

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen IRAS-Spektren auf Cu(111) sind in Abb. 6.16 dargestellt. Man erkennt über den gesamten Frequenzbereich eine gleichmäßige



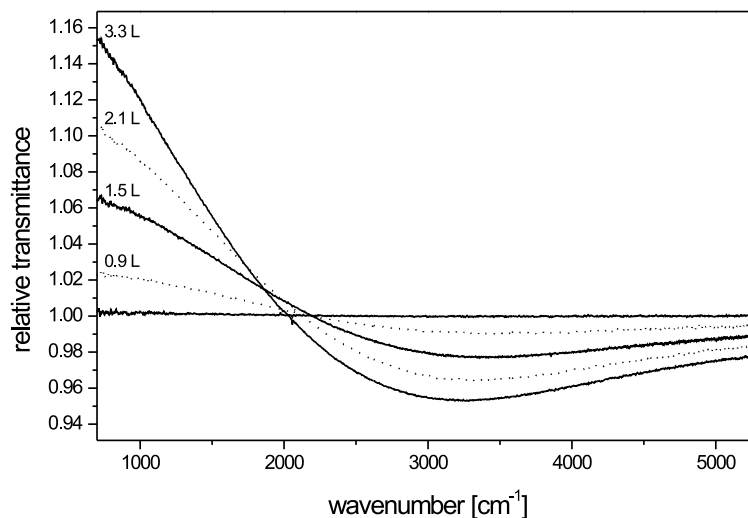
**Abb. 6.16:** IRAS-Spektren unter  $85^\circ$  von CO auf Cu(111) bei etwa  $125\text{ K}$ .



Basislinienverschiebung von etwa 1%. Dieser Wert deckt sich gut mit dem in [Hei99] gefundenen Ergebnis, wo allerdings kein Cu(111)-Einkristall verwendet wurde, sondern ein 67 nm dicker Cu(111)-Film. Die Bande der CO-Streckschwingung verschiebt sich mit zunehmender Dosis geringfügig (ca.  $3 \text{ cm}^{-1}$ ) zu kleineren Frequenzen und sättigt bei  $2073 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung ist damit nicht ganz so stark wie die in [Pri79] gefundene, wo sich der Peak von  $2080 \text{ cm}^{-1}$  bei niedriger Bedeckung zu  $2070 \text{ cm}^{-1}$  in Sättigung verschob, also ebenfalls zu kleineren Frequenzen. Der Peak ist mit einer Größe von ungefähr 4% relativ groß, deckt sich aber in etwa mit der in [Eve99]. Bereits bei einem Angebot von weniger als  $3 L$  ist in den Spektren sowohl in Peakgröße und Peakfrequenz als auch in der Basislinienverschiebung eine Sättigung erreicht.

## 6.4 CO und Sauerstoff auf Cu/Si

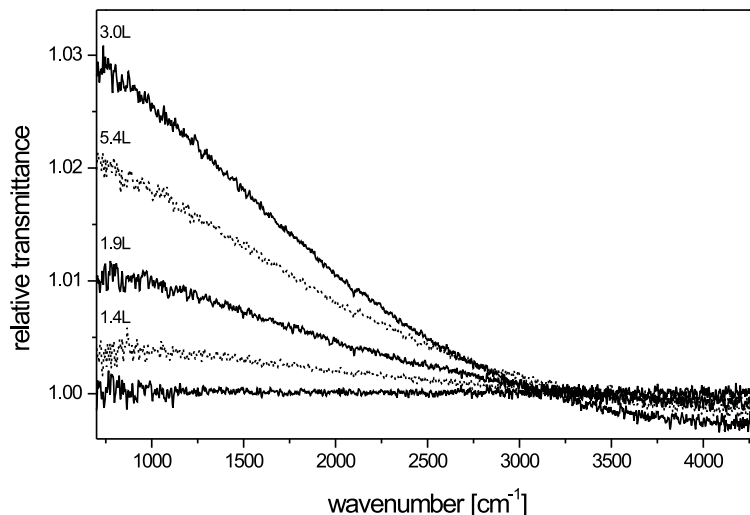
Kupferfilme auf Silizium, die im Rahmen von [Die02] präpariert wurden, sind in der vorliegenden Arbeit neben Ethylen (Kapitel 5.4) auch mit CO und Sauerstoff begast worden. Diese Filme waren im Verhältnis zu den Kupferfilmen auf den Ionenkristallen sehr glatt. Im Falle des Ethylen konnte daher nur eine Basislinienverschiebung gefunden werden, Schwingungspeaks dagegen nicht. Dieser Befund gilt auch für CO als Adsorbat, wie in Abb. 6.17 zu sehen. Der etwa 5 nm dicke Film wurde bei 100 K aufgedampft (Experiment „CuSi05“



**Abb. 6.17:** CO-Angebot auf einem 5 nm dicken, glatten Kupferfilm auf Si(111) bei 100 K. Bei dieser Temperatur wurde auch der Film aufgedampft. Die Fitspektren sind gestrichelt dargestellt.

aus [Die02]), bei dieser Temperatur wurde auch CO angeboten. Man erkennt eine sehr starke Basislinienverschiebung von bis zu 15 % bei kleinen Frequenzen, Schwingungsbanden sind dagegen keine zu sehen. In einem weiteren Experiment gemeinsam mit [Die02] wurde ein Kupferfilm auf Silizium auf etwas andere Art hergestellt (Experiment „CuSi08“). Der insgesamt etwa 7 nm dicke Film wurde in drei Stufen bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen aufgedampft (4 nm bei 100 K - 1 nm bei 400 K - 2 nm bei 100 K). Man erhoffte

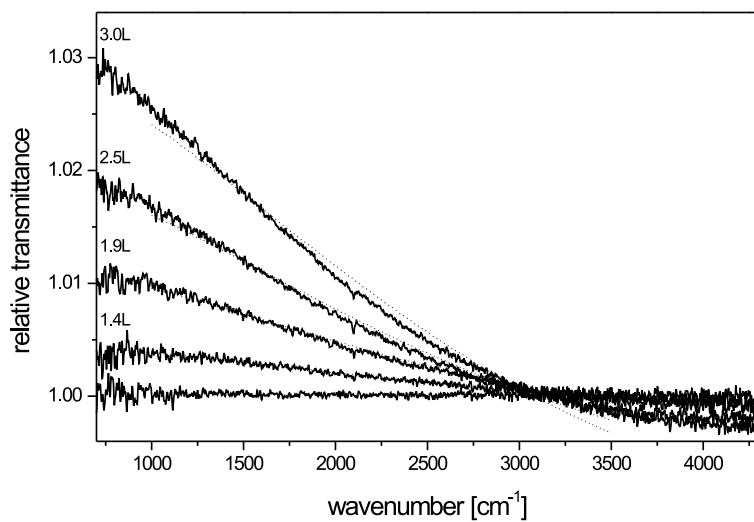
sich von dieser Art der Präparation einen noch glatteren Film. Dieser Kupferfilm wurde anschließend bei 100 K mit CO begast (Abb. 6.18). Eine CO-Schwingungsbande ist auch



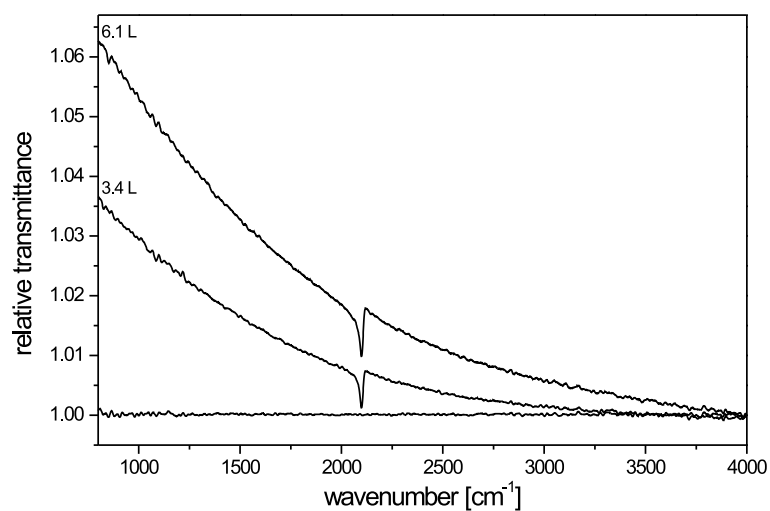
**Abb. 6.18:** CO-Angebot auf einem glatten Kupferfilm auf Si(111). Die Präparation des Films ist im Text erklärt, die Angebots-temperatur war etwa 100 K. Man beachte, dass das Spektrum für 5.4 L tiefer liegt als das für 3.0 L. Eine Erklärung hierzu wird im Text gegeben.

hier nicht zu sehen, außerdem ist die Basislinienverschiebung hier deutlich kleiner als in Abb. 6.17. Man beachte, dass das Spektrum für 5.4 L unterhalb von dem für 3.0 L liegt. Bei etwa 3 L war in den Spektren keine Änderung mehr zu erkennen, was auf Sättigung der Oberfläche mit CO schließen lässt. Nach etwa 5 L wurde das CO-Einlassventil zugedreht, die Dosis von 5.4 L wurde durch den noch vorhandenen CO-Restgasdruck in der Kammer erreicht, der aber mehr als eine Größenordnung tiefer lag als der Angebotsdruck von  $2 \cdot 10^{-8}$  hPa. Der Rückgang der Basislinienverschiebung mit Zudrehen des Einlassventils deutet darauf hin, dass die CO-Moleküle auf dem glatten Kupferfilm nur sehr schwach gebunden sind und mit dem Rückgang des CO-Partialdrucks teilweise sofort wieder desorbieren. Ein weiteres Zurückgehen der Basislinienverschiebung nach einer noch längeren Zeitdauer wurde nicht beobachtet. In Abb. 6.19 sind für einige Spektren vor Schließung des Ventils und dem damit verbundenen Basislinienrückgang die Fitspektren mit eingezeichnet. Man erkennt, dass sich die Spektren für höhere Dosen oberhalb etwa  $3000 \text{ cm}^{-1}$  nur mit bedingter Qualität anpassen lassen. Für die insgesamt flacher verlaufenden Spektren bei wenig Gasangebot können dagegen die gestrichelt eingezeichneten Fitspektren kaum von den Messspektren unterschieden werden.

Bei einem anderen Experiment aus [Die02] (Experiment „CuSi06“) war der hergestellte, etwa 5 nm dicke Film jedoch rauer, worauf bei dem nachfolgenden CO-Adsorptionsexperiment ein CO-SEIRA-Peak hindeutet (vgl. Abb. 6.20). Man erkennt über den gesamten Bereich eine starke Basislinienverschiebung, die bei niedrigen Frequenzen über 5 % beträgt. Sie ist sowohl vom spektralen Verlauf als auch von der Größe eher mit der Basislinienverschiebung auf einem Kupferfilm auf KBr(001) (Abb. 6.1) zu vergleichen als

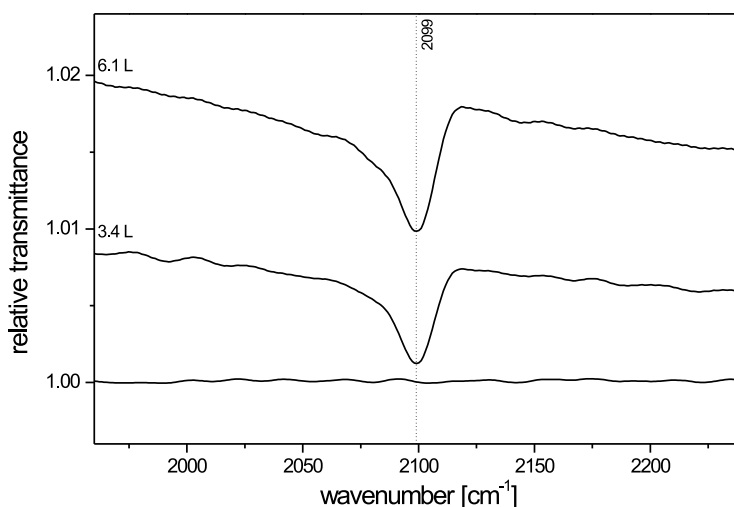


**Abb. 6.19:** Darstellung einiger Spektren aus Abb. 6.18 zusammen mit Fitspektren (gestrichelt).



**Abb. 6.20:** CO-Angebot auf einem raueren Kupferfilm auf Si(111) (CuSi06 aus [Die02], Filmdicke 4.9 nm). Aufdampf- und Angebotstemperatur war etwa 100 K.

mit den Kupferfilmen auf MgO(001) (Abb. 6.9 und 6.11). In Abb. 6.21 ist der Bereich um den Schwingungspeak der CO-Streckschwingung dargestellt. Im Gegensatz zum CO-

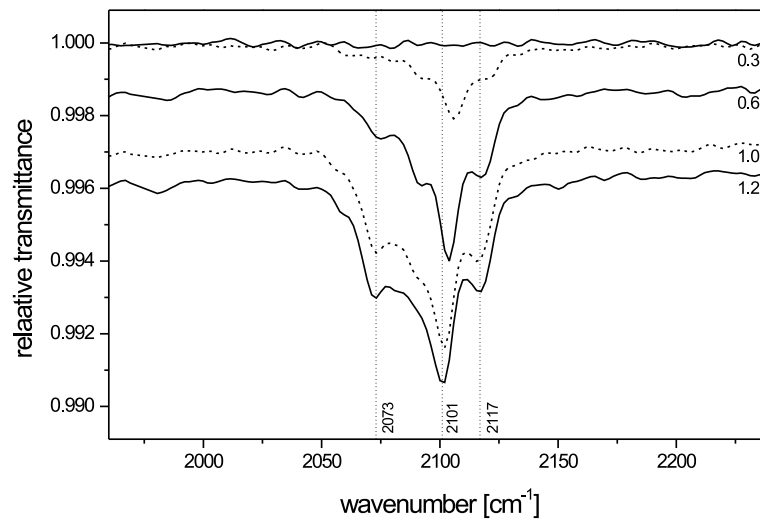


**Abb. 6.21:** Der Frequenzbereich um die CO-Streckschwingungsbande für CO auf Cu/Si(111) bei etwa 100 K.

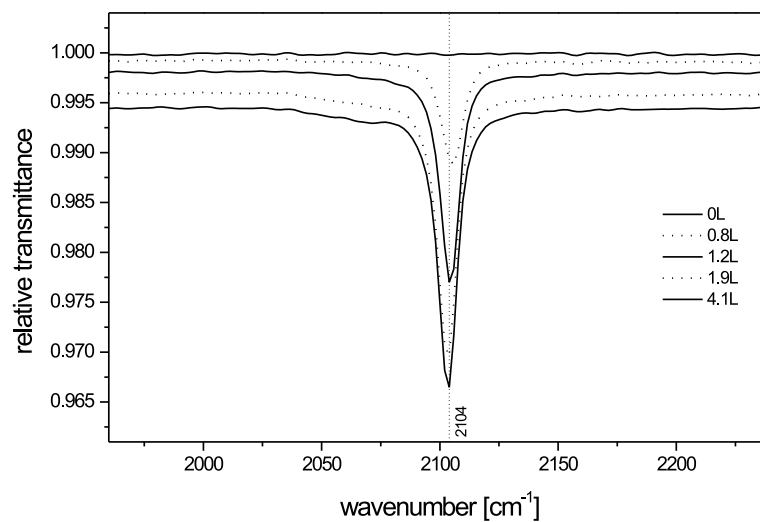
Angebot auf Cu/MgO erkennt man hier keine Aufspaltung des Peaks, sondern findet wie bei Cu/KBr nur einen relativ breiten Peak bei vergleichbarer Frequenz.

Von adsorbiertem CO auf einem glatten Kupferfilm auf Si(111) wurden neben den Transmissionsspektren in Abb. 6.18 auch Spektren in Reflexionsgeometrie (IRAS) aufgenommen. Es wurde p-polarisiertes Licht verwendet, der Winkel betrug  $80^\circ$ . Hierzu wurde allerdings nicht die ursprünglich präparierte Oberfläche verwendet, sondern es wurden bei 100 K nochmals etwa 4 nm Kupfer aufgedampft. Dieser Film wurde dann etwa 1 min lang bei etwa 400 K ausgeheilt. Bei dieser Temperatur wird in der Literatur Silizidbildung noch weitgehend ausgeschlossen [Luk00]<sup>1</sup>. Danach wurde die Probe wieder auf etwa 100 K abgekühlt und mit CO begast. Die hierbei aufgenommenen IRAS-Spektren sind in Abb. 6.22 dargestellt. Man erkennt, dass nun mindestens drei Peaks zu sehen sind, die auf unterschiedliche Facetten zurückzuführen sind. Dabei ist ein Peak bei sehr hohen Frequenzen zu sehen ( $2117\text{ cm}^{-1}$ ), was wieder einen Hinweis auf höherindizierte Facetten darstellt. Im Anschluss an dieses Experiment wurde die Probe auf ca. 300 K erwärmt, um das CO zu desorbieren. Danach wurde bei etwa 100 K ein weiterer Nanometer Kupfer aufgedampft. Dann wurde die Probe nochmals bei dieser Temperatur mit CO begast, jedoch ohne den Film vorher auszuheilen. Hierbei wurden IRAS-Spektren aufgenommen (Abb. 6.23). Man erkennt diesmal nur einen CO-Peak, der sich mit zunehmender Begasung geringfügig zu kleineren Frequenzen verschiebt. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem Befund auf dem Cu(111)-Einkristall (Abb. 6.16) - hier lag der Peak jedoch bei deutlich tieferen Frequenzen. Auch war die Sättigungsdosis auf dem Cu(111)-Einkristall geringer, d.h. der hier vorliegende Kupferfilm auf dem Silizium hat mehr Defekte. Das zuletzt beschriebene Experiment wurde nochmals wiederholt, indem nach Desorption des CO bei 100 K weitere 3 nm

<sup>1</sup>siehe auch die Fußnote in Kapitel 5.4 mit dem Verweis auf [Die02]

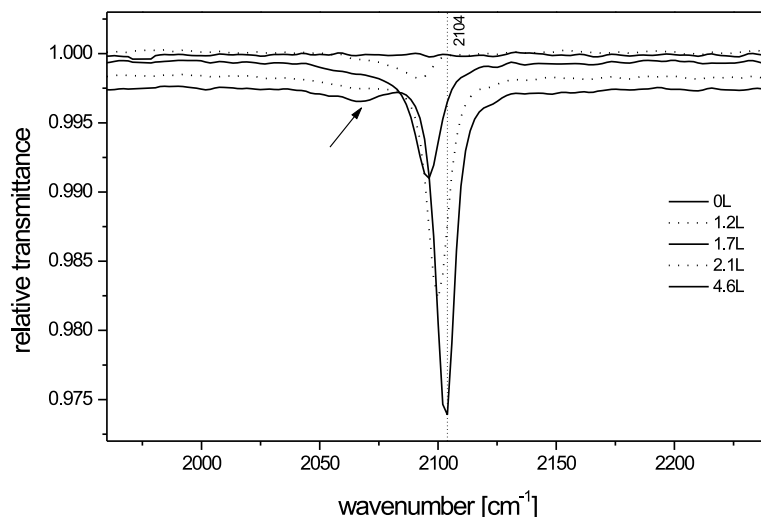


**Abb. 6.22:** IRAS-Spektren ( $80^\circ$ ) von CO bei  $100\text{ K}$  auf einem etwa  $10\text{ nm}$  dicken, ausgeheilten ( $400\text{ K}$ ) Kupferfilm auf Si(111).



**Abb. 6.23:** IRAS-Spektren ( $80^\circ$ ) bei etwa  $100\text{ K}$  von CO auf einem etwa  $11\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf Si(111). Dieser Film wurde vor dem CO-Angebot nicht ausgeheilt, Details siehe Text.

aufgedampft wurden. Anschließend wurde dieser Film mit CO begast, ohne ihn vorher auszuheilen. Abb. 6.24 zeigt die hierbei aufgenommenen IRAS-Spektren. Man erkennt auch

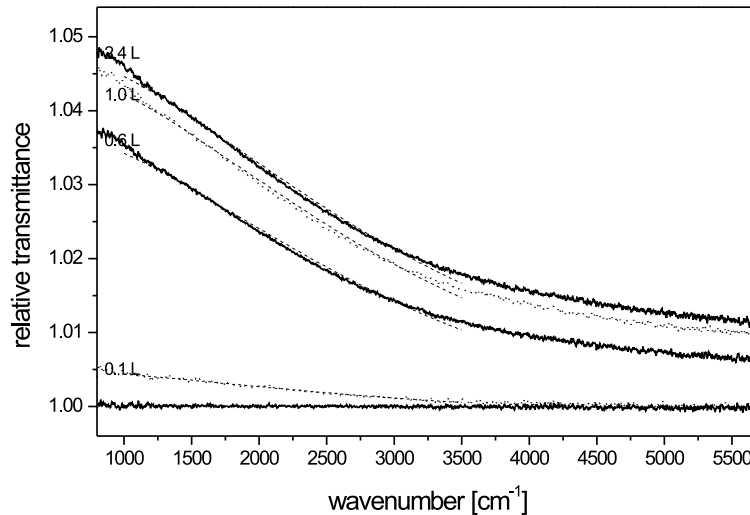


**Abb. 6.24:** IRAS-Spektren ( $80^\circ$ ) bei etwa  $100\text{ K}$  auf einem etwa  $14\text{ nm}$  dicken Kupferfilm (Details siehe Text) auf Si(111). Dieser Film wurde vor dem CO-Angebot nicht ausgeheilt.

hier wieder nur einen Schwingungspeak, der sich nun aber deutlich von niedriger zu höherer Frequenz verschiebt. Sättigungsdosis und -frequenz stimmen sehr gut mit der in Abb. 6.23 gefundenen überein, nur das Verhalten in der Frequenzverschiebung mit zunehmender Dosis unterscheidet sich deutlich. Dennoch ist es möglich, dass in beiden Fällen Filme mit gleichen Facetten erzeugt wurden. In [Pri79] wird für die (311)-Facette eine Sättigungsfrequenz von  $2104\text{ cm}^{-1}$  aufgeführt, was sich genau mit der hier gefundenen deckt. Als Ausgangsfrequenz bei niedriger CO-Begasung werden dort  $2093\text{ cm}^{-1}$  und  $2109\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Das würde bedeuten, dass im Falle des Films in Abb. 6.22 nur der höherfrequente Peak zu sehen war, in Abb. 6.24 dagegen nur der niederfrequenter. Weder im Transmissionsspektrum (Abb. 6.20) noch in den beiden zuletzt gezeigten IRAS-Spektren ist ein der (111)-Facette zugehöriger Schwingungspeak zu sehen (obwohl der Kupferfilm auf Si(111) aufgedampft wurde). Allenfalls im zuletzt gezeigten IRAS-Spektrum (Abb. 6.24) lässt sich bei etwa  $2075\text{ cm}^{-1}$  für das Spektrum bei  $4.6\text{ L}$  eine leichte „Mulde“ erkennen (mit einem Pfeil markiert), die auf eine Schwingungsbande hindeuten könnte. Da diese Mulde bei weiterer Begasung aber nicht mehr weiter wächst, kann es sich auch nur um einen Artefakt handeln. Es ist möglich, dass aber auch hier durch die bereits erwähnte Dipol-Dipol-Wechselwirkung der adsorbierten CO-Moleküle die Intensität der zur (111)-Facette gehörenden Schwingung auf die der höherfrequenten Schwingungen übertragen wird [Hof83].

Auf den in [Die02] im Experiment „CuSi05“ hergestellten, glatten Kupferfilm auf Si(111) wurden (nach einem CO-Adsorptionsexperiment, Abb. 6.17) bei etwa  $100\text{ K}$  noch ein weiterer Nanometer Kupfer aufgedampft, d.h. der Film hatte nun eine Dicke von etwa  $6\text{ nm}$ . Anschließend wurde dieser Film bei der gleichen Temperatur mit Sauerstoff be-

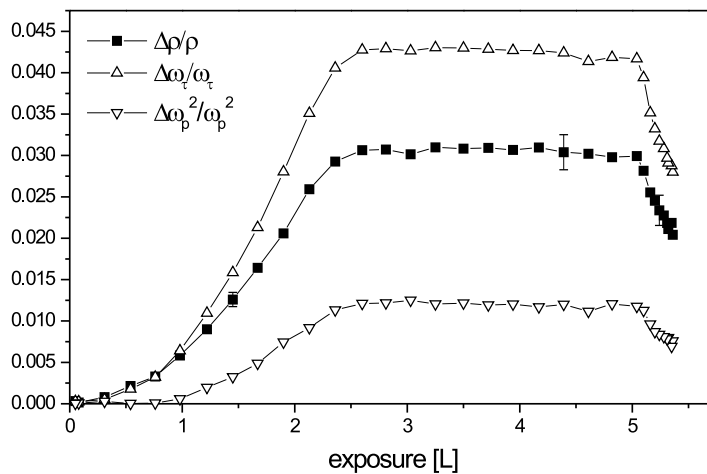
gast. Die hierbei aufgenommenen IR-Transmissionsspektren sind in Abb. 6.25 zu sehen. Erwartungsgemäß sind keine Schwingungsbanden zu sehen, jedoch eine starke Basislini-



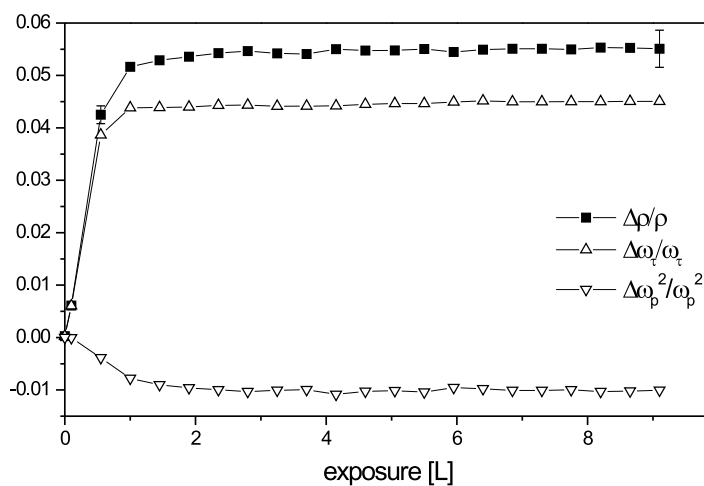
**Abb. 6.25:** IR-Transmissionsspektren eines etwa  $6\text{ nm}$  dicken Kupferfilms auf Si(111) bei Begasung mit Sauerstoff (Temperatur etwa  $100\text{ K}$ ). Die Fitspektren sind gestrichelt dargestellt.

enverschiebung über den gesamten Frequenzbereich. Sie beträgt bei niedrigen Frequenzen fast  $5\%$  und ist damit dennoch deutlich geringer als die auf dem raueren Kupferfilm auf KBr (vgl. Abb. 6.5). Nach [Sex79, Wen81, Dub82] ist auf den Cu(100), Cu(110) bzw. Cu(111)-Oberflächen bei diesen Dosen keine Oxidbildung zu erwarten. Für die Cu(111)-Oberfläche wird in [Dub82] von der Ausbildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur erst ab etwa  $10^6\text{ L}$  berichtet. Bei niedrigerer Begasung adsorbiert der Sauerstoff im dissoziierten Zustand (vgl. Kapitel 4.5).

Aus den in Abb. 6.19 und 6.25 eingezeichneten Fitspektren für CO bzw. Sauerstoff wurde die Änderung des statischen Widerstandes berechnet. Dabei wurde wieder Gleichung (2.25) verwendet, wie bereits in Abschnitt 6.1 für CO und Sauerstoff auf Cu/KBr. Man beachte allerdings, dass eine Beschreibung der Spektren über den ganzen Frequenzbereich hier nicht möglich war. Die starke Krümmung in den IR-Spektren bei jeweils etwa  $3500 - 4000\text{ cm}^{-1}$  machte eine ausreichend gute Anpassung über einen größeren Frequenzbereich unmöglich. In Abb. 6.26 ist die Änderung des statischen Widerstandes für CO auf Cu/Si aufgetragen, sowie die Änderungen von Streurate und Plasmafrequenz. Die Änderungen der einzelnen Größen sind hier kleiner als in Abb. 6.4 für das System CO/Cu/KBr. Das liegt daran, dass man hier nun auch eine wesentlich kleinere Basislinienverschiebung hat als auf Cu/KBr. Man kann hier auch sehr gut die erneute Abnahme dieser Größen nach Schließen des CO-Einlassventils beobachten, analog zum bereits erwähnten Rückgang der Basislinienverschiebung. Beim Sauerstoff ist die breitbandige Basislinienverschiebung auf Cu/Si ebenfalls wesentlich geringer als auf Cu/KBr (Abb. 6.5), sodass man hier eine wesentlich geringere Änderung für den statischen Widerstand sowie Streurate und Plasmafrequenz findet (Abb. 6.27) als für Cu/KBr (Abb. 6.7). Es fällt aber auf, dass man



**Abb. 6.26:** Änderungen von statischem Widerstand  $\Delta\rho/\rho$ ,  $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$  und Plasmafrequenz  $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$  gegenüber dem CO-Angebot. Der Rückgang der Größen oberhalb  $5L$  wird im Text näher erläutert.



**Abb. 6.27:** Änderungen von statischem Widerstand  $\Delta\rho/\rho$ ,  $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$  und Plasmafrequenz  $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$  gegenüber dem Sauerstoff-Angebot.

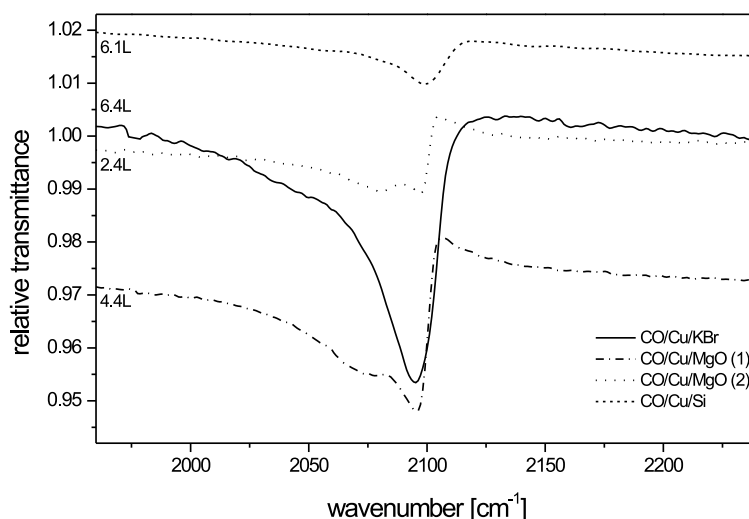


auch hier für den Sauerstoff als Adsorbat eine negative Änderung in der Plasmafrequenz beobachtet. Da in den IR-Spektren sehr schnell Sättigung erreicht war, sind im Bereich des Anstiegs der Kurve nur wenige Messpunkte vorhanden. Für CO konnte der bereits erwähnte, typische „S-Kurven“-Verlauf bestätigt werden.

## 6.5 Vergleich der CO-Peaks auf unterschiedlichen Kupferoberflächen

In diesem Abschnitt sollen nochmals die Peakformen, -frequenzen und -größen auf allen in diesem Kapitel vorkommenden Kupferoberflächen miteinander verglichen werden. Dabei sollen sowohl Transmissions- und Reflexionsmessungen jeweils untereinander verglichen werden als auch Spektren, in denen nur ein bzw. mehrere Absorptionspeaks zu sehen waren.

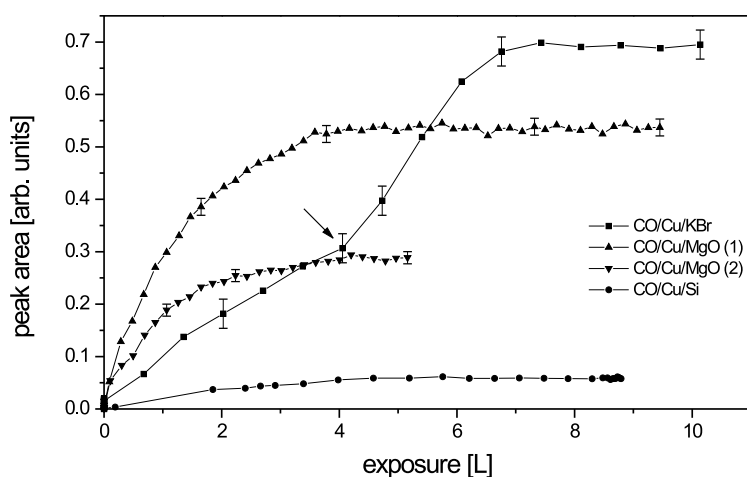
In Abb. 6.28 sind Transmissionsmessungen von CO auf Kupferfilmen auf verschiedenen Substraten dargestellt. Die jeweiligen Messungen hierzu wurden bereits in diesem Kapitel



**Abb. 6.28:** Vergleich der Transmissionsmessungen zur Adsorption von CO auf unterschiedlichen Kupferfilmen. Es wurde jeweils ein Sättigungsspektrum dargestellt. Die einzelnen Messungen wurden in den Abb. 6.1 (Cu/KBr), 6.10 (Cu/MgO(1)), 6.12 (Cu/MgO(2)) bzw. 6.21 (Cu/Si) vorgestellt.

vorgestellt, hier ist zum direkten Vergleich jeweils ein Sättigungsspektrum dargestellt. Die Spektren wurden so dargestellt wie gemessen, allerdings bereits driftkorrigiert, sofern dies nötig war; sie sind also nicht vertikal gegeneinander verschoben worden. Diese Messungen zum CO-Angebot wurden alle bei etwa 100 K durchgeführt. Im Falle des KBr und des Si wurde bei dieser Temperatur auch der Kupferfilm aufgedampft. Die Kupferfilme auf MgO wurden bei Raumtemperatur hergestellt. Man erkennt, dass auf dem rauesten Film, nämlich Kupfer auf KBr, die Sättigungsdosis erwartungsgemäß am höchsten ist. Je rauer der Film, um so größer ist seine Oberfläche, d.h. um so mehr CO-Moleküle haben Platz um

sich anzulagern. Für diesen Film ist auch die Absorptionsbande mit Abstand am stärksten ausgeprägt. Im Falle der Kupferfilme auf MgO können jeweils zwei Absorptionspeaks beobachtet werden. Diese sind unterschiedlichen Facetten zuzuordnen, wie bereits im Abschnitt 6.2 erläutert wurde. Sie sind deutlich schmaler als der Peak auf Cu/KBr, jedoch ist die gesamte durch das CO verursachte Struktur im Spektrum etwa gleich breit wie auf Cu/KBr.<sup>2</sup> Es ist zu vermuten, dass unter dem breiten Peak bei Cu/KBr ebenfalls mehrere Absorptionsbanden liegen. Das Auftreten einer Absorptionsbande auf den glatten, aber atomar rauen [Die02] Kupferfilmen auf Silizium konnte, wie oben erwähnt, nur in dem einen dargestellten Fall beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass hier experimentelle Umstände zu einer anderen Morphologie führten, und dieser Film rauer war als die anderen auf diesem Substrat. In Abb. 6.29 ist für die gezeigten Transmissionsmessungen die Veränderung der Peakflächen mit zunehmendem CO-Angebot dargestellt. Dabei wurden



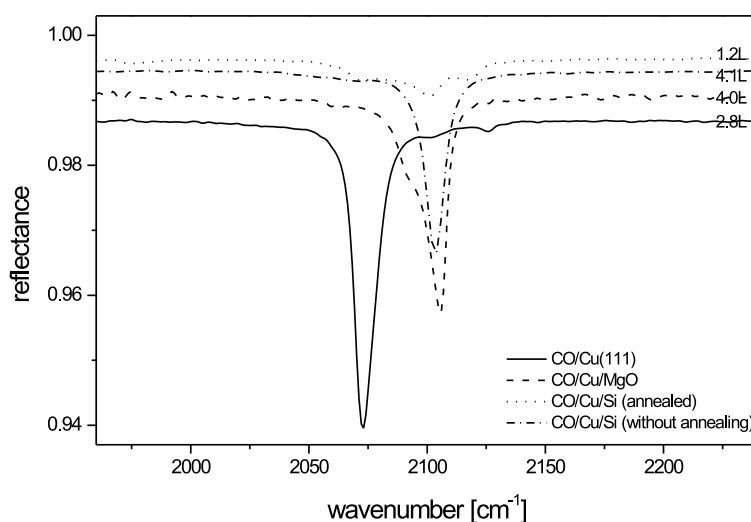
**Abb. 6.29:** Die Entwicklung der Peakflächen für die CO-Schwingungsbande auf unterschiedlichen Kupferoberflächen als Funktion der Dosis. Im hier gezeigten Diagramm werden die in verschiedenen Transmissionsmessungen beobachteten Peaks verglichen.

die Fehler aus der maximalen Abweichung vom Mittelwert bei Sättigung bestimmt. Der so erhaltene Fehler wurde als Absolutfehler auch für die Spektren vor Erreichen der Sättigung angenommen. Dieses Vorgehen wurde auch bei den weiteren Diagrammen zu Peakflächenbetrachtungen in diesem Abschnitt angewendet. Falls an einer Kurve keine Fehlerbalken angezeichnet wurden, so waren diese so klein, dass sie bereits durch die Größe der Kurvensymbole gegeben werden. Man erkennt, dass die Peakfläche für CO auf Cu/KBr von allen vorgestellten Systemen in Sättigung am größten ist, was sich bereits anhand von Abb. 6.28 erahnen lässt. Es fällt auf, dass diese Kurve einen deutlich flacheren Anstieg hat als die anderen. Ab der in Abb. 6.29 mit einem Pfeil markierten Stelle bei etwa 4 L ist der Kurvenverlauf von CO/Cu/KBr mit denen der anderen Kurven vergleichbar. Es kann sein, dass ab hier ein zweiter Adsorptionsplatz besetzt wird, oder dass eine Umorientierung

<sup>2</sup>Aufgrund der sehr asymmetrischen Peakstruktur über einen relativ breiten Frequenzbereich ist eine sinnvolle Angabe einer Halbwertsbreite zum besseren Vergleich nicht möglich.

stattfindet. Die Peakfläche auf Cu/Si ist mit Abstand am kleinsten. Auf diesem System konnte aber in anderen Experimenten ohnehin überhaupt kein CO-Schwingungspeak gefunden werden. Die beiden Kupferfilme auf MgO unterscheiden sich in der Größe der CO-Peakflächen. Dies liegt daran, dass beide Filme eine unterschiedliche Morphologie haben und die SEIRA-Verstärkung von der Morphologie abhängig ist [Kra99, Pri02].

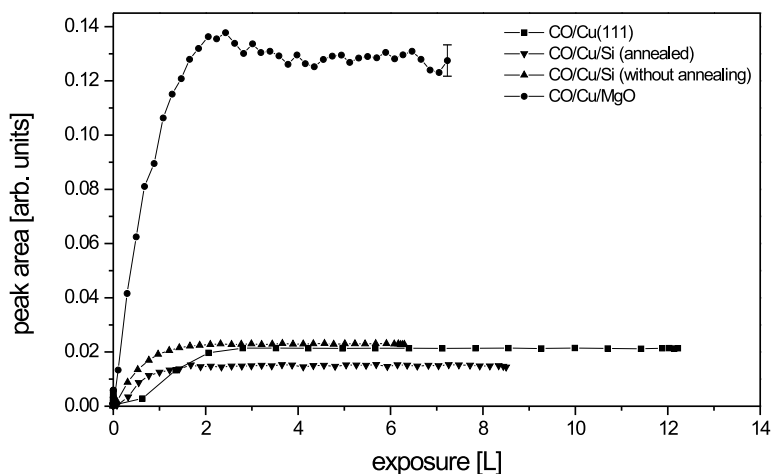
Für die in diesem Kapitel vorgestellten Reflexionsmessungen wurde ebenfalls jeweils ein Spektrum bei gesättigtem CO-Angebot zum Vergleich dargestellt. Diese Spektren sind in Abb. 6.30 zu sehen. Dabei wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit für die Systeme



**Abb. 6.30:** Vergleich der Reflexionsmessungen zur Adsorption von CO auf unterschiedlichen Kupferoberflächen. Es wurde jeweils ein Sättigungsspektrum dargestellt. Die einzelnen Messungen wurden in den Abb. 6.14 (Cu/MgO), 6.16 (Cu(111)), 6.22 (Cu/Si, ausgeheiltes Film) und 6.23 (Cu/Si, frisch aufgedampfter Film) vorgestellt.

Cu/MgO und Cu/Si jeweils nur aus einer Messserie ein Spektrum gewählt, aus den Diagrammen Abb. 6.13 und 6.24 ist hier kein Spektrum dargestellt. Zum Vergleich sind IRAS-Spektren von CO auf Cu(111) ( $85^\circ$ ), Cu/MgO ( $75^\circ$ ), sowie auf einem frisch aufgedampften und einem ausgeheilten Kupferfilm auf Silizium (jeweils ca.  $85^\circ$ ) eingezeichnet. Es sei angemerkt, dass der frisch aufgedampfte Kupferfilm auf Silizium durch weiteres Aufdampfen auf eine Probe aus [Die02] (Messung „CuSi08“) entstanden ist. Auf diesem Film konnte bei CO-Angebot in *Transmissions*geometrie kein Schwingungspeak beobachtet werden (Abb. 6.17). Man erkennt, dass die CO-Schwingungsbande auf dem Cu(111)-Einkristall bei der kleinsten Frequenz liegt. Diese Frequenz deckt sich gut mit den in der Literatur angegebenen, wie im Abschnitt 6.3 bereits angemerkt wurde. Die CO-Moleküle sind also von den hier untersuchten Kupferoberflächen an diese am stärksten gebunden. Für einen frisch auf Silizium aufgedampften Kupferfilm (Aufdampf Temperatur etwa  $100\text{ K}$ ) und einen Kupferfilm auf MgO liegen die Absorptionsmaxima bei vergleichbaren Frequenzen, nämlich in beiden Fällen knapp oberhalb  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Wie weiter oben bereits erwähnt, deuten diese hohen Frequenzen auf höher-indizierte Oberflächen hin. Man beachte, dass im Falle des Cu/MgO-Films auf der niederfrequenten Seite der Schwingungsbande noch

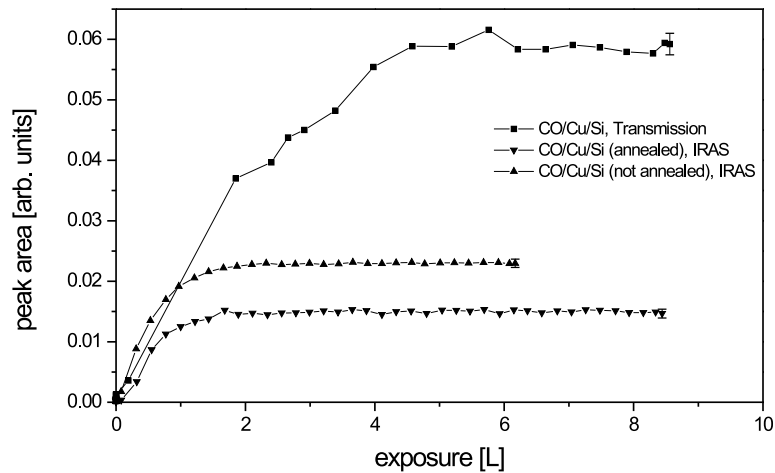
eine deutliche Schulter zu sehen ist. Daraus kann man folgern, dass auf diesen Filmen auch noch andere, niedrig-indizierte Facetten vorhanden sind. Bei dem ausgeheilten Kupferfilm auf Silizium sind mehrere (mindestens drei) Absorptionsmaxima zu erkennen (vgl. Abb. 6.22). Diese sind aber im Vergleich zu denen auf den anderen Kupferoberflächen nur sehr schwach ausgebildet. Die Sättigungsdosis ist auf diesem Film auch sehr gering, d.h. dieser Film besitzt wenige Facetten, an die sich Adsorbatmoleküle anlagern können. Auch für die gezeigten Reflexionsmessungen wurden die Peakflächen berechnet. Eine vergleichende Übersicht ist in Abb. 6.31 gegeben. Es ist jedoch zu beachten, dass die gezeigten



**Abb. 6.31:** Die Entwicklung der Peakflächen für die CO-Schwingungsbande auf unterschiedlichen Kupferoberflächen als Funktion der Dosis. Im hier gezeigten Diagramm werden die in verschiedenen Reflexionsmessungen beobachteten Peaks verglichen. Die Fehlerbalken für die Kurven auf Cu/Si und Cu(111) werden in diesem Maßstab bereits durch die Größe der Kurvensymbole abgedeckt.

Reflexionsspektren auf den verschiedenen Substraten bei unterschiedlichen Einfallswinkeln aufgenommen wurden. Das wirkt sich auf die Reflektivität bzw. deren adsorbatbedingte Änderung aus. Durch Multiplikation der Peakflächen mit einem Korrekturfaktor  $\frac{\cos \Theta}{\sin^2 \Theta}$  ( $\Theta$  = Einfallswinkel) [Ber63] wurde der Einfluss des Einfallswinkels eliminiert. Die in Abb. 6.31 dargestellten Peakflächen sind bereits mit diesem Korrekturfaktor multipliziert. Alle Kurven haben bereits bei etwa 2 – 3 L ihre Sättigung erreicht, die beiden Kurven für CO auf den Cu/Si-Filmen sättigen am frühesten. Die Peakfläche ist auf dem Cu/MgO-Film mit Abstand am größten. Diese Fläche ist bereits ohne Einbeziehung des winkelabhängigen Korrekturfaktors am größten, und da bei dieser Messung der kleinste Einfallswinkel von den hier dargestellten verwendet wurde, bewirkt die Korrektur, dass diese Peakfläche im Vergleich zu den anderen noch größer wird. Die Peakfläche für den Cu(111)-Einkristall liegt knapp unterhalb derer für den frisch aufgedampften Cu/Si-Film, aber oberhalb derer für den ausgeheilten Cu/Si-Film. Wenn man die Peakflächengröße als Maß nimmt für die Anzahl der Facetten eines Films, an die sich Adsorbate anlagern, also als Maß für die Rauigkeit, so ist der Cu/MgO-Film am rauesten. Der frisch aufgedampfte Cu/Si-Film und die Cu(111)-Oberfläche sind von vergleichbarer Qualität. Der ausgeheilte Cu/Si-Film

hat erwartungsgemäß die wenigsten Adsorptionsplätze. Ein genauerer Vergleich der beiden Cu/Si-Filme wird in den folgenden Betrachtungen vorgenommen. Hierzu soll die Transmissionsmessung, in der entgegen der Erwartung eine Absorptionsbande des CO zu sehen war, mit den Reflexionsmessungen auf einem ausgeheilten und einem nicht ausgeheilten Film verglichen werden. Auch hier wurden die Peakflächen der Reflexionsspektren mit dem bereits erwähnten Korrekturfaktor multipliziert. In Abb. 6.32 sind die entsprechenden Peakflächen in Abhängigkeit vom CO-Angebot dargestellt. Die Kurve für die Transmissi-



**Abb. 6.32:** Vergleich der Peakflächen für CO auf Cu/Si in Transmissions- und Reflexionsgeometrie.

onsmessung erreicht wesentlich später ihre Sättigung als die beiden anderen Kurven. Der starke Anstieg mit nur wenigen Messpunkten gleich zu Beginn der Kurve ist aufgrund apparativer Probleme zu erklären (kurzzeitiges Aussetzen der Druckmessröhre verbunden mit einem höheren Gasangebotsdruck). Obwohl der Peak in den Transmissionspektren relativ klein war ist die Peakfläche hier dennoch größer als in den IRAS-Messungen, da bei diesen noch der winkelabhängige Korrekturfaktor berücksichtigt werden musste. Betrachtet man die Kurven für die beiden IRAS-Messungen näher und berechnet das Peakflächenverhältnis für Sättigung, so erhält man einen Wert von etwa 1.6. Das bedeutet, dass sich die Peakflächen auf dem frisch aufgedampften und dem ausgeheilten Kupferfilm in etwa wie 1.6 : 1 verhalten. Auf den frisch aufgedampften Film passt also etwa die 1.6-fache Menge an CO-Molekülen. Das lässt sich daraus erklären, dass dieser Film rauer als der ausgeheilte Film ist und somit mehr Facetten besitzt, an denen sich CO-Moleküle anlagern können.



## 7. Koadsorptionsexperimente

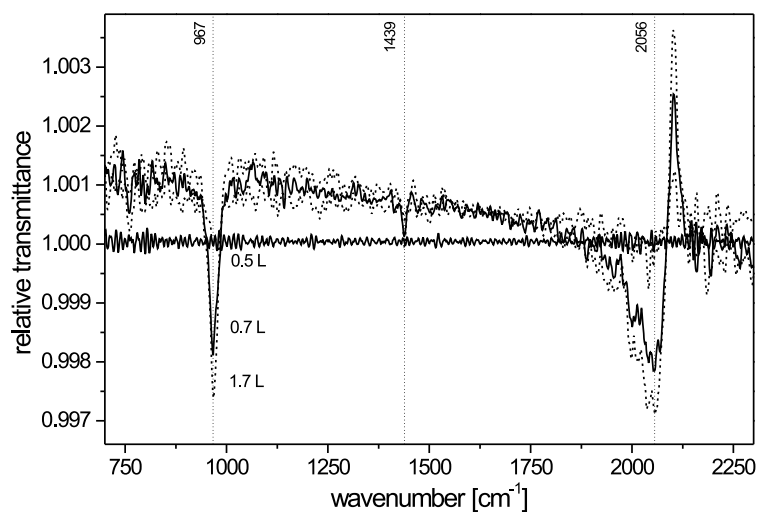
In diesem Kapitel werden Koadsorptionsexperimente vorgestellt. Dieser Begriff ist sowohl in der Literatur als auch im allgemeinen Sprachgebrauch nicht ganz eindeutig. Zum einen werden damit Adsorptionsexperimente bezeichnet bei denen zwei Adsorbate *gleichzeitig* angeboten werden, zum anderen versteht man darunter aber auch Experimente bei denen zunächst eine Sorte Gas angeboten wird und danach, wenn der Basisdruck in der Kammer wieder erreicht ist, noch ein weiteres Gas eingelassen wird. In der vorliegenden Arbeit ist letzteres der Fall. Dabei wurden die Koadsorptionsexperimente zum einen mit Ethylen und CO, zum anderen mit Ethylen und Sauerstoff durchgeführt.

### 7.1 Koadsorption von Ethylen und CO auf Cu/KBr

Motivation für die Koadsorptionsexperimente mit Ethylen und CO war, die bereits erwähnte „first-layer-Verstärkung“ der E-Moden zu untersuchen.

#### 7.1.1 Ethylen auf einen CO-vorbegasteten Kupferfilm

Das folgende Experiment soll die bereits in Kapitel 5.1 erwähnte first-layer-Verstärkung der E-Moden demonstrieren. Dazu wurde bei etwa 100 K ein 5.1 nm dicker Kupferfilm auf KBr aufgedampft. Anschließend wurde bei 100 K CO angeboten bis in den IR-Transmissionsspektren keine Änderung mehr zu sehen war, insgesamt wurden etwa 10 L angeboten. Dieses Experiment wurde bereits in Kapitel 6.1 vorgestellt, die Messspektren sind in Abb. 6.1 zu sehen. Diese Probe wurde direkt im Anschluss mit Ethylen begast. Die hierbei aufgenommenen Spektren sind in Abb. 7.1 dargestellt. Es sind hier nur die IR-Moden  $\nu_7$  und



**Abb. 7.1:** Ethylen-Angebot bei 100 K auf einen 5.1 nm dicken, CO-vorbegasteten Kupferfilm auf KBr.

$\nu_{12}$  zu erkennen, nicht jedoch die Raman-E-Moden. Die IR-Moden sind schon zu Beginn der Ethylen-Begasung sichtbar und wachsen nicht erst ab etwa  $3 L$  heraus, wie das bei der Ethylen-Begasung einer unbedeckten Kupferoberfläche derselben Art der Fall ist. Das Fehlen der E-Banden ist ein Indiz dafür, dass für deren Auftreten eine first-layer-Verstärkung verantwortlich ist. Die hierzu notwendigen Facettenplätze auf den Metallfilmen sind nun bereits durch CO-Moleküle besetzt, ein Verdrängen der CO-Moleküle durch Ethylen-Moleküle ist nicht zu erwarten, da dass CO stärker an der Kupferoberfläche haftet als das Ethylen [Hei00]. Auch für andere Oberflächen (z.B. Pt(111) [Che01]) wurde gefunden, dass CO auf der Oberfläche die Adsorptionsplätze für Ethylen blockieren kann. Um das Auftreten der verstärkten IR-Banden erklären zu können, muss ein weiterer Verstärkungsmechanismus vermutet werden [Pri02]. In [Bru00] wurde mittels Raman-Spektroskopie ein ähnlicher Effekt beobachtet. Dort konnte durch eine stärkere CO-Vorbegasung ( $50 L$ ) ebenfalls ein Auftreten der E-Linien blockiert werden (Probentemperatur  $40 K$ ). Es waren dann nur die Raman-N-Moden zu sehen. Das bedeutet, dass bei einer CO-Vorbegasung in Raman-Spektroskopie nur die Raman-N-Linien zu sehen sind und in IR-Spektroskopie nur die IR-Linien. Das Auftreten der Raman-N-Moden wurde in [Bru00] auf Ethylen-Moleküle in der zweiten Lage zurückgeführt. Diese Erklärung ist auch für das Auftreten der IR-Linien im hier dargestellten Experiment plausibel. Die Basislinienverschiebung ist über den gesamten Frequenzbereich wesentlich schwächer ausgeprägt als im Falle ohne CO-Vorbegasung. Beim Vergleich der Frequenzen der CO-Streckschwingung in Abb. 6.1 und in Abb. 7.1 fällt auf, dass sich der Peak mit der Ethylen-Begasung deutlich zu kleineren Frequenzen verschoben hat, von etwa  $2094 \text{ cm}^{-1}$  zu  $2056 \text{ cm}^{-1}$ . Das deckt sich mit den Befunden aus [Hei00] (IR-Spektroskopie an glatten Kupferoberflächen) und [Bru00] (Raman-Spektroskopie an rauen Kupferfilmen), wo zum Teil noch stärkere Verschiebungen zu kleineren Frequenzen gefunden wurden. Eine Rotverschiebung der CO-Frequenz bei Nachbegasung mit Ethylen wird auch in [Che01] mittels Summenfrequenzspektroskopie auf Pt(111) gefunden.

### 7.1.2 CO auf einen Ethylen-vorbegasteten Kupferfilm

Das Experiment im vorhergehenden Abschnitt wurde auch umgekehrt durchgeführt, und zwar wurde der bei  $100 K$  auf KBr aufgedampfte Kupferfilm zuerst mit etwa  $8.5 L$  Ethylen und dann mit CO begast. Dieser Film hatte eine Dicke von etwa  $5.7 \text{ nm}$ . Die IR-Spektren des Ethylen-Angebots sind in Abb. 7.2 dargestellt und stimmen gut überein mit den bereits in Abb. 5.1 gezeigten. Die Nachbegasung mit CO erfolgte solange, bis in den IR-Spektren keine signifikante Änderung mehr zu sehen war. Die während des CO-Angebots aufgenommenen IR-Spektren sind in Abb. 7.3 dargestellt. Die Ethylen-Banden sind nun alle deutlich schwächer ausgeprägt als ohne CO-Angebot, die Raman-E-Banden werden zusätzlich um einige  $\text{cm}^{-1}$  zu größeren Frequenzen verschoben. Die Bande der CO-Streckschwingung verschiebt sich mit zunehmender CO-Begasung ebenfalls zu größeren Frequenzen. Diese Befunde wurden in [Bru00] mittels Raman-Spektroskopie ebenfalls festgestellt. Noch besser sind diese Effekte zu erkennen, wenn man eine andere Darstellung der Spektren wählt. Bezieht man die während des CO-Angebots aufgenommenen Spektren nicht auf



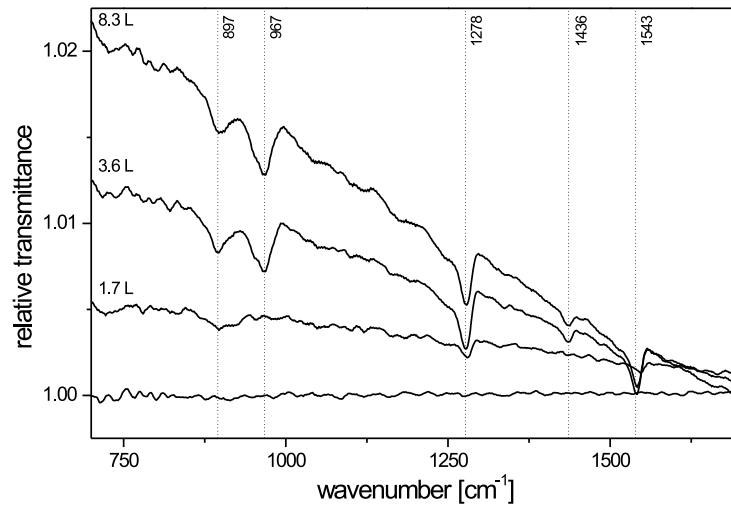


Abb. 7.2: Ethylen auf 5.7 nm Cu/KBr bei 100 K.

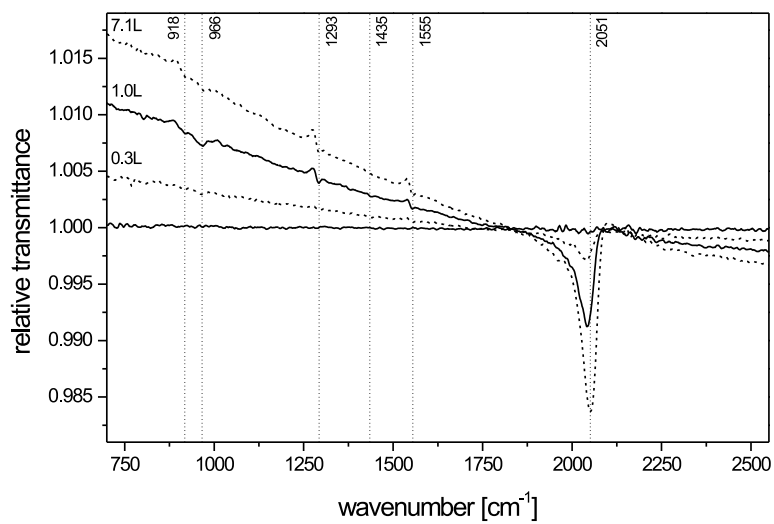
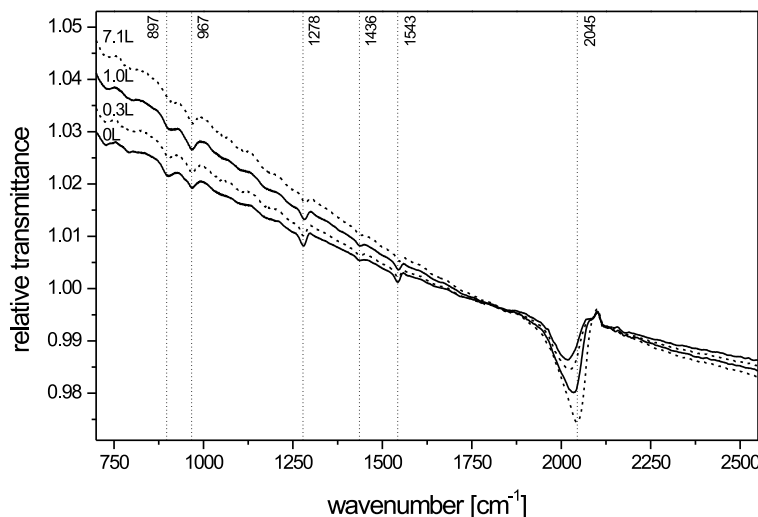


Abb. 7.3: CO-Angebot bei 100 K nach etwa 8.5 L Ethylen auf 5.7 nm Kupfer auf KBr.

den bereits mit Ethylen bedeckten Kupferfilm, sondern wählt den unbedeckten Kupferfilm als Referenz, so erhält man die in Abb. 7.4 gezeigten Spektren. Der bereits bei  $0 L$

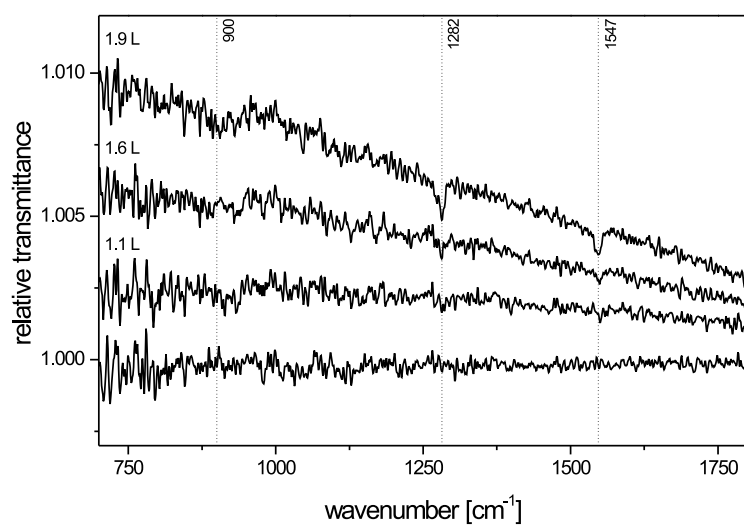


**Abb. 7.4:** Die IR-Spektren aus Abb. 7.3 wurden auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen.

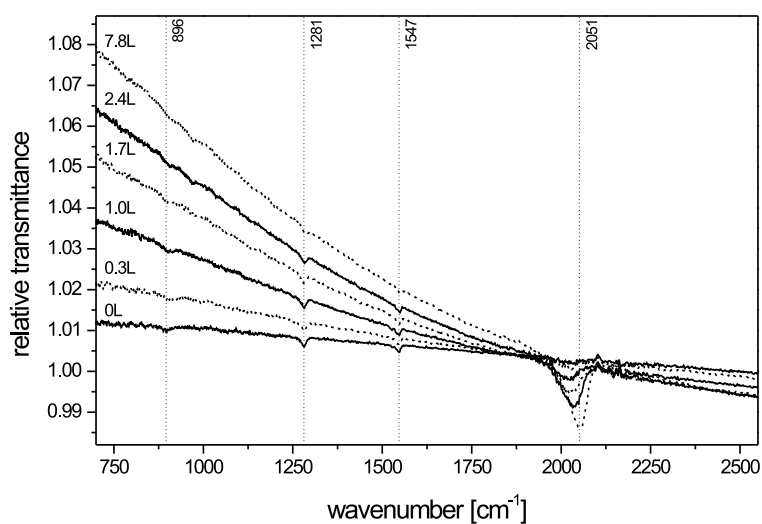
CO-Angebot neben den Ethylen-Banden auftretende CO-Peak ist auf einen Hintergrundsdruck von ca.  $5 \cdot 10^{-10} \text{ hPa}$  in der UHV-Kammer zurückzuführen (nach Aufdampfen des Kupferfilms und Ethylen-Angebot). Das gleiche Experiment wurde nochmals in etwas abgewandelter Form wiederholt. Bei  $100 \text{ K}$  wurde ein  $5.0 \text{ nm}$  dicker Kupferfilm auf KBr aufgedampft, danach wurde Ethylen angeboten. Im Gegensatz zum davor gezeigten Experiment wurde jetzt aber die Begasung nicht solange fortgesetzt bis in den IR-Spektren eine Sättigung zu sehen war, sondern es wurden nur etwa  $2.5 L$  Ethylen angeboten, sodass nur die Raman-E-Banden sich ausbildeten (Abb. 7.5). Danach wurde CO bis zur Sättigung angeboten. Die Spektren hierzu sind in Abb. 7.6 dargestellt, wobei diese Spektren wieder auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen wurden. Hier werden dieselben Effekte beobachtet wie in Abb. 7.4, wobei die Abnahme der Intensität der E-Banden noch etwas deutlicher zu sehen ist. Im Anschluss an dieses CO-Angebot wurde, nachdem in der Kammer wieder der Basisdruck erreicht war, die Probe nochmals mit Ethylen begast. Die gemessenen IR-Spektren, welche auf den mit  $2.5 L$  Ethylen und  $8.5 L$  CO begasten Kupferfilm als Referenz bezogen sind, wurden in Abb. 7.7 dargestellt. Es sind diesmal nur die IR-Moden des Ethylen zu beobachten, analog zu dem in Abb. 7.1 dargestellten Experiment. Der Peak bei  $2038 \text{ cm}^{-1}$  wird durch das CO verursacht. Er ist (wie auch in Abb. 7.1) gegenüber dem CO auf einem reinen Kupferfilm stark zu kleineren Frequenzen verschoben.

## 7.2 Koadsorption von Ethylen und Sauerstoff auf Cu/KBr

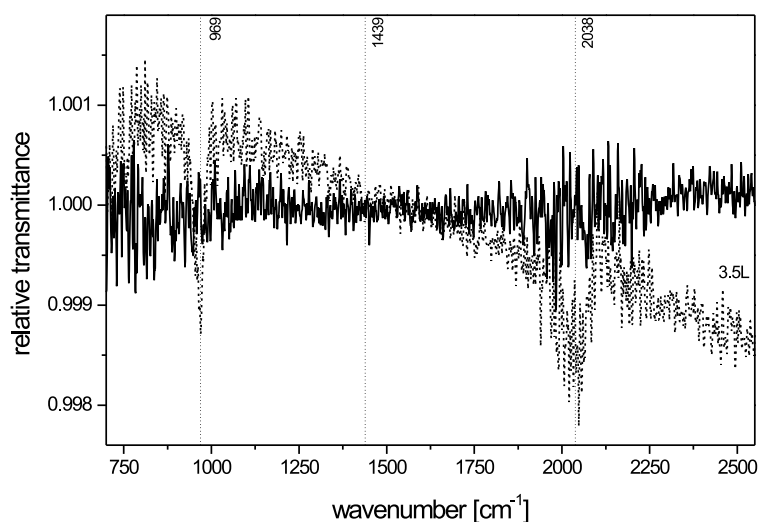
Als Motivation für die Koadsorptionsexperimente von Ethylen und Sauerstoff wurde bereits in Kapitel 4.4 der Effekt des „Sauerstofflöschens“ angeführt. Hierunter versteht man



**Abb. 7.5:** Ethylen-Angebot bei 100 K auf einem bei gleicher Temperatur aufgedampften 5.0 nm dicken Kupferfilm auf KBr. Aufgrund des geringen Ethylen-Angebots sind hier nur die Raman-E-Moden zu erkennen, nicht aber die IR-Moden.



**Abb. 7.6:** CO-Angebot bei 100 K nach 2.5 L Ethylen auf 5.0 nm Kupfer auf KBr. Die Spektren wurden auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen.

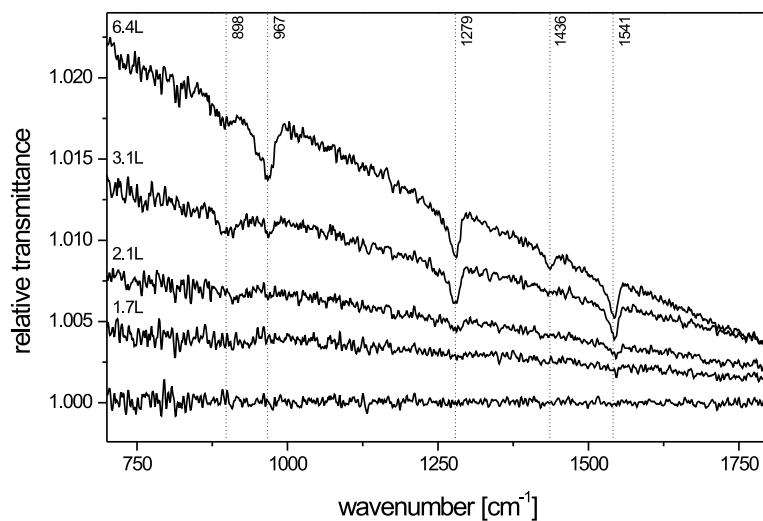


**Abb. 7.7:** Ethylen-Angebot bei  $100\text{ K}$ , nachdem dieser  $5.0\text{ nm}$  dicke Kupferfilm auf KBr bereits  $2.5\text{ L}$  Ethylen und  $8.5\text{ L}$  CO begast wurde. Die Spektren sind auf den Ethylen- und CO-vorbegasteten Kupferfilm als Referenz bezogen.

das in Raman-Spektroskopie beobachtete Zurückgehen der Intensität einiger Ethylen-Banden bei Nachbegasung mit Sauerstoff. Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Arbeit mittels IR-Transmissionsspektroskopie untersucht.

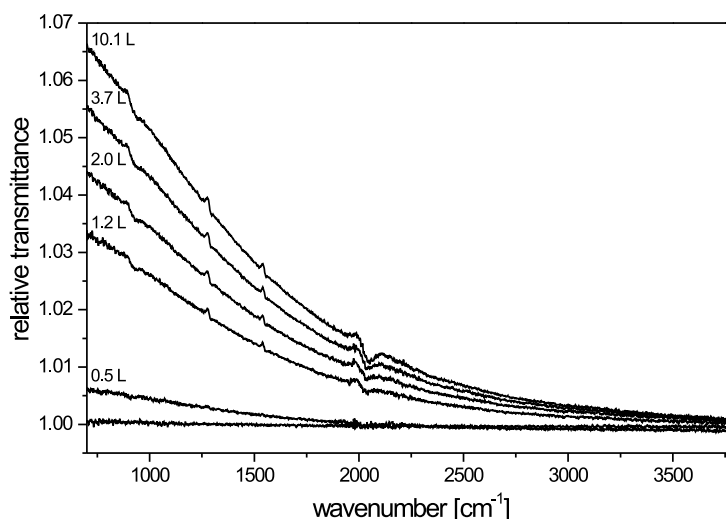
### 7.2.1 Sauerstoff auf einen Ethylen-vorbegasteten Kupferfilm

Es wurde bei etwa  $100\text{ K}$  ein  $4.9\text{ nm}$  dicker Kupferfilm auf KBr(001) aufgedampft. Dann wurde der Film bei gleicher Temperatur zunächst mit Ethylen begast, bis in den IR-Spektren keine wesentliche Änderung mehr zu sehen war. Diese Spektren sind in Abb. 7.8 dargestellt und stimmen gut mit den bereits in Abb. 5.1 und 7.5 gezeigten überein. Direkt



**Abb. 7.8:** Ethylen-Angebot bei  $100\text{ K}$  auf einem  $4.9\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf KBr.

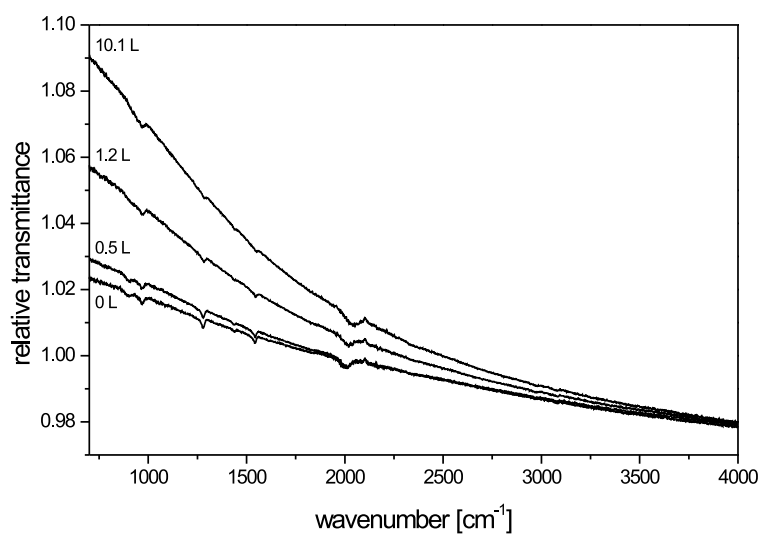
im Anschluss an das Ethylen-Angebot (insgesamt etwa 7.5 L) wurde die Probe (nachdem der Basisdruck in der Kammer wieder erreicht war) mit Sauerstoff begast. Die hierbei aufgenommenen Spektren sind in Abb. 7.9 gezeigt. Zur besseren Veranschaulichung des



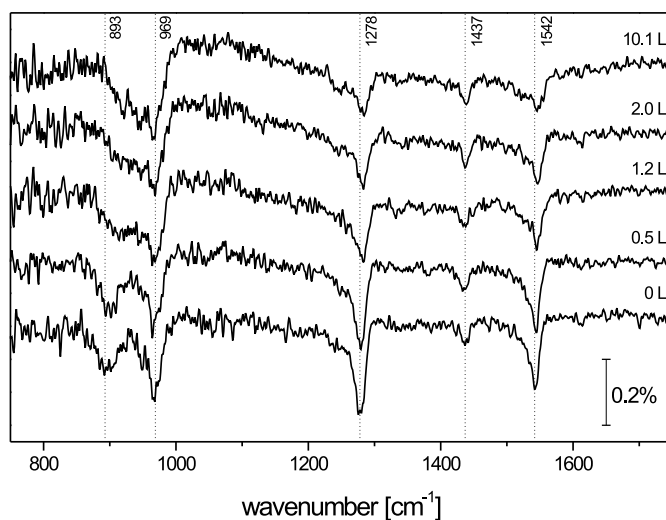
**Abb. 7.9:** Spektren während des Sauerstoff-Angebots bei 100 K auf einen Ethylen-begasteten, 4.9 nm dicken Cu/KBr-Film. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot.

zu untersuchenden Effektes wurden diese Spektren anschließend statt auf den Ethylen-begasteten Kupferfilm auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen (Abb. 7.10). Zusätzlich wurden die so erhaltenen Spektren durch die Basislinien-Interpolation im Bereich der Schwingungsbanden dividiert und vertikal gegeneinander verschoben. Diese Spektren sind in Abb. 7.11 dargestellt. In dieser Darstellung kann man gut erkennen, dass die Intensität der IR-Banden bei  $969\text{ cm}^{-1}$  und  $1437\text{ cm}^{-1}$  weitgehend unverändert bleibt, während die Intensität der Raman-E-Moden bei  $1278\text{ cm}^{-1}$  und  $1542\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmendem Sauerstoff-Angebot zurückgehen. Die Raman-E-Mode bei  $893\text{ cm}^{-1}$  kann durch die Sauerstoff-Nachbegasung sogar vollständig gelöscht werden. In Raman-Spektroskopie konnte in bestimmten Fällen ein vollständiges Auslöschen aller Raman-E-Banden gefunden werden, während die (hier nicht sichtbaren) Raman-N-Moden nur teilweise gelöscht wurden [Sie00, Sie01]. Im Anschluss an die Begasung dieser Probe mit Sauerstoff wurde (nachdem in der Kammer der Basisdruck wieder erreicht war) erneut Ethylen angeboten. Die Proben temperatur betrug auch hier etwa 100 K. In Abb. 7.12 sind die hierbei aufgenommenen IR-Spektren zu sehen. Man erkennt, dass jetzt nur noch IR-Banden zu sehen sind, und zwar gleich zu Beginn der Begasung, nicht jedoch die Raman-E-Banden.

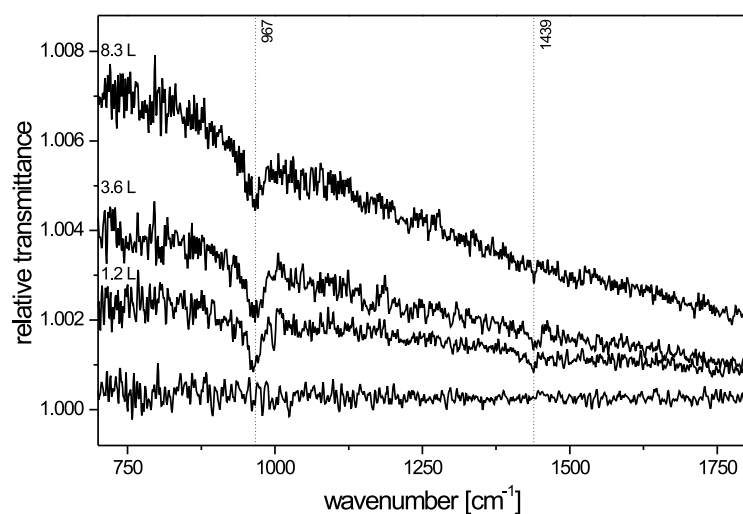
Um den Effekt des Sauerstofflöschen noch etwas näher zu untersuchen, wurde in einem weiteren Experiment bei etwa 100 K ein 5.3 nm dicker Kupferfilm auf KBr aufgedampft. Dieser Film wurde, analog zum zuvor gezeigten Experiment, zuerst mit Ethylen begast. Diesmal wurde aber das Ethylen-Angebot nicht solange fortgesetzt bis in den IR-Spektren keine Änderung zu sehen war, sondern es wurde schon vor Erscheinen der IR-Banden das Einlassventil zuge dreht. Die IR-Spektren hierzu sind in Abb. 7.13 dargestellt. Man erkennt, dass hier nur die Raman-E-Moden zu sehen sind, nicht jedoch die IR-Moden. Der Verlauf



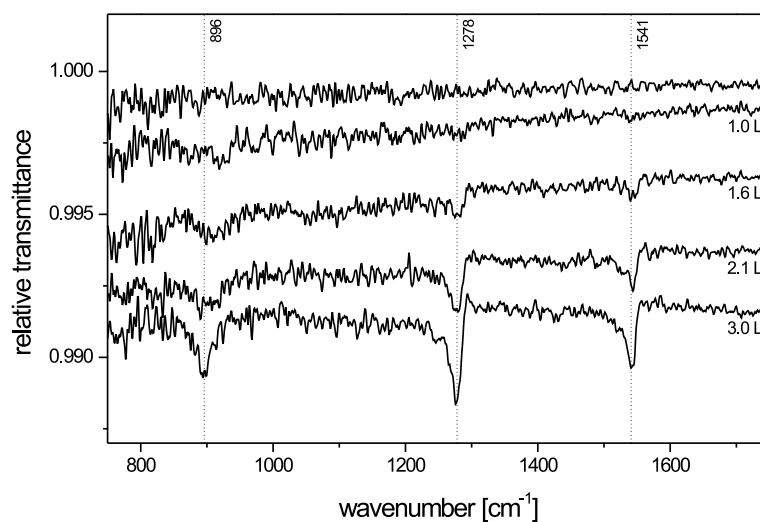
**Abb. 7.10:** Die während des Sauerstoffangebots aufgenommenen IR-Spektren wurden im Gegensatz zu Abb. 7.9 auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot.



**Abb. 7.11:** Die auf den unbedeckten Kupferfilm bezogenen und während des Sauerstoff-Angebots aufgenommenen Spektren aus Abb. 7.10 wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen durch eine Basislinie dividiert und vertikal gegeneinander verschoben. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot.

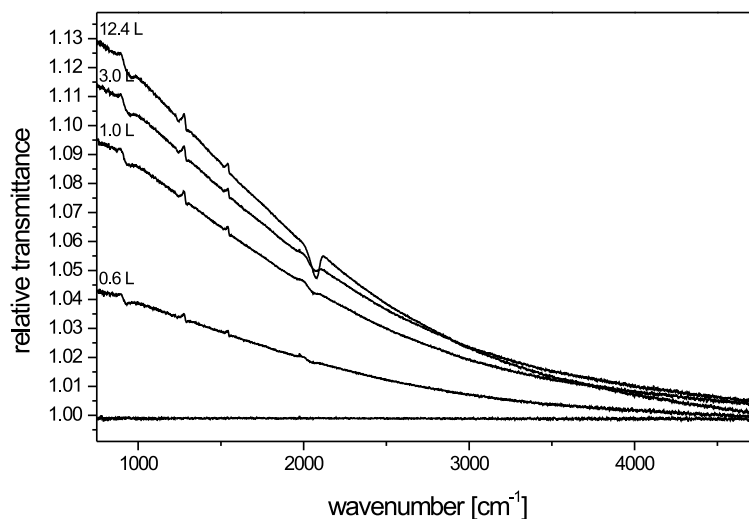


**Abb. 7.12:** Spektren des zweiten Ethylen-Angebots bei 100 K nachdem die Probe zuerst mit etwa 7.5 L Ethylen und 10 L Sauerstoff begast wurde. Die Spektren wurden auf den bereits mit Ethylen und Sauerstoff begasten Kupferfilm als Referenz bezogen. Die Dosisangaben beziehen sich auf das zweite Ethylen-Angebot.



**Abb. 7.13:** Ethylen-Angebot bei etwa 100 K auf einen 5.3 nm dicken Cu/KBr-Film. Das Einlassventil wurde vor Erscheinen der IR-Banden geschlossen.

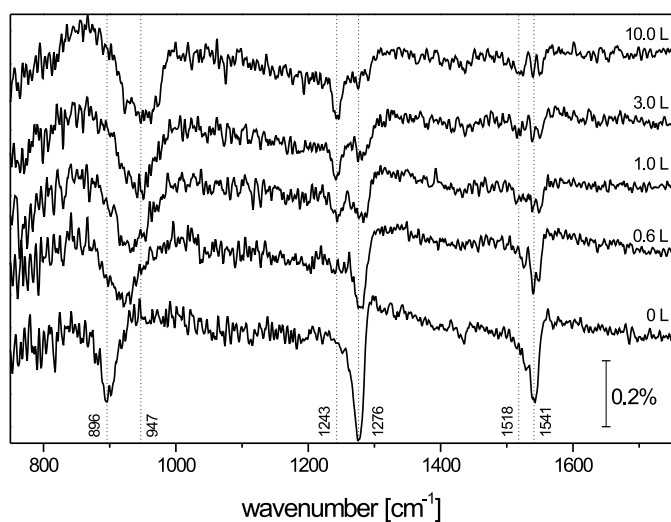
der Basislinie unterscheidet sich allerdings von dem aus anderen Ethylen-Experimenten auf Cu/KBr erwarteten. Nach diesem Ethylen-Angebot (insgesamt ca. 3.5 L) wurde die Probe bei 100 K mit Sauerstoff begast. Die dabei aufgenommenen (und auf den Ethylen-vorbegasten Kupferfilm bezogenen) IR-Spektren sind in Abb. 7.14 dargestellt. Zum besse-



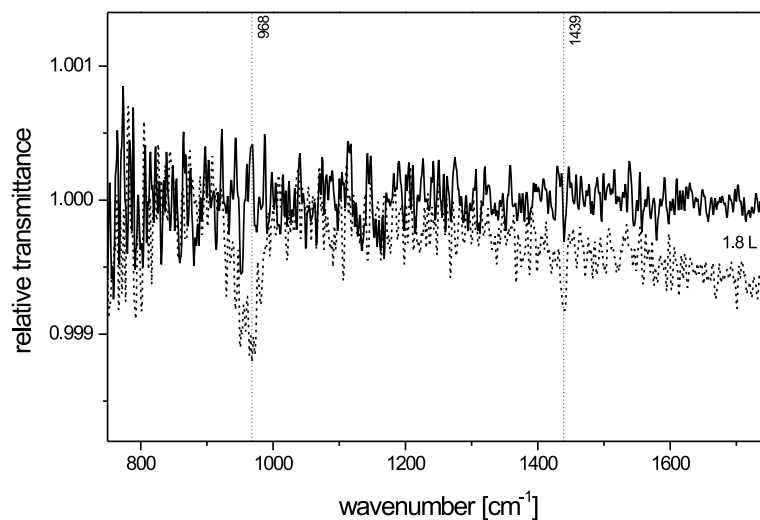
**Abb. 7.14:** IR-Spektren während des Sauerstoff-Angebots bei 100 K auf einen mit etwa 3.5 L Ethylen-vorbegasten Kupferfilm auf KBr. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot.

ren Vergleich mit dem bereits vorgestellten Ethylen-Sauerstoff-Koadsorptionsexperiment wurden diese Spektren ebenfalls auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen, und dann analog zu Abb. 7.11 durch eine Basislinie dividiert und vertikal gegeneinander verschoben (Abb. 7.15). Man erkennt, dass nun alle Raman-E-Moden ( $896, 1276, 1541 \text{ cm}^{-1}$ ) vollständig gelöscht werden. Jedoch treten nun neben den beiden E-Banden  $\nu_3$  und  $\nu_2$  jeweils um  $20 - 35 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Frequenzen verschobene Banden auf (im folgenden als „E'-Banden“ bezeichnet). Bei der niederfrequenten Raman-E-Mode entwickelt sich dagegen bei etwas höheren Frequenzen noch ein weiterer Schwingungspeak. Dessen Frequenz von  $947 \text{ cm}^{-1}$  deckt sich gut mit der Frequenz, die man für die IR-Mode  $\nu_7$  erwartet. Das Auftreten dieser Ethylen-Bande bei zunehmendem Sauerstoff-Angebot ist ungewöhnlich. Im Anschluss an die Begasung der Probe mit insgesamt etwa 15 L Sauerstoff, wurde die Probe nochmals mit Ethylen begast. Die IR-Spektren hierzu sind in Abb. 7.16 dargestellt, als Referenz wurde hier der bereits mit 3.5 L Ethylen und 15 L Sauerstoff vorbegaste Kupferfilm verwendet. Analog zu Abb. 7.12 sind auch hier nur die Ethylen-IR-Moden zu erkennen, und zwar gleich zu Beginn des Angebots. Jedoch hat man nun eine wesentlich geringere Basislinienverschiebung und auch die Sättigungsdosis ist deutlich geringer. Ursache hierfür kann eventuell eine andere Kupferfilm-Morphologie sein, worauf auch die Ethylen-Spektren in Abb. 7.13 hindeuten. Bei Betrachtung der während des Filmaufdampfens aufgenommenen IR-Spektren (Abb. 7.17) erkennt man ebenfalls einen Unterschied zu den in Abb. 4.6 für 100 K gezeigten. Die Spektren für die Endfilmdicken sind zwar relativ

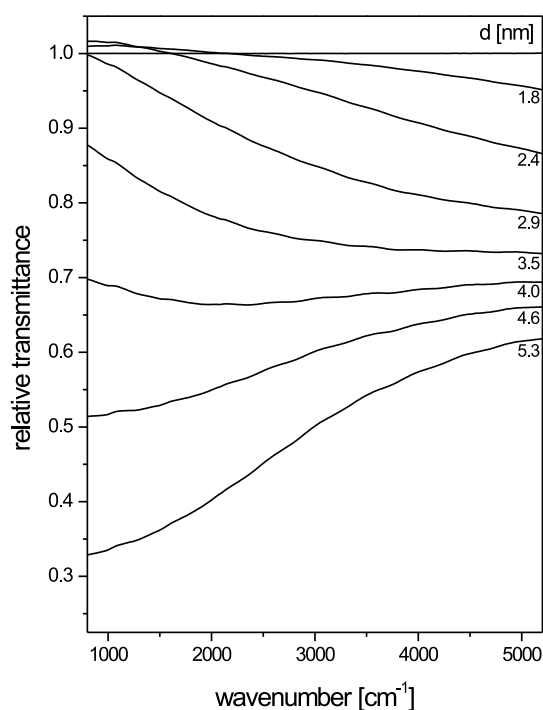




**Abb. 7.15:** Die auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogenen Spektren und während des Sauerstoffangebots aufgenommenen Spektren wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen durch eine Basislinie dividiert und vertikal gegeneinander verschoben. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot.



**Abb. 7.16:** Spektren des zweiten Ethylen-Angebots nach etwa 3.5 L Ethylen und 15 L Sauerstoff. Die Spektren sind auf den bereits mit Ethylen und Sauerstoff vorbegebenen Kupferfilm bezogen. Die Dosisangaben beziehen sich auf das zweite Ethylen-Angebot. Die während des Aufdampfens des Kupferfilms aufgenommenen IR-Spektren sind in Abb. 7.17 zu sehen.

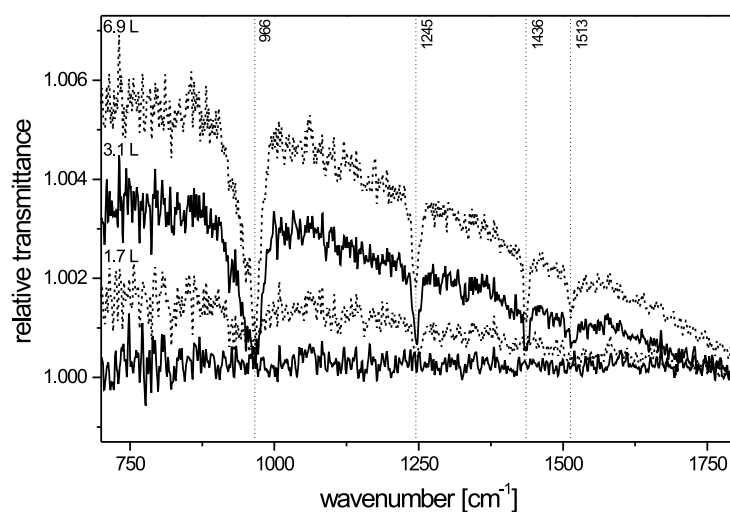


**Abb. 7.17:** IR-Spektren während des Aufdampfens eines  $5.3\text{ nm}$  dicken Kupferfilms auf KBr bei  $100\text{ K}$ .

ähnlich, jedoch hat man Abweichungen bei den Spektren für die geringeren Dicken. Bei niedrigen Frequenzen erkennt man, dass die Transmission größer als 1 wird. Das kann, wenn auch wesentlich schwächer ausgeprägt, in Abb. 4.6 beobachtet werden und ist auf Entspiegelungseffekte zurückzuführen. Dort ist dieser Effekt aber nur bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, während hier der Effekt bis knapp oberhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist und viel stärker ausgeprägt ist. Das kann ebenfalls auf eine etwas andere Filmmorphologie hindeuten.

### 7.2.2 Ethylen auf einen Sauerstoff-vorbegasteten Kupferfilm

In einem weiteren Experiment wurde schließlich die umgekehrte Begasungsreihenfolge als im vorhergehenden Abschnitt durchgeführt. Zuerst wurde ein bei etwa  $100\text{ K}$  hergestellter und  $5.1\text{ nm}$  dicker Kupferfilm auf KBr mit Sauerstoff begast. Die IR-Transmissionsspektren hierzu wurden bereits in Abb. 6.5 gezeigt. Das gesamte Sauerstoffangebot betrug etwa  $10\text{ L}$ . Nachdem der Basisdruck in der Kammer wieder erreicht war, wurde diese Probe mit Ethylen begast. Die hierbei aufgenommenen IR-Spektren sind in Abb. 7.18 dargestellt, wobei die Spektren auf den mit Sauerstoff bedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen wurden. Man erkennt, dass mit zunehmenden Ethylen-Angebot die beiden IR-Banden bei  $966\text{ cm}^{-1}$  und  $1436\text{ cm}^{-1}$  herauswachsen. Die Bande der Schwingung  $\nu_7$  bei  $966\text{ cm}^{-1}$  ist von allen Banden am stärksten ausgeprägt. Zusätzlich zu den beiden IR-Banden sind aber noch zwei weitere Schwingungspeaks zu erkennen, bei  $1245\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1513\text{ cm}^{-1}$ . Diese Frequenzen liegen etwa  $20 - 35\text{ cm}^{-1}$  tiefer als die Frequenzen, die man bei Ethylen direkt



**Abb. 7.18:** IR-Spektren während des Ethylen-Angebots bei etwa 100 K eines mit 10 L Sauerstoff vorbegasteten, 5.1 nm dicken Kupferfilms auf KBr. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Ethylen.

auf Kupfer für die Raman-E-Moden findet. Allerdings decken sich die Frequenzen sehr gut mit den in Abb. 7.15 gefundenen  $E'$ -Banden. Die in dieser Begasungsreihenfolge gefundenen Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von denen in Raman-Spektroskopie [Sie00]. In Raman-Spektroskopie erscheinen die Raman-Banden auf einem Sauerstoff-vorbegasteten Film schwächer als auf einem reinen Kupferfilm. Eine ausreichend hohe Vorbegasung führt zur vollständigen Unterdrückung der Raman-E-Moden und zu einer deutlichen Abschwächung der Raman-N-Moden.

Zusammenfassend lässt sich für die beiden vorangehenden Abschnitte feststellen, dass sich die Ethylen-Moden bezüglich des Sauerstofflöschens in Raman- und IR-Spektroskopie unterschiedlich verhalten. Die Unterschiede im Löschverhalten sind vermutlich auf unterschiedlich hohe Energien der in der jeweiligen Spektroskopie verwendeten Strahlung zurückzuführen. Die optischen Ströme im Bereich der Skin-Tiefe des Metalls werden in der IR-Spektroskopie durch kohärentes Zusammenwirken niederenergetischer Elektron-Loch-Paare erzeugt. In der Raman-Spektroskopie bringt der optische Oberflächen-Response sowohl im einfallenden wie im Stokes-Emissions-Kanal kohärente Elektronenzustände in den Ramanprozess ein, deren Energie der Laser-Photonenenergie vergleichbar ist. Experimente mit heißen Elektronen zeigen, dass Sauerstoffbedeckung von Silberoberflächen die Lichtemission löscht [Ott99]. Da heiße Elektronen für das Auftreten des first-layer-SERS-Effekts verantwortlich sind, sorgt der Sauerstoff in analoger Weise für die Unterdrückung der Ramanemission. Für die IR-Absorption ist das unbedeutend, da niederenergetische Elektronen aus der Skin-Tiefe nicht durch den Sauerstoff beeinflusst werden. Diese Elektronen erzeugen oder verstärken durch dynamischen Ladungstransfer das dynamische Dipolmoment im Adsorbat, Re-Emission von Licht wie in Raman-Streuung findet nicht statt. Die Frequenzverschiebung der  $E'$ -Moden gegenüber den E-Moden auf dem reinen Kupferfilm ist durch die Anwesenheit des Sauerstoffs bedingt. Eine Bulk-Oxid-Bildung kann zwar nach den Ergebnissen aus der Literatur ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 4.5), jedoch

beeinflusst die Anwesenheit des Sauerstoffs (z.B. in den Gräben zwischen zwei Inseln) die Adsorption des Ethylen.

## 8. Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel werden die Folgerungen aus den in den vorangehenden Kapiteln vorgestellten Experimenten zusammengestellt. Motivation für die IR-spektroskopische Betrachtung der Adsorption von Ethylen auf Kupferoberflächen waren eingehende Untersuchungen dieses Systems in Raman-Spektroskopie (mehrere Arbeiten von Otto und Mitarbeitern, z.B. [Ert86, Ert87, Gre98]). Um einige Effekte bei der Adsorption des Ethylen besser zu verstehen, waren auch Adsorptionsexperimente mit anderen Adsorbaten (CO und Sauerstoff), sowie Koadsorptionsexperimente erforderlich. Die Adsorptionsexperimente mit CO dienten ferner auch der Untersuchung der Metallfilme, da sich über Anzahl und Frequenz der Absorptionsbanden, sowie deren Frequenzverschiebung mit zunehmender Begasung, Rückschlüsse auf die Filmmorphologie ziehen lassen.

Im ersten Experiment zur Adsorption von Ethylen auf Kupfer in IR-Transmissionsspektroskopie wurde bei etwa 100 K ein ca. 5.3 nm dicker Kupferfilm auf KBr(001) aufgedampft. Dieser Film wurde dann bei etwa 100 K mit Ethylen begast (Abb. 5.1). Es konnten die in den Raman-Messungen von Otto et al. gefundenen E-Banden bei vergleichbaren Frequenzen beobachtet werden, sowie bei Begasungsdosen von mehr als etwa 3 L zwei weitere Banden, die sich IR-aktiven Schwingungen zuordnen lassen (siehe weiter unten). Zunächst erschien es verwunderlich, dass die E-Banden (die jeweils zu einer im freien Molekül Raman-aktiven Schwingung gehören) das IR-Spektrum dominieren. Für die E-Banden wurde in Raman-Spektroskopie eine first-layer-Verstärkung gefunden, d.h. ein Verstärkungsmechanismus, der auf die Moleküle der ersten Lage wirkt. Um die Anwesenheit eines solchen first-layer-Mechanismus auch in IR-Transmissionsspektroskopie zu überprüfen wurde ein auf dieselbe Art hergestellter Kupferfilm (Dicke 5.1 nm) zuerst mit CO begast (Abb. 6.1). Die nachfolgende Ethylen-Begasung (Abb. 7.1) zeigte nun keine E-Linien mehr, sondern nur noch die beiden IR-Schwingungen. Das bedeutet, dass auch in IR-Spektroskopie für das Auftreten der E-Banden eine first-layer-Verstärkung verantwortlich ist. Das wird auch dadurch deutlich, dass diese Banden ab etwa 3 L mit dem Auftreten der IR-aktiven Schwingungen nur noch unwesentlich weiter wachsen, d.h. die für die first-layer-SEIRA der E-Banden verantwortlichen Plätze (Defektplätze atomarer Rauigkeit [Sie01]) sind alle besetzt. Auch unterhalb der Kondensationstemperatur für diese Banden (Abb. 5.9) kann eine Sättigung in der Peakgröße beobachtet werden (Abb. 5.17).

Die in Abb. 5.1 ab etwa 3 L herauswachsenden und in Raman-Spektroskopie unbeobachteten Banden (966 und 1435  $cm^{-1}$ ), lassen sich zu im freien Molekül IR-aktiven Schwingungen zuordnen. Die Zuordnung dieser beiden Banden war zunächst noch problematisch. Ihre Frequenzen decken sich zwar sehr gut mit denen der IR-aktiven Schwingungen  $\nu_7$  und  $\nu_{12}$  in kondensiertem Ethylen [Sie01], jedoch liegt man mit 100 K oberhalb der für Multilagenwachstum erforderlichen Temperatur [Gre98]. Die Durchführung eines analogen Experiments unterhalb der Kondensationstemperatur (Abb. 5.9) bestätigte, dass es sich hierbei wirklich um Banden der beiden genannten IR-aktiven Schwingungen handelt. Dort konnte

auch durch ein Kondensationsexperiment von Ethylen direkt auf KBr (ohne Metallfilm, Abb. 5.10) die Verstärkung quantitativ abgeschätzt werden. Es wurden Verstärkungen von etwa einer Größenordnung gefunden (Abb. 5.18). Ihr Auftreten oberhalb der Kondensationstemperatur wird mit dem Anheften an andere, die E-Banden verursachende Ethylen-Moleküle erklärt. Es handelt sich um eine schwache Bindung, da nach Zudrehen des Ethylen-Einlassventils ein Zurückgehen dieser Banden beobachtet werden konnte (Abb. 5.2). Für das Auftreten dieser Banden im IR-Spektrum sind Feldverstärkungseffekte verantwortlich.

Die bisher erwähnten Experimente zeigen zum ersten Mal, dass es zwei Arten von SEIRA-Linien gibt: die im freien Molekül IR-aktiven Schwingungen (Feldverstärkung) und die E-Linien (first-layer-Verstärkung). Ein Koadsorptionsexperiment der erwähnten Art (zuerst CO, dann Ethylen) wurde in [Bru00] auch in Raman-Spektroskopie durchgeführt. Dort konnten bei Ethylen-Nachbegasung nur noch die N-Banden gefunden werden, nicht jedoch die first-layer-verstärkten E-Banden. Die N-Banden waren aber 3-5mal schwächer als ohne CO-Vorbegasung [Bru00], d.h. auch hier ist ein first-layer-Mechanismus an der Verstärkung beteiligt. Diese Raman-Banden konnten aber in den IR-Transmissionsexperimenten bei etwa 100 K nicht beobachtet werden, jedoch aber bei dem in Abb. 5.9 gezeigten Experiment bei etwa 50 K. Man liegt hier unterhalb der Kondensationstemperatur für die Raman-N-Banden von etwa 90 K [Gre98]. In den Peakflächen der Raman-N-Banden konnte im Begasungszeitraum keine Sättigung beobachtet werden, im Gegensatz zu den E-Banden. Das deckt sich mit dem erwähnten Befund in Raman-Spektroskopie, dass nämlich die N-Banden trotzdem noch verstärkt werden können, wenn auch die first-layer-Verstärkung für die E-Banden bereits gesättigt oder unterbunden ist. Für das Auftreten dieser N-Banden ist (wie auch bei den E-Banden) ein Metallfilm erforderlich. Auf dem reinen KBr-Substrat sind die Raman-N-Banden nämlich auch bei etwa 50 K nicht zu beobachten. Der Metallfilm alleine reicht aber dennoch nicht aus, sondern es müssen Facetten atomarer Rauigkeit vorliegen. Auf einem Kupferfilm auf MgO konnten nämlich bei etwa 75 K<sup>1</sup> (Abb. 5.12) weder die E- noch die N-Moden beobachtet werden. Während für das Auftreten der E-Banden (und deren first-layer-Verstärkung) Defektplätze verantwortlich sind (siehe weiter oben), werden die N-Banden in [Gre98] (111)-Facetten zugeordnet. Auf einem atomar rauen Kupferfilm sind also in IR-Transmissionsspektroskopie unterhalb der Kondensationstemperatur neben den IR-Moden und den auch bei 100 K sichtbaren E-Moden noch mehrere andere Raman-Moden (Abb. 5.9) sichtbar. Der gleiche Befund gilt auch umgekehrt in Raman-Spektroskopie. In [Bru00] sind bei 40 K neben den Raman-Schwingungen auch relativ schwach einige IR-Schwingungen zu erkennen.

Auf glatten Kupferfilmen, welche auf Si(111) aufgedampft wurden, konnte bei Begasung mit Ethylen bei etwa 100 K eine breitbandige Basislinienverschiebung gefunden werden, Schwingungsbanden waren dagegen keine zu sehen. Nach [Die02] sind diese Filme sehr glatt und geordnet und haben nur geringe Höhenvariationen (das wird durch die AFM-Bilder in Kapitel 4.2 bestätigt). Diese Filme zeigen in den Transmissionsspektren während des Aufdampfens schon bei wesentlich geringeren Dicken einen metallischen Verlauf (Kapitel 4.2),

---

<sup>1</sup>wie in Kapitel 5.2 bereits angemerkt dürfte die Temperatur eher noch etwas niedriger gewesen sein

und sind somit weniger stark inselförmig. Für das Auftreten der Schwingungsbanden sind Verstärkungseffekte an Facetten der rauen Metallfilme nötig. Diese Facetten sind hier offenbar nicht vorhanden und es findet keine Feldverstärkung statt. Nach [Fah02, Fah02a] ist für die breitbandige Änderung der Basislinie durch Änderungen der Streurate und der Plasmafrequenz beeinflusst. Sowohl für Ethylen auf einem  $5\text{ nm}$  dicken, glatten Kupferfilm auf Silizium als auch für Ethylen auf einem  $5.3\text{ nm}$  dicken, raueren Kupferfilm auf KBr (Aufdampf- und Begasungstemperatur jeweils  $100\text{ K}$ ) hat man in beiden Größen eine positive Änderung. Der breitbandige Verlauf der Spektren ist im Anhang A dargestellt. Dort sind auch in Diagrammen die jeweiligen Änderungen von Streurrate, Plasmafrequenz und statischem Widerstand dargestellt. Auf dem raueren Kupferfilm auf KBr ist die Änderung sowohl für die Streurrate als auch für die Plasmafrequenz deutlich größer [Fah02a]. Trotzdem findet man auf diesem Film eine geringere Änderung der breitbandigen Basislinie als auf dem glatteren Kupferfilm auf Silizium. Daraus kann man schließen, dass sich die Änderungen von Streurrate und Plasmafrequenz in ihrem Einfluss auf die Basislinienverschiebung zumindest teilweise kompensieren.

Ähnliche Effekte bezüglich der breitbandigen Basislinienverschiebung findet man auch, wenn man nicht nur unterschiedliche Morphologien betrachtet (Cu/KBr und Cu/Si), sondern zusätzlich den Einfluss verschiedener Adsorbate auf den gleichen Filmen untersucht. Das wurde anhand der in Abb. 6.1 und 6.5 dargestellten Spektren von CO bzw. Sauerstoff auf etwa  $5\text{ nm}$  Cu/KBr durchgeführt (Aufdampf- und Begasungstemperatur jeweils  $100\text{ K}$ ). Bei Betrachtung der erwähnten IR-Transmissionsspektren stellt man fest, dass die Begasung mit Sauerstoff über den gesamten untersuchten Frequenzbereich zu einer Erhöhung der Transmission führt, während man im Falle des CO als Adsorbat für niedrige Frequenzen auch eine Transmissionserhöhung hat, für höhere Frequenzen allerdings eine Erniedrigung (siehe auch [Fah02]). Für beide Adsorbate findet man auf diesen Filmen eine etwa gleich große Änderung der Streurrate von etwa  $14\%$ . Dagegen besitzen die Änderungen der Plasmafrequenz für die verschiedenen Adsorbate ein unterschiedliches Vorzeichen. Für CO auf Cu/KBr findet man eine Änderung der Plasmafrequenz um  $+1.5\%$ , für Sauerstoff dagegen  $-4.7\%$ , also entgegengesetztes Vorzeichen [Fah02]. CO und Sauerstoff wurden außerdem auf Kupferfilme auf Silizium angeboten. Diese Filme sind, wie erwähnt, wesentlich glatter als die Kupferfilme auf KBr. Man beachte jedoch, dass die zur CO- und Sauerstoff-Adsorption verwendeten Kupferfilme auf Silizium unterschiedliche Dicken hatten und auf etwas unterschiedliche Arten hergestellt wurden (siehe hierzu Kapitel 6.4, die Gasangebotsspektren sind in Abb. 6.18 bzw. 6.25 dargestellt). Die adsorbatinduzierten Änderungen der Streurrate waren für beide Adsorbate auch auf diesen Filmen etwa gleich groß, aber mit jeweils etwa  $4\%$  deutlich kleiner als auf den Cu/KBr-Filmen. Die Änderungen der Plasmafrequenz waren auf diesen Filmen ebenfalls kleiner als auf den raueren Cu/KBr-Filmen, jedoch waren auch hier verschiedene Vorzeichen zu beobachten. Für CO wurde eine adsorbatinduzierte Änderung der Plasmafrequenz von etwa  $+1.5\%$  gefunden, für Sauerstoff dagegen etwa  $-1.0\%$ . In Abb. 8.1 ist eine tabellarische Übersicht über die adsorbatbedingten Änderungen von Streurrate und Plasmafrequenz der in den Abb. 6.3, 6.6, 6.26, 6.27, A.1 und A.2 gezeigten Messungen gegeben. Dabei wurden die Zahlenwer-

Substrat	Filmdicke [nm]	Streurate (Film) [cm <sup>-1</sup> ]	$\beta^2$ (Film)	Adsorbat	exposure [L]	$\Delta\omega_\tau \cdot d$ [cm <sup>-1</sup> *nm]	$\Delta d = d \cdot \Delta\beta^2 / \beta^2$ [nm]
KBr(001)	5.1	1412	0.3916	O <sub>2</sub>	9.6	949	-0.24
KBr(001)	5.1	1514	0.3633	CO	8.8	1051	0.08
Si(111)	6.0	3419	1.0369	O <sub>2</sub>	2.8	906	-0.06
Si(111)	7.0	3100	1.1284	CO	2.8	931	0.08
KBr(001)	5.3	2222	0.3178	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8.6	694	0.14
Si(111)	5.0	2097	0.9287	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11.4	385	0.02
Fehler +/-	0.5	40	0.005		0.5	25	0.01

**Abb. 8.1:** Zusammenstellung der Änderungen von Streurate und Plasmafrequenz aus den Fit-spektren in den Abb. 6.3, 6.6, A.1 und A.2. Dabei wurde  $\Delta\omega_\tau \cdot d$  und  $\Delta d = d \cdot \Delta\beta^2 / \beta^2$  nach [Fah02] definiert ( $d$ =Filmdicke,  $\omega_\tau$  und  $\beta^2$  sind nach Gleichung (2.19) bzw. (2.20) definiert). Die unterste Zeile gibt den Fehler der jeweiligen Größen an. Bei allen hier vorgestellten Messungen wurde der Kupferfilm bei 100 K aufgedampft, das anschließende Gasangebot wurde bei derselben Temperatur durchgeführt.

te jeweils für Sättigungsspektren angegeben.<sup>2</sup> Gemäß [Fah02] wurde die Änderung der Streurate als Änderung von  $\Delta\omega_\tau \cdot d$  ausgedrückt. Die Änderung der Plasmafrequenz kann nach [Fah02] auch als Änderung der Filmdicke  $d$  angesehen werden, da die Gesamtoszillatorstärke an freien Ladungsträgern in einem Film der Dicke  $d$  der Größe  $d \cdot \omega_p^2$  proportional ist. In dieser Darstellung der Größen erkennt man, dass  $\Delta\omega_\tau \cdot d$  im Falle von CO und Sauerstoff sowohl für die beiden Adsorbate untereinander als auch im Vergleich der unterschiedlichen Substrate von sehr ähnlicher Größe ist. Auch stimmt die Größe  $\Delta d = d \cdot \frac{\Delta\beta^2}{\beta^2}$  im Falle von CO auf Cu/KBr und Cu/Si sehr gut überein. Beim Sauerstoff dagegen hat man zwar dasselbe Vorzeichen in der Änderung (negativ), jedoch weichen die Zahlenwerte stark voneinander ab (um einen Faktor 4). Das hängt mit der unterschiedlichen Rauigkeit der Filme zusammen, da die Verstärkung sich auch in der Größe  $\Delta d$  auswirkt, jedoch hätte sich dieser Effekt auch in  $\Delta\omega_\tau \cdot d$  auswirken sollen. Man beachte, dass die Sättigungsdosen erwartungsgemäß auf den glatteren Cu/Si-Filmen wesentlich geringer als auf den raueren Cu/KBr-Filmen sind. Ausnahme hiervon bildet allerdings das Ethylen-Angebot auf dem Cu/Si-Film. Hier ist die in der Tabelle angegebene Dosis mit 11.4 L höher als bei dem vergleichbaren Experiment auf Cu/KBr (8.6 L), und es war noch immer keine vollständige Sättigung erreicht. Es bleibt anzunehmen, dass sich die Morphologie dieses Filmes etwas von den anderen Cu/Si-Filmen unterschied, da eine Nachbegasung mit CO (nach Heizen der Probe auf etwa 250 K zur Desorption des Ethylen) eine extrem große adsorbatinduzierte Basislinienänderung zur Folge hatte (vgl. Abb. 6.17). Der Film war jedoch nicht unbedingt rauer als die anderen Cu/Si-Filme, da man sonst Schwingungspeaks hätte erkennen sollen (Vgl. Abb. 6.20). Auch der Cu/KBr-Film für das Ethylen-Angebot unterscheidet sich etwas von den beiden anderen Cu/KBr-Filmen. Die Streurate ist hier größer,  $\beta^2$  kleiner. Das kann daran liegen, dass das hier verwendete KBr-Substrat aus einer anderen Lieferung stammte, jedoch wurde bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, dass sich Messungen auf Substraten unterschiedlicher Lieferanten gut reproduzieren ließen. Außerdem werden

<sup>2</sup>Als Sättigung wird definiert, wenn in den IR-Spektren bei Gasangebot keine (oder allenfalls noch eine sehr geringe) Änderung in der Basislinie (und den Peaks, falls vorhanden) beobachtet werden kann.



hier die adsorbatbedingten *Änderungen* betrachtet, sodass abweichende Anfangswerte nur bedingt ausschlaggebend sind. Es sei darauf hingewiesen, dass im Falle des Ethylen die Änderungen in  $\Delta\omega_\tau \cdot d$  und  $\Delta d$  beide auf dem raueren Film größer als auf dem glatteren waren. Die adsorbatbedingte Basislinienverschiebung war jedoch auf dem glatteren Film größer, wie bereits erwähnt.

Die breitbandige Basislinienverschiebung war in allen gezeigten Spektren mit einem Metallfilm als Substrat zu sehen, nicht jedoch bei Ethylen-Angebot auf dem reinen KBr-Kristall (Abb. 5.10). Es ist also die Wechselwirkung mit einem Metallfilm erforderlich, um eine für eine Basislinienverschiebung ausreichende Änderung von Streurate und Plasmafrequenz zu erhalten.

Neben den Verstärkungseffekten können aber bei der Koadsorption von Ethylen mit Sauerstoff auch Auslöscheffekte („Sauerstofflösch“, Experimente hierzu im Kapitel 7.2) beobachtet werden. In Raman-Spektroskopie unterscheidet sich das Löschverhalten von E- und N-Banden. E-Banden können bei ausreichender Sauerstoff-Nachbegasung vollständig gelöscht werden, N-Banden dagegen nur teilweise [Sie00, Sie01]. In IR-Spektroskopie kann man dagegen bei 100 K nur die E-Linien beobachten. Auch hier kann man einen Rückgang der Intensität dieser E-Banden beobachten. Das Löschverhalten ist hier aber von der Menge des zuvor angebotenen Ethylens abhängig. Bei Sättigungsangebot von Ethylen führt die nachfolgende Begasung mit Sauerstoff zu einem Rückgang der E-Banden. Bei weniger Ethylen-Angebot, sodass nur die E-Banden, nicht jedoch die IR-Banden zu sehen sind, beobachtet man ein nahezu vollständiges Löschen der E-Banden verbunden mit einem Herauswachsen sogenannter E'-Banden bei tieferen Frequenzen. Einen Hinweis auf die Existenz einer weiteren Sorte E-Banden findet man auch in [Sie00], wo in den Raman-Spektren eine leichte Schulter bei etwa  $1250\text{ cm}^{-1}$  gefunden wird, die durch Sauerstoff-Nachbegasung weniger stark abgeschwächt wird als die eigentliche E-Bande bei  $1284\text{ cm}^{-1}$ . Das Verhalten der Raman-E-Mode bei  $896\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 7.15) in diesem Fall ist dagegen unklar. Schon bei einem geringen Sauerstoffangebot kann man eine starke Verschiebung dieser Bande zu höheren Frequenzen beobachten mit einer Sättigung bei etwa  $947\text{ cm}^{-1}$ , also einer Frequenz, bei der auch die IR-Mode  $\nu_7$  erwartet wird. Es gibt aber noch keine endgültige Erklärung, warum diese IR-Mode aus der E-Mode durch Sauerstoff-Nachbegasung hervorgehen sollte. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, dass es zwei Sorten adsorbierter Ethylen-Moleküle gibt, physisorbierte und chemisorbierte. Die chemisorbierten sind in den IR-Spektren sichtbar, während die physisorbierten auf der Oberfläche diffundieren und daher im Spektrum nicht gesehen werden können. Es kann aber sein, dass durch Verändern der Oberfläche (z.B. durch Sauerstoff-Nachbegasung oder durch Auffüllen der Monolage mittels höherem Ethylen-Angebot) diese Moleküle haften bleiben und dadurch im IR-Spektrum sichtbar werden. Daher sind diese Moden bei reiner Ethylen-Begasung auch erst bei höheren Dosen zu beobachten. Man beachte aber dennoch, dass sich diese E-Mode auch im vorangehenden Sauerstofflöschexperiment (Abb. 7.11, Ethylen-Vorbegasung bis Sättigung) in ihrem Löschverhalten von den anderen E-Banden unterscheidet. Während dort die anderen E-Banden nur teilweise gelöscht werden, kann eine vollständige Auslöschung dieser Bande beobachtet werden. Das kann aber damit verbunden

sein, dass diese Schwingung sich von den anderen beiden deutlich unterscheidet, da nach Abb. 4.11 ihre Schwingungsrichtung senkrecht zur Molekülebene ist. Raman-N-Banden können in IR-Spektroskopie nur unterhalb der Kondensationstemperatur beobachtet werden (Abb. 5.9). In Raman-Spektroskopie wurde gefunden, dass ein Sauerstofflöschchen von Signalen aus der zweiten Lage oder aus Multilagen auszuschließen ist [Mro89]. Bei Ethylen-Angebot auf sauerstoffvorbe-gasten Kupferfilmen ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Spektroskopiearten zu erkennen. Während eine ausreichend hohe Sauerstoff-Vorbegasung ein Löschen der Ethylen-Banden zur Folge hat (E vollständig, N teilweise) [Sie00], führt eine Sauerstoff-Vorbegasung in IR-Spektroskopie lediglich zu einer Verschiebung der E-Linien. Diese erscheinen nun bei den Frequenzen der bereits erwähnten E'-Banden, die IR-Moden sind gegenüber einem unbedeckten Kupferfilm unverschoben. Wie in Kapitel 7.2 bereits diskutiert wurde, hängt das mit den unterschiedlich hohen Energien der in der jeweiligen Spektroskopieart verwendeten Strahlung zusammen. Der Sauerstoff beeinflusst die sog. heißen Elektronen in Raman-Spektroskopie und unterdrückt die Raman-Emission, löscht also das Signal (zumindest teilweise). Die wesentlich niederenergetischen Elektronen im Bereich der Skin-Tiefe des Metalls, welche in IR-Spektroskopie von Bedeutung sind, bleiben vom Sauerstoff unbeeinflusst. Der Sauerstoff beeinflusst die Ethylen-Adsorption lediglich derart, dass eine Frequenzverschiebung der E-Banden beobachtet werden kann.

Die CO-Adsorptionsexperimente auf den unterschiedlichen Kupferoberflächen lassen Rückschlüsse auf die jeweilige Filmmorphologie zu. So kann aus der Schwingungsfrequenz, der Frequenzverschiebung mit zunehmender Bedeckung und der Anzahl der Schwingungs-peaks Information über den Metallfilm gewonnen werden. Auch die Linienform lässt wichtige Rückschlüsse auf die Filmmorphologie zu. Das wird ausführlicher in [Pri02] untersucht. Die Zuordnung der jeweiligen Peaks auf den verschiedenen Filmen zu unterschiedlichen Facetten wurde bereits im Kapitel 6 diskutiert, hier sollen nochmals die wichtigsten Befunde kurz angedeutet werden. Es sei nochmals erwähnt, dass Schwingungspeaks oberhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  darauf hindeuten, dass das CO-Molekül nur an ein Metallatom angebunden ist [Pri79], und dass Schwingungsbanden oberhalb etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  auf höher-indizierte Facetten schließen lassen [Hof83]. Auf dem rauen, stark inselförmigen Kupferfilm auf KBr findet man nur einen, jedoch sehr breiten Schwingungspeak. Es ist anzunehmen, dass sich unter diesem Peak noch weitere Strukturen befinden. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung geringfügig zu kleineren Frequenzen. Verschiebungsverhalten und Peakposition passen am ehesten zur (110)-Facette. Bei der CO-Adsorption auf Cu/MgO wurden stets zwei Absorptionspeaks gefunden. Das Intensitätsverhältnis hängt von der Filmdicke und der Bedeckung ab. Es sei nochmals betont, dass bei zunehmender Bedeckung die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander zu einer Intensitätsverschiebung von den niederfrequenten zu den höherfrequenten Peaks führt [Hof83]. Auf den Kupferfilmen auf Si(111) waren in Transmission nur in einem Fall Schwingungsbanden zu sehen (da dieser Film rauer war), sonst nur in IRAS-Geometrie. In allen Fällen passten die Frequenzen zu höherindizierten Facetten, eindeutige Hinweise auf (111)-Facetten wurden dagegen keine gefunden. Es ist aber auch hier wieder zu beachten, dass

die zu (111)-Facetten gehörenden Absorptionspeaks bei niedrigeren Frequenzen liegen als die zu höher-indizierten Facetten gehörenden, und dass auch hier ein Intensitätstransfer zu den höherfrequenten Banden stattfinden kann.

Für das CO-Angebot auf einem Kupferfilm auf KBr (Abb. 6.1) und auf dem rauen Kupferfilm auf Silizium (Abb. 6.20) wurde jeweils die Verstärkung abgeschätzt. Es wurden Verstärkungen von  $> 70$  für Cu/KBr und  $> 20$  für den rauen Cu/Si-Film berechnet [Puc01].

Im Falle des CO-Angebots auf dem Cu(111)-Einkristall stimmten sowohl Frequenz als auch das Vorzeichen der Frequenzverschiebung mit zunehmender Bedeckung gut mit den Erwartungen aus der Literatur überein.



## 9. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die IR-spektroskopische Untersuchung von Adsorbaten auf unterschiedlichen Kupferoberflächen im UHV. Es wurden Kupferfilme auf KBr(001), MgO(001) und Si(111) aufgedampft, die sich in ihrer Morphologie unterscheiden. Außerdem wurden Messungen an einem Cu(111)-Einkristall durchgeführt. Als Adsorbate wurden Ethylen, CO und Sauerstoff verwendet.

Eine besondere Rolle spielte das Ethylen als Adsorbat. Hierzu lagen Vergleichsmessungen in Raman-Spektroskopie vor, wo das Auftreten bestimmter Schwingungsbanden sowohl in Abhängigkeit von Filmmorphologie als auch von Vor- bzw. Nachbegasung mit anderen Adsorbaten untersucht wurde. Dabei war die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) von Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wurde die Ethylen-Adsorption auf Kupferoberflächen sowohl in IR-Transmissionsmessungen als auch in IR-Reflexionsmessungen (IRAS) untersucht. Wichtigste Fragen hierbei waren das Verständnis der erhaltenen Schwingungsspektren und die Untersuchung des IR-spektroskopischen Analogons zum SERS-Effekt, die oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (SEIRA). Es wurde untersucht, welche der theoretisch möglichen zwölf Schwingungsbanden in den IR-Spektren zu sehen sind. Dabei wurde sowohl die Filmmorphologie variiert (unterschiedliche Substrate, unterschiedliche Filmdicken) als auch die Proben temperatur ( $50 - 100\text{ K}$ ). Es konnte gezeigt werden, dass bei  $100\text{ K}$  sog. E-Banden von im freien Molekül Raman-aktiven Schwingungen das IR-Spektrum dominieren, während unterhalb der Kondensationstemperatur die IR-aktiven Schwingungen vorherrschen. In Koadsorptionsexperimenten mit CO konnte nachgewiesen werden, dass unterschiedliche Verstärkungsmechanismen vorliegen. Die Banden der im freien Ethylen-Molekül IR-aktiven Schwingungen werden über die Feldverstärkung verstärkt, während das Auftreten der Raman-E-Moden durch eine sog. first-layer-Verstärkung verursacht wird. Diese aus der Raman-Spektroskopie bereits bekannte first-layer-Verstärkung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals auch in Infrarotspektroskopie beobachtet. Die Größe der Feldverstärkung konnte über ein Kondensationsexperiment direkt auf KBr auf etwa eine Größenordnung abgeschätzt werden.

Koadsorptionsexperimente von Ethylen und Sauerstoff sollten Aufschluss über den aus der Raman-Spektroskopie bekannten Effekt des Sauerstofflöschens geben, also des Rückgangs der Ethylen-Schwingungsbanden bei Sauerstoff-Nachbegasung bzw. deren Unterdrückung bei Sauerstoff-Vorbegasung. Hier zeigte sich ein Unterschied zwischen den beiden Spektroskopiearten. Während in Raman-Spektroskopie die Sauerstoff-Nachbegasung zu einem Löschen der Ethylen-Banden führt (E vollständig, N teilweise), hängt das Löschverhalten in IR-Spektroskopie von der Menge des zuvor angebotenen Ethylens ab. Bei Ethylen-Angebot bis zur Sättigung werden die E-Banden in ihrer Intensität reduziert, bei geringerer Ethylen-Vorbegasung dagegen kann eine vollständige Auslöschung verbunden mit dem Herauswachsen frequenzverschobener sog. E'-Banden beobachtet werden. Diese Aussagen beziehen sich jedoch nur auf die beiden höherfrequenten E-Banden ( $\nu_2$  und  $\nu_3$ ), das Ver-

halten der E-Bande  $\nu_8$  ist dagegen etwas komplizierter und noch nicht völlig verstanden.

Adsorptionsexperimente mit CO wurden außerdem zur Untersuchung der Morphologie der Metallfilme auf den unterschiedlichen Substraten verwendet, da Schwingungsfrequenz, Frequenzverschiebung mit zunehmender Bedeckung, Anzahl der Schwingungsbanden und Linienform hierüber Aufschluss geben. Außerdem wurde durch Adsorption von CO und Sauerstoff die Adsorbat-Abhängigkeit der breitbandigen Basislinienverschiebung in den IR-Spektren untersucht, während die Adsorption von Ethylen auf Cu/Si und Cu/KBr deren Abhängigkeit von der Filmmorphologie verdeutlichte.

Für weitergehende Untersuchungen wäre eine eingehendere Überprüfung des Sauerstoff-Löschverhaltens der niederfrequenten Raman-E-Mode interessant. Prinzipiell von Interesse wäre, nachdem die Schwingungsspektren des Ethylen auf Kupferoberflächen gut verstanden sind, eine Untersuchung dieses Adsorbats auf anderen Metallen. Hier würde sich Silber anbieten, da hierzu ebenfalls zahlreiche Vergleiche in Ramanspektroskopie vorliegen (z.B. [Pet85, Ert86]). Da es sich bei Ethylen ( $C_2H_4$ ) um die einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung handelt, wäre auch der Übergang zu etwas komplexeren Molekülen von Interesse. Hierzu werden bereits erste Schritte in der Arbeitsgruppe unternommen. Angestrebt ist die IR-spektroskopische Untersuchung von Alkanthiolen, allerdings nicht im UHV, sondern in Lösungsmitteln [End02].

## Literaturverzeichnis

- [Alb77] M.G. Albrecht, J.A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5215.
- [Arv87] D. Arvanitis, L. Wenzel, K. Baberschke, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2435.
- [Ash76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing 1976).
- [Azz96] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, 3. Auflage (Elsevier Science, Amsterdam, 1996).
- [Ben01] R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej, M. Szymonski, *Surf. Sci.* **474** (2001) L197.
- [Ber63] D.W. Berreman, *Phys. Rev.* **130** (1963) 2193.
- [Ber97] S. Berthier, J. Peiro, *J. Phys. III France* **7** (1997) 537.
- [Blo35] K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007.
- [Blo37] K.B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51** (1937) 964.
- [Bly64] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2772.
- [Bra88] A.M. Bradshaw, E. Schweizer in R.J.H. Clark, R.E. Hester (eds.), *Spectroscopy of Surfaces* (J. Wiley and Sons, Chichester, 1988).
- [Bru00] A. Bruckbauer, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2000).
- [Bru01] Bruker, Software Handbuch zur Applikations- und Messsoftware OPUS, Version 3 (2001).
- [Cam01] M. Campos-Vallette, M.S. Saavedra, G.F. Diaz, R.E. Clavijo, Y. Martinez, F. Mendizabal, J. Costamagna, J.C. Canales, J.V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, *Vibr. Spectr.* **27** (2001) 15.
- [Cas90] E.M. McCash, *Vacuum* **40** (1990) 423.
- [Cha93] Y.J. Chabal, A.L. Harris, K. Raghavachari, J.C. Tully, *Intern. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 1031.
- [Cha00] Z. Chang, S. Haq, G. Thornton, *Surface Science* **467** (2000) L841.
- [Che01] P. Chen, K.Y. Kung, Y.R. Shen, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **494** (2001) 289.

- [Chh94] M. Chhiba, G. Vergoten, *J. Molec. Struc.* **326** (1994) 35.
- [Con92] T. Conard, J. Ghijsen, J.M. Vohs, P.A. Thiry, R. Caudano, *Surf. Sci.* **265** (1992) 31.
- [Coo96] J.C. Cook, E.M. McCash, *Surf. Sci.* **356** (1996) L445.
- [Die02] S. Diez, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2002).
- [Dem78] J.E. Demuth, *IBM J. Res. Develop.* **22** (1978) 265.
- [Dov01] G.I. Dovbeshko, V.I. Chegel, N.Y. Gridina, O.P. Repnytska, I.V. Sekirin, Y.M. Shirshov, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **4425** (2001) 158.
- [Dub82] L.H. Dubois, *Surf. Sci.* **119** (1982) 399.
- [Dum99] P. Dumas, M. Hein, A. Otto, B.N.J. Persson, P. Rudolf, R. Raval, G.P. Williams, *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 797.
- [Eil00] G. Eilers, K. Musaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 3780.
- [End02] D. Enders, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, in Vorbereitung.
- [Ert86] Ü. Ertürk, C. Pettenkofer, A. Otto, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **38** (1986) 113.
- [Ert87] Ü. Ertürk, A. Otto, *Surf. Sci.* **179** (1987) 163.
- [Eve99] J.K. Eve, E.M. McCash, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 575.
- [Fah99] G. Fahsold, J. Solbrig, A. Lehmann, *Appl. Surf. Sci.* **142** (1999) 253.
- [Fah00] G. Fahsold, A. Priebe, N. Magg, A. Pucci, *Thin Solid Films* **364** (2000) 177.
- [Fah02] G. Fahsold, M. Sinther, A. Priebe, S. Diez, A. Pucci, *Phys. Rev. B*, submitted.
- [Fah02a] G. Fahsold, M. Sinther, A. Priebe, S. Diez, A. Pucci (in preparation).
- [Fel51] P.B. Fellgett, Doctoral Thesis, University of Cambridge (1951).
- [Fel58] P.B. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19** (1958) 237.
- [Fis98] W.B. Fischer, I. Unverricht, C. Kuhne, G. Steiner, A. Schrattenholz, A. Maelicke, R. Salzer, *AIP* **430** (1998) 594.
- [Fle74] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26** (1974) 123.
- [Fuh98] D. Fuhrmann, D. Wacker, K. Weiss, K. Hermann, M. Witko, C. Wöll, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 2651.
- [Ge96] J.-Y. Ge, J. Dai, J.Z.H. Zhang, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 11432.



- 
- [Gen95] L. Genzel, *Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie*, in D. Haarer, H.W. Spiess (Hrsg.), *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1995).
- [Geu00] G. Geudtner, K. Jug, A.M. Köster, *Surf. Sci.* **467** (2000) 98.
- [Gra96] A.P. Graham, M.F. Bertino, F. Hofmann, J.P. Toennies, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 4749.
- [Gre98] J. Grewe, Ü. Ertürk, A. Otto, *Langmuir* **14** (1998) 696.
- [Har80] A. Hartstein, J.R. Kirtley, J.C. Tsang, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 201.
- [He86] J.-W. He, P.J. Møller, *Surf. Sci.* **178** (1986) 934.
- [Hei99] M. Hein, P. Dumas, A. Otto, G.P. Williams, *Surf. Sci.* **419** (1999) 308.
- [Hei00] M. Hein, P. Dumas, A. Otto, G.P. Williams, *Surf. Sci.* **465** (2000) 249.
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Auflage (Teubner, Stuttgart 1994).
- [Her45] G. Herzberg *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1945).
- [Hof83] F.M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **3** (1983) 107.
- [Hol92] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **16** (1992) 51.
- [Hor76] K. Horn, J. Pritchard, *Surf. Sci.* **55** (1976) 701.
- [Hsu00] C.-L. Hsu, E.F. McCullen, R.G. Tobin, *Chem. Phys. Lett.* **316** (2000) 336.
- [Int71] J.D.E. McIntyre, D.E. Aspnes, *Surf. Sci.* **24** (1971) 417.
- [Jak98] P. Jakob, B.N.J. Persson, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 8641.
- [Jea77] D.L. Jeanmaire, R.P. VanDuyne, *J. Electroanal. Chem.* **84** (1977) 1.
- [Jen92] C.J. Jenks, B.E. Bent, N. Bernstein, F. Zaera, *Surf. Sci. Lett.* **277** (1992) L89.
- [Jen00] T.R. Jensen, R.P. VanDuyne, S.A. Johnson, V.A. Maroni, *Appl. Spectrosc.* **54** (2000) 371.
- [Kai98] R.I. Kaiser, K. Roessler, *Astrophys. J.* **503** (1998) 959.
- [Kee93] A. Keens, A. Simon, J. Hellman, presented on the *Correction of the Nonlinear Response of Infrared Detectors*, IXth International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, Calgary, Canada, 23.-27. Aug. 1993.

- [Kel97] R. Kellner, B. Mizaikoff, M. Jakusch, H.D. Wanzenböck, N. Weissenbacher, *Soc. Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 495.
- [Kra99] O. Krauth, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1999).
- [Kra99a] O. Krauth, G. Fahsold, A. Pucci, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 3113.
- [Kra99b] O. Krauth, G. Fahsold, A. Lehmann, *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 79.
- [Kub94] J. Kubota, J.N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7653.
- [Kuh97] C. Kuhne, G. Steiner, W.B. Fischer, R. Salzer, *AIP* **430** (1998) 606.
- [Lan85] D.C. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 126.
- [Lan89] D.C. Langreth, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10020.
- [Lay02] M. Layer, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Arbeitsgruppe für Tieftemperaturphysik am Kirchhoff-Institut für Physik, persönliche Mitteilung.
- [Lin93] K.C. Lin, R.G. Tobin, P. Dumas, C.J. Hirschmugl, G.P. Williams, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2791.
- [Lin97] R. Linke, C. Becker, T. Pelster, M. Tanemura, K. Wandelt, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 655.
- [Luk00] R.A. Lukaszew, Y. Sheng, C. Uher, R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **67** (2000) 724.
- [Lun78] B.I. Lundquist, H. Hjelmberg, O. Gunnarsson, *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces* ed. B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis (Wiley, New York, 1978).
- [Lus01] M. Lust, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2001).
- [Lus01a] M. Lust, A. Priebe, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, noch unveröffentlichte Messung (2001).
- [Mar96] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **248** (1995) 336.
- [Mic91] A.A. Michelson, *Phil. Mag.* **31** (1891) 256.
- [Mic92] A.A. Michelson, *Phil. Mag.* **34** (1892) 280.
- [Mro89] I. Mrozek, A. Otto, *Appl. Phys.* **A49** (1989) 389.
- [Mun87] J.M. Mundenar, A.P. Baddorf, E.W. Plummer, L.G. Sneddon, R.A. DiDio, D.M. Zehner, *Surf. Sci.* **188** (1987) 15.
- [Mun88] J.M. Mundenar, E.W. Plummer, L.G. Sneddon, A.P. Baddorf, D.M. Zehner, G.R. Gruzalski, *Surf. Sci.* **198** (1988) L309.

- 
- [Mus98] V. Musolino, A. Selloni, R. Car, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 413.
- [Mus99a] V. Musolino, A. Dal Corso, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2761.
- [Mus99b] V. Musolino, A. Selloni, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 3242.
- [Nyb82] C. Nyberg, C.G. Tengstål, S. Andersson, M.W. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **87** (1982) 87.
- [Ord85] M.A. Ordal, R.J. Bell, R.W. Alexander, Jr., L.L. Long, M.R. Querry, *Applied Optics* **24** (1985) 4493.
- [Osa91] M. Osawa, M. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 9914.
- [Osa92] M. Osawa, K. Ataka, *Surf. Sci. Lett.* **262** (1992) L122.
- [Osa93] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, N. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.* **47** (1993) 1497.
- [Osa97] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 2861.
- [Ott92] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 1143.
- [Ott99] A. Otto, D. Diesing, S. Schatteburg, H. Janssen, *phys. stat. sol. (a)* **175** (1999) 297.
- [Ott01] A. Otto, *phys. stat. sol. (a)* **188** (2001) 1455.
- [Par99] S.C. Park, W.K. Park, J.M. Bowman, *Surf. Sci.* **427-428** (1999) 343.
- [Per81] B.N.J. Persson, *Chem. Phys. Lett.* **82** (1981) 561.
- [Per91] B.N.J. Persson, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 3277.
- [Pet85] C. Pettenkofer, J. Eickmans, Ü. Ertürk, A. Otto, *Surf. Sci.* **151** (1985) 9.
- [Pra86] K. Prabhakaran, P. Sen, C.N.R. Rao, *Surf. Sci.* **177** (1986) L971.
- [Pra88] K. Prabhakaran, C.N.R. Rao, *Surf. Sci.* **198** (1988) L307.
- [Pri79] J. Pritchard, *Surf. Sci.* **79** (1979) 231.
- [Pri02] A. Priebe, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2002).
- [Puc01] A. Pucci, Beitrag zur VAS10 (Tenth International Conference on Vibrations at Surfaces, Saint Malo, 2001).
- [Rav95] R. Raval, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1.
- [Ren02] V. De Renzi, R. Biagi, U. del Pennino, *Surf. Sci.* **497** (2002) 247.

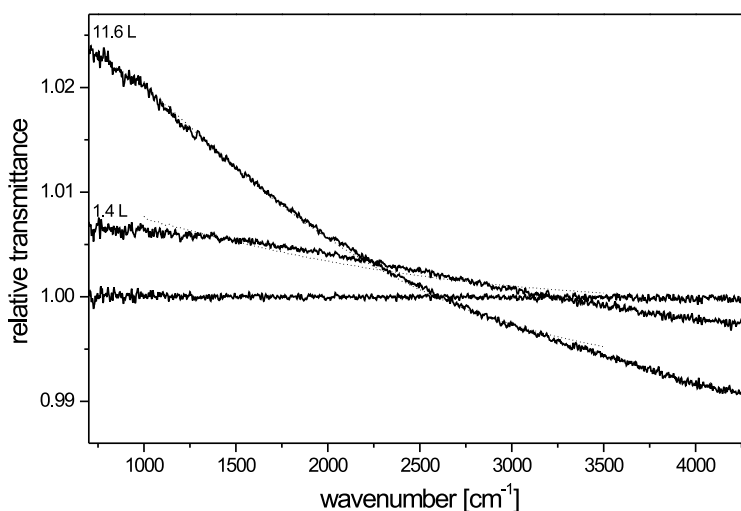
- [Ric79] N.V. Richardson, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **88** (1979) 255.
- [Rie90] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie* 5. Auflage (de Gruyter, Berlin 1990).
- [Rub11] H. Rubens, R.W. Wood, *Phil. Mag.* **21** (1911) 249.
- [Sat97] S. Sato, T. Suzuki, *Soc. Appl. Spectrosc.* **51** (1997) 1170.
- [Sch81] D. Schmeisser, K. Jacobi, *Surf. Sci.* **108** (1981) 421.
- [Sch82] D. Schmeisser, K. Jacobi, D.M. Kolb, *Appl. Surf. Sci.* **11/12** (1982) 164.
- [Sch95] O. Schaff, A.P.J. Stampfl, P. Hofmann, S. Bao, K.-M. Schindler, A.M. Bradshaw, R. Davis, D.P. Woodruff, V. Fritzsche, *Surf. Sci.* **343** (1995) 201.
- [Sex79] B.A. Sexton, *Surf. Sci.* **88** (1979) 299.
- [Sie00] C. Siemes, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2000).
- [Sie01] C. Siemes, A. Bruckbauer, A. Goussev, A. Otto, M. Sinther, A. Pucci, *J. Raman Spectrosc.* **32** (2001) 231.
- [Sin00] K. Singer, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2000).
- [Sin01] M. Sinther, A. Pucci, A. Otto, A. Priebe, S. Diez, G. Fahsold, *phys. stat. sol. (a)* **188** 1471.
- [Smi70] D.L. Smith, R.P. Merrill, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 5861.
- [Sol01] J. Solbrig, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2001).
- [Spi82] A. Spitzer, H. Lüth, *Surf. Sci.* **118** (1982) 121.
- [Sta00] P. Starzetz, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2000).
- [Ste00] G. Steiner, R. Salzer, W. Fischer, C. Kuhne, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **3918** (2000) 215.
- [Stu85] E.M. Stuve, R.J. Madix, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 3183.
- [Suz99] Y. Suzuki, H. Seki, T. Inamura, T. Tanabe, T. Wadayama, A. Hatta, *Surf. Sci.* **427-428** (1999) 136.
- [Suz99a] Y. Suzuki, H. Seki, T. Inamura, T. Tanabe, T. Wadayama, A. Hatta, *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 261.
- [Tan91] J.C. Tang, X.S. Feng, J.F. Shen, T. Fujikawa, T. Okazawa, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 13018.

- 
- [The] W. Theiss, SCOUT2 (bzw. SCOUT98) Firma M. Theiss, Hard- und Software for Optical Spectroscopy.
- [Tob92] R.G. Tobin, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 12110.
- [Tri88] N. Trivedi, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 12298.
- [VG] VG Gas Analysis Systems, Datenbank in der Massenspektrometersoftware GasWorks (Version 1.0).
- [Wan89] A. Wander, *Surf. Sci.* **216** (1989) L347.
- [Wan97] H.D. Wanzenböck, N. Weissenbacher, R. Kellner, *AIP* **430** (1998) 598.
- [Wen81] J.F. Wendelken, *Surf. Sci.* **108** (1981) 605.
- [Wit98] M. Witko, K. Hermann, *Appl. Cat. A: General* **172** (1998) 85.
- [www1] <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/katalyse2/katalyse2.htm>.
- [www2] <http://jab2000.dfg.de/detail23CHE558.html>.
- [Zhi01] Z. Zhijun, T. Imae, H. Sato, A. Watanabe, Y. Ozaki, *Langmuir* **17** (2001) 4564.
- [Zho94] J.B. Zhou, H.C. Lu, T. Gustafsson, P. Häberle, *Surf. Sci.* **302** (1994) 350.
- [Zho97] J.B. Zhou, T. Gustafsson, *Surf. Sci.* **375** (1997) 221.
- [Zuh77] R.A. Zuhr, J.B. Hudson, *Surf. Sci.* **66** (1977) 405.



## A. Fitspektren für Ethylen auf Kupferoberflächen

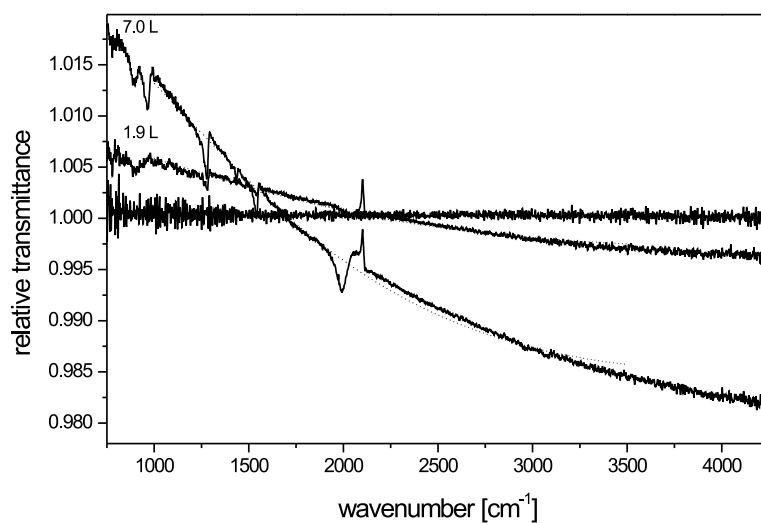
In Kapitel 6 wurden die Basislinien für Spektren von CO und Sauerstoff auf Cu/KBr und Cu/Si mittels des in Kapitel 2.3 vorgestellten, vereinfachten Drudemodells beschrieben. Es wurde dort bereits angedeutet, dass sich im Falle des Ethylen die Spektren teilweise weniger gut beschreiben ließen. Für Ethylen auf  $5\text{ nm}$  Kupfer auf Si(111) bei etwa  $100\text{ K}$  (Film aus Experiment CuSi05 in [Die02], Adsorbatspektren bereits in Abb. 5.19 dargestellt) war (zumindest für hohe Bedeckungen) eine gute Beschreibung der adsorbatinduzierten Basislinienverschiebung fast über den gesamten Frequenzbereich möglich (Abb. A.1). Im Falle



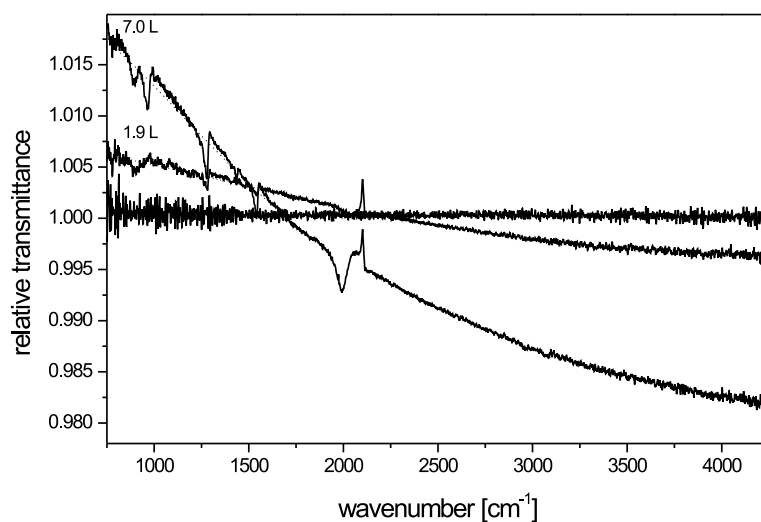
**Abb. A.1:** Ethylen auf  $5\text{ nm}$  Cu/Si(111) bei  $100\text{ K}$  mit Fitspektren (gestrichelt). Die gemessenen Spektren wurden bereits in Abb. 5.19 gezeigt. In Kapitel 5.4 ist die Messung ausführlicher beschrieben.

von Ethylen auf etwa  $5\text{ nm}$  Cu/KBr bei ca.  $100\text{ K}$  kann die Basislinie dagegen nur wesentlich schlechter beschrieben werden (Abb. A.2).<sup>1</sup> Schränkt man dagegen den Fitbereich auf den Frequenzbereich unterhalb der Strukturen bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  ein, so kann auch in diesem Fall eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Fit und Messspektrum gefunden werden (Abb. A.3). Solche Fitergebnisse über einen stark eingegrenzten Frequenzbereich müssen eventuell unter Vorbehalt betrachtet werden. Die Beschreibung der Spektren für Ethylen auf Cu/KBr ist zum derzeitigen Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschlossen, endgültige Ergebnisse hierzu werden in [Fah02a] gezeigt werden. Analog zu Kapitel 6 wurden aus den Fitspektren die Änderungen von Streurate, Plasmafrequenz und statischem Widerstand (vgl. Gleichung (2.25)) berechnet. Die Ergebnisse sind für Ethylen auf Cu/Si in Abb. A.4 dargestellt, für Ethylen auf Cu/KBr in Abb. A.5. Dabei wurden die in Abb. A.2

<sup>1</sup>Die Strukturen bei etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  deuten auf adsorbiertes CO hin, welches sich im Restgas während des Filmaufdampfens befunden hat. Der Druck kann beim Aufdampfen teilweise Werte von etwa  $5 - 8 \cdot 10^{-10}\text{ hPa}$  annehmen.

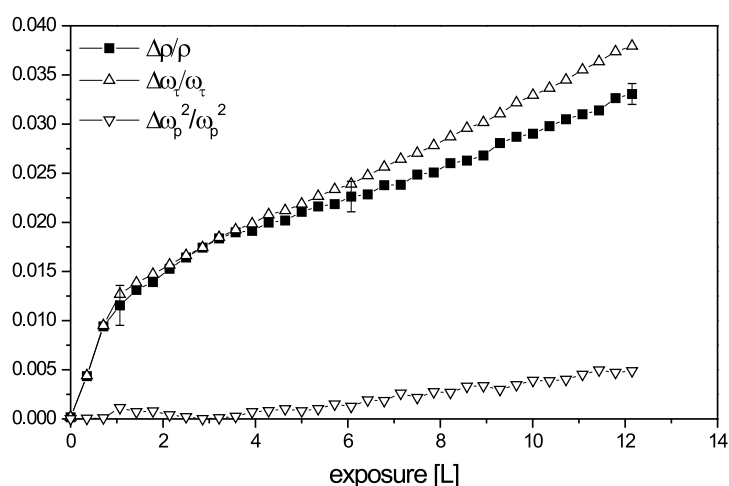


**Abb. A.2:** Ethylen auf  $5.4 \text{ nm}$  Cu/KBr(001) bei  $100 \text{ K}$  mit Fitspektren (gestrichelt). Die gemessenen Spektren wurden bereits in Abb. 5.1 gezeigt und in Kapitel 5.1 ausführlicher beschrieben.



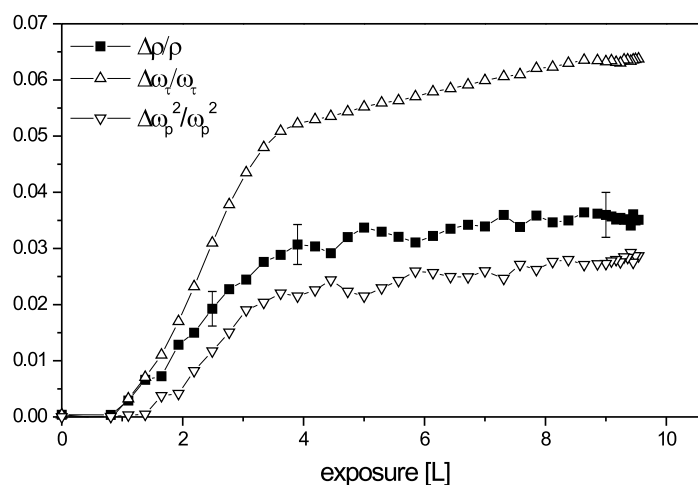
**Abb. A.3:** Spektren aus Abb. A.2 nur über einen Frequenzbereich von  $800 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  gefittet (gestrichelt).





**Abb. A.4:** Änderung von Streurate, Plasmafrequenz und statischem Widerstand mit zunehmendem Ethylen-Angebot auf 5 nm Cu/Si bei etwa 100 K. Die Ergebnisse wurden aus den Fitspektren in Abb. A.1 berechnet.

gezeigten Fitspektren verwendet.



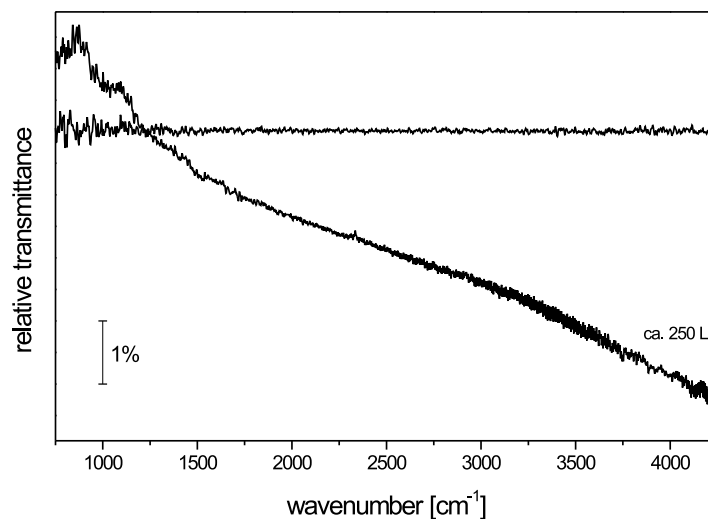
**Abb. A.5:** Änderung von Streurate, Plasmafrequenz und statischem Widerstand mit zunehmendem Ethylen-Angebot auf 5.4 nm Cu/KBr bei etwa 100 K. Die Ergebnisse wurden aus den Fitspektren in Abb. A.2 berechnet.



## B. Kondensationsexperiment von Ethylen auf Cu/Si

Dieses Kapitel knüpft direkt an Kapitel 5.4 an und soll einen weiteren Versuch zum Multilagenwachstum auf einem glatten Kupferfilm auf Silizium vorstellen.

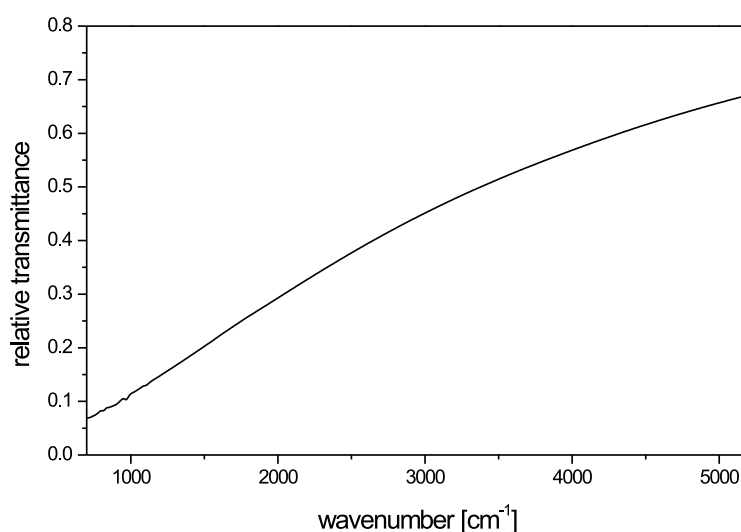
Für dieses Experiment wurde ein Probenhalter mit einem Kupferrahmen (wie er auch für die Experimente mit KBr verwendet wurde und in Abb. 3.3 zu sehen ist) so umgebaut, dass man einen Silizium-Wafer befestigen konnte. Zusätzlich musste der Probenhalter mit einem Hochspannungsanschluss ausgestattet werden, damit man hohe Temperaturen erreichen kann. Für  $7 \times 7$ -Rekonstruktion erforderliche Temperaturen (ca.  $1000\text{ K}$  bei wasserstoffterminiertem Silizium [Ren02]) konnten jedoch nicht erreicht werden. Daher wurde hier ein etwas anderes Präparationsverfahren gewählt. Zunächst wurde ein Si(111)-Wafer wasserstoffterminiert. Nach Einbau in die UHV-Kammer und direkt vor Aufdampfen des Kupferfilms wurde die Probe auf etwa  $820\text{ K}$  geheizt. Der Wasserstoff ist bei etwa  $500^\circ\text{C}$  vollständig desorbiert [Ren02]. Anschließend wurde die Probe auf etwa  $100\text{ K}$  abgekühlt und es wurde ein  $4.9\text{ nm}$  dicker Kupferfilm aufgedampft. Danach wurde der Probenhalter mit flüssigem Helium gekühlt, womit nun eine Endtemperatur von etwas weniger als  $50\text{ K}$  erreicht wurde. Anschließend wurde Ethylen angeboten (Abb. B.1). Auch



**Abb. B.1:** Ethylen-Angebot bei etwa  $50\text{ K}$  (siehe Anmerkung im Text) auf einen bei  $100\text{ K}$  hergestellten,  $4.9\text{ nm}$  dicken Kupferfilm auf Si(111). Aufgrund der Instabilität des Experiments (Zeitdauer zwischen Aufnahme der Referenz und des gezeigten Spektrums  $178\text{ min}$ ) lässt sich über die Größe der Basislinienverschiebung keine Aussage machen.

nach etwa  $250\text{ L}$  Ethylen-Angebot bei einem Druck von etwa  $6 \cdot 10^{-8}\text{ hPa}$  waren noch keine Ethylen-Schwingungsbanden zu sehen, obwohl man eigentlich unterhalb der Ethylen-Kondensationstemperatur war. Das Fehlen der bei  $100\text{ K}$  auf rauen Filmen sichtbaren Banden bestätigt, dass der Film eine vergleichsweise glatte Morphologie hatte, die Banden vom kondensierten Ethylen hätten aber dennoch zu sehen sein sollen. Eine Möglichkeit ist,

dass der Kontakt zwischen Kupferrahmen (der auf jeden Fall eine Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur hatte) und Silizium keine optimale Kühlung des Siliziums ermöglichte und daher die Proben­temperatur höher war. Eine derart starke Temperatur­differenz ist eher unwahrscheinlich, da auch bei der Konstruktion des Probenhalters nach [Lay02] vorgegangen wurde und sämtliche Wärmequellen in der UHV-Kammer, wie beispielsweise die Ionisationsmessröhre, abgeschaltet wurden.<sup>1</sup> Eine andere Möglichkeit liegt in der Morphologie der Filme. Da diese Filme sehr glatt sind, erwartet man hier nur eine sehr geringe Verstärkung. Es ist möglich, dass die Signale so gering sind, dass sie in dieser Messanordnung nicht vom Rauschen unterschieden werden können. In Abb. B.2 ist eine Simulationsrechnung eines Transmissionsspektrums eines 5 nm dicken Kupferfilms auf Silizium dargestellt. Man erkennt, dass im Frequenzbereich der Ethylen-Schwingungen un-



**Abb. B.2:** Simulation eines Transmissionsspektrums eines 5 nm dicken Kupferfilms auf Silizium.

terhalb 2000  $cm^{-1}$  das Transmissionsvermögen sehr gering ist (weniger als 30 %, unterhalb 1000  $cm^{-1}$  sogar weniger als 10 %). Es ist möglich, dass die Schwingungen auch aufgrund des geringen Signals nicht zu sehen sind. Eine andere Erklärung könnte sein (falls die Proben­temperatur wirklich klein genug war), dass die Ethylen-Moleküle auf dieser Oberfläche so orientiert sind, dass die infrarotaktiven Moden nicht sichtbar sind.

---

<sup>1</sup>Die Druckmessung erfolgte hier über das Massenspektrometer, das weniger Wärmestrahlung auf der Probe erzeugt als die Messröhre. Die Druckmessung wurde hierdurch zwar etwas ungenauer (vgl. Kapitel 5.1), war aber für die große Menge des angebotenen Gases ausreichend gut.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Mögliche Messgeometrien zur Adsorbatspektroskopie an Oberflächen. . . . .	6
2.2	Veranschaulichung des Modells zum first-layer-SERS von Persson. . . . .	8
3.1	Übersicht über die Messapparatur . . . . .	16
3.2	Erklärung der Bezeichnungen in Abb. 3.1. . . . .	17
3.3	Probenhalter für Messungen an Ionenkristallen (z.B. KBr). . . . .	17
3.4	Probenhalter für den Cu(111)-Einkristall. . . . .	18
3.5	TDS-Spektrum aus [Gre98] . . . . .	20
3.6	Schema eines Michelson-Interferometers . . . . .	21
3.7	Erklärung zur Driftkorrektur der IR-Spektren . . . . .	24
3.8	Aufzeichnung des Drucks während eines Gasangebots . . . . .	25
4.1	IR-Transmissionsspektren von KBr(001) und MgO(001) . . . . .	27
4.2	AFM-Bilder von Cu/KBr und Cu/Si . . . . .	29
4.3	Schnitte durch das Höhenprofil beider Proben entlang einer ausgewählten Linie. . . . .	30
4.4	AFM-Bild eines etwa 5 nm dicken Kupferfilms auf MgO(001). . . . .	31
4.5	IR-Spektren während des Aufdampfens von Kupfer auf MgO . . . . .	31
4.6	IR-Spektren während des Aufdampfens von Kupfer auf KBr . . . . .	32
4.7	IR-Spektren während des Aufdampfens von Kupfer auf Silizium . . . . .	33
4.8	Vergleich der Streuraten für verschiedene Kupferfilme in Abhängigkeit von der Dicke . . . . .	33
4.9	Darstellung der mittleren quadratischen Abweichung aus einem sog. Ras- terfit in Abhängigkeit der Fitparameter $\alpha$ und $\beta^2$ . . . . .	34
4.10	LEED-Bilder eines Cu(111)-Einkristalls . . . . .	35
4.11	Übersicht über die zwölf theoretisch möglichen Schwingungen des Ethylen- Moleküls . . . . .	37
4.12	Berechnete Frequenzen der zwölf Schwingungsmoden eines Ethylen-Moleküls	38
4.13	Mögliche Schwingungen eines an einer Oberfläche adsorbierten CO-Moleküls	39
5.1	Ethylen auf 5.4 nm Cu/KBr bei 100 K . . . . .	43
5.2	Peakflächen für die Raman-E-Moden $\nu_2$ und $\nu_3$ , sowie für die IR-Mode $\nu_7$ aufgetragen gegenüber dem Ethylen-Angebot. . . . .	44
5.3	Ethylen auf 5.4 nm Cu/KBr bei 100 K. Bereich höherer Frequenzen. . . . .	45
5.4	Bereich höherer Frequenzen aus einem weiteren Ethylen-Adsorptionsexperiment bei 100 K auf 4.9 nm Cu/KBr. . . . .	46
5.5	Aufdampfspektren von Kupfer auf KBr(001) bei 100 K. Die Endfilmdicke beträgt etwa 4 nm. . . . .	47

5.6	Ethylen-Angebot auf einem etwa 4 nm dicken Kupferfilm auf KBr bei 100 K.	48
5.7	Vergleich von Ethylen-Spektren in Sättigung bei 100 K auf unterschiedlich dicken Cu/KBr-Filmen . . . . .	48
5.8	Skizze zur unterschiedlichen Dicke der Kupferfilme auf KBr . . . . .	49
5.9	Ethylen auf 5.4 nm Cu/KBr bei etwa 50 K . . . . .	50
5.10	Ethylen direkt auf KBr(001) bei etwa 50 K . . . . .	51
5.11	Ethylen-Angebot bei etwa 100 K auf einem bei etwa 50 K aufgedampften, 5.2 nm dicken Cu/KBr-Film . . . . .	52
5.12	Ethylen auf 6.1 nm Cu/MgO bei etwa 75 K. Der Film wurde bei Raumtemperatur aufgedampft. . . . .	53
5.13	Oberschwingung . . . . .	54
5.14	IRAS-Spektrum (75°) von Ethylen auf Cu/MgO bei etwa 75 K. Der Kupferfilm wurde bei Raumtemperatur aufgedampft und hat eine Dicke von 8 nm. . . . .	55
5.15	Peakflächen der IR-aktiven Moden für verschiedene Systeme gegenüber dem Ethylen-Angebot. . . . .	56
5.16	Vergleich der Bande der IR-aktiven Schwingung $\nu_{12}$ auf Cu/KBr und Cu/MgO bei vergleichbarem Ethylen-Angebot, jeweils unterhalb der Kondensationstemperatur des Ethylen. . . . .	57
5.17	Peakfläche für die Raman-E-Mode $\nu_3$ aus dem Experiment in Abb. 5.9 gegenüber dem Ethylen-Angebot. . . . .	58
5.18	Bestimmung der Verstärkung aus den Peakflächen der Ethylenbanden auf Cu/KBr und KBr . . . . .	59
5.19	IR-Transmissionsspektren von Ethylen auf 5 nm Cu/Si(111). Der Film wurde bei 100 K präpariert, bei dieser Temperatur wurde auch Ethylen angeboten. . . . .	59
5.20	Ethylen-Angebot bei etwa 70 K auf einen bei 100 K hergestellten und 5 nm dicken Kupferfilm auf Si(111). . . . .	60
5.21	IRAS-Spektrum (80°) von Ethylen auf etwa 13 nm Cu/Si(111). Der Film wurde bei etwa 100 K hergestellt, bei dieser Temperatur wurde auch Ethylen angeboten. . . . .	61
5.22	Zeitlicher Verlauf von Ist- und momentaner Soll-Temperatur während eines TDS-Experiments. . . . .	62
5.23	TDS-Spektrum von Ethylen auf Cu/Si(111). Der Film wurde bei 100 K hergestellt und hatte eine Endfilmdicke von etwa 9 nm (Details im Text), die insgesamt angebotene Menge Ethylen war 15 L. Heizrate 2 K/s. . . . .	63
5.24	TDS-Spektrum von Ethylen auf Cu/Si(111). Der Film wurde bei 100 K aufgedampft und hatte eine Dicke von etwa 7 nm. Die insgesamt angebotene Menge Ethylen war 13 L. Heizrate 0.5 K/s. . . . .	64
5.25	IRAS-Spektrum (85°) von Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall bei $\approx$ 125 K. . . . .	65
5.26	IRAS-Spektrum (85°) von Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall bei $\approx$ 125 K. Es wurde über neun Spektren mit jeweils 100 Scans gemittelt. . . . .	66

5.27	IRAS-Spektrum unter etwa $87^\circ$ von 0.16 <i>L</i> Ethylen auf einem 30 <i>nm</i> dicken Cu(111)-Film. Die Abbildung ist aus [Hei00] entnommen. . . . .	66
5.28	TDS-Spektrum von Ethylen auf einem Cu(111)-Einkristall. Heizrate etwa 2 <i>K/s</i> . . . . .	67
6.1	CO-Angebot bei etwa 100 <i>K</i> auf einem bei gleicher Temperatur aufgedampften, 5.1 <i>nm</i> dicken Kupferfilm auf KBr. . . . .	69
6.2	Peak der CO-Streckschwingung auf 5.1 <i>nm</i> Cu/KBr bei 100 <i>K</i> . . . . .	70
6.3	Fitspektren von CO auf Cu/KBr . . . . .	71
6.4	Änderungen von statischem Widerstand $\Delta\rho/\rho$ , Streurate $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$ und Plasmafrequenz $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$ gegenüber dem CO-Angebot. . . . .	71
6.5	Sauerstoff auf 5.1 <i>nm</i> Cu/KBr bei 100 <i>K</i> . . . . .	72
6.6	Fitspektren von Sauerstoff auf Cu/KBr . . . . .	72
6.7	Änderungen von statischem Widerstand $\Delta\rho/\rho$ , Streurate $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$ und Plasmafrequenz $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$ gegenüber dem Sauerstoffangebot. . . . .	73
6.8	Vergleich der IR-Spektren während des Aufdampfens zweier Kupferfilme auf MgO . . . . .	74
6.9	IR-Spektren von adsorbiertem CO bei 100 <i>K</i> auf einem bei Raumtemperatur auf MgO aufgedampften Kupferfilm. . . . .	75
6.10	Genauere Betrachtung des Frequenzbereichs um $2100\text{ cm}^{-1}$ für CO adsorbiert auf Cu/MgO (IR-Spektren aus Abb. 6.9). . . . .	75
6.11	IR-Spektren von adsorbiertem CO bei 100 <i>K</i> auf einem bei Raumtemperatur auf MgO aufgedampften Kupferfilm. . . . .	76
6.12	Genauere Betrachtung des Frequenzbereichs um $2100\text{ cm}^{-1}$ für CO adsorbiert auf Cu/MgO (IR-Spektren aus Abb. 6.11). . . . .	77
6.13	IRAS-Spektrum ( $75^\circ$ ) von CO auf einem 10 – 15 <i>nm</i> dicken Kupferfilm auf MgO, unpolarisiert. . . . .	78
6.14	IRAS-Spektrum ( $75^\circ$ ) von CO auf einem etwa 15 <i>nm</i> dicken Kupferfilm auf MgO. Zur Aufnahme dieser Spektren wurde ein p-Polarisator verwendet. . . . .	78
6.15	Vergleich einiger IRAS-Messungen aus Abb. 6.14 (mit Polarisator) und Abb. 6.13 (ohne Polarisator). Die ohne Polarisator aufgenommenen Spektren (gestrichelte Linien) wurden korrigiert, um sie mit den in p-Polarisation aufgenommenen Spektren (durchgezogene Linien) direkt vergleichen zu können. . . . .	79
6.16	IRAS-Spektren unter $85^\circ$ von CO auf Cu(111) bei etwa 125 <i>K</i> . . . . .	80
6.17	CO-Angebot auf einem 5 <i>nm</i> dicken, glatten Kupferfilm auf Si(111) bei 100 <i>K</i> . Bei dieser Temperatur wurde auch der Film aufgedampft. Die Fitspektren sind gestrichelt dargestellt. . . . .	81
6.18	CO-Angebot auf einem glatten Kupferfilm auf Si(111). Die Präparation des Films ist im Text erklärt, die Angebotstemperatur war etwa 100 <i>K</i> . Man beachte, dass das Spektrum für 5.4 <i>L</i> tiefer liegt als das für 3.0 <i>L</i> . Eine Erklärung hierzu wird im Text gegeben. . . . .	82

6.19	Darstellung einiger Spektren aus Abb. 6.18 zusammen mit Fitspektren (gestrichelt). . . . .	83
6.20	CO-Angebot auf einem raueren Kupferfilm auf Si(111) (CuSi06 aus [Die02], Filmdicke 4.9 nm). Aufdampf- und Angebotstemperatur war etwa 100 K. . . . .	83
6.21	Der Frequenzbereich um die CO-Streckschwingungsbande für CO auf Cu/Si(111) bei etwa 100 K. . . . .	84
6.22	IRAS-Spektren (80°) von CO bei 100 K auf einem etwa 10 nm dicken, ausgeheilten (400 K) Kupferfilm auf Si(111). . . . .	85
6.23	IRAS-Spektren (80°) bei etwa 100 K von CO auf einem etwa 11 nm dicken Kupferfilm auf Si(111). Dieser Film wurde vor dem CO-Angebot nicht ausgeheilt, Details siehe Text. . . . .	85
6.24	IRAS-Spektren (80°) bei etwa 100 K auf einem etwa 14 nm dicken Kupferfilm (Details siehe Text) auf Si(111). Dieser Film wurde vor dem CO-Angebot nicht ausgeheilt. . . . .	86
6.25	IR-Transmissionsspektren eines etwa 6 nm dicken Kupferfilms auf Si(111) bei Begasung mit Sauerstoff (Temperatur etwa 100 K). Die Fitspektren sind gestrichelt dargestellt. . . . .	87
6.26	Änderungen von statischem Widerstand $\Delta\rho/\rho$ , $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$ und Plasmafrequenz $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$ gegenüber dem CO-Angebot. Der Rückgang der Größen oberhalb 5 L wird im Text näher erläutert. . . . .	88
6.27	Änderungen von statischem Widerstand $\Delta\rho/\rho$ , $\Delta\omega_\tau/\omega_\tau$ und Plasmafrequenz $\Delta\omega_p^2/\omega_p^2$ gegenüber dem Sauerstoff-Angebot. . . . .	88
6.28	Vergleichende Übersicht der Transmissionsmessungen von CO auf verschiedenen Kupferoberflächen . . . . .	89
6.29	Die Entwicklung der Peakflächen für die CO-Schwingungsbande auf unterschiedlichen Kupferoberflächen als Funktion der Dosis. Im hier gezeigten Diagramm werden die in verschiedenen Transmissionsmessungen beobachteten Peaks verglichen. . . . .	90
6.30	Vergleichende Übersicht der Reflexionsmessungen von CO auf unterschiedlichen Kupferoberflächen . . . . .	91
6.31	Die Entwicklung der Peakflächen für die CO-Schwingungsbande auf unterschiedlichen Kupferoberflächen als Funktion der Dosis. Im hier gezeigten Diagramm werden die in verschiedenen Reflexionsmessungen beobachteten Peaks verglichen. Die Fehlerbalken für die Kurven auf Cu/Si und Cu(111) werden in diesem Maßstab bereits durch die Größe der Kurvensymbole abgedeckt. . . . .	92
6.32	Vergleich der Peakflächen für CO auf Cu/Si in Transmissions- und Reflexionsgeometrie. . . . .	93
7.1	Ethylen-Angebot bei 100 K auf einen 5.1 nm dicken, CO-vorbelasteten Kupferfilm auf KBr. . . . .	95
7.2	Ethylen auf 5.7 nm Cu/KBr bei 100 K. . . . .	97



- 
- 7.3 CO-Angebot bei 100 *K* nach etwa 8.5 *L* Ethylen auf 5.7 *nm* Kupfer auf KBr. 97
- 7.4 Die IR-Spektren aus Abb. 7.3 wurden auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen. . . . . 98
- 7.5 Ethylen-Angebot bei 100 *K* auf einem bei gleicher Temperatur aufgedampften 5.0 *nm* dicken Kupferfilm auf KBr. Aufgrund des geringen Ethylen-Angebots sind hier nur die Raman-E-Moden zu erkennen, nicht aber die IR-Moden. . . . . 99
- 7.6 CO-Angebot bei 100 *K* nach 2.5 *L* Ethylen auf 5.0 *nm* Kupfer auf KBr. Die Spektren wurden auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen. . . 99
- 7.7 Ethylen-Angebot bei 100 *K*, nachdem dieser 5.0 *nm* dicke Kupferfilm auf KBr bereits 2.5 *L* Ethylen und 8.5 *L* CO begast wurde. Die Spektren sind auf den Ethylen- und CO-vorbegasteten Kupferfilm als Referenz bezogen. . . 100
- 7.8 Ethylen-Angebot bei 100 *K* auf einem 4.9 *nm* dicken Kupferfilm auf KBr. . 100
- 7.9 Spektren während des Sauerstoff-Angebots bei 100 *K* auf einen Ethylenbegasteten, 4.9 *nm* dicken Cu/KBr-Film. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot. . . . . 101
- 7.10 Die während des Sauerstoffangebots aufgenommenen IR-Spektren wurden im Gegensatz zu Abb. 7.9 auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogen. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot. . . . 102
- 7.11 Die auf den unbedeckten Kupferfilm bezogenen und während des Sauerstoff-Angebots aufgenommenen Spektren aus Abb. 7.10 wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen durch eine Basislinie dividiert und vertikal gegeneinander verschoben. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot. 102
- 7.12 Spektren des zweiten Ethylen-Angebots bei 100 *K* nachdem die Probe zuerst mit etwa 7.5 *L* Ethylen und 10 *L* Sauerstoff begast wurde. Die Spektren wurden auf den bereits mit Ethylen und Sauerstoff begasteten Kupferfilm als Referenz bezogen. Die Dosisangaben beziehen sich auf das zweite Ethylen-Angebot. . . . . 103
- 7.13 Ethylen-Angebot bei etwa 100 *K* auf einen 5.3 *nm* dicken Cu/KBr-Film. Das Einlassventil wurde vor Erscheinen der IR-Banden geschlossen. . . . . 103
- 7.14 IR-Spektren während des Sauerstoff-Angebots bei 100 *K* auf einen mit etwa 3.5 *L* Ethylen-vorbegasteten Kupferfilm auf KBr. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot. . . . . 104
- 7.15 Die auf den unbedeckten Kupferfilm als Referenz bezogenen Spektren und während des Sauerstoffangebots aufgenommenen Spektren wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen durch eine Basislinie dividiert und vertikal gegeneinander verschoben. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Sauerstoff-Angebot. . . . . 105

7.16	Spektren des zweiten Ethylen-Angebots nach etwa 3.5 <i>L</i> Ethylen und 15 <i>L</i> Sauerstoff. Die Spektren sind auf den bereits mit Ethylen und Sauerstoff vorbegebenen Kupferfilm bezogen. Die Dosisangaben beziehen sich auf das zweite Ethylen-Angebot. Die während des Aufdampfens des Kupferfilms aufgenommenen IR-Spektren sind in Abb. 7.17 zu sehen. . . . .	105
7.17	IR-Spektren während des Aufdampfens eines 5.3 <i>nm</i> dicken Kupferfilms auf KBr bei 100 <i>K</i> . . . . .	106
7.18	IR-Spektren während des Ethylen-Angebots bei etwa 100 <i>K</i> eines mit 10 <i>L</i> Sauerstoff vorbegebenen, 5.1 <i>nm</i> dicken Kupferfilms auf KBr. Die Dosisangaben beziehen sich auf das Ethylen. . . . .	107
8.1	Zusammenstellung der Änderungen von Streurate und Plasmafrequenz aus den Fitspektren in den Abb. 6.3, 6.6, A.1 und A.2. . . . .	112
A.1	Ethylen auf 5 <i>nm</i> Cu/Si(111) bei 100 <i>K</i> mit Fitspektren (gestrichelt). Die gemessenen Spektren wurden bereits in Abb. 5.19 gezeigt. In Kapitel 5.4 ist die Messung ausführlicher beschrieben. . . . .	127
A.2	Ethylen auf 5.4 <i>nm</i> Cu/KBr(001) bei 100 <i>K</i> mit Fitspektren (gestrichelt). Die gemessenen Spektren wurden bereits in Abb. 5.1 gezeigt und in Kapitel 5.1 ausführlicher beschrieben. . . . .	128
A.3	Spektren aus Abb. A.2 nur über einen Frequenzbereich von 800 – 1800 <i>cm</i> <sup>-1</sup> gefittet (gestrichelt). . . . .	128
A.4	Änderung von Streurrate, Plasmafrequenz und statischem Widerstand mit zunehmendem Ethylen-Angebot auf 5 <i>nm</i> Cu/Si bei etwa 100 <i>K</i> . Die Ergebnisse wurden aus den Fitspektren in Abb. A.1 berechnet. . . . .	129
A.5	Änderung von Streurrate, Plasmafrequenz und statischem Widerstand mit zunehmendem Ethylen-Angebot auf 5.4 <i>nm</i> Cu/KBr bei etwa 100 <i>K</i> . Die Ergebnisse wurden aus den Fitspektren in Abb. A.2 berechnet. . . . .	129
B.1	Ethylen-Angebot bei etwa 50 <i>K</i> (siehe Anmerkung im Text) auf einen bei 100 <i>K</i> hergestellten, 4.9 <i>nm</i> dicken Kupferfilm auf Si(111). Aufgrund der Instabilität des Experiments (Zeitdauer zwischen Aufnahme der Referenz und des gezeigten Spektrums 178 <i>min</i> ) lässt sich über die Größe der Basislinienverschiebung keine Aussage machen. . . . .	131
B.2	Simulation eines Transmissionsspektrums eines 5 <i>nm</i> dicken Kupferfilms auf Silizium. . . . .	132

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei allen zu bedanken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren.

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, sowie die Bereitstellung des interessanten Themas. Außerdem möchte ich mich für ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die hervorragende Betreuung der Arbeit bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Maarten DeKieviet für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Andreas Otto (Universität Düsseldorf) und seiner Arbeitsgruppe für die gute Kooperation und die vielen Anregungen zu weiteren Experimenten.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Fahsold für die vielen Tipps vor allem auch in experimenteller Hinsicht. Außerdem möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Pucci für die gute Zusammenarbeit bedanken; insbesondere bei Stephan Diez, dessen Kupferfilme auf Silizium ich für anschließende Adsorptionsexperimente verwenden konnte.

Aus der Arbeitsgruppe von Prof. Hess am Physikalisch-Chemischen Institut möchte ich mich bei Herrn Abbas Khan für die Aufnahme der AFM-Bilder bedanken, sowie bei Herrn Patrick Patzner für die Wasserstoffterminierung einer Silizium-Probe.

Auch Herrn Richard Schillinger vom Max-Planck-Institut für Kernphysik möchte ich für die Wasserstoffterminierung einer Silizium-Probe danken.

Meinen Eltern möchte ich für die Unterstützung während des gesamten Studiums danken.