

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Jan Pischel  
aus Herrenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 2014



Über die  
schwingungsspektroskopische  
Untersuchung  
von Anregungen  
im mittleren und fernen Infrarot  
an Oberflächen  
metallischer Einkristalle

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci  
Prof. Dr. Albrecht Winnacker



## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden einkristalline Metalloberflächen und deren Wechselwirkung mit Adsorbaten mittels Schwingungsspektroskopie im Ultrahochvakuum (UHV) charakterisiert. Die untersuchten Systeme reichen von der glatten, unbedeckten Oberfläche über aufgeraute und oxidierte Oberflächen bis hin zu anorganischen und organischen Adsorbaten auf den Oberflächen: Die Existenz des akustischen Oberflächenplasmons der Cu(111)-Oberfläche wurde bestätigt; bisherige Annahmen über seine Gruppengeschwindigkeit konnten korrigiert werden. Es konnte weiter gezeigt werden, dass die dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf der Cu(110)-Oberfläche zu einer anisotropen, aber in beide Hauptsymmetrierichtungen von Null verschiedenen Änderung des Oberflächenwiderstands führt. Die erste schwingungsspektroskopische Untersuchung der Adsorption von CO auf Au(111) unter UHV-Bedingungen brachte den Nachweis einer chemischen Wechselwirkung zwischen Molekül und glatter Oberfläche. Aufgeraute Cu(110)-Oberflächen weisen wie raue Cu(111)-Oberflächen niederenergetische Anregungen auf, die als Schwingungen von unterkoordinierten Atomen an Stufenkanten oder als an Adatom-Inseln lokalisierte plasmonische Anregungen interpretiert werden können. Aufrauung des Substrats auf atomarer Größenordnung führt zu einer signifikanten Änderung der Schwingungsspektren der Adsorbate CO auf Au(111) und Ethen auf Cu(110). HTMGT, ein großes guanidiny-funktionalisiertes Aromat, bildet auf Au(111) bei Bedeckungen in der Submonolage Oberflächenkomplexe, deren Infrarotspektren denen des HTMGT-Kations ähneln. Tiefe Substrattemperaturen unterdrücken die Ausbildung solcher Komplexe effektiv.

## Abstract

Single crystalline metal surfaces and their interaction with adsorbates have been characterized by means of ultra high vacuum (UHV) vibrational spectroscopy. A rich variety of systems ranging from the smooth bare surface and rough or oxidized surfaces unto surfaces covered with inorganic and organic adsorbates have been investigated: The existence of the acoustic surface plasmon of the Cu(111) surface has been confirmed and details of its dispersion relation were clarified. It was demonstrated that the dissociative adsorption of oxygen onto the Cu(110) surface leads to a change in surface resistance which is anisotropic but finite in both high symmetry directions. The first vibrational spectroscopic investigation under UHV conditions of CO adsorbed on Au(111) is presented indicating that chemical interaction between molecule and the smooth surface takes place. As observed for the rough Cu(111) surface, roughened Cu(110) surfaces feature low-energetic excitations that can be interpreted as vibrations of low-coordinated atoms at step-edges or as plasmonic excitations localized in islands of adatoms. The introduction of atomic scale roughness of the substrate causes significant changes in the spectra of the adsorbates CO on Au(111) and ethene on Cu(110). If submonolayer amounts of HTMGT, a large guanidiny-functionalized aromatic molecule, are prepared on Au(111), it forms surface complexes whose infrared spectra are similar to those of the HTMGT cation. Low substrate temperatures suppress the formation of such complexes effectively.



Cui dono lepidum novum libellum  
arido modo pumice expolitum?  
O Anne, tibi: namque tu solebas  
meas esse aliquid putare nugas. . .

Widmung frei nach Catull, c. 1



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil und Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	IRRAS . . . . .	5
2.1.1	FTIR-Spektroskopie . . . . .	5
2.1.2	IR-Reflexions-Absorptionsspektroskopie . . . . .	7
2.1.2.1	Metalloberflächen-Auswahlregel . . . . .	9
2.1.3	Der IRRAS-Aufbau . . . . .	10
2.2	HREELS . . . . .	12
2.2.1	Das Elektronenspektrometer <i>ELS22</i> . . . . .	13
2.2.2	Kinematik des Streuvorgangs . . . . .	17
2.2.3	Streumechanismen . . . . .	19
2.2.3.1	Dipolstreuung . . . . .	20
2.2.3.2	Stoßstreuung . . . . .	22
2.2.3.3	Resonante Streuung . . . . .	25
2.2.4	Die HREELS-Kammer . . . . .	28
2.2.5	Magnetfeldkompensation . . . . .	29
2.3	Substrate und Probenpräparation . . . . .	31
2.3.1	Die Einkristalloberflächen . . . . .	31
2.3.1.1	Sputter-Annealing . . . . .	33
2.3.2	Gasangebote . . . . .	35
2.3.3	Realisierung von Substratraugigkeit . . . . .	36
2.3.3.1	Kontrolle der Aufdampftrate . . . . .	36
2.3.4	Organische Molekularstrahlabscheidung . . . . .	38
2.3.4.1	Verwendete Effusionszellen . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Das ASP der Cu(111)-Oberfläche</b>	<b>41</b>
3.1	Plasmonen an Oberflächen und Grenzflächen . . . . .	41
3.1.1	Oberflächenplasmonen . . . . .	42
3.1.1.1	TE-Moden . . . . .	42
3.1.1.2	TM-Moden . . . . .	43
3.1.2	Plasmonen eines 2D Elektronengases . . . . .	46
3.1.3	Einteilchen-Anregungen . . . . .	47
3.1.3.1	Das Elektron–Loch-Paar-Kontinuum . . . . .	47
3.1.3.2	Interbandübergänge . . . . .	48
3.1.4	Das akustische Oberflächenplasmon – Theorie und Literaturüberblick	50
3.1.4.1	Plasmonen zweier gekoppelter 2D Elektronengase . . . . .	50
3.1.4.2	Akustisches Oberflächenplasmon an Metalloberflächen . . . . .	51
3.2	Experimentelle Resultate und Diskussion . . . . .	56

3.3	Zusammenfassung . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110)</b>	<b>65</b>
4.1	Die (2×1)O-Cu(110) <i>added-row</i> -Rekonstruktion . . . . .	65
4.2	Breitbandige Änderung der Basislinie durch Adsorption von Molekülen . . .	66
4.2.1	Theoretische Beschreibung in der Literatur . . . . .	68
4.2.2	Weiterentwicklung des Modells . . . . .	70
4.2.3	Bestimmung der dielektrischen Funktion $\epsilon_{\text{Fresnel}}$ von Kupfer . . . . .	71
4.2.4	Eigenschaften der Fitfunktion . . . . .	72
4.3	Experimentelle Resultate und Diskussion . . . . .	75
4.3.1	Anisotropie der IRRA-Spektren von (2×1)O-Cu(110) . . . . .	76
4.3.2	Simulation der Spektren und Fitergebnisse . . . . .	79
4.3.3	Diskussion zur beobachteten <i>bulk</i> -Anisotropie . . . . .	81
4.4	Zusammenfassung . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Intrinsische Anregungen der angerauten Cu(110)-Oberfläche</b>	<b>83</b>
5.1	Motivation und Überblick . . . . .	83
5.2	Experimentelle Resultate und Diskussion . . . . .	85
5.2.1	Abhängigkeit von aufgedampfter Schichtdicke und Ausheiltemperatur	85
5.2.2	Einfluss von Sauerstoff . . . . .	88
5.2.3	Alternativer Erklärungsansatz: lokalisierte Plasmonen . . . . .	92
5.3	Zusammenfassung . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Ethen auf Cu(110) und Cu/Cu(110)</b>	<b>95</b>
6.1	Einleitung . . . . .	95
6.2	Experimentelle Resultate und Diskussion . . . . .	96
6.2.1	Streuquerschnitt der CH-Streckschwingungen von Ethen auf Cu(110)	96
6.2.1.1	Einfluss der Probenorientierung . . . . .	96
6.2.1.2	Winkelabhängigkeit der Streuquerschnitte . . . . .	99
6.2.1.3	Einfluss der Primärenergie . . . . .	100
6.2.1.4	Bedeckungsabhängigkeit bei $E_0 = 5$ eV und paralleler Geo- metrie . . . . .	101
6.2.2	Ethen auf der rauen Cu(110)-Oberfläche . . . . .	106
6.3	Zusammenfassung . . . . .	109
<b>7</b>	<b>CO auf Au(111) und Au/Au(111)</b>	<b>111</b>
7.1	Literaturüberblick . . . . .	112
7.1.1	Morphologie von Goldoberflächen . . . . .	112
7.1.1.1	Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche und Homoepitaxie	113
7.1.2	Adsorption von CO auf Goldoberflächen . . . . .	114
7.1.2.1	Bindungsmodelle . . . . .	114
7.1.2.2	Dipol–Dipol-Kopplung . . . . .	116
7.1.2.3	CO auf Au(111) . . . . .	117
7.1.2.4	Infrarotspektroskopie an CO auf Goldoberflächen . . . . .	118
7.2	Experimentelle Resultate und Diskussion . . . . .	120
7.2.1	Physisorption . . . . .	122

7.2.2	Chemisorption . . . . .	125
7.2.2.1	Chemisorption bei niedrigen und mittleren Bedeckungen . . . . .	125
7.2.2.2	Chemisorption nahe der gefüllten ersten Monolage . . . . .	127
7.2.3	Verhalten bei Erwärmung . . . . .	130
7.2.4	Adsorption auf ausgeheilten rauen Au(111)-Substraten . . . . .	134
7.3	Zusammenfassung . . . . .	138
<b>8</b>	<b>HTMGT</b>	<b>139</b>
8.1	Bedeutung von Grenzflächen zwischen Metallen und organischen Materialien	139
8.1.1	Ladungsträgerinjektion an Organik-Metall-Grenzflächen . . . . .	139
8.1.1.1	Adsorption aromatischer Moleküle auf Oberflächen von Übergangsmetallen . . . . .	141
8.1.1.2	Bandverbiegung und Schottky-Barriere . . . . .	141
8.1.2	Rolle des Substrats in organischen Netzwerken . . . . .	144
8.2	Das Molekül HTMGT . . . . .	145
8.2.1	Bestimmung der Schichtdicken . . . . .	145
8.3	Infrarotspektroskopie an (aromatischen) organischen Molekülen . . . . .	147
8.3.1	Dünnschichtnäherung und Berreman-Effekt . . . . .	148
8.4	Experimentelle Resultate und Diskussion . . . . .	149
8.4.1	Dünne Filme . . . . .	150
8.4.1.1	Infrarotspektrum des neutralen HTMGT auf Silizium . . . . .	150
8.4.1.2	Infrarotspektrum des neutralen HTMGT auf Au(111) . . . . .	155
8.4.1.3	Infrarotspektrum des HTMGT-Kations – Dotierung mit TCNQ . . . . .	157
8.4.2	Adsorption auf Au(111) bei Raumtemperatur . . . . .	160
8.4.2.1	Kleinste Bedeckungen – Phase I . . . . .	162
8.4.2.2	Mittlere Bedeckungen – Phase II . . . . .	165
8.4.2.3	Hohe Bedeckungen – Phase III . . . . .	167
8.4.2.4	Interpretation und Zusammenfassung . . . . .	169
8.4.3	Adsorption auf Au(111) und Au/Au(111) bei niedrigen Temperaturen	171
8.5	Zusammenfassung . . . . .	174
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>175</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>177</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>195</b>
A.1	Glossar (Akronyme) . . . . .	195
A.2	Grundlagen der Elektrodynamik . . . . .	197
A.3	Volumenplasmonen und -phononen . . . . .	203
A.4	Experimentelles . . . . .	207
A.5	Akustisches Oberflächenplasmon . . . . .	217
A.6	Anisotrope Änderung des Oberflächenwiderstandes . . . . .	225
A.7	Raues Cu(110) . . . . .	230
A.8	Ethen/Cu(110) . . . . .	231
A.9	CO/Au(111) . . . . .	235
A.10	HTMGT . . . . .	241



# 1 Einleitung

Das Volumen des Festkörpers  
wurde von Gott geschaffen,  
seine Oberfläche aber wurde vom  
Teufel gemacht.

WOLFGANG PAULI

ES IST NICHT ÜBERLIEFERT, woran genau Wolfgang Pauli, dem dieses viel zitierte Wort zugeschrieben wird, den Einfluss des Teufels an der Festkörperoberfläche festmachte, aber der erste Teil der Antithese lässt vermuten, dass es ihm vor allem um den Symmetriebruch an der Oberfläche ging. Die „verlorene“ dritte Dimension ließ wohl aus seiner Sicht eine Oberfläche weniger perfekt erscheinen und gab Anlass zur Befürchtung, dass viele Konzepte der klassischen Festkörperphysik, die auf der periodischen Wiederholung kleinster Einheiten in allen drei Raumrichtungen beruhen, zusammenbrechen müssen. Nun muss man Pauli zugutehalten, dass er seinen Ausspruch lange vor den frühen Arbeiten Gerhard Ertls<sup>1</sup> tat, der als einer der Vorreiter der Oberflächenwissenschaft die Bahn ebnete und sich dabei unter anderem gerade die verbleibende Periodizität der Oberfläche zu Nutze machte, um mittels Beugung langsamer Elektronen Einblicke in die Anordnung von an Oberflächen adsorbierten Molekülen zu erhalten [1, 2]. Spätestens jedoch mit der Etablierung der Rastertunnelmikroskopie durch Gerd Binnig und Heinrich Rohrer<sup>2</sup> zu Beginn der 1980er-Jahre war ein Mittel gefunden, die Schönheit von Festkörperoberflächen auch direkt zugänglich zu machen [3–5].

Bezeichnend ist, dass der Einsatz der angeführten experimentellen Techniken ebenso wie der vieler anderer Analysemethoden der Oberflächenphysik nicht nur trotz der Gegenwart der Oberfläche möglich ist, sondern in großem Maße geradezu von ihr profitiert. So kann die Tatsache, dass langsame Elektronen Wellenlängen im Bereich interatomarer Abstände im Festkörper haben, aufgrund ihrer geringen Eindringtiefe in Materie zur Charakterisierung von Volumenfestkörpern gar nicht ausgenutzt werden. Ironischerweise können ausgerechnet aufgrund des Pauliverbots makroskopische Sonden, wie sie in der Rastertunnelmikroskopie oder der Atomkraftmikroskopie zum Einsatz kommen, nur der Charakterisierung von Oberflächen, nicht jedoch der Untersuchung von Eigenschaften des Festkörpervolumens dienen. Auch die Absorptionsspektroskopie an Metallen auf der Grundlage elektromagnetischer Strahlung mit Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz ist nur an der Festkörperoberfläche möglich. Diesen und anderen Methoden der Oberflächenphysik ist gemein, dass sie empfindlich genau Hinweise auf spezifischen Eigenschaften einiger weniger atomarer Lagen an der Oberfläche vor dem Hintergrund der für typische Probenabmessungen etwa  $10^7$  Lagen des Volumenfestkörpers geben können.

Viele der Ergebnisse aus oberflächenphysikalischen Untersuchungen lassen sich trotz der fehlenden Symmetrie entlang der Achse senkrecht zur Oberfläche auf der Grundlage

---

<sup>1</sup>Nobelpreis für Chemie 2007.

<sup>2</sup>Nobelpreis für Physik 1986.

## 1 Einleitung

von Konzepten der Volumenfestkörperphysik interpretieren, wenn diese entsprechend adaptiert werden [6]. Dies kommt auch in der verwendeten Terminologie zum Ausdruck: So können sich Elektronen in Metallen und Halbleitern statt in Volumenzuständen auch in Oberflächenzuständen befinden, deren Amplitude in der Richtung senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfällt. Parallel zur Oberfläche können Elektronen in solchen an der Oberfläche lokalisierten Zuständen jedoch (quasi-)frei sein und wie im Volumenfestkörper eine quadratische Dispersion aufweisen. Oberflächenzustände, für die dies der Fall ist, werden auch als Shockley-Zustände bezeichnet und kommen beispielsweise auf den (111)-Oberflächen der Münzmetalle vor [7]. Elektronen in Volumenzuständen können nicht nur zu Volumenplasmonen und -plasmonpolaritonen angeregt werden, sondern koppeln an Metalloberflächen mit elektromagnetischer Strahlung, was mit dem Oberflächenplasmonpolariton zu an der Oberfläche lokalisierten kollektiven elektronischen Anregungen führt. Die wechselseitige Abschirmung von Elektronen aus dem Shockley-Zustand mit den Volumenelektronen gibt Anlass zu plasmonischen Anregungen, die ebenfalls an der Festkörperoberfläche lokalisiert sind, aber eine völlig andere Dispersion als die Oberflächenplasmonpolaritonen aufweisen. Die elastische Kopplung zwischen einzelnen Atomen hat an der Oberfläche wie im Fall des unendlich ausgedehnten Festkörpers phononische Anregungen zur Folge, die nun jedoch an der Oberfläche lokalisiert sind. Einige der durch die Oberfläche induzierten phononischen Anregungen haben auch im Volumen eine von null verschiedene Amplitude, die jedoch an der Oberfläche ihren maximalen Wert annimmt. Ein Beispiel für eine solche *Oberflächenresonanz* findet man auf der Cu(110)-Oberfläche [8]. Bei der theoretischen Beschreibung all dieser Phänomene sind Konzepte und Modelle aus der Volumenfestkörperphysik hilfreich, so etwa (modifizierte) Blochwellen bei der Beschreibung elektronischer Zustände, die (endliche) lineare Kette als einfachstes Modell für phononische Anregungen an der Oberfläche und die dielektrische Funktion für die Beschreibung der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung (an der Oberfläche) [6].

Während sich somit eine Vielzahl der Vorgänge an Oberflächen aus der Perspektive der traditionellen Festkörperphysik verstehen lässt, besteht doch ein bedeutender Unterschied: Die Oberfläche eines Festkörpers ist gleichzeitig dessen Verbindungsglied zur Außenwelt, deren Einfluss sie unterliegt. Anders als tief im Innern des Volumenfestkörpers hat dies an der Oberfläche bedeutende Auswirkungen auf physikalische Eigenschaften. Ein entscheidender Faktor bei der Entdeckung der aufgezeigten Analogien zwischen Oberfläche und Volumen war daher neben der Entwicklung geeigneter Analysemethoden auch der parallele Fortschritt in der Ultrahochvakuumtechnologie, welche die Präparation von Oberflächen „wie Gott sie schuf“ erst möglich machte. Ausgehend von einer in diesem Sinne idealen Situation war es in der Folge möglich, Vorgänge an einer Oberfläche zu verstehen, wenn diese unter kontrollierten Bedingungen den Einflüssen ausgesetzt wird, die ihre Eigenschaften außerhalb der Ultrahochvakuumkammer bestimmen.

Es stellte sich heraus, dass bei der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Adsorbaten und Oberflächen nicht so sehr die Sprache der Festkörperphysik sondern vielmehr die der Chemie hilfreich war [6]. So können unter anderem Eigenschaften von auf Metalloberflächen adsorbierten Molekülen durch die Analogie mit denen des freien, aber modifizierten Moleküls oder des entsprechenden metallo-organischen Komplexes verstanden werden. Ein Beispiel hierfür ist die Adsorption von Ethen [9]: Die Wechselwirkung dieses kleinsten Vertreters der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einigen Metalloberflächen ist so stark, dass es zur Rehybridisierung der Kohlenstoffatome kommt, man spricht von  $\sigma$ -Bindung an die Oberfläche. Diese übernimmt dann die Rolle zweier sehr schwerer Substituenten in

einem *Ethan*molekül, und tatsächlich weisen die Schwingungsspektren große Ähnlichkeit mit Dibrommethan auf [10]. Auf Gold, Kupfer und einigen anderen Oberflächen adsorbiert Ethen jedoch viel schwächer, so dass die Kohlenstoffatome in guter Näherung weiterhin als  $sp^2$ -hybridisiert beschrieben werden können. Die Stabilisierung an der Oberfläche geht auf die Wechselwirkung des  $\pi$ -Elektronensystems mit dem Metall zurück, weshalb von  $\pi$ -Bindung die Rede ist. Das System aus Ethen und Oberfläche ist nun dem metallo-organischen Komplex *Zeises Salz*<sup>3</sup> sehr ähnlich, was sich erneut in den Schwingungsspektren des adsorbierten Moleküls niederschlägt [10]. Diese Analogien machen es möglich, aus Schwingungsspektren adsorbierter Moleküle Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung abzuleiten. Lassen sich darüber hinaus nur einige Banden beobachten während andere unterdrückt sind, ist dies häufig ein Hinweis auf eine bevorzugte Orientierung des Moleküls an der Oberfläche. Auch im Falle des in dieser Arbeit ebenfalls diskutierten Moleküls HTMGT, einem guanidinylfunktionalisierten Aromat, wird die Kenntnis der Infrarotspektren zugehöriger Komplexe Hilfestellung bei der Interpretation der Spektren des adsorbierten Moleküls leisten.

Experimente an wohldefinierten Einkristalloberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen ermöglichen ein grundlegendes Verständnis für Adsorptionsvorgänge und Oberflächenreaktionen. Dies liegt auch daran, dass sie aufgrund ihrer Einfachheit der theoretischen Beschreibung zugänglich sind, ohne die eine Interpretation experimenteller Ergebnisse oft schwierig ist. Solche Experimente haben aber den Nachteil, dass sie aufgrund der künstlich erzeugten Situation im Labor nur eingeschränkt auf reale Systeme, wie sie beispielsweise in der heterogenen Katalyse von Bedeutung sind, übertragen werden können. Dies bezieht sich einerseits auf die Definiertheit der betrachteten Oberflächen und andererseits auf die verwendeten Partialdrücke, die 13 oder mehr Größenordnungen auseinander liegen können. Entsprechend ist von der *Material-* oder *Drucklücke* die Rede [11, 12], die zwischen Ultrahochvakuumexperimenten und der industriellen Anwendung klafft. Ein möglicher Ansatz, die Materiallücke zu überbrücken, besteht in der Nanostrukturierung des Substrats. Dabei wird ausgehend von der möglichst idealen Einkristalloberfläche kontrolliert die Konzentration von Oberflächendefekten erhöht und die daraus resultierende Veränderung in Adsorptionsprozessen untersucht. Es könnte naiv erwartet werden, dass Oberflächen, die auf diese Weise modifiziert wurden, lediglich ein zunehmendes Maß an Unordnung aufweisen. Dies ist jedoch nur bei extrem niedrigen Temperaturen der Fall, wo Diffusion an der Oberfläche keine Rolle spielt. Erlaubt die zur Verfügung stehende thermische Energie hingegen eine gewisse Mobilität an der Oberfläche, so können je nach Temperatur Morphologien entstehen, die *trotz* fehlender Periodizität von großer Schönheit sind (siehe z. B. Referenz 13).

Während traditionell die heterogene Katalyse eine der Triebfedern für die Entwicklung der Oberflächenphysik seit deren Anfängen in den 1960er-Jahren war, führte das seit der Jahrtausendwende rasant zunehmende Interesse am Feld der organischen Elektronik (OE) zu einer Belebung und Neuorientierung der Aktivitäten [14–16]. Wenngleich sich der Fokus bei oberflächenphysikalischen Studien, deren Motivation in der OE liegt, natürlicherweise verschiebt und experimentelle Parameter und Methoden andere sein können als in der klassischen Oberflächenphysik, so ist der Ansatz doch derselbe: Ausgehend von einfachen, wohldefinierten Systemen, wird versucht, ein Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien zu erlangen. Auch hier ist jedoch klar, dass Abweichungen vom untersuchten Modellsystem in vielen Fällen eine Interpretation in Bezug auf reale elektroni-

---

<sup>3</sup>K[PtCl<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]·H<sub>2</sub>O.

## 1 Einleitung

**Tabelle 1.1:** Übersicht über die untersuchten Systeme und dabei verwendeten Methoden. Die Schreibweise X/Me(*hkl*) lese man als „X auf Me(*hkl*)“. ASP ist das akustische Oberflächenplasmon, O steht für Sauerstoff, Cu für Kupfer. Mit CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und HTMGT sind die entsprechenden Moleküle gemeint. Nähere Informationen findet man im jeweiligen Kapitel.

Kapitel	System(e)	Methode
3	ASP/Cu(111)	HREELS
4	O/Cu(110)	IRRAS
5	Cu/Cu(110)	HREELS
6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Cu(110), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Cu/Cu(110)	HREELS
7	CO/Au(111), CO/Au/Au(111)	IRRAS
8	HTMGT/Au(111), HTMGT/Au/Au(111)	IRRAS

sche Bauteile erschweren [17]. Es können daher dieselben Ansätze, die zur Überbrückung der Materiallücke bereits in der katalysebezogenen Oberflächenforschung verfolgt werden, auch im Bereich der Wechselwirkung großer organischer Moleküle mit Metalloberflächen lohnend sein.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Studien an verschiedenen Metalloberflächen diskutiert werden, wobei viele der erwähnten Aspekte der Oberflächenphysik eine Rolle spielen. Aufgrund der Diversität der in dieser Arbeit untersuchten Aspekte werden die Grundlagen nicht wie häufig üblich in einem den Ergebnissen vorangestellten Kapitel behandelt. Vielmehr werden die einzelnen Gegenstände in separaten Kapiteln diskutiert, in denen sowohl Grundlagen als auch experimentelle Resultate dargestellt werden. Der Autor erhofft sich von diesem modulartigen Aufbau eine generell bessere Lesbarkeit sowie die Möglichkeit, einzelne Kapitel der Arbeit selektiv ohne Verzicht auf wesentliche Inhalte lesen zu können. Aus demselben Grund wurden sehr allgemeine Grundlagenteile, die für das Verständnis des Textes nicht unbedingt erforderlich sind, sogar in den Anhang verschoben.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 werden die Grundlagen der beiden wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden, hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie und Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie, vorgestellt. Außerdem findet man darin einen Überblick über Eigenschaften der verwendeten einkristallinen Metallsubstratoberflächen und eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus. In den nächsten drei Kapiteln sind Anregungen an Oberflächen, die frei von Adsorbatmolekülen sind, im Fokus: Die spezielle elektronische Struktur an der Cu(111)-Oberfläche erlaubt mit dem akustischen Oberflächenplasmon eine niederenergetische Anregung mit annähernd linearer Dispersion für kleine Wellenvektoren (Kapitel 3). In den anderen beiden Kapiteln dieses Teils werden Ergebnisse zur Modifikation der Cu(110)-Oberfläche durch sauerstoffinduzierte Rekonstruktion (Kapitel 4) und durch Nanostrukturierung der Oberfläche (Kapitel 5) diskutiert. In der zweiten Hälfte der Arbeit steht die Schwingungsspektroskopie von Adsorbaten im Vordergrund. Dabei wird neben der Adsorption von Ethen auf der glatten und rauen Cu(110)-Oberfläche (Kapitel 6) und der von CO auf der glatten und rauen Au(111)-Oberfläche (Kapitel 7) auch die Wechselwirkung des bereits erwähnten Moleküls HTMGT mit der Au(111)-Oberfläche charakterisiert werden (Kapitel 8). Einen Überblick über die untersuchten Systeme und die jeweils angewandte experimentelle Methode findet man in Tabelle 1.1.



## 2 Experimenteller Aufbau und allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die beiden vorwiegend benutzten Messtechniken, Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) und hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (*high resolution electron energy loss spectroscopy*, HREELS), vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird auch ein Überblick über die beiden zugehörigen UHV-Kammern und weitere verwendete experimentelle Techniken gegeben. Anschließend werden die wichtigsten Eigenschaften der einkristallinen Metalloberflächen, die in den Experimenten als Substrate zum Einsatz kamen, diskutiert. Außerdem werden einige grundlegende Techniken der Probenpräparation wie die Aufräufung der Oberflächen und das Aufbringen von Adsorbaten aus der festen und gasförmigen Phase dargelegt. Details zum Messvorgang und experimentelle Parameter für ein spezifisches Experiment werden dann nicht hier, sondern im zugehörigen Kapitel selbst beschrieben.

### 2.1 IRRAS

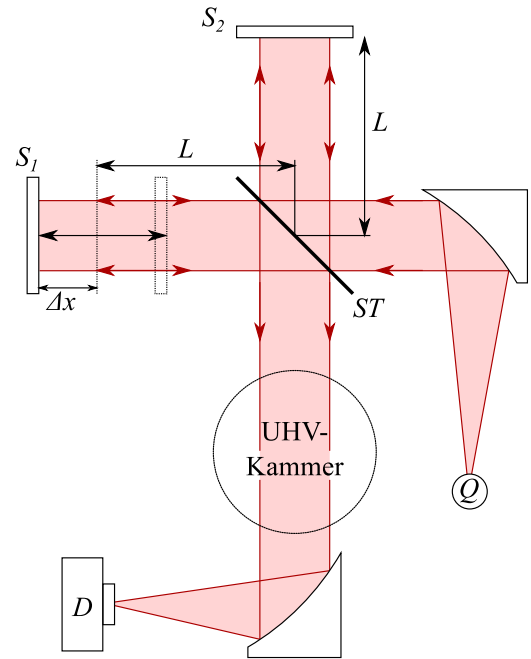
#### 2.1.1 FTIR-Spektroskopie

Bei dem in dieser Arbeit benutzten Spektrometer handelt es sich um ein kommerziell erhältliches FTIR- (Fourier-Transformations-Infrarot)-Spektrometer des Typs IFS66 v/S (Firma Bruker) [18]. Die FTIR-Spektroskopie basiert auf einer breitbandigen IR-Strahlungsquelle  $Q$ , deren Licht ein Michelson-Interferometer durchläuft um schließlich zu einem Detektor  $D$  zu gelangen (Abb. 2.1). Der große Vorteil der FTIRS gegenüber der dispersiven IR-Spektroskopie, der allerdings erst ausgespielt werden kann, seit ausreichend schnelle Rechner zur Verfügung stehen, ist das bei gleicher Messzeit bis zu 10fach bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dieses beruht hauptsächlich auf dem höheren Durchsatz aufgrund der anstelle von Schlitzen verwendeten kreisförmigen Blenden sowie darauf, dass die Intensität aller Wellenlängen gleichzeitig gemessen werden kann (Multiplex-Vorteil).

Um diese Vorteile in vollem Umfang ausnützen zu können, benötigt man einen entsprechend empfindlichen und flinken Detektor. In dieser Arbeit kamen ausschließlich MCT<sup>1</sup>-Detektoren zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Halbleiter-basierte Detektoren, deren Detektorelemente aufgrund des inneren Photoeffekts eine von der einfallenden Intensität abhängende Leitfähigkeit aufweisen. Die für einen konstant gehaltenen Stromfluss benötigte Spannung ist daher ein Maß für die einfallende Intensität. MCT-Detektoren sprechen schnell an und haben eine hohe Detektivität [18]. Nachteil ist neben der Nichtlinearität die nötige Kühlung mittels Flüssigstickstoff um Untergrundrauschen durch thermische Strahlung der Umgebung zu unterdrücken, was durch das unvermeidbare Verdampfen des Stickstoffs aus dem *Dewar* zur Drift der Detektorcharakteristik führt. Am stabilsten arbeiten die verwendeten Detektoren etwa 2–8 h nach Einkühlen.

---

<sup>1</sup>Quecksilber-Cadmium-Tellurid.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Strahlengangs durch den Versuchsaufbau bei FTIR-Messungen nach [18].

Als Strahlungsquelle dient ein sogenannter *globar*, ein Siliziumcarbid-Stab, der durch Stromfluss auf ca. 1300 K geheizt wird und bei dieser Temperatur gemäß des Planckschen Strahlungsgesetzes hauptsächlich im infraroten Spektralbereich in einen großen Raumwinkel emittiert. Der durch eine Blende herausgeschnittene Strahl wird durch einen Parabolspiegel parallelisiert und anschließend mit Hilfe eines im mittleren Infraroten (MIR) durchlässigen KBr<sup>2</sup>-Strahlteilers  $ST$  in zwei Strahlen geteilt, die jeweils einen der beiden Arme des Michelson-Interferometers durchlaufen. Einer dieser Arme weist einen beweglichen Spiegel  $S_1$  auf, der periodisch eine ihm zugewiesene Strecke durchfährt, wobei seine Position mit Hilfe eines HeNe-Lasers im sichtbaren Spektralbereich ( $\tilde{\nu} = 15\,800\text{ cm}^{-1} \cong 633\text{ nm}$ ) ständig erfasst wird.<sup>3</sup> Der Spiegel  $S_2$  im zweiten Arm des Interferometers ist fest justiert. Anschließend werden die beiden Strahlen wieder zusammengeführt, wobei es je nach Position des beweglichen Spiegels für feste Frequenzen abwechselnd zu konstruktiver und destruktiver Interferenz kommt. Gemessen wird nun zunächst die am Ort des Detektors einfallende Gesamtintensität aller Wellenlängen  $I(\Delta x)$  als Funktion der Spiegelposition  $\Delta x$  des Spiegels  $S_1$ , genauer wird bei jedem Nulldurchgang des Laser-Interferogramms (also alle 316,5 nm) ein Messpunkt aufgezeichnet.  $I(\Delta x)$  bezeichnet man als Interferogrammfunction. Es kann gezeigt werden, dass die spektrale Intensitätsverteilung am Ort des Detektors dann bis auf einen *Offset* proportional zur Fourier-Transformierten der Interferogrammfunction ist,  $I(\tilde{\nu}) \sim \mathcal{FT}[I(\Delta x)](\tilde{\nu})$ . Da diese Herleitung in einer ganzen Reihe von Diplomarbeiten (bspw. [19, 20]) und Dissertationen (bspw. [18, 21]) nachgelesen werden kann, soll an dieser Stelle auf deren Darstellung verzichtet werden.

Da das Interferogramm nicht als kontinuierliche Funktion bekannt ist, sondern in Form

<sup>2</sup>Kaliumbromid.

<sup>3</sup>Die Wellenzahl  $\tilde{\nu} := \lambda^{-1} \sim h\nu$  ist die in der IR-Spektroskopie gebräuchliche Größe und proportional zu Frequenz  $\nu$  bzw. zur Energie  $h\nu$  der Strahlung. Gebräuchlich ist auch die Bezeichnung der Wellenzahl mit dem Symbol  $\omega$ .

von endlich vielen Punktepaaren, muss für die Berechnung des Spektrums eine diskrete Fourier-Transformation durchgeführt werden. Dies wird von der zum Spektrometer gehörigen Software OPUS (Version 5.0) erledigt, wobei einige technische Details eine Rolle spielen [22]: Zunächst ist bei der Berechnung die sogenannte *Apodisation* von Bedeutung: Da Datenpunkte der Interferogrammfunktion nur in einem endlichen Bereich bekannt sind, wirkt sie an den Enden dieses Bereichs „abgeschnitten“. Derart harte Kanten in der Interferogrammfunktion verursachen starke Artefakte im berechneten Spektrum. Um dies zu vermeiden, ist es wichtig, den Übergang vom bekannten in den unbekanntem Bereich der Interferogrammfunktion glatt zu gewichten, was allerdings immer mit einer (bis zu 50%) schlechteren Auflösung bezahlt werden muss. Benötigt man die maximal mögliche Auflösung, so muss man unter Inkaufnahme der Artefakte auf die Apodisation verzichten. Für die Gewichtung stehen verschiedene sogenannte „Fenster-Funktionen“ zur Verfügung. Alle im Laufe dieser Arbeit aufgenommene Spektren wurden aus Interferogrammen berechnet, die zuvor mit der sogenannten *Three-Term-Harris-Blackman-Funktion* [23], einer Summe aus Cosinus-Termen, geglättet wurden.

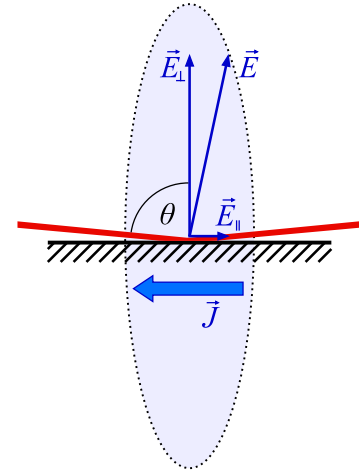
Weiter fällt auf, dass das Interferogramm unerwarteterweise um den Punkt verschwindenden Gangunterschieds asymmetrisch ist, was auf optische wie elektronische Effekte zurückzuführen ist. Diese Effekte werden durch Einführung einer sogenannten *Phasenkorrektur* bei der Fourier-Transformation ausgeglichen. Hierfür wurde ausschließlich der Algorithmus „Power Spektrum“ benutzt [22].

Das so berechnete Spektrum hinge idealerweise nur von der Emissivität des Globars sowie von der Empfindlichkeit des Detektors ab. Hinzu kommen aber noch Verluste durch das Restgas und die nicht idealen optischen Elemente im Strahlengang. Auch minimale Verschiebungen des Strahlenganges führen im Allgemeinen zu einer Veränderung des Spektrums am Ort des Detektors. Um diese sich täglich ändernden Einflüsse auf das Spektrum zu eliminieren, wird üblicherweise vor den Probenmessungen ein Referenzspektrum  $R_0 = I_0(\tilde{\nu})$  gemessen. Im Falle von Reflexionsmessungen an Metalloberflächen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, erfolgen Referenzmessungen in der Regel bereits in Reflexion an der Metalloberfläche. Anschließend wird bei unveränderter Probenposition die zu untersuchende Probe präpariert (beispielsweise durch Gasangebot) und das Probenspektrum  $R = I(\tilde{\nu})$  aufgezeichnet. Die Größe, die dann bei sonst konstanten Bedingungen idealerweise nur die spektralen Änderungen an der Probe nach Aufnehmen des Referenzspektrums beinhaltet, ist das sogenannte relative Reflexionsvermögen  $R/R_0$  beziehungsweise bei Transmissionsmessungen entsprechend das relative Transmissionsvermögen  $T/T_0$ .

### 2.1.2 IR-Reflexions-Absorptionsspektroskopie

Wie bereits anklung, wurden in der vorliegenden Arbeit IR-Absorptionsmessungen an Metalloberflächen durchgeführt, was bei Metallsubstraten mit makroskopischer Dicke ausschließlich in Reflexion erfolgen kann. Um hierbei überhaupt ein von der Oberfläche kommendes Absorptionssignal messen zu können und für dieses auch noch ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, müssen einige spezielle Randbedingungen bei der Durchführung des Experimentes eingehalten werden.

Der theoretische Grundstein hierfür wurde in zwei Arbeiten von Greenler gelegt [24, 25]: Bereits intuitiv ist klar, dass Metalle, die im Infraroten in guter Näherung ideale Leiter sind, durch induzierte Ströme an der Oberfläche Ladungen so verschieben, dass die parallele



**Abbildung 2.2:** Elektrisches Feld  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_\perp + \mathbf{E}_\parallel$  an der Metalloberfläche bei IRRAS-Geometrie: Der elektrische Feldvektor bewegt sich auf einer Ellipse, deren kleine Halbachse parallel zur Oberfläche jedoch stark übertrieben eingezeichnet ist. Tatsächlich stellt sich ein elektrisches Feld ein, das in guter Näherung ausschließlich senkrecht zur Oberfläche ist. Die induzierten Ströme  $\mathbf{J}$  halten das Innere des Metalls feldfrei.

Komponente eines elektrischen Feldes an ihrer Oberfläche verschwindet. Dies äußert sich darin, dass einlaufende und reflektierte Welle am Ort der Reflexion gerade um  $\pi$  in der Phase verschoben sind. Daraus folgt bereits, dass Messungen bei senkrechtem Einfall sowie Messungen mit  $s$ -polarisiertem Licht allgemein nicht für die Infrarotspektroskopie an Metalloberflächen geeignet sind. Für  $p$ -polarisiertes Licht kann gezeigt werden, dass man ein maximales Absorptionssignal erhält, wenn der Einfallswinkel  $\theta$  nahe  $90^\circ$  ist, wobei die exakte Position des Optimums vom Metall und der Frequenz der Molekülschwingung abhängt. Für die Absorption der CO-Streckschwingung bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$  auf einem Kupfersubstrat erhält man beispielsweise einen optimalen Winkel von  $\theta = 88^\circ$ .

Unter diesen Bedingungen sind einlaufende und reflektierte Welle am Ort der Reflexion um etwa  $\pi/2$  in Phase verschoben, was dazu führt, dass der elektrische Feldvektor sich an der Oberfläche auf einer Ellipse bewegt, siehe Abb 2.2. Aufgrund der oben erwähnten sehr guten Abschirmung von Metallen ist aber deren große Halbachse senkrecht zur Oberfläche um ein Vielfaches länger als die kleine Halbachse, was dazu führt, dass das elektrische Feld an der Metalloberfläche in IRRAS-Geometrie im Wesentlichen senkrecht zur Oberfläche steht. Dies gibt Anlass zur Metalloberflächen-Auswahlregel, s. u. Die kleine Feldkomponente parallel zur Oberfläche ist aber physikalische Realität und spielt bei dem Phänomen der adsorbatinduzierten Änderung des Oberflächenwiderstandes (Kapitel 4) die entscheidende Rolle.

Bei der Festlegung des experimentell verwendeten Einfallswinkels muss weiter berücksichtigt werden, dass nicht die Stärke des Absorptionssignals alleine sondern vielmehr das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für eine optimale Messgeometrie ausschlaggebend ist. Dies kann in der Praxis zur Bevorzugung von Einfallswinkeln führen, die einige Grad kleiner sind als das theoretische Optimum, da bei sehr streifendem Einfall entweder eine sehr kleine Blende verwendet werden muss oder ein nennenswerter Teil des IR-Lichtes durch Vorbeileuchten am Kristall verloren geht.

Ibach gibt in [26] eine Formel für die relative Änderung des Reflexionsvermögens durch eine Adsorbatschicht an, die mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{ads}} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  beschrieben werden kann. Für  $p$ -polarisiertes Licht und die Voraussetzungen, dass der Betrag der dielektrischen Funktion des Metalls  $\epsilon_m$  wesentlich größer ist als für das Adsorbat,  $|\epsilon_m| \gg |\epsilon_{\text{ads}}|$ , sowie

$\cos^2 \theta > |\epsilon_m|^{-1}$  erhält man in Näherung:

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi d \sin^2 \theta}{\lambda \cos \theta} \operatorname{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon_{\text{ads}}} \right\}. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $d$  die Dicke der Adsorbatschicht und  $\lambda$  Wellenlänge. Die Absorption ist also erwartungsgemäß proportional zur Schichtdicke. Der geometrische Faktor  $\sin^2 \theta / \cos \theta$  führt zur oben beschriebenen Verstärkung bei großen Einfallswinkeln, gibt allerdings die Abnahme von  $\Delta R_p / R_p$  für  $\theta \rightarrow 90^\circ$  nicht wieder, da in diesem Fall  $\cos^2 \theta > |\epsilon_m|^{-1}$  nicht erfüllt ist: Für Kupfer bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ist  $|\epsilon_m| \approx 1100$  [27] und  $\cos^2 \theta = |\epsilon_m|^{-1}$  für  $\theta = 88,3^\circ$ .

Die optischen Eigenschaften des Adsorbats schließlich gehen in Form der sogenannten *Verlustfunktion*

$$\operatorname{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon_{\text{ads}}} \right\} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.2)$$

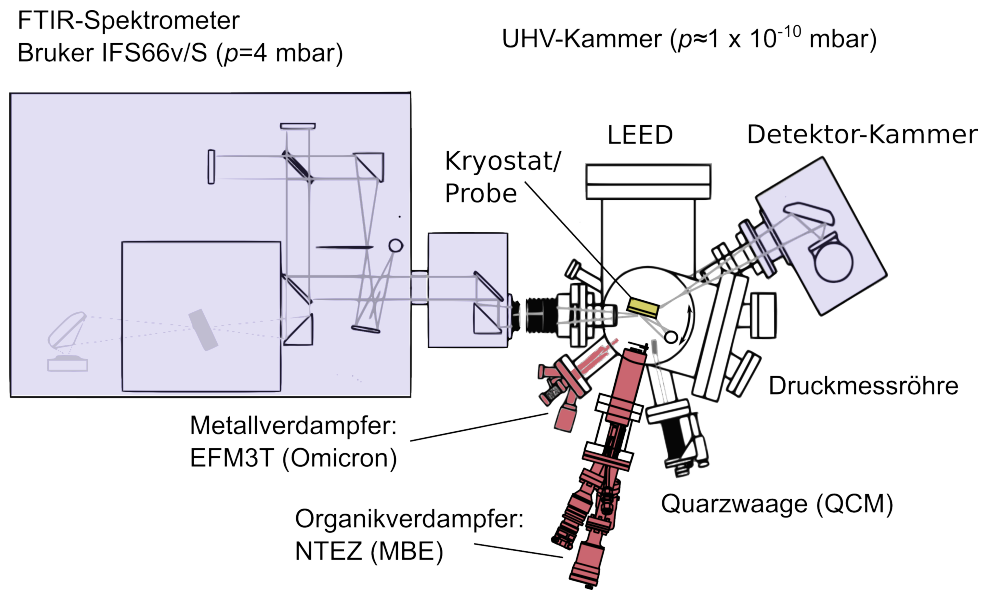
in den Ausdruck ein. Dies führt dazu, dass bei IRRAS Absorptionsbanden im Allgemeinen nicht beim Maximum des Imaginärteils von  $\epsilon_{\text{ads}}$  auftreten, wie dies bei Transmissionsmessungen an dünnen Schichten in der Regel der Fall ist (siehe hierzu jedoch Abschnitt 8.3.1), sondern bei den Maxima der Verlustfunktion. Für schwache Oszillatoren, wo die relative Änderung von  $\epsilon_1$  im Bereich der Resonanzen gering ist, ist der Unterschied oft vernachlässigbar. Bei starken Oszillatoren hingegen, wo  $\epsilon_1$  einige  $\text{cm}^{-1}$  oberhalb der Resonanz eine Nullstelle aufweist, liegt das in IRRAS gemessene Absorptionsmaximum jedoch im Bereich dieser Nullstelle, was bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden muss. Dieser Tatsache wird in der Literatur leider nicht immer Rechnung getragen, was in Extremfällen zu einer Fehlinterpretation der Resultate führen kann. Dieser Sachverhalt wird exemplarisch am Beispiel von kondensiertem Kohlenstoffmonoxid im Anhang A.4.2 diskutiert.

### 2.1.2.1 Metalloberflächen-Auswahlregel

Oben wurde plausibilisiert, dass das elektrische Feld an der Probe in IRRAS-Geometrie im Wesentlichen senkrecht zur Metalloberfläche polarisiert ist. Dies hat entscheidende Konsequenzen für die Detektion von Anregungen an dieser Oberfläche: Da die Absorption proportional zum Quadrat des Skalarprodukts von elektrischem Feld und dynamischem Dipolmoment ist,  $A \sim (\boldsymbol{\mu} \mathbf{E})^2$ , können nur Anregungen, deren dynamisches Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  ebenfalls eine zur Oberfläche senkrechte Komponente besitzt, an das elektrische Feld koppeln. Umgekehrt können dynamische Dipolmomente, die parallel zur Oberfläche orientiert sind, nicht zur Absorption beitragen. Diesen Sachverhalt bezeichnet man als Metalloberflächen-Auswahlregel (*metal surface selection rule*, MSSR). Sie kann dafür benutzt werden, aus den spektral beobachteten Banden durch Vergleich mit den bekannten Eigenmoden des freien Moleküls die Adsorptionsgeometrie von Molekülen auf der Metalloberfläche zu bestimmen. Allerdings funktioniert dies nur für Moleküle gut, die durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche nicht zu stark deformiert werden. Im Falle von HTMGT beispielsweise (Kapitel 8) ist die MSSR aufgrund der vielen hochbeweglichen Seitengruppen nicht besonders hilfreich.

Es soll hier noch erwähnt werden, dass neben der Orientierung des elektrischen Feldes an der Oberfläche ein weiterer Aspekt zur MSSR beiträgt: Die Felder von Ladungen in der Nähe von Metalloberflächen induzieren Bildladungen, die das Innere des Metalls feldfrei halten [28]. Nun macht man sich aber leicht klar, dass durch diesen Effekt Dipole senkrecht

## 2 Experimenteller Teil und Grundlagen



**Abbildung 2.3:** Gesamter IRRAS-Aufbau bestehend aus Spektrometer und UHV-Kammer in der Draufsicht. Darstellung modifiziert aus [29].

zur Oberfläche verstärkt werden, während Dipole parallel zur Oberfläche stark abgeschirmt werden und im Wesentlichen nur noch ein Quadrupolmoment übrig bleibt. Dies verbessert die Gültigkeit der MSSR weiter. Die MSSR gilt auch für den Mechanismus der Dipolstreuung bei HREELS (siehe Abschnitt 2.2.3.1) und ist dort auf dieselben zwei Ursachen – Ausrichtung des elektrischen Feldes und Induktion von Bildladungen – zurückzuführen.

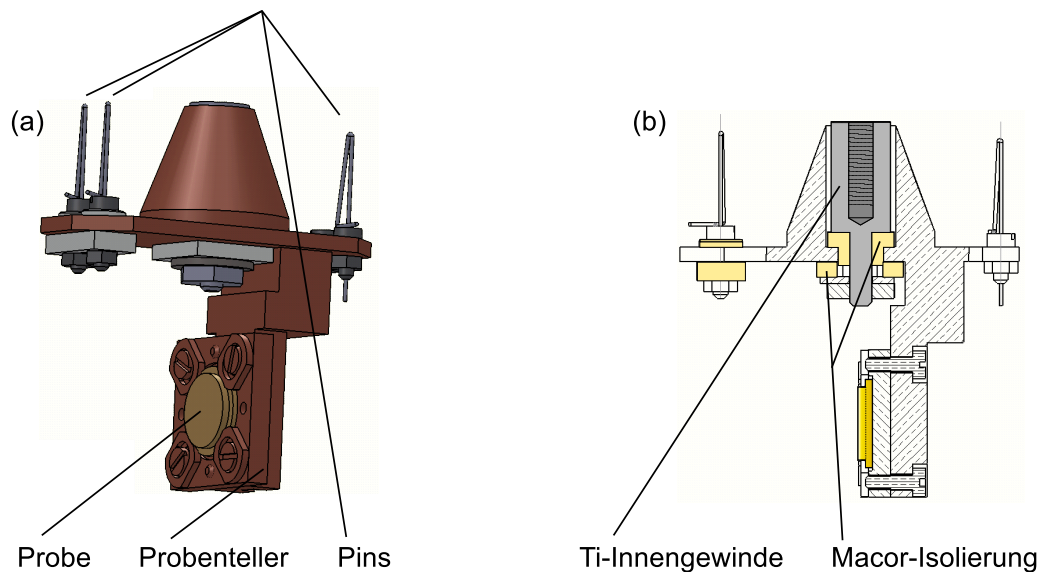
### 2.1.3 Der IRRAS-Aufbau

Das oben vorgestellte FTIR-Spektrometer ist über eine Einkoppelbox mit einer UHV<sup>4</sup>-Kammer verbunden, siehe Abb. 2.3. Der parallele IR-Strahl wird auf die Probe fokussiert, von dieser reflektiert (oder transmittiert) und über ein um die Kammermitte schwenkbares Spiegelkarussell für einen weiten Bereich möglicher Einfallswinkel in die Detektorbox ausgekoppelt, wo der Strahl auf den Detektor fokussiert wird [18]. Spektrometer sowie Einkoppel- und Detektorbox sind grob evakuiert ( $p \approx 4$  mbar), die UHV-Kammer hingegen hat einen Basisdruck im unteren  $10^{-10}$  mbar-Bereich. Die Fenster der UHV-Kammer, die der IR-Strahl passieren muss, sind aus KBr, das im mittleren Infrarot eine hohe Transmissivität aufweist.

Die UHV-Kammer lässt sich gedanklich in drei Bereiche aufteilen: ein Transfersystem sowie die Hauptkammer, die aus einem oberen und einem unteren Bereich besteht (ohne Abbildung). Die Transferkammer schließt an die obere Hauptkammerhälfte an und ist im Normalbetrieb durch ein Plattenventil von ihr getrennt. Die Hauptkammer wird dann über die untere Hälfte gepumpt.<sup>5</sup> Um einen Probenhalter mit der Probe einzuschleusen ohne die Hauptkammer belüften und damit ausheizen zu müssen, kann der Probenhalter

<sup>4</sup>Ultrahochvakuum.

<sup>5</sup>Zur Verfügung stehen eine Turbomolekular- und eine Ionen-Getter-Pumpe sowie eine mit  $\text{LN}_2$  kühlbare Titansublimationspumpe (TSP).



**Abbildung 2.4:** Der neu entworfene Probenhalter für die IRRAS-Experimente zur Adsorption von CO auf Au(111): (a) leicht gekippte 3D-Darstellung, (b) technische Zeichnung. Ein Foto des realen Probenhalters ist in Tabelle 2.2 zu finden.

zunächst in das Probenmagazin im Transfersystem eingesetzt werden. Nach Evakuierung und eventuellem Ausgasen des Probenhalters wird dann das Plattenventil zur Hauptkammer kurz geöffnet und das Magazin mitsamt Probenhalter in die Hauptkammer geschoben, wo der Probenhalter durch den unten beschriebenen Mechanismus vom Manipulator der Hauptkammer übernommen wird. Eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus entnimmt man den Referenzen [18, 30, 31].

Die Kammer ist mit einem *xyz*-Manipulator ausgestattet, der ein Verfahren der Probe in alle drei Raumrichtungen erlaubt und der darüber hinaus um die vertikale Achse rotiert werden kann. Der Probenhalter (Abb. 2.4) wird über einen Gewindemechanismus mit einem Flüssighelium-Kryostaten des Manipulators kontaktiert, so dass eine Kühlung der Probe bis auf etwa 30 K möglich ist. Dabei wird der obere kegelförmige Teil des Probenhalters, der über ein Innengewinde verfügt, mit Hilfe einer Gewindestange am Manipulator in den Kryostaten gezogen. Zur Temperaturmessung dient ein Thermoelement Typ K (Chromel/Alumel), das in der Nähe der Probe am Probenhalter befestigt ist. Die Kontaktierung erfolgt über zwei Drahtspitzen, die in die entsprechenden hülsenförmigen Gegenstücke am Manipulator geführt werden. Über einen dritten Kontakt kann die Probe auf Hochspannung gelegt werden, so dass ein Heizen der Probe durch Elektronenstoßheizung mit Hilfe zweier fest installierter Filamente möglich ist.

Die entgegengesetzten Anforderungen der elektrischen Isolierung der Probe gegen Masse bei gleichzeitiger guter thermischer Ankopplung an den Kryostaten wurden in der Vergangenheit durch Einbau eines Saphirplättchens zwischen den beiden Teilen des Probenhalters realisiert, die Probe bzw. Kryostaten kontaktieren (siehe z. B. Tabelle 2.2 oder [19]). Ein solcher Probenhalter wurde für die Experimente in Kapitel 4 auch noch verwendet. Allerdings werden so zwei neue Grenzflächen erzeugt, die die Wärmeleitfähigkeit verschlechtern. Deshalb wurde für die Experimente zur Adsorption von Kohlenstoffmonoxid auf Au(111)

(Kapitel 7) ein neuer Probenhalter entworfen, der einen direkteren Kontakt zwischen Kryostat und Probe ermöglicht. Die elektrische Isolierung ist dabei auf das Innengewinde des Probenhalters beschränkt, sodass die Verwendung der Elektronenstoßheizung weiterhin möglich ist, wenn man den Probenhalter vorher vom Kryostaten dekontaktiert. Das Prinzip des Probenhalters, der ein problemloses Austauschen oder Drehen der Probe ermöglicht, wurde dabei beibehalten. Das größte Stück des Probenhalters besteht aus einem Teil massiven OFHC<sup>6</sup>-Kupfers und verbindet beim Kühlen den Kryostaten direkt mit dem Probenhalter. Auch Probenhalter und Befestigungsplättchen sind aus OFHC-Kupfer, die Isolierungen aus Keramik. Da die Teile, die das Gewinde vom Probenhalter trennen, von der feinmechanischen Werkstatt des Kirchhoff-Instituts gefertigt werden mussten, wurde Macor als bearbeitbare Keramik gewählt.

Weiter verfügt die Kammer über eine Sputterkanone *MIG5* von Oxford Applied Research, ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) *Prisma* von Pfeiffer, ein *Spectra*-LEED-System zur Beugung langsamer Elektronen [6, 19], ein System zum Einlassen von Experimentiergasen, einen dreifach-Metallverdampfer *EFM3T* von Omicron (siehe [31]), eine Niedrigtemperatur-Effusionszelle (NTEZ) von MBE-Komponenten sowie eine Quarzwaage (*quartz crystal microbalance*, QCM) zur Kontrolle der Aufdampfraten. Eine Beschreibung des Gassystems findet man in der Diplomarbeit des Autors [19]. Eine Diskussion der Probenpräparation, der Ratenbestimmung mittels QCM sowie der Bestimmung der Gasangebote erfolgt im Abschnitt zur Probenpräparation 2.3. Dort wird auch die NTEZ vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit in den Aufbau integriert wurde.

## 2.2 HREELS

Langsame Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich zwischen 5 und 100 eV haben im Vergleich zu niedrigeren und höheren Energien eine minimale Eindringtiefe in Materie, die unabhängig von der untersuchten Substanz im Bereich weniger Monolagen liegt [32]. Diese Eigenschaft macht Elektronen in diesem Energiebereich zu idealen Sonden für Oberflächeneigenschaften, was bei der Beugung langsamer Elektronen (LEED, s. u.) und in Elektronenspektroskopien wie UPS, XPS, AES und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ausgenutzt wird. Während die beiden erstgenannten Spektroskopiemethoden die Energieverteilung von Elektronen untersuchen, die durch photonische Prozesse aus dem Material an der Oberfläche herausgelöst werden, werden bei LEED, AES und EELS Elektronenstrahlen durch Glühemission extern generiert und durch Beschleunigungsspannungen und elektrostatische Linsensysteme auf die Probe fokussiert. Im Gegensatz zu LEED als beugungsbasierter Methode, wo die Winkelverteilung elastisch gestreuter Elektronen Rückschlüsse auf die Oberflächenperiodizität zulässt, interessieren bei EELS die Energieverluste inelastisch gestreuter Elektronen, die auf Anregungen an der Oberfläche schließen lassen. Dennoch spielt auch die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen eine Rolle bei der Interpretation der Streumechanismen und lässt darüber hinaus durch Anwendung von Auswahlregeln (Abschnitt 2.2.3) Aussagen über die lokale Symmetrie der Oberfläche zu.

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie wird üblicherweise in zwei Regime unterteilt, wobei der Übergang zwischen diesen fließend ist: Der Elektronenenergieverlustspektroskopie

---

<sup>6</sup> *oxygen-free high conductivity.*



ohne Vorsatz (EELS) mit typischen Primärenergien der streuenden Elektronen über 20 eV und Energieauflösungen von einigen 10 meV steht die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) gegenüber, wo typische Primärenergien im Bereich von 2 bis 10 eV liegen und Auflösungen im einstelligen meV-Bereich erreicht werden. Diese beiden Spektroskopiemethoden zielen auf die Detektion von Anregungen mit unterschiedlichen Energien ab. EELS wird üblicherweise für die Untersuchung von Anregungen im nahinfraroten bis ultravioletten Spektralbereich benutzt, wohingegen HREELS sich besonders für Anregungen im mittleren und fernen Infrarot eignet.

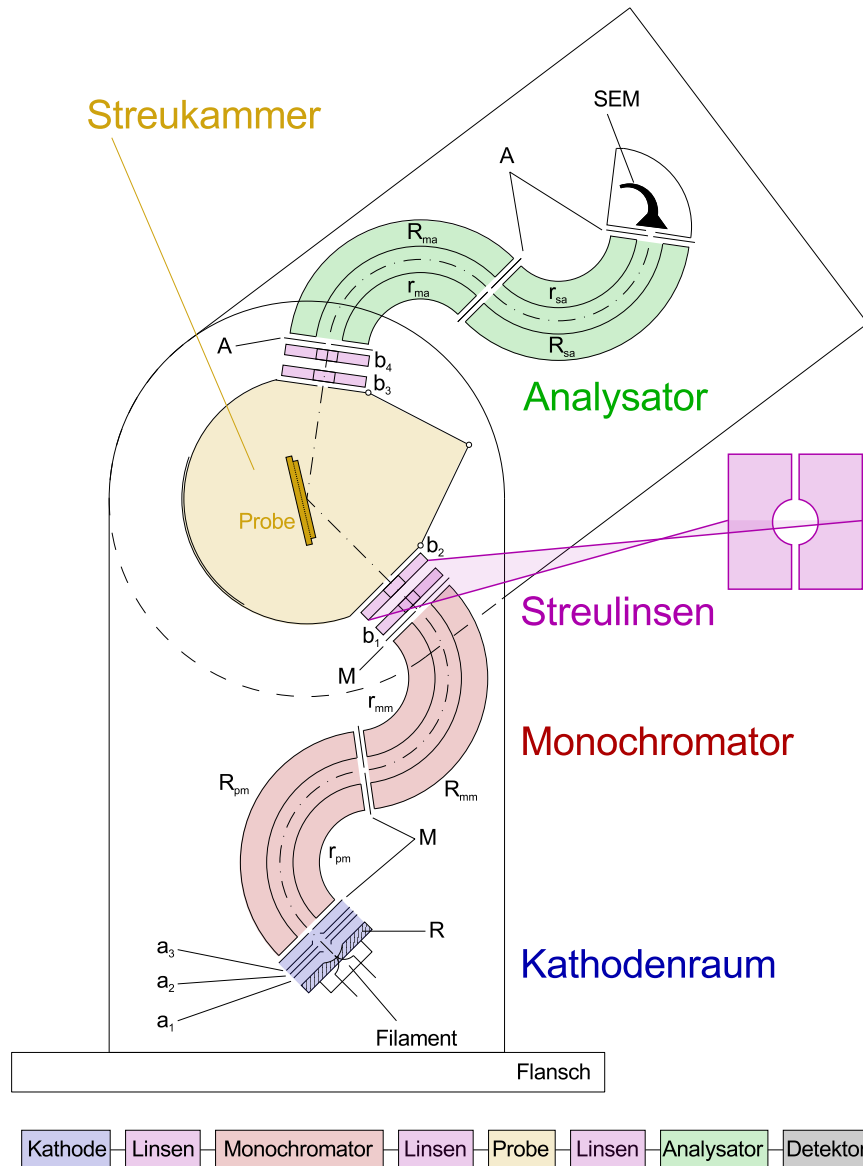
Um zu verstehen, warum bei HREELS geringe Primärenergien verwendet werden, sind folgende Überlegungen hilfreich: Der Ausgangspunkt ist, dass die Auflösung der üblicherweise verwendeten energiedispersiven Elemente vor und nach dem Streuvorgang (127°-Monochromator bzw. -Analysator) proportional zur Durchlassenergie der Elektronen ist [6]. Da für das Spektroskopieren niederenergetischer Anregungen mit geringer Breite eine gute Auflösung wünschenswert ist, müssen die Elektronen im Bereich von Monochromator und Analysator eine geringe kinetische Energie haben. Bei geringeren Geschwindigkeiten und gleichbleibender Stromdichte nimmt jedoch die räumliche Dichte der Elektronen zu, was zu störenden Raumladungseffekten führt. Dem kann entgegengewirkt werden, indem die Stromdichte verringert wird, was jedoch eine Abschwächung des Messsignals nach sich zieht. Um dennoch bei gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis messen zu können, ist man daher auf große Streuquerschnitte angewiesen, die man für die Dipolstreuung im Bereich geringer Primärenergien findet [33]. Für die Untersuchung höherenergetischer breiterer Anregungen hingegen stellt eine schlechtere Auflösung keine Einschränkung dar, sodass die Elektronen durchweg hohe kinetische Energien haben können und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch einen großen Spektrometerdurchsatz maximiert werden kann. Bei EELS ist man daher nicht auf die Verwendung geringer Primärenergien angewiesen. Ein zusätzlicher Grund für das Verwenden niedriger Primärenergien kann außerdem auch die damit verbundene bessere Impulsauflösung sein, die für das Vermessen von Dispersionen wichtig ist.

### 2.2.1 Das Elektronenspektrometer *ELS22*

Das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer vom Typ *Leybold ELS22* eignet sich prinzipiell für beide Arten der Elektronenspektroskopie, wobei es standardmäßig im HREELS-Modus bei einer Primärenergie von 5 eV betrieben wird. In bestimmten Situationen kann es allerdings hilfreich sein, die Primärenergie auch zu variieren, siehe Kapitel 3 und 6. Zu Testzwecken wurden auch einige Messungen im EELS-Modus an der Cu(110)-Oberfläche mit und ohne adsorbiertem CO gemacht. Entsprechende Spektren sind in Abb. A.3 im Anhang zu sehen.

Abb. 2.5 zeigt die technische Realisierung des ELS22. Seine Funktionsweise wird ausführlich in den Arbeiten [34–38] diskutiert, sodass hier auf eine umfassende Darstellung verzichtet wird und nur die wichtigsten Aspekte dargelegt werden. In den zitierten Arbeiten finden sich auch weiterführende Referenzen auf einschlägige Fachliteratur; explizit erwähnt sei in diesem Zusammenhang die Monographie von Ibach und Mills [33].

**Funktionsprinzip.** Im Betrieb durchlaufen Elektronen das Spektrometer von dem als Quelle dienenden Wolframfilament bis zum Sekundärelektronenvervielfacher (SEM, „*Channeltron*“), welches als Elektronendetektor fungiert. Das physikalisch interessante Ereignis



**Abbildung 2.5:** Schematischer Aufbau des Elektronenenergieverlustspektrometers ELS22 von Leybold (modifiziert nach [34]). Hauptbestandteile sind die Elektronenquelle (Filament), Monochromator, Streukammer, Analysator und Elektronendetektor (SEM), die durch Linsensysteme miteinander verbunden sind. Das *Inset* zeigt den Aufbau einer elektrostatischen Linse aus zwei spiegelsymmetrischen Hälften. Details werden im Text beschrieben. Der Weg des Elektrons durch das Spektrometer ist unten noch stärker vereinfacht in Form eines Blockdiagramms dargestellt (nach [33]).

ist die Streuung der Elektronen an der Oberfläche der Probe. Das Filament ragt durch den sogenannten *Repeller R*, der auf negativem Potential bezüglich des Filaments liegt, in den Kathodenraum hinein und kann im Zusammenspiel mit den elektrostatischen Linsen (s. u.) in guter Näherung als punktförmige Elektronenquelle angesehen werden. Zwischen Elektronenquelle und Detektor wirken, abgesehen vom Streuvorgang an der Probenoberfläche, nur konservative Kräfte in Form elektrostatischer Potentiale auf die Elektronen, so dass die kinetische Energie an einem bestimmten Punkt im Spektrometer allein durch die Potentialdifferenz zwischen diesem Punkt und der Elektronenquelle bestimmt ist. Dies bedeutet insbesondere, dass die Primärenergie  $E_0$  des streuenden Elektrons an der Oberfläche der Probe durch die Potentialdifferenz zwischen Filament und Streukammer festgelegt ist.<sup>7</sup>

Experimentell wird dies dadurch realisiert, dass das Filament am Punkt der Elektronenemission auf Masse liegt und das Potential der Probe zusammen mit dem der Streukammer um das Potential  $E_0/e$  gegen Masse verschoben ist. Die Feldfreiheit im Innern der Streukammer ist von großer Bedeutung für die exakte Definition der Streugeometrie. Daher sind die Innenflächen der Streukammer graphitisiert, was eine besonders hohe zeitliche und räumliche Konstanz der Austrittsarbeit garantiert. Eine etwaige Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Probe und Streukammer muss durch das sogenannte *Probenpotential* ausgeglichen werden, das in Schritten von 50 mV nachgeführt werden kann (siehe hierzu auch Abb. 6.8). Dies ist auch wichtig bei Experimenten, in denen sich die Austrittsarbeit an der Oberfläche ändert, beispielsweise durch die Adsorption von Gasen oder durch eine Änderung der Oberflächenmorphologie. Als Nebeneffekt erhält man somit die Austrittsarbetsänderung in Näherung durch Nachjustage des Probenpotentials bei ansonsten unveränderten Parametern. Eine wesentlich empfindlichere Methode zur Bestimmung von Austrittsarbetsänderungen mit dem ELS22 wird in [35] vorgestellt.

**Monochromator und Analysator.** Die Energieverteilung der emittierten „heißen“ Elektronen mit kinetischer Energie  $E_{\text{kin}}$  relativ zum Vakuumniveau  $E_{\text{vak}}$  weit oberhalb der Fermikante  $E_{\text{F}}$  des Metalls kann durch Maxwell-Boltzmann-Statistik genähert werden:  $f(E - E_{\text{F}})dE = f(E_{\text{kin}} + \phi)dE_{\text{kin}} \approx \exp\left(-\frac{(E_{\text{kin}} + \phi)}{k_{\text{B}}T}\right) \frac{dE_{\text{kin}}}{k_{\text{B}}T}$  mit Mittelwert  $\langle E_{\text{kin}} \rangle_{E_{\text{kin}} > 0} = k_{\text{B}}T$  und  $\langle E_{\text{kin}}^2 \rangle_{E_{\text{kin}} > 0} = 2(k_{\text{B}}T)^2$ . Dabei ging mit  $\phi = E_{\text{vak}} - E_{\text{F}}$  zunächst die Austrittsarbeit ein, die für die Breite der Verteilung aber keine Rolle spielt, da die Verteilung für verschiedene Austrittsarbeiten lediglich skaliert wird. Die Varianz der Verteilung liegt somit bei  $\Delta E_{\text{kin}} = \sqrt{\langle E_{\text{kin}}^2 \rangle - \langle E_{\text{kin}} \rangle^2} = k_{\text{B}}T$ .<sup>8</sup> Für eine typische Filamenttemperatur von 2700 K ergibt sich damit eine Breite der Verteilung von etwa  $\Delta E_{\text{kin}} \approx 230$  meV, ein für HREELS völlig unbrauchbarer Wert. Aus diesem Grund müssen die Elektronen vor dem Eintritt in die Streukammer *monochromatisiert* werden. Dies geschieht durch den Hauptmonochromator  $R_{\text{mm}}$ . Der Vormonochromator  $R_{\text{pm}}$  verbessert die Breite der Verteilung kaum sondern dient vor allem einer Reduktion der Raumladungsdichte des Elektronenstrahls und der damit verbundenen Divergenz des Strahls und ermöglicht so erst die ordnungsgemäße Funktion des Hauptmonochromators, der aus der breiten anfänglichen Energieverteilung der Elektronen

<sup>7</sup>Dies stimmt bis auf einen Offset durch die ursprüngliche thermische Energie des Elektrons am Ort des Filaments, was ohne genaue Kenntnis der Durchlassenergie des Monochromators zu einer Unbestimmtheit der Primärenergie in der Größenordnung von 5 bis 10 % führt.

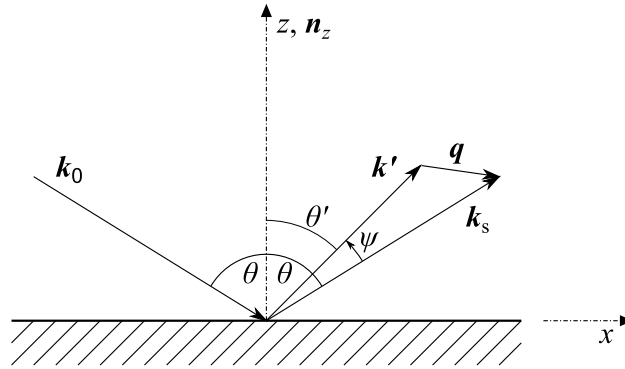
<sup>8</sup>Für eine genauere Abschätzung muss man die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeiten benutzen und erhält dann mit  $\Delta E_{\text{kin}} \approx 2,45k_{\text{B}}T$  sogar eine noch breitere Verteilung der Elektronen [33].

einen schmalen Bereich von einigen meV herausschneidet.

Da am Ort des Detektors eintreffende Elektronen völlig unabhängig von ihrer Energie als einzelne Ereignisse gemessen werden, muss bereits vorher im Spektrometer festgelegt werden, welche Energie ein Elektron haben soll, das zum Detektor gelangen darf. Diese Aufgabe erledigt prinzipiell der *Hauptanalysator*  $R_{\text{ma}}$ , der seiner Funktionsweise nach identisch mit den Monochromatoren ist. Allerdings wird seine Durchlassenergie während des Spektroskopierens konstant gehalten, da wie oben bereits angemerkt die erzielbare Auflösung, die sich innerhalb eines Spektrums nicht ändern soll, von der Durchlassenergie abhängt. Um dennoch den Energieverlust der detektierten Elektronen variieren zu können, werden die Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator entsprechend beschleunigt oder abgebremst. Der *Sekundäranalysator*  $R_{\text{sa}}$  soll das Aussortieren von Elektronen mit der falschen Energie nochmals verbessern, er ist jedoch nicht unbedingt nötig und wird entsprechend bei modernen Geräten häufig weggelassen [34].

**Elektrostatische Linsen.** Um den Elektronenstrahl durch das Spektrometer zu lenken, zu fokussieren und zu defokussieren, enthält das Spektrometer drei Linsengruppen  $A = \{a_1, a_2, a_3\}$ ,  $B_1 = \{b_1, b_2\}$  und  $B_2 = \{b_3, b_4\}$ . Einzelne Linsen bestehen aus kreisförmigen Blenden, die auf einem bestimmten Potential liegen. Dabei erlaubt eine vertikale oder horizontale Trennung in zwei Hälften (s. Abb. 2.5) das Anlegen einer Potentialdifferenz, die als zusätzlicher Freiheitsgrad die Richtung des Elektronenstrahls korrigieren kann. Die Linsen  $A$  im Kathodenraum liegen auf einem positiven Potential und haben die Aufgabe, die emittierten Elektronen möglichst schnell von der Quelle abzuziehen um so die Ausbildung einer Ladungswolke um das Filament zu verhindern. Außerdem ist die Anordnung so gewählt, dass das Linsensystem  $A$  starke chromatische Aberration aufweist, so dass bereits vor dem Vormonochromator ein erheblicher Anteil an Elektronen mit unerwünschter Energie aussortiert wird. Die Linsen  $B_1$  und  $B_2$  vor beziehungsweise nach der Streukammer bilden den Austrittsspalt des Hauptmonochromators auf den Eintrittsspalt des Hauptanalysators ab. Dies wird praktisch zunächst für elastisch gestreute Elektronen optimiert (siehe „Justage“, unten). Aufgrund der (diesmal unerwünschten) chromatischen Aberration des Linsensystems sind die so erhaltenen Einstellungen für inelastisch an der Oberfläche gestreute Elektronen jedoch nicht optimal. Dieser Tatsache wird dadurch Rechnung getragen, dass die Potentiale der Linsengruppe  $B_2$  sowie die Potentialdifferenz von  $b_4$  simultan mit dem Potential des Hauptanalysators variiert werden. Dabei wird in Näherung ein linearer Zusammenhang mit der Verlustenergie  $\Delta E$  angenommen („Zoom“-Funktion), der durch den Punkt bei  $\Delta E = 0$  und einen weiteren bei frei wählbarer Energie festgelegt ist. Hierfür bietet sich die Energie der CO-Streckschwingung an, auf die sich wegen ihrer starken Dipolaktivität gut justieren lässt. Für auf Kupferoberflächen adsorbiertem CO liegt sie um 260 meV.

**Justage.** Nimmt man für die Messung an einer bestimmten Probe die Filamenttemperatur, die Primärenergie und das Probenpotential als gegeben an, verbleibt immer noch ein riesiger Parameterraum von 23 Potentialen und Potentialdifferenzen für die Justage des Strahls. Hinzu kommen weitere vier Parameter für Probenposition und -winkel. Erfreulicherweise ist häufig die bloße Optimierung der Zählrate für elastisch gestreute Elektronen am Ort des Channeltrons zielführend, wengleich klar ist, dass es im Allgemeinen mehr als ein lokales



**Abbildung 2.6:** Situation in einem Elektronenstreuexperiment für Streuung in die Streuebene: Ein Elektron mit Impuls  $\hbar\mathbf{k}_0$  trifft unter dem Winkel  $\theta = \arccos(-\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{n}_z / k_0)$  auf die Oberfläche ( $|\mathbf{n}_z| = 1$ ) und wird inelastisch gestreut. Das gestreute Elektron hat den Impuls  $\hbar\mathbf{k}'$ , der sich in Betrag und Richtung vom Impuls  $\hbar\mathbf{k}_s$  von elastisch in Spiegelrichtung gestreuten Elektronen unterscheidet. Der *off-specular*-Winkel ist definiert als die Differenz  $\psi = \theta - \theta' = \arccos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{n}_z / k_s) - \arccos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{n}_z / k')$ . Das Elektron verliert beim Stoß den Impuls  $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_s - \hbar\mathbf{k}'$ .

Maximum für die Zählrate geben wird. Hilfreich ist es außerdem, dass nicht alle Parameter im gleichen Maße voneinander abhängen: So kann man zunächst in guter Näherung die Linsengruppe *A* getrennt von den Linsengruppen *B* justieren. Erst am Schluss werden dann alle Potentiale aufeinander abgestimmt, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. In diesem letzten Stadium ist neben der erreichten Zählrate bei  $\Delta E = 0$  auch die Form des elastischen Peaks, also dessen Breite und Symmetrie, ein wichtiges Kriterium für die Güte der Einstellungen. Es ist nicht selten, dass man einen Teil der erreichten Zählrate zugunsten der zuletzt genannten Parameter wieder „opfern“ muss.

### 2.2.2 Kinematik des Streuvorgangs

Das Spektrometer ist über den Flansch, an dem es montiert ist, fest mit der UHV-Kammer verbunden. Damit liegt die Richtung des aus dem Hauptmonochromators austretenden Elektronenstrahls fest. Die Einstellung des Einfallswinkels muss daher durch Rotation der Probe um die  $z$ -Achse des Manipulators erfolgen. Die gestreuten Elektronen werden dann durch den frei um die Mitte der Streukammer schwenkbaren Analysatorarm eingefangen, wodurch der Ausfallswinkel festgelegt ist. In der Praxis ist es üblich, statt des Ausfallswinkels  $\theta'$  den sogenannten *off-specular*-Winkel  $\psi$  einzuführen, der mit dem Einfallswinkel  $\theta$  über  $\theta' = \theta - \psi$  zusammenhängt und die Abweichung von der Spiegelrichtung beschreibt (zur Definition der Streuparameter siehe Abb. 2.6). Dabei ist  $\psi$  per Konvention positiv zu nehmen, wenn es aus der Spiegelrichtung in Richtung der Oberflächennormale zeigt. Natürlich ist es auch möglich, dass Elektronen aus der Streuebene herausgestreut werden. Mit der verwendeten Kombination aus ELS22 und einem Probenhalter, der sich bezüglich des Koordinatensystems aus Abb. 2.6 nur um die  $y$ -Achse drehen lässt, lassen sich solche Elektronen jedoch nicht detektieren. Daher werden die folgenden Betrachtungen auf Streuung innerhalb der Streuebene beschränkt. Details des Streuvorgangs selbst werden dabei zunächst keine Rolle spielen; das Elektron wird vor und nach dem Stoß als Teilchen mit Impuls  $\mathbf{p}_0$  respektive  $\mathbf{p}'$  beziehungsweise als ebene Welle mit den Wellenvektoren  $\mathbf{k}_0 = \mathbf{p}_0 / \hbar$

## 2 Experimenteller Teil und Grundlagen

sowie  $\mathbf{k}' = \mathbf{p}'/\hbar$  beschrieben. Die Impulse sind mit der Energie über die Masse des freien Elektrons verknüpft,  $\hbar k = \sqrt{2m_e E}$ .

Die kinematische Streutheorie (s. u.) ergibt, dass beim Streuvorgang neben der Energie aufgrund der Periodizität der Oberfläche auch der Impuls parallel zur Oberfläche bis auf einen reziproken Gittervektor erhalten ist, was auf die zweidimensionalen Lauegleichungen führt. Aufgrund der Symmetriebrechung an der Oberfläche ist der Impuls in  $z$ -Richtung, also senkrecht zur Oberfläche, mikroskopisch nicht erhalten, sondern wird von der Probe aufgenommen. Primärenergie  $E_0$ , Primärimpuls  $\hbar \mathbf{k}_0$ , Sekundärenergie  $E'$ , Sekundärimpuls  $\hbar \mathbf{k}'$ , Verlustenergie  $\Delta E = \hbar \omega$  und Impulsübertrag  $\hbar \mathbf{q}$  sind daher folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$E_0 = E' \pm \Delta E \quad \text{und} \quad (2.3a)$$

$$\hbar \mathbf{k}_{0,\parallel} = \hbar \mathbf{k}'_{\parallel} \pm \hbar \mathbf{q}_{\parallel} + \hbar \mathbf{G}_{hk}, \quad (2.3b)$$

wobei  $\mathbf{G}_{hk}$  ein beliebiger Vektor des reziproken Gitters der Oberfläche ist und die mit  $\parallel$  indizierten Größen die Projektion der jeweiligen Größe auf die Oberfläche bezeichnen. Die beteiligten Impulse sind bei HREELS meist klein, so dass Umklapp-Prozesse vernachlässigt werden können und man  $\mathbf{G}_{hk} = 0$  setzen kann. Unter Verwendung der Dispersionsrelation für freie Elektronen erhält man schließlich aus Energie- und Impulserhaltung folgenden Zusammenhang:

$$q_{\parallel} \equiv k_{0,\parallel} - k'_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \left( \sqrt{2m_e E_0} \sin \theta - \sqrt{2m_e (E_0 - \Delta E)} \sin(\theta - \psi) \right). \quad (2.4)$$

Die praktische Bedeutung dieser Gleichung ist folgende: Der Experimentator wählt mit  $E_0$ ,  $\theta$  und  $\psi$  die kinematischen Parameter für das Stoßexperiment und erhält aus dem gemessenen Spektrum die Verlustenergie  $\Delta E$ , die dem Energiequant  $\hbar \omega$  einer Anregung an der Oberfläche entspricht. Damit ist über obige Gleichung der Impulsübertrag eindeutig festgelegt, sodass sich HREELS in Verbindung mit den erreichbaren Winkelauflösungen sehr gut zum Vermessen von Dispersionsrelationen  $\hbar \omega(q_{\parallel})$  eignet. Ein Beispiel hierfür findet man in Kapitel 3 zum akustischen Oberflächenplasmon der Cu(111)-Oberfläche. Zusätzlich zu  $q_{\parallel}$  ist aufgrund der Energieerhaltung (2.3a) auch der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche determiniert; er ist allerdings ohne physikalische Bedeutung.

Gleichung (2.4) in obiger Form ist nützlich bei der Auswertung von Experimenten. Sie lässt sich aber auch nach  $\Delta E$  auflösen, sodass man die Verlustenergie als Funktion der kinematischen Parameter und des Impulsübertrages erhält. Für festgehaltene kinematische Parameter nennt man die Menge aller Punkte  $(q_{\parallel}, \Delta E(q_{\parallel}))$  eine *Scan-Linie*. Sie gibt an, welche Punkte des Phasenraums beim Messen eines Spektrums überstrichen werden. Ein Energieverlust an eine dispergierenden Anregung ergibt sich immer als Schnittpunkt einer Dispersionsrelation mit der zum Experiment gehörenden *Scan-Linie* (siehe Abb. 3.6). Beispiele mit Scharen solche Kurven als Funktion der Primärenergie und des *off-specular*-Winkels findet man in den Referenzen 6 und 38. Zum Abschätzen der Auswirkung einer Änderung der kinematischen Parameter auf den Verlauf einer *Scan-Linie* ist die im Anhang A.4.4 hergeleitete Näherungsformel für Gleichung (2.4) hilfreich.

Schließlich lässt sich noch festhalten, dass für Energieverlustprozesse ( $E' < E_0$ ) mit obiger Definition von  $\psi$  (Abb. 2.6) der Impulsübertrag  $\mathbf{q}_{\parallel}$  für positive  $\psi$  immer in Richtung der positiven  $x$ -Achse zeigt. Für negative  $\psi$  und nicht zu große Verlustenergien

$\Delta E < (1 - \sin^2 \theta / \sin^2(\theta - \psi)) E_0$  zeigt  $\mathbf{q}_{\parallel}$  dagegen in negative  $x$ -Richtung. Dies folgt aus Gleichung (2.4) und ist eine direkte Konsequenz aus Energie- und Impulserhaltung.

### 2.2.3 Streumechanismen

Während im vorigen Abschnitt nur Anfangs- und Endzustand der streuenden Elektronen betrachtet wurden, soll an dieser Stelle genauer auf den Streuvorgang selbst eingegangen werden. Dessen theoretische Behandlung erfolgt auf Basis der *kinematischen Streutheorie*: Hierbei wird im Rahmen der Bornschen Näherung davon ausgegangen, dass die Übergangswahrscheinlichkeit des streuenden Elektrons, das wie im vorigen Abschnitt durch eine ein- und auslaufende ebene Welle beschrieben wird,<sup>9</sup> durch den zeitlichen Limes des Betragsquadrates der Übergangsamplitude gegeben ist,

$$W_{\mathbf{k}_0\mathbf{k}'} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left| \frac{-i}{\hbar} \int_0^{\tau} \langle \psi_{\mathbf{k}'} | V(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}_{hkl}(t)) | \psi_{\mathbf{k}_0} \rangle \right|^2. \quad (2.5)$$

Dabei ist  $V(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}_{hkl})$  das Streupotential der Oberfläche am Ort  $\mathbf{r}$ , das im Allgemeinen von allen Koordinaten  $\boldsymbol{\rho}_{hkl}$  der Atome an der Oberfläche abhängt. Dieser Ausdruck lässt sich umformen und in Abhängigkeit eines atomaren Formfaktors  $f(\mathbf{K})$  schreiben, der vom Impulsübertrag  $\mathbf{K}$  abhängt. Außerdem können die atomaren Auslenkungen der Oberflächenatome parallel zur Oberfläche in eine Fourierreihe entwickelt werden. Für kleine Auslenkungen erhält man dann in Näherung einen Ausdruck für die Übergangsamplitude, der aus zwei Summanden besteht, von denen einer elastische, der andere inelastische Streuung beschreibt. Diese verschwinden nur dann nicht, wenn Energie- und Impulserhaltung gemäß den Gleichungen (2.3) erfüllt sind (für elastische Streuung mit  $\Delta E = \mathbf{q}_{\parallel} = 0$ ). Um Effekte der Mehrfachstreuung zu beschreiben, reicht diese Betrachtung im Rahmen der Bornschen Näherung nicht aus und man muss auf die *dynamische Streutheorie* zurückgreifen. Dies ist beispielsweise notwendig, um Details in der Abhängigkeit der elastischen Reflektivität von der Primärenergie zu verstehen (siehe hierzu Abschnitt 2.2.3.3).

Während es prinzipiell möglich sein sollte, im Rahmen des verwendeten Formalismus einen Ausdruck für den Streuquerschnitt anzugeben, der alle Beiträge zum Wechselwirkungspotential zwischen Elektron und Streuzentrum berücksichtigt, wurde solch ein Ausdruck aufgrund der Komplexität des Streuprozesses, der zu einer Kopplung zwischen elektronischen Freiheitsgraden und denen der Atomkerne führt, bislang nicht hergeleitet [39]. Deshalb unterscheidet man drei verschiedene Klassen der Wechselwirkung zwischen Elektron und Adsorbat bzw. zwischen Elektron und Oberfläche ganz allgemein: Dipolstreuung, Stoßstreuung und resonante Streuung.

Je nach Art des betrachteten Streupotentials  $V(\mathbf{r}; \boldsymbol{\rho}_{hkl})$  erhält man einerseits die sog. *Dipolstreuung* für die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes des Elektrons mit den langreichweitigen Dipolfeldern der Oberfläche, während die Interaktion mit lokalisierten atomaren Potentialen Anlass zur *Stoßstreuung* gibt. Dabei muss man sich jedoch bewusst machen, dass beide Streumechanismen letztlich nur verschiedenen Grenzfällen bei der

<sup>9</sup>Im Allgemeinen braucht die auslaufende Welle nicht eben zu sein. Vielmehr lässt sie sich schreiben als Kugelwelle  $f(\mathbf{k}', \mathbf{k}_0; \{\mathbf{R}\}) \exp(i\mathbf{k}'r)/r$  mit der Streuamplitude  $f$ , die von den Impulsen des Elektrons und Koordinaten  $\{\mathbf{R}\}$  der Streuzentren abhängt.

Beschreibung ein- und desselben Vorganges entsprechen. Ein tatsächlich stattfindender Streuvorgang wird sich daher immer zwischen diesen Grenzfällen abspielen, wobei je nach Situation das eine oder das andere Extrem die Resultate besser beschreibt. Im Folgenden sollen die Grundzüge der theoretischen Beschreibung dieser Streumechanismen dargestellt werden, woraus u. a. Auswahlregeln folgen. Als Quellen dienten hierfür wenn nicht anders angegeben hauptsächlich die Referenzen 6 und 33.

Da Messungen meist nur mit einigen wenigen und oft sogar nur bei einer einzigen Primärenergie durchgeführt werden, lassen sich die meisten experimentellen Befunde mit Hilfe von Dipol- und Stoßstreuung erklären. Untersucht man jedoch systematisch die Abhängigkeit der Streuquerschnitte von der Primärenergie  $E_0$ , so beobachtet man mitunter resonantes Verhalten, das darin besteht, dass in bestimmten Bereichen von  $E_0$  der Streuquerschnitt um ein Vielfaches erhöht ist. In solchen Fällen bezeichnet man den Streumechanismus als *resonante Streuung*. Sie ist verwandt mit der Stoßstreuung, da ebenfalls Streuung an lokalisierten atomaren Potentialen zugrunde liegt und kann tatsächlich sogar als Spezialfall der Stoßstreuung gesehen werden [39]. Da solche Resonanzen bei der Adsorption von Ethen auf Cu(110) beobachtet wurden (Kapitel 6), wird am Ende dieses Abschnitts auch der etwas exotischere Fall solcher Resonanzen beleuchtet.

### 2.2.3.1 Dipolstreuung

**Bloße Oberfläche.** Der im Laboralltag wohl bedeutendste Streumechanismus ist aufgrund seines großen (allerdings stark anisotropen) Wirkungsquerschnitts die sogenannte Dipolstreuung. Hierbei wird angenommen, dass durch die Abschirmung des elektrischen Feldes des Elektrons in der Nähe eines als kontinuierlich angenommenen Mediums mit dielektrischer Funktion  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  Energie auf das Medium übertragen wird. Die Behandlung bewegt sich also auf den Bahnen der klassischen Elektrodynamik und *linear response theory*, siehe Abschnitt A.2 im Anhang. In diesem Ansatz spielt die Periodizität der Oberfläche keine Rolle, sodass Energie- und Impulserhaltung als Ergebnisse der kinematischen Streutheorie *ad hoc* hinzugenommen werden müssen.

Für HREELS-Experimente ist die Zeit, in welcher sich das Elektron *im* Medium selbst aufhält, vernachlässigbar klein, sodass näherungsweise davon ausgegangen werden kann, dass sich das Elektron ausschließlich im Vakuum *über* dem Medium aufhält. Sein Feld (beziehungsweise dessen Fourierkomponenten  $\mathbf{D}_i(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}_i(\mathbf{q}, \omega)$ ) im Medium entspricht dann dem eines Elektrons in Vakuum, dessen Ladung aber um den Faktor  $2/(\epsilon(\omega) + 1)$  abgeschirmt ist, wie sich mit der Methode der Bildladungen zeigen lässt [28], die den Randbedingungen für  $\mathbf{D}$  und  $\mathbf{E}$  an der Grenzfläche Genüge leistet. Die Energiedichte dieses Feldes ist gegeben durch  $\mathbf{E}_i \mathbf{D}_i / 2$ . Den Energieverlust  $W$  eines Elektrons erhält man dann durch zeitliche und räumliche Integration der Ableitung dieses Ausdrucks,

$$W = \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^0 d^3r \mathbf{E}_i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}_i \right\}. \quad (2.6)$$

Dabei wurde angenommen, dass das Medium den Halbraum  $z < 0$  füllt.

Nach weiteren Umformungen gelangt man zu einem Ausdruck für den differentiellen



Streuquerschnitt, der proportional zur sogenannten Oberflächenverlustfunktion

$$\text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\omega) + 1} \right\} = \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 1)^2 + \epsilon_2^2(\omega)}$$

ist, in welche die dielektrische Funktion des *bulks* eingeht. Man erwartet daher maximale Energieverluste für Maxima in  $\epsilon_2$  sowie bei  $\epsilon_1 \approx -1$  unter der Bedingung, dass  $\epsilon_2$  gleichzeitig klein und monoton ist. Diese Bedingung ist beispielsweise im Bereich von Oberflächenplasmonen oder -phononen erfüllt, siehe Abschnitt 3.1.1. Mit der dielektrischen Theorie lassen sich auch Verluste von hochenergetischen Elektronen bei Transmission durch Festkörper beschreiben, man erhält dann stattdessen die gewöhnliche Verlustfunktion  $\text{Im}[-\epsilon^{-1}(\omega)]$ . Im Falle der hier diskutierten Oberflächenstreuung erhält man noch einen weiteren resonanten Faktor, der maximal wird, wenn die Geschwindigkeit des Elektrons parallel zur Oberfläche gleich der Phasengeschwindigkeit der Anregung ist,  $v_{\parallel} = \omega/q_{\parallel}$ . Aus naheliegenden Gründen nennt man diese Bedingung die *surf-rider condition*. Diese bestimmt die Winkelverteilung der dipolgestreuten Elektronen: wegen  $v = 2E_0/\hbar k_0$  folgt für den Impulsübertrag parallel zur Oberfläche  $q_{\parallel} = k_0 \cdot \hbar\omega/2E_0 \sin\theta$ , sodass die Impulsüberträge in der Regel ( $\hbar\omega \ll E_0$ ) sehr klein gegen den Primärimpuls sind. Daraus folgt, dass dipolgestreute Elektronen üblicherweise eng (1 bis 2°) um die Spiegelrichtung gepeakt anzutreffen sind; man spricht in diesem Zusammenhang von der sogenannten *dipole-lobe*.

Ein weiterer Aspekt dieser geringen Ablenkung ist, dass Elektronen in ihrer Bewegung auf die Probenoberfläche zu und wieder von ihr weg nahezu ungestört sind. Dies bedeutet, dass Prozesse, die direkte Rückstreuung durch das Adsorbat vor Kontakt mit der Probenoberfläche oder Rückstreuung gegen die Probenoberfläche nach bereits erfolgter erster Reflexion beinhalten, vernachlässigt werden können. Mit anderen Worten: Die große Mehrheit der detektierten dipolgestreuten Elektronen wurde auf ihrem Weg zum Detektor genau einmal an der Probenoberfläche reflektiert. Dies erklärt, dass dipolangeregte Banden in HREEL-Spektren in guter Näherung proportional zur elastischen Intensität sind und wie diese von der Elektronenreflektivität der Metalloberfläche als Funktion der Primärenergie abhängen. Daher werden HREEL-Spektren für die Diskussion Dipol-angeregter Moden häufig auf die elastische Intensität normiert. Nicht reflektierte Elektronen werden von der Oberfläche absorbiert und sind prinzipiell als Strom messbar. Ein weiteres Charakteristikum der Dipolstreuung ist, dass der Streuquerschnitt antiproportional zur Primärenergie abnimmt,  $d^2S/dq_{\parallel}d\omega \sim E_0^{-1}$ . Dieser einfache Zusammenhang wird aber überlagert durch weitere Effekte, siehe Abschnitt 2.2.3.3.

**Adsorbat-bedeckte Oberfläche.** Die Adsorbat-bedeckte Oberfläche kann als Spezialfall eines Zwei-Schicht-Systems gesehen werden, in dem sich eine dünne Schicht mit dielektrischer Funktion  $\epsilon_{\text{ads}}$  unmittelbar auf einem den unteren Halbraum füllenden Substrat mit der dielektrischen Funktion des *bulks*  $\epsilon_b$  befindet. Mit der Annahme, dass Energieverluste sich auf die dünne Schicht beschränken sollen, kann man analog zu vorigem Abschnitt den differentiellen Streuquerschnitt aus der Energiedichte in der Schicht berechnen. Auch hier müssen wieder die Randbedingungen an den Grenzflächen erfüllt werden. Als Ergebnis erhält man einen Ausdruck, der wieder einen *surf-rider*-Term beinhaltet sowie folgenden

Faktor, der wesentlich komplizierter als für die unbedeckte Oberfläche ist:

$$\frac{d^2S}{dq_{\parallel}d\omega} \sim \left( \frac{1}{|\epsilon_b + 1|^2} \text{Im} \{ \epsilon_{\text{ads}} \} + \frac{|\epsilon_b|^2}{|\epsilon_b + 1|^2} \text{Im} \{ -1/\epsilon_{\text{ads}} \} \right). \quad (2.7)$$

Man erwartet im allgemeinen Fall also spektrale Beiträge des Imaginärteils der dielektrischen Funktion der Schicht wie auch ihrer Verlustfunktion.

**Metalloberflächen-Auswahlregel.** Für den Fall  $|\epsilon_b| \gg 1$ , wie er für Metalle und auch Halbleiter im mittleren und fernen Infrarot aufgrund des Drudeverhaltens gegeben ist (Abb. 4.4), kann man allerdings den ersten Term in (2.7) vernachlässigen und erhält fast ausschließlich den Beitrag der Verlustfunktion der dünnen Schicht. Von Bedeutung ist hierbei, dass dieser Term in der Herleitung von der Komponente des elektrischen Feldes in der dünnen Schicht  $\mathbf{D}_{\text{ads}}^{\perp} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{ads}}(\omega) \mathbf{E}_{\text{ads}}^{\perp}$  senkrecht zur Oberfläche stammt. Im Falle eines anisotropen optischen Verhaltens der Schicht ist daher ( $\epsilon_{\text{ads}}$  ohne *off-diagonal*-Terme)  $\epsilon_{\text{ads},zz}$  für die dielektrischen Verluste des Elektrons verantwortlich. Es tragen also nur Anregungen, deren dynamische Dipolmomente eine Komponente senkrecht zur Oberfläche haben, zum Spektrum bei. Dies ist die Metalloberflächen-Auswahlregel, die auch schon als Auswahlregel für Anregungen bei IRRAS auftauchte (Abschnitt 2.1.2.1). Unter den gegebenen Bedingungen sind sich also IRRA- und HREEL-Spektren sehr ähnlich, da sie beide von derselben Größe  $\text{Im}(-1/\epsilon_{\text{ads},zz})$  abhängen. Eine vergleichende Diskussion in den jeweiligen Methoden beobachteten relativen Intensitäten findet man in [26].

In einer quantenmechanischen Behandlung der Streuung von Elektronen an Adsorbaten auf Metalloberflächen findet man analog zu obigem Resultat, dass nur das Übergangsmatrixelement der  $z$ -Komponente des dynamischen Dipolmoments im Streuquerschnitt eine Rolle spielt,  $d^2S/dq_{\parallel}d\omega \sim |\langle 0 | \mu_z | \nu \rangle|^2$ .

**Zusammenfassung.** Zur Dipolstreuung kommt es durch das Koppeln langreichweitiger Dipolfelder von Anregungen an der Oberfläche mit dem elektrischen Feld des Elektrons. Charakteristisch für Dipolstreuung sind große Streuquerschnitte in einem Konus um die Spiegelrichtung, die mit zunehmendem *off-specular*-Winkel proportional zur elastischen Intensität stark abfallen (bereits  $5^\circ$  *off-specular* ist die Zählrate um etwa zwei Größenordnungen kleiner). Ein bisher nicht gebrachtes zusätzliches Argument für die kleinen Impulsüberträge sind die Streupotentiale an der Oberfläche, deren Fouriertransformierte als atomare Formfaktoren in den Streuquerschnitt eingehen (*kinematische Streutheorie*). Aufgrund der Langreichweitigkeit kann die Fourierentwicklung bereits nach kleinen Impulsen  $q_{\parallel}$  abgebrochen werden, sodass große Impulsüberträge keine Rolle spielen.

### 2.2.3.2 Stoßstreuung

Im Gegensatz zur Dipolstreuung, die phänomenologisch mit Hilfe der dielektrischen Funktion des streuenden Mediums verstanden werden konnte, ist für Stoßstreuung eine mikroskopische Beschreibung unerlässlich. Ausgangspunkt ist die Streuamplitude (siehe Fußnote auf Seite 19). Deren Betragsquadrat  $|f(\mathbf{k}', \mathbf{k}_0; \{\mathbf{R}\})|^2$  gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass das Elektron durch die Streuzentren an den Positionen  $\{\mathbf{R}\}$  in einen Zustand mit Impuls  $\mathbf{k}'$  gestreut wird. Für kleine Auslenkungen  $\xi_s$  entlang der Normalkoordinate  $Q_s$

der betrachteten Mode lässt sich die Streuamplitude nach diesen Auslenkungen entwickeln und man erhält wie schon auf Seite 19 beschrieben einen Term, der zwei Summanden enthält, von denen einer (der von den Gleichgewichtspositionen stammende Term) elastische Streuung, der andere über  $\sum(\partial f/\partial Q_s)_0 \xi_s$  die inelastische Streuung an den Streuzentren beschreibt. Hierbei soll die Ableitung an der Gleichgewichtsposition („0“) gebildet werden. Dieser Formalismus ist natürlich nicht auf die Beschreibung der Stoßstreuung beschränkt sondern auch für Dipolstreuung anwendbar. Die weitere Auswertung der Streuamplitude hängt nun von der genauen Wahl des Streupotentials ab und ist im Allgemeinen sehr kompliziert; besonders, weil idealerweise die Abhängigkeit des Potentials von den atomaren Auslenkungen bekannt sein und Ladungsumverteilung in einem Maße berücksichtigt werden muss, das über die adiabatische Näherung hinaus geht (Elektron-Phonon-Kopplung).

In einem einfachen Ansatz, der obige Komplikationen vernachlässigt, kann man die atomaren Streuzentren als *muffin tin*-Potentiale vor einem vom Vakuumniveau abgesetzten Hintergrund beschreiben. Bereits diese rudimentäre Herangehensweise ermöglicht jedoch einige grundlegende Aussagen über Eigenschaften der Stoßstreuung. Zunächst kann gezeigt werden, dass im Gegensatz zur Dipolstreuung der Streuquerschnitt in Näherung nicht von der elastischen Reflektivität abhängt. Dies lässt sich auch anschaulich auf Basis der großen involvierten Impulsüberträge verstehen: Von den isotrop stoßgestreuten Elektronen wird in etwa die Hälfte in den Halbraum über der Probe gestreut, die andere Hälfte in Richtung Probe. Da die elastische Reflektivität typischerweise wesentlich kleiner als 1 ist, werden von den letzteren jedoch die meisten absorbiert und können nicht detektiert werden. Erfolgt umgekehrt zunächst elastische Reflexion an der Oberfläche, so sind bereits die meisten Elektronen absorbiert. Von den wenigen elastisch reflektierten Elektronen wird dann wiederum nur ein kleiner Anteil isotrop stoßgestreut. Man misst also bei Stoßstreuung fast ausschließlich Elektronen, die nicht elastisch an der Oberfläche gestreut wurden. Deshalb ist es für die Diskussion von Stoßstreuungsexperimenten (beispielsweise bei der Analyse von Winkelserien) nicht hilfreich, die Spektren auf die elastische Intensität zu normieren; dies wäre im Gegenteil sogar hinderlich. Als zweites Charakteristikum der Stoßstreuung nimmt der Stoßstreuungsquerschnitt mit der Primärenergie  $E_0$  zu, auch dies im Kontrast zur Dipolstreuung.

**Auswahlregeln der Stoßstreuung.** Die partielle Ableitung der Streuamplitude nach einer Normalkoordinate lässt sich mit dem Streupotential  $V$  schreiben als

$$\left(\frac{\partial f}{\partial Q_s}\right) = \left\langle \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_s} \right| \psi_{\mathbf{k}_0}^{(-)} \right\rangle, \quad (2.8)$$

wobei die Wellenfunktionen des ein- bzw. auslaufenden Elektrons aber keine einfache Form (etwa ebene Welle oder Kugelwelle) haben. Es lässt sich jedoch zeigen, dass  $(\psi_{\mathbf{k}}^{(-)})^* = \psi_{-\mathbf{k}}^{(+)}$  und umgekehrt.

Die Auswahlregeln der Stoßstreuung basieren nun darauf, dass das Streupotential  $V$  symmetrisch unter einer bestimmten Symmetrieoperation ist, während die betrachtete Normalmode  $Q_s$  antisymmetrisch transformiert. In diesem Fall ist auch die Ableitung  $\partial V/\partial Q_s$  antisymmetrisch in Bezug auf die Symmetrieoperation. Es gibt nun drei mögliche Konstellationen, die auf drei unterschiedliche Auswahlregeln führen: Die in Frage kommenden Symmetrieoperationen sind

## 2 Experimenteller Teil und Grundlagen

- (i) Spiegelung an der Einfallsebene mit Symmetrieoperator  $\hat{\sigma}_{xz}$ ,
- (ii) Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Einfallsebene durch das Streuzentrum mit Symmetrieoperator  $\hat{\sigma}_{yz}$  und
- (iii) Rotation um  $180^\circ$  um die Oberflächennormale durch das Streuzentrum mit Symmetrieoperator  $\hat{C}_2$ .

Daraus folgen die drei Auswahlregeln der Stoßstreuung:

- (i) In diesem Fall nützt man aus, dass alle Wellenfunktionen mit  $\mathbf{k}$  in der Streuebene ( $k_y = 0$ ) gerade unter Anwendung von  $\hat{\sigma}_{xz}$  sind. Somit gilt:

$$\begin{aligned}
 \left\langle \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_s} \right| \psi_{\mathbf{k}_0}^{(-)} \right\rangle &= \left\langle \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)} \left| \hat{\sigma}_{xz}^\dagger \hat{\sigma}_{xz} \frac{\partial V}{\partial Q_s} \hat{\sigma}_{xz}^\dagger \hat{\sigma}_{xz} \right| \psi_{\mathbf{k}_0}^{(-)} \right\rangle \\
 &= \left\langle \hat{\sigma}_{xz} \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)} \left| \left( -\frac{\partial V}{\partial Q_s} \right) \right| \hat{\sigma}_{xz} \psi_{\mathbf{k}_0}^{(-)} \right\rangle \\
 &= - \left\langle \psi_{\mathbf{k}'}^{(+)} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_s} \right| \psi_{\mathbf{k}_0}^{(-)} \right\rangle.
 \end{aligned}$$

Daher muss in diesem Fall das Matrixelement für alle Endzustände mit Impuls in der Streuebene identisch verschwinden. Positiv formuliert werden Elektronen, die die Mode  $Q_s$  anregen, immer aus der Streuebene gestreut.

- (ii) In diesem Fall wird angenommen, dass  $\Delta E \ll E_0$ , sodass  $\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}_0$ . Dann geht durch Anwendung von  $\hat{\sigma}_{yz}$  für Elektronen, die in Spiegelrichtung gestreut werden  $\mathbf{k}_0 \rightarrow -\mathbf{k}'$  und  $\mathbf{k}' \rightarrow -\mathbf{k}_0$ . Setzt man außerdem Zeitumkehrsymmetrie voraus, so erkennt man, dass die Kombination aus Spiegelung  $\hat{\sigma}_{yz}$  und Zeitumkehr die Streugeometrie für das Elektron invariant lässt, während der Term  $\partial V/\partial Q_s$  sein Vorzeichen ändert [40]. Das Matrixelement (2.8) für in Spiegelrichtung gestreute Elektronen muss also unter den gemachten Annahmen sein eigenes Inverses bezüglich Addition sein und daher identisch verschwinden [40, 41]. Elektronen, die die Mode  $Q_s$  anregen, werden also immer aus der Spiegelrichtung gestreut.

- (iii) Auch hier sei wieder  $\Delta E \ll E_0$ , sodass  $\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}_0$ . Durch ähnliche Überlegungen wie oben (wieder unter Voraussetzung der Zeitumkehrsymmetrie) lässt sich zeigen, dass auch in diesem Fall Elektronen, die die Mode  $Q_s$  angeregt haben, nicht in Spiegelrichtung gestreut werden können.

Es sei noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass in den beiden letzten Auswahlregeln Näherungen gemacht werden mussten, wohingegen die erste Auswahlregel exakte Gültigkeit besitzt. Damit auch Auswahlregeln (ii) und (iii) in guter Näherung gelten, sollten Primärenergien verwendet werden, die möglichst groß gegen die erwarteten Verlustenergien sind. Außerdem führt die Voraussetzung von Zeitumkehrsymmetrie unabhängig von der Primärenergie zur Einschränkung dieser Auswahlregeln auf nicht-magnetische Oberflächen [40].

**Tabelle 2.1:** Zusammenfassung der Auswahlregeln der Stoßstreuung und Veranschaulichung anhand von CH-Streckschwingungen des Ethenmoleküls.

Regel #	Symmetrie	Draufsicht	ungerade Mode	Auswahlregel für anregende Elektronen	Intensität $I(\psi)$	exakt?
(i)	Spiegelung an Einfallsebene ( $poi$ )			Streuung aus $poi$ heraus		✓
(ii)	Spiegelung an Ebene $\perp$ zu $poi$			Streuung aus Spiegelrichtung heraus		✗
(iii)	2fache Achse $\perp$ Oberfläche			Streuung aus Spiegelrichtung heraus		✗

**Zusammenfassung.** Als Stoßstreuung bezeichnet man die Streuung der Elektronen an lokalen Potentialen mit nur atomarer Reichweite. Analog zur Dipolstreuung kann man aus der Reichweite der Potentiale auf die Impulsüberträge schließen, die eine Rolle spielen. Für die Fourierdarstellung der kurzreichweitigen Potentiale sind Entwicklungskoeffizienten mit großen Impulsen  $q_{\parallel}$  relevant, sodass der Streuquerschnitt wesentlich isotroper ist als für Dipolstreuung. Dies führt dazu, dass in Spiegelrichtung aufgenommene Spektren von dipolgestreute Elektronen dominiert werden, während für größere *off-specular*-Winkel vor allem stoßgestreute Elektronen zum Spektrum beitragen. Dadurch lassen sich experimentell beide Streumechanismen gut trennen, was die Anwendung der Auswahlregeln erst möglich macht. Eine Zusammenfassung der Auswahlregeln der Stoßstreuung findet man in Tabelle 2.1

### 2.2.3.3 Resonante Streuung

**Negative Ionenresonanzen.** Der Begriff „Resonanz“ im Zusammenhang mit der Streuung von Elektronen wurde ursprünglich in der Elektronenspektroskopie von Atomen oder Molekülen in der Gasphase eingeführt und bezeichnet negative Ionen mit begrenzter Lebensdauer (*temporary negative ions* [42]). Diese Zustände sind nicht-stationär und zerfallen im Gegensatz zu stationären angeregten Zuständen des neutralen Moleküls durch Emission nicht von Photonen, sondern von Elektronen. Den Zustand des neutralen Atoms oder Moleküls, den man erhält, wenn man das angelagerte Elektron wieder abstrahiert, nennt man den *Elternzustand*, von dem sich die Resonanz ableitet [43]. Resonanzen werden unterschieden in solche, die energetisch oberhalb des Elternzustandes liegen – diese werden *shape*-Resonanzen genannt – und solche, die energetisch niedriger als der Elternzustand liegen (Feshbach-Resonanzen). Darüber hinaus kann man Resonanzen danach klassifizieren, ob sie vom elektronischen Grundzustand des Moleküls (Einteilchen-Resonanzen, Molekül +

$e^-$ ) oder von einem elektronisch angeregten Zustand (*core-excited*-Resonanzen, Molekül mit Loch +  $2 e^-$ ) abgeleitet sind. Es ist offensichtlich, dass Einteilchen-Resonanzen immer *shape*-Resonanzen sind.

*Core-excited*-Resonanzen kann man sich außer von Elternzuständen auch von Großelternzuständen abgeleitet denken. Diese beschreiben einen Zustand des einfach positiv ionisierten Teilchens. Im Elternzustand befindet sich das ionisierte Elektron dann in einem zuvor unbesetzten Zustand mit entweder unveränderter Hauptquantenzahl („Valenzzustand“) oder vergrößerter Hauptquantenzahl („Rydbergzustand“). Es konnte gezeigt werden, dass Rydbergzustände dazu neigen, eine positive Elektronenaffinität aufzuweisen [44], sodass ein zweites Elektron kurzzeitig in einem weiteren Rydbergzustand (desselben positiv geladenen Kerns) gebunden werden und es zur Feshbachresonanz kommen kann. *Shape*-Resonanzen sind darauf zurückzuführen, dass die stoßenden Elektronen im (an sich nicht-bindenden) Wechselwirkungspotential durch die Zentrifugalbarriere gefangen werden, zu der ihr eigener (Bahn-)Drehimpuls Anlass gibt. Sie sind besonders kurzlebig.

Resonanzen zerfallen hauptsächlich in energetisch tieferliegende Zustände,<sup>10</sup> so dass sie einen möglichen Anregungsmechanismus für Molekülschwingungen und -rotationen sowie für elektronische Übergänge darstellen. Oft tragen sie (in der Gasphase) erheblich zum Gesamtwirkungsquerschnitt für Molekülschwingungen bei [43]. Daher kann man umgekehrt Resonanzen beobachten, indem man die sogenannte Anregungsfunktion, d. h. die Abhängigkeit des Streuquerschnitts einer bestimmten Anregung von der Primärenergie, bestimmt.

Da bei Adsorbaten durch die Kopplung an das Substrat viele neue Zerfallskanäle geöffnet werden, wird häufig angenommen, dass die Resonanzen dementsprechend wesentlich kurzlebiger sind [39, 41]. Entsprechend wird negativen Ionenresonanzen in der Oberflächenphysik generell wenig Bedeutung beigemessen. Diese Argumentation ist allerdings zu stark verkürzt [39]. Entsprechend konnte auch für einige Systeme gezeigt werden, dass Ionenresonanzen auch im Bereich der Elektronen- [45–50] und Raman-Spektroskopie [51] von Adsorbaten eine Rolle spielen. Beim Vergleich mit Gasphasenexperimenten muss der Einfluss der Oberfläche berücksichtigt werden, die durch Bildladungen und chemische Wechselwirkungen in der Regel zu einer Änderung der elektronischen Struktur des Adsorbates führt. Dies äußert sich in einer Änderung der Charakteristika der Resonanz wie Zerfallskanäle, Energie, und Symmetrie, die wiederum zu modifizierter Lebensdauer der Resonanz und der Winkelabhängigkeit der Querschnitte für das Einfangen und die Emission von Elektronen führen [39]: Da adsorbierte Moleküle häufig in hohem Maße orientiert sind, erwartet man eine stärkere Winkelabhängigkeit der Streuquerschnitte als in der Gasphase. Auswirkungen auf die differentiellen Streuquerschnitte sind außerdem – ebenfalls im Gegensatz zur Gasphase – Bildladungseffekte, Mehrfachstreuung und Interferenzeffekte aufgrund der Fernordnung in geordneten Überstrukturen,. Trotz dieser Komplikationen bleiben in vielen Fällen Auswahlregeln gültig, die sich bereits aus den Symmetrien des isolierten Moleküls ergeben. Für eine detailliertere Diskussion sei auf Referenz 39 und die darin genannten Referenzen verwiesen. Schließlich soll im Zusammenhang mit der Diskussion in Kapitel 6 darauf hingewiesen werden, dass negative Ionenresonanzen nicht nur eine Änderung der inelastischen Streuquerschnitte bedeuten, sondern im Bereich der Resonanz

---

<sup>10</sup>Sie können auch in Zustände geringfügig höherer Energie zerfallen, wenn sie mit ausreichend überschüssiger Energie *off-resonant* angeregt wurden [42].

auch zu einer Erhöhung der elastischen Reflektivität führen [49, 50].

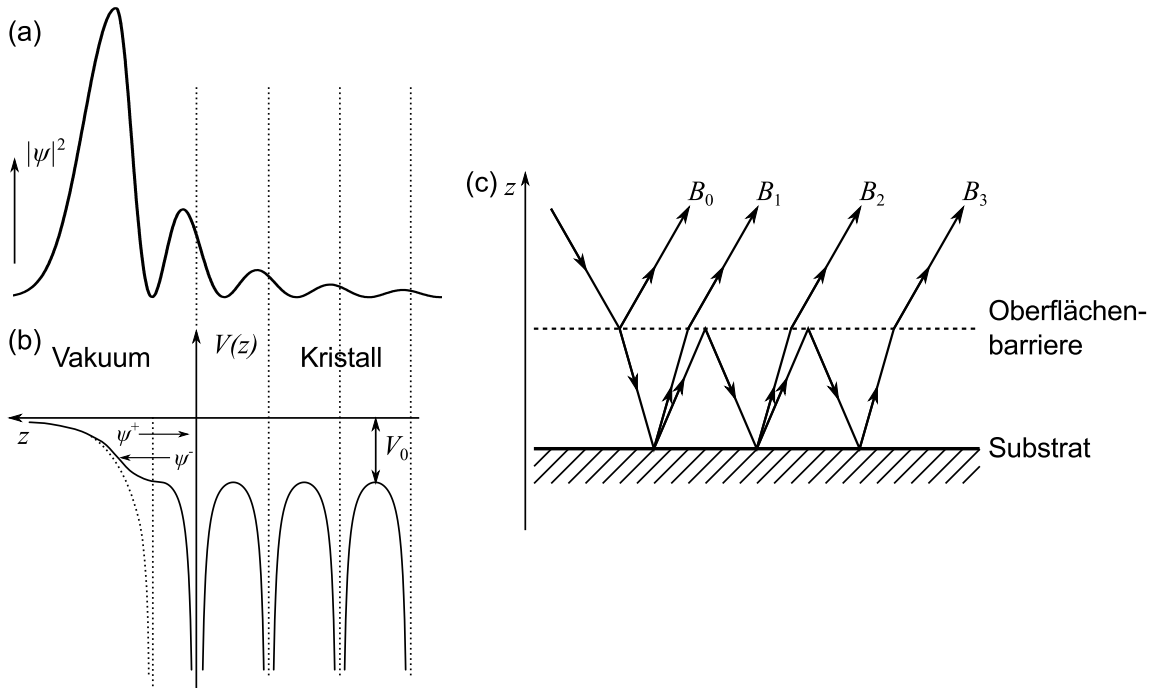
**Substratresonanzen.** Ähnlich wie bei den von Resonanzen des freien Moleküls abgeleiteten Prozessen kann es auch durch die Wechselwirkung des Elektrons mit der (bedeckten oder unbedeckten) Oberfläche zu resonanzartigem Verhalten kommen [41, 52]. Dies ist besonders bei Primärenergien knapp unterhalb der Energie  $E_{pe}$  von Bedeutung, die erforderlich ist, um den LEED-Strahl erster Ordnung mit dem kleinsten benötigten Impuls aus der Oberfläche zu heben (siehe Anhang A.4.5,  $E_{pe} \approx 3 - 10$  eV, für Cu(110) erhält man die Energien für (1,0)- und (0,1)-Spots bei  $\theta = 60^\circ$  zu 3,34 bzw. 6,67 eV). Im entsprechenden Energiebereich kommt es zu engen Oszillationen der Elektronenreflektivität in Abhängigkeit der Primärenergie, die auf Grund ihres Ursprungs als *preemergent beam*-Effekte [53] oder phänomenologisch als VLEED-Feinstruktur<sup>11</sup> [54, 55] bezeichnet werden. Die Ursache hierfür liegt in der durch das Bildladungspotential vermittelten Wechselwirkung des Elektrons mit der Substratoberfläche: Dieses Potential variiert in großer Entfernung von der Oberfläche klassisch wie  $1/z$ , was zur Ausbildung Rydberg-artiger gebundener Zustände führt [56, 57]. Hierbei ist  $z$  der Abstand zur Bildebene, die im Allgemeinen von der Oberfläche des Festkörpers im *Jellium*-Modell abweicht [58]. Bei atomar kleinen Abständen zur Oberfläche führen Quanteneffekte jedoch zu einer drastischen Abweichung vom klassischen Verhalten, sodass das Potential glatt an den konstanten Wert des inneren Potentials  $V_0$  des Kristalls anschließt [54], siehe Abb. 2.7.

Die Potentialform im Bereich der effektiven Bildebene wird auch als Oberflächenbarriere bezeichnet. Bei Überschreiten der Oberflächenbarriere ändert sich die Energie des Elektrons, der Elektronenstrahl wird gebrochen. Anschließend kann das Elektron durch Wechselwirkung mit dem periodischen Potential der Oberfläche entweder ohne Beteiligung eines reziproken Gittervektors zurückgebeugt oder durch einen Umklappprozess in einen LEED-Strahl höherer Ordnung gebeugt werden. Ist seine Primärenergie  $E_0$  kleiner als die zum Strahl gehörende Schwellenenergie  $E_{pe}$ , so ist das Elektron im zweiten Fall zwischen Oberflächenbarriere und Substrat in einem der erwähnten Rydberg-artigen Zustände gefangen. Ein so gefangenes Elektron kann mehrmals zwischen Oberflächenbarriere und Substrat reflektiert werden, bevor es in den (0,0)-Strahl zurückgebeugt wird und wieder entweichen kann [60] (siehe Abb. 2.7). Durch die kohärente Überlagerung der auf diese Weise reemittierten Elektronenstrahlen kommt es je nach Wellenlänge der Elektronen zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, was die Primärenergieabhängigkeit der Reflektivität erklärt [61]. Die VLEED-Feinstruktur entspricht somit Dünnschichtoszillationen bei der IR-Spektroskopie [29], wengleich auf einer völlig anderen Längenskala. Wie mit Bildladungszuständen kann es auch zu Resonanzen mit intrinsischen oder adsorbatinduzierten Oberflächenzuständen kommen, wenn diese im entsprechenden Energiebereich liegen [62]. Dies zeigt die Verwandtschaft zu negativen Ionenresonanzen.

Da Adsorbate über die Ausbildung von chemischen Bindungen und Dipolschichten sowie durch Umstrukturierung der Oberfläche Einfluss auf entscheidende Charakteristika wie Austrittsarbeit oder Form der Oberflächenbarriere nehmen, ist klar, dass Adsorption im Allgemeinen zu einer Änderung der LEED-Feinstruktur führen wird [41]. Im einfachsten Fall kommt es nur zu einer Verschiebung [63]; allerdings kann es auch zu völlig neuen Strukturen in der Energieabhängigkeit der elastischen Reflektivität kommen [64]. Bei adsorbatbe-

---

<sup>11</sup>very low energy electron diffraction.



**Abbildung 2.7:** (a) Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi|^2$  eines Elektrons im niederenergetischsten ( $n = 1$ ) Rydberg-artigen Oberflächenzustand des Potentials in (b), nach [57]. Die vertikalen gestrichelten Linien geben die Positionen der positiven Ionenrümpfe an. (b) Potential für ein Elektron mit den Wellenfunktionen  $\psi^+$  (einlaufend) bzw.  $\psi^-$  (reflektiert) an der Oberfläche eines metallischen Einkristalls (nach [56, 59]): In großer Entfernung zur Oberfläche wirkt das klassische Bildladungspotential (gestrichelte Kurve). Die effektive Bildebene (linke kurze gestrichelte vertikale Linie) fällt im Allgemeinen nicht mit der obersten Lage der Substratatome zusammen. Bei atomaren Abständen führen Quanteneffekte zu einem stetigen Übergang zum periodischen Potential im Inneren des Kristalls.  $V_0$  bezeichnet das innere Potential des Metalls. (c) Schematische Darstellung der Mehrfachreflexionen, die durch Interferenz der Strahlen  $B_0 - B_n$  zur LEED-Feinstruktur führen (nach [60]). Dargestellt ist der Fall bis  $n = 3$ . Siehe Fließtext für eine ausführlichere Diskussion.

deckten Oberflächen kommt es außerdem im Bereich von Bildladungsresonanzen häufig zu einer resonanten Anregung von Schwingungen, was anschaulich durch die verlängerte Aufenthaltsdauer und die damit verbundene höhere Wechselwirkungswahrscheinlichkeit erklärt werden kann [41].

### 2.2.4 Die HREELS-Kammer

Anders als beim IRRAS-Aufbau ist hier das Spektrometer in die UHV-Kammer integriert, da es nur unter Ultrahochvakuum-Bedingungen betrieben werden kann. Die Kammer ist darüber hinaus ähnlich wie die IRRAS-Kammer mit einem QMS und einem LEED-System ausgestattet, die den in der IRRAS-Kammer eingesetzten Instrumenten baugleich sind, und verfügt über eine Sputterkanone *AS10-C* der Firma VSW sowie einen Metallverdampfer *EFM3* von Omicron. Die Kammer wird ebenfalls durch eine Turbomolekularpumpe gepumpt, auch eine TSP steht zur Verfügung. Nach Ausheizen werden routinemäßig Drücke im unteren  $10^{-11}$  mbar-Bereich erreicht. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden mit der



„alten“, in Referenz 34 beschriebenen Manipulator-Kryostat-Kombination gemacht. Der Austausch gegen eine neue Kombination der Firma VAb [38,65] erfolgte erst nach Abschluss der Messungen an Cu(110). Daher konnte im Rahmen dieser Arbeit an der HREELS-Apparatur auch nur mit Flüssigstickstoff und nicht mit Helium gekühlt werden. Dabei wurden Temperaturen um 80 K erreicht.

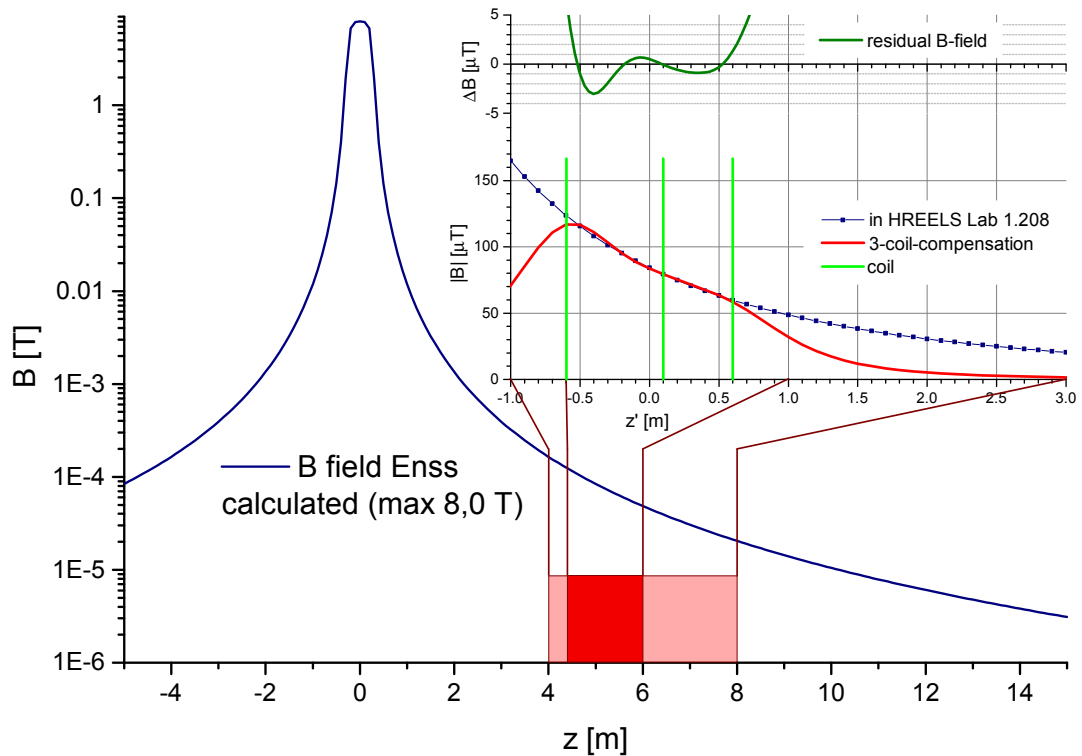
Die Messungen zum akustischen Oberflächenplasmon an Cu(111) (Kapitel 3) wurden noch mit dem alten Probenhalter [66] durchgeführt; für die Messungen an Cu(110) (Kapitel 5 und 6) wurde der neue Probenhalter verwendet, der im Rahmen der Diplomarbeit von E. Welsch entstand [37]. Dieser basiert ebenfalls auf dem Prinzip einer fest mit dem Probenteller verbundenen Probe, sodass die an IRRAS und HREELS verwendeten Probenhalter kompatibel sind. Tatsächlich wurde zwischen den IRRAS- und den HREELS-Messungen an Cu(110) die Probe nicht vom Probenteller entfernt, sondern mit diesem vom IRRAS- auf den HREELS-Probenhalter transferiert. Fotografien des alten und des neuen HREELS-Probenhalters findet man in Tabelle 2.2.

Um den Einfluss äußerer Magnetfelder zu minimieren, ist die Kammer innen weitestgehend mit einem sogenannten  $\mu$ -Metall, also einem Material besonders hoher magnetischer Permeabilität, ausgekleidet. Es zeigte sich jedoch, dass Situationen nicht nur denkbar sondern auch möglich sind, in denen diese Vorkehrung allein nicht ausreicht.

### 2.2.5 Magnetfeldkompensation

Während der Zeit der Messungen zu dieser Arbeit liefen zwei Experimente anderer Gruppen am Institut an, die Magnetfelder im Bereich von 8 bis 17 T erzeugen. Eines dieser Felder (Magnetfeld  $\mathbf{B}_1$ ), das direkt im Labor unter der HREELS-Kammer erzeugt wird, lenkt die Elektronen so sehr von ihrer Bahn ab, dass mit unveränderter Justage keine Elektronen mehr detektiert werden können. Das andere, weiter entfernte Feld  $\mathbf{B}_2$  führt zwar nicht zur vollständigen Vernichtung der Zählrate, hat aber dennoch Auswirkungen auf die gemessenen Spektren: Es verschlechtert Zählrate und Auflösung und verschiebt den elastischen Peak (und damit auch alle Verlustpeaks) um einige meV. Es ist anzunehmen, dass dies auch mit einer Verzerrung der Streugeometrie einhergeht, sodass Experimente unter definierten Bedingungen nicht möglich sind. Beide Spulen sind klein genug gegen den Abstand zum ELS22, um die Magnetfeldquellen in guter Näherung als magnetischen Dipol beschreiben zu können (siehe Abb. A.6). Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Idee verfolgt, einen würfelförmigen Aufbau um die gesamte HREELS-Kammer zu konstruieren, dessen Kanten stromdurchflossen sind. Die so erzeugten Magnetfelder sollen den äußeren Magnetfeldern gerade entgegenwirken und das Innere der Kammer so gut als möglich feldfrei halten.

Der Aufbau sieht eine Trennung der Kompensationen in zwei voneinander unabhängige Beiträge vor: Der erste, die sogenannte *inhomogene* Kompensation wirkt nur in  $z$ -Richtung und hat die Aufgabe, das stark inhomogene Feld  $\mathbf{B}_1$  abzuschirmen. Um Abweichungen des Gegenfeldes vom idealen  $r^{-3}$ -Verhalten möglichst gering zu halten, wurde in  $z$ -Richtung noch eine dritte Stützspule hinzugefügt (siehe Abb. 2.8). Der zweite Teil der Kompensation soll in alle drei Raumrichtungen wirkende Magnetfelder *homogen* kompensieren. Darunter fallen neben Feld  $\mathbf{B}_2$  beispielsweise auch das Erdmagnetfeld und Wechselfelder des elektrischen Hintergrundbrummens im Labor. Während die inhomogene Kompensation passiv dem im Labor darunter erzeugten Magnetfeld  $\mathbf{B}_1$  folgen soll, wurde für die homogene Kompensation eine PI-Regelung entworfen, die das nach der inhomogenen Kompensation



**Abbildung 2.8:** Darstellung der inhomogenen Kompensation in  $z$ -Richtung. Gezeigt ist die auf Basis von Gleichung (A.36a) berechnete Stärke des Magnetfelds  $B_1$  in Abhängigkeit der Koordinate  $z$ . Der Ursprung der verschobenen Koordinate  $z'$  liegt im Mittelpunkt der Kompensation. Durch die Spulen an den eingezeichneten Positionen wird ein Gegenfeld erzeugt, welches innerhalb der Kompensation maximal etwa 3% vom Störfeld abweicht.

verbleibende Magnetfeld an einem Ort in der Nähe der Kammer aktiv kompensieren soll. Die damit verknüpfte Hoffnung ist, den Aufbau möglicherweise insgesamt zu verbessern was beispielsweise die Spektrometernaufösung angeht.

Die Dimensionierung der Spulen wurde wie folgt vorgenommen: Die horizontalen Maße wurden möglichst knapp gewählt, sodass der Aufbau nicht unnötig vergrößert wurde. Das vertikale Maß wurde dann dadurch festgelegt, dass ein möglichst guter Kompromiss zwischen der Kompensation in  $z$ -Richtung und der in den lateralen Richtungen geschlossen wurde. Die vertikale Position der Stützspule in  $z$ -Richtung und die Windungsverhältnisse der drei Spulen der inhomogenen Kompensation wurden durch einen Fit des erzeugten Magnetfelds an das modellierte Dipolfeld  $B_1$  bestimmt (Abb. 2.8). Die tatsächlich gewählten Wicklungszahlen ergaben sich dann aus dem Maximalstrom der Stromquellen, dem maximal benötigten Magnetfeld und dem Widerstand (Querschnitt) des verwendeten Kupferlackdrahtes. Die theoretischen Grundlagen der Magnetfeldmodellierung sind im Anhang A.4.6 beschrieben.

Während die aktive Kompensation bislang nur testweise in Betrieb genommen wurde (zum aktuellen Stand siehe auch die Masterarbeit von R. Müller [38]), konnte bereits gezeigt werden, dass mit Hilfe der inhomogenen Kompensation HREELS-Messungen mit eingeschaltetem Magnetfeld  $B_1$  möglich sind [67].

## 2.3 Substrate und Probenpräparation

### 2.3.1 Die Einkristalloberflächen

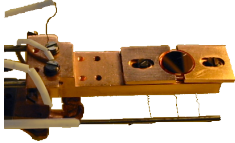
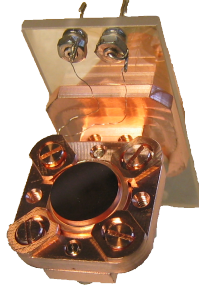

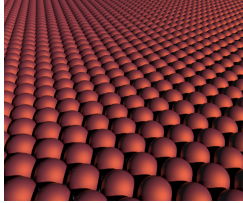
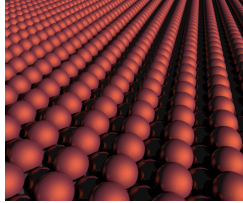
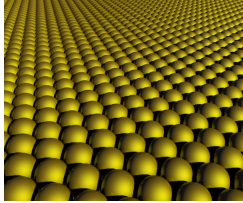
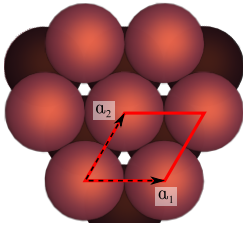
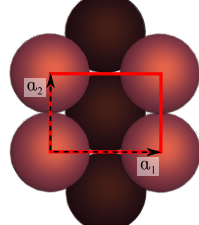
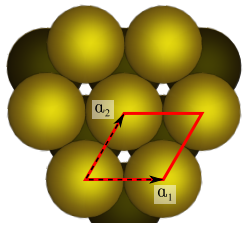
Bei den in dieser Arbeit als Substrat benutzten Einkristalloberflächen handelt es sich um die Cu(111)-, Cu(110)- und Au(111)-Oberflächen. Sowohl Kupfer als auch Gold sind Übergangsmetalle, liegen in kubisch-flächenzentrierter (*fcc*) Kristallstruktur vor und werden gemeinsam mit Silber oft auch als Münz- oder Edelmetalle bezeichnet. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Proben sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die Cu(111)-Probe wurde erstmals 2006 verwendet [34, 66], die Cu(110)-Probe kam 2010 erstmals zum Einsatz [19] und die Au(111)-Probe wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten mal als Substrat verwendet. Alle drei Kristalle wurden mit einer nominellen Reinheit von 99,999 % bei der Firma MaTeck erworben; die Orientierungsgenauigkeit der Oberflächen beträgt  $\pm 0,1^\circ$ . Die durchschnittliche Mindestbreite  $b$  der Terrassen ergibt sich somit zu  $b = h / \tan(0,1^\circ)$ , wobei  $h$  den Netzebenenabstand bezeichnet. Die Proben sind zylinderförmig mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm, wobei eine Krempe von 1 mm eine Halterung ermöglicht ohne die Oberfläche kontaktieren zu müssen. Die Cu(110)- und die Au(111)-Probe haben eine zusätzliche seitliche Fase mit definierter Orientierung, die eine azimutale Ausrichtung des Kristalls ermöglicht.

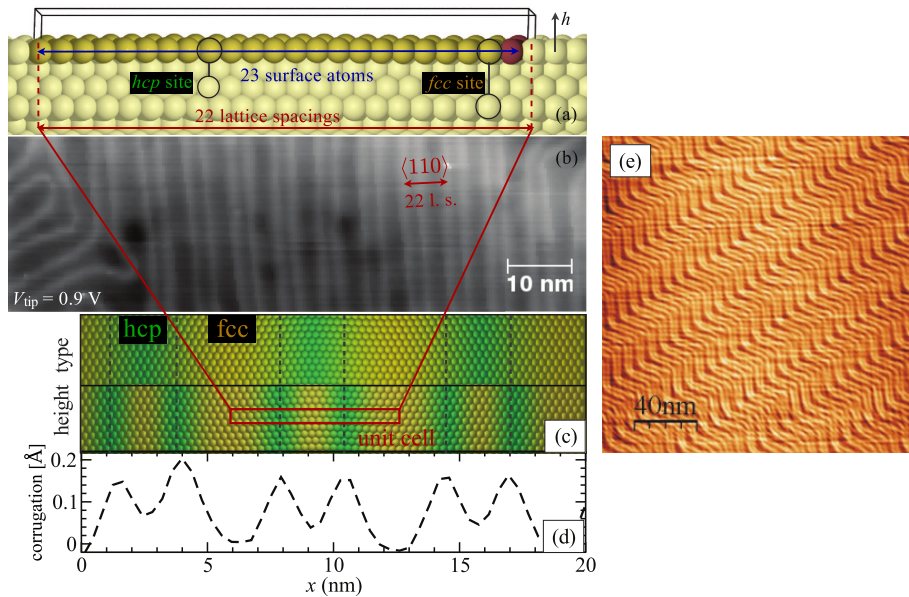
Im Gegensatz zu den Kupferoberflächen, die abgesehen von einer leichten Relaxation den Oberflächen entsprechen, die man erwartet, wenn man einen *fcc*-Kristall in der entsprechenden Richtung durchschneidet, liegt die Au(111)-Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht rekonstruiert vor. Die sogenannte  $22 \times \sqrt{3}$  *herringbone*-Rekonstruktion ist aus zwei einander überlagerten langreichweitigen Rekonstruktionen aufgebaut: Zunächst bildet sich eine  $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion aus, die dadurch entsteht, dass die oberste Lage in  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung, also entlang der dichtgepackten Reihen, komprimiert vorliegt. Dies führt dazu, dass auf 22 Atome in der zweiten Lage (also etwa alle 6,3 nm) 23 Oberflächenatome kommen (s. Abb. 2.9), wodurch sich etwa 4,5 % überschüssige Atome in der obersten Lage befinden. Diese Form der Rekonstruktion wurde bereits 1981 auf der Basis einer LEED-Studie vorhergesagt [78] und mittels STM Ende der 80er Jahre experimentell nachgewiesen [79]. Eine weitere Auswirkung der Kompression ist eine graduelle seitliche Verschiebung der Oberflächenatome in  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung gegen ihre reguläre Position, die sie auf der unrekonstruierten (111)-Oberfläche einnehmen würden. Dadurch liegt ein Teil der Oberflächenatome näher an einem (hexagonal-dichtgepackten) *hcp*-Platz als an einem regulären *fcc*-Platz, also über einem Atom in der dritten statt über einem in der vierten Lage. Aus energetischen Gründen sind die *hcp*-Bereiche lateral weniger ausgedehnt als die *fcc*-Bereiche; beide Bereiche sind durch sogenannten Diskommensurationslinien [80] bzw. Soliton-Wände [81] getrennt, die etwa 0,2 Å höher liegen. Dieser Teil der Rekonstruktion liefert Rechnungen zufolge eine Reduktion der Oberflächenspannung von etwa 25 meV pro Oberflächenatom [77].

Der zweite Teil der Rekonstruktion, der zu dem beobachteten Fischgrätenmuster Anlass gibt, beruht auf der dreizähligen Symmetrie einer (unrekonstruierten) *fcc*(111)-Oberfläche: Durch die Koexistenz dreier äquivalenter Richtungen kommt es zu einer alternierenden Aneinanderreihung von  $\pm 120^\circ$  Domänen mit einer Periode von ungefähr 30 nm. Es ist erwähnenswert, dass die  $22 \times \sqrt{3}$  *herringbone*-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche Anlass zur Ausbildung eines Oberflächendipols gibt [82].

## 2 Experimenteller Teil und Grundlagen

**Tabelle 2.2:** Überblick über Eigenschaften der verwendeten metallischen Einkristallproben und -oberflächen.

	Kupfer		Gold
Gitterkonstante $a$	3,615 Å [68]		4,08 Å [69]
atomare Masse	63,55 u [69]		196,97 u [69]
Dichte	8,92 g/cm <sup>2</sup> [70]		19,32 g/cm <sup>2</sup> [70]
Schmelzpunkt	1084 °C [69]		1063 °C [69]
Temperatur für Dampfdruck $1 \cdot 10^{-11}$ mbar	582 °C [69]		642 °C [69]
	Cu(111)	Cu(110)	Au(111)
Fotografie			
Probenhalter-Material	OFHC-Cu [66]	OFHC-Cu [19, 37]	OFHC-Cu
unrekonstruierte Oberfläche			
Elementarzelle			
Gittervektoren	$a_1 = a_2 = a_{\text{Cu}}/\sqrt{2}$	$a_1 = a_{\text{Cu}},$ $a_2 = a_{\text{Cu}}/\sqrt{2}$	$a_1 = a_2 = a_{\text{Au}}/\sqrt{2}$
Fläche der Elementarzelle	$(\sqrt{3}/2) a_1^2$ $= (\sqrt{3}/4) a_{\text{Cu}}^2$ $= 5,66 \text{ Å}^2$	$a_1 a_2$ $= a_{\text{Cu}}^2/\sqrt{2}$ $= 9,24 \text{ Å}^2$	$(\sqrt{3}/2) a_1^2$ $= (\sqrt{3}/4) a_{\text{Au}}^2$ $= 7,21 \text{ Å}^2$
Netzebenenabstand $h$	$a_{\text{Cu}}/\sqrt{3} = 2,087 \text{ Å}$	$a_{\text{Cu}}/\sqrt{8} = 1,278 \text{ Å}$	$a_{\text{Au}}/\sqrt{3} = 2,36 \text{ Å}$
Relaxation $\Delta d_{1,2}$	-0,5 % [71]	-8 % [72, 73]	+1,5 % [74]
Rekonstruktion	-	-	$22 \times \sqrt{3}$ herringbone
Austrittsarbeit $e\phi$ [eV]	4,94 [75]	4,48 [75]	5,26 [76]



**Abbildung 2.9:**  $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche: (a) Schematische Darstellung der Kompression in der ersten Lage. (b) STM-Bild der Rekonstruierten Oberfläche. (c) Mittels DFT berechnete Struktur der rekonstruierten Oberfläche – oben: Platz-Charakter der Oberflächenatome; unten: Abstand der Oberflächenatome von der regulären *bulk*-terminierten obersten Lage. (d) Experimentell bestimmte Riffelung. (e) Zusätzlich zur  $22 \times \sqrt{3}$  kommt es zur sogenannten Fischgräten- bzw. *herringbone*-Rekonstruktion mit periodisch abwechselnden um  $\pm 120^\circ$  gegeneinander verdrehten Domänen. Zusammengestellt aus [77] (a-d) und [4] (e).

Aufgrund der mangelhaften Qualität des benutzten LEED-Systems konnte die Ausbildung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche leider experimentell nicht verifiziert werden. Dennoch ist anzunehmen, dass die Oberfläche rekonstruiert vorlag, da die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche nicht nur thermodynamisch begünstigt wird sondern man darüber hinaus sogar einigen Aufwand betreiben muss, um die nicht rekonstruierte Oberfläche im UHV zu präparieren [83].

In theoretischen Studien zur Au(111)-Oberfläche wird diese häufig als ideale *fcc*(111)-Oberfläche genähert, da die exakte Beschreibung der großen Einheitszelle mit vielen Atomen sehr rechenintensiv ist. Eine Ausnahme bildet Referenz 77, wo die  $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Oberfläche mittels DFT-Rechnungen reproduziert werden konnte und darüber hinaus das Verhalten von Adsorbaten (Wasserstoff, Fluor) untersucht wurde. Mit einer Schichtdicke von 6 Lagen mussten hierfür 266 Atome je Elementarzelle berücksichtigt werden.

### 2.3.1.1 Sputter-Annealing

Um die Probenoberflächen vor einem Experiment in einen Zustand zu bringen, der dem oben beschriebenen idealen möglichst nahe kommt, müssen zunächst Verunreinigungen abgetragen werden. Dies geschieht durch *Sputtern*, den Beschuss der Oberfläche mit hochenergetischen (0,5–2 keV) Argon-Ionen. In einer sogenannten Sputterkanone wird bei einem bestimmten Argonpartialdruck mittels einer Hochspannung von einigen hundert Volt und je nach Ausführung mit oder ohne Hilfe eines Filaments eine Gasentladung von einigen mA

gezündet. Der genaue Argonpartialdruck ist im Allgemeinen unbekannt<sup>12</sup> und hängt von der Ausführung der Sputterkanone und den gewünschten Sputterströmen ab. Die nominelle Reinheit des Argons (Firma Messer) beträgt 99,999 %. Das Innere der Sputterkanone liegt gegenüber der geerdeten Probe auf positiver Hochspannung, sodass die Argon-Ionen in Richtung der ebenfalls auf Masse liegenden Kammer beschleunigt werden, mit der oben genannten Energie auf die Probe treffen und einen Strom von typischerweise 1  $\mu\text{A}$  (HREELS) bis 3  $\mu\text{A}$  (IRRAS) (auf eine Probenhalterfläche von etwa 3  $\text{cm}^2$ ) gegen Masse erzeugen. Eine optimale Effizienz des Sputtervorgangs erwartet man für die verwendeten Münzmetalle bei Winkeln um 50° gegen die Oberflächennormale [19]. Unter diesen Bedingungen dauert es etwa 1 min (IRRAS) bis 3 min (HREELS), eine komplette Monolage (ML) abzutragen. Bei einem Sputterdurchgang werden typischerweise etwa 10 ML abgetragen. Details zu den beiden verwendeten Sputterkanonen an den jeweiligen Aufbauten findet man in den Vorarbeiten [19, 34, 35].

Bei Raumtemperatur wird durch Sputtern üblicherweise nicht Monolage um Monolage abgetragen; vielmehr werden tiefe Krater und Verwerfungen auf der Oberfläche erzeugt [84, 85]. Um diese *Sputterschäden* wieder auszuheilen, wird die Probe anschließend eine gewisse Zeit lang auf einer hohen Temperatur gehalten. Dadurch wird die Diffusion auf der Oberfläche erleichtert, sodass durch Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes Krater weitestgehend geschlossen bzw. Inseln abgebaut werden können. Die verwendete Temperatur hängt von der jeweiligen Oberfläche ab. Au(111) und Cu(111) können auf recht hohe Temperaturen gebracht werden, ohne die Oberfläche zu beschädigen. Bei der Goldoberfläche musste beachtet werden, dass der Probenhalter aus Kupfer ist. Damit nicht nennenswert Kupfer vom Probenhalter auf die Probe dampfen kann, wurden 600 °C nicht überschritten (vgl. Tabelle 2.2); routinemäßig wurden die beiden Proben auf etwa 560 °C ausgeheilt. Die Cu(110)-Oberfläche ist etwas weniger robust gegen hohe Temperaturen: Bei über 650 °C kann es zur Refacettierung der Oberfläche kommen [86]. Außerdem wurde bei den HREELS-Messungen an der Probe festgestellt, dass während des Heizvorgangs Sauerstoff aus dem Probeninneren oder von Teilen des Probenhalters/Manipulators an die Probenoberfläche gelangt,<sup>13</sup> was dadurch verhindert werden konnte, dass die Oberfläche nur auf etwa 400 °C ausgeheilt wurde. Dass die Oberfläche dennoch gut präpariert war, konnte anhand der Qualität der beobachteten Oberflächenresonanz [8, 87] überprüft werden.

Während eine bereits gut präparierte Probe vor jedem Experiment nur noch ein bis zwei solcher Sputter-Ausheil-Zyklen durchlaufen muss, sind weit mehr solcher Zyklen notwendig, um die Probenoberflächen anfänglich nach ihrem ersten Einbau in die UHV-Kammer zu präparieren. Alle Proben wurden vor den hier vorgestellten Experimenten mindestens 30 mal gesputtert und anschließend ausgeheilt. LEED-Bilder von zufriedenstellender Qualität erhält man häufig schon vorher, Experimente zur Adsorption von Kohlenstoffmonoxid auf Cu(110) zeigten aber, dass sich auch anschließend Eigenschaften der Oberfläche noch

---

<sup>12</sup>Geregelt wird nur der Partialdruck in der Kammer, der durch Druckabfall an einer Lochblende einige Größenordnungen geringer ist.

<sup>13</sup>Nach Sputtern ohne Ausheilen wurden mittels HREELS keine Verlustpeaks beobachtet, die Sauerstoff zuzuordnen wären. Mittels QMS konnte eindeutig gezeigt werden, dass der Sauerstoff nicht aus den heißen Filamenten stammt; auch Anlegen der Hochspannung an die Probe alleine führte zu keiner Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes (etwa durch lokale Temperaturerhöhung durch Leckströme). Erst bei der Kombination von Filamentbetrieb und angelegter Hochspannung konnte im Massenspektrum Sauerstoff nachgewiesen werden.

ändern [19]. Nach einem kurzen Ausbau (beispielsweise um die Probe zu drehen) oder einem Belüften der Kammer genügen etwa fünf bis zehn Zyklen, um wieder eine vernünftige Probenqualität zu erreichen.

### 2.3.2 Gasangebote

Das Dosieren von Gasen auf die Probenoberfläche geschieht mit Hilfe von Gasleitungssystemen aus Edelstahlrohren, die Laborgasflaschen über Feindosierventile mit der Kammer verbinden. In den Laborgasflaschen ist das Gas anfänglich bei voller Füllung bei einem Druck von 12 bar auf einen Liter komprimiert. Die Feindosierventile erlauben ein stufenloses Einstellen des Partialdrucks in der Kammer von  $1 \cdot 10^{-10}$  bis über  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Routinemäßig werden die Gasleitungen etwa alle 3 Tage evakuiert (mindestens auf Vorvakuum), gespült und anschließend neu befüllt, sodass sich immer frisches, reines Gas in den Leitungen befindet. Ethen und Sauerstoff wurden von Air Liquide mit nominellen Reinheiten von 99,95 % bzw. 99,998 %, das verwendete Kohlenstoffmonoxid mit einer Reinheit von 99,997 % von Messer Griesheim hergestellt.

Das Gasangebot  $D$  (auch: Dosis) ist definiert als das Integral des Druckes über die Zeit,  $D := f_g^{-1} \int dt p(t) \sim \int dt j(t)$ , wobei der Vorfaktor zunächst  $f_g \equiv 1$  gesetzt werden kann und der Druck nach der kinetischen Gastheorie bei gegebener Temperatur proportional zum Teilchenstrom  $j$  auf die Oberfläche ist. Das Gasangebot ist somit ein Maß für die Zahl der Gasteilchen, die die Oberfläche getroffen haben. Für typische Werte der Oberflächenatomdichte und der mittleren Geschwindigkeit von Stickstoffmolekülen bei Raumtemperatur findet man, dass bei einem Druck im Bereich von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar innerhalb von einer Sekunde jedes Oberflächenatom im Schnitt etwa einmal getroffen wurde. Historisch hat sich deshalb die Einheit *Langmuir* für das Gasangebot etabliert, wobei  $1 \text{ L} := 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr s} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar s}$ . Die Zahl der tatsächlich auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen allerdings hängt darüber hinaus auch vom Haftkoeffizienten und der Desorptionsrate ab und ist im Allgemeinen eine komplizierte Funktion von Temperatur, Druck und charakteristischen Bindungsenergien und Energiebarrieren des betrachteten Systems.

Wichtig bei der Bestimmung des Gasangebots ist es schließlich, die relative Empfindlichkeit der Ionisationsmessröhre für unterschiedliche Gassorten zu berücksichtigen. Diese beruht darauf, dass Ionisationsmessröhren typischerweise auf Stickstoff normiert sind, wobei andere Gase in der Regel einen anderen Ionisationsquerschnitt aufweisen. Dies muss in der Dosisberechnung durch einen Korrekturfaktor  $f_g$  berücksichtigt werden, der die relative Empfindlichkeit der Messröhre bezüglich eines bestimmten Gases angibt. Per Definition ist für Stickstoff  $f_g \equiv 1$ . Korrekturfaktoren der verwendeten Gase sind in Tabelle A.1 im Anhang zusammengestellt. Die so korrigierten Gasangebote werden zur Verdeutlichung in dieser Arbeit mit der Einheit  $L_c$  angegeben.

Bei *in-situ*, also während des Angebots aufgenommenen Spektren ist darüber hinaus zu beachten, dass jedes Spektrum innerhalb einer endlichen Zeitspanne aufgenommen werden muss. Das dem Spektrum zugeordnete Angebot wurde dann wenn nicht anders angegeben immer unmittelbar nach Messabschluss bestimmt, entspricht also dem größten Angebot, das zum Spektrum noch beitrug. Bei typischen *in-situ*-Messdauern von 1-2 min je Spektrum und Partialdrücken um  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar ergibt sich dadurch kein großer Unterschied zur mittleren Bedeckung während Aufnahme des Spektrums.

### 2.3.3 Realisierung von Substratrauigkeit

Um den Einfluss von Oberflächendefekten auf das Adsorptionsverhalten von Molekülen zu untersuchen, kann die Dichte von Effekten gezielt in wohldefinierter Weise erhöht werden, indem auf die präparierte und möglichst ideale Einkristallobersflächen geringe Mengen desselben Metalls aufgedampft werden (*Homoepitaxie*) [19, 34–36, 66, 88]. Das verwendete Verdampfungsgut (Gold und Kupfer, „*metals basis*“, Premion® von Alfa Aesar) war von derselben Reinheit (N5) wie die Substrate und wurde vor dem Aufbringen sorgfältig ausgegast. Besonders effektiv ist der Aufrauungseffekt bei gekühlter Probe, da bei tiefen Temperaturen die Oberflächendiffusion von Adatomen (im Falle der *Homoepitaxie* spricht man auch von *Selbstdiffusion*) eingefroren ist und sich so besonders leicht eine raue, defektreiche Oberfläche bildet. Man findet dann bereits bei Bedeckungen, die deutlich weniger als eine zusätzliche Monolage betragen, Eigenschaften der Oberfläche, die signifikant von denen der glatten Oberfläche abweichen und stattdessen mit denen von kalt-aufgedampften Filmen übereinstimmen, wie der Vergleich von Schwingungsspektren zeigt, siehe beispielsweise [19, 88] oder Kapitel 6 und 7 dieser Arbeit. Es ist aber erwähnenswert, dass auch dann eine Aufrauung des Substrats stattfindet, wenn die Probenoberfläche auf Raumtemperatur gehalten wird. Dies zeigt sich ebenfalls in den Schwingungsspektren adsorbierter Moleküle und darüber hinaus in der breitbandigen Basislinienänderung bei IRRAS, die auf eine Erhöhung der Zahl der Streuzentren hinweist.

Aufgrund der geringen erforderlichen Materialmenge genügen für die Verdampfung von Metallen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes, um eine Rate zu erzeugen, die es innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne erlaubt, die erforderliche Zahl zusätzlicher Atome aufzubringen. Streng genommen handelt es sich daher bei der Präparation der rauen Oberfläche um Sublimation, im Alltagssprachgebrauch hat sich dennoch der Begriff des Aufdampfens durchgesetzt. Die erforderlichen Temperaturen werden in den verwendeten Metallverdampfern durch Elektronenstoßheizung eines Metalltiegels erreicht. Dabei werden Elektronen, die durch den glühelektrischen Effekt von einem den Tiegel umgebenden Wolframfilament emittiert werden, dadurch auf den Tiegel beschleunigt, dass dieser auf positive Hochspannung (typ. 800 V) gesetzt wird. Die Elektronen deponieren ihre kinetische Energie im Tiegel, wobei der Emissionsstrom von etwa 15 mA Anlass zu einer Heizleistung von einigen Watt gibt. Sowohl Kupfer als auch Gold wurden aus einem Molybdäntiegel verdampft. Während dies für Kupfer gut funktioniert, ist bei Gold einige Vorsicht geboten: Da geschmolzenes Gold Molybdän benetzt, neigt es dazu, aus dem Tiegel herauszukriechen und statt gerichtet nach vorne in alle Richtungen zu verdampfen, was zu Materialverlust und einer unerwünschten Beschichtung des umgebenden Kühlkörpers führt [89]. Im Falle von Gold wurde daher auf das eigentlich übliche initiale Aufschmelzen verzichtet. Generell ist für das Verdampfen von Gold die Verwendung eines Tiegels aus pyrolytischem Bornitrid (PBN) empfehlenswert [90].

#### 2.3.3.1 Kontrolle der Aufdampfrate

Für die Kontrolle der Aufdampfrate stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Durch den sogenannten *Flux* lässt sich ununterbrochen die Konstanz der Aufdampfrate kontrollieren. Dieses Vorgehen basiert auf der Tatsache, dass ein gewisser Prozentsatz der in die Gasphase übergegangenen Metallatome durch Kollisionen mit schnellen Elektronen des Filaments



ionisiert wird. Ein Teil dieser Metallionen landet auf dem *Flux-Monitor*, der gleichzeitig als Kollimator dient und die Austrittsöffnung aus dem Kühlkörper umgibt. Dadurch ergibt sich ein Stromfluss von einigen 10 nA gegen Masse, den man mit einem entsprechenden Messverstärker messen kann. Da der Strom aber außer vom verwendeten Metall auch von experimentell veränderlichen Parametern wie Filamentstrom, Tiegelhochspannung und relativer Position des Filaments zum Tiegel abhängt, ist eine quantitative Bestimmung der Aufdampfrate ohne vorherige Eichung nicht möglich.

Zu diesem Zweck wird daher eine Quarzkristallwaage (engl. *quartz crystal microbalance*, QCM) verwendet. Deren Funktionsprinzip beruht darauf, dass die Resonanzfrequenz der Dickenscherschwingung in definierter Weise von der schwingenden Masse abhängt [35, 91]. Man kann daher umgekehrt aus der Frequenzänderung  $\Delta\nu$  auf die aufgedampfte Flächendichte  $\Delta m/A$  schließen:

$$\frac{\Delta m}{A} = -\frac{\rho_{\text{Quarz}} c}{\nu_0^2} \Delta\nu. \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\rho_{\text{Quarz}} = 2,65 \text{ g/cm}^3$  die Dichte des Quarzes,  $A$  die durch eine Blende definierte Fläche, die für das Bedampfen zur Verfügung steht,  $\nu_0$  die in Näherung für diesen Kristalltyp als unveränderlich angenommene Resonanzfrequenz von 6 MHz und  $c$  eine ebenfalls kristallabhängige Konstante (s. u.). Für den verwendeten AT-geschnittenen Quarzkristall gilt  $c = 1670 \text{ kHz mm}$ . Da die Frequenz außer von der Masse auch von der Temperatur des Kristalls abhängt, wird die QCM durch Kühlwasser thermisch stabilisiert.

In der Praxis wird dann unter Verwendung des Zusammenhangs (2.9) zunächst die Aufdampfrate bestimmt, indem die Quarzwaage an den Ort gefahren wird, an dem sich später auch die Probe befindet. Diese Rate wird dann als konstant angenommen, was sich durch den Flux kontrollieren lässt. Anschließend wird (bei geschlossenem *Shutter*) die Quarzwaage durch die Probe ersetzt und so lange aufgedampft, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Die auf die Probenoberfläche  $\text{Me}(hkl)$  aufgedampfte Schichtdicke  $d_{\text{Me}(hkl)}$  des Metalls Me in Einheiten ganzer Monolagen ergibt sich aus der Flächendichte durch  $d_{\text{Me}(hkl)} = (\Delta m/A)/(\rho_{\text{Me}} h_{\text{Me}(hkl)})$ , wobei  $\rho_{\text{Me}}$  die Dichte des Metalls und  $h_{\text{Me}(hkl)}$  der zur Oberfläche gehörende Netzebenenabstand sind.

Für den Fall, dass QCM und Probe nicht die gleiche Position und Orientierung in Bezug auf den Verdampfer haben, müssen unterschiedliche Aufdampfraten (Masse pro Flächen- und Zeiteinheit)  $r_{\text{QCM}}$  und  $r_{\text{Pr}}$  auf QCM bzw. Probe berücksichtigt werden. Dies geschieht durch den sogenannten *Tooling*-Faktor, der als Quotient  $F = r_{\text{Pr}}/r_{\text{QCM}}$  definiert ist. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich

$$F = \frac{\cos \alpha_{\text{Pr}}}{\cos \alpha_{\text{QCM}}} \cdot \frac{l_{\text{QCM}}}{l_{\text{Pr}}}.$$

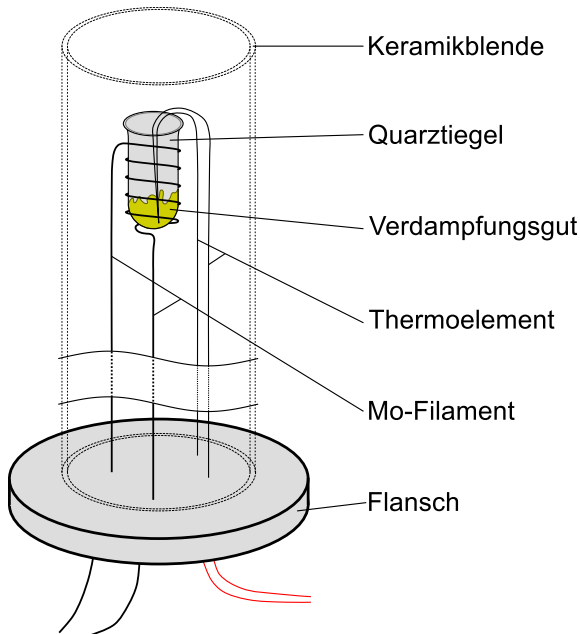
Dabei ist  $\alpha$  der Winkel zwischen der entsprechenden Oberflächennormalen und der Richtung zum Verdampfer und  $l$  die Entfernung zum Verdampfer. Während in der HREELS-Kammer sowohl Position als auch Orientierung der beiden Oberflächen identisch sind und daher kein Toolingfaktor berücksichtigt werden musste, waren in der IRRAS-Kammer Probe und QCM zwar in derselben Position ( $l_{\text{QCM}} = l_{\text{Pr}}$ ), aber unter unterschiedlichen Winkeln gegen den Verdampfer orientiert. Dies wurde in der Berechnung der angegebenen Schichtdicken berücksichtigt.

An dieser Stelle sollen auch noch einige abschließende Bemerkungen zu den verwendeten Quarzkristallen und den zugrunde liegenden Prinzipien gemacht werden:  $\alpha$ -Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) ist ein piezoelektrisches Material und zeichnet sich daher dadurch aus, dass mechanische Spannungen mit der Erzeugung eines elektrischen Feldes im Kristall einhergehen. In einem Schwingquarz bildet sich eine stehende Welle mit Schwingungsbäuchen an den Flächen des Kristalls aus [91], sodass die Wellenlänge mit der Dicke des Quarzes über  $\lambda_0/2 = d$  zusammenhängt. Die Wellenlänge ist außerdem durch Frequenz und Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Transversalschwingung senkrecht zur Oberfläche bestimmt,  $v_{\text{TA}} = \lambda_0 \nu_0$ . Daher hängt die Eigenfrequenz eines Quarzes über  $\nu_0 = v_{\text{TA}}/2d$  antiproportional von seiner Schichtdicke ab. Die Antiproportionalitätskonstante  $c = v_{\text{TA}}/2$  ist die in Gleichung (2.9) verwendete und im Allgemeinen offensichtlich abhängig von der Schnittrichtung des Kristalls. Der Standard-Kristall ist ein AT-geschnittener Kristall, für den auch der oben angegebene Wert von  $c = 1670 \text{ kHz mm}$  gilt. Die gewünschte Resonanzfrequenz von 6 MHz erhält man also für eine Dicke von etwa  $280 \mu\text{m}$ . Der AT-Schnitt hat sich aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit seiner Resonanzfrequenz beispielsweise gegenüber dem BT-Schnitt durchgesetzt. Eine neuere Weiterentwicklung sind RC-geschnittene Kristalle, deren Resonanzfrequenz noch unempfindlicher gegen Temperaturschwankungen ist. Diese haben aber den Nachteil, dass sie zwei eng benachbarte Resonanzfrequenzen aufweisen, die bei entsprechender Dicke bei 6,0 bzw. bei 6,6 MHz liegen. Dies hat zur Folge, dass durch einen breitbandigen Oszillator, wie sie standardmäßig zur Anregung der Kristalle benutzt werden, bevorzugt die 6,6 MHz-Mode angeregt wird. Man benötigt für die Anregung von RC-Schwingquarzen daher spezielle schmalbandige Oszillatoren.

### 2.3.4 Organische Molekularstrahlabscheidung

Das Aufbringen des organischen Moleküls HTMGT (Kapitel 8) erfolgte ebenfalls durch Abscheidung aus der Gasphase. Da organische Materialien im Vergleich zu Metallen nennenswerte Dampfdrücke bereits bei wesentlich geringeren Temperaturen entwickeln, genügt in diesem Fall eine Direktstromheizung über ein den Tiegel umschließendes Filament. Der Tiegel muss hierzu nicht auf Hochspannung gelegt werden. Dies hat zum einen den Vorteil, dass eine problemlose Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe des Tiegels möglich ist, was über eine Regelstrecke die Regelung der Tiegeltemperatur ermöglicht. Außerdem ist die Materialauswahl für den Tiegel nicht auf leitfähige Stoffe begrenzt, so dass bis zu Temperaturen von etwa  $800^\circ\text{C}$  der Einsatz von Quarztiegeln möglich ist.

Für die Präparation der in dieser Arbeit diskutierten organischen Adsorbat- bzw. Schichtsysteme wurden zwei verschiedene Aufbauten benutzt. Dies war zum einen die SMART-Kammer am InnovationLab (iL, [92]), in der die Verdampfung der Substanz HTMGT unter Hochvakuumbedingungen getestet und ca.  $50 \text{ nm}$  dicke Filme auf Silizium-Wafern präpariert wurden. Hier kam ein von der TU Darmstadt etablierter Eigenbau als Verdampfer zum Einsatz. Für die UHV-Experimente in der IRRAS-Kammer am Kirchhoff-Institut wurde eine Niedrigtemperatur-Effusionszelle (NTEZ) der Firma MBE Komponenten angeschafft. Beide Verdampfer werden im Folgenden kurz vorgestellt. Sie haben gemein, dass im Gegensatz zu den verwendeten Metallverdampfern keine Kontrolle des Fluxes möglich ist. Dies ist ein Nachteil der Direktstrom-geheizten Verdampfer, der jedoch durch die mögliche Kontrolle der Tiegeltemperatur weitestgehend kompensiert wird.

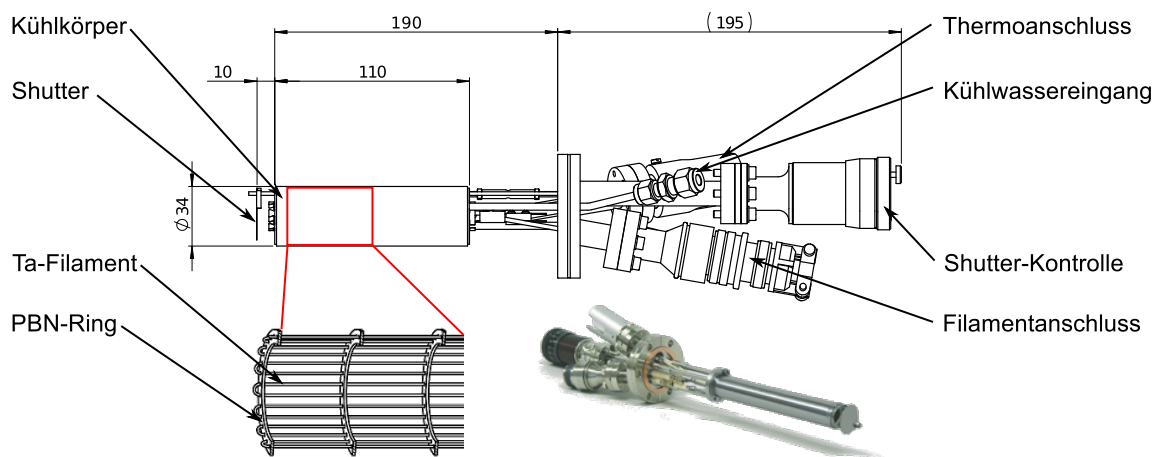


**Abbildung 2.10:** Schematischer Aufbau der Effusionszelle in der SMART-Kammer. Erläuterungen siehe Text.

#### 2.3.4.1 Verwendete Effusionszellen

**iL: SMART.** Der in der SMART-Anlage benutzte Verdampfer ist schematisch in Abb. 2.10 dargestellt. Der Aufbau ist im Wesentlichen selbsterklärend: Der Tiegel wird durch das ihn umschließende Molybdän-Filament ( $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$ ), das gleichzeitig der Tiegelheizung dient, starr mit dem Flansch verbunden. Der Filamentdraht wird ebenso wie das Thermoelement durch eine Vakuumdurchführung kontaktiert und ist elektrisch vom Flansch isoliert. Eine Keramikblende verhindert ein Verdampfen der Organik in einen zu großen Raumwinkel und dient gleichzeitig als Hitzeschild. Dies ist auch deshalb nötig, da im tatsächlichen Aufbau zwei solcher Verdampferzellen auf einem Flansch montiert sind, was aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Zeichnung nicht berücksichtigt wurde. Die gezeigten Zuleitungen für Filament und Thermoelement auf der Vakuumseite sind durch übergestreifte Keramikhülsen gegen einen unbeabsichtigten Kurzschluss gesichert. Das Kammerstück, das den Verdampfer aufnimmt, ist mit einem Kühlwasserschlauch umwickelt, der abgestrahlte Wärme abtransportiert. Der Verdampfer selbst verfügt über keinen *Shutter*; allerdings steht ein *Shutter* vor der Probe zur Verfügung, um diese vor unbeabsichtigtem Aufdampfen zu schützen.

**KIP: IRRAS.** Die Niedrigtemperatur-Effusionszelle (NTEZ) wurde von der Firma MBE-Komponenten erworben, wobei ein Kühlkörper und ein Shutter als optional erhältliche Komponenten integriert sind. Eine technische Zeichnung der Effusionszelle ist in Abb. 2.11 dargestellt. Ein Quarztiegel mit einem Fassungsvermögen von  $2 \text{ cm}^3$  wird durch eine spezielle Filamentkonstruktion (siehe Ausbruch) umschlossen, die eine besonders gleichmäßige Heizung ermöglicht. Der Anschluss an des Hauskühlwasser erfolgt über zwei 6 mm-Swagelok Verbindungen; ein Thermoelement (Typ K) ermöglicht die Messung der Tiegeltemperatur. Der integrierte PID-Controller eines EuroTherm-Reglers 2408 wurde gemeinsam mit einer externen Stromquelle dazu genutzt, die Tiegeltemperatur kontrolliert zu verändern und während des Aufdampfvorgangs konstant zu halten.



**Abbildung 2.11:** Schematischer Aufbau der NTEZ in der IRRAS-Kammer (Quelle: [93]). Der Ausbruch zeigt die Filamentkonstruktion für eine möglichst gleichmäßige Tiegelbeheizung. Das Inset zeigt ein Foto des Verdampfers. Weitere Erläuterungen siehe Text.

## 3 Das akustische Oberflächenplasmon der Cu(111)-Oberfläche

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits als Artikel im *J. Phys. Chem. C* veröffentlicht [94], dem viele der gezeigten Abbildungen entnommen sind.

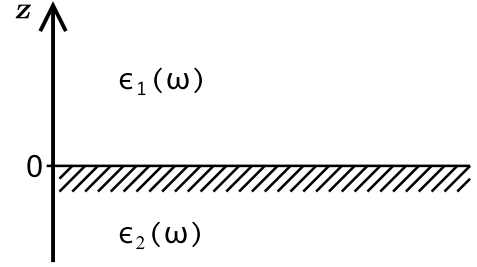
### 3.1 Plasmonen an Oberflächen und Grenzflächen

Wie in Abschnitt A.3 im Anhang dargestellt ist, existiert innerhalb eines Metalls, dessen dielektrische Funktion durch das Drude-Modell (A.3.1) beschrieben werden kann, mit dem Volumen-Plasmon-Polariton oberhalb der Plasmafrequenz eine elektromagnetische Anregung mit gemischt plasmonisch-photonischem Charakter. Der in den Abschnitten A.2 und A.3 entwickelte Formalismus lässt sich auf Grenzflächen zwischen dem Metall und einem Dielektrikum erweitern, wo dieselben freien Elektronen des Drude-Modells Anlass zu Oberflächen-Plasmonen geben. Im Unterschied hierzu können auch Elektronen in 2-dimensionalen Systemen (realisiert beispielsweise in Inversionsschichten in Metalloxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MOSFETs) [95], in ultradünnen Metallfilmen auf dielektrischen Substraten [96] oder in Graphen<sup>1</sup> [97, 100]) Plasmaschwingungen ausführen. Die starke räumliche Lokalisierung in einer Raumrichtung (nämlich die senkrecht zur Grenzfläche) führt zu einer völlig anderen plasmonischen Dispersionsrelation, bei der die Energie proportional zur Quadratwurzel des Wellenvektors ist. Durch die Wechselwirkung eines solchen 2D-Elektronengases mit einem weiteren System freier Elektronen, das entweder ebenfalls 2-dimensional sein kann [101], oder aber 3-dimensional [102], kommt es zu einer Aufspaltung dieser Anregung in zwei Moden, von denen eine niederenergetischer ist und eine akustische (proportionale) Dispersion aufweist. An einer Metalloberfläche, die einen teilweise gefüllten Oberflächenzustand aufweist (was beispielsweise für die (111)-Oberflächen der Münzmetalle Gold, Silber und Kupfer gegeben ist), liegt eine solche Situation natürlicherweise vor, da elektronische Volumen- und Oberflächenzustände räumlich überlappen. Abschirmungsprozesse zwischen den unterschiedlichen „Elektronensorten“ führen zur beschriebenen Modifikation der Dispersion und somit zur Existenz des *akustischen Oberflächenplasmons* (ASP).

Im Folgenden soll zunächst etwas detaillierter auf die unterschiedlichen Grenzflächenplasmonen eingegangen und ihre Eigenschaften gegeneinander abgegrenzt werden. Die Lektüre der Abschnitte 3.1.1 und 3.1.2 ist jedoch nicht zwingend für ein Verständnis der anschließenden Diskussion der experimentellen Ergebnisse notwendig. Die Abschnitte sollen vielmehr helfen, grundlegende Unterschiede zwischen den Konzepten des konventionellen

---

<sup>1</sup>Allerdings sind die Elektronen in den 2-dimensionalen  $\pi$ -Bändern von Graphen nicht quasi-frei im klassischen Sinn mit quadratischer Dispersion sondern weisen um den  $\bar{K}$ -Punkt eine lineare Dispersion auf (*Dirac-Konus*), es handelt sich um ein relativistisches Elektronengas. Dementsprechend ändern sich die Eigenschaften der zugehörigen Plasmonen [97, 98]. Beispielsweise hängt die Dispersion in erster Ordnung nicht mehr von der Dichte der Elektronen ab [99].



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der im Text beschriebenen idealen Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit dielektrischen Funktionen  $\epsilon_1(\omega)$  und  $\epsilon_2(\omega)$ .

Oberflächenplasmons und des ASPs aufzuzeigen. Da im Rahmen der Diskussion der experimentellen Resultate auch Einteilchen-Anregungen eine Rolle spielen, werden außerdem grundlegende Eigenschaften des 2-dimensionalen Elektron–Loch-Paar-Kontinuums und jene von Interbandübergängen zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen diskutiert.

### 3.1.1 Oberflächenplasmonen

Gegeben sei eine Grenzfläche bei  $z = 0$  zwischen zwei zunächst beliebigen Materialien 1 und 2 mit den dielektrischen Funktionen  $\epsilon_2(\omega)$  im Halbraum  $z < 0$  und  $\epsilon_1(\omega)$  im Halbraum  $z > 0$  (Abb. 3.1). Beide seien homogen ( $\nabla\epsilon_i(\omega, \mathbf{r}) = 0$  für  $z \neq 0$ ) auf der Skala einer Wellenlänge und haben eine vernachlässigbare magnetische Suszeptibilität,  $\mu_1 = \mu_2 = 1$ . In diesem Fall erhält man für das elektrische und magnetische Feld in beiden Medien die Wellengleichung (A.6). Die jeweiligen Lösungen müssen an der Grenzfläche bestimmten Stetigkeitsbedingungen genügen, um auch dort die Maxwell-Gleichungen zu erfüllen. Als Ansatz für das elektrische Feld in beiden Medien eignet sich eine ebene Welle. Da die Anregung an der Grenzfläche lokalisiert sein soll, muss ihr Wellenvektor in der  $xy$ -Ebene liegen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann die  $x$ -Richtung als Ausbreitungsrichtung angenommen werden. Damit die Bedingung der Stetigkeit der tangentialen Komponente des elektrischen Feldes erfüllt werden kann, müssen  $x$ -Komponente des Wellenvektors  $k_{1x} = k_{2x} \equiv q$  und Frequenz  $\omega$  in beiden Medien gleich sein (siehe z.B. [103]). Die Lokalisierung der Anregung an der Grenzfläche soll weiterhin dadurch realisiert werden, dass ihre Amplitude mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche in beide Medien hinein exponentiell abfällt [6, 104, 105],

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{E}}_i e^{-\kappa_i |z| + i(qx - \omega t)}. \quad (3.1)$$

Hierbei steht  $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$  für das elektrische Feld in Medium  $i$ . Damit die Anforderung einer Lokalisierung der Anregung erfüllt ist, muss für die charakteristischen Längen im jeweiligen Medium  $\text{Re}\{\kappa_i\} > 0$  gelten.

#### 3.1.1.1 TE-Moden

Zunächst soll der Möglichkeit der Existenz von transversal-elektrischen (TE) Moden (s. Abschnitt A.2.3) an der Grenzfläche nachgegangen werden. Das elektrische Feld soll also nur eine  $y$ -Komponente haben,  $\hat{\mathbf{E}}_i = \hat{E}_{iy} \hat{\mathbf{e}}_y$ ;  $\hat{\mathbf{e}}_y$  ist der Einheitsvektor in  $y$ -Richtung. Diese Komponente parallel zur Oberfläche muss nun bei  $z = 0$  stetig sein, d. h. für die Amplitude gilt  $\hat{E}_{1y} = \hat{E}_{2y} \equiv \hat{E}_y$ . Außerdem muss auch die zur Oberfläche parallele Komponente der magnetischen Erregung  $H_x$  bei  $z = 0$  stetig sein. Da  $\mu \equiv 1$  gilt dies auch für die

entsprechende Magnetfeldkomponente  $B_x$ . Aus Gleichung (A.14b) der Maxwellgleichungen für TE-Moden erhält man für diese Magnetfeldkomponente im jeweiligen Medium  $i$

$$\begin{aligned} B_{i,x} &= c \int \partial_z E_{i,y}(\mathbf{r}, t) dt \\ &= c \int (\mp \kappa_i) E_{i,y}(\mathbf{r}, t) dt \\ &= \frac{\pm \kappa_i c}{i\omega} \hat{E}_y e^{-\kappa_i |z| + i(qx - \omega t)}. \end{aligned}$$

Stetigkeit bei  $z = 0$  ist gegeben für

$$\begin{aligned} B_{1,x}(z=0) &= B_{2,x}(z=0) \\ \frac{\kappa_1 c}{i\omega} E_y &= \frac{-\kappa_2 c}{i\omega} E_y \\ E_y(\kappa_1 + \kappa_2) &= 0. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Wegen  $\text{Re}\{\kappa_i\} > 0$  kann dieser Bedingung nur durch  $E_y = 0$  genügt werden; die Amplitude muss also verschwinden. Anders ausgedrückt: Es gibt keine TE-Moden, die an Grenzflächen lokalisiert sind. Dies gilt speziell auch für die Grenzflächen von Metallen mit einem Dielektrikum.

### 3.1.1.2 TM-Moden

Anders verhält es sich mit den transversal-magnetischen (TM) Moden: Wieder betrachten wir das elektrische Feld (3.1), das diesmal nicht-verschwindende Komponenten nur in  $x$ - und in  $z$ -Richtung hat,  $\hat{\mathbf{E}}_i = \hat{E}_{i,x} \hat{\mathbf{e}}_x + \hat{E}_{i,z} \hat{\mathbf{e}}_z$ . In beiden Medien muss die Wellengleichung (A.6) erfüllt sein. Dies führt auf

$$\kappa_1^2 - q^2 = -\frac{\epsilon_1(\omega)}{c^2} \omega^2 \tag{3.3a}$$

$$\kappa_2^2 - q^2 = -\frac{\epsilon_2(\omega)}{c^2} \omega^2. \tag{3.3b}$$

Außerdem muss innerhalb der als hinreichend homogen angenommenen Medien wegen Ladungsneutralität  $\nabla \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = 0$  ( $= \nabla \mathbf{D}_i(\mathbf{r}, t) = \nabla(\epsilon_i(\omega) \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t))$ ) gelten, also  $(iq \hat{E}_{i,x} \pm \kappa_i \hat{E}_{i,z}) \exp(-\kappa_i |z| + i(qx - \omega t)) = 0$ . Das  $+$  gilt dabei für  $z < 0$ , das  $-$  für  $z > 0$ . Daraus folgt für das Verhältnis der Amplituden innerhalb des Mediums  $i$ :  $\hat{E}_{i,z} = \pm iq/\kappa_i \hat{E}_{i,x}$ . Schließlich muss wegen Stetigkeit der  $x$ -Komponente des  $E$ -Feldes an der Grenzfläche  $\hat{E}_{1,x} = \hat{E}_{2,x} \equiv \hat{E}_x$  gelten. Somit lässt sich der allgemeine Ansatz (3.1) im Falle von TM-Moden für Medium  $i$  schreiben als

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \hat{E}_x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \pm \frac{iq}{\kappa_i} \end{pmatrix} e^{-\kappa_i |z| + i(qx - \omega t)}. \tag{3.4}$$

Für diese Lösung ist nun die Stetigkeit der zur Oberfläche senkrechten Komponente der

dielektrischen Verschiebung zu gewährleisten. Dies führt auf die Bedingung

$$\begin{aligned}
 \epsilon_1(\omega) \mathbf{E}_{1z}(\mathbf{r}, t) &= \epsilon_2(\omega) \mathbf{E}_{2z}(\mathbf{r}, t) \\
 -\epsilon_1(\omega) \frac{iq}{\kappa_1} &= \epsilon_2(\omega) \frac{iq}{\kappa_2} \\
 \frac{\kappa_1}{\kappa_2} &= -\frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)} \\
 \kappa_2 &= -\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)} \kappa_1
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Diese Bedingung gilt ganz allgemein für jede an einer Grenzfläche lokalisierte TM-Mode. Im Hinblick auf das Oberflächenplasmon nennt man sie auch *Voraussetzung für Oberflächenplasmonen* (engl. *surface-plasmon condition*): Nimmt man als Medium 1 ein Dielektrikum mit reellem  $\epsilon_1 > 0$  an, so muss wegen  $\text{Re}\{\kappa_i\} > 0$  gelten, dass  $\epsilon_2 < 0$ . Dies ist für Metalle unterhalb der Plasmafrequenz gegeben.

Die Dispersionsrelation der Oberflächenanregung erhält man aus (3.3) durch Einsetzen der Bedingung (3.5):

$$\left( -\frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2} \right) \cdot (3.3a) : \quad -\frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2} \kappa_1^2 + \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2} q^2 = \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1} \frac{\omega^2}{c^2} \tag{3.6}$$

$$(3.5) \text{ in } (3.3b) : \quad \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2} \kappa_1^2 - q^2 = -\epsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2} \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}
 (3.6) + (3.7) : \quad & \frac{\epsilon_2^2 - \epsilon_1^2}{\epsilon_1^2} q^2 = \frac{\epsilon_2^2 - \epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1} \frac{\omega^2}{c^2} \\
 & c^2 q^2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_2 + \epsilon_1)} \omega^2 \\
 & = \frac{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} \omega^2.
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Um die Gleichungen übersichtlicher zu schreiben, wurde bis auf die letzte Zeile die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktionen nicht explizit angegeben.

Definiert man eine dielektrische Funktion  $\epsilon_s(\omega)$  der Grenzfläche als

$$\frac{1}{\epsilon_s(\omega)} = \frac{1}{\epsilon_1(\omega)} + \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}, \tag{3.9}$$

so lässt sich die Dispersionsrelation der Oberflächenanregung (3.8) in Analogie zu (A.7) schreiben als

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_s(\omega)}} q. \tag{3.10}$$

Details dieser Dispersionsrelation hängen nun natürlich von der genauen Form von  $\epsilon_1(\omega)$  und  $\epsilon_2(\omega)$  ab. Es lässt sich aber bereits eine allgemeine Aussage über Grenzflächenwellen treffen: Wie in Abschnitt (A.3) am Beispiel von Volumenphononen und -plasmonen gezeigt wird, sind die Frequenzen von Eigenmoden durch die Lage der Pole der dielektrischen Funktion bestimmt. Der Pol der dielektrischen Funktion der Grenzfläche (3.9) liegt offensichtlich



bei  $\omega_s$  mit

$$\epsilon_1(\omega_s) = -\epsilon_2(\omega_s). \quad (3.11)$$

Im Falle eines (ionischen oder metallischen) Einkristalls im Vakuum wird  $\epsilon_1(\omega) \equiv 1$  und die Eigenmoden der Oberfläche finden sich bei  $\epsilon_2(\omega) \equiv \epsilon(\omega) = -1$ . Nimmt man einen Ionenkristall mit der dielektrischen Funktion (A.23), so beschreibt (3.10) die Dispersion von Oberflächenphononen. Im Falle eines Metalls setzt man im einfachsten Fall eine Drude-artige dielektrische Funktion (A.19) ein. Nimmt man als angrenzendes Medium 1 ein Dielektrikum mit frequenzunabhängigem und rein reellem  $\epsilon_1$ , erhält man für die Dispersionsrelation

$$q^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1 (\epsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2)}{\epsilon_1 + \epsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2} \quad (3.12)$$

und nach Auflösen<sup>2</sup> nach  $\omega^2$

$$\begin{aligned} \omega_\pm^2 &= \frac{1}{2\epsilon_1\epsilon_\infty} [(\epsilon_1\omega_p^2 + (\epsilon_1 + \epsilon_\infty)c^2q^2) \\ &\quad \pm \sqrt{[\epsilon_1\omega_p^2 + (\epsilon_1 + \epsilon_\infty)c^2q^2]^2 - 4\epsilon_1\epsilon_\infty\omega_p^2c^2q^2}] \\ &= \frac{1}{2} (\tilde{\omega}_p^2 + (\epsilon_1^{-1} + \epsilon_\infty^{-1})c^2q^2) \\ &\quad \times \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \left( \frac{2\frac{\tilde{\omega}_p}{\sqrt{\epsilon_1}}cq}{\tilde{\omega}_p^2 + (\epsilon_1^{-1} + \epsilon_\infty^{-1})c^2q^2} \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$= \frac{1}{2} (\tilde{\omega}_p^2 + \epsilon_{s,\infty}^{-1}c^2q^2) \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \left( \frac{2\frac{\tilde{\omega}_p}{\sqrt{\epsilon_1}}cq}{\tilde{\omega}_p^2 + \epsilon_{s,\infty}^{-1}c^2q^2} \right)^2} \right]. \quad (3.14)$$

Diese Dispersion ist in Abb. 3.2 dargestellt. Im letzten Schritt wurde  $\epsilon_{s,\infty}^{-1} = \epsilon_1^{-1} + \epsilon_\infty^{-1}$  verwendet. Die folgende Interpretation ist analog zu derjenigen der Volumenphononen und -plasmonen:

Für kleine  $q$  ( $cq \ll \tilde{\omega}_p$ ) lässt sich der Wurzelterm aus (3.14) nähern zu  $(1 - 2c^2q^2/(\epsilon_1\tilde{\omega}_p^2))$ . Damit erhält man für die beiden Zweige

$$\omega_+(q) \approx \sqrt{\tilde{\omega}_p^2 + (2\epsilon_1^{-1} + \epsilon_\infty^{-1})c^2q^2 + \mathcal{O}(q^4)} \quad (3.15a)$$

$$\omega_-(q) \approx \sqrt{\epsilon_1^{-1}c^2q^2 + \mathcal{O}(q^4)} \approx \frac{c}{\sqrt{\epsilon_1}}q. \quad (3.15b)$$

Für sehr kleine Wellenvektoren verhält sich der untere Zweig also wie Licht im Dielektrikum  $\epsilon_1$ , der obere (oft unterschlagene) Zweig entspricht für  $q = 0$  einer plasmonischen Schwingung mit der Volumen-Plasmafrequenz und wächst für größer werdendes  $q$  zunächst quadratisch.

Für große  $q$  ( $cq \gg \tilde{\omega}_p$ ) erhält man in Näherung für den Wurzelterm  $(1 - 2\tilde{\omega}_p^2/(\epsilon_1\epsilon_{s,\infty}^{-2}c^2q^2))$ .

<sup>2</sup>Bei der (3.14) entsprechenden Gleichung in Referenz 6 haben sich einige Fehler eingeschlichen; u. a. wird nicht beachtet, dass in dieser Form die modifizierte Plasmafrequenz  $\tilde{\omega}_p$  (s. Abschnitt A.3.1) verwendet werden muss.

Damit erhält man für das asymptotische Verhalten der beiden Zweige

$$\omega_+(q) \approx \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{s,\infty}}} q \quad (3.16a)$$

$$\omega_-(q) \approx \frac{\tilde{\omega}_P}{\sqrt{1 + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_\infty}}}. \quad (3.16b)$$

Für sehr große Wellenvektoren verhält sich die Anregung im oberen Zweig also wie Licht in einem Dielektrikum mit dielektrischer Konstante  $\epsilon_{s,\infty}$ , die Frequenz des unteren Zweigs läuft gegen die Frequenz  $\omega_s = \tilde{\omega}_P/\sqrt{1+\epsilon_1/\epsilon_\infty}$ , die sich auch aus der Bedingung (3.11) ergibt. Diese Resonanz wird als *Oberflächenplasmon-Resonanz* bezeichnet. Im einfachsten Fall der Vakuumgrenzfläche eines Metalls ohne dielektrischen Hintergrund liegt die Resonanzfrequenz bei  $\omega_s = \omega_P/\sqrt{2}$ . In den Übergangsbereichen liegt in beiden Zweigen eine gemischt plasmonisch-photonische Anregung vor; man spricht vom *Oberflächen-Plasmon-Polariton*, oder kurz (aus dem englischen) SPP.

Der untere Zweig (der meistens gemeint ist, wenn vom SPP die Rede ist), liegt im verbotenen Frequenzbereich für Volumenplasmonen. Dennoch bleibt ein (nun schmaleres) Band verbotener Frequenzen bestehen, in dem weder Volumen- noch Oberflächenplasmonen existieren. Dies erkennt man leicht anhand der Beziehung (3.12): für  $\omega < \omega_s$  (unterer Zweig) oder für  $\omega > \tilde{\omega}_P$  (oberer Zweig) sind Zähler und Nenner entweder beide negativ oder beide positiv. In beiden Fällen lässt sich also zu jeder Frequenz auch ein reeller Wellenvektor finden. Im Frequenzbereich  $\omega_s < \omega < \tilde{\omega}_P$  hingegen ist der Zähler negativ, der Nenner aber positiv. Somit ist der zu einer dieser Frequenzen gehörende Wellenvektor rein imaginär. Die Welle ist in diesem Frequenzbereich in Ausbreitungsrichtung mit  $e^{-|q|x}$  gedämpft (besonders stark zu  $\omega_s$  hin, da  $|q|$  in diesem Falle divergiert) [106].

### 3.1.2 Plasmonen eines 2D Elektronengases

Die kollektiven longitudinalen Anregungen eines zweidimensionalen Elektronengases lassen sich nicht in Analogie zu Volumenplasmonen (Abschnitt A.3.2) im Grenzfall lokaler Theorie ( $\mathbf{q} = 0$ ) beschreiben, da ihre Frequenz für  $q \rightarrow 0$  verschwindet. Dies lässt sich verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Flächen maximaler Ladung der Volumenplasmonen für den zweidimensionalen Fall in Linien maximaler Ladung übergehen [6]. Im Limes  $q \rightarrow 0$  divergiert die Entfernung zwischen zwei benachbarten Linien und die Kraft zwischen ihnen verschwindet logarithmisch, so dass keine Kopplung stattfinden kann. Auch der Zugang zur Dispersionsrelation über die Wellengleichung (A.6), die für die Herleitung der Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen im vorigen Kapitel benutzt werden konnte, ist für eine rein longitudinale Anregung im zweidimensionalen Elektronengas nicht möglich, da  $\nabla \mathbf{E} = 0$  nicht erfüllt ist. Es muss also eine nichtlokale Theorie verwendet werden. Es lässt sich zeigen [107], dass die Dispersionsrelation von 2D-Plasmonen in Näherung für kleine Wellenvektoren  $q$  gegeben ist durch

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{n^{2D} e^2}{\epsilon \epsilon_0 m^*}} q, \quad (3.17)$$

wobei  $n^{2D}$  die Flächendichte des zweidimensionalen Elektronengases,  $m^*$  die effektive Masse und  $\epsilon$  die relative Permittivität des umgebenden Mediums sind. Eine Plausibilisierung dieser Dispersionsrelation findet man auch in [6,108]. Die aus der Dispersion folgende Abhängigkeit der Plasmonenergie bei gegebenem Wellenvektor von der Wurzel der Elektronendichte  $\sqrt{n^{2D}}$  ist analog zum dreidimensionalen Volumenplasmon (A.18) und dem davon abgeleiteten Oberflächenplasmon (3.16b).

Mit Hilfe der zweidimensionalen Zustandsdichte<sup>3</sup>  $D^{2D}(\mathcal{E}) = m^*/\pi\hbar^2$  pro Flächeneinheit [109] ergibt sich die Elektronendichte des zweidimensionalen Fermigases mit Fermienergie  $\mathcal{E}_F^{2D}$  zu  $n^{2D} = (m^*/\pi\hbar^2)\mathcal{E}_F^{2D}$ . Daraus erhält man die Dispersionsrelation (3.17) in der Form

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_F^{2D} e^2}{\epsilon \epsilon_0 \pi \hbar^2} q}. \quad (3.18)$$

### 3.1.3 Einteilchen-Anregungen

#### 3.1.3.1 Das Elektron–Loch-Paar-Kontinuum

Im Gegensatz zu den kollektiven Moden, zu denen u. a. Quasiteilchen wie Plasmonen und Phononen zählen, gibt es in Festkörpern auch die (zunächst eigentlich intuitivere) Möglichkeit, konkrete Teilchen in angeregte Zustände zu versetzen – man spricht dann von Einteilchen-Anregungen. Dazu zählen beispielsweise Inter- und Intrabandübergänge von Elektronen. In Metallen können Elektronen aus dem Leitungsband mit kontinuierlicher Energie (je nach Anfangs- und Endzustand) über das Fermienergie gehoben werden und hinterlassen im Fermisee ein Loch. Da dies für beliebig kleine Energien möglich ist, finden solche Anregungen bei endlichen Temperaturen thermisch aktiviert tatsächlich ständig statt, man spricht vom Elektron–Loch-Paar-Kontinuum (e–h-Paar-Kontinuum). Das e–h-Paar-Kontinuum spielt eine wichtige Rolle in der Schwingungsdämpfung von auf Metalloberflächen adsorbierten Molekülen [110–113] und ermöglicht durch die Kopplung mit vibronischen Adsorbatsfreiheitsgraden die Infrarotaktivität von Moden, die im freien Molekül totalsymmetrisch wären [114–116]. Aufgrund der Dispersion des Leitungsbandes sind e–h-Paar-Anregungen allerdings nicht für beliebige Punkte im Phasenraum möglich, sondern es gibt für jeden Impuls eine maximale Energie, bis zu der ein Intrabandübergang möglich ist. Anders ausgedrückt: Für jede Energie gibt es einen zugehörigen Mindestimpuls, der auf ein Elektron übertragen werden muss, damit der Endzustand auch wieder auf dem Leitungsband liegt.

Besonders wichtig im Zusammenhang mit der Diskussion des akustischen Oberflächenplasmons sind die e–h-Paar-Anregungen innerhalb des Shockley-Oberflächenzustands, da diese besonders zur ASP-Dämpfung beitragen sollten. Zerfälle des ASP in e–h-Paar-Anregungen der Volumenelektronen sind dagegen weniger wahrscheinlich [117]. Für nicht zu große Impulse lässt sich die Dispersion des Shockley-Zustands der Cu(111)-Oberfläche gut durch diejenige quasifreier Elektronen nähern,  $\mathcal{E}(q) = \mathcal{E}_0 + aq^2$  mit der Bindungsenergie  $\mathcal{E}_0 = -390$  meV und der Krümmung  $a = 9380$  meV/Å<sup>-2</sup> [118] (Abb. 3.3a). Bei  $T = 0$  sind Zustände bis zur Fermienergie (hier:  $\mathcal{E}_F^{2D} \equiv 0$ ) mit Elektronen besetzt. Man macht sich leicht klar, dass es aufgrund der quadratischen Dispersion für einen gegebenen Impulsübertrag  $\Delta q$  eine maximal

<sup>3</sup>Zur Unterscheidung vom elektrischen Feld  $E$  wird hier für die Energie das Symbol  $\mathcal{E}$  verwendet. An späterer Stelle wird auch die Energie mit dem Symbol  $E$  bezeichnet werden.

erlaubte Energie gibt, die genau dann benötigt wird, wenn man Elektronen mit Fermienergie anregt. Für die Energie des Endzustands ergibt sich dann mit dem Fermiwellenvektor des Shockley-Zustands  $q_F^{2D}$ :  $\mathcal{E}' = \mathcal{E}(q_F^{2D} + \Delta q) = \mathcal{E}_0 + a(q_F^{2D} + \Delta q)^2 = a(2q_F^{2D} \Delta q + \Delta q^2)$ . Im letzten Schritt wurde verwendet, dass  $0 = \mathcal{E}_F^{2D} = \mathcal{E}(q_F^{2D}) = \mathcal{E}_0 + a(q_F^{2D})^2$ . Damit erhält man für die gesuchte maximale Energiedifferenz für die Anregung von e-h-Paaren mit Impulsübertrag  $\Delta q$ :  $\Delta \mathcal{E}_{\max} := \mathcal{E}' - \mathcal{E}_F^{2D} \equiv \mathcal{E}'$ . Aus der Ableitung der Dispersion bei  $q = q_F^{2D}$  ergibt sich die Fermigeschwindigkeit des 2D-Elektronengases zu  $v_F^{2D} = 2aq_F^{2D} = 2\sqrt{-\mathcal{E}_0 a} = 3825 \text{ meV/\AA}^{-1}$ .<sup>4</sup> Damit und nach der Substitution  $\Delta q \rightarrow q$  lässt sich die Beziehung für die obere Kante des 2D-e-h-Paar-Kontinuums schreiben als

$$\Delta \mathcal{E}_{\max}(q) = v_F^{2D} q + a q^2. \quad (3.19)$$

Man sieht, dass die obere Kante für kleine Impulse mit Fermigeschwindigkeit dispergiert, für größere Impulse aber quadratisch von dieser linearen Dispersion abweicht.

Im Eindimensionalen gibt es zu jedem Impulsübertrag auch eine minimal nötige Energie; es ist nicht möglich, innerhalb der 1. Brillouin-Zone Impuls ohne Energie zu übertragen. Im Zweidimensionalen hingegen findet man auf dem Rotationsparaboloid, der den Shockley-Zustand in zwei Dimensionen beschreibt, für jedes  $\Delta q < 2q_F^{2D}$  zu jeder Energie  $\Delta \mathcal{E} < \Delta \mathcal{E}_{\max}(\Delta q)$  zwei Punkte, zwischen denen der Übergang stattfinden kann. Erst für  $\Delta q > 2q_F^{2D}$  ergibt sich eine untere Grenze des Kontinuums: Die kleinste mögliche Energie, die mindestens mit einem Impulsübertrag  $\Delta q = 2q_F^{2D} + \Delta \tilde{q}$  verbunden sein muss, ergibt sich, wenn man den Anteil  $2q_F^{2D}$  dafür verwendet, ein Elektron an der Fermikante gedanklich in einem Teilprozess auf die gegenüberliegende Seite des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes zu streuen. Mit dem restlichen Impuls wird dann das Elektron weiter in die gleiche Richtung diametral vom  $\bar{\Gamma}$ -Punkt weggestreut, so dass damit analog zur Überlegung für die obere Kante wieder ein Energieübertrag  $\Delta \mathcal{E}_{\min}(\Delta \tilde{q}) = v_F^{2D} \Delta \tilde{q} + a(\Delta \tilde{q})^2$  verbunden ist. Für die untere Kante des 2D-e-h-Paar-Kontinuums erhält man damit nach dem Übergang  $\Delta q \rightarrow q$  und einer kurzen Rechnung

$$\Delta \mathcal{E}_{\min}(q) = \begin{cases} 0 & \text{für } q \leq 2q_F^{2D} \\ -v_F^{2D} q + a q^2 & \text{für } q > 2q_F^{2D}. \end{cases} \quad (3.20)$$

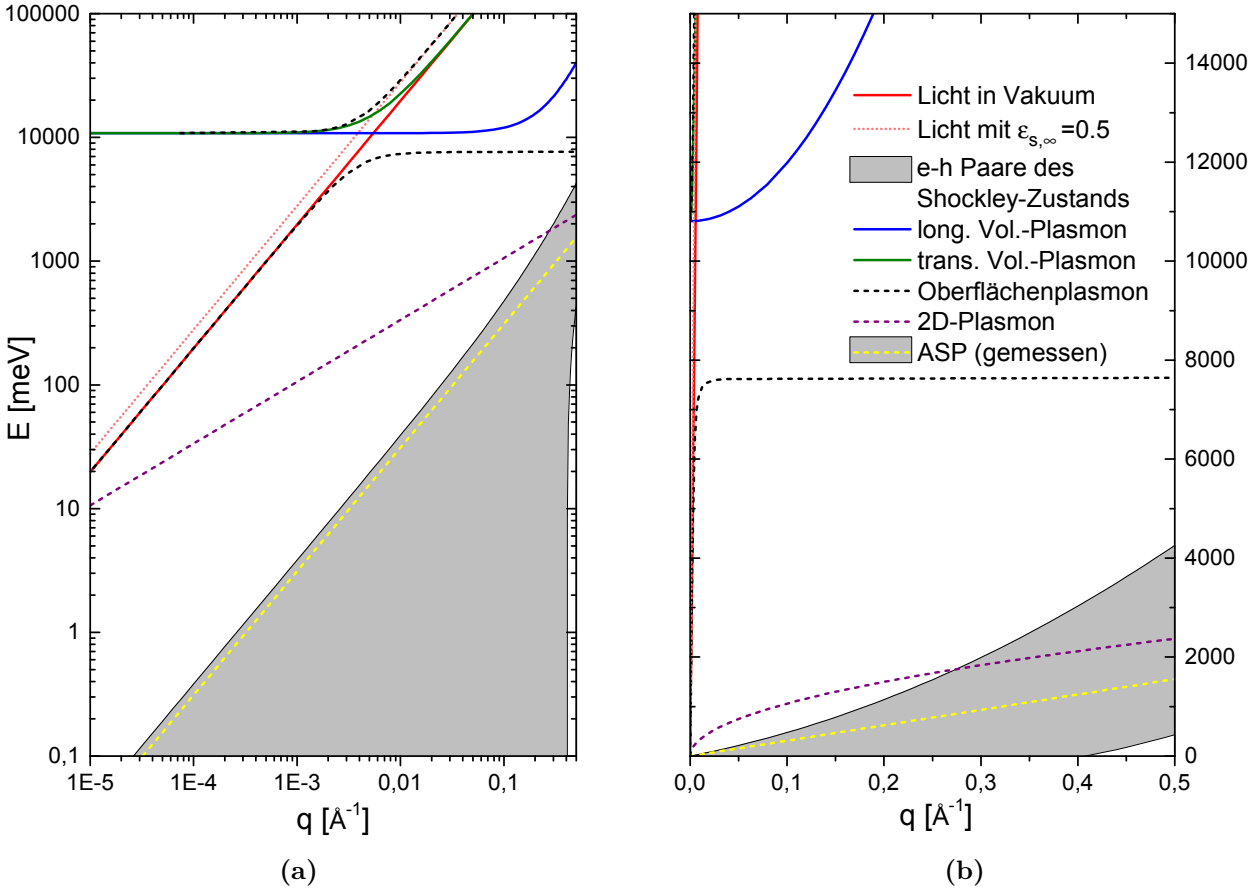
In Abb. 3.2 ist die Region des Phasenraums, in dem e-h-Paar-Anregungen des Shockley-Zustands möglich sind, zusammen mit den Dispersionen der verschiedenen in dieser Arbeit behandelten plasmonischen Anregungen dargestellt.

### 3.1.3.2 Interbandübergänge

Zusätzlich zu den oben vorgestellten e-h-Paar-Anregungen können auch Elektronen aus dem Shockley-Zustand (SZ) in unbesetzte 3D-Zustände oberhalb der Fermienergie angeregt werden und umgekehrt. Auch für diese *Interbandübergänge* ist im allgemeinen nicht der gesamte Phasenraum mit beliebigen Energie- und Impulsüberträgen  $(\mathcal{E}, \Delta q)$  zugänglich. Das soll anhand eines einfachen Modells diskutiert werden.

<sup>4</sup>Streng genommen handelt es sich bei Steigungen im  $\mathcal{E}(q)$ -Diagramm nicht um Geschwindigkeiten, die Steigung ist aber bis auf einen Vorfaktor  $\hbar$  gleich der im  $\omega(q)$ -Diagramm. Berücksichtigt man auch noch die hier verwendeten Einheiten, ergibt sich:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q} \left[ \text{meV/\AA}^{-1} \right] = \hbar \cdot \frac{1}{1,602 \cdot 10^{-32}} \frac{\text{meV/\AA}^{-1}}{\text{J/m}^{-1}} \cdot \frac{\partial \omega}{\partial q} \left[ \text{m s}^{-1} \right] = \frac{1}{151,820} \frac{\text{meV/\AA}^{-1}}{\text{m s}^{-1}} \cdot \frac{\partial \omega}{\partial q} \left[ \text{m s}^{-1} \right]$$



**Abbildung 3.2:** Der Zoo plasmonischer Anregungen, wie sie sich aus den abgeleiteten Gleichungen ergeben, am Beispiel von Kupfer. Die Dispersionen sind dargestellt im doppelt logarithmischen (a) und im linearen Maßstab (b) und können deutlich von den experimentell bestimmten Dispersionen abweichen. Es wurde für die dielektrische Konstante des angrenzenden Dielektrikums und deren Grenzwert von Kupfer bei hohen Frequenzen  $\epsilon_{\text{diel}} = \epsilon_{\text{Cu},\infty} = 1$  sowie für die effektive Masse der Volumenelektronen  $m^* = m_e$  angenommen. Mit deren Dichte  $n = 8,45 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  und der zugehörigen Fermigeschwindigkeit  $v_F = 1,57 \cdot 10^8 \text{ cm s}^{-1} \hat{=} 65,0 \text{ eV/\AA}^{-1}$  [109] ergibt sich nach Gleichung (A.18) die Plasmafrequenz zu  $10\,809 \text{ meV}$  (die tatsächlich gemessene Plasmafrequenz für Kupfer liegt hingegen bei  $19 \text{ eV}$  [119]). Die Lichtgeschwindigkeit beträgt in den hier verwendeten Einheiten  $1976,0 \text{ eV/\AA}^{-1}$ . Für die Fermienergie des Shockley-Zustands wurde  $\mathcal{E}_F^{2D} = 390 \text{ meV}$  angenommen [118]. Es wurden punktweise folgende Dispersionsrelationen aus den angegebenen Gleichungen berechnet: Licht in Vakuum und mit der Dielektrizitätszahl der Oberfläche  $\epsilon_s = 1/2$  (A.7, rot durchgezogen bzw. rosa gepunktet), 2D e-h-Paar-Kontinuum (3.19/3.20, grauer Bereich), longitudinales Volumenplasmon (A.21, blau durchgezogen), transversales Volumenplasmon-Polariton (A.22, grün durchgezogen), Oberflächenplasmon-Polariton der Volumenelektronen (3.12, schwarz gestrichelt) und longitudinales Plasmon eines 2-dimensionalen Elektronengases mit den Eigenschaften des Shockley-Zustands (3.18, magenta gestrichelt). Die eingezeichnete Dispersionsrelation des akustischen Oberflächenplasmons (gelb gestrichelt) ist die in dieser Arbeit gemessene (s. Abschnitt 3.2). Es muss angemerkt werden, dass das Oberflächenplasmon-Polariton der Volumenelektronen bei Kupfer wegen Abschirmung durch starke  $s-d$ -Interbandübergänge (Landau-Dämpfung, s.u.) nicht zu beobachten ist [120].

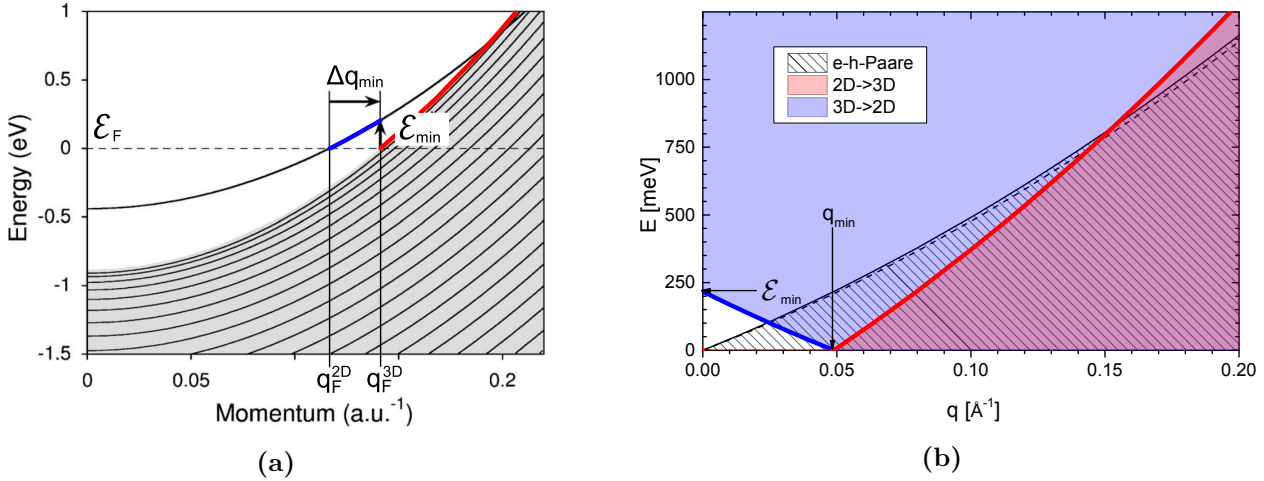
Nach Referenz 121 lassen sich sowohl der SZ als auch die obere Kante des Leitungsbandes durch eine Parabel nähern, die der Dispersion quasi-freier Elektronen entspricht, s. Abb. 3.3a. Die Bandkante liegt tiefer unterhalb der Fermienergie und ist stärker gekrümmt als der SZ. Die beiden Kurven schneiden sich erst bei Energien oberhalb der Fermienergie. Daraus folgt, dass für Anregungen von besetzten Niveaus des SZ in unbesetzte Volumenzustände ein bestimmter minimaler Impulsübertrag  $\Delta q_{\min}$  nötig ist. Für Übergänge mit  $\Delta q > \Delta q_{\min}$  gibt es eine maximal mögliche Energie, die dann benötigt wird, wenn Elektronen an der Fermikante des SZ mit Impuls  $q = q_{\text{F}}^{2\text{D}}$  an die obere Kante des Leitungsbandes (Impuls  $q' = q_{\text{F}}^{2\text{D}} + \Delta q$ ) angeregt werden (s. Abschnitt A.5.1). Daher ist der Verlauf der oberen Kante für Interbandübergänge vom SZ in Volumenzustände identisch mit dem Verlauf der oberen Kante des Leitungsbandes oberhalb der Fermienergie. Da alle Niveaus unterhalb des Endzustandes bis hinunter zur Fermienergie unbesetzt und somit zugänglich sind, stehen auch alle entsprechenden Zustände im Phasenraum für Interbandübergänge in diese Richtung zur Verfügung.

Für Interbandübergänge von Volumenzuständen in den SZ gibt es hingegen keinen entsprechenden Mindestimpulsübertrag, da für Impulse des Endzustandes  $q' > q_{\text{F}}^{2\text{D}}$  direkte Übergänge möglich sind. Allerdings wird für  $\Delta q = 0$  eine Mindestenergie  $\mathcal{E}_{\min} = \hbar\omega_{\min}$  benötigt. Übergänge mit höherer Energie werden beispielsweise von Elektronen mit dem gleichen Impuls im Ausgangszustand aber einer höheren Bindungsenergie geliefert. Für Volumenelektronen mit Impuls  $q > q_{\text{F}}^{3\text{D}}$  ist klar, dass ab  $\Delta q > \Delta q_{\min}$  beliebige Energien zur Verfügung stehen. Für alle Impulsüberträge zwischen  $\Delta q = 0$  und  $\Delta q = \Delta q_{\min}$  gibt es jedoch immer eine benötigte Mindestenergie, die monoton von  $\mathcal{E}_{\min}$  auf 0 abfällt. Die Mindestenergie in diesem Bereich entspricht Übergängen von Volumenelektronen mit Fermienergie und Fermiimpuls  $q = q_{\text{F}}^{3\text{D}}$  zu unbesetzten Zuständen des SZ mit Impuls  $q' = q_{\text{F}}^{3\text{D}} - \Delta q$  (s. Abschnitt A.5.1). Daher entspricht der Verlauf der unteren Kante der Interbandübergänge von Volumenzuständen in den Oberflächenzustand der Dispersion des SZ oberhalb der Fermienergie. Alle Bereiche im Phasenraum, die e-h-Paaren des SZ sowie Interbandübergängen vom und in den SZ zur Verfügung stehen, sind zusammenfassend in Abb. 3.3b dargestellt.

#### 3.1.4 Das akustische Oberflächenplasmon – Theorie und Literaturüberblick

##### 3.1.4.1 Plasmonen zweier gekoppelter 2D Elektronengase

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass ein 2-dimensionales Elektronengas Plasmaschwingungen ausführen kann, wobei die Anregungsenergie proportional zur Wurzel des Wellenvektors ist,  $\hbar\omega \propto \sqrt{q}$ . Fügt man nun zu solch einem Elektronengas ein weiteres, planparalleles hinzu, so spaltet diese Anregung in zwei Moden auf [122]: Bei der höherenergetischen schwingen die Elektronen beider Schichten in Phase. Diese Mode entspricht der Plasmaschwingung des isolierten 2-dimensionalen Elektronengases aus Abschnitt 3.1.2, die allerdings durch die Wechselwirkung zwischen den Schichten verstärkt wird. Die zweite Mode jedoch, bei der die Elektronen der beiden Schichten in Gegenphase oszillieren, unterscheidet sich grundlegend von der Plasmaschwingung des 2D Elektronengases: Sie liegt bei wesentlich niedrigeren Energien und weist im Limit großer Wellenlängen eine proportionale, „akustische“ Dispersion auf [101]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich in diesem Fall



**Abbildung 3.3:** (a) Elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche im Bereich des Brillouin-Zonen-Zentrums nach [121]. Das Kontinuum der Volumenzustände ist grau unterlegt. In der Bandlücke befindet sich als einzelnes Band der Shockley-Oberflächenzustand. Die eingezeichneten Größen sind im Text erklärt. (b) Bereiche für Einteilchen-Anregungen, die sich aus der in (a) dargestellten Situation ergeben. Die Bereiche wurden mit  $\mathcal{E}_F^{2D} = 440 \text{ meV}$  und  $m_{2D}^* = 0.42m_e$  für den Shockley-Zustand bzw.  $\mathcal{E}_F^{3D} = 890 \text{ meV}$  und  $m_{3D}^* = 0.31m_e$  für die Oberkante des Leitungsbandes berechnet (Werte aus [121]). Zum Vergleich wurde die obere Kante des e–h-Paar-Kontinuums aus Abb. 3.2, wie sie sich aus den experimentell bestimmten Parametern des Shockley-Zustandes [118] ergibt, schwarz gestrichelt eingezeichnet. Die rote Kurve in (b) erhält man durch Verschiebung der roten Kurve aus (a), die blaue Kurve in (b) erhält man durch Spiegelung an der Energieachse und entsprechende Verschiebung der blauen Kurve aus (a) und die schwarze Kurve in (b) entspricht wie oben diskutiert der verlängerten und verschobenen blauen Kurve aus (a). Sie zeigt gute Übereinstimmung mit der gestrichelten Kurve.

Ladungen der verschiedenen Lagen gegenseitig abschirmen und so ein langreichweitiges elektrisches Feld verhindern. Lange Zeit bestand die Meinung, dass erst oberhalb eines bestimmten, von den Abschirmlängen der beiden Plasmen abhängenden Schichtabstandes die akustische Mode aus dem e–h-Paar-Kontinuum heraustritt, so dass nur für räumlich klar getrennte Elektronengase das akustische Plasmon als wohldefinierte, im Wesentlichen ungedämpfte Mode vorhergesagt wurde. Für GaAs–Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As-Doppelquantenwannen („*quantum wells*“) beispielsweise sollte dieser Abstand bei ca. 15nm liegen [101]. Für gegen diesen Abstand kleine Lücken wurde erwartet, dass die Dispersion des akustischen Plasmons im Phasenraum innerhalb des e–h-Paar-Kontinuums verläuft (s. Abb. 3.2) und somit mit diesen Einteilchen-Anregungen entartet vorliegt. In diesem Fall sollte die Plasmaresonanz unscharf und das akustische Plasmon stark gedämpft sein, man spricht in diesem Zusammenhang von Landau-Dämpfung [123, 124].

### 3.1.4.2 Akustisches Oberflächenplasmon an Metalloberflächen

Im Gegensatz zur oben vorgestellten Theorie für räumlich getrennte Schichten freier Elektronen sagten Silkin *et al.* 2004 die Existenz eines solchen Plasmons mit akustischer Dispersionsrelation für bloße Metalloberflächen voraus [102, 117, 121]. Das benötigte 2-dimensionale Elektronengas wird dabei durch einen teilweise besetzten Shockley-Oberflächenzustand bereitgestellt; die Abschirmung wird diesen ersten Veröffentlichungen

zufolge von den (vermeintlich schnelleren) Volumenelektronen nahe der Fermifläche des Metalls übernommen. Ursache für das Fallenlassen der ursprünglichen Forderung nach der räumlichen Trennung beider Elektronensysteme ist, dass die dynamische Antwort der 3D-Elektronen nicht mehr wie zuvor mit einer lokalen Theorie beschrieben wurde. Nach diesen neueren RPA<sup>5</sup>-Rechnungen ist kein Mindestabstand zwischen den beiden Komponenten erforderlich, vielmehr dürfen sie räumlich überlappen. Der Grund dafür ist, dass die nicht-Lokalität der dynamischen *Response* nur unvollständige Abschirmung erlaubt, so dass die Elektronendichte-Oszillationen des Oberflächenzustands selbst dann nicht komplett abgeschirmt werden, wenn letzterer in ein 3D-Elektronengas eingebettet wird [117]. Wie im Falle zweier gekoppelter 2D Elektronengase führt die Interaktion zwischen Elektronen im Volumen- und im Oberflächenzustand zu zwei Moden [117], von denen eine daher rührt, dass Elektronen beider Systeme in Phase schwingen. Diese Mode hat für große Wellenlängen eine relativ hohe Energie im Bereich des Volumen- bzw. Oberflächenplasmons,

$$\omega(q)^2 = \omega_{P,s}^2 + \omega_{2D}^2(q), \quad (3.21)$$

je nachdem, ob das 2D-Elektronengas sich innerhalb oder außerhalb des 3D-Elektronengases befindet. Dabei ist  $\omega_P$  die Plasmafrequenz nach Gleichung (A.18),  $\omega_s$  die Frequenz des Oberflächenplasmons nach Gleichung (3.14) und  $\omega_{2D}(q)$  die Dispersion des Plasmons eines 2D-Elektronengases. Schwingen die beiden Elektronensysteme jedoch in Gegenphase, so bildet sich wieder eine niederenergetische Mode aus. Sie dispergiert linear und ihre Energie verschwindet im Limes  $q \rightarrow 0$ . Daher, und um diese Mode vom herkömmlichen Oberflächenplasmon der Volumenelektronen zu unterscheiden, wird diese Anregung *akustisches Oberflächenplasmon*, kurz ASP, genannt. Den Rechnungen zufolge liegt ihre Gruppengeschwindigkeit – in diesem konkreten Fall ist stattdessen oft auch von der Schallgeschwindigkeit die Rede – in der Nähe der Fermigeschwindigkeit  $v_F^{2D}$  des Shockleyzustands; sie folgt daher nach den Resultaten aus Abschnitt 3.1.3 ungefähr der oberen Kante der e–h-Paar-Anregungen und die Dispersion wird üblicherweise in der Form

$$\omega_{ASP}(q) = \alpha v_F^{2D} q \quad (3.22)$$

mit einem Koeffizienten  $\alpha \gtrsim 1$  angegeben.<sup>6</sup>

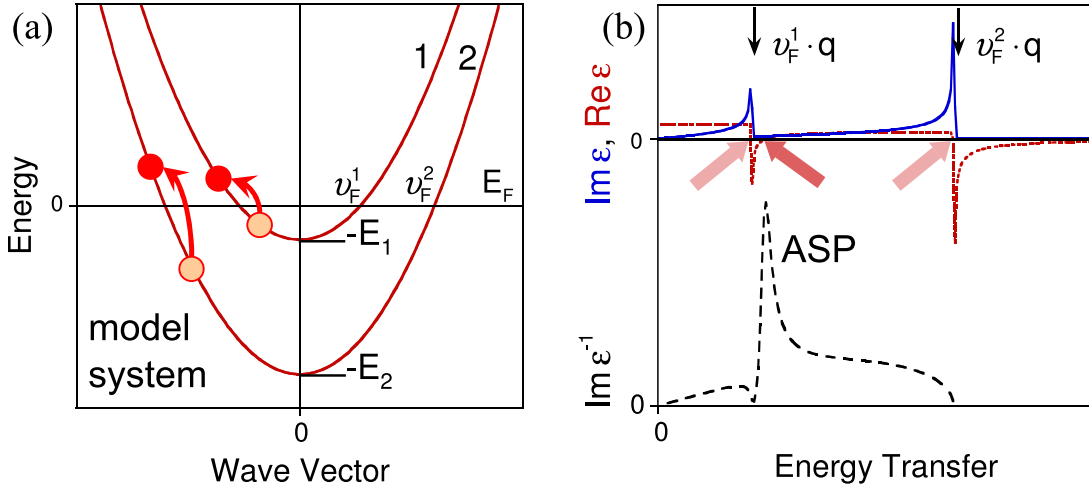
Aus den beschriebenen, wenig strikten Anforderungen an das ASP schlossen die Autoren, dass es sich um ein recht allgemeines Phänomen handeln müsse, das an vielen Metalloberflächen zu beobachten sein sollte. In der Tat wurde in den folgenden Jahren das ASP experimentell auf verschiedenen Metalloberflächen nachgewiesen – zunächst auf Be(0001) [125], dann (nach zunächst vergeblicher Suche [126]) auf Cu(111) [127] und auf Au(111) [128, 129]. Auch bei Graphen auf dotiertem SiC [130], auf Pt(111) [131] und auf Ir(111) [99], wurden plasmonische Anregungen mit linearer Dispersion gefunden, obwohl der Abstand der Kohlenstoffatome in Graphen zur obersten Substratlage nur ca. 3 Å beträgt. Die Ergebnisse wurden deshalb auch im Rahmen der Theorie des ASPs interpretiert. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Adsorbaten [127, 132] und der Oberflächenbeschaffenheit [133]

---

<sup>5</sup>random-phase approximation

<sup>6</sup>Dass  $\alpha \gtrsim 1$  gilt nur für den Fall, dass das 2D-Elektronengas sich „in der Nähe“ (verglichen mit der 3D-Fermiwellenlänge) der Kante des 3D-Elektronengases befindet. Für größere Abstände  $z_d$  (außerhalb) ist  $\alpha \propto \sqrt{z_d}$  [117].





**Abbildung 3.4:** Modellsystem zur Beschreibung einer Metalloberfläche mit Shockley-Zustand (aus [129]): (a) Zwei-Bänder-Modell. (b) Zum Modell zugehörige dielektrische Funktion  $\epsilon_q(\hbar\omega)$  und Verlustfunktion  $\text{Im}(\epsilon_q^{-1})$  für festgehaltenen (kleinen) Impuls  $q$ .

auf das ASP an Metalloberflächen experimentell untersucht. In einer aktuellen Veröffentlichung wird das ASP sogar in einer freistehenden dotierten Graphenschicht vorhergesagt, das seine Existenz der anisotropen Dispersion der Elektronen am  $\bar{K}$ -Punkt verdankt. Die elektronischen Subsysteme bestehen in diesem Fall aus Elektronen desselben Bandes, die sich aber durch die Richtung ihres Impulses unterscheiden. Der experimentelle Nachweis dieses ASPs steht allerdings noch aus.

**Theorie.** Bereits ein einfaches und anschauliches Modell erlaubt es, grundlegende Eigenschaften des ASPs zu verstehen: In Abb. 3.4a ist ein Modellsystem gezeigt, das aus zwei elektronischen Bändern besteht. Beide zeigen die quadratische Dispersion eines quasi-freien Elektronengases und sind jeweils durch eine bestimmte Bindungsenergie und eine bestimmte Fermigeschwindigkeit charakterisiert; darüber hinaus können in beiden Bändern Elektron–Loch-Paare angeregt werden. Wie oben diskutiert existiert für diese e–h-Paare aufgrund der quadratischen Dispersion für einen gegebenen Impuls  $q$  eine obere Energiekante, die für kleine Impulse durch  $\Delta\mathcal{E}_{\text{max}}(q) = v_F q$  gegeben ist (Gleichung (3.19)). An diesen beiden Energien (eine je Band) weist die dielektrische Funktion  $\epsilon_q(\omega) = \epsilon'_q(\omega) + i\epsilon''_q(\omega)$  des Gesamtsystems einen Pol auf (Abb. 3.4b). Da hier jedoch der Imaginärteil der dielektrischen Funktion divergiert, sind die zugehörigen Merkmale in der Verlustfunktion  $\text{Im}(\epsilon_q^{-1}) = -\left[\frac{(\epsilon'_q)^2}{\epsilon''_q} + \epsilon''_q\right]^{-1}$  stark unterdrückt. Aufgrund der Existenz beider Pole muss es jedoch zwischen ihnen, wo der Imaginärteil der dielektrischen Funktion klein ist, zwingenderweise eine weitere Nullstelle des Realteils der dielektrischen Funktion geben. Diese Nullstelle erzeugt ein intensives *Feature* in der Verlustfunktion. Dessen Energie muss, da die Nullstelle zwischen den beiden Polen gefangen ist, ebenso wie diese linear mit dem Impuls verschieben und für  $q \rightarrow 0$  verschwinden. Man sieht daran, dass es sich bei dieser niederenergetischen Anregung um das akustische Oberflächenplasmon handeln muss.

Wenn dieses einfache Modell die Situation an einer realen Metalloberfläche beschreiben soll, identifiziert man das obere Band mit kleinerer Fermigeschwindigkeit und kleinerer

Bindungsenergie mit dem Shockley-Zustand; das andere Band mit dem Leitungsband (bzw. dessen oberer Kante, s. Abb. 3.3a). Das Modell macht dann die Vorhersage, dass das ASP für einen gegebenen Impuls eine Energie haben sollte, die knapp oberhalb des e–h-Paar-Kontinuums des Shockley-Zustands liegt, was auch durch die Dispersion (3.22) mit  $\alpha \gtrsim 1$  ausgedrückt wird.

Für eine exaktere theoretische Beschreibung des ASPs an einer Metalloberfläche wird die vereinfachende Annahme gemacht, dass sich der Shockley-Zustand aufgrund seiner starken räumlichen Lokalisierung an der Oberfläche durch ein 2D-Elektronengas und das Metallvolumen durch ein *Jellium*-Modell beschreiben lassen [117]. Im Rahmen der *linear response theory* wird die in einem metallischen System durch ein äußeres Potential  $\phi^{\text{ext}}(q, \omega)$  induzierte Änderung der Elektronendichte als proportional zu  $\phi^{\text{ext}}$  angenommen. Dies gilt auch für die beiden Teilsysteme, wobei beachtet werden muss, dass das äußere Potential jeweils um die im anderen Teilsystem erzeugte Ladungsdichte modifiziert ist. Mit diesem Ansatz erhält man die effektive Dichte-response-Funktion  $\chi_{\text{eff}}(q, \omega)$  des Gesamtsystems als Funktion der Dichte-response-Funktionen der Teilsysteme,  $\chi_{2\text{D}}(q, \omega)$  und  $\chi_{3\text{D}}(q, \omega)$  [117]. Die Pole von  $\chi_{\text{eff}}(q, \omega)$  entsprechen dann Oszillationen der Elektronendichte.

Schließlich kann man eine effektive zweidimensionale dielektrische Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}(q, \omega)$  ableiten, die wiederum mit  $\chi_{\text{eff}}(q, \omega)$  zusammenhängt und deren Nullstellen longitudinalen plasmonischen Anregungen entsprechen (s. Abschnitt A.2.5). Aus dieser Bedingung ergeben sich unter bestimmten Voraussetzungen in der Tat zwei Moden mit Dispersionsrelationen der Form (3.21) bzw. (3.22). Das genaue Resultat (d. h. beim ASP: der genaue Wert für  $\alpha$ ) hängt jedoch stark von zwei Faktoren ab: Erstens spielt der Abstand  $d_z$  des Shockley-Zustandes von der Metalloberfläche die Rolle eines Parameters, zweitens kommt es darauf an, in welchem Rahmen  $\chi_{3\text{D}}(q, \omega)$  bzw. davon ableitbare Größen beschrieben werden. So führt beispielsweise der Versuch, für  $d_z < 0$  das 3D-Elektronengas mit einer lokalen (Drude-artigen) dielektrischen Funktion  $\epsilon_{3\text{D}}(\omega)$  (s. Abschnitt A.3.1) beschreiben zu wollen, zur eingangs beschriebenen voreiligen Vorhersage, dass das ASP aufgrund perfekter Abschirmung durch die Volumenelektronen nicht existieren sollte. Hier spielt jedoch die Nichtlokalität in der Beschreibung der Volumenelektronen eine entscheidende Rolle, da sie lediglich unvollständige Abschirmung der 2D-Elektronen erlaubt. Folgerichtig wird die Existenz des ASPs auch für  $d_z < 0$  vorhergesagt, wenn man das 3D-Elektronengas statt durch eine Drude-artige dielektrische Funktion durch eine nach Lindhard beschreibt,  $\epsilon_{3\text{D}}(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \beta^2 k^2}$  [117]. Letztlich zeigt sich jedoch, dass für eine allgemeine Behandlung des Problems mit quantitativ richtigen Vorhersagen eine numerische Berechnung der effektiven dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}(q, \omega)$  mit Hilfe der RPA unerlässlich ist. Die RPA ist im Limes großer Wellenlängen exakt, sodass sie für die Behandlung des ASPs eine akzeptable Näherung darstellt. Die Bedingung  $\epsilon_{\text{eff}}(q, \omega) = 0$  parametrisiert eine Kurve  $\omega(q)$ , welche die Dispersion des ASPs wiedergibt und für kleine Impulse in sehr guter Näherung linear verläuft. Der Nachteil an der numerischen Berechnung ist, dass weder für die effektive dielektrische Funktion noch für den akustischen Koeffizienten  $\alpha$  eine analytische Form existiert.

**Landau-Dämpfung.** Theoretisch erwartet man, dass plasmonische Anregungen effektiv in e–h-Paare zerfallen, also stark gedämpft sind, wenn sie im Phasenraum entartet mit Einteilchenanregungen (Intra- und Interbandübergänge, s. o.) vorliegen [134]. Dieser

Zerfallskanal in Einteilchenanregungen wird üblicherweise als *Landau-Dämpfung* bezeichnet. Es ist also zu erwarten, dass die ASP-Energie besonders scharf definiert ist, falls die Dispersion innerhalb des weißen Dreiecks in Abb. 3.3b verläuft, wo keine Entartung mit Einteilchenanregungen vorliegt. Generell erwartet man, dass die Dämpfung durch Zerfall in Intraband-e-h-Paare gegenüber jener durch Zerfall in Interband-e-h-Paare überwiegt [134], und dass die Ankopplung des Plasmons an das 2D e-h-Paar-Kontinuum mit zunehmender Lokalisierung der Anregung an der Oberfläche immer deutlicher die an das 3D e-h-Paar-Kontinuum dominiert [135]. Das theoretisch vorhergesagte Öffnen eines weiteren Zerfallskanals oberhalb einer bestimmten Plasmonenergie [136] (entsprechend dem Eintauchen in das blau dargestellte Interband-e-h-Paar-Kontinuum in Abb. 3.3b) wurde in der Tat in Graphen auch experimentell nachgewiesen [100], ebenso wie der Einfluss auf die Dispersionsrelation selbst. Die Dämpfung führt jedoch nur zu einer Verbreiterung der beobachteten Absorptionslinie und hat nicht zur Folge, dass die Mode überhaupt nicht mehr definiert wäre. Selbst wenn keine Entartung mit dem Einteilchenspektrum vorliegt, kann Landau-Dämpfung von Plasmonen stattfinden. Besonders effektiv ist es, wenn Defekte wie beispielsweise Stufen den fehlenden Impuls bereitstellen [137], auch ein Prozess zweiter Ordnung, der eine weitere Anregung wie beispielsweise ein optisches Phonon involviert, kann aber dazu beitragen [138].

**Anomale ASP-Dispersion auf Au(111).** Während auf Au(111) erste experimentelle Befunde mit  $\alpha \approx 1.7$  eine wesentlich höhere ASP-Energie als theoretisch vorhergesagt nahelegten [128], zeigen neueste Ergebnisse im Gegenteil, dass die Mode mit einem akustischen Koeffizienten  $\alpha < 1$  in das e-h-Paar-Kontinuum dispergiert [129] – ebenfalls im Widerspruch zur oben dargestellten theoretischen Beschreibung. Höherenergetische Verluste in [129], die ihren Ursprung höchstwahrscheinlich in Einteilchenanregungen haben, erklären die vermeintlich höhere Energie des ASPs in [128]. Die Autoren von [129] stellten aufwändige zeitabhängige DFT-Rechnungen an, um die Bandstruktur und darauf basierend das Anregungsspektrum der Au(111)-Oberfläche zu simulieren und tatsächlich konnte die flache experimentell bestimmte Dispersion reproduziert werden. Gleichzeitig lieferten die Rechnungen eine Erklärung für die unerwartete „anomale“ ASP-Dispersion: Anders als bei den früheren Rechnungen vorausgesetzt bewegt sich ein Großteil der Volumenelektronen in der Nähe des Fermineiveaus langsamer als die meisten Elektronen des Shockley-Zustands (siehe *Supporting Information* zu [129]). Dies bedeutet, dass in Abb. 3.4b der linke Pol den Volumenelektronen zuzuordnen ist und der rechte den Elektronen des Oberflächenzustands – umgekehrt als bislang angenommen. Die Lage der dritten Nullstelle, die Anlass zum ASP gibt, bleibt jedoch unabhängig von der Bedeutung der Pole zwischen ihnen eingeschlossen und liegt somit bei einer Energie, die kleiner ist als die obere Kante des e-h-Paar-Kontinuums des Shockley-Zustands. Diese Situation steht nicht im direkten Widerspruch mit den etablierten Fermieenergien der Volumen- und Shockley-Elektronen, wenn man sich klar macht, dass dieser Befund nicht durch ein Modell quasifreier Elektronen mit parabelförmiger Bandstruktur wie in Abb. 3.4a und der Relation  $v_F = \sqrt{2m(\mathcal{E} + \mathcal{E}_0)}$  erklärt werden kann<sup>7</sup>, sondern dass gerade Abweichungen davon zu einer unerwarteten Geschwindigkeitsverteilung führen.

<sup>7</sup> $\mathcal{E}$  ist hier die Energie relativ zur Fermikante,  $\mathcal{E}_0$  die Bindungsenergie des Bandes.

## 3.2 Experimentelle Resultate und Diskussion

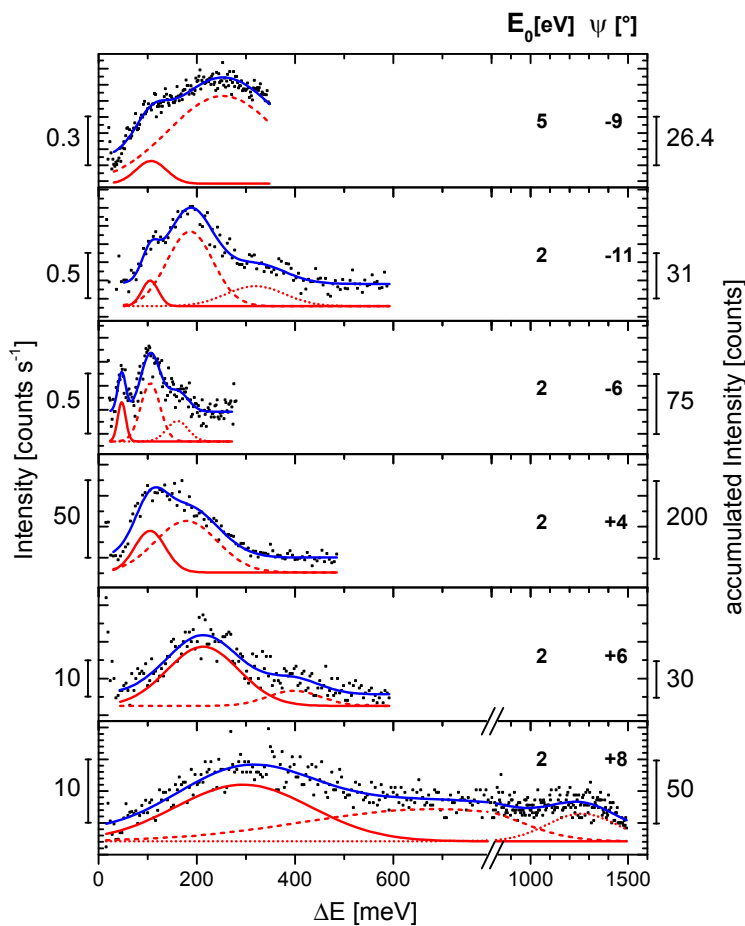
Für die Vermessung der ASP-Dispersionsrelation mit dem ELS22 erschienen kleine Primärenergien aus folgenden Gründen besonders zielführend:

- Der Streuquerschnitt des ASPs nimmt mit abnehmender Primärenergie zu (siehe [133] und *Supporting Information* zu [129]).
- Für gegebenen Energieverlust wird das anregende Elektron um so weiter aus der Spiegelrichtung herausgestreut je kleiner seine Primärenergie war, weil bei kleinerer Primärenergie der zugehörige Impulsübertrag einen größeren Anteil des Primärimpulses ausmacht. Da aber die elastische Intensität räumlich stark um die Spiegelrichtung konzentriert ist, ist für größere *off-specular*-Winkel mit entsprechend weniger Untergrundintensität zu rechnen. Wenn das ASP zumindest teilweise durch Stoßstreuung angeregt werden kann (was experimentelle Befunde nahelegen), deren Streuquerschnitt weitgehend winkelunabhängig ist, verbessert dies die Detektierbarkeit des ASPs.
- Die Tatsache, dass ein festgehaltener Impulsunterschied sich für kleinere Primärenergien in einen größeren Winkelunterschied übersetzt, führt bei konstanter Winkelauflösung des Spektrometers gleichzeitig zu einer besseren Impulsauflösung.

Es wurde daher mit vergleichsweise niedrigen Primärenergien von 2 und 5 eV gemessen. Die Energie-Auflösung lag bei ca. 7 meV, der Einfallswinkel betrug 60 bzw. 70° und die *off-specular*-Winkel wurden zwischen -11° und +10° variiert (Vorzeichendefinition in Kapitel 2.2).

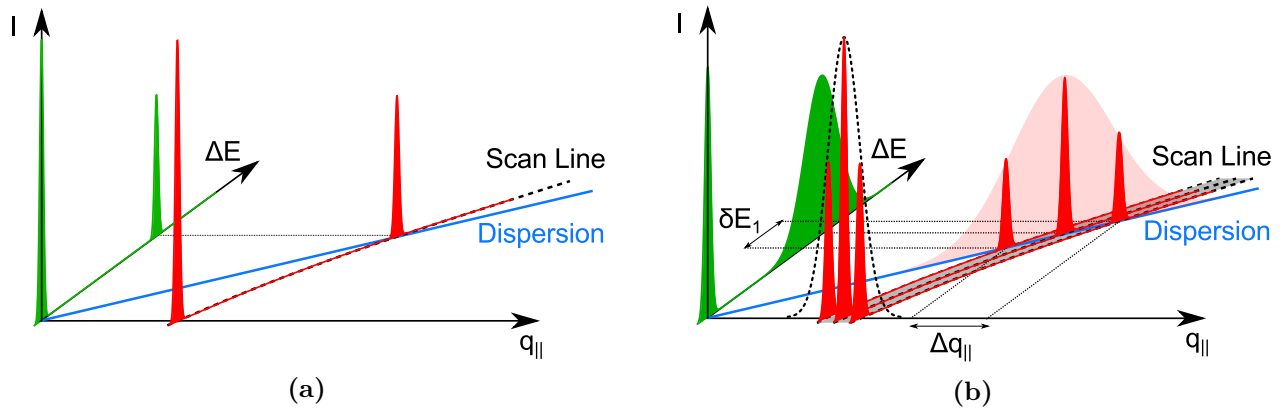
Abb. 3.5 zeigt repräsentative Elektronenenergieverlust-Spektren des wie in Kapitel 2.3 beschrieben präparierten Cu(111)-Einkristalls bei Raumtemperatur. Die Messungen wurden größtenteils im Rahmen der Diplomarbeit von E. Welsch durchgeführt [37], wurden dort jedoch noch fehlerhaft interpretiert. Insbesondere blieb unerkannt, dass die Spektren Beiträge mehrerer Anregungen aufweisen, die teilweise sogar aufgelöst werden konnten, die sich aber auch in den restlichen Spektren in der Breite und Asymmetrie des Verlustpeaks manifestieren. Dieser Tatsache aber muss in der quantitativen Analyse der Messdaten zwingend Rechnung getragen werden: Wie unten gezeigt werden wird, kann die niederenergetischste der bis zu drei Moden als das ASP identifiziert werden. Der Beitrag der höherenergetischen Moden führt somit zu einer systematischen Überschätzung der ASP-Energie, wenn die Verluststruktur als von einer einzigen Anregung herrührend analysiert wird. Der dadurch eingeführte Fehler ist gering im Falle positiver Impulsüberträge, wo das ASP die Spektren dominiert (untere drei Spektren in Abb. 3.5). Im Falle negativer Impulsüberträge aber (obere drei Spektren in Abb. 3.5) ist er gravierend und bewirkt eine scheinbar asymmetrische Dispersionsrelation, welche aus physikalischer Sicht unsinnig ist. Diese Problematik wird weiter unten im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Referenz 127 noch ausführlicher diskutiert werden.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass eine solche Asymmetrie auch durch ein magnetisches Feld in der Streukammer verursacht werden könnte (s. Anhang A.5.2). Dieses müsste dann allerdings (nach Abschirmung durch den  $\mu$ -Metall-Schild) annähernd doppelt so groß sein wie das Erdmagnetfeld, sodass diese Erklärung generell nicht plausibel erscheint und auch nicht benötigt wird, da das evidente spektrale Erscheinen mehrerer Moden die wesentlich befriedigendere Lösung des Problems bietet.



**Abbildung 3.5:** *Off-speculare* HREEL-Spektren der bloßen Cu(111)-Oberfläche für einen Einfallswinkel von  $\theta = 60^\circ$  in  $\overline{\Gamma M}$ -Richtung nach Basislinienkorrektur (Pischel *et al.* [94]); Primärenergie  $E_0$  und *off-specular*-Winkel  $\psi$  sind jeweils angegeben. Die Zählraten auf der Ordinate sind absolut, also nicht auf den elastischen Peak normiert. Messpunkte sind schwarz dargestellt, die durchgezogenen blauen Linien sind *least-squares fits* von zwei oder drei gaußförmigen Linien an die Datenpunkte. Die Beiträge der einzelnen Linien sind in rot dargestellt und zur besseren Sichtbarkeit nach unten gegen die Spektren verschoben. Rechts oben ist die Oberflächen-Brillouinzone von Cu(111) gezeigt.

Für die Auswertung wurde zunächst der Untergrund („Drude-*tail*“) abgezogen, dies ist in Abb. 3.5 bereits berücksichtigt. Anschließend wurde an die so erhaltenen Spektren eine Superposition von zwei oder, wo dies zu rechtfertigen war, drei gaußförmigen Linien angefügt, was die zugehörigen Verlustenergien  $\Delta E$  inklusive Unsicherheit lieferte. Die aus den Fits erhaltenen einzelnen Beiträge sowie der akkumulierte Fit sind ebenfalls in Abb. 3.5 dargestellt. Die Anregungen in den verschiedenen Spektren wurden nun nach ihrer relativen Energie kategorisiert: Anregung I bezeichnet diejenige mit der niedrigsten Energie, Anregung II die mit der nächst höheren und, gegebenenfalls, Anregung III die mit der höchsten Energie. Aus den erhaltenen Energien und den festgelegten kinematischen Parametern konnte nun gemäß Gl. 2.4 die zur Oberfläche parallele Komponente des übertragenen Impulses  $q_{\parallel}$  bestimmt werden. Die so erhaltenen Punkte  $(\Delta E, q_{\parallel})$  im Phasenraum sind in Abb. 3.7



**Abbildung 3.6:** Zum Messvorgang bei der Bestimmung einer Dispersionsrelation mittels HREELS unter Vernachlässigung der Spektrometerauflösung. (a) Situation für perfekte Winkelauflösung (die schmalen gaußförmigen Peaks stehen für  $\delta$ -Peaks): Für beliebig scharf definierte Anregungsenergien erhält man bei der Energie des Schnittpunktes zwischen *Scan-Line* und Dispersionsrelation einen  $\delta$ -Peak im Spektrum. Hat die Anregung jedoch aufgrund ihrer endlichen Lebensdauer eine intrinsische Linienbreite  $\delta E_2(q_{||})$ , so äußert sich dies auch spektral. Verläuft die *Scan-Line* nicht exakt vertikal (was sie für festgehaltene kinematische Parameter nie tut), so unterscheidet sich aufgrund der Projektion auf die Energieachse die gemessene Linienbreite von der tatsächlichen. (b) Situation für endliche Winkelauflösung: Die Messung basiert nun auf einer ganzen Schar von *Scan-Lines* innerhalb des Impulsintervalls  $\Delta q_{||}$ , das gemessene Spektrum entsteht aus der Überlagerung von Spektren, die wie in Abb. (a) entstehen, sodass eine Breite  $\delta E_1$  in der projizierten Verluststruktur entsteht. Das gemessene Spektrum entsteht aus dem auf die Energieachse projizierten durch Faltung mit der Spektrometerfunktion. Die Intensität des elastischen Peaks im projizierten Spektrum in (b) ist in diesem Schema unterdrückt.

gezeigt. Bevor diese jedoch diskutiert werden, sollen einige Überlegungen zum Fehler von  $q_{||}$  angestellt werden, da dessen Behandlung durchaus nicht so einfach ist, wie es zunächst den Anschein haben könnte.

**Fehler von  $q_{||}$ .** Der Impulsfehler hat im Grunde zwei Ursachen: Zunächst führt die endliche Winkelauflösung zu der Situation, dass selbst für eine beliebig scharf definierte Verlustenergie  $\Delta E(q_{||})$  der Akzeptanzwinkel  $\alpha$  von Monochromator und Analysator einen Bereich von Einfall- und *Off-specular*-Winkeln erlaubt und so ein Fenster im Impulsraum öffnet, über das während der Messung eines Spektrums integriert wird. Dieser Effekt lässt sich visualisieren durch eine Aufweitung der *Scan-Linie* für die gegebenen kinematischen Parameter, siehe Abb. 3.6. Demzufolge ergibt sich nicht ein Schnittpunkt zwischen *Scan-Linie* und Dispersionsrelation, sondern der dem Integrationsfenster entsprechende Bereich der Dispersionsrelation wird im Spektrum abgebildet. Dadurch wird eine Energieunschärfe  $\delta E_1$  erzeugt. Ein möglicher Weg, diese Tatsache zu berücksichtigen, ist es, das Impulsintervall  $\Delta q_{||}$  zu berechnen, das für eine bestimmte (mittlere) Verlustenergie und gegebene kinematische Parameter abgedeckt wird [37, 139]:

$$\Delta q_{||} = \frac{1}{\hbar} \left( \sqrt{2mE_0} \cos \theta + \sqrt{2m(E_0 - \Delta E)} \cos(\theta - \psi) \right) \alpha, \quad (3.23)$$

Die zweite Fehlerquelle von  $q_{||}$  ist der Anteil am Energiefehler, der unabhängig vom eben

**Tabelle 3.1:** Dispersion der drei Anregungen unter Verwendung eines linearen Zusammenhangs gemäß  $\Delta E(q_{\parallel}) = \Delta E_0 + v_{\text{Gr}}|q_{\parallel}|$ .

Anregung	Schnittpunkt $\Delta E_0$ [meV]	Gruppengeschwindigkeit $v_{\text{Gr}}$ [meV/Å <sup>-1</sup> ]
I	$-11.3 \pm 8.6$	$3111 \pm 157$
II	$42.0 \pm 10.8$	$3474 \pm 162$
III	$131.3 \pm 11.6$	$3988 \pm 127$

beschriebenen Integrationseffekt ist, und der selbst für perfekt aufgelöste Winkel bestehen würde. Dieser Fehler ist die Summe aus Spektrometerauflösung  $\delta E_0$  und intrinsischer Breite  $\delta E_2$  der Anregung. Während letztere zusammen mit der endlichen Winkelauflösung dazu führt, dass Elektronen mit unterschiedlichen Impulsverlusten (bzw. -gewinnen) auf dieselbe Verlustenergie projiziert werden, erlaubt es erstere Elektronen mit derselben Verlustenergie, bei unterschiedlichen Verlustenergien detektiert zu werden.

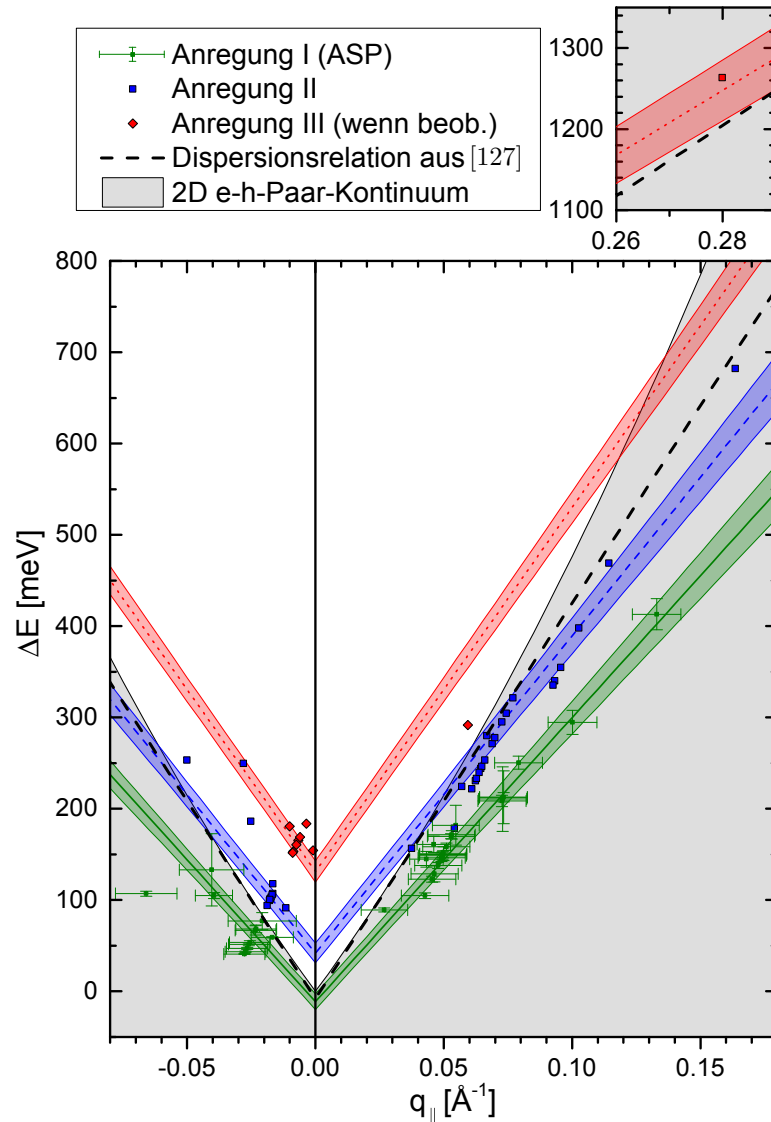
Das Problem liegt nun darin, dass all die unterschiedlichen Beiträge zum Impulsfehler sich experimentell in der energetischen Breite der Anregung äußern, sodass es unmöglich ist, sie in einer einfachen Fehlerfortpflanzung getrennt zu behandeln, was jedoch nötig wäre, da der Beitrag  $\delta E_1$  im Gegensatz zu den beiden anderen Beiträgen nicht unabhängig vom Impulsfehler selbst ist. Zieht man Abb. 3.6 zu Rate, so wäre vielmehr folgendes Vorgehen zur Fehlerrechnung nötig: Durch Dekonvolution mit der Spektrometerfunktion müsste der Fehlerbeitrag  $\delta E_0$  entfernt werden. Aus diesem Spektrum (das dem grünen in Abb. 3.6b entspricht) könnte dann bei genauer Kenntnis des Impulsfensters und unter der Annahme, dass sich Form und Intensität der Anregung innerhalb des Fensters nicht ändern, das reine Anregungsspektrum mit intrinsischer Breite  $\delta E_2$  für eine mittlere Verlustenergie  $\Delta E$  berechnet werden. Unabhängig von den Schwierigkeiten, die in der konkreten Umsetzung solcher mathematischer Operationen läge, steht man jedoch vor dem Problem, dass im Allgemeinen weder die Spektrometerfunktion noch die Form des Impulsfensters<sup>8</sup> genau genug bekannt sind.

Für die Fehlerabschätzung wurde daher ausgenutzt, dass die endliche Winkelauflösung den Hauptbeitrag zum Impulsfehler beisteuert. Die Beiträge  $\delta E_0$  und  $\delta E_2$  wurden vernachlässigt und der Fehler von  $q_{\parallel}$  gemäß Gleichung 3.23 berechnet. Als Winkelauflösung ging hierbei der Wert  $\alpha = 1,4^\circ$  ein, der gerade  $2\sigma = \text{FWHM}/\sqrt{2 \ln 2}$  der Verteilung der elastisch gestreuten Elektronen um die Spiegelrichtung entspricht.

**Dispersion.** Die zu den verschiedenen Anregungen gehörenden Punkte in Abb. 3.7 wurden linear gefittet, was durch die erwartete lineare Dispersion im Falle des ASPs sowie einen Korrelationskoeffizienten nahe 1 für alle drei Datensätze zu rechtfertigen ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 angegeben und in Abb. 3.7 dargestellt.

Man erkennt, dass lediglich Anregung I einen Schnittpunkt mit der Energieachse hat, der im Rahmen des experimentellen Fehlers verträglich mit einer akustischen Dispersionsrelation ist. Diese Anregung kann daher als das ASP der Cu(111)-Oberfläche identifiziert werden. Seine Schallgeschwindigkeit ergibt sich zu etwa  $3100 \text{ meV/Å}^{-1}$ , was einem akustischen

<sup>8</sup>Eine Beschreibung des Impulsfensters durch eine Kastenfunktion ist hierbei nicht ausreichend, vielmehr kommt es auf die Form der Flanke an.



**Abbildung 3.7:** Dispersion der Anregungen der Cu(111)-Oberfläche aus Abb. 3.5 (Pischel *et al.* [94]). Die Energien sind dabei die aus den dort gezeigten Fits bestimmten, die zugehörigen Impulse wurden nach Gleichung (2.4) berechnet. Der Impulsfehler ist für alle Anregungen in etwa gleich groß; der mittlere Energiefehler (Unsicherheit aus dem Fit) liegt bei 7,9 meV für Anregung I (das ASP), bei 82 meV für Anregung II und bei 32 meV für Anregung III, wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit aber nur für das ASP eingezeichnet. Die grüne, blaue bzw. rote Linie sind lineare Fits an die zu Anregung I, II bzw. III gehörenden Punkte im Phasenraum, die transparenten Bereiche zeigen die Unsicherheit. Die Dispersionsrelation aus [127] ist zum Vergleich als schwarz gestrichelte Linie eingezeichnet, das e-h-Paar-Kontinuum des Shockley-Zustandes in grau wie in Abb. 3.2.



Koeffizienten  $\alpha = 0.81$  entspricht.<sup>9</sup> Dies bedeutet, dass das ASP für alle möglichen Energien entartet mit dem e–h-Paar-Kontinuum vorliegt. Warum es dennoch als wohldefinierte plasmonische Anregung beobachtet wird und nicht viel stärker durch Zerfall in e–h-Paare gedämpft ist, ist nicht klar. Es bleibt aber festzuhalten, dass Intraband-Landau-Dämpfung des ASPs offenbar weniger effektiv ist als bislang angenommen, sodass das Fortbestehen einer plasmonischen Anregung vor einem Einteilchen-Hintergrund [100, 136] keine Spezialität ist. Die vergleichsweise niedrigen ASP-Energien könnten wie im Falle von Au(111) durch Abweichungen der Eigenschaften der Volumenelektronen von denen freier Elektronen erklärt werden (s. S. 55): Auch bei Kupfer könnten die Volumenelektronen mit Fermienergie sich größtenteils langsamer als die Elektronen des SZ bewegen, so dass die Rolle der beiden Pole der dielektrischen Funktion in Abb. 3.4 vertauscht wäre. Das ASP hätte seine Existenz dann der (unvollständigen) Abschirmung der Volumenelektronen durch die Elektronen des SZ zu verdanken und nicht dem umgekehrten Prozess. Es bleibt jedoch abzuwarten, ob dies durch entsprechende RPA-Simulationen bestätigt werden kann.

Auch die höherenergetischen Anregungen können ohne entsprechende theoretische Arbeiten nicht eindeutig zugeordnet werden; es kann aber wie im Falle der Au(111)-Oberfläche gemutmaßt werden, dass die obere Kante des e–h-Paar-Kontinuums sowie der Einsatz von Interbandübergängen wahrscheinliche Kandidaten sind (siehe Abschnitt 3.1.3). Außerdem ist es auch möglich, dass es sich bei wenigstens einer dieser Moden um Multipolplasmonen [140–142] handelt. Dafür spricht, dass sie für  $q_{\parallel} < 0$  spektral dominieren, was auch bei den Multipolplasmonen des konventionellen Oberflächenplasmons von Al(111) beobachtet wurde [143]. Obwohl Multipolplasmonen zunächst nur in Verbindung mit den Oberflächenplasmonen einfacher Metalle gebracht wurden [140, 141], konnten sie auch auf Silberoberflächen beobachtet werden [144].

**Anregungsmechanismus und Ausbreitungslänge des ASPs.** Statt der Energie der Anregungen kann man auch die aus den Fits erhaltenen Parameter Peakbreite und Intensität gegen den Impuls auftragen. Die entsprechenden Abbildungen sind im Anhang A.5.3 zu sehen. Da diese beiden Parameter deutlich stärker streuen als die Energie, sind keine detaillierten Aussagen möglich. Es lassen sich aber Trends ableiten, die in Bezug auf Eigenschaften des ASPs interpretiert werden können. Dieses weist für positive Impulsüberträge etwa 2 Größenordnungen stärkere Intensitäten in den HREELS-Spektren auf, was nicht allein durch die breitere Linienform erklärt werden kann. Vielmehr ist ein solches Verhalten charakteristisch für Dipolanregung (*dipole-lobe*, s. Abschnitt 2.2.3). Gleichzeitig ist auch ein nennenswerter Anteil der Anregung auf Stoßstreuung zurückzuführen, da sonst seine Intensität proportional zu dem ausschließlich dipolangeregten konventionellen Oberflächenplasmon (CSP) sein müsste. Dies kann zwar auf Cu(111) nicht beurteilt werden, da das CSP auf Grund von *s–d*-Interbandübergängen abgeschirmt ist. Es ist aber anzunehmen, dass der Anregungsmechanismus weitgehend unabhängig von der Substratoberfläche ist, so dass Au(111) als Vergleich herangezogen werden kann, wo eine solche Proportionalität nicht beobachtet werden kann, s. *Supporting Information* von Referenz. [129].

Die Breite  $\Gamma$  des ASPs nimmt mit größer werdendem Betrag des Impulses zu von etwa  $\Gamma = 15$  meV für die kleinsten negativen Impulse auf etwa  $\Gamma = 250$  meV für große positive Impulse (wo auch die Integration über ein bestimmtes Impulsfenster eine Rolle spielt). Diese

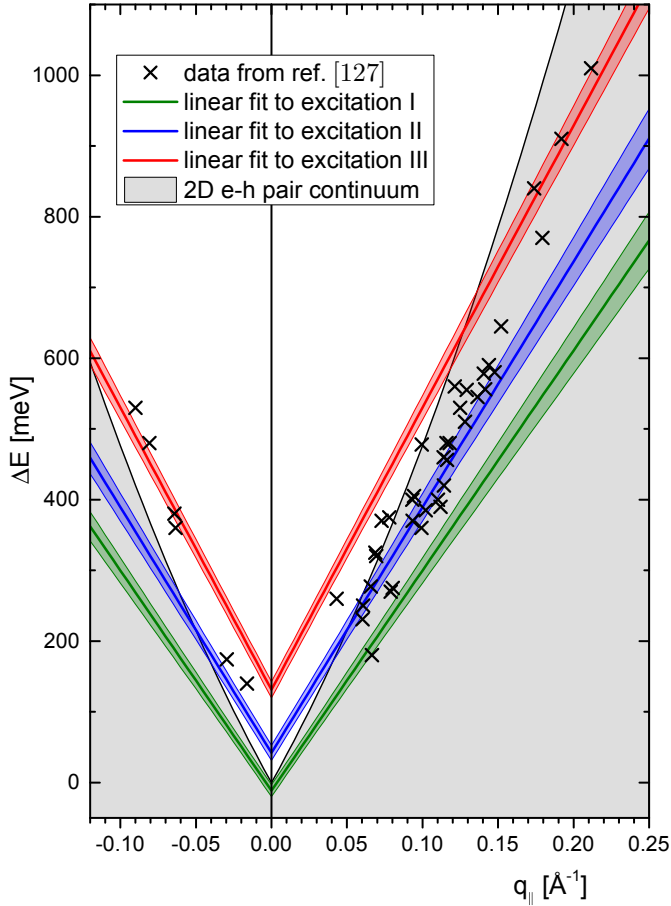
<sup>9</sup>Fermigeschwindigkeit des Shockley-Zustandes auf Cu(111):  $v_{\text{F}}^{2\text{D}} = 3825 \text{ meV}/\text{\AA}^{-1}$  [118].

Verbreiterung spiegelt das immer tiefere Eindringen in das e-h-Paar-Kontinuum wider und wurde auch auf Au(111) beobachtet [129]. Die Ausbreitungslänge  $\lambda_{\text{ASP}}$  des ASPs kann nun abgeschätzt werden als die Strecke, die das ASP mit seiner Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{Gr}} = |\partial\Delta E/\partial q_{\parallel}|$  während seiner mittleren Lebenszeit  $\tau = \Gamma^{-1}$  zurücklegt und ergibt sich daher zu  $\lambda_{\text{ASP}} = v_{\text{Gr}}/\Gamma$ . Mit der Schallgeschwindigkeit des ASPs  $v_{\text{Gr}} = 3100 \text{ meV}/\text{Å}^{-1}$  und  $\Gamma = 15 \text{ meV}$  erhält man  $\lambda_{\text{ASP}} \approx 200 \text{ Å}$ . Das ist zwar wesentlich weniger als beispielsweise beim Oberflächenplasmon-Polariton auf Au(111) für vergleichbare Energien, wo dieses sich annähernd mit Vakuum-Lichtgeschwindigkeit ausbreitet und so einige hundert Mikrometer vor seinem Zerfall zurücklegen kann [145]. Bei großen Impulsen hingegen flacht die Dispersion des CSP so sehr ab ( $v_{\text{Gr}} = 40 \text{ meV}/\text{Å}^{-1}$  [146]), dass es bei gleichzeitig noch wesentlich kürzerer Lebensdauer als der des ASPs während seiner gesamten Lebensdauer an ein und derselben Stelle der Oberfläche verharret. Das ASP auf Cu(111) befindet sich mit seiner Ausbreitungslänge von  $\sim 200 \text{ Å}$  somit zwischen diesen beiden Extremfällen.

**Vergleich mit den Ergebnissen aus Referenz 127.** Die in dieser Arbeit gefundene Dispersion des ASP auf Cu(111) steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus [127], wo eine Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{Gr}} = 4330 \text{ meV}/\text{Å}^{-1}$  angegeben wird, entsprechend einem akustischen Koeffizienten  $\alpha = 1.13 > 1$ . Diese Diskrepanz lässt sich jedoch erklären: Zunächst zeigt ein Vergleich der Messpunkte jener Arbeit, die freundlicherweise von M. Rocca zur Verfügung gestellt wurden, mit den in dieser Arbeit bestimmten Dispersionen der drei beobachteten Anregungen (Abb. 3.8), dass die ASP-Energien systematisch überschätzt wurden, da die unterschiedlichen Beiträge nicht aufgelöst werden konnten. Außerdem zeigt sich, dass in [127] die Verlust-Features bei kleinen Impulsen durch Anregung II dominiert werden, bei größeren Impulsen durch Anregung III, was auch die breiten beobachteten Linienformen erklärt. Dies führt zu einer zu steilen Dispersion und, da der Übergang zwischen den beiden Anregungen für negative Impulse eher stattfindet als für positive (schon bei  $-0,05 \text{ Å}^{-1}$  statt bei  $0,17 \text{ Å}^{-1}$ ), zu der bereits erwähnten Asymmetrie der Dispersionsrelation. Darüber hinaus wurde in [127] bei der Datenanalyse der Fehler gemacht, alle Datenpunkte bis hin zu Energien von  $1010 \text{ meV}$  in den Fit zur Bestimmung der Dispersionsrelation mit einzubeziehen, obwohl in der Veröffentlichung selbst erwähnt wird, dass Energieverluste oberhalb von  $400 \text{ meV}$  der oberen Kante der e-h-Paare zuzuordnen sind. Unglücklicherweise hängt das Ergebnis des Fits aber stark von der Auswahl der verwendeten Datenpunkte ab. Beschränkt man sich auf die Punkte unterhalb von  $400 \text{ meV}$ , so erhält man für den besten linearen Fit als Schnittpunkt mit der Energieachse  $\Delta E_0 = 118 \pm 35 \text{ meV}$  und als Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{Gr}} = 2630 \pm 458 \text{ meV}/\text{Å}^{-1}$ . Mit dieser (physikalisch relevanten) Teilmenge der Daten hätte sich also eine signifikant flachere Dispersion ergeben, die sich überdies als nicht akustisch herausgestellt hätte.

### 3.3 Zusammenfassung

Die Existenz des ASP auf der Cu(111)-Oberfläche konnte bestätigt werden. Da von zwei bis dato angestellten Untersuchungen [126, 127] eine ein Negativergebnis brachte, ist bereits diese Erkenntnis von Bedeutung. Darüber hinaus konnten jedoch verlässlichere Daten bis hin zu kleinen Impulsen nahe des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes des Oberflächen-Brillouinzone gesammelt werden.



**Abbildung 3.8:** Vergleich der in [127] veröffentlichten Messpunkte mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Dispersionen der drei detektierten Anregungen (Pischel *et al.* [94], *Supporting Information*). Fast alle Punkte aus [127] liegen im Bereich der Anregungen II oder III, wobei im Bereich kleiner Impulse Anregung II spektral dominiert, für größere Impulse hingegen Anregung III. Die scheinbare Asymmetrie der Dispersionsrelation aus [127] kann dadurch erklärt werden, dass der Streuquerschnitt der Anregungen für positive Impulsüberträge eine andere Abhängigkeit vom Betrag des Impulses aufweist als für negative Impulsüberträge.

Die Analyse der Spektren ergab, dass die breite Anregung, die zuvor als ganzes dem ASP zugeschrieben wurde [127], sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt, von denen die mit der niedrigsten Energie auf Grund seiner akustischen Dispersion als das ASP identifiziert werden konnte. Die Schallgeschwindigkeit wurde zu etwa  $3100 \text{ meV}/\text{\AA}^{-1}$  bestimmt, was einem akustischen Koeffizienten von  $\alpha = 0.81 < 1$  entspricht. Eine mögliche Erklärung für diese unerwartet kleine Schallgeschwindigkeit bietet ein Szenario, in dem sich große Teile der Volumenelektronen in der Nähe des Ferminiveaus mit Geschwindigkeiten unterhalb der Fermigeschwindigkeit des Shockley-Zustandes der Cu(111)-Oberfläche bewegen.



## 4 Anisotrope Änderung des Oberflächenwiderstands durch Adsorption von Sauerstoff auf der Cu(110)-Oberfläche

### 4.1 Die $(2 \times 1)$ O-Cu(110) *added-row*-Rekonstruktion

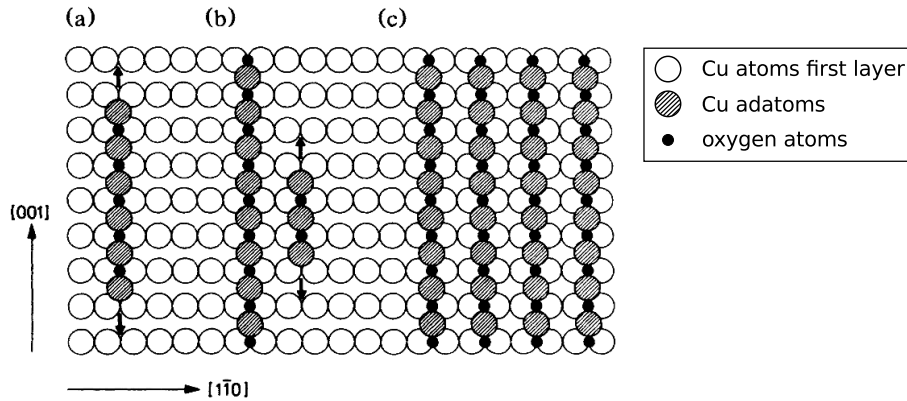
Molekularer Sauerstoff adsorbiert bei Raumtemperatur für nicht zu große Angebote  $< 100$  L auf der Cu(110)-Oberfläche mit einer  $(2 \times 1)$ -Überstruktur, die bereits 1967 von G. Ertl dokumentiert wurde [1]. Die Adsorption erfolgt dissoziativ [147] und führt zu einer Rekonstruktion der Oberfläche, was bereits aus der Intensität der halbzahligen LEED-Spots geschlossen werden kann. Die Aufklärung des Mechanismus zur Ausbildung der Rekonstruktion erfolgte unter Verwendung von STM durch Coulman *et al.* [148]: Es konnte gezeigt werden, dass die adsorbierten Sauerstoffatome sich mit Kupfer-Adatomen, die bei Raumtemperatur immer in Form eines *Gittergases*<sup>1</sup> auf den Cu(110)-Terrassen anzutreffen sind, zu Paaren verbinden. Mehrere solcher Paare können sich dann zu Ketten alternierender Kupfer- und Sauerstoffatome zusammenschließen, die in  $[001]$ -Richtung orientiert sind und an deren Enden weiterer Paare kondensieren. Die Kupferatome der Ketten nehmen die Plätze ein, die sie auch in der regulär folgenden nächsten Lage hätten, wobei jedoch in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung nur jeder zweite Platz besetzt wird (s. Abb. 4.1), so dass es zur  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion kommt. Die Sauerstoffatome in den Ketten nehmen bezüglich der Kupferatome in den Ketten eine sogenannte *long bridge*-Geometrie ein [149], was dazu führt, dass sie sich bezüglich der ursprünglich obersten Substratlage zwischen zwei Kupferatomen der dicht gepackten Reihen befinden.

Zwischen den einzelnen Ketten der rekonstruierten Oberfläche wirken anziehende Kräfte, die bei ausreichend hohen Bedeckungen zum Zusammenschluss mehrerer Ketten zu länglichen Inseln, die als Streifen bezeichnet werden, führen. Zwischen diesen Streifen wiederum wirken abstoßende Kräfte. Dies führt dazu, dass sich rekonstruierte und unrekonstruierte Bereiche in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung periodisch abwechseln, wobei die Periodizität von Sauerstoffbedeckung und Temperatur abhängt [150]. Eine ausführlichere Darstellung entnimmt man meiner Diplomarbeit [19] oder den angegebenen Quellen.

Mittels HREELS wurden auf der vollständig  $(2 \times 1)$ -rekonstruierten Cu(110)-Oberfläche vier Schwingungsbanden bei 13, 15, 25 und 49 meV detektiert [87, 151]. Die drei niederenergetischen Schwingungen wurden dabei als Phononmoden des Substrats interpretiert, bei der Bande mit der höchsten Energie handelt es sich um eine Sauerstoff-Substrat-Schwingung. Alle drei Banden liegen außerhalb des Empfindlichkeitsbereichs der in dieser Arbeit verwendeten IR-Detektoren.

---

<sup>1</sup>Darunter versteht man die Diffusion einzelner Adatome auf Gitterplätzen der Oberfläche, wenn man Wechselwirkungen zwischen den Adatomen vernachlässigen kann.



**Abbildung 4.1:** Atomistisches Modell der  $(2 \times 1)$ O-Cu(110) *added-row*-Rekonstruktion bei verschiedenen Bedeckungen: Zunächst bilden sich einzelne Reihen (a), für die es energetisch günstig ist, sich zu länglichen Inseln („Streifen“) zusammenzuschließen. (c) zeigt einen Bereich der Oberfläche bei hohen Bedeckungen, der vollständig rekonstruiert ist. Nach [148].

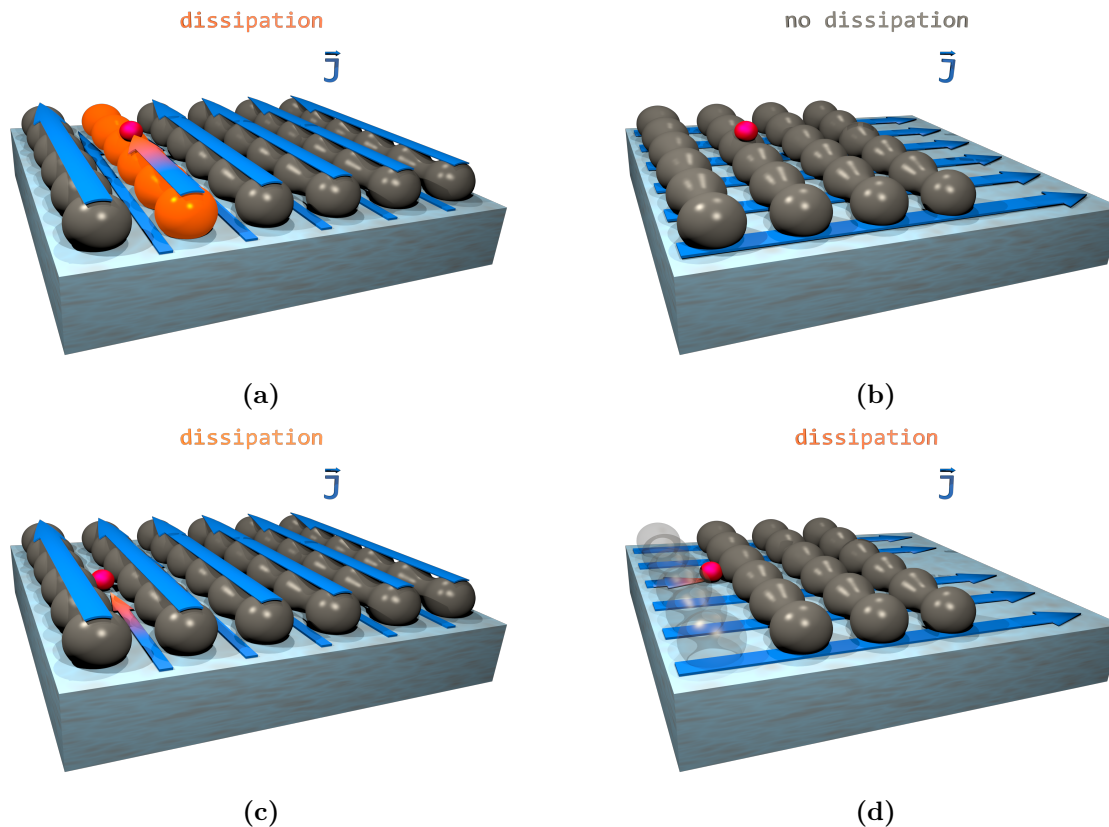
## 4.2 Breitbandige Änderung der Basislinie durch Adsorption von Molekülen

Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der Adsorption von Molekülen auf Metalloberflächen unter IRRAS-Bedingungen, d. h. bei streifendem Einfall und mit  $p$ -polarisiertem Licht, beobachtet man neben eventuell auftretenden schmalbandigen Absorptionen im Bereich von Molekülschwingungen in der Regel auch eine breitbandige Abnahme der Reflektivität der Metalloberfläche. Persson konnte Anfang der 1990er-Jahre zeigen, dass sich diese Reflektivitätsabnahme mit einer Zunahme des Gleichstromwiderstands korrelieren lässt [113, 152, 153]. Zuletzt Gesagtes gilt, wenn die Skintiefe  $\delta$ , die für Metalle im mittleren Infrarot in guter Näherung unabhängig von der Frequenz ist, kleiner als die mittlere freie Weglänge  $l_b = v_F \tau_b$  der Volumenelektronen ist. Gleichzeitig muss die Skintiefe größer sein als die Strecke, die ein Elektron mit Fermigeschwindigkeit in einer (Licht-)Periode zurücklegt,  $\delta \gg v_F / \omega$ . Ist die erste Bedingung erfüllt, so ist die zweite äquivalent zur Forderung, dass die betrachteten Frequenzen größer als die Volumenstreurate  $\tau_b^{-1}$  der Elektronen sind. Beschränkt man sich auf Wellenzahlen  $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ , ist für Kupfer bei Raumtemperatur die Volumenstreurate  $\omega_\tau \lesssim 500 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.4 bzw. Referenz 27). In diesem Bereich ist auch  $\delta < l_b$  (siehe Anhang A.6.5).

Der erhöhte Widerstand ließ sich auf Dissipation in den von der IR-Strahlung induzierten Strömen, die das Innere des Metalls abschirmen, zurückführen: Die zu diesen Strömen beitragenden Leitungselektronen streuen diffus an zufällig verteilten Adsorbaten und verlieren so im Mittel Impuls parallel zur Oberfläche. Im beschriebenen Bild sind sowohl die Zunahme des Gleichstromwiderstandes als auch die Abnahme der Reflektivität proportional zur Zerfallsrate der frustrierten Translationen in Elektron–Loch-Paar-Anregungen. Ein weiterer Erfolg der Theorie war die Erklärung des Auftretens dieser eigentlich Dipolverbotenen frustrierten Translationen parallel zur Oberfläche in IRRA-Spektren [154].

Interessanterweise konnten Otto *et al.* zeigen, dass auf der anisotropen Cu(110)-Oberfläche die Adsorbate CO und Ethen, die auf den Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung adsorbieren, nur eine

## 4.2 Breitbandige Änderung der Basislinie durch Adsorption von Molekülen



**Abbildung 4.2:** Modellvorstellung zur Erklärung der anisotropen Änderung der Reflektivität durch Adsorbate (Pischel *et al.* [156]): (a) Adsorption *on top*, parallele Geometrie; (b) Adsorption *on top*, senkrechte Geometrie; (c) Adsorption in *hollow site*, parallele Geometrie; (d) Adsorption in *hollow site*, senkrechte Geometrie. Erläuterungen siehe Fließtext.

Veränderung der Basislinie verursachen, wenn die Einfallsebene nicht senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert ist [155]. Dies konnte anschaulich dadurch erklärt werden, dass nur dann die induzierten Ströme eine Komponente parallel zu den Reihen aufweisen, welche in der obersten Kupferlage, nämlich durch die Reihen, fließen kann. Bei senkrechter Orientierung hingegen müssen die Ströme in der zweiten und tieferen Lagen fließen, so dass sie nicht direkt mit den Adsorbaten auf den Reihen wechselwirken können. Diese Modellvorstellung ist in Abb. 4.2a und b graphisch aufbereitet. In der oben vorgestellten  $(2 \times 1)$ O-Cu(110) *added-row*-Rekonstruktion sitzen die Sauerstoffatome zwar gleichfalls *auf* den Reihen der ehemals obersten Lage. Gleichzeitig werden jedoch weitere Kupferatome *zwischen* die Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung eingebaut, die direkt mit den induzierten Strömen in Wechselwirkung treten könnten. Der interessanten Frage, wie sich der Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Orientierung der Einfallsebene bei der Ausbildung dieser Rekonstruktion verhält, wurde bereits in meiner Diplomarbeit nachgegangen [19]; die Basislinie war bei den dort gezeigten Messungen jedoch nicht stabil genug, um quantitative Aussagen zu erlauben. Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate sind bereits als Artikel im *J. Phys. Chem. C* veröffentlicht [156], dem viele der gezeigten Abbildungen entnommen sind.

### 4.2.1 Theoretische Beschreibung in der Literatur

Während Perssons oben erwähnte Beschreibung die Proportionalität der Reflektivitätsänderung in einem bestimmten Frequenzbereich zum Kehrwert der Lebenszeit der frustrierten Adsorbattranslationen parallel zur Oberfläche zeigt,  $\Delta R \sim \tau^{-1}$ , wird in dieser Formulierung noch keine Vorhersage über den spektralen Verlauf der Basislinienänderung gemacht. Um eine Beschreibung zu erhalten, in welcher die Frequenzabhängigkeit des Effekts berücksichtigt wird, muss ein anderer Ansatz gewählt werden. Ein geeigneter Ausgangspunkt ist die Fresnelsche Reflektivität  $r_{\text{Fresnel}}$  der Oberfläche eines Festkörpers mit Brechungsindex  $n$  für  $p$ -polarisiertes Licht, die direkt aus der Lösung der Maxwellgleichungen (A.2)–(A.5) mit entsprechenden Randbedingungen folgt,

$$r_{\text{Fresnel}} = \frac{1 - w}{1 + w}. \quad (4.1)$$

Hier wurde die Abkürzung  $w = \cos \theta_t / n \cos \theta_i$  verwendet, wobei  $\theta_i$  und  $\theta_t$  der Einfallswinkel bzw. der Ausfallswinkel sind, die durch das Snelliussche Brechungsgesetz miteinander verknüpft sind. Da im Folgenden nur noch der Einfallswinkel eine Rolle spielen wird, soll er mit  $\theta_i \equiv \theta$  abgekürzt werden. Ausgehend von den Wellenvektoren  $\mathbf{q}$  mit  $q_x > 0, q_z > 0$  und  $q_y = 0$  der einfallenden und  $\mathbf{q}'$  der transmittierten Welle, wobei Vakuum im Bereich  $z < 0$  und das Substrat bei  $z > 0$  sein soll, kann man nach Langreth die Parameter  $\zeta := q_z / q_x = \cot \theta$  und  $\zeta' := q'_z / q_x$  definieren [157].  $\zeta$  und  $\zeta'$  sind durch die Dispersionsrelation der elektromagnetischen Welle im Vakuum und im Medium über  $\omega^2 = c^2 q^2 = c^2 q'^2 / \epsilon$  miteinander verknüpft, wobei die dielektrische Funktion  $\epsilon = n^2$  benutzt wurde. Damit lässt sich der zweite Parameter auch schreiben als  $\zeta' = \sqrt{\epsilon(\zeta^2 - 1) + 1}$ . Der Parameter  $w$  aus der Fresnelschen Reflektivität (4.1) lässt sich auch ausdrücken als Funktion der Langreth'schen Parameter,  $w = \zeta' / \epsilon \zeta$ . Die Rechnung hierzu findet man in Anhang A.6.1.

Für die Reflektivität eines adsorbatsbedeckten Substrats leitete Langreth analog zur Fresnelschen Reflektivität den Ausdruck

$$r = \frac{1 - \zeta' / \epsilon \zeta - \tau / \zeta + \sigma \zeta' / \epsilon}{1 + \zeta' / \epsilon \zeta + \tau / \zeta + \sigma \zeta' / \epsilon} \quad (4.2)$$

her, in dem  $\sigma = -4\pi i q_x (n\alpha_{\parallel})$  und  $\tau = -4\pi i q_x (n\alpha_{\perp})$  Parameter sind, die von der frequenzabhängigen Oberflächenpolarisierbarkeit ( $n\alpha$ ) abhängen. Die Produktschreibweise, die eine Flächendichte<sup>2</sup>  $n$  adsorbierter Moleküle mit Polarisierbarkeit  $\alpha$  suggeriert, ist hierbei eher symbolisch zu sehen [157]. Im Falle der Abwesenheit einer Adsorbatschicht ist  $(n\alpha) = 0$  und der Ausdruck geht in die Fresnelsche Reflektivität (4.1) über. Für nicht zu große Oberflächenpolarisierbarkeiten lässt sich die Langreth'sche daher nach der Fresnelschen Reflektivität entwickeln,  $r / r_{\text{Fresnel}} = 1 - f(\zeta, \zeta', \epsilon, \tau, \sigma)$  [157]. Durch weitere Umformungen und Näherungen gelangt man schließlich zur Langreth'schen relativen Änderung der Reflektivität

<sup>2</sup>Nicht zu verwechseln mit dem Brechungsindex, der ebenfalls mit  $n$  bezeichnet wird.



durch ein Adsorbat,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R_{\text{Fresnel}}} &= \left| \frac{r}{r_{\text{Fresnel}}} \right|^2 - 1 \\ &= -\frac{16\pi q}{\cos\theta} \text{Im} \left[ (n\alpha_{\perp}) \sin^2\theta - \frac{(n\alpha_{\parallel})}{\epsilon} \right]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Langreth gibt in Referenz 157 nur die Funktion  $f(\zeta, \zeta', \epsilon, \tau, \sigma)$  und ein Zwischenergebnis an und verzichtet auf weite Teile der Herleitung. Die lückenlose Herleitung entnimmt man Abschnitt A.6.2 dieser Arbeit.

Dort findet man auch eine weitere Umformung des Ausdrucks durch Ersetzen der Oberflächenpolarisierbarkeiten durch Feibelmans  $d$ -Parameter<sup>3</sup> [158]. Der so erhaltene Ausdruck (A.45) ist im Wesentlichen identisch zu einem von Persson angegebenen [113],

$$\frac{\Delta R}{R_{\text{Fresnel}}} = -\frac{4\omega \sin^2\theta}{c \cos\theta} \left[ \text{Im}(d_{\perp}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \text{Im}(d_{\parallel}) \right]. \quad (4.4)$$

Allerdings unterscheiden sich die beiden Ausdrücke im Vorzeichen des zweiten Summanden. Der Versuch, ausgehend von Feibelmans Resultat Perssons obiges Ergebnis zu reproduzieren ergab ein drittes Ergebnis, in dem das Vorzeichen des *ersten* Summanden im Vergleich zu Perssons Ergebnis abwich, siehe Abschnitt A.6.3 im Anhang. Auch Persson gelang es nicht, der Ursache für die drei kursierenden Versionen völlig auf den Grund zu gehen [159]. Er argumentierte hingegen, dass aus physikalischer Sicht das Vorzeichen von beiden Summanden in (4.4) positiv sein muss, was der Absorption von Energie durch beide Beiträge entspricht. Während das Vorzeichen des ersten Summanden für die Anwendung der Formel nicht weiter von Belang ist, da der Beitrag von  $d_{\perp}$  im allgemeinen vernachlässigt werden kann [113], spielt das Vorzeichen des zweiten Summanden eine entscheidende Rolle, da je nach Wahl die Reflektivität der Oberfläche größer oder kleiner wird. Die experimentell beobachtete Abnahme der Reflektivität wird nur durch Perssons Version (4.4) und die Persson nachempfundene Version (A.46) richtig beschrieben. Aus diesem Grund wurde für die Auswertung der Experimente ein Modell erstellt, das auf Perssons Resultat, Gleichung (4.4) bzw. Gl. (50) aus Referenz 113, basiert.

Es wurde zunächst davon ausgegangen, dass der Beitrag von  $d_{\perp}$  vernachlässigt werden kann. Aus [113] erhält man für  $d_{\parallel}$  durch Ersetzen des Stroms  $J_{\parallel}$  durch die bei festem elektrischen Feld dazu proportionale Leitfähigkeit  $\sigma$

$$d_{\parallel} := \left( \int dz \frac{\partial \sigma_{\parallel}}{\partial z} \right)^{-1} \left( \int dz z \frac{\partial \sigma_{\parallel}}{\partial z} \right),$$

was auch mit der Definition des  $d_{\parallel}$ -Parameters bei Vernachlässigung von Retardierung konsistent ist (Gl. (2.100) in [158]). Man erkennt, dass ein Modell für  $\sigma(z)$  benötigt wird,

---

<sup>3</sup>Der  $d$ -Parameter ist eine komplexe *response*-Funktion, deren Bedeutung nicht unmittelbar veranschaulicht werden kann. Einen Versuch unternimmt Feibelman in [158]. Im allgemeinen Fall sind sowohl Real- als auch Imaginärteil des  $d$ -Parameters für die Absorption an Oberflächen von Bedeutung. Der  $d$ -Parameter ist über die Gleichungen (A.44) im Anhang mit der Oberflächenpolarisierbarkeit ( $n\alpha$ ) verknüpft.

um  $d_{\parallel}$  zu berechnen. Persson macht hierfür den Vorschlag [113]

$$\sigma_{\parallel}(z) = \sigma_b \Theta(z) + \Delta\sigma \Theta(z) \Theta(l_b - z), \quad (4.5)$$

wobei  $\sigma_b$  und  $l_b$  die Werte von Leitfähigkeit und mittlerer freier Weglänge der Elektronen tief im Innern des metallischen Substrates sind.  $\Theta(z)$  ist die Heavisidesche Stufenfunktion. Man erkennt, dass die Leitfähigkeit in diesem Modell in einer Schicht der Dicke  $l_b$  an der Oberfläche um einen Wert  $\Delta\sigma$  gegenüber dem *bulk*-Wert verändert wird, was der Veränderung der Streurrate durch das Adsorbat Rechnung trägt. Dieser Ansatz ist einleuchtend, da Oberflächenstreuung nur in einem Bereich, der näher als  $l_b$  an der Oberfläche lokalisiert ist, eine entscheidende Rolle spielen kann.

Mit diesem Ansatz erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial\sigma_{\parallel}}{\partial z} &= \sigma_b \delta(z) + \Delta\sigma \delta(z) \Theta(l_b - z) - \Delta\sigma \Theta(z) \delta(l_b - z) \\ &= \sigma_b \delta(z) + \Delta\sigma \delta(z) - \Delta\sigma \delta(l_b - z) \\ &= -\Delta\sigma \delta(l_b - z) + (\sigma_b + \Delta\sigma) \delta(z) \end{aligned}$$

und daraus  $\int dz \partial\sigma_{\parallel}/\partial z = \sigma_b$  sowie  $\int dz z \partial\sigma_{\parallel}/\partial z = -\Delta\sigma l_b$ , woraus schließlich folgt, dass

$$d_{\parallel} = -l_b \frac{\Delta\sigma}{\sigma_b}.$$

Setzt man dieses Resultat in Gl. (4.4) ein und berücksichtigt  $\sigma(\omega) \sim \omega \cdot (\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty})$  (siehe Gleichung A.11), so erhält man für die adsorbatinduzierte relative Änderung der Reflektivität

$$\frac{\Delta R}{R_{\text{Fresnel}}} = \frac{8\omega\pi l_b}{\cos\theta} \text{Im} \left[ \frac{\Delta\epsilon(\omega)}{\epsilon_b(\omega) - \epsilon_{\infty}} \right]. \quad (4.6)$$

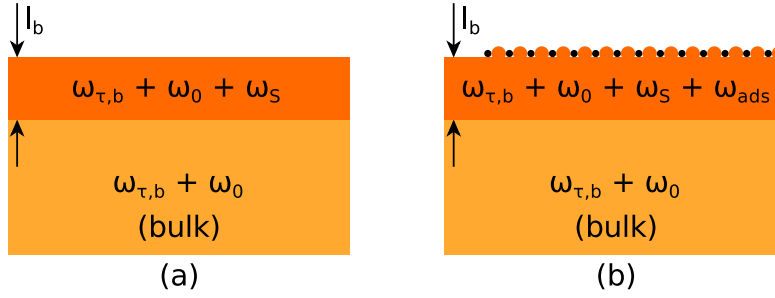
Sie ist dabei eine frequenzabhängige Funktion des Einfallswinkels  $\theta$ , der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper  $l_b$ , der dielektrischen Funktion des Festkörpers im Inneren  $\epsilon_b(\omega)$  und der adsorbatinduzierten Änderung  $\Delta\epsilon(\omega)$  dieser dielektrischen Funktion in der Nähe der Festkörperoberfläche.

Gleichung (4.6) bildet die Basis für die Modellierung der im folgenden Abschnitt diskutierten Messergebnisse. Im Falle eines metallischen Substrates kann die dielektrische Funktion  $\epsilon_b(\omega)$  mit dem Drude-Modell beschrieben werden (Abschnitt A.3.1). Deren Änderung im Bereich der Oberfläche kann dann durch die Einführung einer zusätzlichen Oberflächenstreurate ausgedrückt werden. Es muss weiter beachtet werden, dass nicht nur die dielektrische Funktion sondern auch die mittlere freie Weglänge  $l_b = v_F/c\omega_{\tau,b}$  von der *bulk*-Streurrate abhängt. Die Fermigeschwindigkeit  $v_F = 1,13 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$  [160] variiert für die hier betrachteten Richtungen weniger als 1% [161] und kann als konstant angenommen werden. Für Kupfer im mittleren Infraroten ist  $\epsilon_{\infty} = 1$  eine gute Näherung.

#### 4.2.2 Weiterentwicklung des Modells

Tatsächlich misst man im IRRAS-Experiment nicht die Reflektivität einer adsorbatbedeckten Metalloberfläche  $R_{\text{ads}}$  relativ zur theoretischen Fresnelschen Reflektivität  $R_{\text{Fresnel}}$  wie Gleichung 4.6 suggeriert. Vielmehr misst man diese Reflektivität relativ zu derjenigen der

## 4.2 Breitbandige Änderung der Basislinie durch Adsorption von Molekülen



**Abbildung 4.3:** Modell für die Streuraten in verschiedenen Bereichen der Probe, die im Querschnitt dargestellt ist (Pischel *et al.* [156]). (a) Situation bei der Referenzmessung an der blanken Probe: Für die Beschreibung des *bulks* wird ein Offset  $\omega_0$  eingeführt, der Abweichungen vom Literaturwert erlaubt. Die Streuraten an der Oberfläche ist um einen Beitrag der Oberfläche  $\omega_s$  erhöht. (b) Durch die sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche kommt es zu einer weiteren Veränderung der Streuraten in diesem Bereich um den Betrag  $\omega_{ads}$ .

unbedeckten Oberfläche  $R_{bare}$ , die bereits von der Fresnelschen abweichen kann. Das für die Datenanalyse benutzte Modell berücksichtigt dies durch die Beziehung

$$\frac{R_{ads}}{R_{bare}} = \left( \frac{\Delta R_{ads}}{R_{Fresnel}} + 1 \right) / \left( \frac{\Delta R_{bare}}{R_{Fresnel}} + 1 \right). \quad (4.7)$$

Alle drei für dieses Modell benötigten dielektrischen Funktionen (die des *bulks*  $\epsilon_{Fresnel}$ , die in der Oberflächenzone ohne Adsorbat  $\epsilon_s$  und die in der Oberflächenzone mit Adsorbat  $\epsilon_{ads}$ ) können im Rahmen des Drude-Modells beschrieben werden und unterscheiden sich lediglich in ihren Streuraten. Eine Änderung der Plasmafrequenz durch eine adsorbatinduzierte Änderung der Elektronendichte in der Nähe der Oberfläche muss prinzipiell auch in Erwägung gezogen werden, wie Transmissionsmessungen zeigen [160, 162]. Allerdings ist bekannt, dass eine Änderung der Plasmafrequenz für die breitbandige Änderung der Basislinie in Reflexionsmessungen keine Rolle spielt [152]. Dies stimmt überein mit der Beobachtung, dass eine Variation der Plasmafrequenz nicht zu einer wesentlichen Verbesserung in der Beschreibung der unten diskutierten experimentellen Resultate führte.

Das verwendete Modell ist schematisch in Abb. 4.3 dargestellt. Tief im Inneren des Metalls ist die Streuraten durch  $\omega_{\tau,b}(\omega) + \omega_0$  gegeben. Dabei ist  $\omega_{\tau,b}(\omega)$  die frequenzabhängige Streuraten aus der Literatur (s.u.), die um einen Offset  $\omega_0$  variiert werden kann. Nach der Matthiesenschen Regel kann zu dieser Streuraten in einer Schicht der Dicke  $l_b$  wie in Perssons Modell die zusätzliche Oberflächenstreuraten  $\omega_s$  addiert werden. Durch die Adsorption von Sauerstoff schließlich wird die Streuraten in diesem Bereich ein weiteres Mal um die Rate  $\omega_{ads}$  erhöht. Während die Größen  $\omega_0$ ,  $\omega_s$  und  $\omega_{ads}$  als Fitparameter dienen, müssen die restlichen Parameter der Drudedefunktionen, also Plasmafrequenz  $\omega_p(\omega)$  und die Volumenstreuraten  $\omega_{\tau,b}(\omega)$  aus experimentellen Daten gewonnen werden. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 4.2.3 Bestimmung der dielektrischen Funktion $\epsilon_{Fresnel}$ von Kupfer

Ausgangspunkt ist die dielektrische Funktion nach Ordal *et al.* [27], die aus experimentell bestimmten Werten der Reflektivität ermittelt wurde. Die dielektrische Funktion von Kupfer

im mittleren Infrarot ist in Abb. 4.4a dargestellt. Das gewöhnliche Drude-Modell (A.17) mit den Parametern  $\omega_P = 59\,600\text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_\tau = 73,2\text{ cm}^{-1}$  gemäß Referenz 27, dargestellt durch die grün-gestrichelte Kurve, beschreibt die dielektrische Funktion oberhalb von  $800\text{ cm}^{-1}$  sehr schlecht. Deshalb wurden im nächsten Schritt immer vier komplexe Punkte ( $\text{Re}(\epsilon(\omega)) + i\text{Im}(\epsilon(\omega)), \omega$ ) dieser dielektrischen Funktion mit benachbarten Frequenzen durch das Drude-Modell angefitet. Dadurch erhält man in verschiedenen Frequenzintervallen die Parameter  $\omega_P(\omega)$  und  $\omega_{\tau,b}(\omega)$ , die in Abb. 4.4b gezeigt sind. Die Frequenzabhängigkeit der Drude-Parameter, die zugelassen wird, um Unzulänglichkeiten des Drude-Modells zu kompensieren, wird in einem sogenannten modifizierten Drude-Modell berücksichtigt,

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_P^2(\omega)}{\omega(\omega + i\omega_\tau(\omega))}. \quad (4.8)$$

Es wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt, die Frequenzabhängigkeiten der Drudeparameter zu parametrisieren. Im einfacheren der beiden, dem „*linear modified Drude model*“, kurz LMDM, wurde die Plasmafrequenz als konstant angenommen,  $\omega_P(\omega) \equiv \omega_P = 66\,000\text{ cm}^{-1}$ , siehe Referenz 160. Ein erneuter stückweiser Fit der dielektrischen Funktion bei festgehaltener Plasmafrequenz ergab einen neuen Satz optimierter Streuraten, die als blaue Dreiecke in Abb. 4.4b berücksichtigt sind. Die Punkte wurden linear angefitet im für die späteren Experimente relevanten Bereich von  $700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ . Das Ergebnis  $\omega_{\tau,b}(\omega) = 192\text{ cm}^{-1} + 0.087\omega$  beschreibt die Streuraten im Bereich oberhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  sehr gut; unterhalb davon sind jedoch erhebliche Abweichungen zu beobachten. Dasselbe gilt für den Imaginärteil der daraus abgeleiteten dielektrischen Funktion (Abb. 4.4a).

Um die Frequenzabhängigkeiten der Drudeparameter in dem Fall zu beschreiben, wo beide als freie Fitparameter behandelt wurden, musste ein etwas komplizierterer Zusammenhang angenommen werden. Die benutzten Funktionen sind rein empirisch so gewählt, dass sie Streuraten und Plasmafrequenz möglichst genau über den gesamten Bereich wiedergeben (alle Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ ):

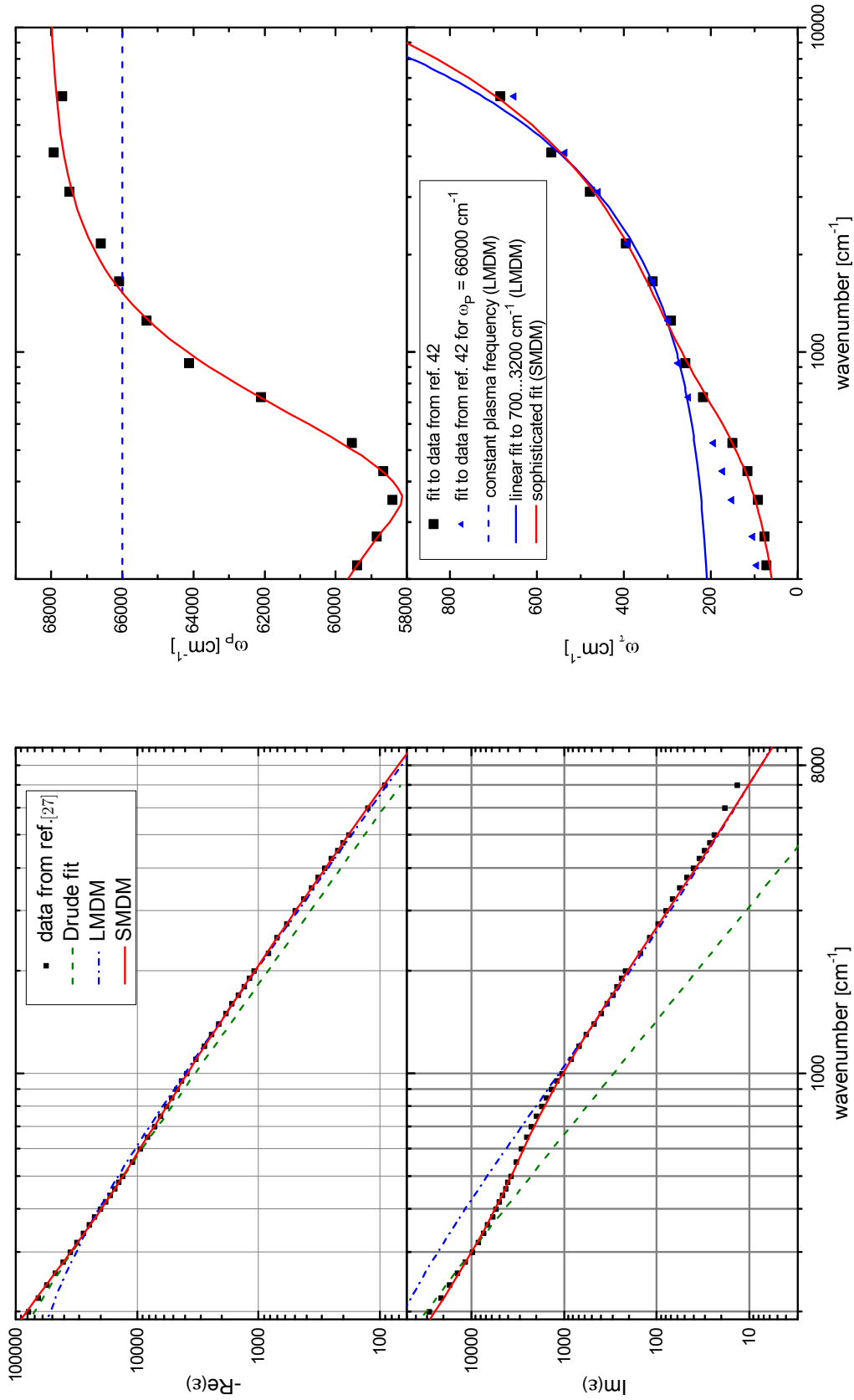
$$\omega_P(\omega) = 68092 - \frac{1.059 \times 10^8}{10615 + |\omega - 355|^{1.5}}, \quad (4.9)$$

$$\omega_\tau(\omega) = 111 + 0.072\omega + 94.9 \arctan\left(\frac{\omega - 518.2}{393.6}\right). \quad (4.10)$$

Diese Kurven sind rot in Abb. 4.4b eingezeichnet und beschreiben den erhaltenen Verlauf der Drudeparameter im gesamten dargestellten Bereich sehr gut. Das dadurch definierte Drudemodell wird als „*sophisticated modified Drude model*“ (SMDM) bezeichnet. Die zugehörige dielektrische Funktion ist als ebenfalls rote Linie in Abb. 4.4a eingezeichnet. Man erkennt, dass das SMDM die Daten aus Referenz 27 sehr gut beschreibt.

#### 4.2.4 Eigenschaften der Fitfunktion

Ohne die experimentellen Ergebnisse vorwegnehmen zu wollen, soll bereits hier eine kurze Diskussion stattfinden, wie die vom Modell zur Verfügung gestellten Fitparameter die spektrale Form der breitbandigen adsorptionsinduzierten Absorption beeinflussen. Setzt man die modifizierten Drude-Modelle (4.8) mit ihren jeweiligen Streuraten in Gleichung (4.6) und diese wiederum in Gleichung (4.7) ein, so erkennt man, dass es sich bei der Fitfunktion



**Abbildung 4.4:** Optische Eigenschaften von Kupfer im mittleren Infrarot (Pischel *et al.* [156], *Supporting Information*). Links: Experimentell bestimmte dielektrische Funktion nach Referenz 27 (schwarze Punkte). Der zugehörige Drude-Fit (ebenfalls aus [27]) ist grün gestrichelt dargestellt. Rechts: Frequenzabhängigkeit der Drude-Parameter  $\omega_p$  und  $\omega_T$  in einem modifizierten Drudemodell (4.8). In beiden Grafiken sind die Verläufe des LMDM blau bzw. des SMDM rot dargestellt (s. Text).

**Tabelle 4.1:** Bestimmung der spektralen Eigenschaften durch die drei Fitparameter.

	$\omega_0$	$\omega_s$	$\omega_{\text{ads}}$
Form (schmal/breit)	✓	(✓) <sup>a</sup>	
Intensität der Absorption	✓	✓	✓
Position der maximalen Absorption	✓	✓	

<sup>a</sup>Nur wenn die Position des Absorptionsmaximums zu sehr kleinen Wellenzahlen verschoben ist, da  $\frac{\Delta R}{R} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} 0$ .

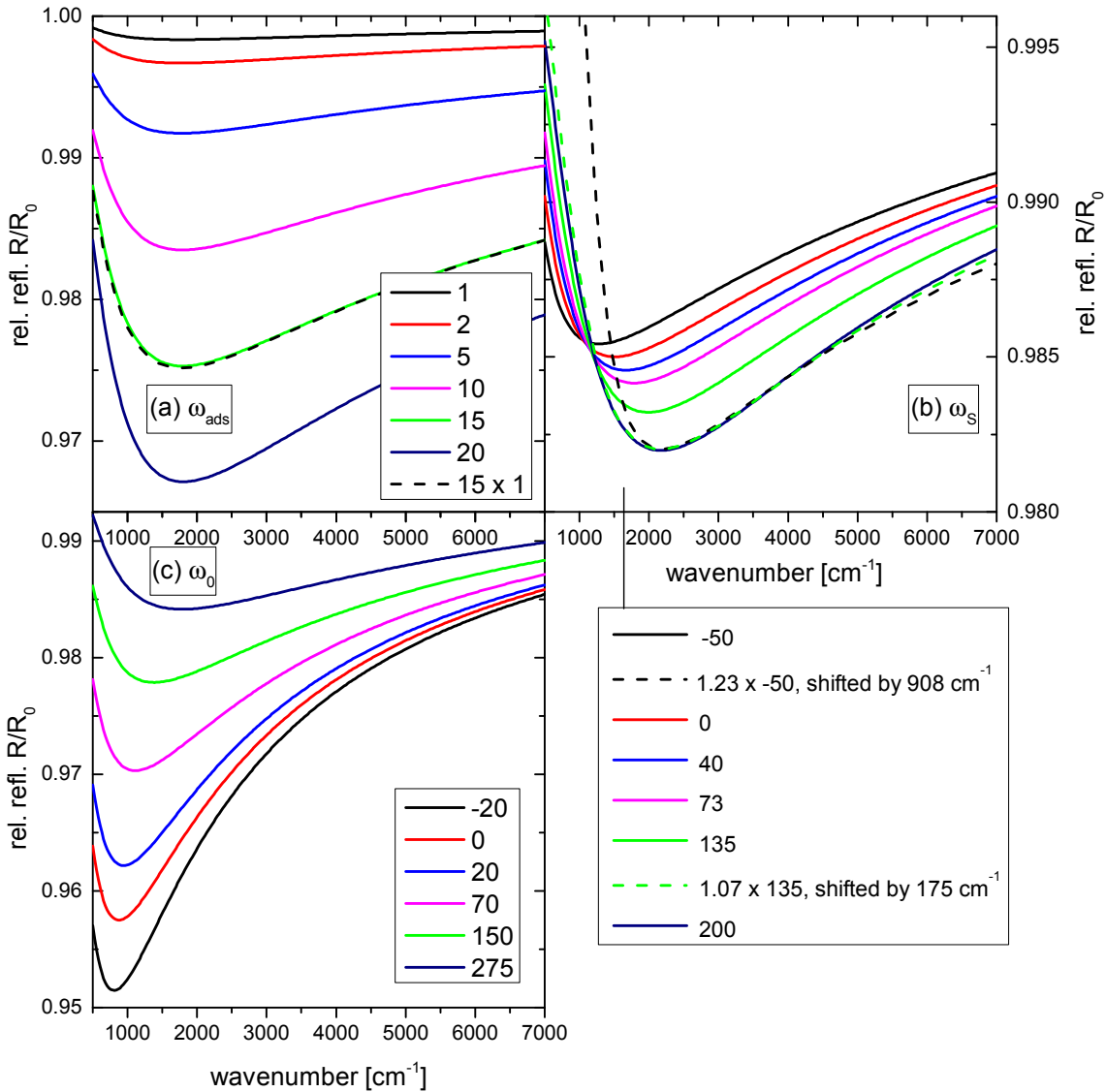
um eine sehr komplexe Funktion handelt:

$$\frac{R_{\text{ads}}}{R_{\text{bare}}} = \left( \frac{8\omega\pi v_F}{c(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0) \cos\theta} \text{Im} \left[ \frac{\frac{\omega_{\text{P}}^2(\omega)}{\omega(\omega+i(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0+\omega_s+\omega_{\text{ads}}))} - \frac{\omega_{\text{P}}^2(\omega)}{\omega(\omega+i(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0))}}{\frac{\omega_{\text{P}}^2(\omega)}{\omega(\omega+i(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0))}} \right] + 1 \right) \times \left( \frac{8\omega\pi v_F}{c(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0) \cos\theta} \text{Im} \left[ \frac{\frac{\omega_{\text{P}}^2(\omega)}{\omega(\omega+i(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0+\omega_s))} - \frac{\omega_{\text{P}}^2(\omega)}{\omega(\omega+i(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0))}}{\frac{\omega_{\text{P}}^2(\omega)}{\omega(\omega+i(\omega_{\tau,b}(\omega)+\omega_0))}} \right] + 1 \right)^{-1}. \quad (4.11)$$

Die für den Fit freigegebenen Parameter  $\omega_0$ ,  $\omega_s$  und  $\omega_{\text{ads}}$  sind rot hervorgehoben. Abb. 4.5 zeigt nach der Formel simulierte relative Reflektivitäten, wobei immer zwei der drei Fitparameter mit den Werten  $\omega_0 = 275 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_s = 73 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{\text{ads}} = 9,6 \text{ cm}^{-1}$  konstant gehalten wurden<sup>4</sup>, während der verbleibende variiert wurde. Man erkennt folgendes Verhalten in Abhängigkeit der freigegebenen Parameter:  $\omega_{\text{ads}}$  skaliert die beobachtete Absorption im Wesentlichen für alle Wellenlängen gleich,  $\Delta R/R \sim \omega_{\text{ads}}$ , wie man durch Vergleich der Kurven für  $\omega_{\text{ads}} = 15 \text{ cm}^{-1}$  und der 15-fach verstärkten Absorption für  $1 \text{ cm}^{-1}$  erkennt. Diese Tatsache wird bereits von Persson beschrieben [154]. Die Streurate der blanken Oberfläche  $\omega_s$  hat ebenfalls einen Einfluss auf die Intensität, verschiebt darüber aber auch die Frequenz maximaler Absorption. Dagegen bleibt die spektrale Form weitestgehend unverändert, wenn man von einer Deformation absieht, die folgt, wenn das Maximum zu sehr kleinen Frequenzen verschoben ist. In diesem Fall wird die Absorption schmaler, da die Reflektivität für  $\omega \rightarrow 0$  wieder gegen 100% gehen muss. Die Änderung der *bulk*-Streurrate über den Offset  $\omega_0$  hingegen beeinflusst Intensität, Position der maximalen Absorption wie auch die Breite des Absorptionsfeatures. Diese Beobachtungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Zusammenstellung macht klar, dass die drei Fitparameter recht unabhängig sind: Die beobachtete spektrale Form legt  $\omega_0$  weitestgehend fest, die beobachtete Position maximaler Absorption wird dann durch  $\omega_s$  eingestellt und  $\omega_{\text{ads}}$  schließlich wird im Fit so bestimmt, dass die Stärke der Absorption mit der beobachteten übereinstimmt.

<sup>4</sup>Dies sind die Werte, die die beobachtete relative Reflektivität von 5Lc(2×1)O-Cu(110) in paralleler Geometrie beschreiben, s. u.



**Abbildung 4.5:** Berechnete relative Reflektivitäten  $R/R_0$  für verschiedene Kombinationen der Fitparameter. Immer zwei davon wurden in einem Plot festgehalten, der dritte variiert: (a)  $\omega_{\text{ads}}$ , (b)  $\omega_{\text{s}}$ , (c)  $\omega_0$ . Die zu den Kurven gehörenden Werte des variierten Parameters sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Schreibweise „ $f \times \omega$ “ steht symbolisch dafür, dass die Kurve mit Parameter-Wert  $\omega$  mit dem Faktor  $f$  skaliert wurde.

### 4.3 Experimentelle Resultate und Diskussion

Die IRRAS-Experimente wurden unter UHV-Bedingungen bei streifendem Einfall ( $\theta = 85^\circ$ ) mit  $p$ -polarisiertem Licht durchgeführt. Der Basisdruck betrug dabei  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Experimente wurden in der stabilsten Phase nach Einkühlen durchgeführt, so dass der mögliche Effekt einer Detektordrift keine Rolle spielte. Darüber hinaus war eine konstante Proben temperatur um 295 K mit relativen Schwankungen  $< 0,2$  K wichtig für die Stabilität der Basislinie. Das Vorliegen konstanter Bedingungen wurde dadurch kontrolliert, dass

vor und nach Begasung mit Sauerstoff Spektren bei verschwindendem Sauerstoffpartialdruck aufgenommen wurden (siehe Abb. 4.7). Im Bereich oberhalb von etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$  ließ sich eine schwache Oszillation der Basislinie auch unter den getroffenen Vorkehrungen nicht gänzlich vermeiden. Der Einfluss ist aber gegenüber der adsorbatinduzierten Basislinienverschiebung vernachlässigbar gering.

Der Sauerstoff (Messer Griesheim), dessen nominelle Reinheit von 99,998 % mit einem Quadrupolmassenspektrometer überprüft wurde, wurde über ein Feindosierventil bei einem Partialdruck im Bereich von  $10^{-9}$  mbar in die UHV-Kammer eingelassen. Währenddessen wurden fortwährend Relativspektren aufgenommen. Die Akkumulationszeit für ein Spektrum (600 Scans) betrug bei der gewählten Auflösung von  $16\text{ cm}^{-1}$  etwa 1 min, so dass über einen Angebotsbereich von etwa  $0,1 L_c$  gemittelt wurde. Die angegebenen Dosen sind die am Ende eines Spektrums ermittelten und um einen Korrekturfaktor von  $f = 0.87$  korrigiert, der die Ionisationswahrscheinlichkeit von Sauerstoff berücksichtigt (Abschnitt 2.3.2). Während die absoluten Angaben aufgrund von Druckgradienten zwischen Probe und Messröhre leicht zu einem systematischen Fehler von einem Faktor 2 führen können, kann davon ausgegangen werden, dass der statistische Fehler wesentlich kleiner ist. Nach jedem Experiment wurde die Sauerstoff-bedeckte Probe auf  $200\text{ °C}$  ausgeheilt und nach Abkühlen bei etwa  $100\text{ °C}$  mit LEED untersucht. In jedem Fall wurde dabei die rekonstruierte  $(2\times 1)\text{O-Cu}(110)$ -Oberfläche beobachtet (siehe [156]).

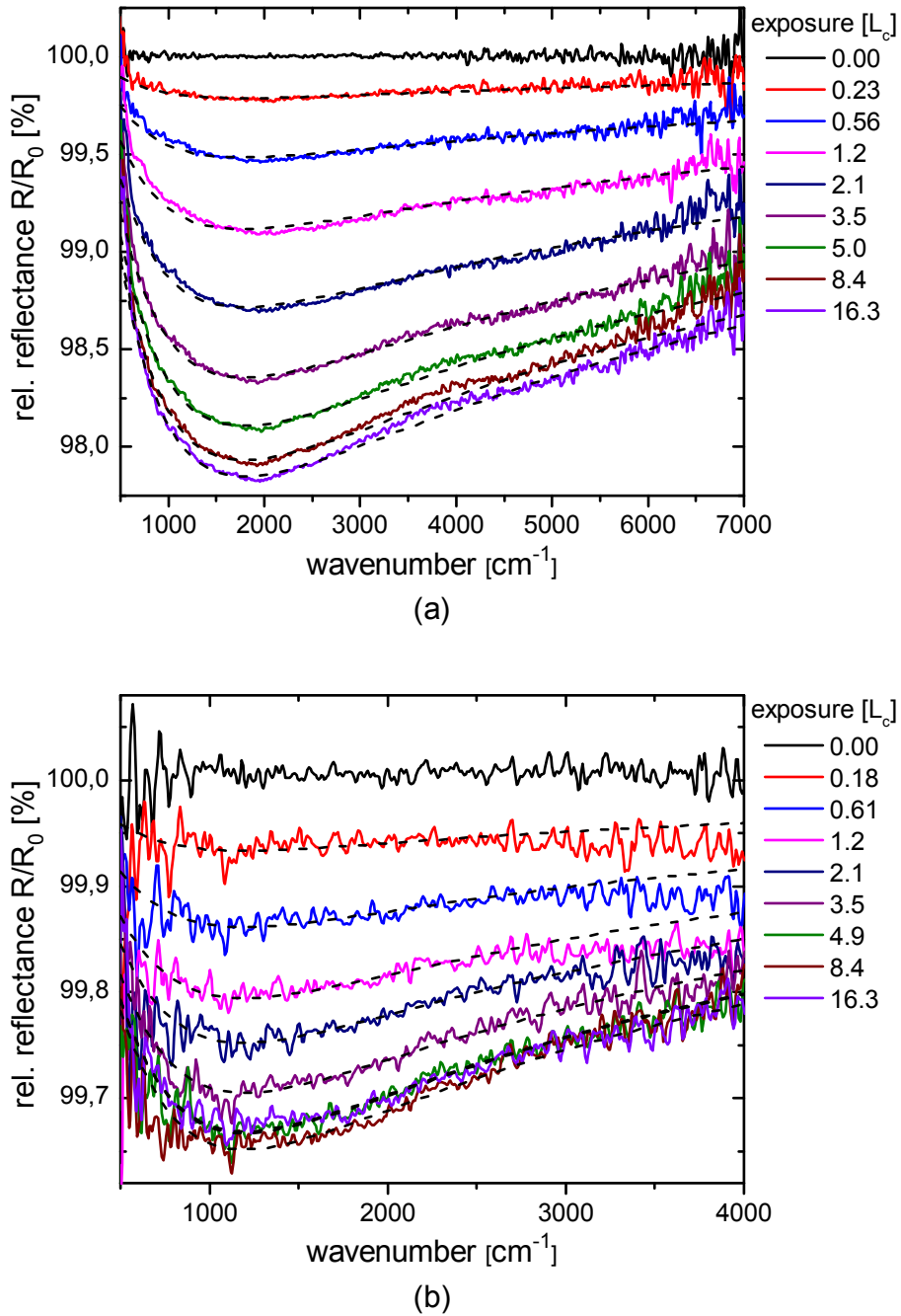
##### 4.3.1 Anisotropie der IRRA-Spektren von $(2\times 1)\text{O-Cu}(110)$

Die Änderung der relativen Reflektivität durch die Adsorption von Sauerstoff wurde unter ansonsten identischen Bedingungen bei zwei verschiedenen Orientierungen der Einfallsebene relativ zu den Reihen der Cu(110)-Oberfläche in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung untersucht. Im ersten Fall war die Einfallsebene parallel zu den Reihen orientiert. Im zweiten Fall lag die Probe um  $90^\circ$  um die Oberflächennormale gedreht vor, sodass die Einfallsebene senkrecht zu den Reihen orientiert war. Auf diese beiden Situationen beziehen sich die im Folgenden verwendeten Formulierungen „parallele Geometrie“ bzw. „senkrechte Geometrie“.

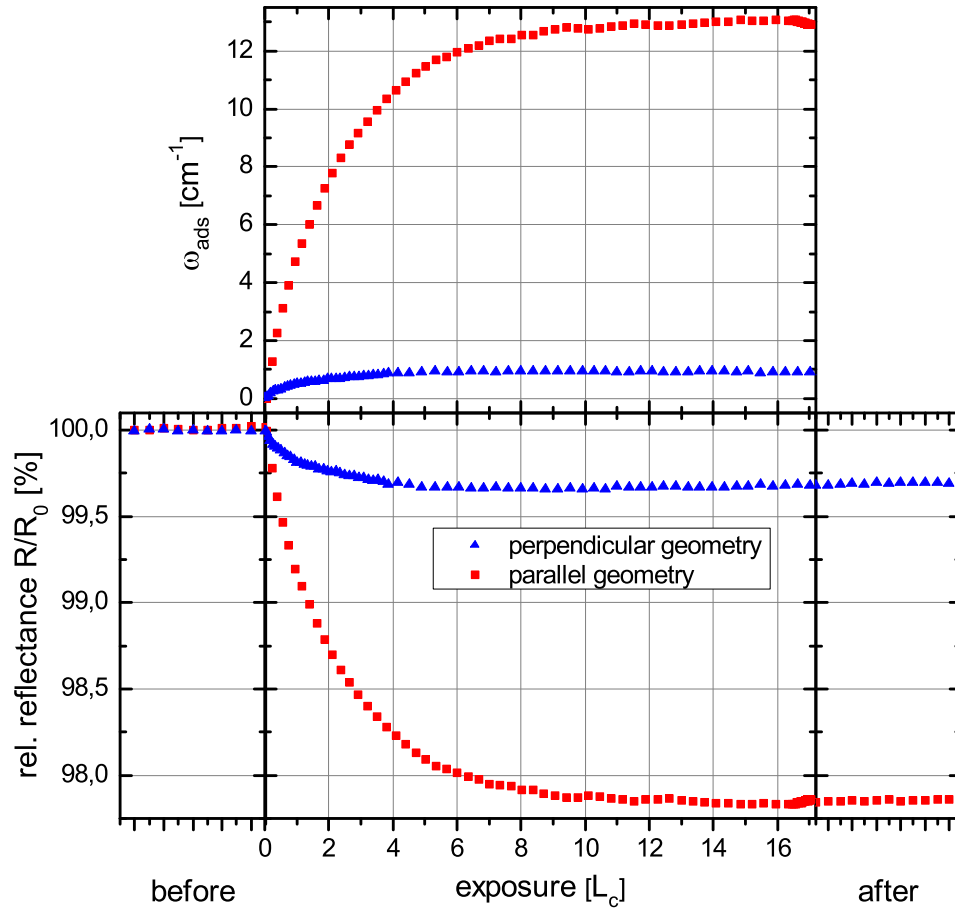
Die Änderung der Basislinie durch Adsorption von Sauerstoff für beide Fälle ist in Abb. 4.6 dargestellt. Man erkennt sowohl für senkrechte als auch für parallele Geometrie eine Reduktion der Reflektivität im gesamten beobachteten Bereich. Diese ist zwar für parallele Geometrie wesentlich stärker ausgeprägt; sie ist aber auch für senkrechte Geometrie signifikant und reproduzierbar. Es kann in dreifacher Hinsicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei senkrechter Geometrie lediglich um eine Projektion des Effektes bei paralleler Geometrie durch azimutale Fehlorientierung der Probe relativ zur Einfallsebene handelt: Zunächst zeigen die beobachteten LEED-Bilder, dass die Probe hinreichend exakt orientiert ist, um einen solchen Effekt mit der beobachteten Stärke ausschließen zu können. Außerdem konnte bei senkrechter Geometrie das Ausbleiben der Basislinienänderung durch (*atop*) Adsorption von CO in Übereinstimmung mit Referenz 155 reproduziert werden. Schließlich ist auch die beobachtete spektrale Form der Absorption in beiden Fällen unterschiedlich: Während in paralleler Geometrie das Absorptionsmaximum bei etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  liegt, liegt es bei senkrechter Geometrie mit ungefähr  $1400\text{ cm}^{-1}$  bei wesentlich niedrigeren Frequenzen.

Die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung durch Adsorption von Sauerstoff vom Gasangebot bei diesen Frequenzen jeweils stärkster Absorption ist in Abb. 4.7 dargestellt. Um





**Abbildung 4.6:** Änderung der relativen Reflektivität der Cu(110)-Oberfläche durch Adsorption von Sauerstoff für (a) parallele und (b) senkrechte Geometrie bei den in  $L_c$  angegebenen Gasangeboten (Pischel *et al.* [156]). Die Messungen sind durch durchgezogene Linien dargestellt, die gestrichelten Linien sind Fits von Gl. (4.11) an die Spektren. Man beachte die unterschiedliche Skalierung von Ordinate und Abszisse in beiden Abbildungen.



**Abbildung 4.7:** Unten: Änderung der relativen Reflektivität durch sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche für parallele (rote Quadrate) und senkrechte (blaue Dreiecke) Geometrie im jeweiligen Bereich stärkster Absorption in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot. 10 Datenpunkte vor und 12 Datenpunkte nach Sauerstoffbegasung zeigen die experimentelle Stabilität des Systems. Oben: Abhängigkeit der durch Fits bestimmten adsorbatinduzierten Oberflächenstreureate  $\omega_{\text{ads}}$  vom Sauerstoffangebot. Aus Pischel *et al.* [156].

das Rauschen in den Spektren bei der Bestimmung der Reflektivität zu reduzieren, wurde jeweils über ein Intervall von  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$  integriert. Man erkennt für sehr geringe Bedeckungen in Übereinstimmung mit der Theorie [113] zunächst eine proportionale Abhängigkeit zwischen der Reflektivitätsänderung und dem Gasangebot. Bereits für Angebote unter  $1 L_c$  jedoch beginnt die Änderungsrate abzunehmen, bis die Reflektivität bei etwa  $10 L_c$  in Sättigung geht. Bei diesem Gasangebot liegt die Cu(110)-Oberfläche vollständig mit Sauerstoff bedeckt und rekonstruiert vor. Der Sättigungswert der Reflektivitätsänderung bei senkrechter Geometrie beträgt in etwa ein siebtel des Wertes für parallele Geometrie.

Der starke Effekt bei paralleler Geometrie ist in Übereinstimmung mit den Resultaten zu CO und Ethen auf Cu(110) [155], wenn man berücksichtigt, dass die Sauerstoffatome *auf* den Reihen der Oberfläche adsorbieren [148], s. Abschnitt 4.2). Allerdings unterscheiden sich die experimentellen Resultate bei senkrechter Geometrie, wo im Falle der sauerstoffinduzierten

Rekonstruktion der Oberfläche eine zwar schwächere, aber signifikante Änderung der Reflektivität beobachtet wurde. Dies würde man allgemein erwarten, wenn durch Adsorption Streuzentren an der Oberfläche generiert würden, die in der Lage sind, mit Elektronen aus Strömen der zweiten Substratlage zu interagieren. Zu dieser Art von Streuzentren wären Adsorbate zu zählen, die zwischen den Reihen in den Tälern der Cu(110)-Oberfläche adsorbieren, aber auch die Cu-Atome der  $(2 \times 1)$ O-Cu(110) *added-row*-Rekonstruktion (s. Abb. 4.2): Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, werden diese in Reihen senkrecht zu den ursprünglichen Reihen integriert und besetzen dort Plätze zwischen den ursprünglich vorhandenen dichtgepackten Reihen, so dass sie im Gegensatz zu den Sauerstoffatomen in direktem Kontakt mit der zweiten Substratlage sind und den Oberflächenwiderstand der induzierten Ströme auch bei senkrechter Geometrie erhöhen.

Die Änderung der Leitfähigkeit in einer an der Oberfläche lokalisierten Schicht gemäß Gl. (4.5) setzt sich somit aus einem isotropen Anteil  $\Delta\sigma_{\text{adatoms}}$  der Kupferatome der Rekonstruktion und einem anisotropen Beitrag  $\Delta\sigma_{\text{oxygen}}$  der adsorbierten Sauerstoffatome zusammen. Die Gesamtänderung des Oberflächenleitfähigkeitstensors lässt sich folglich in einem geeignet gewählten Koordinatensystem ausdrücken als

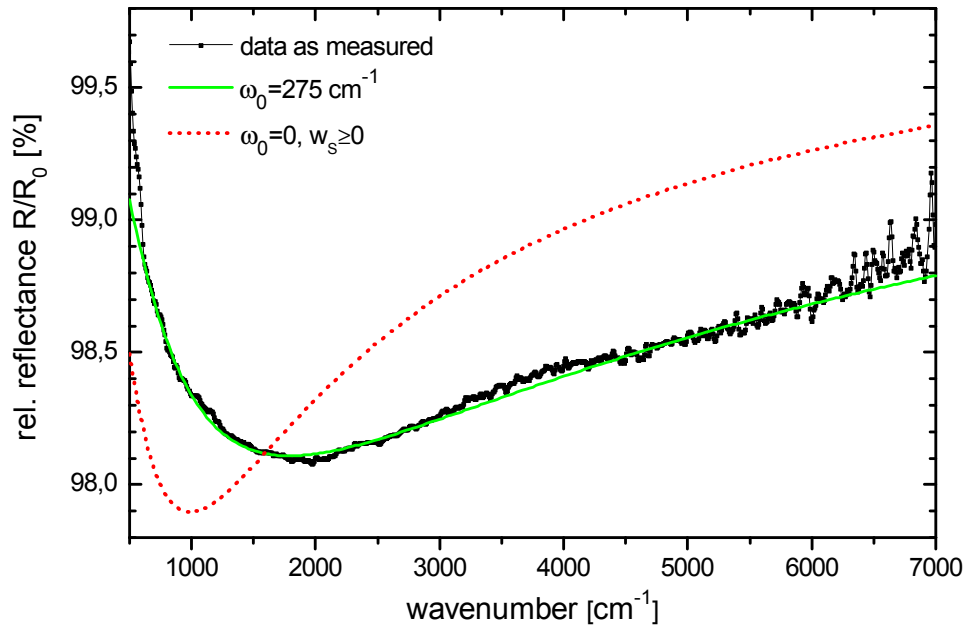
$$\underline{\underline{\Delta\sigma}} = \Delta\sigma_{\text{oxygen}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \Delta\sigma_{\text{adatoms}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Die Vermutung, dass Kupferadatomatome auf der Cu(110)-Oberfläche zu einer isotropen Änderung der Oberflächenleitfähigkeit führen, bestätigte sich auch in Experimenten, in denen auf die gekühlte Oberfläche Kupfer in geringen Mengen aufgedampft wurde. Dabei wurde die Oberfläche auf kryogene Temperaturen gekühlt, um Diffusion der Adatome und deren Anbau an Terrassen zu unterdrücken. In der Tat wurde unter diesen Bedingungen eine Änderung der IR-Reflektivität beobachtet, deren Ausmaß im Rahmen der experimentellen Unsicherheit unabhängig von der azimutalen Orientierung der Probe war.

### 4.3.2 Simulation der Spektren und Fitergebnisse

Die oben diskutierten Spektren für die beiden untersuchten Messgeometrien wurden im Rahmen des Modells, das in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurde – konkret mit Hilfe von Gleichung (4.11) – angefitet. Dies geschah im Bereich von  $700$  bis  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , der gleichzeitig das Intensitätsmaximum der IR-Quelle und die Region stärkster spektraler Änderungen umfasst. Um die Zeit für die Berechnung der Fits zu verkürzen, wurde die Zahl der Datenpunkte im Fitintervall auf etwa 4 pro  $100 \text{ cm}^{-1}$  ausgedünnt. Bei den Fits stellte sich zunächst heraus, dass die Verwendung des SMDM an Stelle des LMDM zu keiner wesentlichen Verbesserung der Fits führte, sodass auf das linear modifizierte Drude-Modell mit  $\omega_P = 66000 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{\tau,b}(\omega) = 192 \text{ cm}^{-1} + 0.087\omega$  zurückgegriffen wurde, um die Ergebnisse quantitativ auszuwerten.

Als nächstes zeigte sich, dass eine Beschreibung der experimentell ermittelten Spektren durch Gleichung (4.11) mit  $\omega_0 \equiv 0$ , also eine Beschreibung auf Grundlage der von Ordal *et al.* bestimmten dielektrischen Funktion von Kupfer, nicht möglich war. Insbesondere für parallele Geometrie konnte die beobachtete spektrale Form der breitbandigen Absorption mit Absorptionsmaximum um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  nicht reproduziert werden, s. Abb. 4.8. Fits der beiden Serien von Spektren mit Freigabe von  $\omega_0$  zeigten, dass der optimale Wert



**Abbildung 4.8:** Fit des Spektrums bei einem Sauerstoffangebot von  $5L_c$  und paralleler Geometrie aus Abb. 4.6a (Pischel *et al.* [156]): Das beobachtete Absorptionsfeature kann mit einer positiven Oberflächenstreure  $\omega_s > 0$  nur reproduziert werden, wenn die *bulk*-Streure als deutlich größer angenommen wird als die Daten aus [27] suggerieren.

dieses Fitparameters für parallele Geometrie um  $275\text{ cm}^{-1}$  und für senkrechte Geometrie um  $57\text{ cm}^{-1}$  lag. Die in Abschnitt 4.2.4 geführte Diskussion über die Eigenschaften der Fitfunktion macht klar, dass es die Unterschiede in der beobachteten spektralen Form der Absorption in beiden Geometrien sind, denen nur durch eine Anisotropie von  $\omega_0$  und somit der *bulk*-Streure von Kupfer Rechnung getragen werden kann. Um eine konsistente Beschreibung zu erhalten, musste angenommen werden, dass die Adsorption von Sauerstoff keinen Einfluss auf die *bulk*-Streure nimmt. Daher wurde  $\omega_0$  für beide Serien auf die jeweils oben genannte Streure festgesetzt. In einem nächsten Fitdurchgang wurden für beide Serien die optimalen Streuren der unbedeckten Oberfläche  $\omega_s$  zu  $73\text{ cm}^{-1}$  (parallel) bzw.  $122\text{ cm}^{-1}$  (senkrecht) bestimmt und festgelegt. Mit den so für die jeweiligen Geometrien fixierten Werten zweier der drei Fitparameter konnten in einem letzten Durchgang die Spektren unter alleiniger Verwendung der adsorbatinduzierten Oberflächenstreure  $\omega_{\text{ads}}$  angefitet werden. Die entsprechenden Fits für die gezeigten Spektren sind als gestrichelte Linien in Abb. 4.6 zu sehen, die Fitergebnisse für  $\omega_{\text{ads}}$  sind in Abb. 4.7 dargestellt.

Man erkennt unter den beschriebenen Voraussetzungen eine sehr gute Übereinstimmung der Modellvorhersage mit dem beobachteten spektralen Verlauf. Die adsorbatinduzierte Streure verhält sich als Funktion des Gasangebots im Wesentlichen wie die Änderung der Reflektivität, was aufgrund der Eigenschaften der Fitfunktion auch zu erwarten war. Die Streuren bei Sättigungsbedeckung erhält man aus den Fits zu etwa  $13\text{ cm}^{-1}$  für parallele und  $1\text{ cm}^{-1}$  für senkrechte Geometrie. Die deutlichen spektralen Auswirkungen, zu denen diese kleinen relativen Änderungen der Oberflächenstreure Anlass geben, stellen einmal mehr die hohe Empfindlichkeit der Methode IRRAS auf Änderungen der optischen

Eigenschaften an Metalloberflächen heraus.

**Fehlerbetrachtung.** Wie aus Gleichung (4.11) und der Diskussion in Abschnitt 4.2.4 hervorgeht, gilt für die adsorbatinduzierte Basislinienänderung in guter Näherung  $\Delta R/R_0 \sim \omega_{\text{ads}}/\cos\theta$ , sodass für feste Werte von  $\omega_0$  und  $\omega_s$  der Fehler der bestimmten Adsorbatstreurate vor allen Dingen durch die Unsicherheit des Einfallswinkels  $\theta$  gegeben ist. Mit einem Einfallswinkel von  $(85 \pm 1)^\circ$  erhält man somit einen relativen Fehler von  $\Delta\omega_{\text{ads}}/\omega_{\text{ads}} \approx \tan\theta \Delta\theta \approx 20\%$ . Eine Veränderung der Drudeparameter der *bulk*-dielektrischen Funktion in einem vernünftigen Rahmen führt zu einer Schwankung der erhaltenen adsorbatinduzierten Streuraten von noch einmal etwa 10%, sodass der gesamte relative systematische Fehler bei 22% liegt. Der statistische Fehler hingegen kann als wesentlich kleiner angenommen werden.

### 4.3.3 Diskussion zur beobachteten *bulk*-Anisotropie

Wie oben dargelegt ist eine Anisotropie der *bulk*-Steurate und somit eine Anisotropie der Volumenleitfähigkeit von Kupfer eine nötige Voraussetzung um die beobachtete spektrale Form der adsorbatinduzierten breitbandigen Absorption für senkrechte *und* parallele Geometrie beschreiben zu können. Eine solch signifikante Anisotropie ist bei Kupfer als einem fcc-Metall zunächst überraschend. Die (blanke) Cu(110)-Oberfläche wurde aber auch bereits im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich mittels Ellipsometrie untersucht [163]. Aufgrund der zu großen Zahl freier Parameter in einem Zwei-Schicht-Modell (wie es hier benutzt wurde), mussten die ellipsometrischen Ergebnisse mit Hilfe einer effektiven dielektrischen Funktion beschrieben werden, die als Drude-artig angenommen wurde. Dies lieferte eine bei Raumtemperatur um  $197\text{ cm}^{-1}$  erhöhte Streurate in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Wenn man die in dieser Arbeit bestimmten Streuraten  $\omega_0$  und  $\omega_s$  für die jeweiligen Richtungen addiert, erhält man in guter Übereinstimmung damit eine Anisotropie von  $169\text{ cm}^{-1}$ .

In Referenz 163 wurde außerdem die Temperaturabhängigkeit der Streuraten untersucht. Bei allen untersuchten Temperaturen zwischen 295 und 600 K wurde dabei die höhere Streurate in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gefunden. Gleichzeitig wurde jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit der Streuraten festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass Phononen eine wichtige Rolle bei den zu Grunde liegenden Streuprozessen spielen. Die Dispersion der akustischen Phononen in Kupfer (siehe Anhang A.6.4, [164]) weist tatsächlich wichtige Unterschiede zwischen den beiden diskutierten Richtungen auf: So ist beispielsweise die maximale Frequenz der longitudinal (akustischen) Phononen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung kleiner. Auch die minimale Gruppengeschwindigkeit  $v_g$ , die in beiden Richtungen von den transversal-akustischen Phononen beigesteuert wird, ist in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung kleiner.

Die Phononendispersion ist ebenso wie die Fermifläche [165], ein Beispiel für anisotrope Eigenschaften von Kupfer. Wenngleich für viele Zwecke eine isotrope Näherung möglich ist, ist es deshalb nicht verwunderlich, dass es Situationen gibt, in deren Beschreibung die Anisotropie berücksichtigt werden muss. Man kann darüber hinaus eine einfache Abschätzung vornehmen, die zeigt, wie eine solche Anisotropie der Phononeigenschaften mit der in dieser Arbeit und in Referenz 163 gefundenen Anisotropie der Elektronenstreurate in Zusammenhang gebracht werden kann.

Zunächst kann die Elektron-Phonon-Steurate prinzipiell als proportional zur Zahl der angeregten Phononen angenommen werden. Möchte man eine richtungsabhängige

Betrachtung anstellen, so kann man sich auf die Phononen beschränken, die (anti-)parallel zu den zu streuenden Elektronen laufen, da diese die Elektronen am effektivsten streuen. Um zunächst die Zahl der relevanten angeregten Phononen abzuschätzen, wird eine 3-dimensionale Zustandsdichte nach Debye angenommen, da nicht nur Phononen mit Impuls exakt in der Richtung sondern auch solche, die vorzugsweise in eine der Symmetrierichtungen der Cu(110)-Oberfläche laufen, betrachtet werden. Die Zustandsdichte ist daher bei einem Kristallvolumen  $V$  gegeben durch  $D(\omega) = \frac{V}{2\pi} \frac{\omega^2}{v_g^3}$ . Mit der Bose-Einstein Verteilungsfunktion  $n(\omega, T) = (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^{-1}$ ,  $x_D := \frac{\Theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$ , wobei  $\Theta_D$  die Debye-Temperatur und  $\omega_D$  die Debye-Frequenz sind, erhält man für die Zahl der angeregten Phononen:

$$N_{\text{ph}} = \int_0^{\omega_D} D(\omega) n(\omega, T) d\omega \propto \frac{1}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \propto \begin{cases} \frac{1}{x_D} & x_D \ll 1 \\ \frac{1}{x_D^3} & x_D \gg 1 \end{cases}.$$

Für Kupfer bei Raumtemperatur ist  $x_D \approx 1$ , so dass keiner der Grenzfälle für die Abschätzung genutzt werden kann. Dennoch ist die Zahl angeregter Phononen eine monoton fallende Funktion von  $x_D$  und somit bei festgehaltener Temperatur von der Debye-Frequenz  $\omega_D$ . Die Debye-Frequenz  $\omega_{D,i}$  eines Phononenzweiges  $i$  wiederum ist proportional zum Verhältnis aus seiner Gruppengeschwindigkeit und der Periode des Kristallgitters in der entsprechenden Richtung,  $\omega_{D,i} \sim v_{g,i}/a_i$ . Elektron-Phonon-Streuung in einer bestimmten Richtung wird also vom Zweig mit der kleinsten Gruppengeschwindigkeit dominiert. Für Kupfer sind dies die TA-Zweige, s. o. Nun ist zwar die Gitterperiodizität in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung kleiner als senkrecht dazu; der Unterschied in den Gruppengeschwindigkeiten überwiegt jedoch, so dass die kleinere Debye-Frequenz und folglich die größere Zahl angeregter Phononen bei gegebener Temperatur in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung angenommen werden kann. Somit ist zu erwarten, dass die Elektron-Phonon-Streureate in Kupfer in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung höher ist als senkrecht dazu, was genau dem gefundenen Trend entspricht.

#### 4.4 Zusammenfassung

Die Adsorption von Sauerstoff auf der Cu(110)-Oberfläche führt über die bekannte  $(2 \times 1)$ O-Cu(110) *added-row*-Rekonstruktion zu einer anisotropen Abnahme der Reflektivität im mittleren Infrarot bei streifendem Einfall. Im Gegensatz zum Fall der *atop*-Adsorbate CO und Ethen wird dabei eine Abnahme der Reflektivität auch für den Fall beobachtet, dass die Einfallsebene senkrecht zu den Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert ist. Dies konnte qualitativ auf Basis der Modellvorstellung von Otto *et al.* [155] erklärt werden, die für den Fall eines Adsorbats, das auch die elektronischen Eigenschaften der zweiten Substratlage ändert, erweitert wurde. Eine leichte Modifikation der bestehenden Theorie für die Reflektivität von Metalloberflächen erlaubte eine Erklärung der Reflektivitätsabnahme durch Veränderung der Oberflächenleitfähigkeit, die auf einer adsorbatinduzierten Streureate basiert. Voraussetzung für die korrekte Beschreibung der experimentellen Resultate war dabei die Annahme einer anisotropen *bulk*-Leitfähigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass im Rahmen des verwendeten Modells nur eine anisotrope Streureate der *bulk*-Elektronen die richtungsabhängigen Unterschiede in der beobachteten spektralen Form erklären kann. Das Vorliegen einer anisotropen *bulk*-Streureate wurde auch im sichtbaren/nahinfraroten Spektralbereich beobachtet [163]. Der in der vorliegenden Arbeit diskutierte Fall konnte mit der Anisotropie der Phononendispersion in Verbindung gebracht werden.

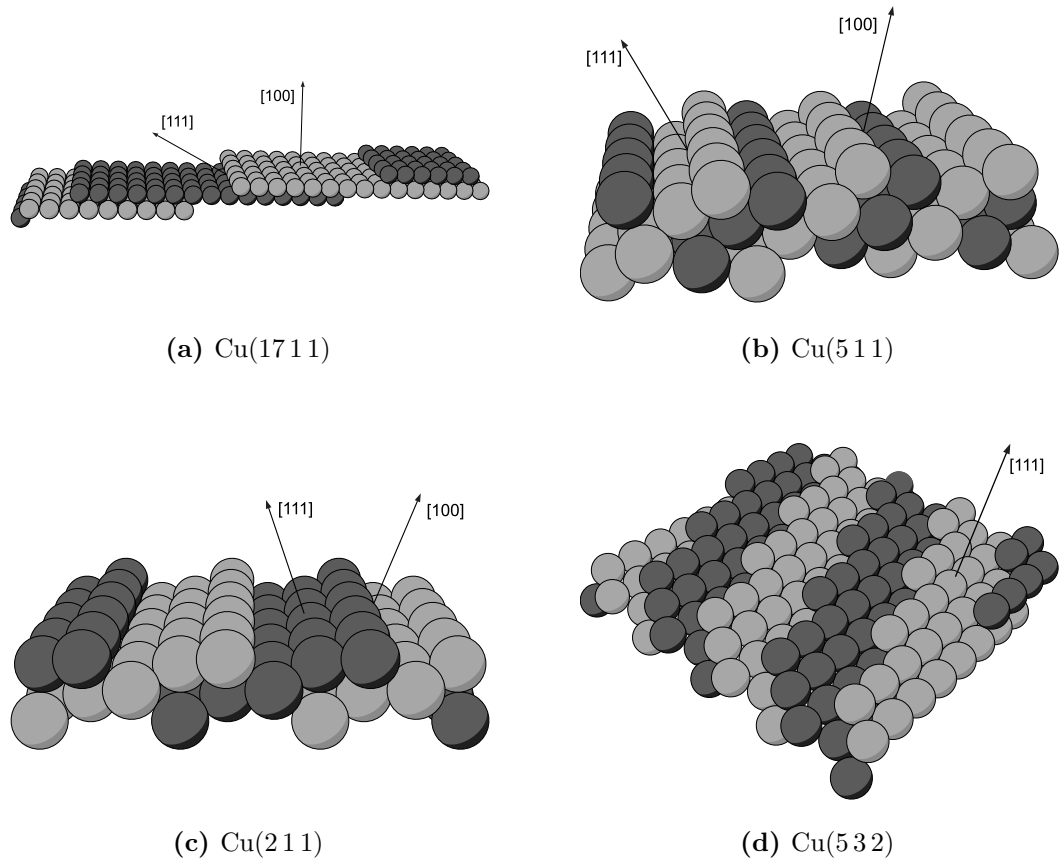
## 5 Intrinsische Anregungen der angerauten Cu(110)-Oberfläche

### 5.1 Motivation und Überblick

Oberflächenphononen niedrig-indizierter Edelmetalloberflächen liegen typischerweise energetisch deutlich unterhalb der höchsten Volumenphonon-Frequenz [6, 166] (Cu:  $\hbar\omega_{\text{bulk}}^{\text{max}} \approx 30,7 \text{ meV}$ , s. Abb. A.12). Im Gegensatz dazu ist bekannt, dass sogenannte *vizinale*, d. h. leicht fehlorientierte niedrig-indizierte Metalloberflächen Vibrationsanregungen haben, deren Frequenz deutlich oberhalb der höchsten Volumenphonon-Frequenz liegt [167, 168]. Diese Vibrationen werden im Folgenden als hochenergetische Oberflächenphononen bezeichnet, wengleich sie vermutlich besser als lokalisierte Schwingungen einzelner Adatome und ihrer Nachbarn beschrieben werden [169]. Als Ursache für die hohen Frequenzen wurden niedrig-kohordinierte Oberflächenatome an Stufen und *Kinks* identifiziert [168, 170] (s. Abb. 5.1). Solche Atome relaxieren zusätzlich zur üblichen Oberflächenrelaxation bezüglich der regulären *Bulk*-Position auch in Bezug auf ihre Position innerhalb einer regulären gefüllten obersten Lage. Dies gilt ganz besonders auch für einzelne Adatome auf Terrassenplätzen [172, 173]. Relaxation lässt sich ganz allgemein auf eine Brechung der Symmetrie des Volumenfestkörpers zurückführen. Die damit verbundene Anisotropie spiegelt sich auch in den Kräften wieder, die die nächsten Nachbarn auf ein Atom ausüben können, so dass es zu einer Verschiebung der Gleichgewichtsposition im Vergleich zum ungestörten Volumenfestkörper kommt.

Da Oberfläche, Stufen und *Kinks* als „Störungen zunehmender Komplexität eines ansonsten periodischen Systems“ aufgefasst werden können [frei übersetzt nach 168], liegt es nahe, noch einen Schritt weiter zu gehen und die Schwingungseigenschaften unperiodischer rauer Oberflächen zu untersuchen. Dies scheint auch interessant, da Schwingungen an Oberflächen eine wichtige Rolle in der Vermittlung von Oberflächenreaktionen spielen [174]. Die kontrolliert angerauten Oberflächen können dabei die sogenannte „Material-Lücke“ [11, 12] schließen, die den Sprung bezeichnet, der in der Beschreibung der Eigenschaften von Einkristalloberflächen einerseits und polykristallinen Materialien andererseits, wie sie häufig in industriellen Anwendungen zum Einsatz kommen, auftritt.

Hochenergetische Oberflächenphononen der kalt aufgerauten Cu(111)-Oberfläche wurden bereits in den Diplomarbeiten von D. Vogel und H. Maslosz mittels HREELS untersucht [35, 36]. Es konnte zunächst gezeigt werden, dass die beobachteten Anregungen dipolaktiv waren. Darüber hinaus wurde besonderes Augenmerk auf den Einfluss von aufgedampfter Kupfermenge und Ausheiltemperatur gelegt. Während bei niedrigen Temperaturen zwei Banden bei Energien von etwa 35 bzw. 45 meV beobachtet wurden, führte Ausheilen auf 180 K zum Verschwinden der niederenergetischeren Schwingung, während die andere entsprechend an Intensität gewann. Oberhalb von etwa 230 K konnte keine der beiden Banden mehr beobachtet werden. Dieses temperaturabhängige Verhalten konnte mit der vermuteten Morphologie der aufgerauten Oberfläche bei den entsprechenden Tempera-



**Abbildung 5.1:** Vizinale Kupferoberflächen (Grafiken erzeugt mit dem *surface explorer* [171] und nachbearbeitet). Einige niedrig indizierte Facetten sind zusammen mit der zugehörigen Oberflächennormalen gekennzeichnet. Auf (c) und (d) wurden „hochenergetische“ dipolangeregte Phononmoden beobachtet [168].

turen korreliert werden. Für die bis 180 K ausgeheilten Oberflächen konnte abgesehen von einer Reduktion der elastischen Reflektivität kein Einfluss der Aufdampfmenge gefunden werden. Weiter wurde gezeigt, dass sehr kleine Aufdampfraten die niederenergetische Mode begünstigen, was auf den Einfluss der Oberflächendiffusion auf die Oberflächenmorphologie hindeutet. Jedoch konnte innerhalb eines Zeitraums von etwa zwei Stunden bei gekühlt gehaltener Probe keine signifikante Veränderung der Verluststruktur festgestellt werden. Die Struktur der rauen Oberfläche wird also durch den Präparationsprozess bestimmt und ist danach bei konstant tiefen Temperaturen stabil. Ausheilen der Oberfläche auf etwa 170 K führte unabhängig von der verwendeten Aufdampfrate immer zu derselben spektralen Signatur, in der der Peak bei 45 meV dominiert.

Die ungewöhnlich hohe beobachtete Energie von 45 meV legt zunächst den Verdacht nahe, dass es sich möglicherweise gar nicht um Schwingungen der Kupferatome handeln könnte. Die Möglichkeit, dass es sich anstelle einer phononischen vielmehr um eine plasmonische Anregung handeln könnte, wird weiter unten ausführlicher beleuchtet. Die Autoren der oben erwähnten Vorarbeiten zogen zunächst in Betracht, dass auch eine mögliche Kontamination der Oberfläche Ursache für die beobachtete Anregung sein könnte, da typische Adsorbat-



Substrat-Schwingungen kleiner Moleküle im fraglichen Energiebereich liegen. Von den beiden wahrscheinlichsten Kandidaten Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff ließ sich CO leicht ausschließen, da die Intensität der zugehörigen CO-Streckschwingung entsprechend gering war.<sup>1</sup> Auch im Falle von Sauerstoff konnten einige Argumente angeführt werden, die eine entsprechende Kontamination unwahrscheinlich erscheinen ließen.

Das Resultat der zitierten Diplomarbeiten war somit, dass die aufgeraute Cu(111)-Oberfläche intrinsische dipolaktive Anregungen ermöglicht, deren Position und Intensität von der Ausheiltemperatur abhängen. Es war nun interessant zu sehen, wie sich die Cu(110)-Oberfläche bei Aufrauung verhält, da aufgrund derer Anisotropie bei tiefen Temperaturen eine völlig andere (ebenfalls anisotrope) Morphologie zu erwarten ist: Theoretisch [176] erwartet man für eine zwanzigstel Monolage Cu/Cu(110) bei tiefen Temperaturen (100 K) eine nahezu statistische Verteilung der Adatome mit leichter Agglomeration in [001]-Richtung, also senkrecht zu den Reihen. Im Bereich von 180 K findet ein Übergang zum Wachstum von langen atomaren Ketten in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung statt; ab Temperaturen von 220 K setzt das Wachstum zweidimensionaler längliche Inseln ein, die ebenfalls bevorzugt in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert sind und die eine typische Breite von zwei bis drei Gitterkonstanten aufweisen. Der experimentell bestimmte Wert dieser Übergangstemperatur beträgt etwa 210 K [68]. Der Übergang von ein- zu zweidimensionalen Wachstum wurde auch für das verwandte System Cu/Pd(110) experimentell bestätigt [177, 178]. Erst oberhalb von etwa 280 K ist das Wachstum weitestgehend isotroper Inseln zu erwarten. Eine ausführlichere Diskussion entnimmt man [19].

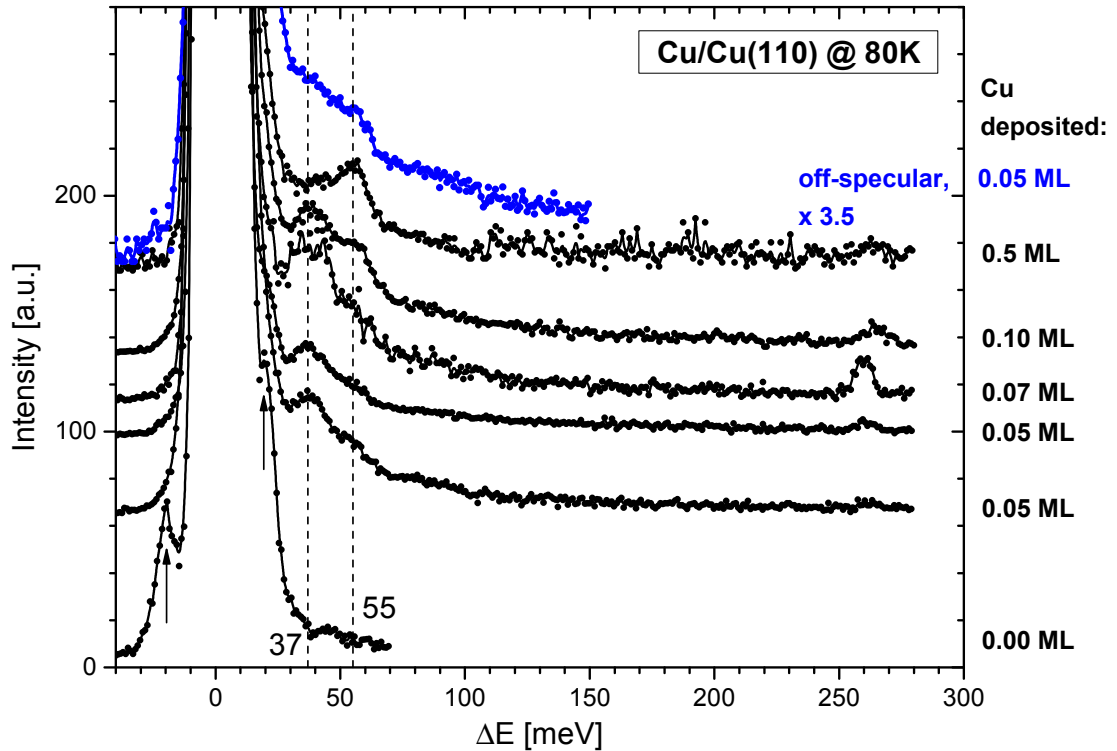
## 5.2 Experimentelle Resultate und Diskussion

### 5.2.1 Abhängigkeit von aufgedampfter Schichtdicke und Ausheiltemperatur

Der experimentelle Ablauf gestaltete sich für die zunächst diskutierten Ergebnisse folgendermaßen: bei gekühlter Probe ( $T \approx 80$  K) wurden bestimmte Mengen an Kupfer aufgedampft. Die verwendeten Aufdampfraten lagen im Bereich von  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ML}_{\text{Cu}(110)}/\text{s}$ . Anschließend wurden mit den üblichen kinematischen Parametern von  $E_0 = 5 \text{ eV}$  und  $\theta = 60^\circ$  HREEL-Spektren aufgenommen. Für geringe Mengen aufgedampften Kupfers wurden außerdem Ausheilexperimente durchgeführt: Dafür wurde die Probenkühlung für eine gewisse Zeit unterbrochen, bis die gewünschte Ausheiltemperatur  $T_{\text{ann}}$  erreicht wurde. Anschließend wurde die Probe wieder auf die ursprüngliche Temperatur gebracht, bei der dann Spektren der ausgeheilten Oberfläche aufgenommen werden konnten. Die erreichte Auflösung lag typischerweise bei 6 bis 8 meV. Bei den meisten der hier gezeigten Messungen wurde der interessierende Spektralbereich von etwa 20 bis 100 meV mit wesentlich mehr *Scans* gemessen als der Rest des Spektrums, um hier ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Abb. 5.2 zeigt HREEL-Spektren der Cu(110)-Oberfläche bei etwa 80 K, die mit unterschiedlichen Mengen an kalt-aufgedampftem Kupfer bedeckt ist. Das Spektrum der glatten Oberfläche zeigt außer der Oberflächenresonanz um 20 meV [8, 87] keine signifikanten

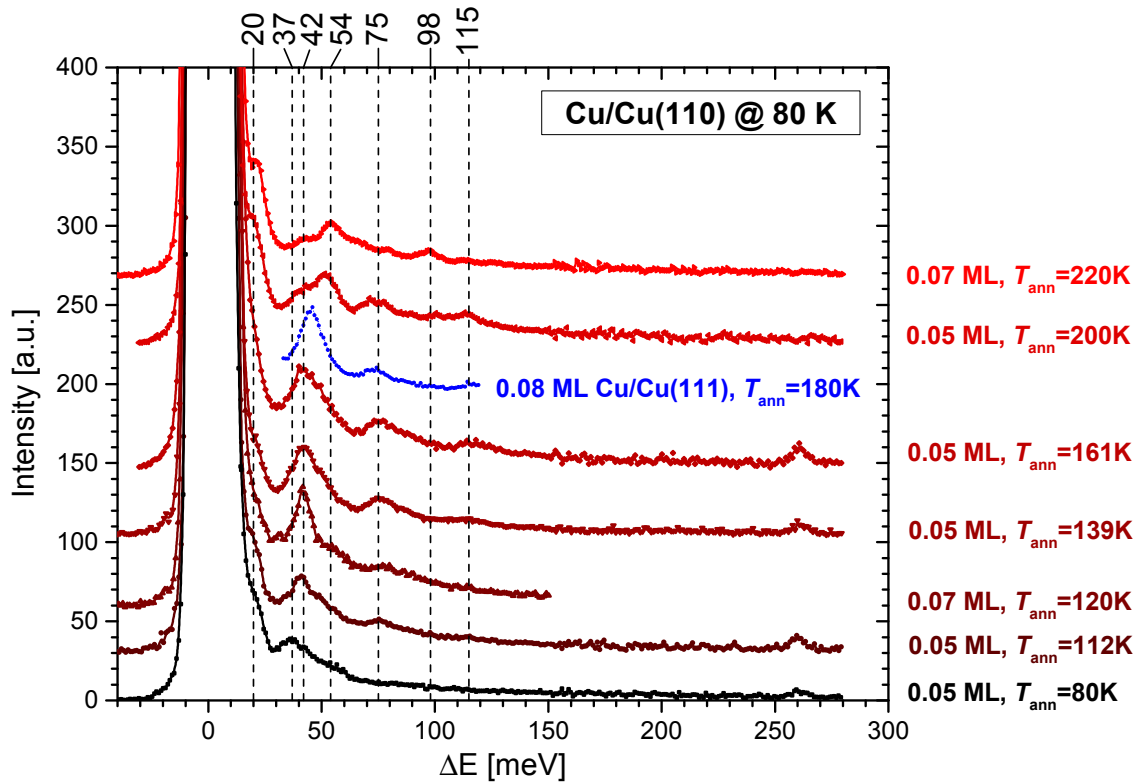
<sup>1</sup>Dabei wurde vorausgesetzt, dass CO auch auf der angerauten Oberfläche mit seiner Achse senkrecht zu Oberfläche adsorbiert. Dies scheint gerechtfertigt, wie IR-Messungen an CO auf kalt-aufgedampften Kupferfilmen [175] und HREELS-Messungen zur Adsorption von CO auf der aufgerauten Oberfläche selbst [35] zeigen.



**Abbildung 5.2:** HREEL-Spektren der durch unterschiedliche Mengen kalt-aufgedampften Kupfers aufgerauten Cu(110)-Oberfläche bei etwa 80 K. Die Spektren sind normiert auf den elastischen Peak. Die Oberflächenresonanz der glatten Oberfläche ist auf Gewinn- und Verlustseite mit einem Pfeil markiert. Die schwachen Verluststrukturen um 260 meV sind auf eine geringe CO-Kontamination zurückzuführen. Die gezeigte *off-specular*-Messung gehört zur gleichen Präparation wie das obere der beiden Spektren bei 0,05 ML.

Banden im Bereich unter 70 meV. Eine eventuell vorhandene Bande um 47 meV ist auf Kontamination durch Sauerstoff zurückzuführen. Die extrem geringe Intensität lässt aber auf Bedeckungen schließen, die vernachlässigbar sind. Bereits geringe Mengen an zusätzlich aufgedampftem Kupfer führen zu einer deutlichen Unterdrückung der Oberflächenresonanz (besonders auf der Gewinnseite gut zu erkennen). Dafür beobachtet man eine Mode um 37 meV mit einer schwachen Schulter bei 55 meV. Diese spektrale Signatur von 0,05 ML Cu/Cu(110) wurde reproduzierbar beobachtet. Stellvertretend sind zwei Messungen bei gleicher Bedeckung gezeigt, die zeitlich ein halbes Jahr auseinander liegen. Zusätzliches Aufdampfen von Kupfer führt zu einer Verstärkung der höherfrequenten Mode bei gleichzeitiger Reduktion der Intensität der niederfrequenten Bande. Das Spektrum von 0,5 ML Cu/Cu(110) wird komplett von der Bande bei 55 meV dominiert. In einer *off-specular*-Messung ( $\psi = -3^\circ$ ) erkennt man eine deutliche Reduktion der niederenergetischeren Bande, was auf deren Anregung durch Dipolstreuung schließen lässt.

Angeregt durch das interessante Ausheilverhalten der rauen Cu(111)-Oberfläche wurden vergleichbare Experimente auch mit der rauen Cu(110)-Oberfläche durchgeführt. Dabei ergab sich besonders im mittleren Temperaturbereich zwischen 120 und 180 K eine bemer-



**Abbildung 5.3:** HREEL-Spektren der durch geringe Mengen kalt-aufgedampften Kupfers aufgerauten Cu(110)-Oberfläche nach Ausheilen auf die angegebene Temperatur  $T_{\text{ann}}$ . Die Spektren wurden nach erneutem Herunterkühlen der Probe bei etwa 80 K aufgenommen und sind normiert auf den elastischen Peak. Die schwachen Verluststrukturen um 260 meV sind auf eine geringe CO-Kontamination zurückzuführen. Zum Vergleich ist in blau ein Spektrum von 0,08 ML Cu/Cu(111) mit  $T_{\text{ann}} = 180$  K gezeigt (aus [35]).

kenswerte Übereinstimmung der Resultate. Abb. 5.3 zeigt HREEL-Spektren der mit 0,05 bis 0,07 ML aufgerauten und anschließend auf die angegebene Temperatur ausgeheilten Cu(110)-Oberfläche. Bereits Ausheilen bis 112 K führt zu einer wesentlich besser definierten Bande, die leicht zu höheren Energien hin verschoben ist. Außerdem wird eine weitere Bande bei etwa 75 meV sichtbar. Ab etwa 140 K erscheint eine weitere noch höherfrequente Bande um 115 meV. Das Spektrum für  $T_{\text{ann}} = 161$  K ist bis auf die etwas niedrigere Energie der Bande bei 42 meV nahezu identisch mit dem an Cu/Cu(111) bei vergleichbaren Bedeckungen und Ausheiltemperaturen erhaltenen, das zum Vergleich eingezeichnet ist (blaues Spektrum). Oberhalb von Temperaturen um 200 K nimmt die Intensität der drei Banden ab, während zwei neue Banden bei 54 bzw. 98 meV zum Vorschein kommen. Wird die Probe bis Raumtemperatur ausgeheilt, so verschwinden auch diese Banden und es bleibt nur eine schwache Struktur um 47 meV zurück (hier nicht gezeigt), die eindeutig atomar adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet werden kann [151]. Das temperaturabhängige Verhalten ist auch in einem Konturplot in Abb. 5.5a dargestellt, allerdings mit einem wesentlich schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Aus der Literatur sind HREELS-Messungen zur Adsorption von Sauerstoff auf Cu(111) bei

tiefen Temperaturen verfügbar, in denen drei Banden bei 46, 76 und 102 bis 108 meV beobachtet wurden [179]. Sie wurden atomar adsorbiertem Sauerstoff, einer Peroxospezies ( $O_2^{2-}$ ) in *bridge*-Geometrie und einer *atop*-adsorbierten Peroxospezies zugeordnet und ihre Frequenzen stimmen gut mit den auf der rauen Cu(110)-Oberfläche beobachteten überein. In der Diplomarbeit von H. Maslosz werden Experimente zur Adsorption von Sauerstoff auf der glatten und rauen Cu(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen diskutiert. Hier wird von Banden bei 52, 60 und 117 meV berichtet. Die ersten beiden Banden wurden versuchsweise atomar adsorbiertem Sauerstoff an Defekten und molekular adsorbiertem Sauerstoff auf (111)-Terrassen zugeordnet. Die Bande bei 117 meV wurde als Oberschwingung von atomar adsorbiertem Sauerstoff interpretiert. Von auf der Cu(110)-Oberfläche bzw. auf polykristallinem Kupfer bei tiefen Temperaturen adsorbiertem Sauerstoff wird von Banden bei 52, 82 und 109 meV berichtet [180]. Die erste Bande wurde atomar adsorbiertem Sauerstoff, die beiden anderen molekular adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet. Wenngleich sich die Zuordnung der Banden nicht zweifelsfrei klären lässt und auch die molekulare Adsorption bei niedrigen Temperaturen kontrovers diskutiert wurde [181–184], lässt sich festhalten, dass die Adsorption von Sauerstoff auf Kupferoberflächen Anlass zu Schwingungen in einem breiten Frequenzbereich gibt und bei Experimenten an rauen Oberflächen von Cu(111) [35] und den in dieser Arbeit vorgestellten an Cu(110) eine Rolle spielt.

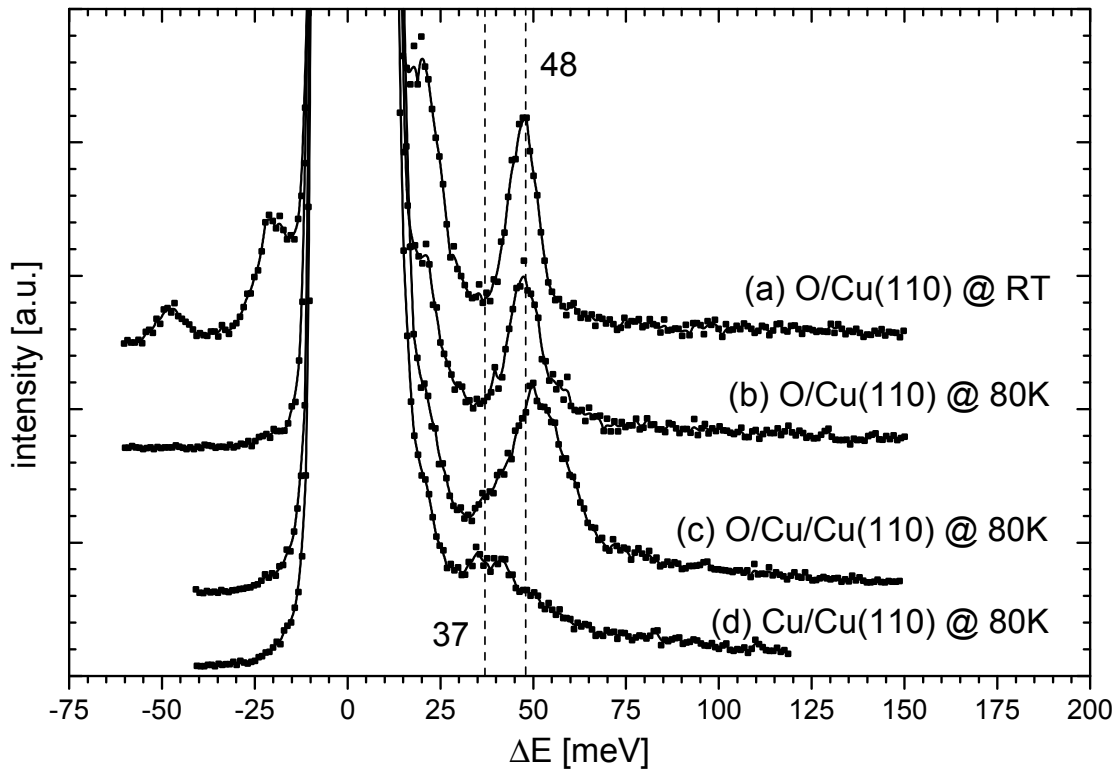
### 5.2.2 Adsorption von Sauerstoff und Einfluss auf das Spektrum von Cu/Cu(110)

Diese Beobachtung einer Sauerstoffkontamination, warf erneut die Frage nach dem Einfluss möglicher Adsorbate aus dem Restgas der UHV-Kammer auf. Auch die Möglichkeit, dass während des Verdampfens Verunreinigungen aus dem verwendeten Kupfer auf die Oberfläche aufgebracht wurden, musste in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grund wurden als erster Test bei Raumtemperatur 0,18 ML auf die präparierte Probe aufgedampft, die anschließend spektroskopiert wurde. Hierbei ergab sich keine spektrale Veränderung im untersuchten Bereich bis 60 meV, sodass davon ausgegangen werden konnte, dass bei den Experimenten unabhängig vom Aufdampfvorgang Sauerstoff aus dem Restgas auf der Probe adsorbierte.

Außerdem wurde die Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110) charakterisiert, um den Einfluss der Sauerstoffkontamination auf Teile der beobachteten spektralen Veränderungen ausschließen und diese so eindeutig der rauen Oberfläche zuschreiben zu können.

Die Adsorption bei Raumtemperatur (unter Ausbildung der  $(2 \times 1)$ -*added row*-Rekonstruktion) folgte dem bereits aus der Literatur bekannten Verhalten: ein Peak bei 48 meV, der der Cu–O-Streckschwingung von atomar adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet werden kann [151], wächst, ohne im Rahmen der verfügbaren Auflösung zu verschieben. Bei etwa  $2,5 L_c$  setzt Sättigung ein. Durch die Rekonstruktion verschiebt sich die Energie der Oberflächenresonanz von anfänglich etwa 20 meV auf 24 meV bei Sättigungsbedeckung [87, 151, 185].

Als nächstes wurde die Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110) bei 80 K untersucht. Dies war auch interessant, da in der Literatur widersprüchliche Aussagen zu finden waren, ob Sauerstoff bei tiefen Temperaturen molekular [147, 180] oder dissoziativ [151, 186] auf der Oberfläche adsorbiert. Die Ergebnisse sind im Anhang in Abb. A.14 zu sehen. Wie bei Raumtemperatur erkennt man auch bei tiefen Temperaturen für alle Angebote die Bande der Cu–O-Streckschwingungsfrequenz um 48 meV. Dies zeigt eindeutig, dass Sauerstoff auch



**Abbildung 5.4:** HREEL-Spektren von adsorbiertem Sauerstoff auf (a) der glatten Cu(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur (b) der glatten Cu(110)-Oberfläche bei etwa 80 K und (c) der rauen Oberfläche bei 80 K sowie das Spektrum der rauen Cu(110)-Oberfläche bei 80 K ohne beabsichtigtes Sauerstoffangebot (d). Es wurden jeweils  $0,1 L_c$  angeboten bzw.  $0,07 ML$  Kupfer aufgedampft.

bei tiefen Temperaturen dissoziativ auf Cu(110) adsorbiert. Im Vergleich zur Adsorption bei Raumtemperatur ist der Peak allerdings leicht verbreitert (s. auch Abb. 5.4), was durch eine Reduktion der Ordnung bei tiefen Temperaturen erklärt werden kann. Außerdem führt Adsorption eher zu einer Unterdrückung (oder Verbreiterung) der Oberflächenresonanz als zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen. Diese Beobachtungen stimmen allesamt mit denen in Referenz 151 überein.

Schließlich wurde untersucht, wie sich die Adsorption einer geringen Menge absichtlich angebotenen Sauerstoffs auf das Spektrum der rauen Cu(110)-Oberfläche auswirkt. Abb. 5.4 zeigt einen Vergleich der Spektren von Sauerstoff auf der glatten Oberfläche bei Raumtemperatur, bei gekühlter Probe und auf der rauen gekühlten Probe sowie des Spektrums der rauen Oberfläche ohne (beabsichtigtes) Sauerstoffangebot. Man erkennt für alle drei untersuchten sauerstoffbedeckten Oberflächen einen einzelnen Peak bei etwa 48 meV, der auf der rauen Oberfläche leicht zu höheren Energien verschoben zu sein scheint und vor allen Dingen deutlich verbreitert ist. Insbesondere wurden bei 80 K weder auf der glatten noch auf der rauen Probe Anzeichen für molekular adsorbierten Sauerstoff gefunden. Im Bereich der intrinsischen Anregung der rauen Oberfläche um 37 meV wurde keine durch Adsorption von Sauerstoff erhöhte Verlustwahrscheinlichkeit beobachtet. Die Verbreiterung auf der rauen Oberfläche als inhomogenem Substrat kann dadurch erklärt werden, dass

hier Sauerstoff auf Plätzen mit leicht unterschiedlicher Umgebung adsorbiert.

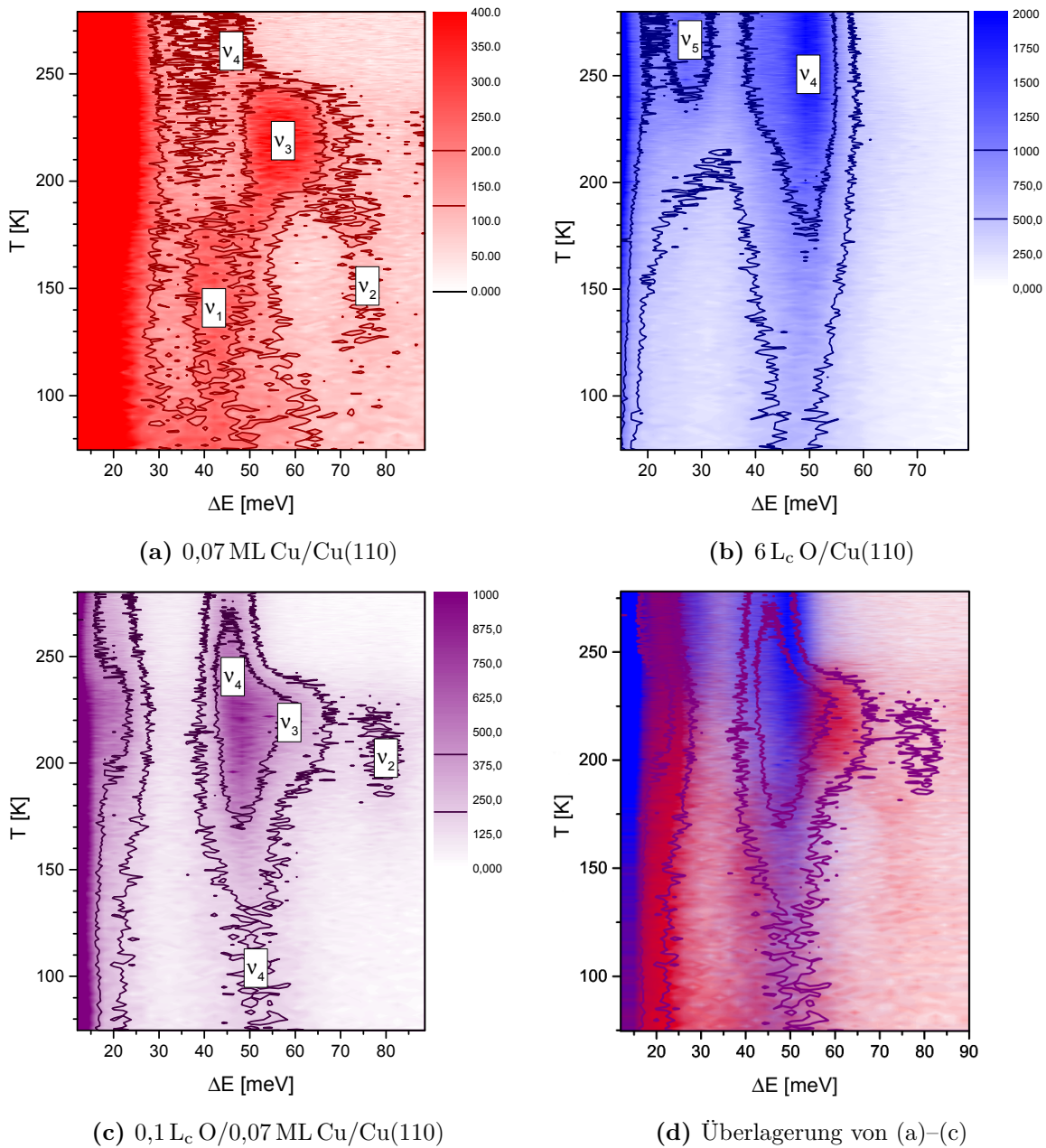
Um das temperaturabhängige Verhalten der rauen Cu(110)-Oberfläche für den Vergleich mit der sauerstoffbedeckten Oberfläche lückenlos verfolgen zu können, wurden in einigen Experimenten während des Aufwärmens *in-situ* Spektren aufgenommen. Aus experimentatorischen Gründen war es währenddessen jedoch nicht möglich, gleichzeitig auch die Proben temperatur zu bestimmen: Über die bei Temperaturmessungen mit dem Probenhalter verbundene Thermoleitung werden unweigerlich Wechselspannungssignale eingefangen, die sich auf des Probenpotential übertragen. Dies führt zu einer inakzeptablen Verschlechterung von Spektrometerauflösung und gemessener Intensität. Daher wurde in einem Testlauf unter sonst identischen Bedingungen (beispielsweise war die Probe in Messposition und die Elektronenquelle des Spektrometers wurde mit der üblichen Leistung betrieben) die Aufwärmkurve nach Stoppen der Probenkühlung aufgenommen. Somit konnte bei den später durchgeführten Messungen über die verstrichene Zeit nach Beenden des Kühlvorgangs jedem aufgenommenen Spektrum eine Temperatur zugeordnet werden. Auf die Reproduzierbarkeit des Aufwärmvorgangs kann zum einen aus den vergleichbaren Zeiten geschlossen werden, die in den zuvor durchgeführten Versuchen jeweils für das Erreichen einer bestimmten Temperatur benötigt wurden. Außerdem wurde auch die *in-situ*-Beobachtung des Ausheilvorganges von 0,07 ML Cu/Cu(110) zweimal durchgeführt und die Ergebnisse stimmen sehr gut überein.

Ein weiterer Aspekt, der nicht unerwähnt bleiben soll, ist außerdem, dass die durch das Aufwärmen hervorgerufenen Änderungen an der Oberfläche im Allgemeinen gleichzeitig zu einer Änderung der Austrittsarbeit führen.<sup>2</sup> Auch die Probenposition kann sich durch den Aufwärmprozess geringfügig ändern. Diese Effekte müssten idealerweise durch Nachjustage kompensiert werden, was jedoch während der *in-situ*-Messungen nicht möglich war. Daher können keine quantitativen Aussagen über Veränderungen der (absoluten) Intensitäten gemacht werden.

Abb. 5.5 zeigt die gewonnenen Aufwärmkurven für unterschiedlich präparierte Oberflächen in Konturdarstellung. Die Intensität der Farbe gibt dabei die jeweils gemessene Intensität wider. Da die Spektren schnell gemessen werden mussten, um eine befriedigende Temporaufauflösung zu erzielen, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis leider wesentlich schlechter als bei den zuvor gezeigten Spektren. Zur Verdeutlichung sind daher für jeweils zwei Niveaus Konturen eingezeichnet. Diese wurden so ausgewählt, dass sie den beobachteten Verlauf möglichst deutlich wiedergeben. Bereiche erhöhter Verlustwahrscheinlichkeit wurden mit  $\nu_1$  bis  $\nu_5$  gekennzeichnet.

Der Aufwärmverlauf der rauen Oberfläche ohne Sauerstoffangebot (Abb. 5.5a) stimmt gut überein mit den Einzelmessungen aus Abb. 5.3. Diese Spektren lassen sich daher zur genaueren Bestimmung der Frequenzen heranziehen. Es lassen sich insgesamt vier Bereiche ausmachen: Unterhalb von etwa 100 K beobachtet man eine erhöhte Intensität v. a. im Bereich zwischen 30 und 40 meV, die möglicherweise als Vorläufer der ausgeheilten Mode

<sup>2</sup>Die hier betrachteten geringen Mengen an Sauerstoff ( $\Delta\phi \approx 50$  meV für 0,1 L<sub>c</sub>) und die Oberflächenrauigkeit ( $\Delta\phi \approx 0$  meV für 0,07 ML) führen allerdings nur zu kleinen Änderungen der Austrittsarbeit. Diese Werte sind zu vergleichen mit der Austrittsarbetsänderung um  $\Delta\phi \approx -500$  meV für eine aufgedampfte Menge von 0,5 ML. Eine Sättigungsbedeckung von Sauerstoff auf Cu(110) ändert die Austrittsarbeit bei Raumtemperatur etwa um  $\Delta\phi \approx 100$  meV, bei 80 K hingegen um etwa  $\Delta\phi \approx 300$  meV, wobei ein Maximum von 350 meV bereits vor Sättigungsbedeckung auftritt. Die angegebenen Werte wurden durch Nachjustage des Probenpotentials abgeschätzt.



**Abbildung 5.5:** Konturplots der Ausheilexperimente an der Cu(110)-Oberfläche: (a) 0,07 ML Cu/Cu(110). (b) Sättigungsbedeckung Sauerstoff (6 L<sub>c</sub>) auf der glatten Cu(110)-Oberfläche, Gasangebot bei gekühlter Probe. (c) 0,1 L<sub>c</sub> Sauerstoff auf 0,07 ML Cu/Cu(110), Gasangebot bei gekühlter Probe. (d) Graphische Überlagerung der Intensitäten aus (a) und (b) sowie der Kontur aus (c). Die Skala in (a) bis (c) gibt jeweils die Zählrate in cps an. Die Skalen in (d) entsprechen denen der jeweiligen Einzelgrafik. Man beachte die unterschiedlich skalierten Abszissen, die dem jeweiligen Messbereich entsprechen.

$\nu_1$  angesehen werden kann. Zwischen 100 und 180 K dominieren die Moden  $\nu_1$  bei 42 meV und  $\nu_2$  bei 75 meV. Zwischen etwa 190 und 240 K verschwinden diese beiden Banden; stattdessen tritt Mode  $\nu_3$  bei 54 meV spektral in Erscheinung. Angedeutet sieht man in diesem Temperaturbereich außerdem auch noch die Mode um 98 K. Oberhalb von 240 K schließlich bleibt nur Mode  $\nu_4$  zurück, die bereits atomar adsorbiertem Sauerstoff zugeordnet wurde.

Die Aufwärmkontur der glatten, mit  $6 L_c$  Sauerstoff bedeckten Cu(110)-Oberfläche (Abb. 5.5b) ist demgegenüber sehr übersichtlich: Die Sauerstoffbande  $\nu_4$  bei 48 meV wird im Wesentlichen intensiver und ändert etwas die Form (wird ab 220 K leicht asymmetrisch); gleichzeitig bildet sich ab etwa 230 K die Oberflächenresonanz  $\nu_5$  heraus. Ein Spektrum, das nach Erreichen der Raumtemperatur und Nachjustieren aufgenommen wurde, zeigt die Resonanz bei 21 meV, die Cu–O-Streckschwingung bei 47 meV.

Die mit  $0,1 L_c$  Sauerstoff bedeckte raue Oberfläche schließlich (Abb. 5.5c) zeigt eine Mischung der beiden zuvor diskutierten Systeme. Durchweg ist die Mode atomaren Sauerstoffs  $\nu_4$  zu beobachten. Bereits bei niedrigen Temperaturen scheint die intrinsische Anregung der rauhen Oberfläche bei etwa 37 meV sogar unterdrückt zu sein; dies lässt sich allerdings in den Spektren aus Abb. 5.4 nicht erkennen. Auch im Bereich von Mode  $\nu_1$  wird keine Intensität beobachtet. Auf der absichtlich Sauerstoff ausgesetzten rauhen Oberfläche bildet sich die Mode  $\nu_2$ , die wohl molekularem Sauerstoff zugeordnet werden kann, erst bei deutlich höheren Temperaturen heraus als auf der unbegasteten Oberfläche. Genau im gleichen Temperaturbereich hingegen bildet sich Mode  $\nu_3$  heraus, die auf der glatten sauerstoffbedeckten Oberfläche nicht beobachtet wurde und die somit eindeutig mit der rauhen Oberfläche in Zusammenhang gebracht werden kann.

Die Kernaussagen des Vergleichs der drei Ausheilexperimente lassen sich besonders gut an Abb. 5.5d erkennen, wo die Teilergebnisse grafisch überlagert dargestellt sind: Es lässt sich festhalten, dass trotz unvermeidlicher Sauerstoffkontamination intrinsische Anregungen auch auf der rauhen Cu(110)-Oberfläche beobachtet wurden, die nicht sauerstoffinduziert sind. Dies gilt besonders für die Anregung der unausgeheilten Oberfläche bei 37 meV und die Bande  $\nu_1$  der schwach ausgeheilten Oberfläche. Beide Banden liegen energetisch unterhalb der Cu–O-Streckschwingung. Auch Bande  $\nu_3$ , die bei höheren Ausheiltemperaturen spektral dominiert, ist klar auf die Oberflächenrauigkeit zurückzuführen. Es scheint zwar unwahrscheinlich, dass die ausgeheilte Oberfläche Sauerstoff Adsorptionsplätze bietet, die energetisch denen der rauerer unausgeheilten Oberfläche vorzuziehen wären; dennoch kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass es sich um Sauerstoff handelt, der an speziellen Defektplätzen adsorbiert ist.

Die Ähnlichkeit zu den Anregungen der rauhen Cu(111)-Oberfläche legt nahe, auch die Anregungen der Cu(110)-Oberfläche als hochenergetische Oberflächenphononen zu interpretieren. Es gibt aber noch einen alternativen Interpretationsansatz, der bislang in keiner der erwähnten Arbeiten diskutiert wurde und der im Folgenden kurz vorgestellt und erörtert werden soll.

### 5.2.3 Alternativer Erklärungsansatz: lokalisierte Plasmonen

Während plasmonische Anregungen von einzelnen Adatomen oder kleinen, aus wenigen Atomen bestehenden Kupferclustern als alternative Erklärung wohl ausgeschlossen werden können [187], ist es prinzipiell denkbar, dass elektronische Zustände, die an den längeren



Ketten bzw. Inseln lokalisiert sind, die sich bei Temperaturen um 180 K herausbilden, Anlass zu plasmonischen Anregungen geben. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass dieses Szenario nicht unplausibel ist und tatsächlich Energien im beobachteten Bereich erwartet werden können:

Die bei der Elektronenstreuung übertragenen Impulse liegen mit den typischen benutzten kinematischen Parametern von  $E_0 = 5 \text{ eV}$ ,  $\Delta E = 50 \text{ meV}$ ,  $\theta = 60^\circ$  und  $\psi = 0^\circ$  bei etwa  $q_{\parallel} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , sie sind also vergleichsweise klein. Systematische Messungen zu plasmonischen Anregungen in ultradünnen Silberfilmen auf Si(111)-(7×7) zeigten, dass sich in Nanostrukturen des Films lokalisierte stehende plasmonische Wellen ausbilden, wenn die zum Impulsübertrag gehörende Wellenlänge  $\lambda_{\parallel} = 2\pi/q_{\parallel} > \lambda_c = 2\pi/q_c = L$  wird, wobei  $L$  für die Durchschnittsgröße der Körner oder Inseln des Films steht [188]. Für Impulsüberträge unterhalb des kritischen Werts  $q_c$  dispergiert die beobachtete Anregung daher nicht. Dieses Regime würde mit dem oben angegebenen Impulsübertrag für Inseln gelten, die kleiner als etwa 130 nm sind. Die Durchschnittslänge von Inseln für nicht zu große Bedeckungen im untersuchten Temperaturbereich liegt bei etwa  $L = \lambda_c = 30 \text{ nm}$ , wie vorläufige STM-Messungen an Cu(111) aus der Morgenstern-Gruppe [189] bzw. Referenz 68 für Cu(110) zeigen. Weiter muss im vorliegenden Fall rauer Kupferoberflächen zwingend der Einfluss des metallischen Substrats berücksichtigt werden: Die Abschirmung durch Elektronen in den darunter liegenden Volumenzuständen könnte, ähnlich wie beim akustischen Oberflächenplasmon (Kapitel 3), zu einer drastischen Absenkung der Anregungsenergie führen. Dieser Effekt lässt sich pauschal in die Überlegungen mit einbeziehen, indem man für die plasmonischen Anregungen die Dispersionsrelation des ASP auf Cu(111) voraussetzt. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass stehenden Wellen auf Basis des akustischen Oberflächenplasmons durchaus vorstellbar scheinen [190]. Mit dem „eingefrorenen“ Impuls  $q_c$  und der Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{Gr}}$  des ASPs (Anregung I in Tabelle 3.1) erhält man die zugehörige Anregungsenergie zu  $\Delta E \approx v_{\text{Gr}} q_c = v_{\text{Gr}} \cdot 2\pi/\lambda_c \approx 64 \text{ meV}$ . Dies liegt in Anbetracht der Grobheit der Abschätzung überraschend nahe an den beobachteten Anregungen und zeigt, dass die beobachteten Anregungen an rauen Kupferoberflächen anstelle von hochenergetischen Oberflächenphononen auch als plasmonische Anregungen interpretiert werden können. Sie wären dann als eine Art lokalisiertes akustisches Oberflächenplasmon zu verstehen.

### 5.3 Zusammenfassung

Die Cu(110)-Oberfläche wurde durch Kaltabscheidung geringer Mengen von zusätzlichem Kupfer im Submonolagenbereich kontrolliert aufgeraut. Es konnte gezeigt werden, dass die so präparierte Oberfläche wie im Falle der Cu(111)-Oberfläche [35,36] niederenergetische Anregungen ermöglicht, die auf der glatten Oberfläche nicht beobachtet werden. Kontamination durch die beiden wahrscheinlichsten Kandidaten Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid konnte als Ursache ausgeschlossen werden, sodass davon auszugehen ist, dass es sich tatsächlich um intrinsische Anregungen der Oberfläche handelt. Ebenfalls in Analogie zu Cu(111) wurde nach Ausheilen der rauen Oberfläche der dominante Beitrag zur Anregung bei höheren Energien beobachtet. Allerdings erfolgt keine graduelle Verschiebung; vielmehr scheinen sich die Intensitätsverhältnisse zwischen zwei Anregungen zu ändern. Das detaillierte Ausheilverhalten der rauen Cu(110)-Oberfläche ist komplex, da in Abhängigkeit von der Temperatur

eine Vielzahl von Moden spektral in Erscheinung tritt. Auch dies ist, wenngleich in den Vorarbeiten nicht explizit untersucht und erwähnt, eine Parallele zur Cu(111)-Oberfläche: Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der meisten Spektren in Referenz 35 lässt keine Aussagen über das Vorliegen dieser viel schwächeren höherfrequenten Moden zu. Allerdings kann für die dort in Abbildungen 5.2, 5.4 und 5.5 gezeigten Spektren mit einer Bedeckung von  $0,08 \text{ ML}_{\text{Cu}(111)}$  und Ausheiltemperaturen zwischen 150 und 180 K ebenfalls die auf der Cu(110)-Oberfläche zweitstärkste Mode bei etwa 75 meV sowie angedeutet die Mode bei 115 meV ausgemacht werden. Auf beiden Oberflächen korreliert das Ausheilverhalten mit der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmorphologie.

Der physikalische Ursprung der Anregungen konnte mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden nicht aufgeklärt werden. Die bereits bestehende Annahme, dass es sich um hochfrequente Vibrationen von niederkoordinierten Kupferadatomten handeln könnte, wurde um die Hypothese ergänzt, dass plasmonische Anregungen lokalisierter elektronischer Zustände mögliche Kandidaten für die beobachteten Moden sind. Während der Energiebereich plausibilisiert werden konnte, kann eine eindeutige Klärung nur durch eine rigorose theoretische Behandlung erfolgen.

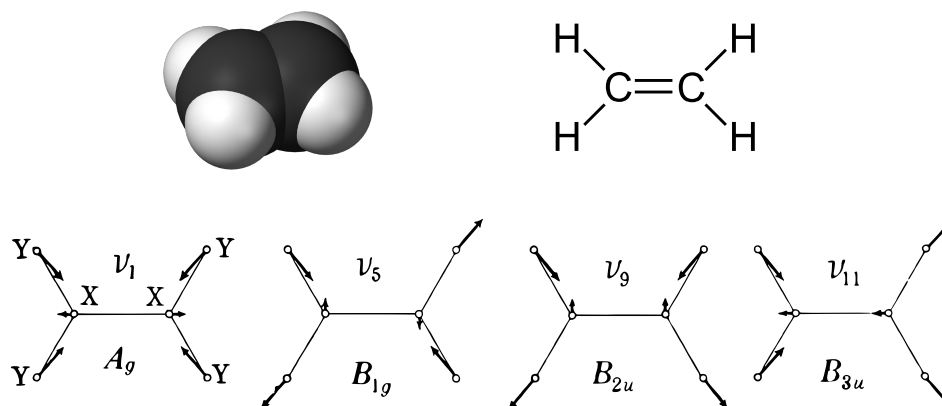
Im Zusammenhang mit den Nachforschungen zur Sauerstoffkontamination konnte außerdem gezeigt werden, dass Sauerstoff auf der Cu(110)-Oberfläche auch bei Temperaturen unter 100 K dissoziativ adsorbiert, was zuvor kontrovers diskutiert worden war.

# 6 Adsorption von Ethen auf der glatten und rauen Cu(110)-Oberfläche

## 6.1 Einleitung

Die Adsorption von Ethen ( $C_2H_4$ , siehe Abb. 6.1), dem kleinsten Vertreter der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, auf der Cu(110)-Oberfläche wurde mittels IRRAS bereits in der Diplomarbeit des Autors untersucht [19], wo auch eine umfangreichere Darstellung der Literatur zu diesem System gefunden werden kann. Anlass zu den Untersuchungen gaben das ungeklärte Verhalten des Moleküls auf der Oberfläche und widersprüchliche Aussagen in der Literatur zur Adsorptionsgeometrie [192–198]. Unerklärt waren die starke Dipolanregung der CC-Streckschwingung  $\nu_2$  und der  $CH_2$ -Scherschwingung  $\nu_3$  [19, 193, 194, 199], die im freien Molekül ausschließlich Raman-aktiv sind (Raman-IR-Ausschlussprinzip für zentrosymmetrische Moleküle [200], für eine Übersicht über die Normalmoden von Ethen siehe [191] oder beispielsweise [19]), und die auch auf anderen einkristallinen Kupferoberflächen nur ausgesprochen schwach IR-aktiv sind [201–203]. Umgekehrt wurde mit zunehmender Bedeckung ein Verschwinden der auf den anderen Kupferoberflächen dominanten  $CH_2$ -aus-der-Ebene-Schwingung  $\nu_7$  aus den IRRAS-Spektren beobachtet. In der Diplomarbeit des Autors wurde bereits die Vermutung geäußert, dass die Mode möglicherweise nicht aus den Spektren verschwindet, sondern stark verbreitert, sodass der zugehörige Peak sich nicht aus dem Rauschen absetzen kann. Diese Vermutung wurde in der Diplomarbeit von E. Welsch bestätigt, in der mittels HREELS die Dipolaktivität der Mode auch bei hohen Bedeckungen nachgewiesen werden konnte [37]. Auch die Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$  zeigten, völlig in Übereinstimmung mit IRRAS, starke Dipolaktivität.

In jener Arbeit [37] wurde weiter ein interessantes bedeckungsabhängiges Verhalten der stoßangeregten CH-Streckschwingungen in den HREEL-Spektren beschrieben. Eine Illustration der atomaren Verschiebungen der CH-Streckschwingungen nach G. Herzberg [191] ist in Abb. 6.1 dargestellt. In [37] wird ein Verschwinden der Moden mit zunehmender Bedeckung aus der Spiegelrichtung beschrieben, wobei sie *off-specular* detektierbar blieben. Dies wurde versuchsweise durch Anwendung der Auswahlregeln zur Stoßstreuung (siehe Abschnitt 2.2.3) erklärt. Eine erneute Durchsicht der Daten ergab nun jedoch, dass die Unterdrückung der Moden in Spiegelrichtung bei hohen Bedeckungen nicht aus den Messdaten folgt, die fehlerhaft ausgewertet worden waren (siehe Anhang A.8.1). Die Abnahme der (winkelunabhängigen) Intensität der Moden folgt jedoch eindeutig aus den in [37] diskutierten Daten. Diese Resultate wurden allerdings nur mit einer Orientierung der Probe (Einfallsebene parallel zu  $[1\bar{1}0]$ ) und mit einer bestimmten Primärenergie gewonnen. Um den Überblick zu vervollständigen, wurden in der vorliegenden Arbeit weitere HREELS-Messungen in Abhängigkeit von Ethenangebot und *off-specular*-Winkel zur Adsorption von Ethen auf Cu(110) bei verschiedenen Primärenergien und Probenorientierungen durchgeführt. Dabei konnte die Abnahme der Intensität der CH-Streckschwingungen jedoch für keine der gewählten Kombinationen reproduziert werden, sodass schließlich das Experiment



**Abbildung 6.1:** Kalottenmodell (oben links) und Lewisformel (oben rechts) von Ethen sowie atomare Verschiebungen der CH-Streckschwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_9$  und  $\nu_{11}$  nach G. Herzberg [191].

aus [37] mit identischer Probenorientierung und Primärenergie wiederholt wurde. Dabei wurde das Ergebnis reproduziert. Allerdings scheint aufgrund der erforderlichen speziellen Kombination der experimentellen Parameter eine Erklärung durch die Auswahlregeln der Stoßstreuung unwahrscheinlich.

Im Rest dieses Kapitels werden die Ergebnisse dieser systematischen Untersuchung vorgestellt und diskutiert. Abschließend wird kurz auf die Untersuchung der Adsorption von Ethen auf der rauen Cu(110)-Oberfläche eingegangen.

## 6.2 Experimentelle Resultate und Diskussion

Für die Experimente wurde die Probe mit Flüssigstickstoff auf Temperaturen um 80 K gekühlt und anschließend mit Ethen begast. Bei den bedeckungsabhängigen Experimenten wurde hierfür mehrmals für kurze Zeit ein (unkorrigierter) Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar Ethen in die Kammer eingelassen und die Oberfläche jeweils nach entsprechendem Abfall des Druckes spektroskopiert. Für winkelabhängige Messungen wurde das gewünschte Angebot ebenfalls durch einmaliges Rückfüllen der Kammer bei demselben Partialdruck realisiert. Bei allen in diesem Kapitel besprochenen HREELS-Messungen betrug der Einfallswinkel  $\theta = 60^\circ$ ; die übrigen kinematischen Parameter wurden variiert und sind jeweils angegeben. In Analogie zu Abschnitt 4.3.1 wird im folgenden die Messgeometrie als „parallel“ bezeichnet, wenn die Probe so orientiert war, dass die Einfallsebene parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung lag und als „senkrecht“, wenn die Probe im Vergleich dazu um  $90^\circ$  um die Oberflächennormale gedreht, also mit den Reihen senkrecht zur Einfallsebene, vorlag.

### 6.2.1 Streuquerschnitt der CH-Streckschwingungen von Ethen auf Cu(110)

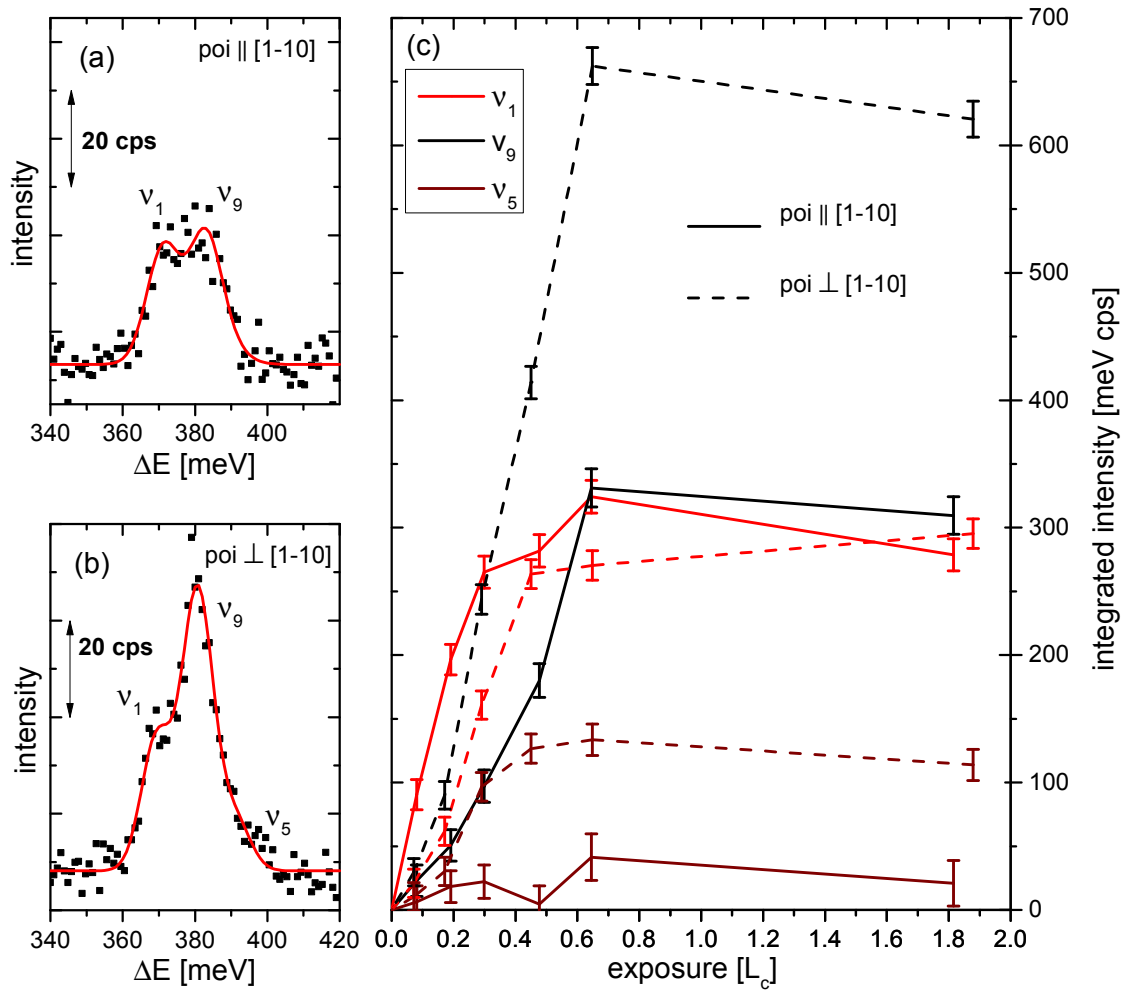
#### 6.2.1.1 Einfluss der Probenorientierung

Bei der Untersuchung des Einflusses der verschiedenen experimentellen Parameter sollte zunächst die Probenorientierung bei im Vergleich zu [37] festgehaltener Primärenergie von  $E_0 = 5$  eV geändert werden. Allerdings stellte sich heraus, dass für senkrechte Geometrie bei

dieser Primärenergie auch nach ausgiebiger Justage des Spektrometers nur eine elastische Zählrate von maximal 35 kcps erreicht werden konnte. Diese Zählrate genügt nicht, um mit befriedigendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu spektroskopieren. Um dennoch die beiden Messgeometrien bei derselben Primärenergie vergleichen zu können, wurden Messungen für beide Geometrien bei einer Primärenergie von 9 eV durchgeführt.

Zunächst muss festgehalten werden, dass auch bei einer Primärenergie von 9 eV die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen von Ethenbedeckung und Probenorientierung abhängt. Für parallele Geometrie erhält man mit zunehmender Bedeckung zunächst eine Abnahme der Intensität bis etwa  $0,085 L_c$ , die aber durch eine anschließende Steigerung um fast drei Größenordnungen überkompensiert wird. Für senkrechte Geometrie hingegen beobachtet man eine monotone Zunahme der elastischen Intensität um etwa eine Größenordnung. Dies hat zur Folge, dass bei paralleler Geometrie für kleine Bedeckungen die stoßgestreuten Moden vor einem geringen Untergrund auch in Spiegelrichtung sehr gut detektiert werden können, während bei senkrechter Geometrie bereits bei kleinen Bedeckungen die dipolangeregten Moden spektral dominieren. Ab einem Ethenangebot von etwa  $0,2 L_c$  sind aber die spekularen Spektren in beiden Geometrien von der Dipolstreuung dominiert. Die Beiträge der dipolangeregten Schwingungen sind dann vergleichbar und hängen in guter Näherung nicht von der Probenorientierung ab.

Anders verhält es sich für die CH-Streckschwingungen. Diese sind stoßangeregt, wie sich anhand der im nächsten Abschnitt diskutierten Winkelabhängigkeit der Moden ergibt. Die spekularen HREEL-Spektren einer Sättigungsbedeckung Ethens auf Cu(110) für die beiden Probenorientierungen sind im Bereich der CH-Streckschwingungen in den Abbildungen 6.2a und 6.2b zu sehen. Von den vier zugehörigen Eigenmoden im Bereich knapp unterhalb von 400 meV beobachtet man wie auch in [37] beschrieben mindestens zwei eindeutig, wobei der Beitrag einer dritten Mode wahrscheinlich ist. Eine direkte Modenzuordnung kann aufgrund der bereits in der Gasphase eng benachbarten Eigenenergien zunächst nicht erfolgen. Dies wäre nur möglich, sollten Auswahlregeln der Stoßstreuung angewandt werden können. Die Positionen der jeweiligen Banden sind im Rahmen der Auflösung von der Geometrie unabhängig. Daher kann geschlossen werden, dass es sich in beiden Fällen um dieselben Moden handelt. Mit 370 meV und 382 meV stimmen die Positionen der beiden stärksten Banden im Rahmen der Auflösung außerdem mit denen von Ethen auf Cu(111) überein [88, 203, 204]. Auch die übrigen beobachteten Banden zeigen keine großen Abweichungen, woraus geschlossen werden kann, dass die Bindungsverhältnisse auf beiden Oberflächen sehr ähnlich sind. Da DFT-Rechnungen außerdem nur eine sehr schwache Abhängigkeit der Stärke der CH-Bindungen und der Frequenz der zugehörigen Streckschwingungen vom Adsorptionsplatz auf Kupfer ergaben [88, 205], kann angenommen werden, dass die Bandenzuordnung analog zu Cu(111) ist, wo die niederenergetischere der beiden Banden als  $\nu_1$  und die höherenergetischere als  $\nu_9$  identifiziert wurde. Auch auf der mit Cu(110) eng verwandten Pd(110)-Oberfläche, wo alle vier CH-Streckschwingungen aufgelöst werden konnten [206], wurden die beiden stärksten mittleren Banden entsprechend als  $\nu_1$  und  $\nu_9$  identifiziert. Diese Modenzuordnung für Ethen/Cu(110) weicht von der in [37] angegebenen ab. Da diese jedoch auf der Basis fehlinterpretierter Auswahlregeln abgeleitet wurden, stellt dies keinen ernsthaften Einwand dar. Die schwach angedeutete Bande bei 391 meV schließlich muss aufgrund der Frequenzen in der festen Phase [207] höchstwahrscheinlich als  $\nu_5$  interpretiert werden. Auch diese Zuordnung ist analog zu Ethen/Pd(110) [206]. Die unterschiedlichen relativen Intensitäten der beiden dominanten



**Abbildung 6.2:** (a) Spekulares HREEL-Spektrum einer Sättigungsbedeckung Ethens auf Cu(110) bei 80 K und einer Primärenergie von  $E_0 = 9\text{ eV}$  im Bereich der CH-Streckschwingungen. Die Einfallsebene (*plane of incidence*, poi) ist parallel zu den Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert. (b) wie (a) bei gedrehter Probe (poi  $\perp$   $[1\bar{1}0]$ ), beide Spektren sind nicht auf den elastischen Peak normiert. (c) Entwicklung der absoluten Intensitäten mit zunehmendem Gasangebot für parallele Geometrie (durchgezogene Linien) und senkrechte Geometrie (gestrichelt). Die zur senkrechten Orientierung gehörenden Spektren sind in Abb. 6.4b zu sehen.

Moden  $\nu_1$  und  $\nu_9$  in Abhängigkeit der Probenorientierung sind augenfällig.

Entsprechende Spektren wurden für beide Probenorientierungen für eine Reihe kleinerer Gasangebote aufgenommen. Es zeigte sich, dass die Peakpositionen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von der Bedeckung abhingen. Daher wurden die Spektren aller Bedeckungen bei einer Probenorientierung simultan durch Anfitzen von gaußförmigen Linien ausgewertet, wobei die Peakpositionen und -breiten für alle Spektren gleichzeitig optimiert wurden und nur Peakintensitäten und Untergrund unabhängig für jedes einzelne Spektrum behandelt wurden. Die oben angegebenen Peakpositionen sind die Mittelwerte der erhaltenen Positionen für beide Geometrien. Die erhaltenen Intensitäten sind in Abb. 6.2c zu sehen.

Die Intensität aller Moden nimmt mit der Bedeckung monoton zu; eine Verringerung der Intensitäten wie in [37] geschildert ist nicht zu beobachten. Die Anisotropie der relativen Intensitäten von  $\nu_1$  und  $\nu_9$  bei allen untersuchten Bedeckungen ist deutlich zu erkennen. Allerdings ist ein Vergleich der absoluten Intensitäten nicht möglich, da zwischen beiden Messungen die Probe gedreht werden musste, was ein Belüften und Ausheizen der Kammer mit anschließender Neujustage des Spektrometers zur Folge hat. Die gemessenen elastischen Intensitäten können für die stoßgestreuten Banden nicht als Referenz dienen. Geht man davon aus, dass sich der Spektrometerdurchsatz zwischen beiden Messungen nicht verändert hat, so erhält man bei hohen Bedeckungen für beide Geometrien identische Streuquerschnitte für  $\nu_1$ . Die Anregung von  $\nu_9$  hingegen wäre für parallele Geometrie im Vergleich zu senkrechter Geometrie unterdrückt.

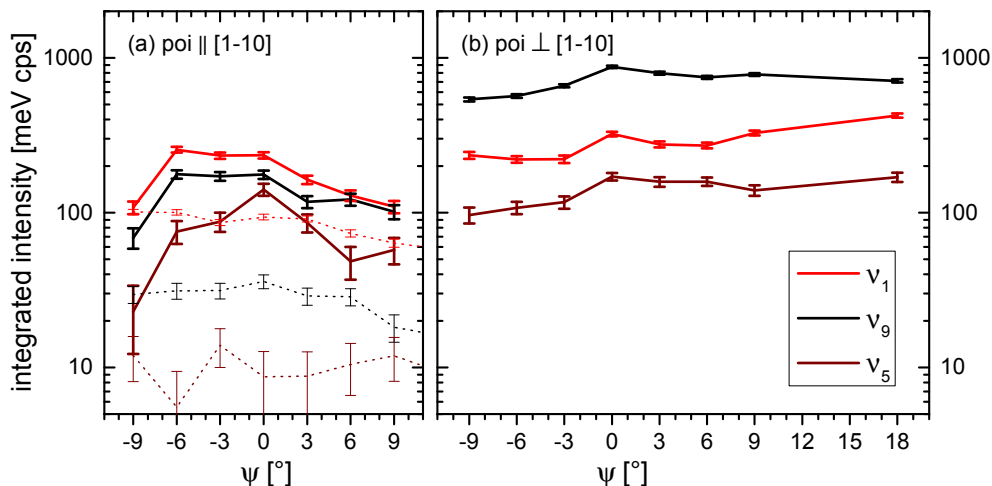
Aufgrund einer fehlenden Referenz ist jedoch auch der umgekehrte Fall möglich: Da die Entwicklung der Intensität von  $\nu_9$  mit zunehmender Bedeckung für beide Geometrien ähnlich und lediglich skaliert erscheint, kann auch argumentiert werden, dass die Streuquerschnitte für  $\nu_9$  in beiden Fällen gleich sein sollten. In diesem Falle wäre  $\nu_1$  für senkrechte Orientierung im Vergleich zu paralleler Orientierung unterdrückt. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt werden, dass nicht dieses sondern das erste Szenario konsistent mit Modenzuordnung und Adsorptionsgeometrie ist.

### 6.2.1.2 Winkelabhängigkeit der Streuquerschnitte

Für 9 eV Primärenergie wurden bei Sättigungsbdeckung auch Winkelserien in beiden Messgeometrien aufgenommen, wobei der *off-specular*-Winkel  $\psi$  in 3°-Schritten von  $-9^\circ$  bis  $+9^\circ$  variiert wurde. Die Winkelserien wurden wie im vorigen Abschnitt für die Angebotsreihen beschrieben ausgewertet, wobei diesmal angenommen wurde, dass die Peakposition und -breite nicht vom *off-specular*-Winkel abhing. Das Ergebnis der Fitprozeduren ist in Abb. 6.3 zu sehen. Man erkennt für beide Geometrien eine sehr schwache Abhängigkeit der Intensitäten vom *off-specular*-Winkel, woraus geschlossen werden kann, dass die Moden ausschließlich stoßangeregt sind, was resonante Streuung mit einschließen soll. Wie für 5 eV ist auch bei 9 eV Primärenergie, wo aufgrund des kleineren Verhältnisses der Verlustenergie zur Primärenergie die Auswahlregeln (ii) und (iii) der Stoßstreuung (Seite 23) strengere Gültigkeit besitzen sollten, keine Unterdrückung der Moden in Spiegelrichtung festzustellen. Die relativen Peakintensitäten hängen ebenfalls nur schwach vom Winkel ab, sodass die oben für spekulare Spektren beschriebene Anisotropie sich *off-specular* fortsetzt.

Für parallele Geometrie wurde auch eine Winkelserie bei kleinem Ethenangebot aufgenommen. Aus den ebenfalls in Abb. 6.3a dargestellten Fitresultaten folgt wie erwartet, dass die CH-Streckschwingungen bereits bei kleinen Bedeckungen stoßgestreut angeregt werden. Die Ergebnisse der winkelabhängigen Messungen bei einer Primärenergie von 9 eV sind somit konsistent mit der überarbeiteten Auswertung der Daten bei einer Primärenergie von 5 eV aus [37], siehe Anhang A.8.1.

Unter der Voraussetzung, dass die Modenzuordnung durch Vergleich mit Cu(111) und Pd(110) korrekt ist, kann es nun unter Vorbehalt zu einer Anwendung der Auswahlregeln der Stoßstreuung kommen. Der Vorbehalt bezieht sich darauf, dass die Moden, wie später gezeigt werden wird, bei mittleren Bedeckungen höchstwahrscheinlich resonant angeregt werden, sodass die Auswahlregeln der Stoßstreuung möglicherweise modifiziert werden müssten. Allerdings führt die Anwendung der Auswahlregeln zu einem konsistenten Gesamtbild der



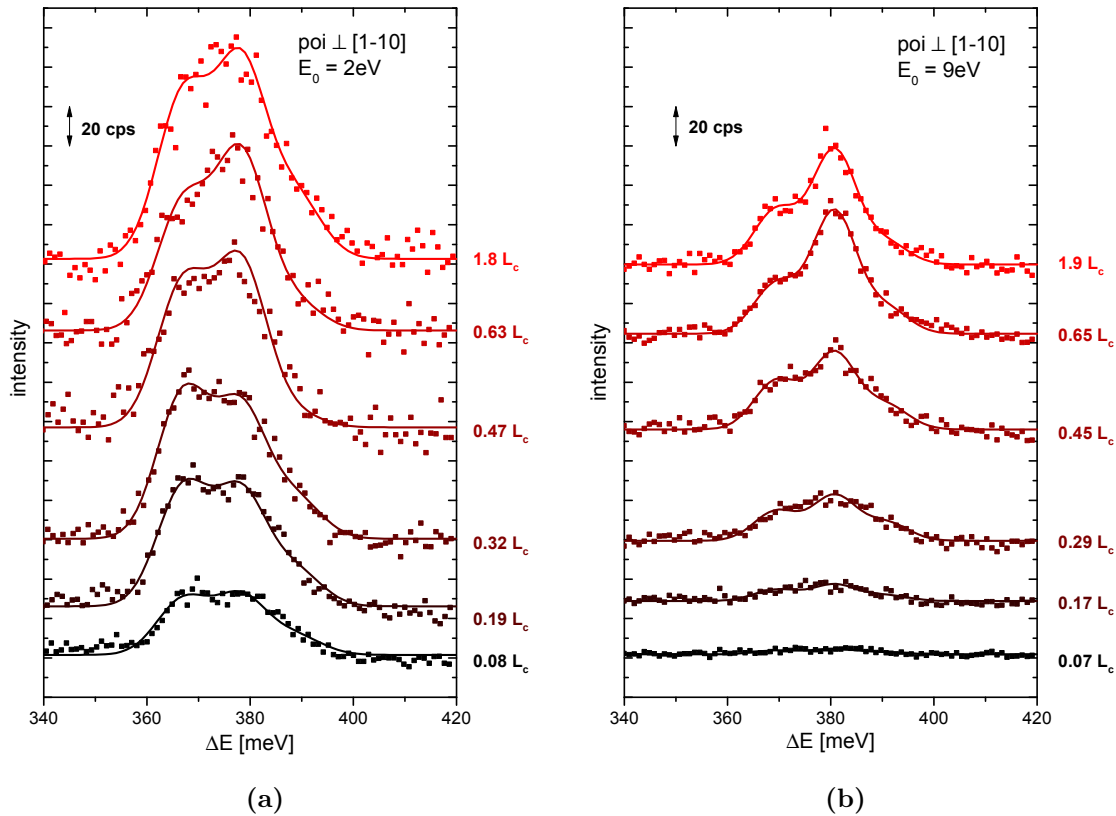
**Abbildung 6.3:** Abhängigkeit der absoluten Intensitäten der CH-Streckschwingungen vom *off-specular*-Winkel  $\psi$  ( $E_0 = 9$  eV,  $T = 80$  K). (a) Sättigungsbedeckung von  $0,8 L_c$  (durchgezogene Linien) und kleine Bedeckung ( $0,08 L_c$ , gepunktete Linien) bei paralleler Geometrie. (b) Sättigungsbedeckung von  $0,8 L_c$  bei senkrechter Geometrie.

Messergebnisse mit der in der Literatur propagierten Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche. Da keine Unterdrückung einer der Moden in Spiegelrichtung beobachtet wird, kommt nur Auswahlregel (i) für die Erklärung der Anisotropie in Frage. Bei Mode  $\nu_1$  handelt es sich um eine bereits in der Gasphase totalsymmetrische  $A_g$ -Mode, was sich durch eine Reduktion der Symmetrie an der Oberfläche nicht ändern kann. Da die Auswahlregeln der Stoßstreuung sich auf Moden beziehen, die ungerade unter einer Symmetrieoperation sind, könnte eine Unterdrückung von  $\nu_1$  in senkrechter Geometrie nicht durch Auswahlregeln erklärt werden. Bei Mode  $\nu_9$  handelt es sich demgegenüber um eine Mode, die im freien Molekül  $B_{2u}$ -Symmetrie, also eine Spiegelsymmetrie senkrecht zur Molekülachse besitzt. Unter Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Molekülebene durch die Molekülachse hingegen ist die Mode ungerade. Da angenommen werden kann, dass Ethen flach auf der Oberfläche adsorbiert und mit seiner Achse parallel zu den Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet ist [195,197,205], muss gefolgert werden, dass Auswahlregel (i) die Anregung von  $\nu_9$  in paralleler Geometrie verbietet. Dies ist konsistent mit dem ersten geschilderten Szenario, demzufolge  $\nu_9$  bei unverändertem Spektrometerdurchsatz für parallele Geometrie im Vergleich zu senkrechter Geometrie unterdrückt erscheint (Abb. 6.2). Da das Spektrometer eine endliche Winkelauflösung besitzt, ist es plausibel, dass die Auswahlregel nicht zu einer vollständigen Unterdrückung, sondern nur zu einer Abschwächung der entsprechenden Mode führt. Darüber hinaus ist wie bereits angedeutet ein Beitrag durch resonante Streuung zum Wirkungsquerschnitt wahrscheinlich, der möglicherweise anderen Auswahlregeln unterliegt.

### 6.2.1.3 Einfluss der Primärenergie

Abb. 6.4 zeigt den Vergleich spekularer HREEL-Spektren im Bereich der CH-Streckschwingungen für Primärenergien von 2 eV und 9 eV in Abhängigkeit des Gasangebots. Während die Spektren darin übereinstimmen, dass bei kleinen Bedeckungen die beiden stärksten Mo-





**Abbildung 6.4:** Spekulare HREEL-Spektren in Abhängigkeit des Ethenangebots auf Cu(110) bei 80 K für senkrechte Geometrie und eine Primärenergie  $E_0 = 2\text{ eV}$  (a) bzw.  $E_0 = 9\text{ eV}$  (b). Die Spektren sind nicht auf den elastischen Peak normiert. Die durchgezogenen Linien sind Fits von drei gaußförmigen Banden an die Datenpunkte.

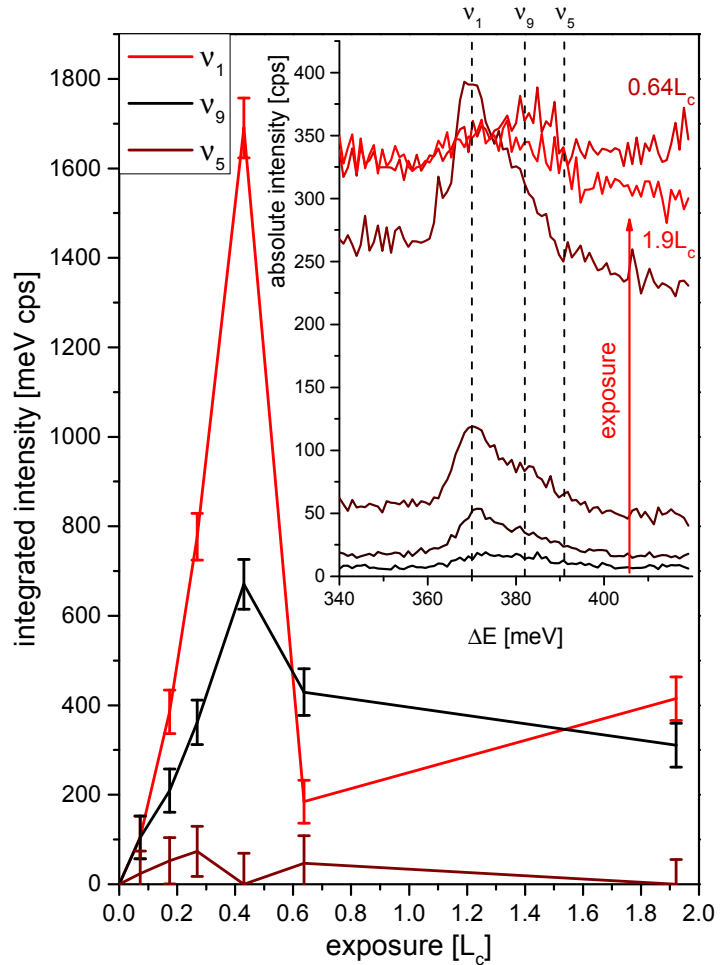
den etwa gleich intensiv sind und bei hohen Bedeckungen Mode  $\nu_9$  gegenüber  $\nu_1$  dominiert, hängt es bei mittleren Bedeckungen von der Primärenergie ab, welche Mode die stärkste ist.

Für 2 eV Primärenergie wurden auch Winkelserien bei Ethenangeboten von 0,07, 0,3 und 0,8  $L_c$  gemessen, die hier aus Platzgründen nicht dargestellt sind. Wie für 9 eV beobachtet man im untersuchten Bereich einen weitestgehend isotropen Wirkungsquerschnitt für die stoßgestreute Anregung der CH-Streckschwingungen.

#### 6.2.1.4 Bedeckungsabhängigkeit bei $E_0 = 5\text{ eV}$ und paralleler Geometrie

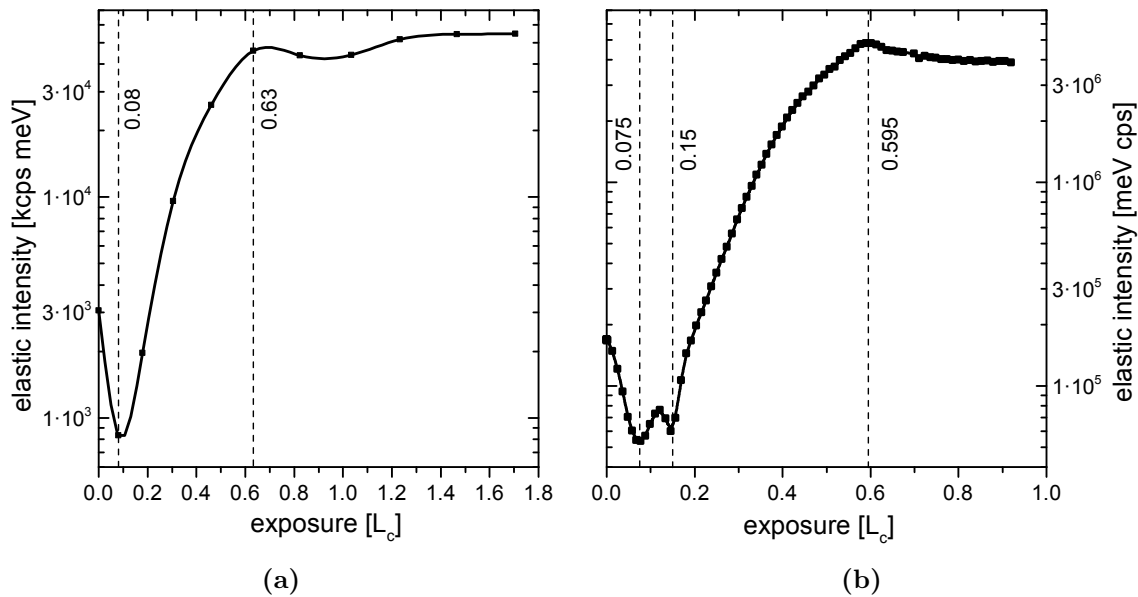
In den bisherigen Abschnitten wurde für unterschiedliche Kombinationen der experimentellen Parameter gezeigt, dass in Abhängigkeit der Primärenergie und der Probenorientierung in Bezug auf die Einfallsebene die relativen Intensitäten der CH-Streckschwingungen variieren. Ihre in [37] beschriebene Unterdrückung als Funktion der Bedeckung und des *off-specular*-Winkels wurde allerdings für keine der untersuchten Kombinationen beobachtet. Wie bereits diskutiert wurde, ist die berichtete Unterdrückung in Spiegelrichtung auf einen Fehler bei der Datenanalyse zurückzuführen. Die beschriebene Unterdrückung

**Abbildung 6.5:** Entwicklung der Intensitäten der CH-Streckschwingungen von Ethen auf Cu(110) bei einer Primärenergie von 5 eV in Abhängigkeit des Ethenangebots. Das Inset zeigt die zugehörigen HREEL-Spektren im entsprechenden Energiebereich (nicht auf den elastischen Peak normiert). Die Spektren sind gezeigt wie gemessen, also nicht künstlich gegeneinander verschoben. Man erkennt deutlich die Änderung des Untergrunds mit zunehmender Bedeckung. Die Abbildung ist zu vergleichen mit den Abbildungen 4.6 und 4.7 aus Referenz 37, wobei zu beachten ist, dass die dort dargestellten Daten irreführenderweise auf den elastischen Peak normiert sind.



der Moden mit zunehmendem Gasangebot hingegen folgt tatsächlich aus den Daten. Da sie jedoch bei Primärenergien von 2 bzw. 9 eV nicht reproduziert werden konnte, ist eine Erklärung durch die Auswahlregeln der Stoßstreuung nicht möglich.

Um den Befund zu erhärten, wurde daher das Experiment zunächst identisch, also bei einer Primärenergie von 5 eV und paralleler Probengeometrie, wiederholt. Das Ergebnis ist in Abb. 6.5 dargestellt. Das Inset zeigt die Spektren im Bereich der CH-Streckschwingungen. Man erkennt, dass die Intensität anfänglich mit zunehmendem Gasangebot wächst, dann aber bei etwa 0,6  $L_c$  scharf abfällt. Dieses Verhalten ist identisch mit dem in [37] beschriebenen, wenn man berücksichtigt, dass dort die Datenanalyse irreführenderweise auf der Basis von Spektren durchgeführt wurde, die auf den elastischen Peak normiert waren. Die anfängliche überproportionale Zunahme der Intensität beider beobachteter Moden und der anschließende abrupte Abfall legen nahe, dass es sich beim Anregungsmechanismus weder um Dipol- noch um Stoßstreuung im herkömmlichen Sinn sondern um resonante Streuung handelt (Abschnitt 2.2.3.3), wobei jedoch nicht wie sonst üblich die Primärenergie sondern vielmehr die Ethenbedeckung bei konstant gehaltener Primärenergie von 5 eV der entscheidende Parameter ist. Im Fall einer resonanten Anregung erwartet man *unabhängig von der Art der Resonanz* auch eine starke Variation der Intensität der elastisch gestreuten



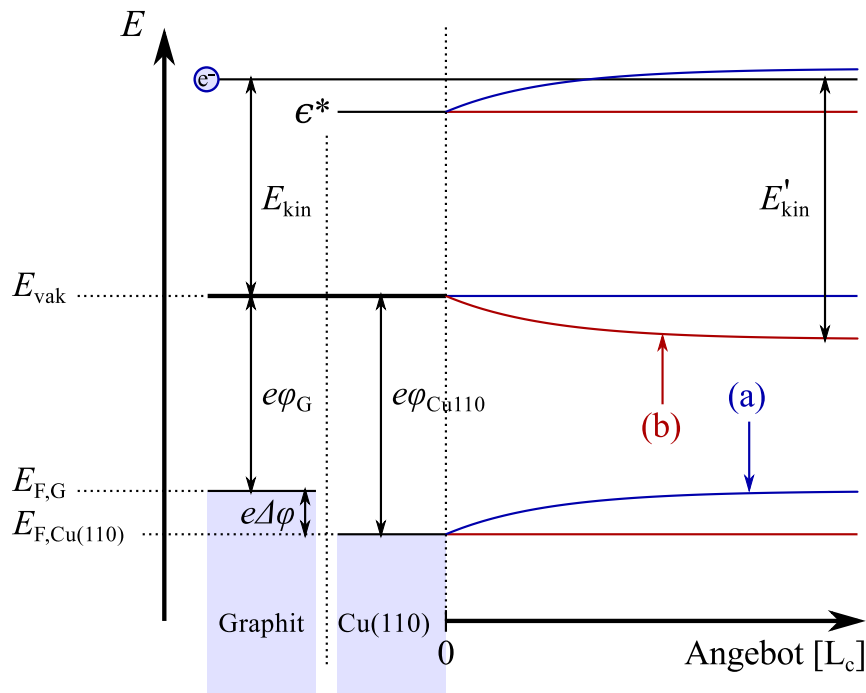
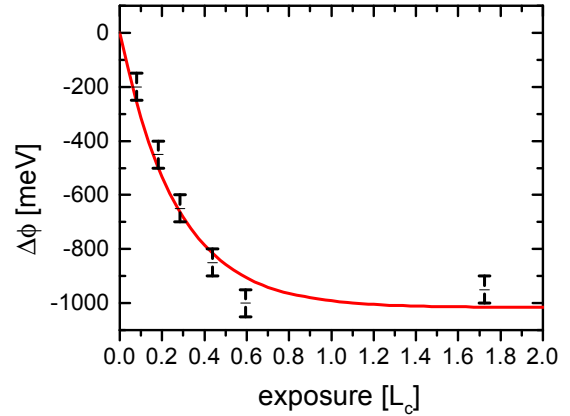
**Abbildung 6.6:** Änderung der elastischen Reflektivität der Cu(110)-Oberfläche in Abhängigkeit des Ethenangebots. (a) ist mit Abb. 4.5 in [37] zu vergleichen. Die jeweiligen experimentellen Umstände für (a) und (b) sind im Fließtext erläutert. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Abszissen.

Elektronen [49, 62]. Tatsächlich wurden in [37] solche Effekte beobachtet. Hierauf wird im nächsten Abschnitt ausführlicher eingegangen.

**Verstärkung der Elektronenreflektivität von Cu(110) bei  $E_0 = 5$  eV durch Adsorption von Ethen.** Abb. 6.6 zeigt die Entwicklung der Intensität des elastischen Peaks mit zunehmender Ethenbedeckung für zwei verschiedene experimentelle Rahmenbedingungen (a) und (b). Abb. 6.6a basiert auf den Messungen aus [37], wobei zu beachten ist, dass eine Neuauswertung des Ethenangebots aufgrund einer erheblichen und in [37] unberücksichtigten Nachbegasung wesentlich höhere Werte ergab. Bei den zu den höchsten Angeboten gehörenden Datenpunkten führt dies zu einer Korrektur von mehr als einem Faktor zwei. In diesem zunächst betrachteten Fall (a) wurde schrittweise begast, und dann bei näherungsweise konstanter Bedeckung spektroskopiert. Dabei wurde vor jedem Spektrum die etheninduzierte Austrittsarbeitsänderung (Abb. 6.7) durch Neujustage des Probenpotentials kompensiert. Man beobachtet für das kleinste Angebot zunächst eine Abnahme der Intensität. Dies wird erwartet, da durch die Adsorption kleiner Mengen Ethens zunächst die Periodizität der Oberfläche gestört wird, was zu einer Zunahme diffuser Streuung führt. Für Cu(111) beispielsweise beobachtet man sogar bis Sättigungsbedeckung bei 80 K eine monotone Abnahme der Reflektivität [34]. Im vorliegenden Fall von Cu(110) jedoch folgt dieser initialen Abnahme eine Steigerung, die dazu führt, dass die elastische Intensität bei Sättigungsbedeckung etwa einen Faktor 20 höher ist als für die blanke Oberfläche.

Da im Fall (a) durch Nachjustage die kinetische Energie des Elektrons am Ort der Probe konstant gehalten wurde, verschieben sich mit zunehmender Ethenbedeckung alle Energieniveaus an der Oberfläche mit Ausnahme des Vakuumniveaus (Abb. 6.8). Eine

**Abbildung 6.7:** Änderung der Austrittsarbeit der Cu(110)-Oberfläche durch Adsorption von Ethen. Die Werte wurden bestimmt durch Optimieren des Probenpotentials bei sonst konstant gehaltener Spektrometerjustage (Primärenergie 2 eV) und stimmen gut mit dem Trend aus [192] überein.



**Abbildung 6.8:** Energetische Situation in der HREELS-Streukammer bei den geschilderten Experimenten zur elastischen Reflektivität: Vor Begasung bewirkt das Probenpotential  $\Delta\varphi$  (stark übertrieben eingezeichnet) die Konstanz des Vakuumniveaus in der Streukammer trotz unterschiedlicher Austrittsarbeiten  $e\varphi_G$  der Streukammer und  $e\varphi_{\text{Cu}(110)}$  der Oberfläche. Das Elektron trifft mit kinetischer Energie  $E_{\text{kin}}$  bezüglich des Vakuumniveaus  $E_{\text{vak}}$  ein. Durch Ethenbegasung ändern sich mit der Austrittsarbeit notwendigerweise die energetischen Verhältnisse an der Oberfläche: In Experiment (a) (blaue Kurven) wird das Vakuumniveau konstant gehalten, wodurch charakteristische Energieniveaus wie Fermienergie oder unbesetzte Zustände  $\epsilon^*$  sich verschieben. Wird umgekehrt das Fermienergie der Oberfläche bezüglich dem der Streukammer festgehalten (Experiment (b), rot), so sinkt das Vakuumniveau und das Elektron trifft mit der erhöhten kinetischen Energie  $E'_{\text{kin}}$  auf die Probenoberfläche.

naheliegende Erklärung für die beobachteten Resonanzen im Streuquerschnitt und der Elektronenreflektivität wäre daher, dass es während Ethenbegasung zu einer Kreuzung

eines Energieniveaus  $\epsilon^*$ , das von der Cu(110)-Oberfläche abgeleitet oder adsorbatinduziert sein kann, und der kinetischen Energie des Elektrons kommt.

In einem zweiten Experiment (b) wurde *in-situ* die Änderung der elastischen Intensität verfolgt. Dies hat wie schon in Kapitel 5 angesprochen zur Folge, dass die Austrittsleistungsänderung nicht kompensiert werden kann. Quantitative Aussagen zur Intensitätsänderung sind daher in diesem Fall nicht möglich. Aufgrund der Stärke des Effekts eignet sich die Messung aber dennoch für eine qualitative Analyse. Das Ergebnis des Experiments ist in Abb. 6.6b dargestellt. Man erkennt direkt die gute Übereinstimmung mit Fall (a), was einerseits das Verfahren (b) nachträglich rechtfertigt. Andererseits ist gerade die ausgeprägte Übereinstimmung zunächst überraschend, da sich aufgrund der veränderten Rahmenbedingungen im Vergleich zu (a) die energetischen Verhältnisse an der Oberfläche geändert haben (Abb. 6.8): Diesmal sind alle Energieniveaus an der Oberfläche über den gesamten Versuch hinweg konstant, lediglich die kinetische Energie des Elektrons ändert sich nun. Allein auf Basis dieses Experiments wäre die naheliegende Erklärung für die Resonanz das Fangen des Elektrons in einem Bildladungszustand analog zu den Intensitätssoszillationen der LEED-Feinstruktur (Abschnitt 2.2.3.3).

Die einzige Erklärung, die die Ergebnisse beider Befunde gleichermaßen berücksichtigt, ist die Resonanz mit einem Zustand, der etheninduziert ist und dessen energetische Breite größer als die Änderung der Austrittsarbeit (etwa 1 eV) sein muss, so dass die Verschiebung des Zustands relativ zu seiner Breite klein bleibt. Solch ein breiter Zustand könnte beispielsweise von einer *shape*-Resonanz des freien Ethenmoleküls abgeleitet sein, in der das  $4a_g$ -Orbital (LUMO+1) vorübergehend vom addierten Elektron besetzt wird. Diese Resonanz wurde in der Gasphase bei einer Energie von etwa 7,5 eV beobachtet [208], hat eine Halbwertsbreite von etwa 4 eV und stellt einen bevorzugten Anregungskanal für die totalsymmetrische  $A_g$ -Mode  $\nu_1$  dar. Wenngleich Symmetrien und energetische Verhältnisse durch die Oberfläche gestört werden [39, 45] und daher in Bezug auf eine Analogie zur Gasphase vorsichtig argumentiert werden muss, ist diese Erklärung konsistent mit allen Beobachtungen: Neben den bereits diskutierten Aspekten erklärt sich so auch die bislang unerwähnte Tatsache, dass die resonante Reflektivitätssteigerung für folgende Kombinationen der experimentellen Parameter beobachtet wurde:  $(E_0, \theta, \psi, \text{Geometrie}) = (5 \text{ eV}, 60^\circ, 0^\circ, \text{parallel}), (5 \text{ eV}, 75^\circ, 0^\circ, \text{parallel}), (5 \text{ eV}, 60^\circ, -6^\circ, \text{parallel}), (9 \text{ eV}, 60^\circ, 0^\circ, \text{parallel}), (5 \text{ eV}, 60^\circ, 0^\circ, \text{senkrecht})$  (siehe Anhang A.8.2). Für eine Primärenergie von 2 eV hingegen ergibt sich ein deutlich abweichendes Bild, das darauf hinweist, dass diese Resonanz bei 2 eV keine Rolle mehr spielt. Es kann erwartet werden, dass Bildladungseffekte zu einer Absenkung der Resonanzenergie führen [45]. Für eine um 7 eV über dem Vakuumniveau lokalisierte Resonanz mit der erwähnten Breite wäre die Beobachtung für  $E_0 = 2 \text{ eV}$  ebenso zu erwarten wie resonantes Verhalten bei Primärenergien von 5 eV und 9 eV.

Eine ähnlich große Verstärkung der elastischen Intensität der Cu(110)-Oberfläche von mehr als einer Größenordnung wurde in einem weiteren Experiment bei Begasung mit CO beobachtet, während Sauerstoff zwar wie Ethen und CO ein Minimum in der Reflexionskurve aufweist, aber die Reflektivität bei Sättigungsbedeckung gegenüber der unbedeckten Oberfläche nicht wesentlich erhöht ist. Die zugehörigen Kurven findet man im Anhang A.8.3.

Während für die resonante Erhöhung der elastischen Reflektivität eine befriedigende Erklärung gefunden werden konnte, erklärt die breite *shape*-Resonanz nicht das Maximum der Verstärkung der CH-Streckschwingungen bei mittleren Bedeckungen, das nur bei einer Primärenergie von 5 eV und nicht bei 9 eV beobachtet wurde. Dies könnte mit der

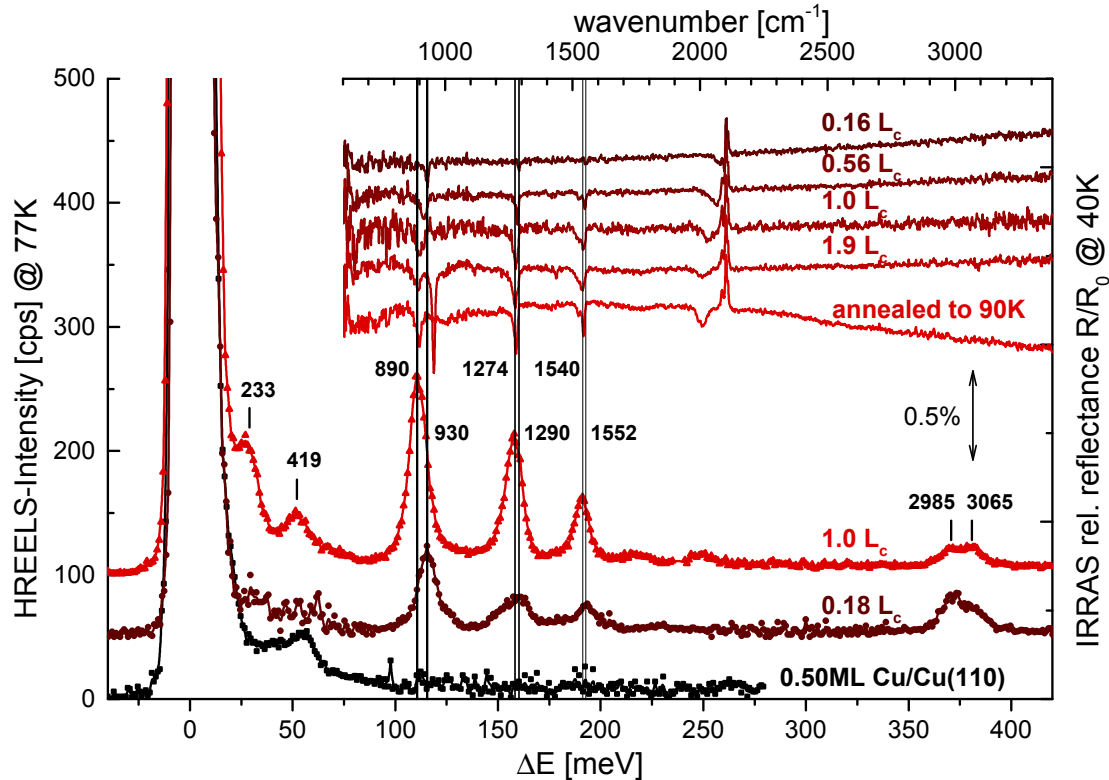
Doppelstruktur zusammenhängen, die im Reflektivitätsminimum bei 5 eV Primärenergie zu beobachten ist (zweites Minimum bei  $0,15 L_c$ ), während sie bei 9 eV nicht beobachtet wurde (Abb. 6.6). Dieses Charakteristikum fehlt außerdem bei (5 eV,  $75^\circ, 0^\circ$ , parallel) und ist *off-specular* leicht zu höheren Bedeckungen verschoben. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bei 5 eV zusätzlich je nach Winkel (Gleichung (A.32)) die LEED-Feinstruktur (*preemergent beam*-Effekte, Abschnitt 2.2.3.3) eine Rolle spielen kann und somit eine weitere, diesmal vom Substrat abgeleitete Resonanz eine Rolle spielt. Solche Resonanzen sind sehr scharf definiert und hängen in Intensität und energetischer Position von der Adsorbatbedeckung ab [62]. Dass das Maximum des Streuquerschnitts bei einer anderen Bedeckung gefunden wird als das Reflektivitätsminimum lässt sich dadurch erklären, dass sich für inelastisch gestreute Elektronen aufgrund derer (in diesem Fall) knapp 400 meV geringeren Energie die Interferenzen zu anderen Energien verschieben [63]. Bei 9 eV Primärenergie ist die Schwellenenergie von 6,7 eV für das Erscheinen des (1,0)-LEED-Spots in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung bereits überschritten und *preemergent beam*-Effekte spielen keine Rolle mehr. Die maximale Verstärkung der CH-Streckschwingungsanregung bei 5 eV beobachtet man bei mittleren Bedeckungen; bei Sättigungsbedeckung hingegen ist die absolute Intensität im Bereich derer für 9 eV beobachteten.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die beobachtete Reflektivitätssteigerung bei Ethenbedeckung der Cu(110)-Oberfläche durch die Annahme einer negativen Ionenresonanz erklärt werden kann. Die Universalität der beobachteten Resonanz auf Cu(110), die mit ihrer Breite begründet wurde, wirft jedoch die Frage auf, weshalb sie auf Cu(111) bei 5 eV Primärenergie nicht beobachtet wurde [34], wenngleich dieser Aspekt in der Arbeit auch nicht explizit untersucht wurde. Aufgrund der sehr ähnlichen Bindung des Moleküls an beide Oberflächen liegt es nahe, den Grund in intrinsischen Eigenschaften der Oberflächen zu suchen: Die Cu(111)-Oberfläche weist eine völlig andere Symmetrie und damit auch andere physikalische Eigenschaften auf, was sich zum Beispiel in der Orientierung der Ethenmoleküle auf der Oberfläche widerspiegelt. Während sie auf der stark anisotropen Cu(110)-Oberfläche vorzugsweise entlang der Reihen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet sind [195, 197, 205], weist die Cu(111)-Oberfläche drei gleichberechtigte azimutale Ausrichtungen der Moleküle auf, was gemeinsam mit schwacher intermolekularer Wechselwirkung zur Ausbildung einer ungeordneten Schicht führt [203]. Gerade Unterschiede in den intermolekularen Wechselwirkungen durch direkten Überlapp der beteiligten Orbitale oder substratvermittelte Interaktion bieten gleichzeitig einen weiteren Erklärungsansatz für die Abwesenheit der Resonanz auf Cu(111) [39]. Quantitative Aussagen sind an dieser Stelle ohne eine angemessene theoretische Behandlung jedoch nicht möglich.

### 6.2.2 Ethen auf der rauen Cu(110)-Oberfläche

Raue Oberflächen spielen eine wichtige Rolle in der heterogenen Katalyse und Ethen ist als kleinster Vertreter der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein beliebtes Testmolekül für die Untersuchung chemischer Reaktionen wie Dehydrierung und Epoxidierung [88]. Aus diesem Grund wurden auch einige HREELS-Messungen an der wie in Kapitel 5 beschrieben aufgerauten Cu(110)-Oberfläche gemacht. Abb. 6.9 zeigt einen Vergleich einer dieser Messungen mit IRRA-Spektren aus der Diplomarbeit des Autors [19] bei verschiedenen Ethenbedeckungen. Die aufgedampfte Menge betrug in beiden Fällen  $0,5 \text{ ML}_{\text{Cu}(110)}$ .

Man erkennt die gute Übereinstimmung der Positionen der drei stärksten Banden bei allen



**Abbildung 6.9:** Vergleich von IRRAS-Messungen bei 40 K (aus [19]) und HREELS-Messungen bei 77 K an verschiedenen Bedeckungen Ethens auf 0,5 ML Cu/Cu(110). Bandenpositionen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, für Angaben in meV siehe Tabelle 6.1.

Bedeckungen. Die ausschließlich stoßangeregten CH-Streckschwingungen, deren Frequenz sich im Vergleich zur glatten Oberfläche nicht ändert, werden in den IRRAS-Spektren nicht beobachtet. Diese sind dafür sehr empfindlich für adsorbiertes CO, das auf der rauen Oberfläche zunächst um  $2100\text{ cm}^{-1}$  absorbiert, dessen Streckschwingungsfrequenz dann aber durch die Interaktion mit Ethen zu niedrigeren Energien verschiebt [19, 209]. Aufgrund der wesentlich tieferen Temperatur beim IRRAS-Experiment bildet sich außerdem ab etwa  $1,5 L_c$  eine Multilage aus, wie man am spektralen Erscheinen von Banden in der Nähe der Frequenzen von kondensiertem Ethen erkennt. Die stärkste dieser Banden ist die  $\text{CH}_2$ -ausder-Ebene-Schwingung  $\nu_7$ , die eine Frequenz von  $957\text{ cm}^{-1}$  aufweist [19]. Durch Ausheilen auf 90 K desorbieren die Multilagen und nur chemisorbiertes Ethen in der Monolage bleibt auf der Oberfläche zurück. Schließlich beobachtet man im HREEL-Spektrum zwei niederenergetische Anregungen, die außerhalb des Empfindlichkeitsbereichs des verwendeten Infrarotdetektors liegen.

Die Zuordnung aller beobachteter Moden erfolgt auf Basis der Ergebnisse an der glatten und rauen Cu(110)-Oberfläche [19, 37 und Referenzen darin] sowie der Moden von Ethen auf rauem Cu(111) [88, 204] und ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Ein Vergleich der Messungen an Ethen auf Cu/Cu(110) mit denen an Ethen auf Cu/Cu(111) [88, 204] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Frequenzen für  $\nu_7$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_1$  und  $\nu_9$ , wenn man für Cu(110) die Werte bei niedrigen Bedeckungen heranzieht, während

## 6 Ethen auf Cu(110) und Cu/Cu(110)

**Tabelle 6.1:** Modenzuordnung von Ethen auf 0,5 ML Cu/Cu(110) und Vergleich mit beobachteten Banden von Ethen auf 0,73 ML Cu/Cu(111) [88] für Sättigungsbedeckung. Die Werte sind Frequenzen in den angegebenen Einheiten; Werte in Klammer beziehen sich auf ein kleines Angebot.

Substrat	frustrierte Translation	frustrierte Rotation	$\nu_7$	$\nu_3$	$\nu_{12}$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_9$
Cu/Cu(110) [cm <sup>-1</sup> ]	233	419	890 (930)	1274 (1290)	–	1540 (1552)	2985	3065
Cu/Cu(110) [meV]	27	52	111 (116)	158 (160)	–	191 (193)	371	381
Cu/Cu(111) [meV]	35	52	115	160	179	193	372	384

die Werte für Sättigungsbedeckung kleine, aber systematische Abweichungen aufweisen. Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass die Temperatur in Referenz 88 höher und damit die Bedeckung niedriger war als angenommen. Es ist aber auch möglich, dass die substratvermittelte intermolekulare Wechselwirkung auf der Cu(110)-Oberfläche stärker ist und so bei Sättigungsbedeckung zu einer stärkeren chemischen Verschiebung der drei Banden zu kleineren Frequenzen [19] führt.

Auch die Position der frustrierten Translation senkrecht zur Oberfläche wird bei der identischen Frequenz beobachtet. Die Abweichungen bei der Frequenz der frustrierten Rotation kann man möglicherweise durch Kopplung mit der Oberflächenresonanz der blanken Cu(110)-Oberfläche erklären, wenngleich diese auf der rauen Oberfläche zunächst nicht mehr beobachtet wird. Tatsächlich scheint die Adsorption von Ethen anfänglich sogar die charakteristische Mode der rauen Oberfläche zu unterdrücken. Allerdings muss eingeräumt werden, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in diesem Bereich möglicherweise nicht ausreicht, um diese Aussage halten zu können.

Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden rauen Oberflächen ist die Abwesenheit der Mode  $\nu_{12}$  im Falle von Cu/Cu(110). Diese Bande ist auch auf der glatten Cu(111)-Oberfläche abwesend, so dass ihr spektrales Erscheinen mit speziellen Defektplätzen der rauen Cu(111)-Oberfläche verbunden ist. Die rauen Cu(111)- und Cu(110)-Oberflächen weisen jedoch bei 80 K höchst unterschiedliche Morphologien auf, siehe Diskussion in Kapitel 5. Es ist also möglich, dass die beobachtete Diskrepanz mit der Abwesenheit eines bestimmten Adsorptionsplatzes auf Cu(110) erklärt werden kann. Die wahrscheinlichere Erklärung ist jedoch, dass die Cu(110)-Oberfläche in Bezug auf die elastische Intensität bei 0,5 ML noch nicht besonders rau zu sein scheint,<sup>1</sup> sodass spekulär weiterhin die dipolangeregten Moden dominieren, zu denen im Gegensatz zur Cu(111)-Oberfläche auf Cu(110) auch die Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$  zu zählen sind. Dennoch ist deren Intensität auf der rauen Cu(110)-Oberfläche im Vergleich zur glatten Oberfläche reduziert, sodass nun wie auf der rauen Cu(111)-Oberfläche  $\nu_7$  für alle Bedeckungen als intensivste Mode beobachtet wird, während dies auf der glatten Oberfläche nur für kleine Bedeckungen der Fall war [37].

Die Experimente mittels HREELS und IRRAS an der rauen Cu(110)-Oberfläche in dieser Arbeit und [19] sowie an der rauen Cu(111)-Oberfläche [34, 66, 88, 204] ergaben zusammenfassend eine starke Konvergenz der Oberflächeneigenschaften bezüglich Adsorption von Ethen bereits bei einer geringen Menge von 0,5 ML an zusätzlich aufgebrachtem Kupfer. Die detektierten Schwingungsmoden stimmen darüber hinaus sehr gut mit den an

<sup>1</sup>Dazu passt auch, dass durch Adsorption von Ethen auf der rauen Cu(110)-Oberfläche die elastische Intensität zunächst auf etwa ein Fünftel abfällt, bei Sättigungsbedeckung jedoch um einen Faktor zwei höher ist als für die unbedeckte raue Oberfläche.



rauen Kupferfilmen beobachteten überein, was zeigt, dass sich die verwendete Methode zur Präparation rauer Oberflächen gut für eine Schließung der Materiallücke (siehe Diskussion in Kapitel 5) eignet.

### 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Untersuchung der Adsorption von Ethen auf Cu(110) mittels HREELS dargestellt. Dabei wurde auf den Ergebnissen aus [37] aufgebaut. Während ein Teil der dort geschilderten Beobachtungen bestätigt werden konnte – insbesondere, was die IR-Aktivität, Aufspaltung und Verschiebung der CH<sub>2</sub>-aus-der-Ebene-Schwingung angeht – mussten einige Resultate korrigiert werden. Insbesondere wurde klargestellt, dass eine spekulare Unterdrückung der CH-Streckschwingungen bei  $E_0 = 5$  eV *nicht* beobachtet wird und deren Unterdrückung bei hohen Bedeckungen im gesamten untersuchten Winkelbereich eine Besonderheit der Kombination von  $E_0 = 5$  eV und paralleler Geometrie ist. Bei geänderten experimentellen Parametern hingegen wird sie im Allgemeinen nicht beobachtet. Es wurde deutlich, dass die relativen Intensitäten der Ethen-CH-Streckschwingungen im Bereich typischer HREELS-Primärenergien stark von der gewählten Primärenergie abhängen. Dies zeigt, dass bei der Elektronenspektroskopie adsorbierter organischer Moleküle die Anregung von Schwingungen über Resonanzen einen wichtigen Beitrag zum Gesamtstreuquerschnitt stellt, was die unveränderte Gültigkeit der Auswahlregeln für Stoßstreuung in Frage stellt. Einen experimentellen Ausweg bietet entweder die Verwendung hoher Primärenergien [33] oder der Rückgriff auf eine Spektrometereinstellung, die sich durch eine geringe Abhängigkeit des Spektrometerdurchsatzes von der Primärenergie auszeichnet. Letzteres ermöglicht das dichte Aufzeichnen der elastischen Reflektivität der Probe gemeinsam mit den interessierenden Verlustintensitäten als Funktion der Primärenergie, wodurch resonantes Verhalten klar erkannt werden kann.



## 7 Adsorption von CO auf der glatten und rauen Au(111)-Oberfläche

Gold ist aufgrund seiner chemischen Stabilität ein äußerst beliebtes Material für den Einsatz in vielen Bereichen aktueller Forschung. Beispiele, in denen besonders die Oberflächenbeschaffenheit von Interesse ist, reichen von Kontakten an Halbleiterbauteilen in der organischen Elektronik [210, 211] über Goldnanostrukturen für oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie [212, 213] bis hin zu Goldelektroden in Ionenfallen [214]. Andererseits hat die katalytische Aktivität bezüglich CO-Oxidation, die an Goldnanopartikeln [215–220] und unter bestimmten Voraussetzungen sogar auf der einkristallinen Au(110)-Oberfläche [221, 222] beobachtet wurde, das Interesse an den Eigenschaften dieses Edelmetalls weiter verstärkt. Angesichts dieser Tatsache ist es überraschend, dass nur wenig über die Vorgänge auf atomarer Ebene bei der Epitaxie von Goldschichten bekannt ist und dass die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid (CO) auf Au(111), der thermodynamisch stabilsten der einkristallinen Goldoberflächen, bisher unter UHV-Bedingungen kaum untersucht wurde. Lediglich eine STM-Studie wurde unter solchen wohldefinierten Bedingungen durchgeführt [223]; entsprechende Infrarotstudien von CO/Au(111) wurden bislang nicht veröffentlicht. Dies ist umso überraschender, als CO sich in der Oberflächenphysik über Jahrzehnte als prototypisches Adsorbat etabliert hat. Als Gründe hierfür sind seine einfache Handhabung, der große IR-Absorptionsquerschnitt und seine industrielle Bedeutung zu nennen – CO ist beispielsweise wichtiges Edukt in der (katalysierten) Synthese von Kohlenwasserstoffen [224]. Darüber hinaus reagiert CO bei Adsorption äußerst sensibel auf die Oberflächenbeschaffenheit: Die Frequenz der CO-Streckschwingung eignet sich hervorragend als Maß für Oberflächendefekte [225] und die Tatsache, dass es sich dabei um die einzige Fundamentalmode des adsorbierten Moleküls im mittleren Infrarot handelt, erleichtert die Interpretation der Schwingungsspektren in vielen Fällen enorm. Vorsicht ist hingegen geboten, wenn es aufgrund verschiedener Adsorptionsplätze zu spektral eng benachbarten Absorptionsbanden kommt. In diesem Fall kann die Kopplung zwischen den Dipolen zu Effekten führen, die ohne deren Berücksichtigung zu Fehlinterpretationen der experimentellen Befunde führen können [225]. Beispiele für solche Effekte werden am Ende dieses Kapitels vorgestellt werden.

Die durchgeführte infrarotspektroskopische Untersuchung der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid auf Au(111) schließt also eine der wenigen verbliebenen Lücken im Gesamtbild der CO-Adsorption auf niedrigindizierten metallischen Einkristalloberflächen. Gleichzeitig bietet sie unter Einbeziehung von Oberflächenrauigkeit als zusätzlichem experimentellem Parameter einen interessanten Einblick in die Temperaturabhängigkeit der Morphologie rauer Goldoberflächen. Bevor die Ergebnisse der Studie vorgestellt und diskutiert werden, soll jedoch zunächst ein kurzer Überblick über den aktuellen Kenntnisstand bezüglich der Homoepitaxie auf Au(111) und der Adsorption von CO auf Goldoberflächen gegeben werden.

## 7.1 Literaturüberblick

### 7.1.1 Morphologie von Goldoberflächen

Das Aufkommen der Rastertunnelmikroskopie (STM) in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts [226] machte Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie von gewachsenen Metallfilmen attraktiv und stieß so viele Untersuchungen auch zu Wachstum und Ausheilprozessen von Goldfilmen an. Werden nicht spezielle Vorkehrungen getroffen, erhält man selbst bei ausgeheilten Filmen Eigenschaften, die bezüglich CO-Adsorption denen der rauen Au(111)-Goldoberfläche ähneln, wie später gezeigt werden wird. Eine grobe Einordnung des Oberflächenwachstums kann über das Diffusionsverhalten von Adatomen vorgenommen werden: Ist die Rate für Diffusion innerhalb einer Lage größer als die zwischen verschiedenen Lagen, was bei Raumtemperatur für Gold oder auch Kupfer der Fall ist, erwartet man dreidimensionales Inselwachstum (Vollmer-Weber-Typ) [227]. Als Gegenbeispiel ist Platin zu nennen, dessen Diffusionskonstanten bei Raumtemperatur eine umgekehrte Beziehung aufweisen, und das demzufolge Lage um Lage wächst (Frank-van der Merve-Typ).

Es ist jedoch unmittelbar einsichtig, dass beim Aufwachsen eines Goldfilmes von typischerweise einigen 10 nm Dicke auf einem Substrat, bei dem es sich nicht um Gold handelt, diesem Substrat selbst eine entscheidende Rolle zukommt, indem es die Morphologie der ersten Lagen bestimmt und damit auch auf die aller darauffolgenden Einfluss nimmt. Es ist erwähnenswert, dass die daraus folgenden Unterschiede für die Oberflächenmorphologien verschiedenartig präparierter Goldproben beispielsweise auch Einfluss auf die (effektiven) optischen Eigenschaften der Filme nehmen [228].

Einige Beispiele verdeutlichen diesen Sachverhalt: Bei sonst identischen Bedingungen wachsen Goldfilme auf Glas oder Si(100) rau auf, während auf NaCl oder hoch-orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) das Wachstum atomar flacher Filme beobachtet wurde [229]. Ähnliche Beobachtungen machten Semaltianos *et al.*, die auf verschiedenen Substraten Kristallite unterschiedlichen Durchmessers mit kugelförmiger Oberfläche fanden [230]. Diese ursprünglich rauen Goldfilme konnten durch Ausheilen jedoch erheblich geglättet werden. Aufdampfen bei höherer Temperatur (Optimum je nach Substrat bei 200-500 °C) ergab direkt glatte Filme, auf CaF<sub>2</sub> wurde sogar epitaktisches Wachstum vermutet. Dass die verwendeten Materialien und Substrattemperaturen jedoch nicht allein die Filmmorphologie bestimmen, zeigt eine weitere Studie, die ebenfalls das Wachstum von Goldfilmen auf HOPG untersucht [231]: Während die Aufdampftrate dieselbe wie in Referenz 229 war, wurde bei ca.  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar statt bei  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar aufgedampft. Die daraufhin zunächst beobachteten rauen Filme wurden durch Ausheilen bei 320 °C für 40 Stunden atomar glatt. Die bedeutende Rolle, die dem Hintergrunddruck während des Aufdampfens zukommt, zeigt eine weitere Studie, in der beobachtet wird, dass Adsorbate das Ausheilen der Au(111)-Oberfläche begünstigen [232]. Demzufolge wäre der glattere Film beim schlechteren Druck zu erwarten, anders als beobachtet. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür sind weitere Unterschiede in Herstellung und/oder nachfolgender Behandlung des HOPG-Substrats.

Eine naheliegende Frage ist die nach der Facettierung der Oberfläche von atomar glatten Goldfilmen. Thermodynamisch zu erwarten wäre die Au(111)-Oberfläche als geschlossenste aller Facetten, die in der Tat auch beobachtet wurde [229, 231]. Allerdings ist das Vorliegen glatter Filme keineswegs gleichbedeutend mit dem Ausbilden der thermodynamisch bevorzugten rekonstruierten Au(111)-Oberfläche (zur Rekonstruktion siehe Kapitel 2.3.1): Auch

für Goldfilme auf Glimmer konnten nach Ausheilen für 1 min bei 650 °C und anschließend 1 min bei 480 °C sehr flache Terrassen beobachtet werden, die aber erst nach längerem Ausheilen oder nach Ausheilen bei höheren Temperaturen [233] bzw. nach Sputter-Ausheilzyklen [80, 234] rekonstruierten.

Für die ausführlichste der veröffentlichten IR-spektroskopischen Untersuchungen zur Adsorption von CO auf Goldfilmen (siehe Abschnitt 7.1.2.4) wurde ein Saphirsubstrat ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) für das Filmwachstum verwendet [175]. Die Goldfilme wurden nach Aufwachsen bis maximal 150 °C ausgeheilt. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass bei diesen Bedingungen keine atomar glatten sondern ungeordnete, polykristalline Filme zu erwarten sind<sup>1</sup> [236, 237]. Die schlechte kristalline Qualität des Goldfilms wurde dabei auf die geringe Adhäsionsenergie von Au/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zurückgeführt [235, 238]. Die resultierende Filmmorphologie kann jedoch durch Einfügen einer dünnen, 1-10 nm starken Impfschicht (engl. *seed layer*) eines anderen Metalls, z. B. Niob [239], Chrom [240] oder Kobalt [235, 238] so sehr verbessert werden, dass die Oberfläche die *herringbone*-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche zeigt.

### 7.1.1.1 Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche und Homoepitaxie

Die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche eines Goldeinkristalls ist über einen großen Temperaturbereich stabil, erst oberhalb von ca. 880 K dominiert eine andere Phase, die als „Diskommensurationsflüssigkeit“ bezeichnet wird [241, 242]. Allerdings wird in Referenz 80 berichtet, dass auf Au(111)/Glimmer bereits ab einer Temperatur von etwa 160 °C nach einigen Stunden die ursprünglich beobachtete Rekonstruktion stark unregelmäßig wird, bei 230 °C geht sie gar in eine neue, „dreieckartige“ Rekonstruktion über. Die Autoren führen dies auf Spannungen zwischen Glimmersubstrat und Goldfilm zurück, was erneut den Einfluss des Substrates auf die Eigenschaften von Goldfilmen zeigt.

Auch zur Morphologie von Oberflächen, die auf Au(111) basieren, die aber in kontrollierter Weise so modifiziert wurden, dass sie Defekte mit wohldefiniertem Ausmaß aufwiesen, sind Studien in der Literatur verfügbar: Eine Möglichkeit ist es, sogenannte *vizinale* (111)-Oberflächen zu benutzen, also Oberflächen, die aus mehr oder weniger breiten Terrassen mit (111)-Orientierung – man spricht auch von {111}-Mikrofacetten – bestehen, die durch einatomare Stufen mit (100)- und/oder (111)-Orientierung getrennt sind (s. Abb. 5.1). Die Kurznotation für solche vizinalen Oberflächen ist  $n(111)\times(100)$  und liest sich „(111)-Terrassen mit einer Breite von  $n$  primitiven Gittervektoren, getrennt durch eine Stufe mit (100)-Orientierung“. Die Au(211)-Oberfläche lässt sich so z. B. auch schreiben als  $\text{Au-}3(111)\times(100)$ . Alternativ lassen sich vizinale Oberflächen auch über ihren sogenannten *miscut*-Winkel definieren, der die Abweichung der Oberflächennormalen von der [111]-Richtung angibt. Für eine eindeutige Beschreibung muss hierfür dann aber auch noch die Richtung auf der (111)-Oberfläche angegeben werden, in die der *miscut*-Winkel sich neigt.

Für solche vizinalen Au(111)-Oberflächen konnte gezeigt werden, dass sie ab einem *miscut*-Winkel  $\theta > 4^\circ$ , was mit der Existenz entsprechend schmaler Terrassen einhergeht, nicht die typische  $22\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion aufweisen [243]. Ab einer bestimmten Terrassenbreite jedoch bildet sich die Rekonstruktion aus und es kommt zu einem faszinierenden Zusammenspiel mit den Stufen: Die Diskommensurationslinien (Abschnitt 2.3.1) kreuzen Stufen

<sup>1</sup>Dies gilt selbst bei wesentlich geringeren Aufdampfzeiten und für 24-stündiges Ausheilen bei 700 °C [235], was deutlich oberhalb der in [175] angegebenen kritischen Temperatur von 290 K für den Übergang von rauen zu glatten Filmen liegt.

mit  $\{111\}$ -Mikrofacetten, werden aber durch Stufen mit  $\{100\}$ -Mikrofacetten gestoppt.

Die zweite (und in dieser Arbeit benutzte) Möglichkeit, ausgehend von der möglichst idealen Au(111)-Oberfläche den Einfluss von Rauigkeit zu untersuchen, ist *Nanostrukturierung*. Aufdampfen geringer Mengen an Gold auf Au(111) bei Raumtemperatur führte zu Inselbildung bevorzugt an den Domänengrenzen der Herringbone-Rekonstruktion [244]. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmorphologie der Au(111)-Oberfläche nach Sputtern fand das Vorliegen von drei Regimes: Zwischen 20 und 60 °C findet sogenannte „dreidimensionale raue Erosion“ statt, zwischen 120 und 220 °C ist ein schichtweises Abtragen der Oberfläche möglich; oberhalb von 270 °C findet ein einfaches Zurückweichen der Stufen statt [245]. Auch an nanostrukturierten Au(111)-Oberflächen wurde das Verhalten der Rekonstruktion untersucht: Durch Aufdampfen von 0,3 ML Gold bei 500 K bildeten sich eine Atomlage flache hexagonale Inseln; Sputtern bei derselben Temperatur erzeugte Fehlstellen-Inseln, die ebenfalls eine Atomlage tief waren. Auf beiden Inselarten wurde die Rekonstruktion beobachtet, die in der oben geschilderten Weise mit den (111)- und (100)-Stufen interagiert [246].

### 7.1.2 Adsorption von CO auf Goldoberflächen

Wenngleich bislang erstaunlich wenige Adsorptionsexperimente von CO auf einkristallinen Goldoberflächen und unter UHV-Bedingungen durchgeführt wurden (vermutlich aufgrund der tiefen benötigten Temperaturen), gibt es in der Summe doch eine ganze Reihe an Untersuchungen, wenn man auch Ergebnisse mit Goldfilmen als Substrat und bei „hohen“ CO-Partialdrücken im mbar-Bereich berücksichtigt. Alle Untersuchungen stimmen bislang darin überein, dass CO nur schwach mit Goldoberflächen wechselwirkt [247]. Mit Adsorptionseenthalpien von 580 meV für Filme [248], 570 meV für Au(332) [249], 350 meV für Au(110) [221] und berechneten 170 meV für Au(111) [250] ist die Adsorption von CO auf Goldoberflächen im Grenzbereich zwischen Physi- und Chemisorption anzusiedeln. Die ohnehin geringe Reaktivität der geschlossenen Au(111)-Oberfläche wird durch ihre Rekonstruktion weiter reduziert, wie DFT-Rechnungen zeigten [77]. Entsprechend konnte CO unter UHV-Bedingungen bei 85 K auf der Au(111)-Oberfläche nicht adsorbiert werden [251 und Referenzen darin].

#### 7.1.2.1 Bindungsmodelle

Die Bindung von Kohlenstoffmonoxid an die Oberflächen von Übergangsmetallen wird üblicherweise im Rahmen des Blyholder-Modells beschrieben und interpretiert [252]: Dabei wird davon ausgegangen, dass die Valenzorbitale des CO-Moleküls mit metallischen Zuständen nahe der Fermikante hybridisieren, wobei es zur Ausbildung von Orbitalen kommt, die bezüglich der CO-Substrat-Bindung bindenden oder antibindenden Charakter haben können. Die Hybridorbitale sind größtenteils am Kohlenstoffatom lokalisiert und werden nach HOMO und LUMO des freien Moleküls, von denen sie abgeleitet sind als  $5\sigma^*$ - und  $2\pi^*$ -Orbital bezeichnet. Beide sind bezüglich der internen CO-Bindung antibindend und liegen für adsorbiertes CO im Bereich der Fermienergie des Substrats. Daher kommt es einerseits zu Ladungstransfer vom  $5\sigma^*$ -Orbital in unbesetzte elektronische Zustände des metallischen  $d$ -Bandes ( $\sigma$ -donation, für  $d^{10}$ -Metalle siehe unten) und andererseits umgekehrt zu Ladungstransfer von besetzten metallischen Zuständen in das  $2\pi^*$ -Orbital ( $\pi$ -back-donation). Dessen

dafür notwendige energetische Absenkung erfolgt aufgrund der durch  $\sigma$ -*donation* erzeugten ungünstigen Partiaalladungen im Molekül. Mit diesem Wissen lassen sich Aussagen über Frequenzverschiebungen der CO-Streckschwingung als Funktion der Bedeckung oder der Bindung zum Substrat ableiten. Im Rahmen des Blyholder-Modells werden solche Effekte allein vom Befüllungsgrad des  $2\pi^*$ -Orbitals abgeleitet, wobei angenommen wird, dass die  $\sigma$ -Bindung nicht auf die entsprechenden Änderungen an der Oberfläche reagiert.

Eine direkte Konsequenz des Blyholder-Modells ist es, dass eine Zunahme der Bindungsstärke zwischen CO-Molekül und Substrat durch erhöhten Ladungstransfer ins antibindende  $2\pi^*$ -Orbital realisiert wird, was zu einer Schwächung der internen CO-Bindung führt. Daher erwartet man für adsorbiertes CO generell niedrigere Frequenzen der CO-Streckschwingung als in der Gasphase. Nimmt die CO-Bedeckung der Oberfläche zu, so kann die Veränderung der Situation an der Oberfläche mit dem anschaulichen Bild beschrieben werden, dass die Moleküle um Ladung für  $\pi$ -*back-donation* konkurrieren müssen. Dies senkt den Ladungstransfer pro Molekül und führt daher zu der Vorhersage, dass sich die Frequenz mit zunehmender Bedeckung wieder in Richtung des Gasphasenwertes erhöhen sollte. Einen solchen Effekt bezeichnet man als *chemische Verschiebung*. Außerdem erwartet man für an unterkoordinierten Defektplätzen adsorbiertes CO aufgrund der stärkeren Bindung an das Substrat eine im Vergleich zu Terrassenplätzen desselben Metalls rotverschobene Frequenz der CO-Streckschwingung. Diese Vorhersagen des Blyholder-Modells wurden für viele Metallsubstrate bestätigt [253–255], wenngleich angemerkt werden muss, dass im Allgemeinen bei der Bedeckungsabhängigkeit der Streckschwingungsfrequenz Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Diese wird im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

Wendet man das Blyholder-Modell auf die Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold mit ihrer Elektronenkonfiguration  $d^{10}$  an, so muss zunächst berücksichtigt werden, dass aufgrund des gefüllten  $d$ -Bandes  $\sigma$ -*donation* keine Rolle spielt [256, 257]. Die Stabilisierung des Oberflächenkomplexes wird in diesem Fall also allein durch den Beitrag der  $\pi$ -*back-donation* erreicht. Deshalb sollte das Blyholder-Modell eigentlich besonders gut gelten. Überraschenderweise beobachtet man jedoch für Kupfer- [258] und Goldoberflächen [249, 259], aber beispielsweise auch für Palladium [260] im Widerspruch zu Blyholders Vorhersage mit zunehmender Bedeckung eine chemische Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen. Eine vorgeschlagene Erklärung durch eine Veränderung des Füllungszustands des  $5\sigma^*$ -Orbitals [258 und Referenzen darin] scheint für die Münzmetalloberflächen nicht plausibel. Das Blyholder-Modell kann jedoch so modifiziert werden, dass es chemische Verschiebungen in beide Richtungen erklären kann [258]: Man kann annehmen, dass das  $2\pi^*$ -Orbital je nach betrachteter Metalloberfläche knapp ober- oder unterhalb der Fermienergie des Metalls zu liegen kommt. Wenn man annimmt, dass eine substratvermittelte intermolekulare Wechselwirkung zu einer Verbreiterung des Orbitals führt, kommt es für den ersten Fall mit zunehmender Bedeckung zu einer Befüllung, für den zweiten zu einer Entleerung des Orbitals und damit zu einer Ab- oder Zunahme der Streckschwingungsfrequenz. Nimmt man entsprechend an, dass für Münzmetalle das  $2\pi^*$ -Orbital leicht oberhalb der Fermienergie liegt, kann das bedeckungsabhängige Verhalten verstanden werden.

Allein die Berücksichtigung von  $\sigma$ -*donation* und  $\pi$ -*back-donation* würde jedoch auch mit diesem Modell zu der Vorhersage führen, dass stärker gebundene CO-Moleküle an Defektplätzen eine niedrigere Frequenz aufweisen sollten. Für Kupfer wird jedoch erneut der gegenteilige Effekt beobachtet [225]. Dies kann beispielsweise durch den sogenannten *wall-*

Effekt erklärt werden, demzufolge es bei einer Verkürzung der CO–Substrat-Bindungslänge durch Pauli-Abstoßung zwischen dem  $5\sigma$ -Orbital und dem metallischen  $d$ -Band zu einer Versteifung der C–O-Bindung und damit zu einer Frequenzerhöhung kommt [256, 261]. Für die anderen Münzmetalle Silber und Gold ist eine Frequenzänderung durch Adsorption an Defektplätzen bislang nicht etabliert [249].

### 7.1.2.2 Dipol–Dipol-Kopplung

Neben der im vorigen Abschnitt behandelten chemischen Verschiebung müssen in einer dichtgepackten Schicht von Molekülen mit starken dynamischen Dipolmomenten auch rein physikalische Wechselwirkungen zwischen diesen Dipolen berücksichtigt werden [262, 263]. Dabei müssen an Metalloberflächen auch die Bildladungen der Dipole berücksichtigt werden. Bereits die Wechselwirkung mit dem eigenen Bilddipol, die nicht von der Bedeckung abhängt, kann einen wichtigen Beitrag liefern. Mathematisch wird die Kopplung zwischen den Dipolen dadurch eingeführt, dass Terme der Form  $a_{ij} q_i q_j$  zur kinetischen Energie des Systems beitragen, wobei  $q_i$  und  $q_j$  Normalkoordinaten der beteiligten Moleküle  $i$  und  $j$  darstellen und die *Kopplungskonstante*  $a_{ij}$  die Wechselwirkung vermittelt. Durch eine Koordinatentransformation findet man neue Normalschwingungen des Systems mit veränderter Eigenfrequenz. Die neuen Eigenmoden basieren auf kollektiven Schwingungen der einzelnen Dipole in der Schicht.

Es lässt sich zeigen, dass für ein System aus parallelen Oszillatoren mit derselben ungestörten (*singleton*) Frequenz  $\omega_e$  Dipol–Dipol-Kopplung für Streckschwingungen immer zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen führt [262]. Im Fall zweier unterschiedlicher Oszillatoren, beispielsweise bei einer Isotopenmischung oder durch Koadsorption identischer Moleküle auf inäquivalenten Adsorptionsplätzen, beobachtet man eine Blauverschiebung der höheren Frequenz und eine entsprechende Rotverschiebung der niedrigeren Frequenz. Die Frequenzverschiebung nimmt mit zunehmender Differenz der *singleton*-Frequenzen ab, ist also umso stärker, je ähnlicher die beiden ungestörten Frequenzen sind. Ein weiterer Effekt durch die Kopplung zwischen zwei Sorten inäquivalenter Oszillatoren ist ein *Intensitätstransfer* von der niederenergetischen zur höherenergetischen Mode. Dieser Effekt ist um so drastischer, je geringer die Konzentration der Spezies mit der höheren Frequenz vertreten ist.

Daraus folgt, dass sich aus den Intensitätsverhältnissen im IR-Spektrum keine Aussagen über die Anzahlverhältnisse der Oberflächenspezies machen lassen. Ein weiterer Effekt durch Dipol-Kopplung selbst im Falle identischer Oszillatoren ist, dass die Intensität einer Absorptionsbande nicht mehr proportional zur Zahl der Moleküle auf der Oberfläche ist. Je nach System kann die integrierte Intensität sogar bei einem bestimmten Angebot ein Maximum aufweisen, wonach weitere Adsorption die Bande abschwächt [255].

Zu einem besonderen Effekt durch Kopplung kommt es, wenn das Adsorbat auf der Oberfläche Inseln bildet. In diesem Fall führen die inhomogenen Bedingungen für Moleküle im Inneren der Inseln und solche an Randplätzen spektral zu einer Schulter auf der Niederenergieseite der Absorptionsbande, selbst wenn alle Moleküle an äquivalenten Plätzen der Oberfläche adsorbiert sind. Noch komplizierter wird es, wenn drei oder mehr unterschiedliche Spezies auf einer Oberfläche koadsorbiert sind und ihre Eigenfrequenzen nahe genug beieinander liegen, um Kopplung zu ermöglichen [225]: In diesem Fall kommt es zu einem komplizierten Wechselspiel zwischen den Intensitäten und Resonanzfrequenzen,



wie numerische Berechnungen zeigen [264]. Darüber hinaus kann das Mischen mit niederfrequenten Moden den oben beschriebenen Inseleffekt so sehr verstärken, dass die Schulter sich vom „Wirts-Peak“ abspaltet und als virtueller Peak die Existenz einer weiteren Spezies an der Oberfläche vortäuscht. Beispiele für Systeme, an denen solch komplizierte Dipol-Wechselwirkungen beobachtet wurden, sind CO auf oxidierten Kupferoberflächen [265] und CO/Pd(110) [266, 267].

### 7.1.2.3 CO auf Au(111)

Hier werden kurz frühere Ergebnisse zur Adsorption von CO auf der Au(111)-Oberfläche zusammengefasst, die nicht aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen stammen. Auf infrarotspektroskopische Untersuchungen an CO auf Goldoberflächen wird weiter unten eingegangen werden.

Peters *et al.* [268] fanden mittels Röntgenbeugung, dass ein CO-Partialdruck von einigen mbar die  $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion in Richtung einer  $1 \times 1$  unrekonstruierten Oberfläche schiebt. Wird die Oberfläche zusätzlich hohen Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$  ausgesetzt, wird CO an der Oberfläche dissoziativ adsorbiert, was die Rekonstruktion vollends aufhebt. Eine STM-Studie [269] zeigt bereits bei Raumtemperatur und CO-Drücken im mbar-Bereich eine Aufhebung der Rekonstruktion, die mit der Ausbildung von Inseln an den Stufenkanten der Oberfläche einhergeht; eine ähnliche Beobachtung wurde an der rekonstruierten Au(110)-( $1 \times 2$ )-Oberfläche gemacht [270]. Auch eine STM-Studie, in der die Au(111)-Oberfläche nasschemisch CO ausgesetzt wird [271] zeigt potentialabhängig eine reversible Aufhebung der Rekonstruktion. All diese Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur. Der Grund für die beobachtete Aufhebung der Rekonstruktion scheint zu sein, dass die Adsorptionenthalpie von CO auch auf Goldoberflächen gemäß dem klassischen Trend mit zunehmender Koordinierung der Plätze an Adatomen, Kinks, Stufen und Terrassen abnimmt, wie DFT-Rechnungen zeigten [269]. Eine Aufhebung der Rekonstruktion führt zum Freiwerden der 4,5 % überschüssigen Goldatome der ersten Lage, die dann unterkoordiniert für die Bindung an CO zur Verfügung stehen, was in der Summe energetisch günstiger ist. In der einzigen mir bekannten UHV-Studie zur Adsorption von CO auf Au(111) bei unter 8 K hingegen wurde selbst bei hohen Bedeckungen keine Beeinflussung der Rekonstruktion beobachtet [223]. Wenngleich in der Veröffentlichung keine Erklärung angeboten wird, scheint es naheliegend, anzunehmen, dass die geringe Mobilität von Goldatomen und die Unterdrückung der Diffusion zwischen Lagen bei diesen Temperaturen eine Rolle spielen. Die Studie bestätigt damit Befunde infrarotspektroskopischer Untersuchungen an anderen Goldfacetten, denen zufolge CO in *atop*-Geometrie adsorbiert und dies zunächst vorwiegend im fcc-Bereich der rekonstruierten Oberfläche tut. Interessanterweise werden bei geringen Bedeckungen stabile CO-Cluster von 2 bis 5 Molekülen beobachtet, was auf attraktive intermolekulare Wechselwirkung zwischen benachbarten adsorbierten CO-Molekülen schließen lässt. Leider äußern sich die Autoren nicht dazu, ob sie bei mittleren Bedeckungen größere CO-Inseln auf der Oberfläche gefunden haben, aber das Vorhandensein der Cluster lässt durchaus das Wachstum von CO-Inseln erwarten.

#### 7.1.2.4 Infrarotspektroskopie an CO auf Goldoberflächen

**Nanokatalysatoren.** Eingangs des Kapitels wurde bereits auf die zunächst überraschende katalytische Aktivität von Gold unter bestimmten Bedingungen hingewiesen. So konnte gezeigt werden, dass Goldnanopartikel mit kleinen Durchmessern  $D \lesssim 10$  nm die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff bis hinunter zu Temperaturen um  $-70$  °C katalysieren, wenn sie auf Oberflächen von Übergangsmetalloxiden verteilt werden [215]. Die Grenzregion zwischen Goldnanopartikel und Übergangsmetalloxid-Oberfläche wird dabei für die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls benötigt. Da einkristalline Goldoberflächen Sauerstoff molekular adsorbieren, können sie die Oxidation von CO unter normalen Umständen nicht katalysieren. Man kann jedoch die Anwesenheit atomaren Sauerstoffs experimentell erzwingen [221,272]. Unter solchen Umständen kann CO auch auf einkristallinen Goldoberflächen oxidiert werden.

Für eine potentielle großtechnische Anwendung sind jedoch nur Goldnanopartikel relevant. Daher gibt es viele Studien, in denen der Ursache der katalytischen Aktivität auf den Grund gegangen wird. In einigen davon wird IR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Adsorbate verwendet [273–275]. Der Übersichtsartikel [247] gibt viele weitere Referenzen an. Die beobachteten Frequenzen der Streckschwingung chemisorbierten COs lassen sich in drei Gruppen einteilen: Für CO, das auf gewöhnlichen Plätzen der Goldcluster adsorbiert, werden Frequenzen um  $2100 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, die mit abnehmender Bedeckung blauverschoben. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem auf Goldfilmen gefundenen (s. u.) nur in der etwas niedrigeren Frequenz, die vermutlich durch höhere Bedeckungen erklärt werden kann. Durch die Wechselwirkung der Nanopartikel mit dem Substrat können einige der Goldcluster negativ geladen vorliegen. Adsorbiert CO auf einem dieser Cluster, kommt es zu einem größeren Ladungstransfer in das antibindende  $2\pi^*$ -Orbital, was die interne CO-Bindung schwächt und die Frequenz der Streckschwingung auf etwa  $1800\text{--}2060 \text{ cm}^{-1}$  absenkt. Umgekehrt wurde eine erhöhte Frequenz der CO-Streckschwingung um  $2140\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$  Molekülen zugeordnet, die auf positiv geladenen Goldplätzen adsorbieren. In diesem Fall erklärt eine entsprechende Entleerung des ebenfalls antibindenden  $5\sigma^*$ -Orbitals die Frequenzzunahme. Ähnlich hohe Frequenzen können jedoch auch charakteristisch für CO-Moleküle sein, die direkt auf der Oberfläche des Übergangsmetalloxids adsorbieren.

**Filme.** Erste infrarotspektroskopische Untersuchungen der Adsorption von CO auf Goldoberflächen fanden bereits in den 1960er Jahren statt [276,277], wobei die beobachteten CO-Streckfrequenzen wesentlich höher bzw. niedriger als die später gemessenen waren. Dies lässt aus heutiger Sicht darauf schließen, dass die (aus Lösung abgeschiedenen) Goldfilme nicht ideal präpariert waren. Nachfolgende Messungen bei Raumtemperatur und  $0.1\text{--}100$  mbar CO-Partialdruck [248,278] bzw. bei  $115 \text{ K}$  [279] hingegen berichten übereinstimmend von einer Bande bei  $2120\text{--}2125 \text{ cm}^{-1}$ , die mit zunehmender Bedeckung eine Rotverschiebung bis etwa  $2110\text{--}2115 \text{ cm}^{-1}$  erfährt.

Eine sehr ausführliche Studie, die die CO-Adsorption auf Gold-, Silber- und Kupferfilmen aus unterschiedlichen Gesichtspunkten beleuchtet, stammt von Dumas, Tobin und Richards [175]. Untersucht wurden  $20 \text{ nm}$  dicke Filme auf einem Saphirsubstrat, die bei  $2 \text{ K}$  variierenden Mengen an CO-Gas ausgesetzt wurden. Die Filme wurden mit einer Rate von  $1\text{--}10 \text{ \AA s}^{-1}$  bei einer Temperatur  $4 \text{ K} \leq T_D \leq 425 \text{ K}$  aufgedampft, wobei sich herausstellte, dass es keine Rolle spielte, ob die Filme bei  $T_D$  aufgedampft oder bei  $4 \text{ K}$

aufgedampft und anschließend auf  $T_D$  ausgeheilt wurden. Die CO-Experimente auf Gold ergaben eine kritische Schwelle für  $T_D$  von  $T_{\text{crit}} = 290$  K: Für  $T_D > T_{\text{crit}}$  wurde ausschließlich physisorbiertes CO mit einer Frequenz der Streckschwingung von  $2143 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, das oberhalb von 25 K desorbierte. Nur wenn der Goldfilm nicht auf Temperaturen über  $T_{\text{crit}}$  gebracht wurde, wurde für kleine Angebote eine chemisorbierte Spezies entdeckt, deren Streckschwingungsfrequenz in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen an Goldfilmen mit zunehmender Bedeckung von  $2125 \text{ cm}^{-1}$  auf  $2110 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Dabei konnte aus Isotopenmischexperimenten der chemische Anteil der Verschiebung zu  $-30 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden, die Differenz von  $17 \text{ cm}^{-1}$  zur beobachteten Gesamtverschiebung wurde Dipol–Dipol-Kopplung zugeschrieben. Die chemisorbierte Spezies desorbierte bei 170 K. Wurde das Angebot über 0,6 L erhöht, setzte für diese rauen Filme zusätzlich Physisorption ein. Interessanterweise wird beobachtet, dass die Intensität der Bande, die der chemisorbierten Spezies zugeordnet wurde, deutlich früher sättigt, als Physisorption einsetzt. Über den Grund wird in der Veröffentlichung nur spekuliert. Eine unerwähnte Erklärung ist, dass die beobachtete Dipol–Dipol-Wechselwirkung dazu führen könnte, dass die Bandenintensität nicht proportional zur Bedeckung ist [262]. Wenngleich die abgeschätzte Bedeckung von  $\sim 1 \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$  unter Annahme einer homogenen Verteilung der CO-Moleküle auf der Oberfläche zu klein für einen solchen Effekt ist, könnten bei einer inhomogenen Verteilung der Defektplätze auch solch niedrige Bedeckungen zu Dipolkopplung führen. Allerdings ist es eher unwahrscheinlich, dass die Plätze atomarer Rauigkeit bei Aufdampftemperaturen um 4 K *nicht* homogen verteilt sind. Für eine Temperatur  $T_D = 280$  K knapp unterhalb von  $T_{\text{crit}} = 290$  K wurden bereits bei kleinen Bedeckungen sowohl physis- als auch chemisorbierte Spezies detektiert. Schließlich wurden auch Aufwärmexperimente an der CO-bedeckten Probe durchgeführt. Bei kleiner Bedeckung nahm die Intensität der Bande bei konstanter Frequenz oberhalb von 40 K zu, die Absorption der gesättigten Monolage hingegen verschob sich bei konstanter Intensität hin zu höheren Wellenzahlen. Diese Beobachtungen konnten nicht eindeutig interpretiert werden.

**Einkristalline Proben.** Zur Adsorption von CO auf einkristallinen Goldoberflächen stehen in der Literatur durchaus einige IR-Studien zur Verfügung, von denen allerdings fast alle auf den reaktiveren (und mit teilweise nicht rekonstruierten {111}-Mikrofacetten, s. o.) vizinalen Oberflächen oder auf der offeneren Au(110)-Oberfläche durchgeführt wurden. Die experimentellen Bedingungen reichen von nasschemischen Zellen (Au(210) [280]) über hohe CO-Drücke (Au(110) [270]) bis hin zu UHV-Experimenten (Au(110)- $1 \times 2$  bei 110–250 K [259], Au(332) bei 92–105 K [249], Au(211) bei 85–200 K [251]). All diese Experimente zeigen für kleine Bedeckungen in großer Übereinstimmung mit Adsorption auf Goldfilmen eine Bande um  $2120 \text{ cm}^{-1}$ , die mit zunehmender Bedeckung um etwa  $10\text{--}15 \text{ cm}^{-1}$  rotverschiebt. Die beobachteten Frequenzen sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Teilweise wird nur die bereits rotverschobene Bande beobachtet [270, 280]. In Referenz 249 wurden in einer Isotopenmischung mindestens drei Komponenten der Bande bei hohen Bedeckungen aufgelöst und die höherfrequenten Anteile in Analogie zu Kupfer Spezies an unterkoordinierten Defektplätzen zugeschrieben.

Die in den UHV-IR-Experimenten erreichten Temperaturen liegen ungünstigerweise in einem Bereich, in dem nicht angenommen werden kann, dass die Oberflächen bei Sättigung vollständig mit CO bedeckt sind: Auf Au(110)-( $1 \times 2$ ) wurden bei einer Adsorptionstempe-

## 7 CO auf Au(111) und Au/Au(111)

**Tabelle 7.1:** Beobachtete Frequenz der CO-Streckschwingung  $\nu_{\text{CO}}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) auf verschiedenen Goldsubstraten. Die Niedrigtemperaturexperimente wurden unter UHV-Bedingungen bei entsprechend geringen CO-Partialdrücken durchgeführt.

Substrat	Referenz	$\nu_{\text{CO}}$ , niedrige Bedeckung	$\nu_{\text{CO}}$ , hohe Bedeckung
Goldfilm, RT, 0.1-100 mbar	[278]	2120	2110
Goldfilm, 115 K	[279]	2120	rotverschoben
Goldfilm, RT, 0.1-100 mbar	[248]	2120	2115
Goldfilm, 2 K	[175]	2125	2110
Au(110), RT, 0.1-100 mbar	[270]	2110	2110
Au(110)-1 $\times$ 2, 110-250 K	[259]	2118	2108
Au(111), RT, 0.1-100 mbar	[269]	2060	2060
Au(210) nasschemisch	[280]	2110	2110
Au(211), 85 K	[251]	2126	2112
Au(332), 92-105 K	[249]	2124	2110

ratur von 28 K 5 TDS-Peaks nachgewiesen [222]. Demnach desorbiert die chemisorbierte Spezies bei 145 K, zwei physisorbierte Spezies der Monolage bei 67 und 55 K, die zweite Adsorbatlage bei 37 K und weitere physisorbierte Lagen bei etwa 32 K. Dies stimmt gut mit TDS-Messungen an CO/Ag(111) überein: Auch hier wurden zwei Peaks unter 40 K beobachtet, die der zweiten und höheren Lagen zugeordnet wurden, während die physisorbierte Spezies der ersten Lage bei etwa 52 K desorbiert [281]. Auf Au(211) wurde die Desorptionstemperatur zweier chemisorbierter Spezies zu 150 ( $\{111\}$ -Terrassen) bzw. 190 K (Stufen) bestimmt [251]. Es konnte allerdings nur eine einzige IR-aktive Bande beobachtet werden. Ein Vergleich der angegebenen Desorptionstemperaturen mit den experimentell erreichten Temperaturen der UHV-IR-Studien zeigt, dass in letzteren die Beobachtung physisorbierter oder nur schwach chemisorbierter CO-Moleküle prinzipiell nicht möglich gewesen wäre. Es können daher keine Rückschlüsse gezogen werden, wie sich eine solche Wechselwirkung zwischen CO und den untersuchten Oberflächen bei ausreichend tiefen Temperaturen spektral äußern würde.

Die einzige Anomalie in diesem insgesamt sehr stimmigen Bild stammt von der einzigen verfügbaren IR-Untersuchung zu CO/Au(111) [269]. Die bei Raumtemperatur einem CO-Partialdruck von 0.1-100 mbar ausgesetzte (111)-Oberfläche eines massiven Goldeinkristalls zeigte unabhängig vom Druck eine Absorptionsbande bei  $2060 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist überraschend, dass ausgerechnet auf der inerten Au(111)-Oberfläche diese niedrige Frequenz der CO-Streckschwingung beobachtet wurde, die im Fall reaktiver Nanokatalysatoren der Gegenwart negativ geladener Goldcluster zugeschrieben wurde [274, 275]. Es ist bekannt, dass Nickelcarbonyl Anlass zu CO-Streckschwingungsfrequenzen im beobachteten Bereich gibt. Die Autoren schließen eine solche Verunreinigung der Probe aber auf Grundlage von XPS-Messungen aus.

## 7.2 Experimentelle Resultate und Diskussion

Um eine Verbindung zu IR-Messungen an rauen bzw. polykristallinen Goldsubstraten herzustellen, wurden die Adsorption von CO nicht nur auf der glatten Au(111)-Oberfläche sondern auch auf der rauen Au(111)-Oberfläche durchgeführt. Die Rauigkeit wurde durch Aufdampfen von zusätzlichem Gold auf den gekühlten Au(111)-Kristall erzeugt,

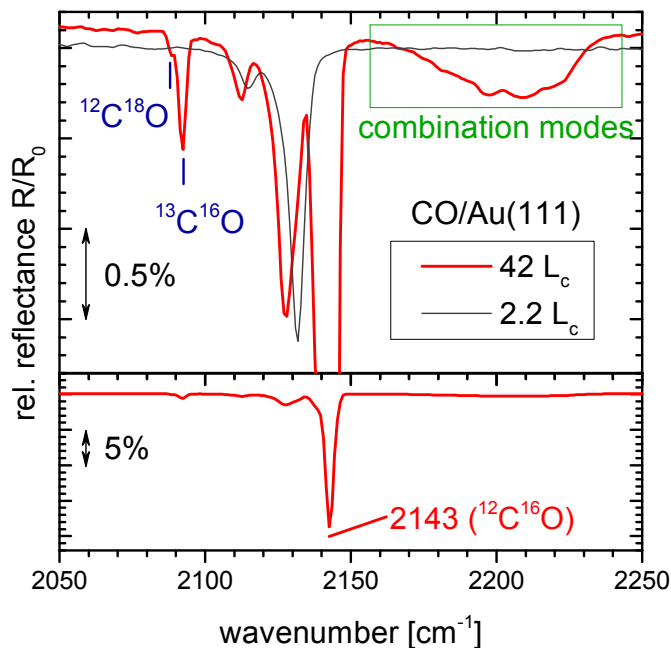
der unmittelbar vor jedem Experiment zwei Sputter-Ausheil-Zyklen durchlief. Details der Probenpräparation sind Kapitel 2 zu entnehmen. Die Menge an zusätzlich aufgedampftem Gold betrug  $0,33 \pm 0,03 \text{ ML}_{\text{Au}(111)}$  wobei die Hauptfehlerquellen die Ausrichtung der Quarzwaage und die zeitliche Entwicklung der Aufdampftrate während des Aufdampfens auf die Probe sind.<sup>2</sup> Die Aufdampftrate lag bei typischerweise  $0,1 \text{ \AA min}^{-1}$ . Die beiden untersuchten Adsorbatsysteme werden im Folgenden mit CO/Au(111) („glatte“ Oberfläche) bzw. CO/Au<sub>30K</sub>/Au(111) („raue Oberfläche“) bezeichnet. Auf Experimente, in denen der Rauigkeitsgrad durch Ausheilen der rauen Oberfläche vor CO-Begasung variiert wurde, wird am Ende des Kapitels eingegangen werden. Während des Begasungsvorgangs wurden fortwährend IRRA-Spektren mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  bei einem Einfallswinkel von  $83^\circ$  aufgezeichnet. Dabei wurde für das Referenzspektrum über 1000 Scans gemittelt, für jedes der CO-Spektren über 400. Die für ein 400-Scan-Spektrum benötigte Zeit (inklusive Fouriertransformation) lag dabei bei knapp drei Minuten.

Für die Begasung wurden die gekühlten Au-Oberflächen einem CO-Partialdruck von in der Regel zunächst  $8 \cdot 10^{-10}$  mbar, dann von etwa  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar und teilweise nach Einsetzen der Multilagenadsorption (s. u.) von  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar ausgesetzt. Der Basisdruck abzüglich des beabsichtigten CO-Partialdruckes lag während des CO-Angebots bei gekühlter Probe unter  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die tatsächliche Reinheit des verwendeten CO-Gases (*Messer Griesheim*, nominelle Reinheit von 99,997%) nach Einlass in die UHV-Kammer wurde bei einem vergleichsweise hohen Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar mit Hilfe eines Massenspektrometers bestimmt. Die häufigste Masse, die nicht CO zugeordnet werden konnte, war 14 u (u. a. atomarer Stickstoff) mit einer Intensität von 0,4% relativ zur Intensität bei 28 u. Eine Stickstoffkontamination kann jedoch ausgeschlossen werden, da die Intensität bei 28 u praktisch vollständig durch CO hervorgerufen wurde, wie durch Vergleich mit der Intensität des natürlich vorkommenden Kohlenstoffmonoxidisotops  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  festgestellt wurde. Es handelt sich daher vermutlich um Bruchstücke von Kohlenwasserstoffen, die jedoch bei den in IRRAS-Experiment verwendeteten Partialdrücken spektral nicht in Erscheinung traten.

**Diskussion zur Substrattemperatur.** Die exakte Bestimmung der Proben temperatur bei UHV-Experimenten ist generell eine Herausforderung. Bei der verwendeten Methode mittels eines Typ K-Thermoelements besteht einerseits die Schwierigkeit, dass die Oberfläche nicht direkt kontaktiert werden darf. Auch Legierungseffekte durch die hohen Ausheiltemperaturen beim Präparationsvorgang können die Temperaturmessung beeinträchtigen. Vor allem aber können bereits sehr kleine Ströme zu einer Verfälschung der im Niedrigtemperaturbereich ohnehin sehr kleinen Thermospannungen führen. Bei den Experimenten wurden je nach verwendetem Probenhalter Temperaturen von etwa 40 bzw. 80 K gemessen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass die tatsächlichen Temperaturen an der Probe bei identischer Kühlung so weit auseinander lagen: Wie im Ergebnisteil diskutiert werden wird, wurde auf allen Proben Multilagenadsorption beobachtet. Nach Schließen des Ventils wurden immer einige Spektren bei unveränderter Proben temperatur aufgenommen, um zu überprüfen, ob mit fallendem CO-Partialdruck teilweise Desorption stattfindet. Dies wurde bei ordnungsgemäßer Funktion der Probenkühlung nie beobachtet. Dass unmittelbar nach Stoppen des Kühlvorgangs Desorption des kondensierten COs einsetzte, zeigt, wie knapp

<sup>2</sup>Ein Toolingfaktor wurde bei der Schichtdickenbestimmung berücksichtigt, die Schwankungen des Fluxes als Maß für die Aufdampftrate lagen während des Aufdampfvorgangs um 1%.

**Abbildung 7.1:** IRRA-Spektrum von  $2,2L_c$  (graue Linie) bzw.  $42L_c$  (rote Linie) Kohlenstoffmonoxid auf der glatten Au(111)-Oberfläche bei 30 K. Die obere Abbildung ist ein *Zoom* in die untere. Die bereits bei niedrigem Angebot beobachteten Banden ändern sich bei weiterer Begasung kaum noch, stattdessen erscheinen neue Merkmale im Spektrum, die charakteristisch für Multilagenadsorption sind (siehe Text).



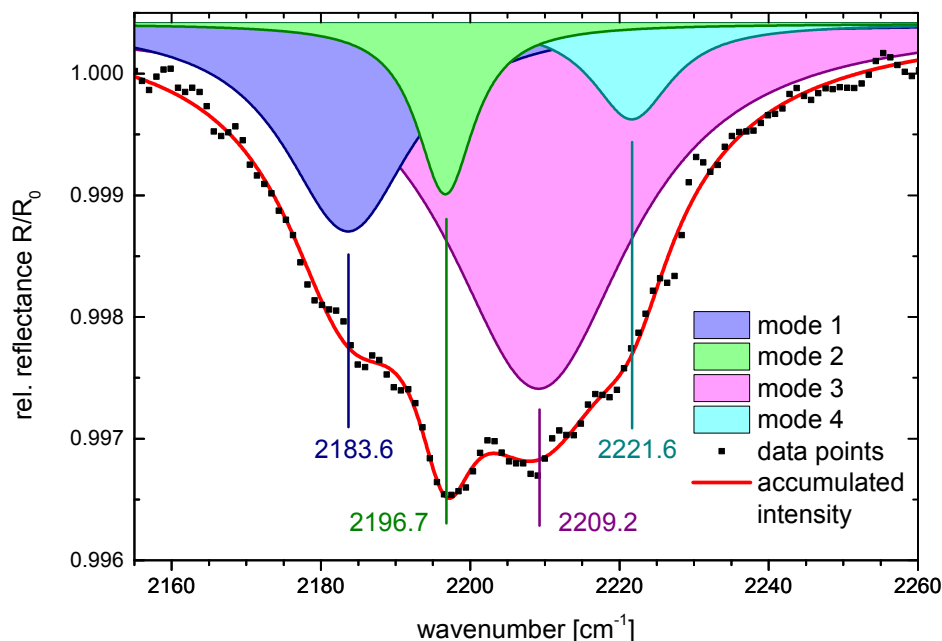
unterhalb der Desorptionstemperatur der Multilage die Experimente durchgeführt wurden. Multilagenadsorption findet nur unterhalb von 32 K [222] statt, wobei die Desorptionstemperatur weitestgehend unabhängig von der Substratoberfläche sein sollte. Die exakteste Methode zur Temperaturbestimmung bietet daher das untersuchte Adsorbatsystem selbst, das auf eine tatsächliche Proben­temperatur um 30 K schließen lässt.

### 7.2.1 Physisorption

Allen Begasungsexperimenten, auch denen auf ausgeheilten Oberflächen, ist gemein, dass bei genügend hohen Angeboten  $D \gtrsim 3L_c$  eine Bande bei  $2142,6 \text{ cm}^{-1}$  erscheint, deren Intensität bei weiterer Begasung immer weiter zunimmt (Abb. 7.1). Diese Mode wird im Folgenden als  $\nu_c$  bezeichnet. Die Frequenz entspricht exakt der LO-Mode von festem Kohlenstoffmonoxid [282, 283] und wird daher einer nur schwach physisorbierten Spezies zugeordnet. Es sei daran erinnert, dass man bei IRRAS-Experimenten anstelle der TO eine Anregung der LO-Mode erwartet (siehe Diskussion in den Abschnitten 2.1.2 und A.4.2). Das Zusammenfallen der Frequenz der LO-Mode mit der Gasphasenfrequenz von CO ( $2143,4 \text{ cm}^{-1}$  [284]) ist erstens nicht exakt und zweitens Zufall in dem Sinn, dass es für andere Moleküle nicht erwartet werden kann.

Wie im Folgenden dargelegt wird, handelt es sich bei dieser physisorbierten Spezies um kondensiertes CO in der Multilage und nicht um eine Spezies in direktem Kontakt mit der Goldoberfläche. Aufgrund der großen Intensität der beobachteten Bande spielen Dipol–Dipol–Wechselwirkung und die Nichtlinearität des Detektors eine Rolle und es kann kein linearer Zusammenhang zwischen Absorbanz und Bedeckung erwartet werden. Diese Bande eignet sich deshalb nicht für eine Zuordnung der physisorbierten Spezies. Zwei andere auffällige Merkmale des Spektrums 7.1 sind hierbei jedoch hilfreich.

Zunächst erkennt man, dass sich ebenfalls für hohe Angebote um  $2200 \text{ cm}^{-1}$  eine ca.

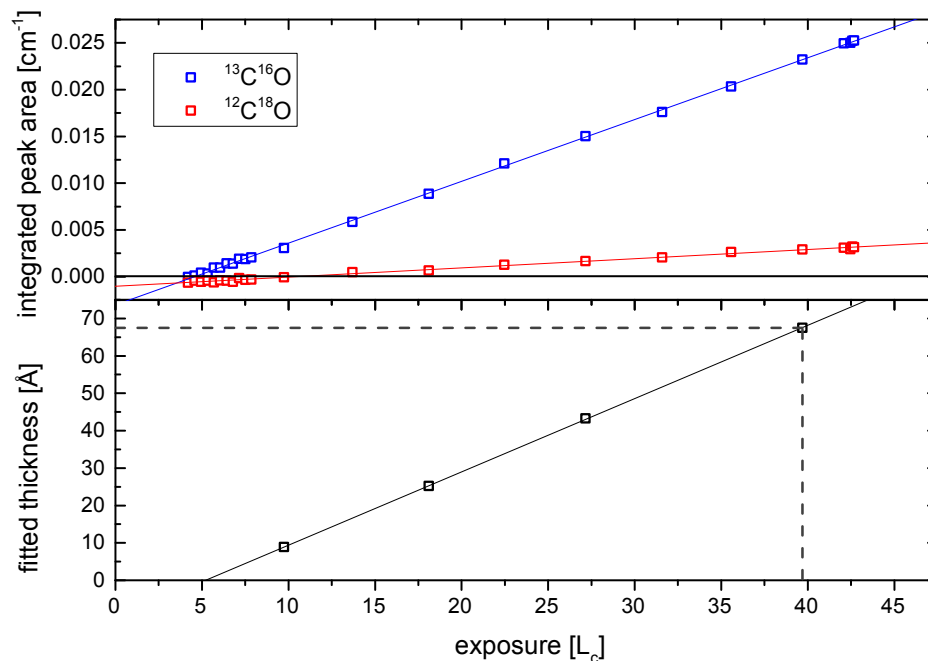


**Abbildung 7.2:** Zerlegung der CO-Kombinationsbande um  $2200\text{ cm}^{-1}$  in vier Lorentzoszillatoren. Die rote Kurve beschreibt die Summe der erhaltenen Oszillatorintensitäten. Die angegebenen Bandenpositionen sind die aus dem Fit erhaltenen und stimmen bemerkenswert gut mit den Positionen für festes CO überein (Referenz 285). Die Basislinie wurde vor dem Fit durch Abziehen einer Geraden so korrigiert, dass die gemessene Reflektivität an den Rändern des Fitintervalls bei 100% liegt.

$40\text{ cm}^{-1}$  breite Absorptionsbande herausbildet. Diese Bande wurde auch in der  $\alpha$ -Phase von festem CO beobachtet und dort Kombinationen aus der Fundamentalmode und niedere-energetischen Gittermoden zugeschrieben [285]. Wie in Abb. 7.2 gezeigt ist, lässt sie sich sehr gut durch Überlagerung von vier Lorentzoszillatoren anfitten. Die erhaltenen Resonanzfrequenzen liegen bei  $2183,6$ ,  $2196,7$ ,  $2209,2$  und  $2221,6\text{ cm}^{-1}$ , was hervorragend mit den Werten aus [285] übereinstimmt.<sup>3</sup> Diese Übereinstimmung ist ein erster Hinweis darauf, dass sich bei hohen Angeboten tatsächlich mehrere Lagen CO-Eis auf der Probe bilden. Da die detaillierte Form der Kombinationsbande zudem sensitiv auf die Kristallstruktur des CO-Kristalls ist [285], ist ein Vorliegen der  $\alpha$ -Phase in den höheren Physisorptionslagen wahrscheinlich.

Das zweite der erwähnten Merkmale ist eine Bande bei  $2092\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $2088\text{ cm}^{-1}$ . Diese Absorptionen, die ebenfalls auf allen Oberflächen bei ausreichend hohen Bedeckungen erscheinen, können den Streckenschwingungen der natürlich vorkommenden CO-Isotope  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  (Häufigkeit: 1,1%) und  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  (0,2%) in einer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Matrix zugeordnet werden. Aufgrund ihrer Verdünnung eignen sich diese Banden ideal zur Überprüfung eines linearen Zusammenhangs zwischen Absorbanz, Bedeckung und Angebot. Hierfür wurde zunächst das Spektrum höchster Bedeckung, in dem die Banden am besten ausgeprägt

<sup>3</sup>Hier werden Werte von  $2182$ ,  $2197$ ,  $2208$  und  $2222\text{ cm}^{-1}$  angegeben, die Abweichungen liegen also innerhalb der verwendeten Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 7.3:** Hohe CO-Angebote für die Au(111)-Oberfläche bei 30 K: Nachweis des linearen Zusammenhangs zwischen Bedeckung (Schichtdicke) und Gasangebot über die Peakfläche der Isotopenstretschwingungen (oben) bzw. durch Anfitzen eines Modells (unten) mit der Schichtdicke als freiem Parameter.

waren, im entsprechenden Bereich durch zwei Pseudovoigtkurven angefitzt. Anschließend wurden alle anderen Spektren unter der Annahme gleichbleibender Linienposition und -breite gleichermaßen angefitzt, um die Peakfläche zu ermitteln. Das Ergebnis der Fits ist in Abb. 7.3 dargestellt. Man erkennt sehr gut den linearen Zusammenhang zwischen Peakfläche und Gasangebot. Da für die kleinen Absorptionen die Peakfläche proportional zur Zahl der CO-Moleküle auf der Oberfläche ist, zeigt dies bereits, dass keine Sättigung eintritt. Man kann nun in der Analyse noch einen Schritt weiter gehen und eine effektive CO-Schichtdicke durch Anfitzen der Spektren im entsprechenden Bereich mit der Software *Scout* [286] bestimmen. Dabei wurde den experimentellen Gegebenheiten entsprechend eine auf Gold kondensierte CO-Schicht und IRRAS-Geometrie angenommen. Die verwendete dielektrische Funktion von CO stammt aus Referenz 282. Die so erhaltenen Schichtdicken sind ebenfalls in Abb. 7.3 gegen das Gasangebot aufgetragen. Der bereits gefundene lineare Zusammenhang wird so betätigt; außerdem lassen die erhaltenen Schichtdicken keinen Zweifel mehr zu, dass tatsächlich CO in der Multilage kondensierte.

Interessant ist die gefundene Nullstelle bei  $5 L_c$ , die somit bei einem Angebot liegt, das etwa doppelt so hoch ist wie dasjenige, bei dem Absorption im Bereich um  $2143 \text{ cm}^{-1}$  einsetzt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass für physisorbiertes CO auf einkristallinen Metalloberflächen zwischen der ersten und weiteren *kondensierten* Lagen unterschieden werden muss (also zwischen der zweiten und weiteren Lagen, wenn man die chemisorbierte Lage mitzählt) [287]: Bei einer Schichtdicke von mehreren Lagen stellt sich unabhängig vom Substrat (Cu(111) [288], Cu(100) [289], Pt(111) [290]) die beobachtete Majoritätsspezies



mit der LO-Frequenz um  $2143\text{ cm}^{-1}$  von festem CO ein. In der gesättigten ersten Physisorptionslage auf Cu(111) liegt die IRRAS-Resonanz hingegen bei  $2138\text{ cm}^{-1}$  [288,291] bzw. bei  $2137\text{ cm}^{-1}$  auf Cu(100) [289]. Hayden *et al.* berichten für noch kleinere Bedeckungen innerhalb der ersten physisorbierten Lage über eine Verschiebung von anfänglich  $2141\text{ cm}^{-1}$  zu  $2138\text{ cm}^{-1}$  [291].<sup>4</sup>

Analog beobachtet man auf Au(111) nach gefüllter Monolage zunächst das Erscheinen einer Bande bei  $2141,2\text{ cm}^{-1}$ , die der Absorption der ersten Kondensierten Lage zugeordnet wird. Diese schiebt bis auf  $2140,6\text{ cm}^{-1}$  und sättigt, woraufhin Adsorption in der dritten und weiteren Lagen einsetzt, was sich durch Erscheinen der Bande bei der LO-Frequenz von  $2142,6\text{ cm}^{-1}$  manifestiert. Dass mit Sättigung der Bande bei  $2140,6\text{ cm}^{-1}$  Physisorption in der zweiten Lage abgeschlossen ist, zeigt sich auch darin, dass sich die Absorptionsfrequenzen der Monolage anschließend nicht weiter verschieben, während sie durch Physisorption in der zweiten Lage noch eine signifikante Rotverschiebung erfahren. Dies wird aus den weiter unten gezeigten Spektren ersichtlich werden.

Obwohl nach den bereits genannten Argumenten klar ist, dass Multilagenadsorption beobachtet wurde, soll der Vollständigkeit halber ein zusätzlicher Hinweis hierauf erwähnt werden, der bei anderen Experimenten der Interpretation dienen kann, wo keine weiteren charakteristischen spektrale Merkmale zur Verfügung stehen: Man beobachtet, dass die adsorbatinduzierte Änderung der Basislinie (siehe Kapitel 4) stagniert, sobald Multilagenwachstum einsetzt. Dies wurde auch für die Adsorption von CO und Ethen auf Cu(110) beobachtet (für Ethen siehe [19]) und ist anschaulich zu erwarten, da Leitungselektronen nicht an Molekülen in der Multilage gestreut werden können. Einschränkend muss gesagt werden, dass auch für schwach physisorbierte Adsorbate in der ersten Monolage möglicherweise eine starke Abschwächung des Effektes zu erwarten ist.

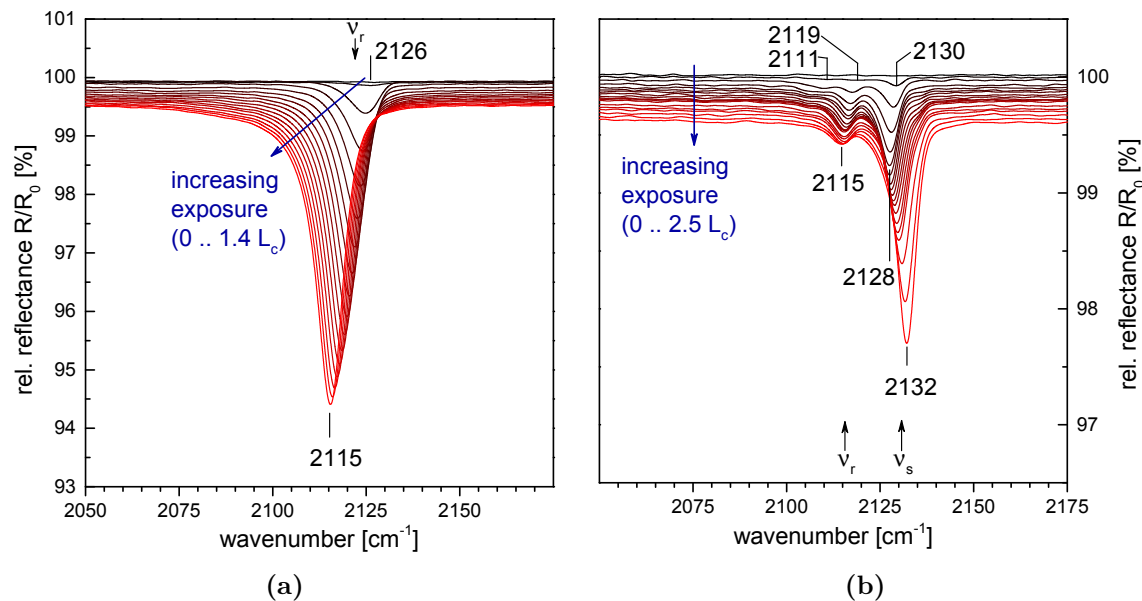
Nachdem das spektrale Verhalten bei hohen Angeboten verstanden ist, sollen nun die Banden diskutiert werden, die bereits bei kleineren Angeboten beobachtet wurden, und die demzufolge von CO-Molekülen in der ersten Monolage stammen. Die gegenüber der Gasphase leicht rotverschobenen Frequenzen werden zeigen, dass es sich hierbei um (sehr) schwach chemisorbiertes CO handelt. Um den Anschluss an die Literatur herzustellen, wird zunächst das Adsorptionsverhalten von CO auf der rauen, anschließend auf der glatten Au(111)-Oberfläche vorgestellt. Hierbei ist es hilfreich, die Diskussion zunächst auf kleine und mittlere Gasangebote zu beschränken, wo vornehmlich thermodynamisch stabile Adsorptionsplätze besetzt werden, und sich erst anschließend den Bedeckungen im Bereich der gefüllten ersten Monolage zuzuwenden. Abschließend erfolgt eine Diskussion der Experimente an den auf verschiedene Temperaturen ausgeheilten Oberflächen.

## 7.2.2 Chemisorption

### 7.2.2.1 Chemisorption bei niedrigen und mittleren Bedeckungen

Das Substrat  $\text{Au}_{30\text{K}}/\text{Au}(111)$  wird im Folgenden der Einfachheit halber und in Analogie zur untersuchten rauen Cu(110)-Oberfläche als „raue Au(111)-Oberfläche“ bezeichnet werden. IRRAS-Spektren von auf dieser Oberfläche adsorbiertem CO sind in Abb. 7.4a zu sehen. Man erkennt im Angebotsbereich bis  $1,4L_c$  eine Absorptionsbande, die von anfänglich etwa  $2126\text{ cm}^{-1}$  zu  $2115\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Ein Blick auf Tabelle 7.1 zeigt, dass

<sup>4</sup>Siehe hierzu den Kommentar in Referenz 287.

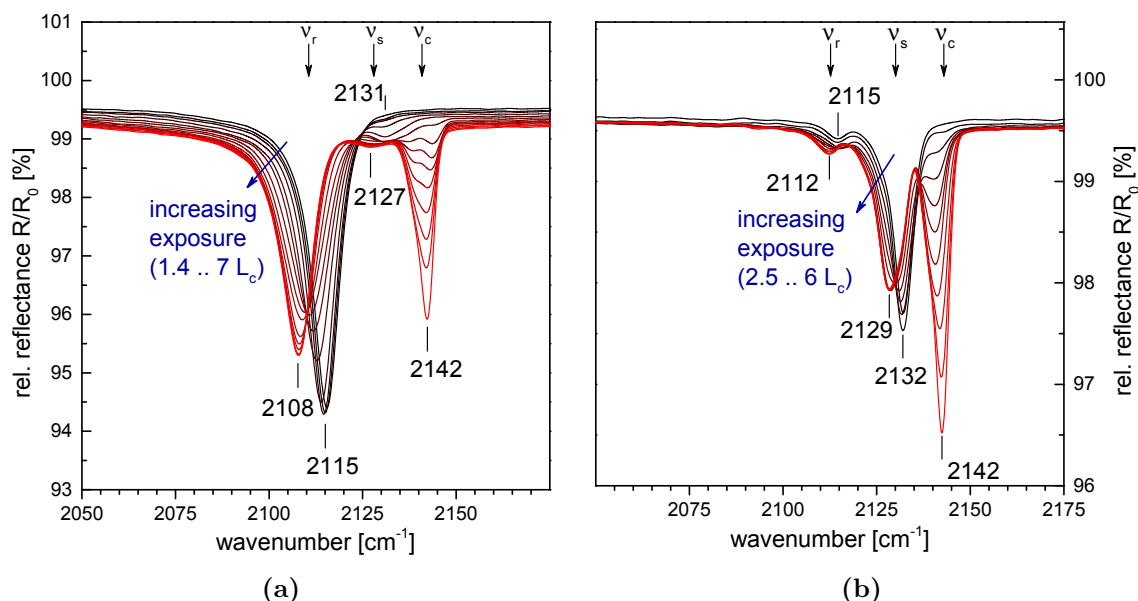


**Abbildung 7.4:** IRRA-Spektren von chemisorbiertem CO auf (a) der rauhen und (b) der glatten Au(111)-Oberfläche bei etwa 30 K für niedrige bis mittlere Gasangebote. Die Bande  $\nu_r$  wird Defektplätzen,  $\nu_s$  Plätzen der glatten Oberfläche zugeordnet.

dieses Verhalten exakt mit dem auf Goldfilmen und niedrig-indizierten einkristallinen Oberflächen übereinstimmt. Die zugehörige Bande wird im Folgenden als  $\nu_r$  bezeichnet. Man erkennt eine gewisse Asymmetrie, die mit wachsender Bedeckung zunimmt und die daher auf Dipol–Dipol-Wechselwirkung zwischen CO-Molekülen zurückgeführt werden muss. Dipol–Dipol-Wechselwirkung sollte entgegen der Beobachtung zu einer Blauverschiebung der Frequenz führen. Daraus kann in Übereinstimmung mit Referenz 249 geschlossen werden, dass chemische Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung die Dipol-Verschiebung überkompensiert.

Das Ergebnis der Adsorptionsexperimente auf der glatten Au(111)-Oberfläche ist für CO-Angebote bis  $2,5 L_c$  in Abb. 7.4b dargestellt. Auch auf der glatten Oberfläche findet man einen kleinen Beitrag der Mode der rauhen Oberfläche, der Molekülen zugeschrieben werden muss, die an Defekten der Oberfläche adsorbiert sind. Das Spektrum wird jedoch dominiert durch eine höherfrequente Mode  $\nu_s$  um  $2130 \text{ cm}^{-1}$ , die auf der rauhen Oberfläche nicht zu beobachten war, und die deshalb mit Adsorptionsplätzen in Zusammenhang gebracht werden muss, die charakteristisch für die glatte Oberfläche sind.

Zunächst schieben beide Moden  $\nu_r$  und  $\nu_s$  aufgrund des chemischen Effekts parallel zu kleineren Frequenzen. Einsetzen der Dipol–Dipol-Wechselwirkung erkennt man an der daraus folgenden Blauverschiebung von  $\nu_s$  von ihrer minimalen Frequenz  $2128 \text{ cm}^{-1}$  zu  $2132 \text{ cm}^{-1}$ , während die niederfrequenter Mode sowohl aufgrund der Dipolkopplung als auch durch den chemischen Effekt weiter rotverschoben wird. Es ist zu erwarten, dass die beobachtete Dipol–Dipol-Wechselwirkung zu einem Intensitätstransfer von der nieder- zur höherfrequenten Mode führt. Dies macht es schwierig, das Anzahlverhältnis der zum Spektrum beitragenden Oberflächenspezies einzuschätzen. Bereits vor Einsetzen der Dipolkopplung ist jedoch Bande  $\nu_s$  intensiver, so dass davon ausgegangen werden kann,



**Abbildung 7.5:** IRRA-Spektren von chemisorbiertem CO auf (a) der rauhen und (b) der glatten Au(111)-Oberfläche bei etwa 30 K für hohe Gasangebote bis Einsetzen der Multilagenadsorption. Die Bande  $\nu_r$  wird wie zuvor Defektplätzen,  $\nu_s$  Plätzen der glatten Oberfläche und die Komponenten von  $\nu_c$  kondensiertem CO in der zweiten und höheren Lagen zugeordnet.

dass es sich bei der zugehörigen CO-Spezies um die Majoritätsspezies handelt.

Die gefundenen Streckschwingungsfrequenzen  $\nu_r$  und  $\nu_s$  bedürfen einer Diskussion: Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass die Wechselwirkung von Adsorbatmolekülen mit unterkoordinierten Defektplätzen intensiver ist als die mit regulären Terrassenplätzen. Auf Kupferoberflächen führt dies zu einer höheren Streckschwingungsfrequenz der CO-Moleküle an Defektplätzen [225]. Aufgrund der Verwandtschaft zwischen Gold und Kupfer würde man denselben Trend zunächst auch für Gold erwarten. Daher ist es unerwartet, dass die höhere Streckschwingungsfrequenz für CO-Moleküle gefunden wird, die auf Plätzen adsorbiert sind, die der glatten Oberfläche zugeschrieben werden. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder binden die CO-Moleküle stärker an die Plätze der glatten Oberfläche, oder eine Zunahme der Stärke der Adsorbat-Substrat-Bindung führt bei Gold im Gegensatz zu Kupfer zu einer Verringerung der Streckschwingungsfrequenz, wie es beispielsweise für Platin beobachtet wird [225]. Weiter unten diskutierte Desorptionsexperimente zeigen klar, dass wie erwartet die stärkere Substratbindung mit den Defektplätzen verbunden ist, sodass angenommen werden muss, dass auf Gold tatsächlich stärker gebundene CO-Moleküle eine geringere Streckschwingungsfrequenz aufweisen. Dies ist ein interessantes Ergebnis auch im Hinblick auf Experimente an anderen Goldoberflächen, worauf an später Stelle auf Seite 133 kurz eingegangen wird.

### 7.2.2.2 Chemisorption nahe der gefüllten ersten Monolage

Erhöht man das Gasangebot über den bislang betrachteten Bereich hinaus, so beobachtet man die in Abb. 7.5 dargestellten IRRA-Spektren. Man erkennt nun auf beiden Ober-

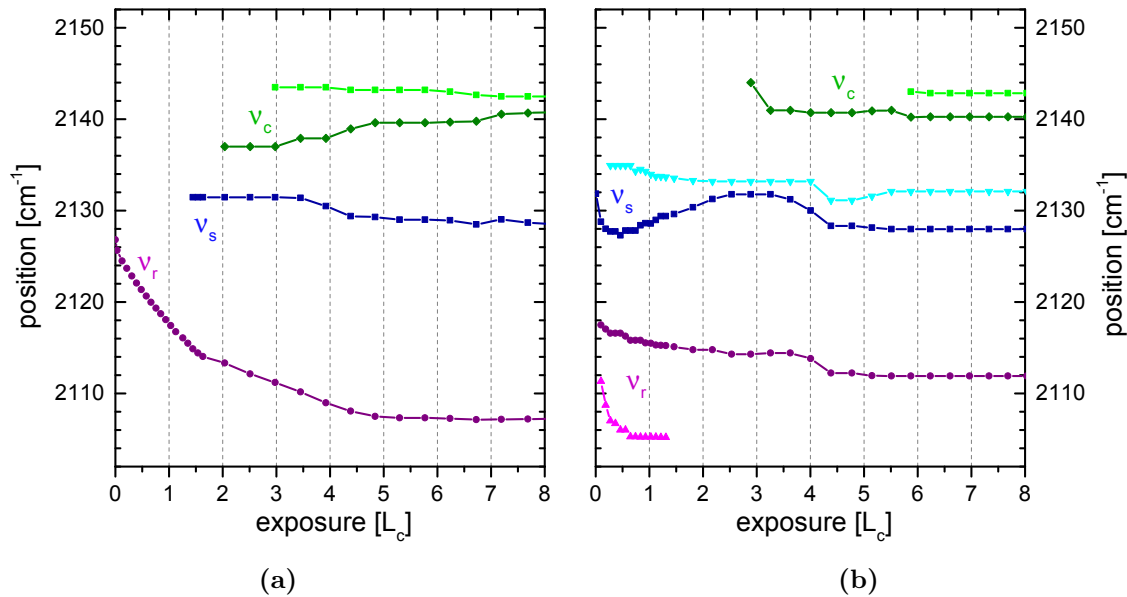
flächen mehrere Banden, was die Situation unübersichtlicher macht. Es lässt sich aber bereits festhalten, dass alle beobachteten Banden in allen Angebotsbereichen Frequenzen über  $2100\text{ cm}^{-1}$  aufwiesen, woraus geschlossen werden kann, dass alle in der ersten Lage adsorbierten Moleküle linear gebunden, also in sogenannter *atop*-Geometrie adsorbiert sind. Dies stimmt mit STM-Beobachtungen überein [223]. Aus der geringen Modifikation der Eigenfrequenz gegenüber dem Wert in der festen Phase lässt sich ableiten, dass für alle beobachteten Spezies nur eine schwache Wechselwirkung des Kohlenstoffmonoxids mit der Goldoberfläche stattfindet. Dies gilt auch für die anderen untersuchten Substrate, die weiter unten diskutiert werden.

Um die Verschiebungen der Bandenpositionen genauer verfolgen zu können und auch Beiträge aus Schultern auflösen zu können, wurden die Spektren von CO auf beiden Oberflächen gefittet. Dabei konnten die Banden der ersten Lage weder durch symmetrische Linien noch durch reine asymmetrische Gauß- oder Lorentzkurven beschrieben werden. Es ist bekannt, dass verschiedene Kopplungseffekte zu einer asymmetrischer Linienform führen. Im vorliegenden Fall sind vor allen Dingen Dipol–Dipol-Wechselwirkung [262] und Elektron–Phonon-Wechselwirkung (also die Kopplung an das Elektron–Loch-Paar-Kontinuum) [292, 293] als mögliche Ursachen anzuführen. Die Abweichung von einer reinen Lorentzform kann nicht durch die Spektrometerauflösung erklärt werden, da diese mit  $2\text{ cm}^{-1}$  deutlich unter der beobachteten Linienbreite des Gaußschen Beitrags um  $10\text{ cm}^{-1}$  lag. Es ist daher anzunehmen, dass derselbe Mechanismus, der die Asymmetrie bewirkt, auch Anlass zu einer Gaußschen Verbreiterung der Linie gibt. Inhomogene Verbreiterung durch den Beitrag nicht-äquivalent gebundener Adsorbatmoleküle [249, 252] kann aufgrund der geringen Linienbreite von etwa  $8\text{ cm}^{-1}$  vor Einsetzen der Multilagenadsorption wohl ausgeschlossen werden. Aus den dargelegten Gründen wurden für das Fitten von  $\nu_{\text{T}}$  und  $\nu_{\text{S}}$  asymmetrische Pseudovoigtprofile benutzt (siehe Anhang A.9.1). Die weiter unten diskutierten schmalen Komponenten der Bande  $\nu_{\text{C}}$  kondensierten COs in der Multilage, deren Breite im Bereich der Spektrometerauflösung liegt, konnten durch reine symmetrische Gaußkurven angefitet werden.

Obwohl die Spektren wie im Anhang A.9.2 dargestellt ausgezeichnet durch die gewählten Funktionen angefitet werden konnten, muss eingeräumt werden, dass die Fitparameter in vielen Fällen zu einem nicht unerheblichen Grade voneinander abhängig sind. Daher werden im Folgenden hauptsächlich die aus den Fits erhaltenen Peakpositionen diskutiert, die die Beobachtungen in den Spektren gut wiedergeben. Die Bandenpositionen sind für beide Oberflächen in Abb. 7.6 gegen das Gasangebot aufgetragen.

Zusätzlich zum direkt aus den Spektren abgeleiteten Verhalten beobachtet man auf der rauen Oberfläche in einem kleinen Angebotsbereich zwischen Sättigung von  $\nu_{\text{T}}$  und Erscheinen von  $\nu_{\text{C}}$  auch eine Zunahme der Absorption im Bereich von  $\nu_{\text{S}}$ , so dass davon auszugehen ist, dass einige Restplätze der glatten Oberfläche zur Verfügung stehen, die jedoch erst aufgefüllt werden, wenn keine der thermodynamisch begünstigten Defektplätze mehr zur Verfügung stehen.

Auf der glatten Oberfläche erkennt man bereits bei kleinen Bedeckungen jeweils weitere Beiträge zu den Banden  $\nu_{\text{T}}$  und  $\nu_{\text{S}}$ . Der niederfrequente Beitrag zu  $\nu_{\text{T}}$  ist klar abgesetzt (ganz schwach in Abb. 7.4a zu erkennen) und bereits bei den kleinsten Angeboten zu beobachten. Daraus kann man schließen, dass diese Mode einer dritten Oberflächenspezies in der Monolage zuzuordnen ist. Die starke anfängliche Rotverschiebung und das Verschwinden bereits weit vor Einsetzen der Multilagenadsorption ist auf Dipol–Dipol-Wechselwirkung



**Abbildung 7.6:** Aus Fits bestimmte Position der beobachteten Banden von CO auf (a) Au/Au(111) und (b) Au(111) bei jeweils etwa 30 K. Die zugrunde liegenden Spektren sind in den Abbildungen 7.4 und 7.5 zu sehen.

mit den höherfrequenten Moden zurückzuführen. Die Rotverschiebung kann zum Teil auch auf substratinduzierter chemischer Wechselwirkung beruhen. Im Gegensatz dazu ist der höherfrequente Beitrag zu  $\nu_s$  erst ab einem bestimmten Mindestangebot zu beobachten. Er tritt besonders bei kleinen Angeboten in Abb. 7.4b als Schulter auf, ist für größere Angebote jedoch ohne Fit nicht mehr aufzulösen. Es könnte sich hierbei auch um einen „virtuellen“ Peak handeln, der nicht auf eine weitere Spezies zurückzuführen ist, sondern seine Existenz Dipol–Dipol-Wechselwirkung mit den niederfrequenten Moden verdankt [225, 264].

Auf beiden Oberflächen findet man bei ausreichend hohen Gasangeboten das bereits diskutierte Einsetzen der Multilagenadsorption, das am Erscheinen der Bande  $\nu_c$  um  $2140 \text{ cm}^{-1}$  festgemacht werden kann. In beiden Fällen besteht diese Bande zunächst nur aus einer Komponente. Bei höheren Angeboten kommt eine zweite, höherfrequente Komponente in der Nähe der LO-Frequenz von festem CO hinzu ( $2142,6 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Diskussion in Abschnitt 7.2.1). Auf der rauen Oberfläche können beide Beiträge gut aufgelöst werden, wohingegen sie auf der glatten Oberfläche nur indirekt in der Breite des Peaks zum Ausdruck kommen und nur durch Anfitzen der Spektren getrennt werden können. Die niederfrequente Komponente wurde bereits CO-Molekülen in der zweiten Lage zugeordnet. Die niedrigere Frequenz der CO-Moleküle in der zweiten Lage auf der rauen Oberfläche könnte bedeuten, dass hier die zweite Lage stärker dem Einfluss des Substrats ausgesetzt ist als dies auf der glatten Oberfläche der Fall ist. Beide Komponenten erscheinen auf der rauen Oberfläche bei jeweils kleineren Angeboten als auf der glatten Oberfläche. Dies kann auf einen größeren Haftungskoeffizienten der rauen Oberfläche zurückgeführt werden.

Ebenfalls auf beiden Oberflächen wird schließlich beobachtet, dass auch nach Einsetzen der Multilagenadsorption die zur ersten Lage gehörenden Banden weiter rotverschoben und darüber hinaus verzerrt und verbreitert werden (Abbildungen 7.5 und 7.9). Eine Verbreite-

rung der stärksten Banden, also von  $\nu_r$  auf der rauen und von  $\nu_s$  auf der glatten Oberfläche, lieferte auch der Fit; in beiden Fällen wurde jeweils ein Maximum der Linienbreite um  $4L_c$  gefunden. Dies entspricht dem Bereich, in dem die durch die höheren Lagen verursachte Frequenzänderung  $\partial\nu_s/\partial D$  ebenfalls ihren maximalen Wert annimmt. Mit zunehmendem Wachstum der kondensierten Schicht werden die Banden wieder schmaler, bleiben aber gegenüber der Situation vor Einsetzen der Multilagenadsorption leicht verbreitert.<sup>5</sup> Daher ist anzunehmen, dass die (sterische und Dipol-)Wechselwirkung zwischen der ersten und der zweiten Lage die Ursache ist. Die zweite Lage schirmt dann die erste bereits weitestgehend ab, so dass nach deren vollständiger Auffüllung die weitere Kondensation in höheren Lagen keinen Einfluss mehr auf die Schwingungen in der ersten Lage nehmen kann.

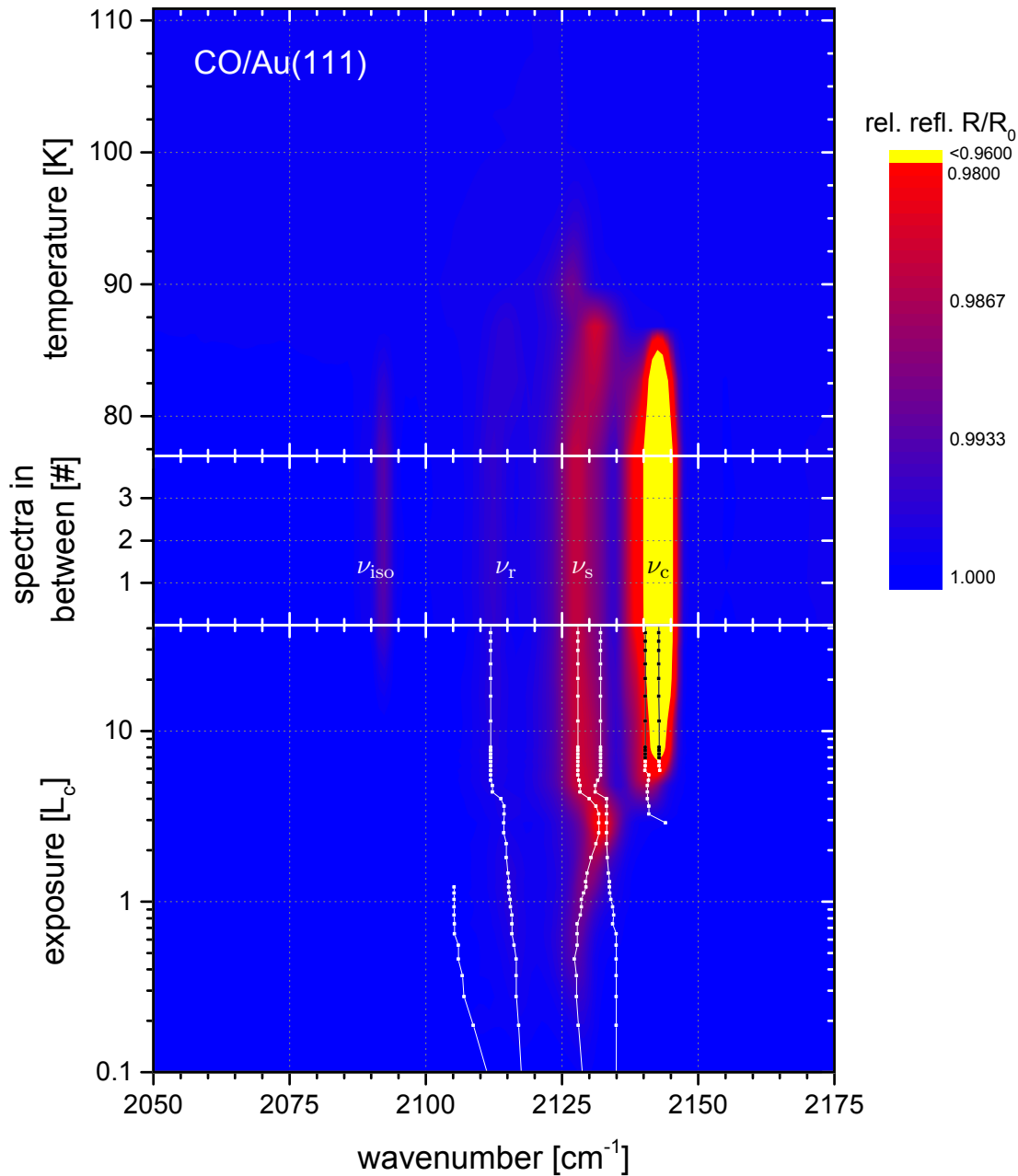
### 7.2.3 Verhalten bei Erwärmung

Um Aussagen über die relativen Bindungsstärken der beobachteten Spezies machen zu können, wurden zusätzlich zu den bereits vorgestellten Messungen in Abhängigkeit des Gasangebots auch Aufwärmexperimente durchgeführt. Hierfür wurde zunächst das Gasangebot durch Schließen des Ventils beendet. Nachdem das Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Gasphase und Adsorbatschicht überprüft worden war, wurde im zweiten Teil des Experiments der Kühlvorgang gestoppt, wobei der Probenhalter jedoch im Kontakt zum Kryostaten blieb, was zu einer langsamen Aufwärmkurve und zur sukzessiven Desorption der beobachteten CO-Spezies führte. Um die große Zahl an Spektren für ein bestimmtes Substrat übersichtlich darstellen zu können, wurden die Ergebnisse in Form von Konturplots zusammengefasst. Dies ist besonders auch für die später diskutierten Spektren von CO auf den ausgeheilten rauen Oberflächen hilfreich, wo ein sehr komplexes bedeckungsabhängiges Verhalten beobachtet wurde. Um trotz Kontrastoptimierung die Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen zu wahren, wurden alle Spektren durch ihren Wert bei  $2165\text{ cm}^{-1}$ , wo keine Mode beobachtet wurde, geteilt, so dass die Basislinie hier per Definition den Wert 1.000 annimmt. Dieses Vorgehen war aufgrund der Verschiebung der Basislinie durch adsorbatinduzierte Erhöhung des Oberflächenwiderstands (siehe Kapitel 4) und der Detektordrift des MCT-Detektors nötig. Die Farbskala gibt einen linearen Verlauf von blau (1,001) bis rot (0,980) wider. Werte zwischen 0,980 und 0,960 sind ebenfalls rot gefärbt. Bereiche mit relativem Reflexionsvermögen kleiner 0,960 sind gelb eingefärbt. Der dargestellte spektrale Bereich von  $2050$  bis  $2175\text{ cm}^{-1}$  enthält alle beobachteten Schwingungen mit Ausnahme der Kombinationsbande um  $2200\text{ cm}^{-1}$ .

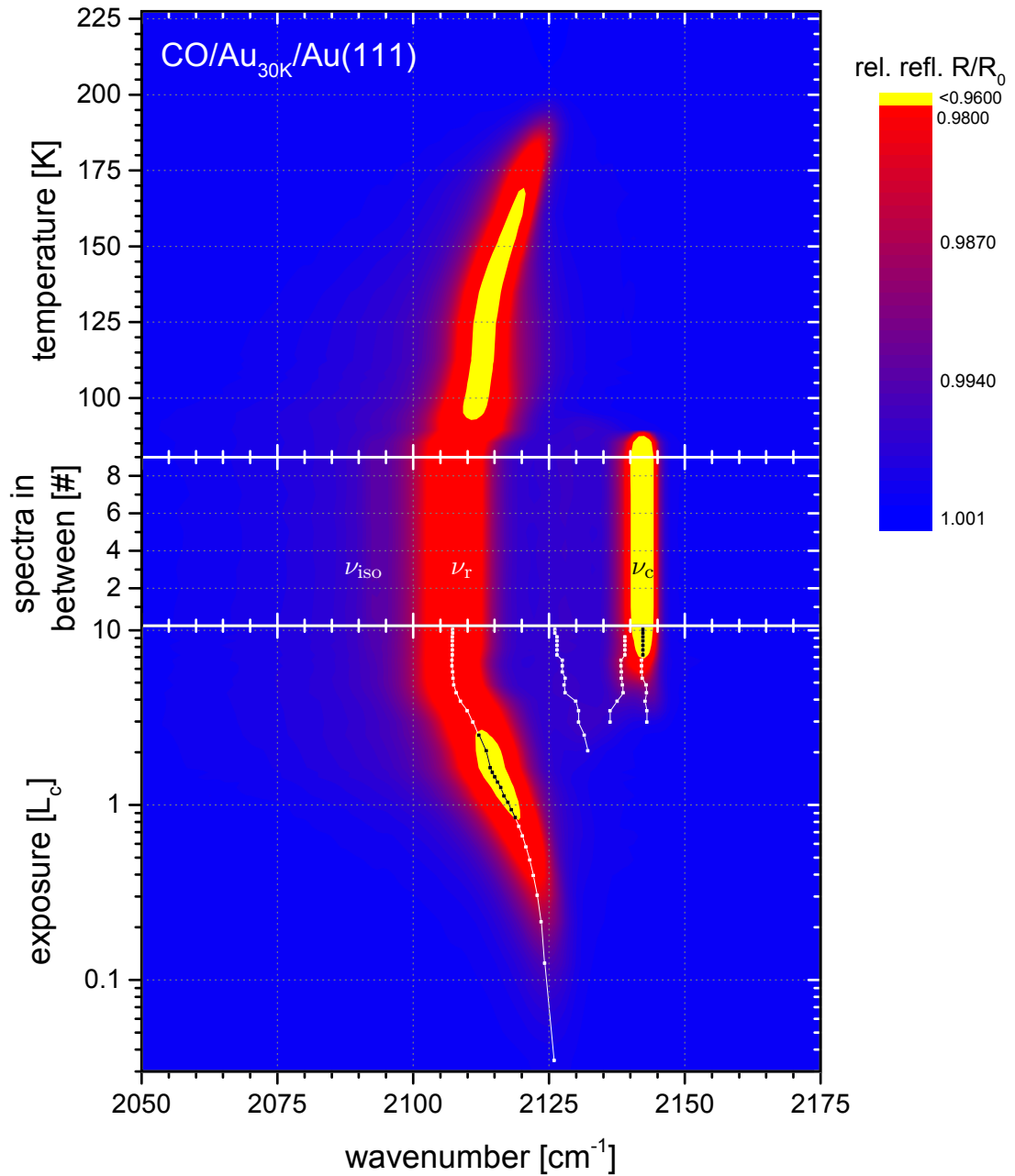
Die entsprechenden Konturplots für die glatte und die raue Au(111)-Oberfläche sind in den Abbildungen 7.7 und 7.8 zu sehen. Zusätzlich zu den während der Begasung und des Aufwärmens aufgenommenen Spektren wurden zwischen diesen Vorgängen Spektren bei laufender Kühlung und fallendem CO-Partialdruck aufgenommen, um sicherzustellen, dass der verwendete CO-Partialdruck während des Angebots keine entscheidende Rolle spielt. Die beobachtete konstante Kontur bestätigt dies.

Bei einer ersten Inspektion der Konturplots fällt zunächst die Symmetrie (bis auf eine Streckung/Stauchung entlang der Ordinate) zwischen CO-Angebot und Erwärmung auf. Diese Symmetrie spiegelt die Tatsache wider, dass die gemessenen Spektren rein

<sup>5</sup>Der Fit lieferte für die raue Oberfläche und  $\nu_r$  typische Breiten von  $8\text{ cm}^{-1}$  vor Multilagenadsorption,  $14\text{ cm}^{-1}$  im Maximum und  $11\text{ cm}^{-1}$  im Grenzfall hoher Angebote. Die Breiten für die Bande  $\nu_s$  der glatten Oberfläche waren jeweils etwa  $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$  schmaler.



**Abbildung 7.7:** Konturplot: Dargestellt ist das spektrale Reflexionsvermögen der mit CO bedeckten Au(111)-Oberfläche relativ zur unbedeckten Au(111)-Oberfläche – im unteren Bereich als Funktion des CO-Angebots bei ca. 30 K; im oberen Bereich als Funktion der Temperatur bei geschlossenem CO-Einlassventil. Dazwischen ist das (konstante) Verhalten der Probe nach Schließen des Ventils aber vor Beginn der Erwärmung gezeigt. Im Bereich hoher Angebote sind vier Moden auszumachen, von denen nur die Moden  $\nu_r$  und  $\nu_s$  auch schon bei kleinen Bedeckungen zu beobachten sind.  $\nu_{\text{iso}}$  steht für die Streckschwingungsbande der natürlichen CO-Isotope in der festen Phase, siehe Abschnitt 7.2.1. Die Spuren geben die aus Fits erhaltenen Peakpositionen wieder.



**Abbildung 7.8:** Konturplot wie in Abb. 7.7 aber für das System CO/Au<sub>30K</sub>/Au(111). Die Temperatur im angebotsabhängigen Teil des Experiments betrug ca. 30 K. Im Bereich hoher Angebote sind drei Moden auszumachen, von denen nur die Mode  $\nu_r$  auch schon bei kleinen Bedeckungen zu beobachten ist.  $\nu_{iso}$  steht für die Streckschwingungsbande der natürlichen CO-Isotope in der festen Phase. Die Spuren geben die aus Fits erhaltenen Peakpositionen wider.



bedeckungsabhängig (und darüber hinaus nicht zusätzlich temperaturabhängig) sind. Die Erwärmung führt zur sukzessiven Desorption von CO und entspricht somit einer Umkehr des Dosierungsvorgangs. Dass die Desorption graduell und nicht schrittweise erfolgt, ist dem während des Aufwärmens nicht unerheblichen CO-Partialdruck und der Tatsache geschuldet, dass die Temperatur „durchgefahren“, also nicht auf das Einstellen eines Gleichgewichts gewartet wurde. Die eingezeichneten Spuren sind die auch in Abb. 7.6 gezeigten aus dem Fit erhaltenen Peakpositionen.

Bei der Diskussion der Aufwärmexperimente muss den Problemen bei der Temperaturmessung Rechnung getragen werden. Die auf der Temperaturachse angegebenen Temperaturen sind die im Experiment gemessenen und beginnen daher bei wesentlich höheren Temperaturen als denen, die aller Wahrscheinlichkeit nach an der Oberfläche herrschten. Aus diesem Grund lassen sich aus den Abbildungen keine absoluten Desorptionstemperaturen ablesen. Die Temperaturen sollten jedoch über die Abbildungen hinweg vergleichbar sein. Man erkennt in Abb. 7.7, dass die Spezies, die Bande  $\nu_s$  zugeordnet wurde, bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen desorbiert als die Spezies der rauen Oberfläche (Bande  $\nu_r$  in Abb. 7.8). Dies stützt die Interpretation von  $\nu_r$  als charakteristisch für Defekte an der Oberfläche und zeigt, dass die Bindungsenergie an Defektplätzen entsprechend erhöht ist, was aufgrund der geringeren Koordinierung der Substratome und der damit verbundenen Lokalisierung der Leitungsband-Ladungsdichte an Defektplätzen [294] auch zu erwarten ist [269]. Ein weiterer Hinweis auf die stärkere Wechselwirkung mit Defektplätzen sind die beobachteten Intensitäten der Linien, die bislang nicht diskutiert wurden: Tatsächlich weist die Absorptionsbande  $\nu_r$  in Abb. 7.5a mehr als die doppelte Intensität von  $\nu_s$  in Abb. 7.5b auf, was auf ein gegenüber den Plätzen der glatten Oberfläche stark verändertes dynamisches Dipolmoment, z. B. durch verstärkte Kopplung an das Elektron–Loch-Paar-Kontinuum des Substrats, hinweist. Diese Beobachtung ist auch interessant im Hinblick auf Referenz 175, wo keine Infrarotverstärkung für CO, das auf kaltkondensierten Goldfilmen adsorbiert wurde, gefunden wurde.

Die gefundene Rotverschiebung der CO-Streckfrequenz für Defektplätze ist wichtig für die Interpretation von IR-Spektren an anderen Goldoberflächen. Ruggiero und Hollins beispielsweise untersuchten die Adsorption von CO auf Au(332), einer vizinalen Au(111)-Oberfläche bei 92–105 K. Sie fanden mittels TDS zwei Desorptionsspeaks bei 140 K und 185 K, die sie der CO-Desorption von Terrassen- bzw. Stufenplätzen zuordneten. Angesichts der in dieser Arbeit gefundenen Desorptionstemperatur unter 90 K für CO auf der glatten Au(111)-Oberfläche scheint diese Zuordnung zweifelhaft, obwohl die schmalen Terrassen CO an der Oberfläche stabilisieren könnten. Mittels IRRAS fanden sie eine besonders bei hohen Bedeckungen sehr breite Bande, die in guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten Resultaten auf der rauen Au(111)-Oberfläche mit zunehmender Bedeckung von anfänglich  $2124\text{ cm}^{-1}$  nach  $2110\text{ cm}^{-1}$  verschob. In Versuchen mit Isotopenmischungen konnten mindestens drei, möglicherweise sogar vier Komponenten der Bande getrennt werden. Diese wurden als zu verschiedenen Spezies zugehörig interpretiert, wobei die Hypothese geäußert wurde, dass die höheren Frequenzen wie für Kupfer aus Adsorption an unterkoordinierten Defektplätzen resultieren. Die Ergebnisse an der glatten und aufgerauten Au(111)-Oberfläche zeigen jedoch, dass die Frequenzverschiebung für Golddefekte in die umgekehrte Richtung erfolgt.

Schließlich bleibt die Frage zu klären, weshalb auf der glatten Au(111)-Oberfläche auch nach sorgfältiger und wiederholter Präparation eine relativ große Anzahl von Defektplätzen

vorlag, die darin zum Ausdruck kam, dass  $\nu_t$  bei allen Angeboten spektral in Erscheinung trat. Es ist einerseits möglich, dass die für den Ausheilprozess nach Sputtern gewählten Temperaturen nicht hoch genug waren. Allerdings scheint dies unwahrscheinlich, da selbst mit niedrigeren Temperaturen auf Kupferoberflächen gute Ergebnisse erzielt werden. Es muss daher auch für möglich gehalten werden, dass die hohe Konzentration unterkoordinierter Oberflächenatome eine intrinsische Eigenschaft der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche ist. Tatsächlich zeigten DFT-Rechnungen, dass ein großer Anteil der Atome einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche unterkoordiniert ist [77], wengleich daraus keine erhöhte Reaktivität für Adsorption von Wasserstoff und Fluor abgeleitet wurde. Allerdings berücksichtigt die Studie nur die  $22 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion ohne die langreichweitigere *herringbone*-Anordnung. Letztere führt zur Ausbildung sogenannter *elbow-sites* an den Domänengrenzen, siehe Abb. 2.9. Diese sind bekannt dafür, dass sich an ihnen kontaminierende Adsorbate bevorzugt anlagern, wie man aus STM-Studien ersieht [80, 81, 295], wengleich diese Tatsache oft unerwähnt bleibt. Auch für absichtlich aufgebraachte Adsorbate ist die Tendenz bekannt, dass diese zunächst an Oberflächenatome der *elbow-sites* binden. Dies wurde beispielsweise für  $C_{60}$ -Fullerene bei 30 K [234] und für Benzol bei 10 K [296] beobachtet. Für NP-Moleküle<sup>6</sup> wurde selbst in der zweiten Adsorbatlage noch eine Präferenz für diese Plätze festgestellt [81]. Auch in Studien zur Heteroepitaxie auf Au(111) wurde gefunden, dass Keime für die Bildung von Molybdän- bzw. Kupferinseln bevorzugt an diesen speziellen Plätzen der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche entstehen [297, 298].

Auch eine Aufhebung der Rekonstruktion durch die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid, wie sie bei hohen CO-Partialdrücken [268, 269] und in nasschemischen Experimenten [271] gefunden wurde, ist denkbar. In STM-Untersuchungen unter UHV-Bedingungen [223] wurde dies zwar nicht festgestellt, allerdings lagen die Temperaturen in jenen Experimenten unter 8 K, was eine Aufhebung der Rekonstruktion erschweren könnte. Der Übergang zur unrekonstruierten Au(111)-Oberfläche ist mit der Emission der überschüssigen Goldatome der komprimierten ersten Lage verbunden, die als Adatome für die Adsorption zur Verfügung stünden. Solch ein Mechanismus ist auch bei der Selbstorganisation von Mercaptanen auf Goldoberflächen von Bedeutung [299] und wird noch im Zusammenhang mit der Adsorption des organischen Moleküls HTMGT im nächsten Kapitel diskutiert werden.

#### 7.2.4 Adsorption auf ausgeheilten rauen Au(111)-Substraten

Referenz 175 legt nahe, dass die Ausheiltemperatur  $T_{\text{ann}}$  – die höchste Temperatur, auf die eine raue Oberfläche gebracht wird – sich entscheidend auf die Substrateigenschaften bezüglich CO-Adsorption auswirkt. Aus diesem Grund wurde bei der systematischen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmorphologie mit CO als Testmolekül eine Reihe von rauen Oberflächen vor der Begasung bis zu einer bestimmten Ausheiltemperatur aufgewärmt. Anschließend wurde die Probe wieder auf Temperaturen um 30 K gekühlt und anschließend wie bei den bislang diskutierten Experimenten CO-Gas ausgesetzt. Für die Bezeichnung der Experimente wird folgende Kurzschreibweise benutzt: „CO/Au(111)“ für die Adsorption auf der glatten Au(111)-Oberfläche; „CO/Au $_{T_{\text{ann}}}$ /Au(111)“ für die Adsorption auf der jeweils mit 0,33 ML aufgerauten Au(111)-Oberfläche, die vor CO-Angebot eine gewisse Zeit lang auf die Ausheiltemperatur  $T_{\text{ann}}$  gebracht wurde. Einzelheiten zur

---

<sup>6</sup>Naphto[2,3-*a*]pyren.

**Tabelle 7.2:** Zur Präparation der verschiedenen untersuchten Goldsubstrate. CO-Angebot erfolgte immer bei gekühlter Probe, deren Temperatur bei etwa 30 K lag.

Experiment	Aufdampf-temperatur <sup>g</sup> und -druck	Erwärmungsmethode und -dauer
CO/Au(111)	-	-
CO/Au <sub>30K</sub> /Au(111)	LHe/4,5 · 10 <sup>-10</sup> mbar	-
CO/Au <sub>220K</sub> /Au(111)	LHe/4,6 · 10 <sup>-10</sup> mbar	Stoppen der Kühlung: langsames Erwärmen bis Erreichen von $T_{\text{ann}} = 220$ K (ca. 60 min), dann ohne Warten erneutes Abkühlen
CO/Au <sub>RT</sub> /Au(111)	RT/1,0 · 10 <sup>-9</sup> mbar	Kühlvorgang startete ca. 30 min nach Aufdampfen
CO/Au <sub>100°C</sub> /Au(111)	RT/1,5 · 10 <sup>-9</sup> mbar	Heizen, Halten bei $T_{\text{ann}} = 100$ °C für 5 min
CO/Au <sub>200°C</sub> /Au(111)	RT/1,1 · 10 <sup>-9</sup> mbar	Heizen, Halten bei $T_{\text{ann}} = 200$ °C für 5 min

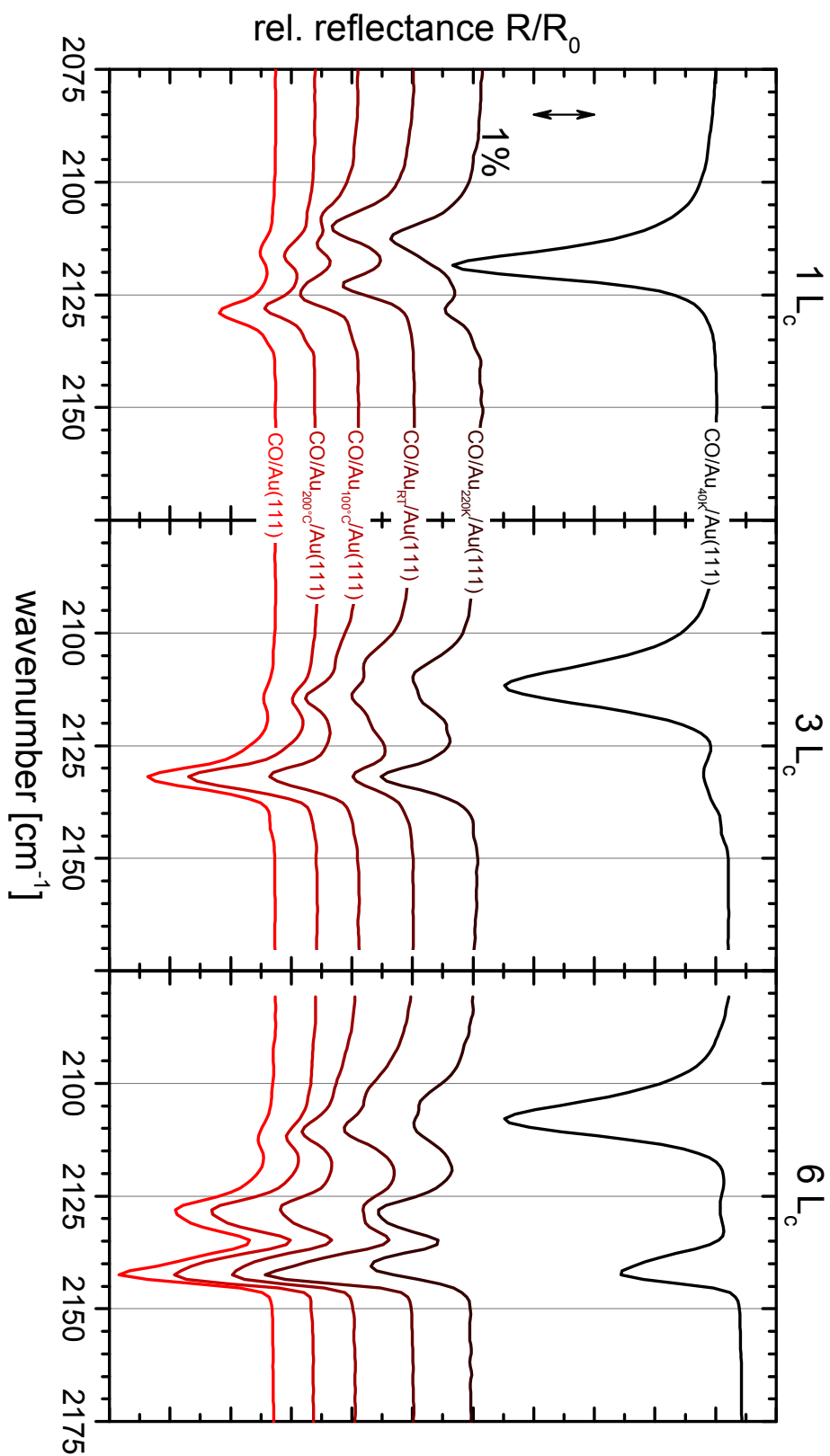
<sup>a</sup>RT  $\hat{=}$  Raumtemperatur, LHe  $\hat{=}$  während mit Flüssighelium gekühlter Probe, also um 30 K (siehe Diskussion im Fließtext).

praktischen Umsetzung des Ausheilvorgangs sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

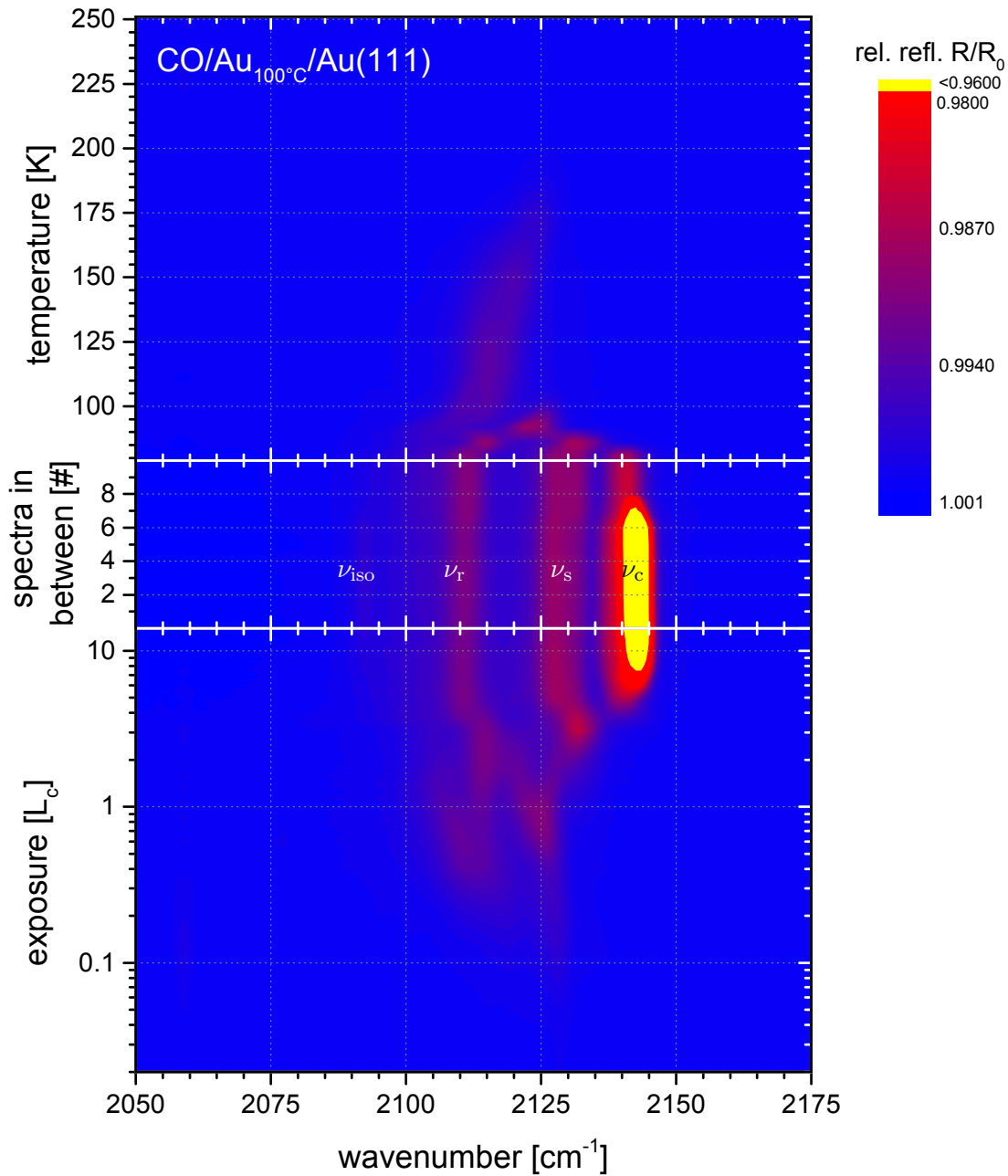
Eine Übersicht über die an diesen Oberflächen beobachteten Spektren bei Gasangeboten von 1, 3 und 6  $L_c$  ist in Abb. 7.9 dargestellt. Man erkennt folgenden Trend: In Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur gehen die Eigenschaften der Goldoberfläche graduell von denen einer rauen Oberfläche zu denen der glatten einkristallinen Au(111)-Oberfläche über. Während mit zunehmender Ausheiltemperatur der Einfluss von  $\nu_r$  abnimmt, gewinnt  $\nu_s$  an spektralem Gewicht, wobei bemerkenswert ist, dass selbst für die auf 200 °C ausgeheilte Oberfläche noch eine gegenüber der glatten Au(111)-Oberfläche erhöhte Defektkonzentration festgestellt werden kann. Allerdings ist sie der glatten Oberfläche verglichen mit der auf 100 °C ausgeheilten Oberfläche bereits wesentlich ähnlicher. Längeres Halten auf 200 °C hätte möglicherweise zur vollständigen Ausheilung der Defekte geführt. Eine solche Übergangstemperatur im Bereich zwischen 100 °C und 200 °C ist in Übereinstimmung mit Befunden aus der Literatur: In diesem Temperaturbereich wurde eine erhöhte Mobilität der Goldatome an der Oberfläche festgestellt, wie sich im Verhalten der Rekonstruktion [80, 81], aber auch in der Morphologie von Goldoberflächen beim Sputtern zeigte [85, 300].

Es kann angenommen werden, dass Dipol–Dipol–Wechselwirkungen zwischen mehreren adsorbierten Spezies wie in Abschnitt 7.1.2.2 dargelegt für die untersuchten Systeme eine große Rolle spielen [225]. Solche Effekte erschweren eine detaillierte Interpretation der Spektren erheblich, sodass selbst eine direkte Korrelation der Zahl beobachteter Banden mit der Anzahl der Spezies, die zum Spektrum beitragen, nicht ohne weiteres möglich ist. Daher ist es in Bezug auf die untersuchten ausgeheilten Goldoberflächen zwar tatsächlich möglich, dass die Zahl der Oberflächenspezies von Ausheiltemperatur und Morphologie abhängt, wie die Zahl der beobachteten Banden suggeriert. Es ist aber ebenso gut möglich, dass in einigen Fällen niederenergetische Banden durch Intensitätstransfer zu höherfrequenten Banden „geschluckt“ werden oder dass virtuelle Banden durch dipolinduzierte Abspaltung vom Hauptpeak erzeugt werden [264].

Den Effekt der Dipol–Dipol–Wechselwirkung sieht man besonders schön auch im Konturplot 7.10. Als repräsentativ wurde die Messung an CO/Au<sub>100°C</sub>/Au(111) ausgewählt, die Plots der hier nicht gezeigten Oberflächen findet man im Anhang A.9.3. Als Folge der



**Abbildung 7.9:** IRRA-Spektren von CO auf der glatten sowie den unterschiedlich ausgeheilten aufgerauten Au(111)-Oberflächen bei Temperaturen um 30 K. Die Gasangebote betragen jeweils etwa 1, 3 bzw. 6  $L_c$ , die Spektren entsprechen Schnitten durch die Konturplots 7.7, 7.8, 7.10 und A.20 – A.22.



**Abbildung 7.10:** Konturplot wie in Abb. 7.7 aber für das System CO/Au<sub>100°C</sub>/Au(111). Die Temperatur im angebotsabhängigen Teil des Experiments betrug ca. 30 K. Im Bereich hoher Angebote sind vier Moden auszumachen, von denen nur die Moden  $\nu_r$  und  $\nu_s$  auch schon bei kleinen Bedeckungen zu beobachten sind. Die Mode  $\nu_r$  hat für bestimmte mittlere Bedeckungen zwei eng benachbarte Komponenten. Der Intensitätsverlust von Mode  $\nu_c$  zwischen Zwischenspektrum 6 und 8 ist einer kurzzeitigen Erwärmung der Probe aufgrund eines Fehlers beim Kühlvorgang zuzuschreiben.

Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen beobachtet man die Verzweigung von Moden und Änderungen in der Intensität der Banden, die sich ohne eine konsequente theoretische Beschreibung nicht in Bezug auf die Situation an der Oberfläche, was etwa die Anzahl verschiedenartiger Adsorptionsplätze oder deren relative Häufigkeit anbelangt, interpretieren lassen.

Schließlich zeigt der Konturplot auch, dass bei derselben Messung Spezies mit höherer CO-Streckfrequenz  $\nu_s$  bei wesentlich tieferen Temperaturen desorbieren als die stärker gebundenen mit  $\nu_r$ . Dies war zuvor nur auf zwei verschiedenen Oberflächen gezeigt worden.

### 7.3 Zusammenfassung

Der Einfluss von Defekten auf die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid auf Goldoberflächen wurde mittels IRRAS untersucht. Es wurde gezeigt, dass man bereits durch Aufbringen von 0,33 ML zusätzlicher Goldatome bei gekühltem Substrat eine Oberfläche erhält, welche bezüglich Adsorption von CO die Eigenschaften eines rauen Goldfilmes aufweist, wie man an den beobachteten CO-Streckschwingungsfrequenzen erkennen kann. Auch deren Rotverschiebung mit zunehmendem Angebot ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Goldfilmen und weist auf eine chemischen Verschiebung hin, die in Richtung kleinerer Frequenzen wirksam ist und die Dipolverschiebung in die entgegengesetzte Richtung überkompensiert. Auf der glatten Au(111)-Oberfläche wurde eine verglichen mit der rauen Oberfläche höhere Frequenz der CO-Streckschwingung beobachtet. Dies zeigt, dass eine Zunahme der CO-Substrat-Bindungsstärke auf Gold im Gegensatz zu Kupfer zu einer Rotverschiebung der CO-Streckschwingung führt, was beispielsweise auch für Platin beobachtet wurde [225]. Durch Ausheilen der rauen Oberfläche konnte ein gradueller Übergang der Oberflächeneigenschaften zu denen der glatten Au(111)-Oberfläche beobachtet werden. Dabei ist bemerkenswert, dass selbst bei einer Ausheiltemperatur von 200 °C noch eine gegenüber der glatten Oberfläche erhöhte Defektkonzentration festgestellt werden konnte. Diese Resultate zeigen, dass selbst unter idealen Voraussetzungen eines für Epitaxie perfekt geeigneten Materials und bei extrem niedrigen Aufdampfzeiten nicht davon ausgegangen werden kann, dass bei Raumtemperatur präparierte Goldschichten atomar glatt sind, was beispielsweise für die Präparation von Goldnanostrukturen für den Einsatz zur Oberflächenverstärkten Schwingungsspektroskopie oder als Nanokatalysatoren wichtig ist.

## 8 HTMGT – intermolekulare Wechselwirkung, Ladungstransfer und Adsorptionsverhalten

### 8.1 Bedeutung von Grenzflächen zwischen Metallen und organischen Materialien

Die Wechselwirkung von organischen Molekülen mit Metalloberflächen spielt in vielen Bereichen eine entscheidende Rolle. Während das traditionell daran bestehende Interesse zu großen Teilen im Bestreben begründet liegt, Prozesse bei der heterogenen Katalyse zu verstehen und zu optimieren, tragen seit einigen Jahren die Bereiche der Nanowissenschaft und der organischen Elektronik zunehmend zu den Forschungsaktivitäten an Organik–Metall-Grenzflächen bei. Beispiele für untersuchte Systeme sind molekulare Schalter [301] und molekulare Maschinen [302–304]. Unter molekularen Schaltern versteht man Moleküle, die in verschiedenen stereoisomeren Strukturen vorkommen können, wenn sie gezielt vom einen in den anderen Zustand überführt werden können und physikalische und/oder chemische Eigenschaften der Stereoisomere (beispielsweise ihre Leitfähigkeit) sich unterscheiden. Das Schalten kann durch die Manipulation mit einer STM-Spitze oder photoinduziert geschehen. Unter bestimmten Voraussetzungen können durch eine periodische Abfolge solcher Manipulationen Bewegungen der Moleküle auf der Oberfläche induziert werden, die über ein bloßes Verschieben hinausgehen. In Analogie zu makroskopischen Maschinen werden solche Nanoobjekte dann als „Räder“ [302], „Schubkarren“ [303] oder „Zahnstangengetriebe“ [304] bezeichnet.

Während dieses Konzept der molekularen Maschinen ohne Zweifel ein faszinierendes ist, kam die Motivation im Falle des untersuchten Moleküls HTMGT eher aus dem Bereich der organische Halbleiter, weshalb die Bedeutung der Grenzflächen zwischen Metallen und organischen Materialien im Folgenden unter diesem Gesichtspunkt genauer beleuchtet werden soll. Auch auf die Bedeutung des (metallischen) Substrats für die Ausbildung organischer Netzwerke wird am Ende kurz eingegangen.

#### 8.1.1 Ladungsträgerinjektion an Organik–Metall-Grenzflächen

Das Verständnis der Situation an Grenzflächen zwischen Metallen und organischen Schichten spielt eine große Rolle für die Optimierung elektronischer Bauteile, deren aktive Schichten auf organischen Halbleitern (OHL) basieren. Dazu sind als prominenteste Vertreter organische Leuchtdioden (OLEDs, [305]), organische Solarzellen für photovoltaische Anwendungen (OPV, [306]) und organische Feldeffekttransistoren (OFETs, [307]) zu zählen. Wenngleich es gravierende Unterschiede in der ihnen zugrunde liegenden Physik gibt, ist ihr prinzipieller Aufbau dennoch vergleichbar mit dem ihrer anorganischen Verwandten: Die aktive organische Schicht wird im einfachsten Fall einer OLED zwischen zwei flächigen Elektroden eingefügt. Um die generierten Photonen auskoppeln zu können, sollte eine dieser Elektroden idealerweise im Sichtbaren transparent sein – eine Rolle die Indium-Zinnoxid (ITO) gut

erfüllt. Verwendet man entsprechend dünne Schichten bis 20 nm, kann jedoch auch ein Metall mit hoher Austrittsarbeit (z. B. eines der Münzmetalle Gold [308] oder Silber [309]) zum Einsatz kommen. Für die andere Elektrode wird üblicherweise ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, z. B. Aluminium [310], Magnesium [311] oder Calcium [312]. Auch den anderen erwähnten Bauelementen, wo beispielsweise auch Kupferelektroden zum Einsatz kommen [313], liegt ein solcher schichtweiser Aufbau zugrunde. Es ist daher leicht einzusehen, dass die Eigenschaften der Kontakte zwischen einem Metall und einer organischen Schicht (neben anderen Charakteristika) von grundlegender Bedeutung für die Effizienz eines solchen Bauteils sind.

Der Vorgang, dem hierbei in der Praxis die größte Wichtigkeit beigemessen wird, ist die sogenannte Ladungsträgerinjektion vom Metall in die organische Schicht. Wenngleich dieser Prozess noch nicht bis ins letzte Detail verstanden ist, stimmen gängige Theorien darin überein, dass sie ein Tunneln der Ladungsträger zwischen den Schichten annehmen [17], in dessen Wahrscheinlichkeit die sogenannte Schottky-Barriere (s. u.) exponentiell eingeht. Ohne anliegende Spannung kommt es ähnlich wie beim pn-Übergang anorganischer Halbleiter durch Diffusion zur Ausbildung einer Verarmungszone im OHL, die einen Feldstrom in entgegengesetzte Richtung bewirkt. Dadurch bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht aus, sodass kein Nettostrom durch die Grenzfläche fließt. Das Anwenden eines elektrischen Feldes mit der richtigen Orientierung hat den Effekt, das Potential an der Grenzfläche, das durch die Schottky-Barriere und das Potential durch Bildladungen im Metall definiert ist, so zu verändern, dass die Injektionsbarriere effektiv abgesenkt wird.

Neben der Mobilität der Ladungsträger im OHL, die den Abtransport von der Grenzfläche steuert, ist also die energetische Situation an der Grenzfläche entscheidend für den Injektionsstrom. Die Energieniveaus von Bedeutung in einem elektronenleitenden OHL sind die vom LUMO abgeleiteten Niveaus, deren durchschnittliche Energie natürlich von der LUMO-Energie des freien Moleküls abhängt, die an der Grenzfläche aber zusätzlich durch die Ausbildung von Grenzflächendipolen (Änderung der Vakuum-Austrittsarbeit des Metalls, partieller Ladungstransfer, Ausbildung kovalenter Bindungen), „Band“-Verbiegung durch Ausbildung einer Raumladungszone und das Bildladungspotential modifiziert sind [17]. Diese ohnehin schon unübersichtliche Situation wird weiter durch die übliche Inhomogenität des OHLs verkompliziert, die zu einer statistischen Verteilung der LUMO-Niveaus um den Mittelwert führt. Darüber hinaus geht die Art der Wechselwirkung zwischen Organik und Metall sowie die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche über die Tunnelwahrscheinlichkeit in die Injektionseigenschaften ein.

All diesen Effekten muss eine fundierte Theorie der Ladungsträgerinjektion Rechnung tragen, was die eingangs erwähnte Bedeutung der Charakterisierung von Organik–Metall-Grenzflächen belegt. Um hierbei ein grundlegendes Verständnis zu erlangen, wurde in der Vergangenheit die Untersuchung von Modellsystemen aus sogenannten „kleinen Molekülen“ (SM, engl. *small molecules*), die aber durchaus aus einigen Dutzend Atomen bestehen können, und einkristallinen Metall-, Metalloxid- oder Ionenkristallobereflächen unter UHV-Bedingungen als besonders vorteilhaft angesehen [314]. Die Herstellung dünner organischer Schichten aus SMs durch organische Molekularstrahlabscheidung (Abschnitt 2.3.4) erfordert zwar mehr Aufwand als das Prozessieren von gelösten Polymeren, hat aber gleichzeitig den Vorteil, ein annähernd perfektes System ohne störende Einflüsse durch Polykristallinität oder Korrosion der Metallsubstrate bzw. Kontamination der organischen Schicht zu schaffen. Dieser Ansatz führte in den vergangenen zwei Jahrzehnten zu einem neuen Zweig in der



Oberflächenphysik, der sich rasant entwickelt hat. Hierbei wurde der Bildung der ersten Monolage (ML) besondere Bedeutung beigemessen – nicht nur, weil sie direkten Kontakt zum Metall hat, sondern auch, weil die Orientierung der Moleküle innerhalb der ersten ML die Eigenschaften der nachfolgenden Lagen, manchmal der ganzen Schicht bestimmen kann. Unter der großen Zahl untersuchter Moleküle haben hierbei Acene (besonders Pentacen, PEN), 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA, „*the German molecule*“) und Metall-Phthalocyanine (MePc) neben einigen anderen eine herausragende Stellung eingenommen [314]. Bereits wenn man sich auf eine Sorte organischer Moleküle beschränkt, zeigt sich aufgrund der Fülle der zur Verfügung stehenden Substrate und der Austauschbarkeit funktionaler Gruppen eine immense Strukturvielfalt [314]. Die Zahl der möglichen Konstellationen lässt sich noch erweitern, wenn man heteromolekulare Monolagen zulässt, siehe z. B. [5, 315].

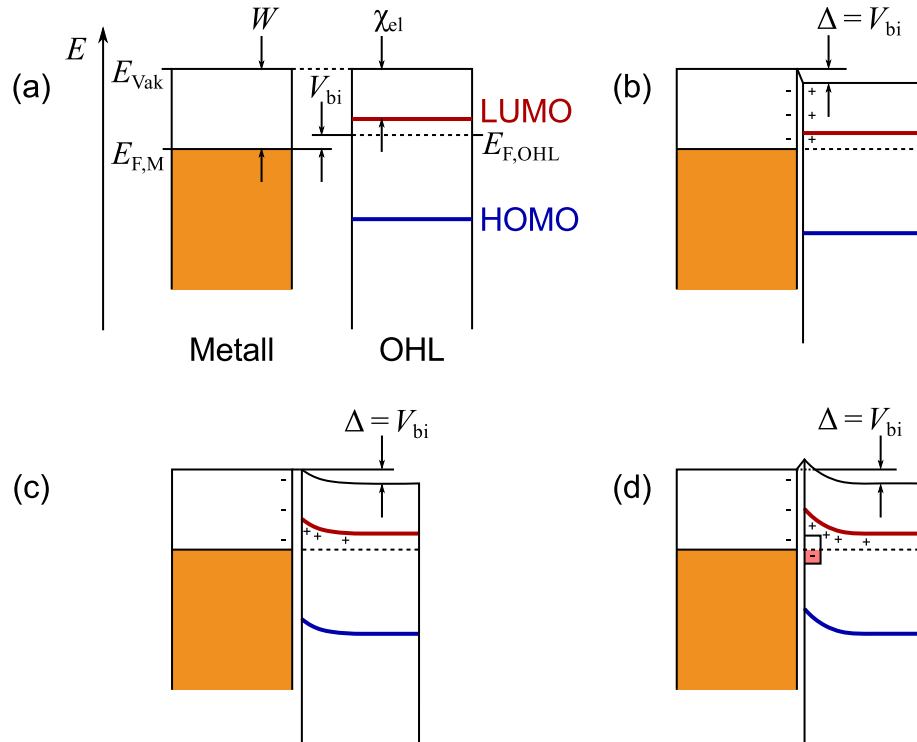
### 8.1.1.1 Adsorption aromatischer Moleküle auf Oberflächen von Übergangsmetallen

Die Adsorption organischer Moleküle auf Übergangsmetalloberflächen wird in entscheidender Weise durch Van der Waals-Wechselwirkung bestimmt [314]. Diese wirkt unabhängig von der Molekül-Metall-Konstellation immer und führt bei großen planaren aromatischen Molekülen zu einem Potentialminimum für eine Adsorptionsgeometrie, in der die aromatische Ringebene parallel zur Oberfläche orientiert ist, da so der Mittelpunkt des Moleküls möglichst nahe an der Oberfläche liegt. Bei Übergangsmetallen mit teilweise gefüllter *d*-Schale wie beispielsweise Platin oder Nickel führt diese Adsorptionsgeometrie häufig durch Hybridisierung zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Molekül und Substrat, was teilweise mit einer erheblichen Deformation des Moleküls einhergeht. Auf Edelmetalloberflächen hingegen, zu denen hier aufgrund der geschlossenen *d*-Schale auch Kupfer zählen soll, und ganz besonders auf deren inerten, dichtgepackten (111)-Oberflächen „schwimmen“ die Moleküle eher auf dem *Spill-out* des Elektronengases [315]. Um ihre Gleichgewichtshöhe zu erreichen, die für Physisorption im Wesentlichen bei der Summe der van der Waals-Radien der beteiligten Atomsorten<sup>1</sup> liegt [316], müssen die Moleküle aufgrund des Pauliverbots einen Teil der *Spill-out*-Elektronendichte ins Substrat zurück „drücken“, was als *push-back-Effekt* bezeichnet wird [17, 315]. Diese Änderung ist eine mögliche Ursache für die oben erwähnte Änderung eines Grenzflächendipolmoments und erklärt die häufig beobachtete Verringerung der Austrittsarbeit durch Adsorption von organischen Molekülen.

### 8.1.1.2 Bandverbiegung und Schottky-Barriere

Dieses Grenzflächendipolmoment verursacht eine abrupte Verschiebung der Vakuumniveaus von Metall und organischer Schicht gegeneinander, die innerhalb weniger atomarer Lagen vollzogen wird [17]. Demgegenüber steht die Ausbildung einer Schottky-Barriere, die sich ähnlich wie bei anorganischen Halbleitern vollzieht [6, 17]: Bringt man einen Halbleiter und ein Metall in Kontakt, so werden sich Ladungen so lange verschieben, bis das chemische Potential im ganzen System auf einem Niveau liegt, was man im thermodynamischen Gleichgewicht erwartet (Abb. 8.1). Weit weg von der Grenzfläche legt dies die Vakuumniveaus fest – auf der Seite des Metalls über die Austrittsarbeit, auf der Seite des Halbleiters über

<sup>1</sup>Das sind in der Regel Kohlenstoff und die Atomsorte des Substrats.



**Abbildung 8.1:** Kontaktbildung zwischen einem Metall und einem organischen Halbleiter nach [6, 17]. (a) Situation vor der Kontaktierung: Die Austrittsarbeit  $W$  des Metalls ist definiert als Differenz zwischen Fermienergie  $E_{F,M}$  und Vakuumlevel  $E_{Vak}$ , die Elektronenaffinität  $\chi_{el}$  des Halbleiters ist analog die Differenz zwischen dem LUMO des OHLs und dem Vakuumlevel. Die Differenz zwischen beiden Fermienergien vor Kontakt bezeichnet man als *built-in-Potential*  $V_{bi}$ . (b) Grenzfall, in dem die ganze Potentialdifferenz zwischen den Vakuumniveaus bei Kontaktierung durch einen Grenzflächendipol ausgeglichen wird. (c) Beim *vacuum-level alignment* kommt es zur Bandverbiegung, sodass die Vakuumniveaus an der Grenzfläche stetig aneinander anschließen. (d) Beim *Fermi-level pinning* bestimmen Grenzflächenzustände (hier akzeptorartig) die Lage von HOMO und LUMO an der Grenzfläche. Die räumliche Ausdehnung der Grenzflächenzustände ist stark übertrieben.

die Elektronenaffinität und die Position der Leitungsbandkante relativ zur Fermienergie. Die Schottky-Barriere ist für n-Halbleiter<sup>2</sup> definiert als Differenz zwischen metallischer Fermienergie  $E_{F,M}$  und der Energie des Leitungsbandes (LUMOs)  $E_{C,interface}$  an der Grenzfläche:  $e\Phi_{SB}^n = E_{C,interface} - E_{F,M}$ . Sie hängt daher von der energetischen Situation an der Grenzfläche ab, die durch verschiedene Effekte festgelegt ist. Man kann drei Extremfälle ausmachen, zwischen denen sich die Wahrheit abspielt:

Im einfachsten aber unwahrscheinlichsten Fall kommt es zu keiner Bandverbiegung im Halbleiter, wobei der Unterschied der Vakuumniveaus durch einen Grenzflächendipol ausgeglichen wird. Nach der Mott-Schottky-Regel hingegen bildet sich kein Grenzflächendipol aus. Das Vakuumniveau ist dann an der Grenzfläche stetig und verschiebt sich aufgrund der Raumladungszone im Halbleiter graduell, wobei die Abstandsabhängigkeit durch die Poisson-Gleichung vermittelt wird. Diese Situation bezeichnet man auch als *vacuum-level alignment*. Aufgrund der hohen Reinheit organischer Halbleiter ist die Raumladungszone

<sup>2</sup>Für p-Halbleiter gilt mit der Valenzbandkante  $E_{V,interface}$  analog  $e\Phi_{SB}^p = E_{F,M} - E_{V,interface}$ .

wesentlich breiter als bei anorganischen Halbleitern und mit bis zu 500 nm oft breiter als die organische Schicht selbst. Aus didaktischen Gründen wurde für die Darstellung in Abb. 8.1 angenommen, dass die Dicke des OHLs größer als die Ausdehnung der Raumladungszone ist.

Bei genauerer Betrachtung schließlich spielen Grenzflächenzustände eine wichtige Rolle. Zunächst tragen sie durch Verschiebung elektronischer Ladungen zur Ausbildung des bereits erwähnten Grenzflächendipols bei. Sie tun dies aber oft nicht in unintuitiver Art und Weise, die die relative Lage der Vakuumniveaus scheinbar beliebig festlegen würde; es ist dabei vielmehr eine Tendenz zu einem Mechanismus zu beobachten, der als *Fermi-level pinning* bezeichnet wird, und der auch aufgrund von Oberflächenzuständen an reinen Halbleiteroberflächen ohne Metallkontakt zu beobachten ist [6]: In einem Gedankenexperiment kann man die Zahl solcher Zustände an der Ober- bzw. Grenzfläche von Null ausgehend beliebig erhöhen. Ab einer gewissen kritischen Dichte, die einige Größenordnungen unter der Oberflächenatomdichte liegen kann, führt der Ladungstransfer zwischen dem Substrat und den Zuständen zu einer Bandverbiegung, wodurch sich die energetische Position der Zustände selbst relativ zum Fermi-niveau verschiebt - Akzeptorzustände etwa verschieben sich durch Hinzukommen weiterer solcher Zustände nach oben, da die an ihnen lokalisierte negative Ladung durch eine positiv geladene Raumladungszone ausgeglichen wird. Schließlich ist die Bandverbiegung so stark, dass die Grenzflächenzustände das Fermi-niveau erreichen. Auch dies geschieht bereits bei relativ kleinen Flächendichten der Zustände, ist also durchaus häufig zu beobachten. Mit jedem weiter hinzukommenden Zustand verschiebt sich das Niveau der Zustände nun infinitesimal nach oben, was durch eine Entleerung der Akzeptorzustände und die damit einhergehende Reduktion der Bandverbiegung kompensiert wird.<sup>3</sup> Daher werden die Zustände an der Fermienergie stabilisiert. Eine analoge Betrachtung donorartiger Oberflächenzustände führt zu demselben Resultat. Selbst wenn die Dichte der Zustände nun weiter stark erhöht wird, ändert sich aufgrund dieses Feedback-Effekts die Lage der Zustände kaum noch. Da die relative Lage der Grenzflächenzustände zu Valenz- und Leitungsband bzw. HOMO und LUMO gleichzeitig unverändert ist, ist dadurch die energetische Situation an der Grenzfläche determiniert. Zum gleichen Effekt kommt es auch, wenn nicht ein einziger, energetisch scharf definierter Grenzflächenzustand in der Bandlücke vorliegt, sondern Zustände in der Bandlücke homogen verteilt sind oder ausgedehnte Grenzflächenbänder zu einer kontinuierlichen Zustandsdichte führen: Der Übergang zwischen akzeptor- und donorartigen Zuständen markiert dann das sogenannte Neutralitätsniveau, durch das bei Ladungsneutralität der Grenzfläche das Fermi-niveau laufen müsste. Wieder kostet bei genügend hoher Zustandsdichte das für eine Abschwächung der Bandverbiegung notwendige Entleeren von Akzeptorzuständen bzw. Füllen von Donorzuständen Energie, sodass sich nur ein kleiner Unterschied zwischen Fermi- und Neutralitätsniveau einstellt. Bei symmetrischer Verteilung der Akzeptor- und Donor-Zustandsdichte in der Transportlücke liegt das Neutralitätsniveau in der Mitte und *Fermi-level pinning* führt dazu, dass die Bandmitte an der Grenzfläche auf das Fermi-niveau geschoben wird.

Zusätzlich zu diesen Effekten muss schließlich noch berücksichtigt werden, dass Bildlungeffekte dazu führen, dass in der Nähe der Grenzfläche die HOMO-Energie erhöht und die LUMO-Energie erniedrigt wird [17]. Anschaulich liegt dies daran, dass durch die

---

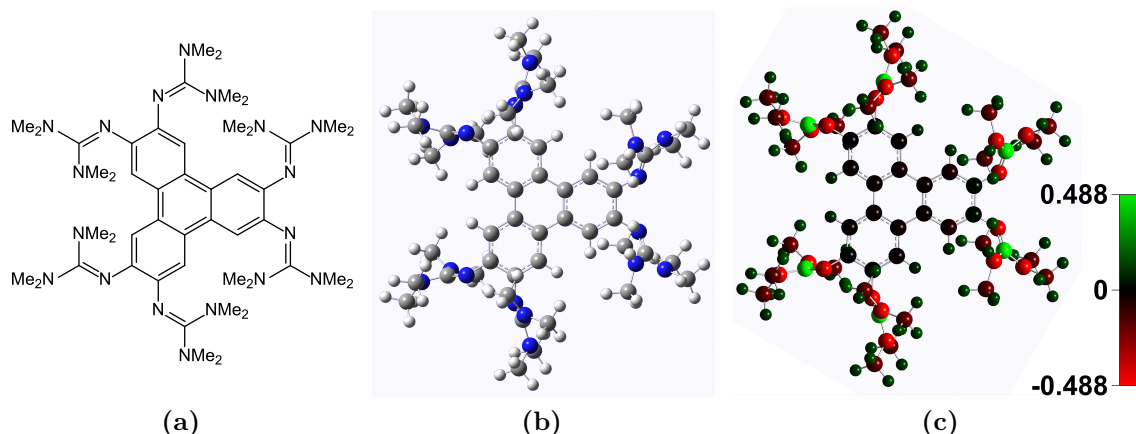
<sup>3</sup>Dies entspricht dem anschaulichen Bild, dass die einzelnen Zustände um die zur Verfügung stehende Ladung konkurrieren.

Wechselwirkung mit Bildladungen die Existenz von Löchern im Valenzband bzw. von Elektronen im Leitungsband energetisch gegenüber der Situation weit weg von der Grenzfläche begünstigt ist.

### 8.1.2 Rolle des Substrats in organischen Netzwerken

Da die Stoffklasse der guanidiny-funktionalisierten Aromaten, zu denen das in dieser Arbeit untersuchte Molekül HTMGT zählt, zur Ausbildung von Koordinationspolymeren fähig ist [317,318], soll an dieser Stelle noch auf die Bedeutung des Substrats für die Ausbildung von organischen Netzwerken an Metalloberflächen eingegangen werden. Die kontrollierte Synthese zweidimensionaler metallo-organischer Komplexe auf Metalloberflächen kann einen Ausgangspunkt für den Aufbau dreidimensionaler poröser Nanostrukturen oder von Koordinationspolymeren darstellen [319]. Man unterscheidet bei der Ausbildung supramolekularer Architekturen auf Oberflächen je nach Ordnungsgrad und Stabilität der entstehenden Strukturen verschiedene *Selbstprozesse* [320]. Während bei *Selbstorganisation* und *selbstorganisiertem Wachstum* ein dynamischer bzw. metastabiler Endzustand des betrachteten Systems erreicht wird, führt Selbstanordnung (engl. *self-assembly*) zu identischen Ensembles im thermodynamischen Gleichgewicht.

Eine Anforderung, die man für die Ausbildung von Netzwerken an das Substrat stellen muss, ist zunächst, dass die betrachteten Moleküle an der Oberfläche in einem Maße beweglich sein müssen, das die Ausbildung intermolekularer Bindungen zwischen funktionalen Gruppen erlaubt. Neben der direkten Wechselwirkung zwischen Molekülen über diese Gruppen kommt dem Substrat mit der Vermittlung indirekter lateraler Wechselwirkung eine entscheidende Rolle zu. Physikalisch kann diese durch lokale Veränderungen der elektronischen Struktur der Oberfläche oder Verspannungen realisiert werden. Auch das periodische Gitter der Oberfläche spielt in vielen Fällen eine wichtige Rolle, indem es eine regelmäßige Anordnung der Moleküle unterstützt. In Abhängigkeit der Symmetrie und der möglichen Abstände kann dies die intermolekulare Wechselwirkung begünstigen oder beeinträchtigen. So wurde auf der anisotropen Cu(110)-Oberfläche beobachtet, dass sich das organische Molekül *Trimesinsäure* trotz seiner dreizähligen Symmetrie in eindimensionalen Ketten anordnet [321]. Bietet das Substrat inäquivalente Adsorptionsplätze, wird auch dies eine Rolle spielen; so weisen die *fcc*- und *hcp*-Bereiche der Au(111)-Oberfläche beispielsweise unterschiedliche elektronische Zustandsdichten auf [50], was sich auf die Anordnung organischer Moleküle auswirken kann [322]. Je nach Stärke der Wechselwirkung mit dem Substrat, wobei Substratmaterial und -orientierung [323,324] eine Rolle spielen, kann es zu chemischen Reaktionen, beispielsweise zur Dehalogenierung oder Dehydrierung, kommen. Letztere ist besonders von Bedeutung bei der Selbstanordnung von Alkanthiolen in Monolagen auf Goldoberflächen. Dieses Beispiel zeigt darüber hinaus, dass umgekehrt auch die Struktur der Metalloberfläche beeinflusst werden kann [299]: Die stärkere Wechselwirkung mit einer offeneren Oberfläche kann trotz der für die Restrukturierung der Oberfläche aufzubringenden Energie zu einer Nettostabilisierung des Oberflächenkomplexes führen. Im Falle der Au(111)-Oberfläche wird aus demselben Grund in bestimmten Fällen die Aufhebung der *herringbone*-Rekonstruktion induziert, da dies mit der Emission von Goldatomen aus der obersten Lage zur Zunahme der Konzentration an unterkoordinierten Adatomen führt, die sich besonders gut für die Ausbildung von Koordinationskomplexen an der Oberfläche eignen, wie am Beispiel von Porphyrin-Netzwerken gezeigt werden konnte [325]. Dieser



**Abbildung 8.2:** Struktur des untersuchten Moleküls HTMGT: (a) Lewis-Formel. *Me* steht für die Methylgruppe  $\text{CH}_3$ . (b) 2D-Projektion der mit Hilfe des Software-Pakets *Gaussian* optimierten Struktur. Kohlenstoffatome sind schwarz, Wasserstoffatome weiß und Stickstoffatome blau dargestellt. (c) Darstellung der Partialladungen der Atome nach Mullikan.

Mechanismus wird auch im Zusammenhang mit der hier untersuchten Adsorption von HTMGT auf der Au(111)-Oberfläche diskutiert werden.

## 8.2 Das Molekül HTMGT

Das Projekt der IR-spektroskopischen Untersuchung von HTMGT-Schichten und der Adsorption von HTMGT auf der Au(111)-Oberfläche entstand in Kooperation mit dem Arbeitskreis von H.-J. Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut. Im Rahmen der Promotion von A. Lebkücher [317] wurde unter anderem das Molekül 2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidinyl)triphenylen (HTMGT) mit der Summenformel  $\text{C}_{48}\text{N}_{18}\text{H}_{78}$  synthetisiert. Die molekulare Masse beträgt  $m_{\text{HTMGT}} = 907,3 \text{ u} = 1,50 \cdot 10^{-21} \text{ g}$ . Die Strukturformel sowie eine Projektionsansicht der mittels quantenchemischer Rechnungen optimierten Molekülstruktur sind in Abb. 8.2 dargestellt. Das Molekül besteht aus einem aromatischen Triphenylen-Kern, der symmetrisch an sechs Stellen mit einem Guanidinyln-Rest  $\text{N}=\text{CN}_2$  funktionalisiert ist. Die einfach gebundenen Stickstoffatome des Guanidinyln-Rests sind mit jeweils zwei Methylgruppen abgesättigt. Das Molekül besitzt einen sechseckigen Grundriss mit einem Umkreisradius  $r_{\text{HTMGT}} \approx 11,5 \text{ \AA}$ . Es kann nicht erwartet werden, dass die dreizählige Symmetrie der Strukturformel im realen Molekül exakt gültig ist, da die Einfachbindungen in den Randgruppen eine hohe Rotationsbeweglichkeit zur Folge haben.

### 8.2.1 Bestimmung der Schichtdicken

Die Kontrolle der aufgedampften Schichtdicke erfolgte an beiden Experimenten mittels einer Quarzkristallwaage (QCM). Deren Funktion ist in Abschnitt 2.3.3 beschrieben.

An der SMART-Kammer (Abschnitt 2.3.4.1) wurde die QCM nur für die grobe Kontrolle der Aufdampftrate benutzt. Die Größenordnung der Schichtdicke wurde dabei mit einer Dichte von  $\rho_{\text{HTMGT}} = 1 \text{ g/cm}^3$  und einem Toolingfaktor von 1 abgeschätzt. Die genaue Schichtdicke wurde im Anschluss an die IR-Messung mit einem Dektak bestimmt. Da an der

IRRAS-Kammer die Bestimmung der Schichtdicke über die QCM die einzige Methode war, eine direkte Aussage über die Schichtdicke zu machen, wurde hier versucht, die Abschätzung wesentlich zu verbessern. Dazu wurde zunächst berücksichtigt, dass die Quarzwaage sich zur Ratenbestimmung zwar am Ort der Probe befand, aber unter einem Winkel<sup>4</sup> von  $(16,3 \pm 20)^\circ$  gegen die Oberflächennormale aufgedampft wurde statt unter  $13^\circ$  (Probe; Fehler vernachlässigbar). Während der geringe Unterschied im Winkel kaum zu einer Abweichung des Tooling-Faktors von 1 führt, führt die Unsicherheit in der Ausrichtung der QCM zu einer nicht vernachlässigbaren Unsicherheit der Aufdampfrate von 10 %.

Außerdem wurde die Dichte von HTMGT, die leider nicht exakt bekannt ist, abgeschätzt: Einen guten Anhaltspunkt gibt die Dichte von HTMGT-Hexahydrochlorid, dessen Kristallstruktur bekannt ist. Diese wurde zu  $\rho_{\text{HTMGT} \cdot 6\text{HCl}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$  berechnet [326]. Dass dies auch für reines HTMGT ein sinnvoller Wert ist, kann folgendermaßen plausibilisiert werden: Mit Hilfe eines auf Referenz 327 basierenden Programms [328] kann die Dichte von HTMGT berechnet werden, die es bei Raumtemperatur hätte, wenn es flüssig wäre. Das Resultat  $\rho_{\text{HTMGT, fl.}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$  liegt knapp unterhalb des Wertes für das Hexahydrochlorid. Dies ist jedoch plausibel, da anzunehmen ist, dass HTMGT in der festen Phase eine etwas höhere Dichte hat. Daher wurde für die Dichte von HTMGT der Wert von  $\rho_{\text{HTMGT}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$  angenommen.

Für den viele Monolagen dicken Film aus Abschnitt 8.4.1.2, der mit einer Rate von  $r = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  aufgedampft wurde, konnte die tatsächlich aufgedampfte Schichtdicke durch ein Anfitten des Reflexionsspektrums auf Basis des erstellten Modells für dünne Filme auf Silizium (Abschnitt 8.4.1.1) bestimmt werden. Ein Vergleich der angefitteten mit der beabsichtigten Schichtdicke ergab sehr gute Übereinstimmung, sodass die Methode im Prinzip einen weiteren Weg zur (nachträglichen) Bestimmung der Schichtdicke darstellt.

Unglücklicherweise versagen beide Methoden im Bereich sehr kleiner Bedeckungen: Um die Bedeckung genau einstellen zu können, und besonders, um *in-situ* mit ausreichend kleinen Bedeckungsschritten messen zu können, muss bei niedrigen Tiegeltemperaturen ( $160^\circ\text{C}$ ) mit einer sehr geringen Rate aufgedampft werden. Die durch derart geringe Raten verursachte Frequenzabnahme des Quarzkristalls ist jedoch zu klein, um sie von anderen Einflüssen wie der Instabilität des Kühlwassers trennen zu können, weshalb diese Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung entfällt. Die Bestimmung durch Anfitten der Spektren ist deshalb nicht möglich, weil sich gerade im Submonolagenbereich die optischen Eigenschaften der Moleküle aufgrund der chemischen Wechselwirkung mit der Metalloberfläche grundlegend von denen in einem einige 10 nm dicken Film unterscheiden. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche führt häufig auch zu einer Verstärkung der Moden [329], sodass selbst bei sonst unveränderten Eigenschaften eine Schichtdickenbestimmung durch Anfitten nicht möglich wäre.

Aus diesem Grund musste die Aufdampfrate bei  $160^\circ\text{C}$  nachträglich kalibriert werden. Dies geschah durch Vergleich der relativen Reflektivitäten bei hohen bekannten Aufdampfraten und bei niedriger Aufdampfrate bei  $160^\circ\text{C}$ , wobei in beiden Fällen das Au(111)-Substrat auf Raumtemperatur gehalten wurde. Das genaue Vorgehen ist im Anhang A.10.2 beschrieben.

Abschließend sollen hier einige Bemerkungen zur Angabe der aufgedampften Menge

<sup>4</sup>Der Winkelfehler bei der Ausrichtung der Quarzwaage wurde sehr konservativ abgeschätzt, was aber aufgrund des kleinen Winkels dennoch nicht zu unsinnig großen Fehlern führt.

HTMGTS bei ultradünnen Schichten im Submonolagen-Bereich gemacht werden: In der Metall-Epitaxie ist es möglich und üblich, die aufgedampfte Menge als Bruchteil (oder Vielfaches) einer Monolage anzugeben, da die Monolage einer einkristallinen Metalloberfläche wohldefiniert und in der Regel gut bekannt ist, s. Abschnitt 2.3.3. Im Falle der Substanz HTMGT, für welche die vorliegende Arbeit die erste Untersuchung ihrer Adsorption auf Metalloberflächen darstellt, ist jedoch *a priori* nicht klar, wie eine Monolage zu definieren ist. Exakte Angaben können zunächst lediglich in der Angabe der aufgedampften Masse pro Fläche unter der Annahme eines Haftungskoeffizienten von eins auf Quarzwaage und Probe bestehen. Die übliche Einheit wäre hier etwa  $\text{g}/\text{cm}^2$ , was jedoch zu äußerst unhandlichen und unanschaulichen Ausdrücken wie  $4,4 \cdot 10^{-8} \text{g}/\text{cm}^2$  führt. Die Handlichkeit könnte durch die Verwendung geeigneterer Einheiten verbessert werden, es bestünde jedoch weiterhin das Problem der Unanschaulichkeit. Die besten Einheiten sind daher die vom HTMGT-Molekül selbst definierten, d. h. dessen molekulare Masse von 907,3 u und die abgeschätzte Fläche von  $A_{\text{HTMGT}} = 3,44 \text{nm}^2$ , die ein HTMGT-Molekül in einer lockeren Monolage einnimmt, wenn es mit seinem aromatischen Grundgerüst parallel zur Monolage orientiert ist, was für Adsorption auf Metalloberflächen bei Raumtemperatur angenommen werden kann. Die Angabe aufgedampfter Massendichten HTMGTS erfolgt daher für die untersuchten ultradünnen Schichten in Einheiten von  $4,38 \cdot 10^{-8} \text{g}/\text{cm}^2 = 2,64 \text{u}/\text{Å}^2 \hat{=} 1 \text{Molekül HTMGT}/A_{\text{HTMGT}}$ , kurz  $1/\square = \square^{-1}$ . Die Monolage HTMGT/Au(111) sollte im Bereich  $0,5\text{--}2 \square^{-1}$  liegen und damit einer Schichtdicke von etwa  $2,6\text{--}10,5 \text{Å}$  entsprechen.

### 8.3 Infrarotspektroskopie an (aromatischen) organischen Molekülen

Selbst bei großen organischen Molekülen wie dem hier untersuchten HTMGT lassen sich die beobachteten Schwingungsfrequenzen häufig auf die Eigenschaften einzelner funktionaler Gruppen zurückführen, man spricht daher in diesem Zusammenhang auch von Gruppenfrequenzen [330]. Eine in Kohlenwasserstoffen immer auftretende Gruppenfrequenz ist beispielsweise die der CH-Streckschwingung um  $3000 \text{cm}^{-1}$ . Die exakte Position der Bande hängt empfindlich von der chemischen Umgebung der funktionalen Gruppe im Molekül ab. So findet man CH-Streckschwingungen für ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom bei  $2800\text{--}3000 \text{cm}^{-1}$  während sie für  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome zwischen  $3000$  und  $3100 \text{cm}^{-1}$  und für  $sp$ -hybridisierte C-Atome um  $3300 \text{cm}^{-1}$  liegt [331]. Die exakte Frequenz der CH-Streckschwingungen einer Methylgruppe hängt wiederum davon ab, ob sie mit einem weiteren C-Atom oder aber mit einem Heteroatom (beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff) verknüpft ist. Eine Übersicht über typische Streckschwingungsfrequenzen entnimmt man Tabelle A.3 im Anhang. Referenz 330 bietet eine umfangreiche Zusammenstellung von Gruppenfrequenzen IR- und Raman-aktiver Schwingungen in verschiedenen Stoffklassen. Dieser Sammlung sind die in Tabelle 8.1 dargestellten Frequenzbereiche entnommen, in denen Schwingungen der funktionalen Gruppen HTMGTS zu erwarten sind. Man erkennt, dass der weite Frequenzbereich, in dem Ringmoden mit CH-Wippschwingungen koppeln, eine direkte Bandenzuordnung in einem Großteil des Fingerprintbereichs ( $1000\text{--}1600 \text{cm}^{-1}$ ) nicht ermöglicht. Durch Zuhilfenahme des berechneten IR-Spektrums konnte den meisten Banden aber dennoch die funktionale Gruppe zugewiesen werden, die hauptsächlich an der Schwingung beteiligt ist, s. u. Einige wenige schwache Banden involvierten jedoch

**Tabelle 8.1:** Gruppenfrequenzen funktionaler Gruppen in HTMGT (aus [330]).

Gruppe	Formel	Schwingung	Frequenzbereich [cm <sup>-1</sup> ]
Polyzyklisches Aromatisches Grundgerüst	-	gekoppelte Ring- und aromatische CH-Wippschwingung in der Ebene	1200–1600 (benachbarte C, H in Gegenphase)
		gekoppelte Ring- und aromatische CH-Wippschwingung in der Ebene	1000–1200 (benachbarte C, H in Phase)
		aromatische CH-Wippschwingung aus der Ebene	700–1000
		aromatische CH-Streckschwingung	3000–3100
Methylgruppe (spez. an Stickstoff)	N–CH <sub>3</sub>	antisymmetrische CH-Streckschwingung	2810–2825
	N–CH <sub>3</sub>	symmetrische CH-Streckschwingung	2765–2775
Methylgruppe	CH <sub>3</sub>	antisymmetrische CH-Deformationsschwingung	1440–1470
	CH <sub>3</sub>	symmetrische CH-Deformationsschwingung	1365–1395
konjugierte Imingruppe	C–N=C	CN-Streckschwingung	1600–1650
tertiäre Aminogruppe	C–NC <sub>2</sub>	antisymmetrische NC <sub>3</sub> =Streckschwingung	1000–1250
Guanidinylgruppe	N=CN <sub>2</sub>	CN-Streckschwingung	1590–1635

gekoppelte Schwingungen weiter Teile des Moleküls, sodass eine solche Zuordnung nicht mehr möglich war. Die Bezeichnung der Banden erfolgte nach dem Schema  $\nu(xXY)$  entsprechend der Empfehlung von Referenz 332; hierbei stehen  $X$  und  $Y$  für die an der Schwingung beteiligten Atome und  $x \in \{\nu$  (Streckschwingung/stretching),  $\delta$  (Deformationsschwingung/deformation),  $\tau$  (Drehschwingung/twisting),  $\omega$  (Wippschwingung/wagging),  $\rho$  (Schaukelschwingung/rocking)} steht für die Art der Schwingung.

### 8.3.1 Dünnschichtnäherung und Berreman-Effekt

Während die auf dem Au(111)-Kristall präparierten Schichten mit IRRAS (vgl. Abschnitt 2.1.2), also in Reflexion, charakterisiert wurden, wurden die Filme auf Silizium in Transmission spektroskopiert. Bei der quantitativen Beschreibung von IR-Transmissionsmessungen an dünnen Schichten müssen Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen der dünnen Schicht zum Vakuum und zum Substrat berücksichtigt werden [333, 334]. Rückreflexion an der Rückseite des Substrats wird im Folgenden vernachlässigt. Damit kann das Transmissionsvermögen  $T_{S+F}$  des Drei-Schicht-Systems Substrat – dünne Schicht – Vakuum bei senkrechtem Einfall mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten für Transmission und Reflexion als geometrische Reihe ausgedrückt werden. Für den Grenzfall dünner Schichten mit einer Dicke, die sehr viel kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist,  $d \ll \lambda$ , kann dann die relative Änderung des Transmissionsvermögens in Bezug auf die Transmissivität des unbedeckten Substrats folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{S+F} - T_S}{T_S} = \frac{4\pi}{1 + n_S} \frac{d}{\lambda} \text{Im}(\epsilon_F). \quad (8.1)$$

Dabei beziehen sich die Indizes  $S$  und  $F$  auf Substrat bzw. Film,  $n_S$  ist der als reell angenommene Brechungsindex des Substrats und  $\epsilon_F$  die dielektrische Funktion des Films. Die Näherung  $d \ll \lambda$  ist für Schichtdicken im Bereich von 50–100 nm und Wellenlängen im infraroten Spektralbereich gut erfüllt.  $p$ - und  $s$ -polarisiertes Licht müssen bei senkrechtem Einfall nicht unterschieden werden. In Übereinstimmung mit IRRAS-Experimenten (Gleichung 2.1) ist die erwartete relative spektrale Änderung im Bereich von Absorptionsbanden proportional zum Quotienten  $d/\lambda$ , hängt darüber hinaus jedoch auch vom Brechungsindex



des Substrats ab. Im Unterschied zu IRRAS wird die Position der Banden bei senkrechter Transmission allerdings nicht durch die Verlustfunktion  $\text{Im}(1/\epsilon_F)$ , sondern durch den Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\text{Im}(\epsilon_F)$  bestimmt, was bei starken und/oder stark verbreiterten Oszillatoren einen deutlich messbaren Unterschied bedeutet [335]. So können in Reflexion gemessene Banden ohne weiteres um bis zu  $20\text{ cm}^{-1}$  höhere Frequenzen aufweisen als die bei Transmissionsexperimenten gemessenen, siehe Abschnitt 8.4.1.2.

Die alleinige Festlegung der Transmissionsspektren durch  $\text{Im}(\epsilon_F)$  ist streng genommen nur gültig, wenn die verwendete Strahlung keine Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche aufweist. Eine solche senkrechte Komponente kann es nur geben, wenn von Null verschiedene Einfallswinkel gewählt werden und das verwendete Licht einen  $p$ -polarisierten Anteil hat. Dann können tatsächlich auch Transmissionmessungen sensitiv auf die Verlustfunktion  $\text{Im}(1/\epsilon_F)$  sein, wobei im anisotropen Fall die Komponente  $\epsilon_{zz}$  der dielektrische Funktion der Schicht in Richtung senkrecht zur Oberfläche zu nehmen ist. Dieser Effekt wurde zuerst von Berreman erklärt [336] und ist nach ihm benannt. Die Ursache für den Effekt liegt in der quasi-Zweidimensionalität der Schicht und den damit verbundenen Randbedingungen für das elektromagnetische Feld im Bereich der Oberfläche.

## 8.4 Experimentelle Resultate und Diskussion

Die systematische IR-spektroskopische Untersuchung der Eigenschaften von HTMGTT vollzog sich folgendermaßen: Um das Verdampfen des Moleküls zu testen, wurden an der SMART-Kammer im InnovationLab [92] mit dem in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Verdampfer unter Hochvakuumbedingungen ( $p \leq 5 \cdot 10^{-7}$  mbar) Filme mit einer Schichtdicke von einigen 10 nm präpariert. Als Substrat dienten dabei Siliziumwafer einer nominellen Stärke von  $1000\text{ }\mu\text{m}$ , die ohne weitere Vorkehrungen mit einer natürlichen Siliziumdioxidschicht von etwa 3 nm Dicke überzogen sind [337]. Vor Transferieren in die Aufdampfkammer wurden die Wafer im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol gereinigt, was die übliche Reinigungsprozedur für Siliziumwafer ist. Neben einer reinen HTMGTT-Schicht wurde dabei auch eine Schicht präpariert, in der HTMGTT mit etwa 50 Massen-% TCNQ, einem starken Elektronenakzeptor, dotiert wurde. Dies schien interessant, da aus zyklischen Voltammetriemessungen bekannt war, dass HTMGTT starken Elektronendonorcharakter besitzt [317], sodass gehofft werden durfte, aus Messungen an dieser dotierten Schicht das Infrarotspektrum des positiv geladenen HTMGTT-Moleküls zu erhalten. Die so hergestellten Filme mussten aus der Präparationskammer ausgeschleust und zum IR-Spektrometer im Reinraum des InnovationLabs gebracht werden, wo sie im Anschluss bei Raumtemperatur und unter Grobvakuum (etwa 2 mbar) vermessen wurden. Diese kurze Transferzeit führte zu keiner Degradation, die zu Änderungen im MIR Anlass gegeben hätte, wie die gute Vergleichbarkeit mit den unter UHV aufgedampften Filmen (s. u.) zeigt. Auch nach 24 Stunden bei einem Druck von 5 mbar (Trockenluft) waren noch kaum signifikanten Änderungen im IR-Spektrum zu erkennen. Nach einer Lagerung von vier Monaten im Exsikkator hingegen zeigten sich spektral deutliche Änderungen, siehe Anhang A.10.4.

Zusätzlich zu diesen Filmen, die speziell für IR-Transmissionmessungen hergestellt wurden, wurden an derselben Kammer auch Felder (*Arrays*) von auf HTMGTT basierenden OFETs für Messungen der Transistorkennlinie und Dioden für CELIV-Messungen<sup>5</sup>

<sup>5</sup> *charge extraction by linearly increasing voltage*.. Die Messungen wurden durchgeführt von Lars Müller,

präpariert. Entgegen den Hoffnungen stellte sich jedoch heraus, dass HTMGT sich nicht für den Einsatz als aktive Schicht in OFETs eignet (siehe Anhang A.10.3) und seine Ladungsträgerkonzentration zu gering ist, um mittels Dark-CELIV Aussagen über die Ladungsträgermobilität machen zu können. Auch die Anregung mit Hilfe eines UV-Lasers erhöhte die Ladungsträgerkonzentration nicht im für CELIV benötigten Maße.

Um die Wechselwirkung des Moleküls mit der Au(111)-Oberfläche unter definierten UHV-Bedingungen zu charakterisieren, wurde die Niedrigtemperatur-Effusionszelle der IRRAS-Kammer (Kapitel 2.3.4) mit HTMGT bestückt. Anschließend wurde die UHV-Kammer über Nacht bei 150 °C, also knapp unterhalb der zum Aufdampfen verwendeten Temperaturen von 160-185 °C ausgeheizt. Dadurch wurde der Evaporant gleichzeitig von Verunreinigungen mit höherem Dampfdruck als HTMGT befreit.

Ergebnisse aus Matrix-Isolationsexperimenten (AK Himmel), die IR-Spektren isolierter, nicht wechselwirkender Moleküle liefern, stehen zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit leider noch aus. Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden von A. Lebkücher (ebenfalls AK Himmel) im Rahmen Ihrer Promotion [317] DFT-Rechnungen zu Struktur und IR-Absorptionsspektrum des neutralen HTMGT-Moleküls sowie des Mono- und Dikations durchgeführt. Dies geschah mit Hilfe des Software-Pakets *Gaussian* [338] unter Verwendung des Basissatzes B3LYP/6-311g\*\*.

## 8.4.1 Dünne Filme

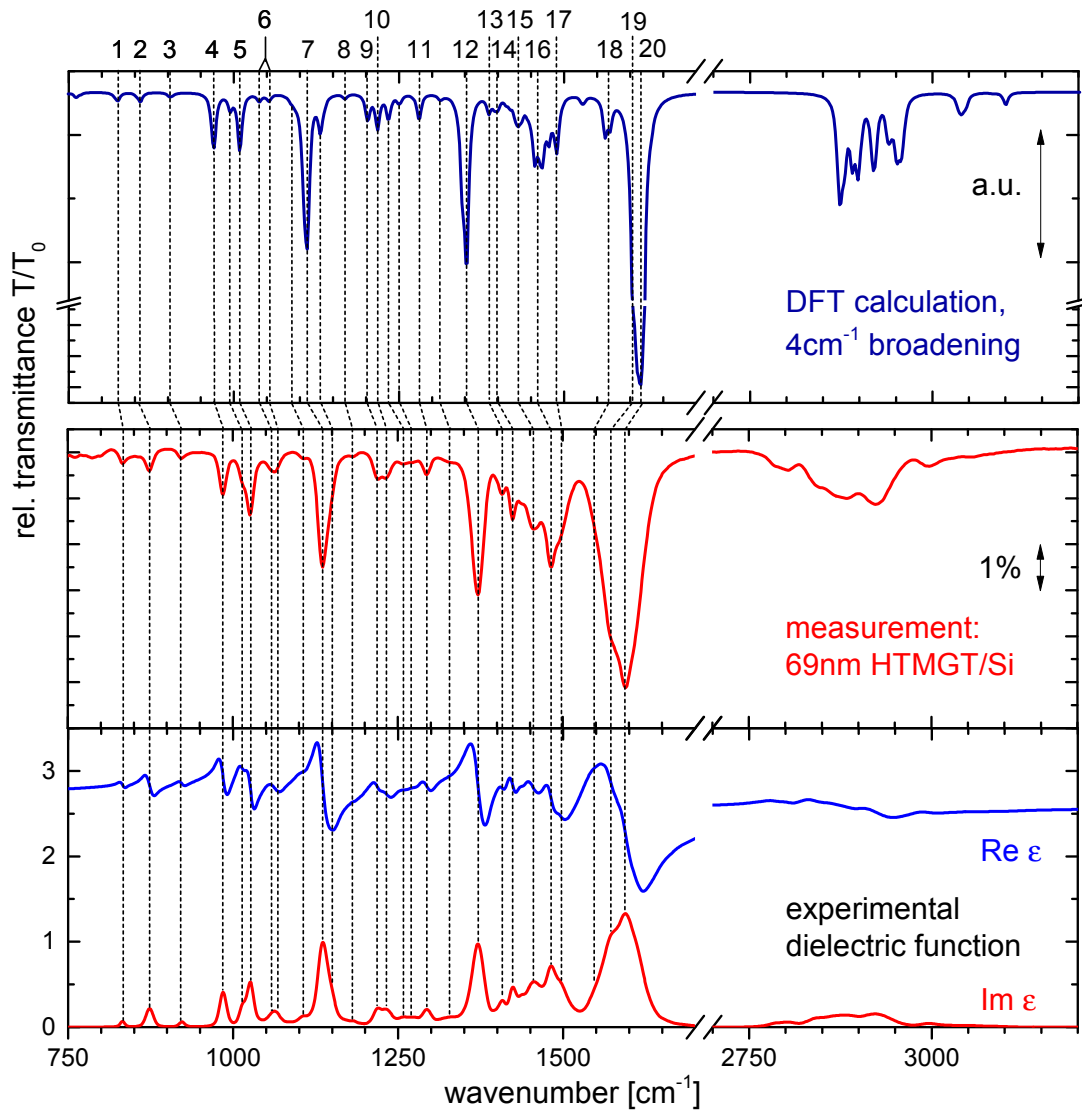
### 8.4.1.1 Infrarotspektrum des neutralen HTMGT auf Silizium

Abb. 8.3 zeigt das berechnete Absorptionsspektrum mit einer angenommenen experimentellen Verbreiterung von  $4\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich mit dem experimentell bestimmten Transmissionsspektrum eines 69 nm dicken HTMGT-Films auf Silizium (Auflösung:  $4\text{ cm}^{-1}$ ). Da der für die Rechnungen verwendete Basissatz B3LYP/6-311g\*\* auf Grund der nicht berücksichtigten Anharmonizität generell zu hohe Frequenzen liefert, wurde die theoretische Frequenzachse mit einem Faktor von 0,9679 skaliert [339]. Dies führt besonders für die Banden oberhalb von etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  zu einer besseren Übereinstimmung der Frequenzen. Die generelle Übereinstimmung im Fingerprintbereich ( $\nu < 1700\text{ cm}^{-1}$ ) ist so gut, dass sich für die meisten experimentellen Banden eindeutige Entsprechungen im berechneten Spektrum finden lassen, was prinzipiell die Zuordnung zu atomaren Verschiebungen ermöglicht. Allerdings muss die Einschränkung gemacht werden, dass häufig die Schwingungen verschiedener Gruppen miteinander koppeln und zudem die experimentell beobachteten Banden immer aus mehreren Moden zusammengesetzt sind, die zwar oft, aber nicht immer analogen atomaren Verschiebungen entsprechen. Die in Tabelle 8.2 angegebene Zuordnung der Moden basiert daher auf den dominierenden atomaren Verschiebungen der stärksten Beiträge zur Bande, wie sie sich aus der DFT-Rechnung ergaben.

Im Fingerprintbereich wird das HTMGT-Spektrum von drei Banden dominiert. Die starke Bande 18-20 um  $1600\text{ cm}^{-1}$  hat Beiträge von Ringdeformations- und C=N-Streckschwingungen und wird experimentell deutlich verbreitert beobachtet. Die Banden 7 und 12 können im Wesentlichen Deformationen der Guanidinylgruppe  $\text{N}=\text{CN}_2$  zugeordnet werden, die mit Schaukel- (7) bzw. Deformationsschwingungen (12) der  $\text{CH}_3$ -Gruppen gekoppelt sind. Zusätzlich zu diesen drei markanten Absorptionsbanden, die alle Verschiebungen

---

Uni Heidelberg (InnovationLab).



**Abbildung 8.3:** Vergleich des mittels DFT berechneten Absorptionsspektrums (oben) mit dem gemessenen Transmissionsspektrum eines 69 nm dicken HTMG Films auf Silizium (Mitte). Einander entsprechende Banden sind durch vertikale Linien verbunden und mit fortlaufenden Ziffern bezeichnet. Die Zuordnung dieser Moden kann Tabelle 8.2 entnommen werden. Die theoretischen Frequenzen sind mit einem Faktor 0,9679 skaliert [339]. Die dielektrische Funktion von HTMG (unten) wurde mit Hilfe der Software *Scout* [286] durch Modellieren der Transmissionsmessung gewonnen.

**Tabelle 8.2:** Zuordnung der IR-aktiven Banden von HTMGT. Die **stärksten Banden** sind hellblau unterlegt. Die Nummerierung der Banden entspricht der in Abb. 8.3 festgelegten, die angegebenen Frequenzen entsprechen den effektiven Bandenmaxima, wie sie aus den Spektren abgelesen werden können. Die Bestimmung der atomaren Verschiebungen wird im Text beschrieben, die Notation ist gemäß Referenz 332. Die Subscripte *ip* und *oop* bezeichnen Schwingungen in bzw. aus der aromatischen Ebene, *s* und *a* symmetrische bzw. asymmetrische Moden und *arom* kennzeichnet die Zugehörigkeit zum aromatischen Ringsystem. Mit  $C_6$  ist die Gesamtheit der aromatischen Ringe gemeint. Die Produktschreibweise symbolisiert die Zusammensetzung einer Mode aus zwei gekoppelten atomaren Verschiebungen.

#	experimentelle Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	theoretische Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
1	833	824	$\nu(\omega_{\text{oop}}\text{CH}_{\text{arom}})$
2	873	858	$\nu(\omega_{\text{oop}}\text{CH}_{\text{arom}})$
3	922	903	delokalisiert
4	985	970	$\nu(\omega_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom}}) \times \nu(\nu\text{C-N})$
5	1026	1010	$\nu(\omega_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom}}) \times \nu(\nu\text{C-N})$
6	1063	1038, 1054	$\nu(\delta\text{N}=\text{CN}_2) \times \nu(\rho\text{CH}_3)$
7	1136	1111	$\nu(\nu_{\text{a}}\text{CN}_2) \times \nu(\rho\text{CH}_3)$
8	1182	1168	$\nu(\delta\text{C}_{6\text{arom}}) \times \nu(\omega_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom}})$
9	1219	1203	$\nu(\delta\text{C}_{6\text{arom}}) \times \nu(\omega_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom}})$
10	1232	1218	$\nu(\delta\text{N}=\text{CN}_2)$
11	1293	1281	$\nu(\delta\text{C}_{6\text{arom}}) \times \nu(\omega_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom}})$
12	1371	1352	$\nu(\delta\text{N}=\text{CN}_2) \times \nu(\delta_{\text{s}}\text{CH}_3)$
13	1408	1387	$\nu(\delta\text{C}_{6\text{arom}}) \times \nu(\delta_{\text{s}}\text{CH}_3)$
14	1424	1397	$\nu(\delta_{\text{s}}\text{CH}_3)$
15	1456	1431	$\nu(\delta_{\text{a}}\text{CH}_3)$
16	1482	1456, 1466	$\nu(\delta_{\text{a}}\text{CH}_3), \nu(\delta_{\text{a}}\text{CH}_3) \times \nu(\omega_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom}})$
17	1498	1489	$\nu(\delta_{\text{a}}\text{CH}_3)$
18	1547	1562, 1570	$\delta(\text{C}_{6\text{arom}}) \times \nu(\delta\text{N}=\text{CN}_2)$
19	1573	1604	$\nu(\delta\text{N}=\text{CN}_2)$
20	1595	1616	$\nu(\delta\text{N}=\text{CN}_2)$

der Stickstoffatome der Guanidinygruppe enthalten, ergibt sich aus der Lage der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen (Banden 14–17) eine charakteristische Struktur unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$ , die hauptsächlich aufgrund falscher Intensitätsverhältnisse von der Rechnung nicht korrekt vorhergesagt wird.

Die experimentell beobachtete Verbreiterung der stärksten Bande kann durch die Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen im Film erklärt werden, die im theoretischen Spektrum eines isolierten Moleküls nicht berücksichtigt ist. Tatsächlich kann angenommen werden, dass aufgrund der starken Polarisierung der Guanidinygruppe (s. Abb. 8.2c) eine erhebliche Wechselwirkung zwischen Guanidinygruppe und peripheren Wasserstoffatomen besteht, die zu einer Modifikation der entsprechenden Gruppenfrequenzen gegenüber dem isolierten Molekül führt. Diese Vermutung wird auch durch die Beobachtungen bei der

Adsorption auf der einkristallinen Au(111)-Oberfläche gestützt werden, wo intermolekulare Wechselwirkung zunächst bei entsprechend kleinen Bedeckungen zu vernachlässigen ist (Abschnitt 8.4.2.2).

In Übereinstimmung mit dieser Hypothese werden auch Lage und Position der CH-Streckschwingungen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  von der Rechnung zu schlecht reproduziert, um einzelne Banden zuordnen zu können. Dies ist darüber hinaus ein generelles Problem dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen [333 und Referenzen darin]. Pauschal können aber die intensiven Absorptionen unterhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  den (symmetrischen und antisymmetrischen) Streckschwingungen der Methylgruppen zugeordnet werden, während die Banden bei höheren Frequenzen durch Streckschwingungen der Wasserstoffatome gegen das aromatische Grundgerüst hervorgerufen werden. Letztere sind wesentlich schwächer, was vor allem an der viel geringeren Zahl dieser Wasserstoffatome liegt (nur sechs der insgesamt 78 Wasserstoffatome sind aromatisch).

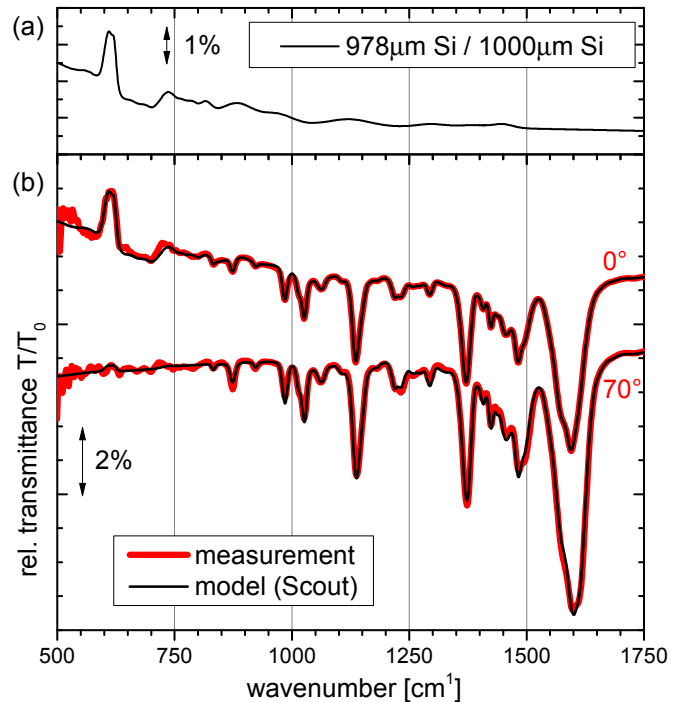
Ebenfalls gezeigt in Abb. 8.3 ist die dielektrische Funktion, die aus der Modellierung des Transmissionsspektrums mit der kommerziellen Software *Scout* [286] gewonnen wurde. Für diesen Zweck wurden 54 Brendel-Oszillatoren [340], deren Dämpfung auf  $4\text{ cm}^{-1}$  gesetzt wurde, über Position, Oszillatorstärke und Gaußverbreiterung an das Spektrum angefitet. Die Schichtdicke von 69 nm wurde nach der IR-Messung mit einem Dektak bestimmt und nicht angefitet. Zur Bestimmung des dielektrischen Hintergrunds im Infraroten wurde von J. Trollmann<sup>6</sup> eine Ellipsometriemessung durchgeführt, die  $\epsilon_\infty = 2.6$  ergab. Auch dieser Wert wurde nicht zum Fit freigegeben. Details zur Modellierung dünner organischer Schichten sowie zur verwendeten dielektrischen Funktion für das Siliziumsubstrat findet man in der Dissertation von T. Glaser [333]. Einen Vergleich des modellierten Spektrums mit dem gemessenen zeigt Abb. 8.4, auf die Berücksichtigung der inhomogenen Schichtdicke des Siliziumsubstrats wird weiter unten eingegangen.

**Isotropie des Films auf Silizium.** Die so gewonnene dielektrische Funktion von HTMGTT konnte benutzt werden, um Vorhersagen über das zu erwartende Transmissionsspektrum bei großen Einfallswinkeln ( $\theta = 70^\circ$ ) zu machen. Im Falle einer isotropen Schicht ist der Haupteffekt eine Verlängerung des effektiven Wegs, den das IR-Licht durch den Film zurücklegt, was zu einer gleichmäßigen Zunahme der beobachteten Absorbanzen führt. In diesem Fall sollte das simulierte Spektrum für große Winkel gut mit dem gemessenen Transmissionsspektrum übereinstimmen. Liegt innerhalb der Schicht hingegen eine bevorzugte Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche vor, so erwartet man aufgrund der anisotropen Dipolverteilung einen richtungsabhängigen dielektrischen Tensor, der dazu führt, dass sich die Transmission bei senkrechtem Einfall von der bei schiefem Einfall unterscheidet. In diesem Fall erhält man keine Übereinstimmung des simulierten mit dem gemessenen Spektrum für große Einfallswinkel. Der Effekt ist besonders ausgeprägt für rein *p*-polarisiertes Licht und nicht zu beobachten für *s*-polarisiertes Licht, wo eine Verkippung des Einfallswinkels die Ausrichtung des elektrischen Feldes nicht beeinflusst. Für unpolarisiertes Licht erwartet man entsprechend eine Abschwächung des Effekts gegenüber *p*-polarisierter Strahlung. Die hier gezeigten Messungen wurden mit unpolarisiertem Licht durchgeführt.

Abb. 8.4 zeigt die gemessenen Transmissionsspektren für  $0^\circ$  und  $70^\circ$  gemeinsam mit dem

<sup>6</sup>Jens Trollmann, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.

**Abbildung 8.4:** Winkelabhängigkeit des Transmissionsspektrums eines 69 nm dicken Films HTMGT auf Silizium: (b) Messungen für 0° und 70° Einfallswinkel (rot) und *Scout*-Modell für 0° sowie Modellvorhersage für 70°. Der spektrale Verlauf unterhalb von 750 cm<sup>-1</sup> kann durch Variationen in der Substratdicke erklärt werden, siehe (a). Für Messungen und Simulation wurde unpolarisierte IR-Strahlung benutzt.



modellierten Spektrum für 0° und der Modellvorhersage für 70°. Insgesamt ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, was darauf schließen lässt, dass sich ein ungeordneter, isotroper Film auf der Siliziumoberfläche gebildet hat. Kleinere Abweichungen in den Bandenintensitäten, die als nicht signifikant angesehen werden, können durch die Variation in der Dicke des Si-Substrats erklärt werden: Das Spektrum wird um 620 cm<sup>-1</sup> von einem Aufwärtspeak dominiert, der einer Multiphononabsorption von Silizium (TO<sub>477 cm<sup>-1</sup></sub>+TA<sub>140 cm<sup>-1</sup></sub>) zugeordnet werden kann [341, 342]. Im Fit wurde dies dadurch berücksichtigt, dass das Referenzspektrum als Transmission durch einen exakt 1000 µm dicken Wafer simuliert wurde. Für das Relativspektrum wurde dann zunächst die Schichtdicke des Wafers an das experimentelle Relativspektrum im Bereich unterhalb von 750 cm<sup>-1</sup> angefitet, wo HTMGT keine starken Banden aufweist. Dies ergab eine Siliziumschichtdicke von 978 µm am Ort der Probenmessung, die für die Modellierung der dielektrischen Funktion von HTMGT verwendet wurde. Das simulierte Relativspektrum unterschiedlich dicker Si-Wafer ohne HTMGT-Schicht ist in Abb. 8.4a zu sehen. Man erkennt, dass weitere, schwächere Multiphononbanden im gesamten Fingerprintbereich auch oberhalb von 750 cm<sup>-1</sup> liegen. Die Bande um 1100 cm<sup>-1</sup> ist einer Si-O-Schwingung von Sauerstoff im Silizium zuzuordnen (nicht in der natürlichen Oxidschicht) [342]. Da die relative Intensität all dieser Absorptionen im Substrat aber nicht immer identisch ist [341], ist der tatsächliche Verlauf der Basislinie im Bereich der HTMGT-Banden unsicher und mögliche Abweichungen von der angenommenen Basislinie sind zwangsläufig im Modell der dielektrischen Funktion für HTMGT enthalten. Dies erklärt die oben erwähnten minimalen Abweichungen zwischen Vorhersage und Messung, die deshalb nicht als Hinweis auf Anisotropie verstanden werden dürfen.

Ein weiterer Punkt, der Beachtung finden sollte, ist die Ausbildung einer Schulter der

stärksten HTMGT-Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  im experimentellen  $70^\circ$ -Spektrum (in Abb. 8.4 aufgrund des Maßstabs schwer zu erkennen). Dieser Effekt wird von der Simulation zwar nicht voll mitgenommen, der Trend wird aber reproduziert und ist ebenfalls nicht als Hinweis auf Anisotropie zu deuten. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass die Transmission von  $p$ -polarisiertem Licht nicht nur vom Imaginärteil der dielektrischen Funktion der dünnen Schicht abhängt, sondern auch von der Verlustfunktion, wie in Abschnitt 8.3.1 dargelegt. Das Maximum der Verlustfunktion entspricht gerade der Berreman-Mode [336]. Da HTMGT jedoch keinen starken Oszillator im eigentlichen Sinne hat<sup>7</sup> (s. Abb. 8.3), kommt es nicht zu einer Verschiebung der Mode sondern nur zur Ausbildung einer Schulter. Dies ändert sich bei IRRAS-Messungen auf metallischen Substraten, die ausschließlich empfindlich auf die Verlustfunktion sind.

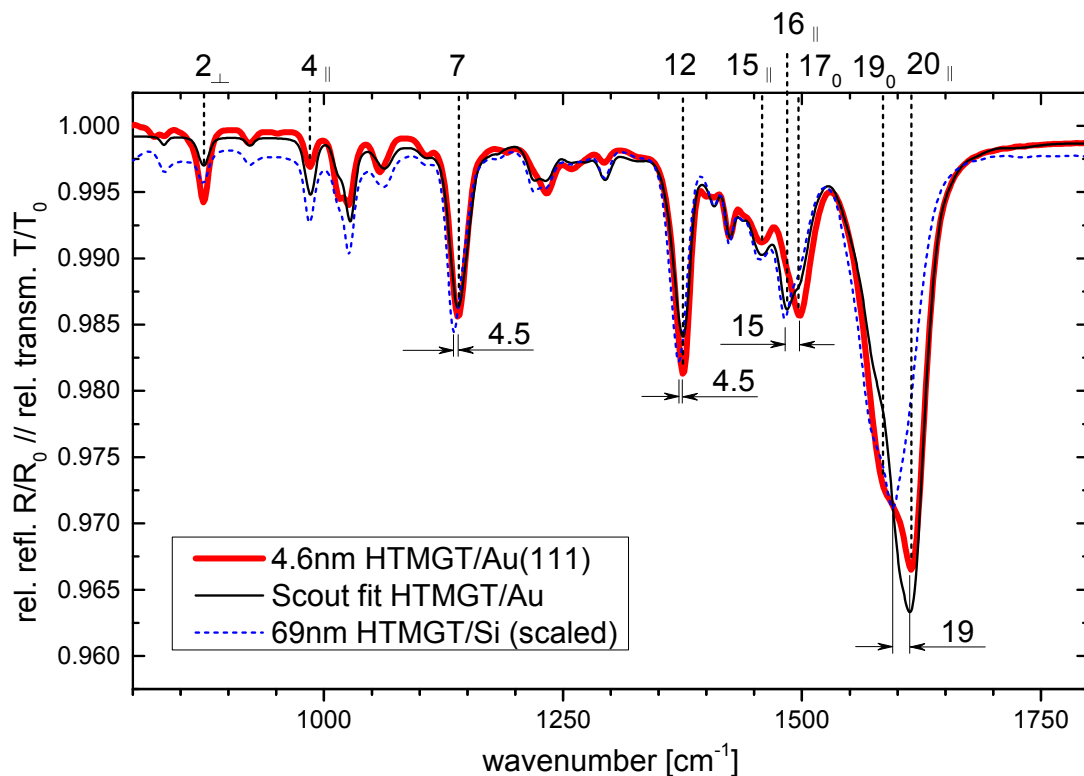
#### 8.4.1.2 Infrarotspektrum des neutralen HTMGT auf Au(111)

Das IRRA-Spektrum einer  $4,6\text{ nm}$  dicken Schicht HTMGT auf Au(111) ist in Abb. 8.5 dargestellt. Die beabsichtigte Filmdicke betrug  $4,7\text{ nm}$  wobei der Fehler aufgrund der Unsicherheit in der Ausrichtung der Quarzwaage (siehe hierzu auch Abschnitt 7.2) und der Dichte von HTMGT  $\pm 0,6\text{ nm}$  betrug. Diese Schichtdicke ist groß genug, um Grenzflächeneffekte zwischen Gold und HTMGT-Film vernachlässigen zu können. Diese Annahme bestätigt auch die augenfällige Ähnlichkeit des IRRA-Spektrums mit dem Transmissionsspektrum von HTMGT auf Silizium, die ein Anfitten des Spektrums mit *Scout* sinnvoll erscheinen ließ.

Das Ergebnis des Fits ist ebenfalls in Abb. 8.5 zu sehen und lieferte in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Schichtdicke den oben genannten Wert von  $d = 4,6\text{ nm}$ . Der genaue Vergleich von Reflexions- und Transmissionsmessung zeigt eine leichte Verschiebung der Banden 7, 12, 16/17 und 20. Während diese Verschiebung für die starken Banden 7, 12 und 20 durch den *Scout*-Fit reproduziert wird und durch den Unterschied zwischen Transmissions- und Reflexionsmessung erklärt werden kann (s. Abschnitt 8.3.1), ist dies für Bande 16/17 nicht der Fall. Auch die Intensitäten anderer Banden, insbesondere der Banden 2 und 4, werden falsch vorhergesagt. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein Ordnungseffekt vorliegt: Bei IRRAS werden in guter Näherung nur dynamische Dipole detektiert, die eine Komponente senkrecht zur Metalloberfläche haben (Abschnitt 2.1.2.1), sodass die Messungen Hinweise auf Anisotropie geben können. Die Schwierigkeit in der Interpretation der Sachlage liegt nun darin, dass die meisten der beobachteten Banden sich aus mehreren Moden zusammensetzen, von denen einige in der aromatischen Ebene polarisiert sind und andere senkrecht dazu. Einige Banden jedoch bestehen nur aus einer dominanten Mode oder aus mehreren, die sich gleich verhalten. Diese Banden sind in Abb. 8.5 entsprechend ihrer Polarisierung parallel zum aromatischen Grundgerüst oder senkrecht dazu gekennzeichnet.

Die theoretischen Banden 17 und 19, die den entsprechenden Schultern im experimentellen Spektrum zugeordnet wurden, sind von Schwingungen dominiert, deren dynamische Dipole in etwa um  $45^\circ$  gegen die Molekülebene verkippt sind und haben deshalb einen Index „0“ erhalten. Solche Schwingungen sollten im Falle einer Orientierung der aromatischen Ebene parallel (oder senkrecht!) zur Goldoberfläche im Vergleich zum ungeordneten Film mit gleicher Intensität im Spektrum auftauchen: Die Absorbanz einer IR-aktiven

<sup>7</sup>Die Breite der Bande 18–20 hat aber vergleichbare Auswirkungen, siehe Diskussion im nächsten Abschnitt.



**Abbildung 8.5:** IRRA-Spektrum eines 4,6 nm dicken HTMGT-Films auf Au(111) bei Raumtemperatur (rote Linie). Zum Vergleich ist das Transmissionsspektrum auf Siliziumsubstrat eingezeichnet (skaliert, blau gestrichelt). Die schwarze Linie zeigt das Ergebnis eines *Scout*-Fits an die IRRAS-Messung unter Verwendung der dielektrischen Funktion von HTMGT, wie sie aus den Transmissionsmessungen (Abschnitt 8.4.1.1) ermittelt wurde. Der einzige freigegebene Fit-Parameter war die Schichtdicke.

Schwingung eines Moleküls ist im klassischen Bild proportional zu  $|\boldsymbol{\mu}\mathbf{E}|^2 = \mu^2 E^2 \cos^2 \theta$ , wenn  $\mu$  das entsprechende dynamische Dipolmoment,  $E$  die Amplitude der elektromagnetischen Welle und  $\theta$  der Winkel zwischen ihnen ist. Im Falle der zufälligen Ausrichtung der Moleküle in einem ungeordneten Film misst man den Mittelwert dieser Funktion,  $\mu^2 E^2 (2\pi^2)^{-1} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \, d\theta \, d\phi = (1/2) \mu^2 E^2$ , also gerade die halbe Signalstärke im Vergleich zu einem Film, in dem die Dipole perfekt parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet wären. Für Moden mit einer Polarisation von  $45^\circ$  relativ zur Molekülebene misst man in einem Film, in dem die Moleküle senkrecht zum elektrischen Feld orientiert sind,<sup>8</sup> ein Signal proportional zu  $|\mu E \cos 45^\circ|^2 = (1/2) \mu^2 E^2$ . Dies ist derselbe Ausdruck wie für den ungeordneten Film und gilt auch für azimuthal ungeordnete Moleküle, da der Ausdruck nicht vom Azimut abhängt.

Es liegt klar die Tendenz vor, dass parallel polarisierte Moden schwächer, die senkrecht polarisierte hingegen stärker im Film auf Au(111) detektiert werden, als für einen isotropen Film zu erwarten wäre. Dennoch verschwinden die parallel polarisierten Moden nicht

<sup>8</sup>In IRRAS-Experimenten entspricht dies immer einer Ausrichtung der aromatischen Ebene parallel zur Metalloberfläche.



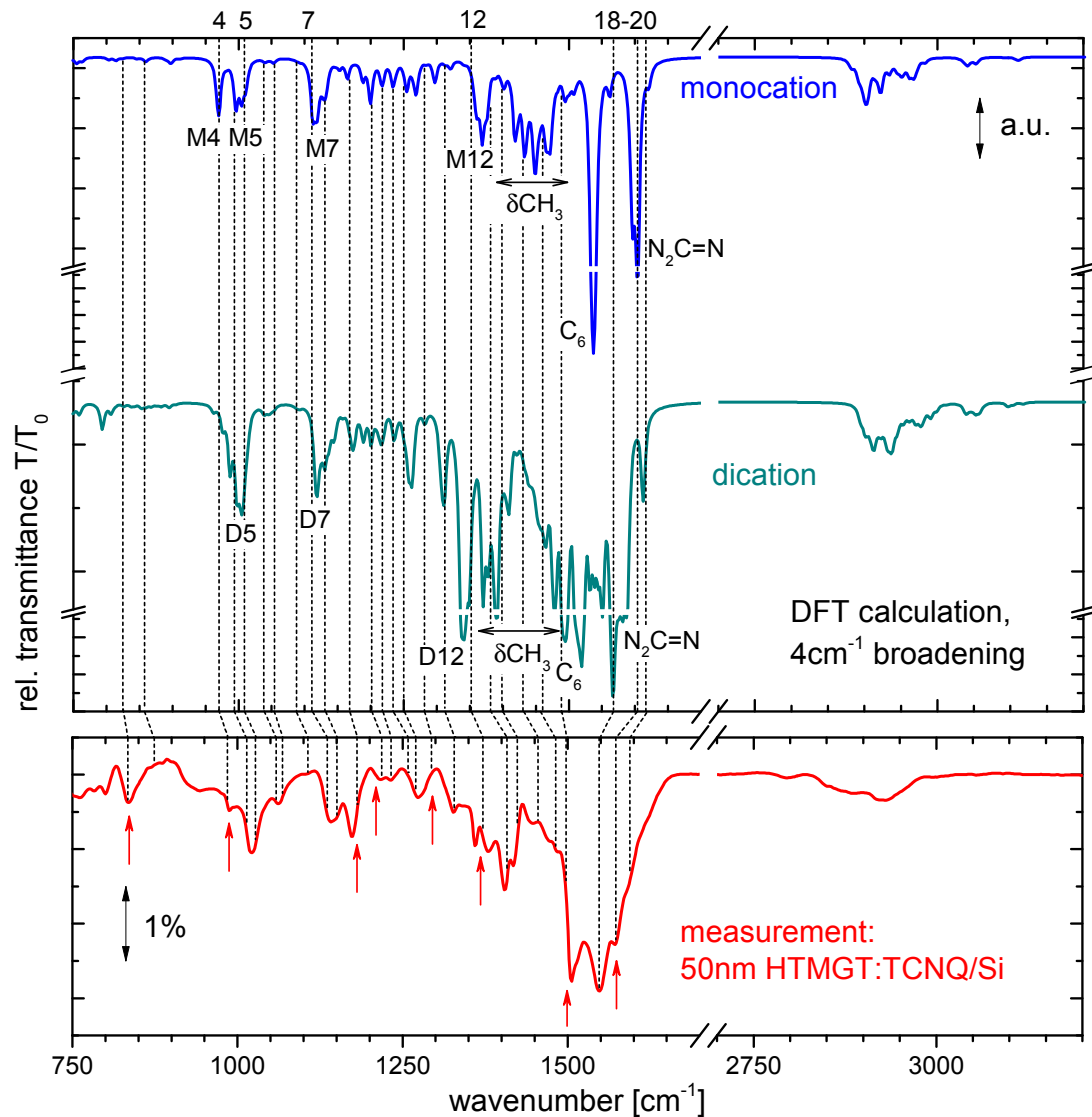
komplett aus dem Spektrum, was darauf hinweist, dass sich kein perfekt orientierter Film gebildet hat, sondern lediglich eine Vorzugsorientierung existiert. Interessanterweise beobachtet man an zwei Stellen im Spektrum – nämlich bei den Banden 17 und 19 – eine gegenüber dem Modell erhöhte Absorbanz, obwohl die Moden nicht bevorzugt senkrecht zur Molekülebene orientiert sind. Allerdings tauchen diese Moden spektral auch nur als Schultern auf, sodass die veränderte Intensität nicht direkt ausschließlich diesen Moden zugeschrieben werden kann und muss. Während also nicht alle Intensitätsvariationen eindeutig durch Molekülorientierung und Bandenpolarisation erklärt werden können, gilt umgekehrt sehr wohl, dass die drei Banden, die spektral isoliert sind und eine eindeutige Polarisation haben (nämlich die Banden 2, 4 und 20), sich verhalten, wie man es für eine bevorzugte Orientierung mit der aromatischen Ebene parallel zur Goldoberfläche erwarten würde. Daher kann festgehalten werden, dass die beobachteten Intensitätsänderungen konsistent mit einer solchen Vorzugsorientierung sind.

#### 8.4.1.3 Infrarotspektrum des HTMGT-Kations – Dotierung mit TCNQ

Um den Effekt der Dotierung von HTMGT mit TCNQ zu untersuchen und das Spektrum des positiv geladenen HTMGT-Moleküls als Referenz für spätere Experimente auf der Au(111)-Oberfläche zu erhalten, wurde ein gemischter Film präpariert, in dem HTMGT und TCNQ mit einem Massenverhältnis von etwa 50:50 aufgedampft wurden. Leider erlaubte der verwendete Aufbau keine separate Kontrolle der Aufdampfzeiten, sodass zunächst der TCNQ-Tiegel auf die der gewünschten Rate entsprechende Temperatur gebracht wurde. Dann wurde unter der Annahme, dass die TCNQ-Rate konstant blieb, die Temperatur des HTMGT-Tiegels erhöht, bis die Rate sich verdoppelt hatte. Dieses Verfahren ist natürlich nicht sehr exakt, so dass das tatsächliche Mischungsverhältnis vom angestrebten abweichen kann.

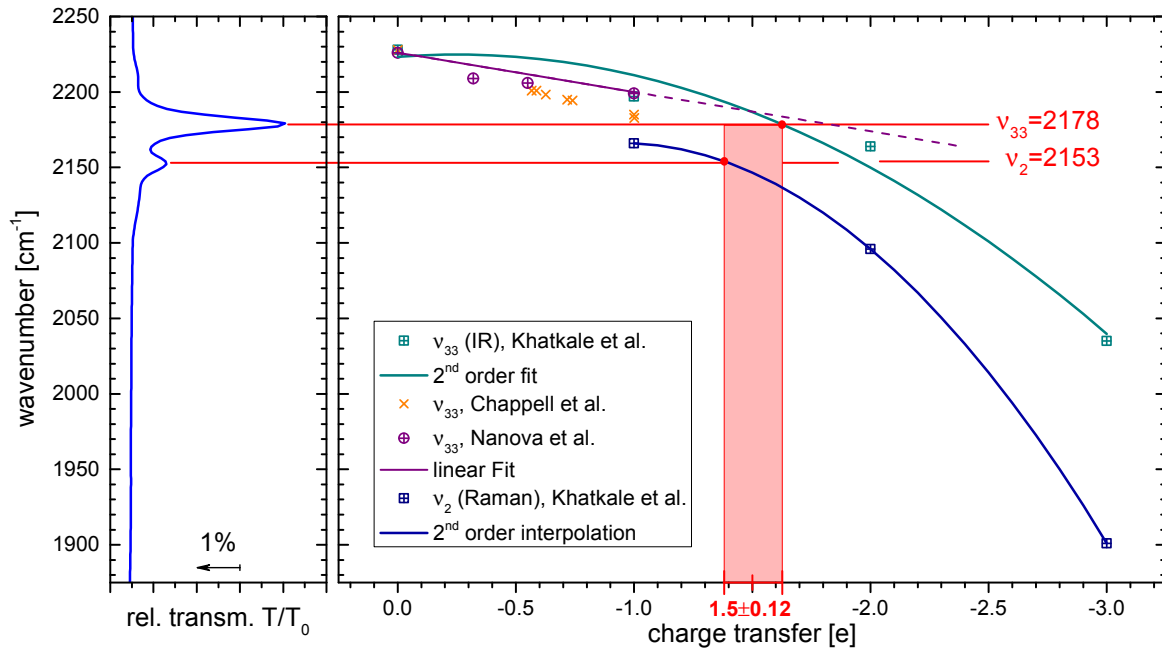
Das Transmissionsspektrum der dotierten Schicht ist in Abb. 8.6 zu sehen. Frequenzen, an denen gemäß Referenz 343 starke Banden des Mono- oder Dianions von TCNQ zu erwarten sind, sind mit roten Pfeilen markiert. Ein Vergleich des Spektrums mit dem des neutralen Films (Abb. 8.3) zeigt dramatische Änderungen des Transmissionsspektrums auch in Bereichen, die nicht durch TCNQ-Banden gestört werden können. Eine Korrelation des experimentellen Spektrums mit einem der beiden berechneten Spektren ist im Gegensatz zum neutralen HTMGT nicht ohne weiteres möglich. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist, dass HTMGT im dotierten Film weder als Mono- noch als Dikation vorliegt, sondern in einem teilgeladenen oder höhergeladenem Zustand. Der Film könnte auch aus einer Mischung verschieden geladener Zustände bestehen. Trotz dieser Komplikation lassen sich aus den Rechnungen Trends ableiten, die sich in der Messung widerspiegeln: Hierzu wurden wieder wie für das neutrale HTMGT die Hauptbeiträge zu den berechneten Banden untersucht, wobei hier nur die stärksten Banden berücksichtigt wurden. So konnte verfolgt werden, wie sich die entsprechenden Banden mit zunehmender positiver Ladung des HTMGT verändern. Banden, die eine Entsprechung im neutralen HTMGT haben, wurden mit der identischen Nummer und vorangestelltem M für das Monokation und D für das Dikation bezeichnet.

Besonders auffällig ist die kontinuierliche Rotverschiebung der Ringdeformations- und C=N-Streckschwingungen. Die Banden 4 (nur beim Monokation), 5 und 7 verschieben hingegen nicht, sondern ändern nur etwas ihre Form und können entsprechend im experimentellen Spektrum wieder gefunden werden. Die Bande 12 ändert ihre Frequenz etwas, bleibt aber in



**Abbildung 8.6:** Vergleich der mittels DFT berechneten Absorptionsspektren [317] für das HTMGT-Mono- und Dikation (oben, berechnete Frequenzen wie in Abb. 8.3 angepasst) mit dem gemessenen Transmissionsspektrum eines 50 nm dicken Films einer Mischung aus HTMGT und TCNQ auf Silizium (unten). Die vertikalen Linien sind an denselben Positionen wie in Abb. 8.3, sodass die Abbildungen auch untereinander verglichen werden können. Die Positionen, an denen gemäß Referenz 343 starke Banden des Mono- oder Dianions von TCNQ zu erwarten sind, sind im experimentellen Spektrum mit roten Pfeilen gekennzeichnet.

den berechneten Spektren dominant, was im Widerspruch zum experimentellen Befund steht. Die Rotverschiebung der Moden 18–20 kann hingegen experimentell klar nachvollzogen werden, was zeigt, dass Ladungstransfer zwischen HTMGT und TCNQ stattgefunden haben muss. Bemerkenswert ist, dass sich experimentell die Form der  $\text{CH}_3$ -Biegeschwingungsbanden nur unwesentlich ändert und diese geschlossen zu niedrigeren Frequenzen schieben.



**Abbildung 8.7:** Links: Transmissionsspektrum der HTMGT:TCNQ-Mischung im Bereich der  $C\equiv N$ -Streckschwingungen des TCNQs. Das Spektrum ist um  $90^\circ$  gedreht, die maximale Transmission ist links. Rechts: Variation der Bandenposition der  $C\equiv N$ -Streckschwingungen mit dem Ladungszustand nach Chappell *et al.* ([344], Kreuze), Nanova *et al.* ([345], Kreise) und Khatkale und Devlin ([343], Quadrate). Die durchgezogenen Linien zeigen einen linearen Fit an die Daten aus [345], einen quadratischen Fit ( $\nu_{33}$ ) bzw. die exakte quadratische Anpassung ( $\nu_2$ ) an die Daten von Khatkale und Devlin.

Dies reproduziert keine der beiden Rechnungen. Insgesamt scheint aber das theoretische Spektrum des Dikations dem gemessenen etwas näher zu kommen, insbesondere was die Position der Ringdeformations-,  $C=N$ -Streck- und  $CH_3$ -Deformationsschwingungen sowie den spektralen Verlauf zwischen diesen Gruppen anbelangt.

**Ladungstransfer zu TCNQ.** Der Ladungstransfer zwischen HTMGT und TCNQ kann mittels der  $C\equiv N$ -Streckschwingungen von TCNQ quantifiziert werden [344, 345]. Hintergrund ist, dass die Position der zugehörigen Absorptionsbanden, die bei etwa  $2200\text{ cm}^{-1}$  liegen, mit dem Ladungszustand des TCNQs korreliert. Während die höherfrequente der beiden Moden ( $\nu_{33}$ ) auch schon für das neutrale TCNQ IR-aktiv ist, kann in IR-Spektren eine zweite Bande  $\nu_2$  nur für Ladungstransfers größer als etwa  $0,5e$  beobachtet werden, da sie im neutralen Molekül Symmetrie-verboden ist [345]. Erst die Besetzung des LUMOs durch Ladungstransfer bricht die Inversionssymmetrie des Moleküls und führt damit zum Zusammenbruch des IR-Raman-Ausschlussprinzips. In [344, 345] wird für Ladungstransfers  $0 \geq q \geq -e$  ein linearer Zusammenhang unabhängig vom Donormaterial nachgewiesen. Für größere Ladungstransfers besteht aber keine lineare Korrelation mehr, wie durch Messungen an Natriumsalzen des TCNQs für das Mono-, Di- und Trianion gezeigt werden konnte [343]. Abb. 8.7 zeigt diese Zusammenhänge gemeinsam mit dem Transmissionsspektrum der HTMGT:TCNQ-Schicht im Bereich der  $C\equiv N$ -Streckschwingungen.

Bereits ein Vergleich der beobachteten Linienpositionen mit den Datenpunkten aus [344] und [345] zeigt, dass die Mode  $\nu_{33}$  bereits über die Frequenz hinaus verschoben hat, die man für das einfach geladene TCNQ-Anion erwartet. Aus diesem Grund wurden für die Abschätzung des Ladungstransfers die Datenpunkte aus [343] quadratisch interpoliert. Aus den Schnittpunkten dieser Kurven mit den beobachteten Frequenzen von  $2178\text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_{33}$  und  $2153\text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_2$  erhält man einen Ladungstransfer von  $(-1,5 \pm 0,12) e$  pro TCNQ-Molekül. Dies stützt die Interpretation der Veränderungen des HTMGT-dominierten Teils des Fingerprintbereichs.

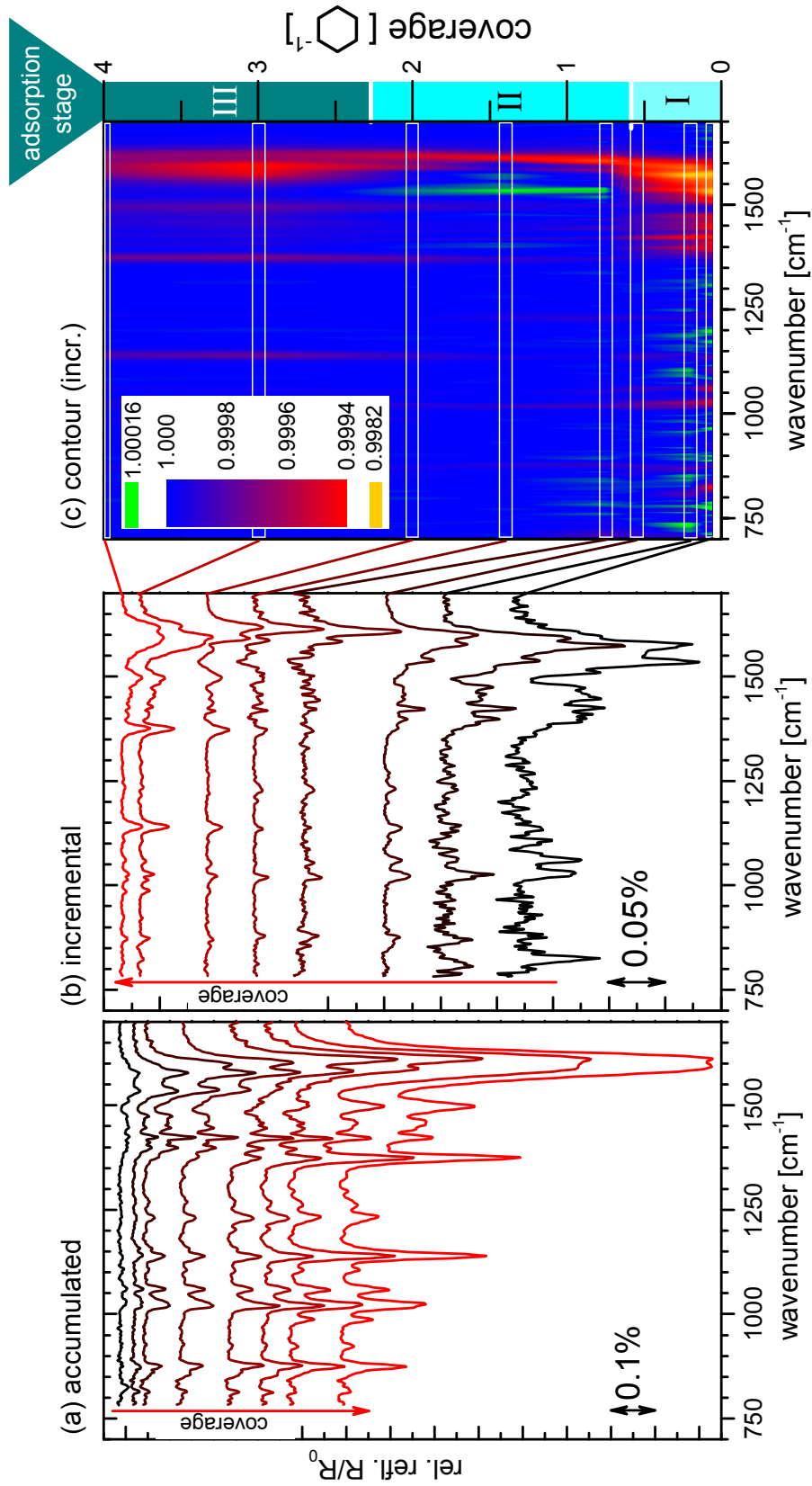
#### 8.4.2 Adsorption auf Au(111) bei Raumtemperatur

Im Anschluss an die Charakterisierung von HTMGT in dünnen Filmen wurden seine Adsorptionseigenschaften auf der einkristallinen Au(111)-Oberfläche untersucht. Dies geschah zunächst bei Raumtemperatur, entsprechende IRRA-Spektren sind in Abb. 8.8a zu sehen (zur Einheit  $\ominus^{-1}$ , in der die Schichtdicke angegeben ist, siehe Abschnitt 8.2.1). Bereits in den akkumulierten Spektren relativ zur Reflektivität der blanken Au(111)-Oberfläche ist zu sehen, dass die spektrale Signatur der adsorbierten HTMGT-Moleküle sich mit zunehmender Bedeckung stark ändert. Da in diesen Spektren immer über alle bereits auf der Oberfläche vorhandenen Spezies gemittelt wird, kann daraus jedoch nicht direkt auf die Eigenschaften der im entsprechenden Adsorptionsstadium hinzukommenden Moleküle geschlossen werden. Aus diesem Grund wurden „inkrementelle“ Spektren berechnet, indem das Spektrum bei Bedeckung  $\Theta_n$  durch das vorhergehende Spektrum bei Bedeckung  $\Theta_{n-1}$  dividiert wurde. Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurden die Spektren aus Abb. 8.8a mit jeweils 6000 Scans und bei geschlossenem Shutter (also konstanter Bedeckung) gemessen. Dies hat zur Folge, dass im Konturplot zwischen diesen bekannten Spektren bei bestimmten Bedeckungen interpoliert werden musste. Da jedoch aus *in-situ*-Messungen die interessanten Bedeckungen bereits bekannt waren, stimmt der Verlauf in Abb. 8.8b soweit vergleichbar gut mit dem tatsächlichen überein. Der entsprechende Konturplot für die *in-situ*-Messung findet sich in Anhang A.10.5. Allerdings sind die Spektren so stark verrauscht, dass hauptsächlich die stärkste Bande bei  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden kann.

Man erkennt an den inkrementellen Spektren drei verschiedene Adsorptionsstadien I-III, zwischen denen ein fließender Übergang zu beobachten ist: Im ersten Adsorptionsstadium ergibt sich ein Spektrum, das sich stark von dem der untersuchten dünnen Schichten unterscheidet. Aus der qualitativen Ähnlichkeit der Veränderungen im Bereich der C=N-Streckschwingungen mit denen im Spektrum des dotierten HTMGTs aus Abb. 8.6 auf S. 158 und der analogen Verstärkung<sup>9</sup> von Bande 1 kann geschlossen werden, dass diese Moleküle chemisch mit der Oberfläche interagieren.

In einem mittleren Bedeckungsbereich von etwa  $0,7\text{--}2,0\ominus^{-1}$  hat das Spektrum bereits große Ähnlichkeit mit dem dünner Schichten HTMGTs, woraus geschlossen werden kann, dass die neu hinzukommenden Moleküle in dieser Phase nur noch schwach mit der Au(111)-Oberfläche interagieren. Gleichzeitig bestehen noch große Unterschiede in den relativen Intensitäten der Banden sowie im Bereich der C=N-Streckschwingungen. Bei noch höheren

<sup>9</sup>Diese Bande konnte beim Dotieren mit TCNQ nicht eindeutig HTMGT zugeordnet werden und könnte auch einen Beitrag vom TCNQ Anion haben. Spektren von HTMGT-Komplexen zeigen jedoch dasselbe Verhalten, siehe unten.



**Abbildung 8.8:** IRRA-Spektren von HTMGT auf Au(111) bei Raumtemperatur für Bedeckungen von 0,057, 0,2, 0,55, 0,75, 1,4, 2,0, 3,0 und 4,0  $\text{\AA}^{-1}$ . (a) Spektren relativ zur unbedeckten Au(111)-Oberfläche. (b) Inkrementelle Spektren relativ zum Spektrum bei nächst-niedrigerer Bedeckung. Diese Spektren sind normiert auf die Bedeckungsänderung zwischen den Spektren. (c) Darstellung der Spektren aus (b) in einem Konturplot. Zwischen den Spektren, die bei der angegebenen Bedeckung gemessen wurden, wurde interpoliert.

Bedeckungen oberhalb von etwa  $3 \text{ \AA}^{-1}$  schließlich bestehen nur noch marginale spektrale Unterschiede im Vergleich zu dem 4,6 nm dicken Film aus Abschnitt 8.4.1.2. Diese Trends werden im Folgenden genauer beleuchtet und diskutiert.

#### 8.4.2.1 Kleinste Bedeckungen – Phase I

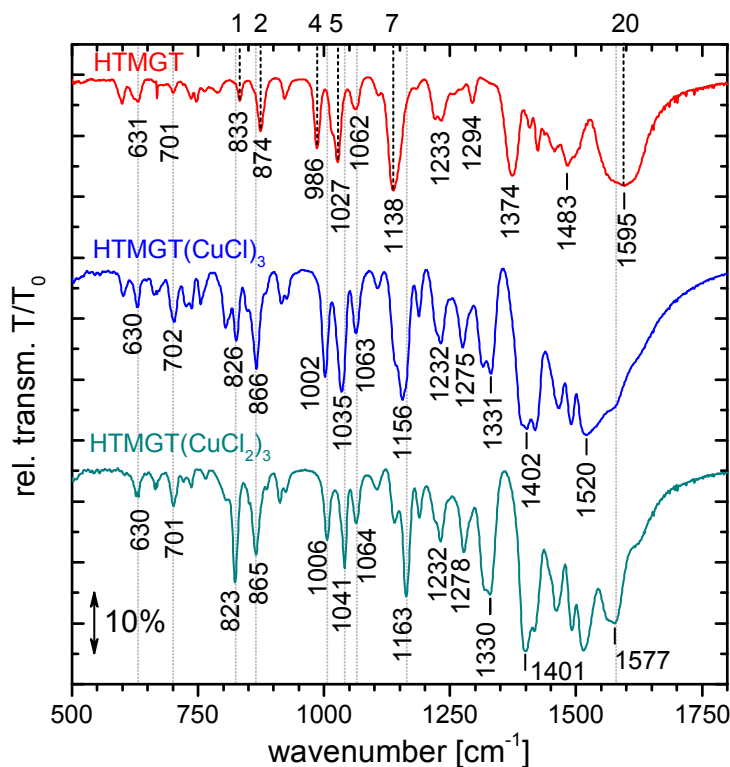
Wie oben erwähnt weist das Spektrum in Phase I und insbesondere bei der kleinsten untersuchten Bedeckung von  $0,057 \text{ \AA}^{-1}$  einige Ähnlichkeiten mit dem des TCNQ-dotierten Films auf Silizium auf. Allerdings gestaltet sich ein genauer Vergleich schwierig, da das geladene TCNQ-Molekül einen unbekanntem Beitrag zum Spektrum im Fingerprintbereich liefert. Viel besser zum Vergleich eignen sich die IR-Spektren von Komplexen, in denen HTMGT über seine Imin-Stickstoffatome an Übergangsmetallionen koordiniert und daher ebenfalls geladen vorliegt. Dass die Koordination von organischen Molekülen, die eine Guanidinygruppe enthalten, vorrangig über deren Stickstoffe erfolgt, wurde auch in Platin-Komplexen mit Guanidinliganden beobachtet [346, 347]. Auch das organische Molekül NTG, an dessen Triazin-Grundgerüst zwei Phenyl- und eine Guanidinygruppe angeknüpft sind, bindet in wässriger Lösung hauptsächlich über die enthaltenen Stickstoffatome an die Cu(111)-Oberfläche, wie molekularmechnische Rechnungen ergaben [348]. Es darf also angenommen werden, dass auch eine mögliche Wechselwirkung von HTMGT mit Au(111) primär durch die Iminstickstoffatome vermittelt wird.

Komplexe mit Salzen von Übergangsmetallen wurden im Rahmen der Promotion von A. Lebkücher synthetisiert und IR-spektroskopisch charakterisiert [317]. Unter der Vielzahl der untersuchten Komplexe<sup>10</sup> wurden aufgrund der Verwandtschaft zu Gold diejenigen mit Silber- oder Kupferverbindungen ausgewählt. Die Infrarotspektren dieser Komplexe hängen in sehr guter Näherung ausschließlich vom Ladungszustand des Metallions ab. Einige der Silberverbindungen bildeten Koordinationspolymere, deren Spektren viele Übereinstimmungen mit denen der Me(I)-Komplexe aufweisen, aber in Details von diesen abweichen. Abb. 8.9 zeigt den Vergleich der Transmissionsspektren von neutralem HTMGT und HTMGT in Me(I)- und Me(II)-Komplexen. Man erkennt gute Übereinstimmungen in weiten Teilen des Fingerprintbereichs, gleichzeitig aber gibt es große Abweichungen im Bereich der C=N-Streckschwingungen. Letzteres lässt sich leicht durch die Koordinierung über die Iminstickstoffatome erklären. Diese schwächt die C=N-Bindung durch Abgabe von Elektronen an das Ion des Übergangsmetalls, wodurch sich die entsprechenden Banden zu niedrigeren Frequenzen hin verschieben, wie dies auch schon bei der TCNQ-dotierten Schicht der Fall war. Dadurch koppeln diese auch stärker mit den CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen, sodass eine Veränderung der Absorptionen im Bereich von etwa 1250–1700 cm<sup>-1</sup> folgt.

Etwas subtiler aber dennoch signifikant, wie auch die hier nicht dargestellten Spektren der anderen Komplexe zeigen, sind die Veränderungen bei kleineren Wellenzahlen: Hier sind einerseits eine graduelle Rotverschiebung der Banden 1 und 2 sowie eine graduelle Blauverschiebung der Banden 4, 5 und 7 als Funktion des Ladungszustandes von HTMGT zu beobachten. Zudem verstärkt sich, ebenfalls mit zunehmender Ladung von HTMGT, das spektrale Gewicht von Mode 1.

Abb. 8.10 zeigt einen Vergleich des IRRA-Spektrums von  $0,057 \text{ \AA}^{-1}$  HTMGT/Au(111) mit den Spektren des neutralen HTMGT und seines Cu(II)-Komplexes. Die oben beschrie-

<sup>10</sup>HTMGT(MeX<sub>n</sub>)<sub>3</sub> mit MeX<sub>n</sub> ∈ {CuCN, CuCl, CuBr, CuI, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, CuI<sub>2</sub>, AgCN, AgCl (Polymer), AgBr (Polymer), AgI (Polymer), CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>}

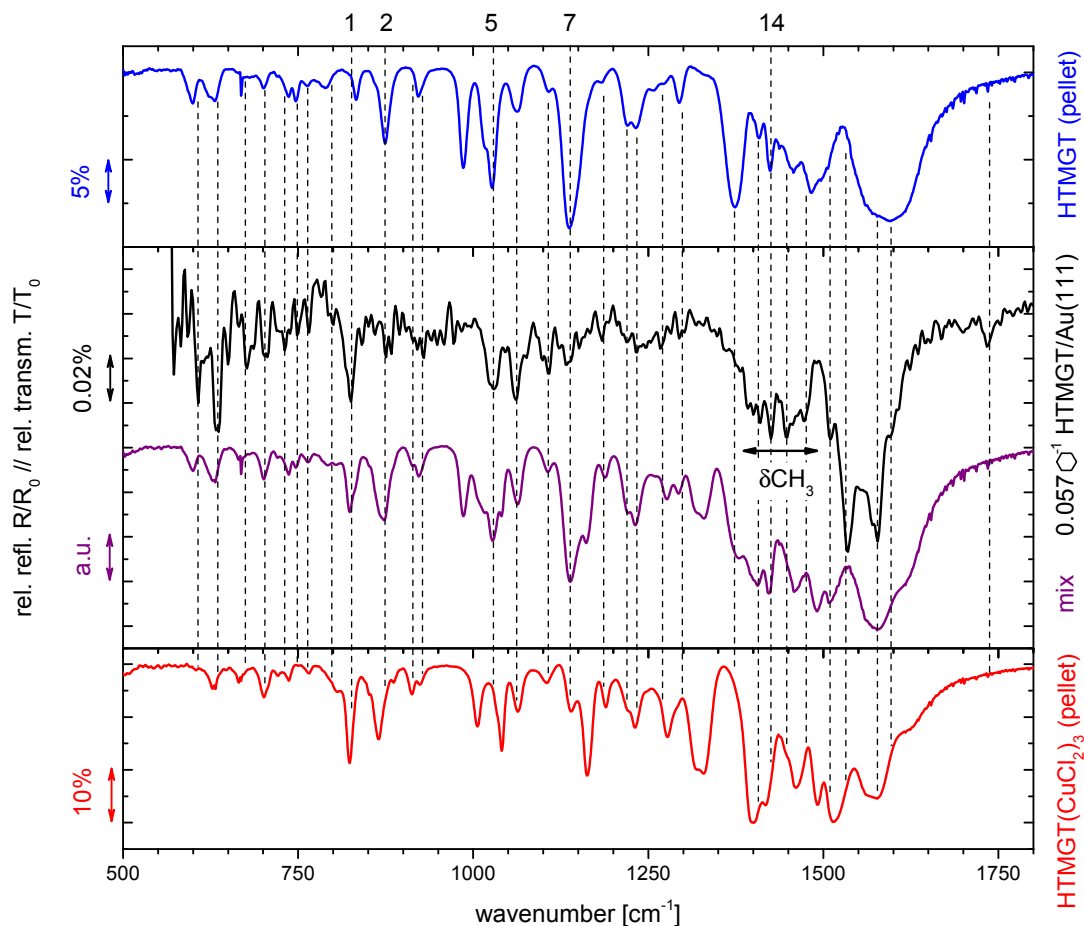


**Abbildung 8.9:** Vergleich der Transmissionspektren von CsI-Presslingen mit neutralem HTMGt und HTMGt in CuCl- und CuCl<sub>2</sub>-Komplexen [317]. Diese Spektren sind repräsentativ für HTMGt in Me(I)- und Me(II)-Komplexen.

benen Effekte (Rotverschiebung der C=N-Streckschwingungen und von Bande 1, starke spektrale Änderungen im Bereich der CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen und Intensivierung von Bande 1) beobachtet man klar im IRR-Spektrum des frühen Adsorptionsstadiums von HTMGt/Au(111). Gleichzeitig fällt jedoch auf, dass der Bereich oberhalb von etwa 1250 cm<sup>-1</sup> keine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der Komplexverbindungen aufweist. Zudem wird die Frequenzverschiebung der Banden 2, 5 und 7 nicht beobachtet.

Diese Befunde lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass bereits in diesem frühen Stadium eine Mischung zweier verschiedener Spezies auf der Oberfläche vorliegt, von denen die eine einen Oberflächenkomplex ausbildet, die andere jedoch nur schwach mit der Oberfläche interagiert. Zur Veranschaulichung wurde das hypothetische Spektrum einer Mischung neutralen HTMGts mit dem HTMGt(CuCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Komplex simuliert: Hierzu wurden die beiden Transmissionspektren so skaliert, dass die maximale Absorption gleich stark war, und anschließend gemittelt. Das so erhaltene Spektrum ist ebenfalls in Abb. 8.10 zu sehen. Die beobachteten Bandenpositionen auf Au(111) stimmen sehr gut mit denen des Mischspektrums überein, auch der Bereich der CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen, der mit keinem der beiden Reinspektren Ähnlichkeit aufwies, ist in deutlich besserer Übereinstimmung mit dem Mischspektrum. Insbesondere die zentrale Lücke und die Position der angrenzenden stärksten beobachteten Bande 14 in diesem Bereich werden gut reproduziert.

Gleichzeitig wird jedoch der Bereich der C=N-Streckschwingungen besser durch das reine Komplexspektrum beschrieben. Die auf Au(111) beobachtete Doppelpeak-Struktur wird auch vom berechneten Spektrum des Mono- und, entsprechend verbreitert, des Dikations vorhergesagt (Abb. 8.6). Dieser Teil beschreibt also hauptsächlich den Beitrag der geladenen



**Abbildung 8.10:** Zur Interpretation des IRRA-Spektrums von HTMGT/Au(111) bei kleinsten Bedeckungen: Transmissionsspektrum von reinem HTMGT im CsI-Pressling (oben), Transmissionsspektrum des HTMGT(CuCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Komplexes, ebenfalls als CsI-Pressling (unten) sowie Reflexionsspektrum von 0,057  $\text{\AA}^{-1}$  HTMGT/Au(111) (Mitte, schwarz). Die violette Kurve zeigt ein hypothetisches Spektrum einer Mischung aus reinem HTMGT und dem Komplex, das durch Mitteln der beiden gezeigten Reinspektren erhalten wurde. Die IR-Spektren der Presslinge wurden von A. Lebkücher zur Verfügung gestellt.

Oberflächenspezies, was sich jedoch verstehen lässt: Man erkennt in den inkrementellen Spektren, die auf die jeweilige Bedeckungsänderung zwischen Proben- und Referenzspektrum und damit auf die Zahl der zum Spektrum beitragenden Moleküle normiert sind, dass die stärksten Absorptionen bei den kleinsten Bedeckungen beobachtet werden, wo der Beitrag chemisorbierter Moleküle am größten ist. Genau diese Art Verstärkung gegenüber den Moden schwach adsorbierter Moleküle erwartet man für Moden, die elektronisch stark an das Substrat gekoppelt sind [329]. Hinzu kommt, dass die Banden aufgrund der fehlenden intermolekularen Wechselwirkung bei geringen Bedeckungen wesentlich schmäler als in den Spektren der CsI-Presslinge sind. Auch dieser Effekt trägt dazu bei, dass in dem Spektrum niedriger Bedeckung auf Au(111) die Beiträge des geladenen HTMGT-Moleküls wesentlich besser zu erkennen sind als in der simulierten Mischung der Presslinge. Hauptargument ist



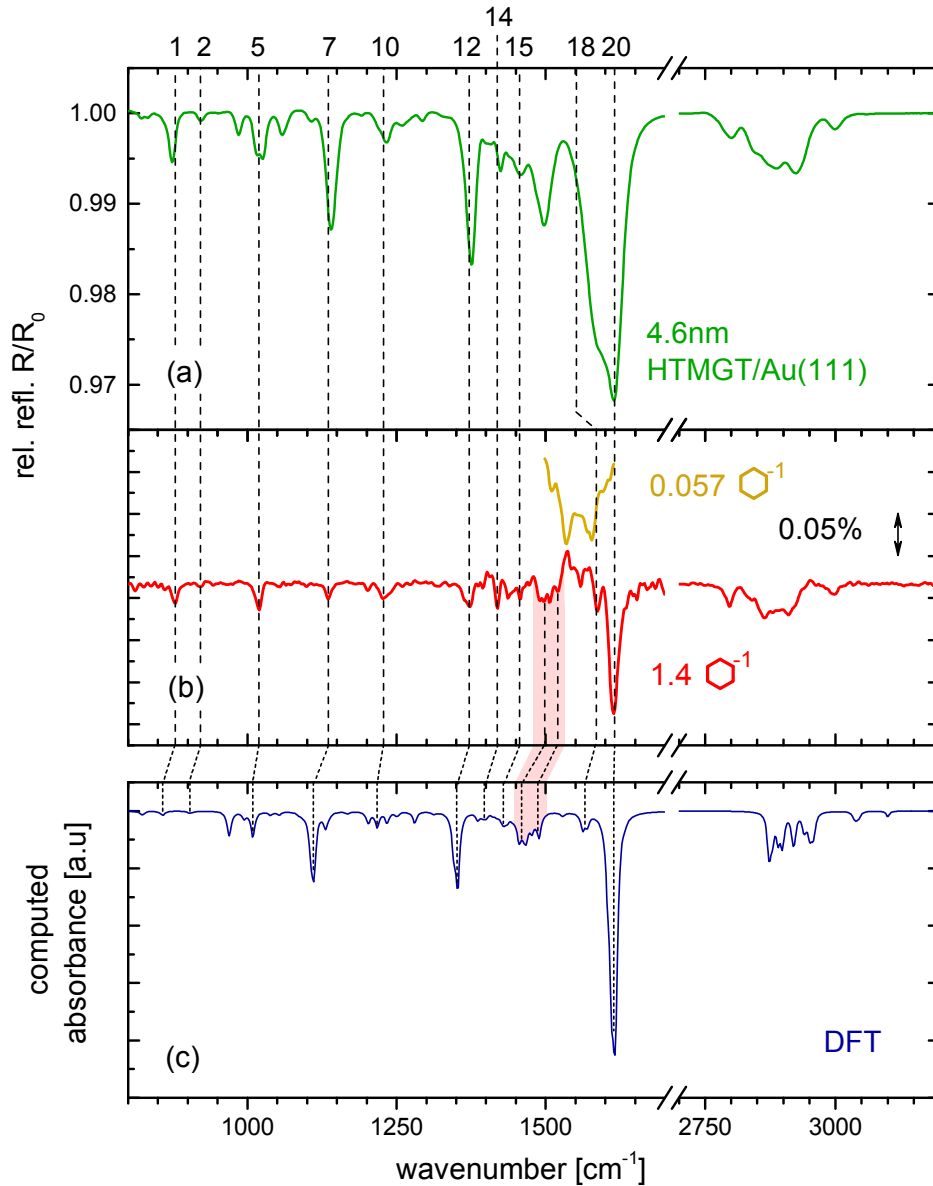
schließlich, dass das Spektrum der anfänglich adsorbierten neutralen Moleküle (Phase II) in erster Linie eine intensive Bande oberhalb von  $1600\text{ cm}^{-1}$  aufweist, die im Spektrum von  $0,057\text{ }^{\circ}\text{HTMGT/Au(111)}$  als Schulter zu erkennen ist und das Spektrum der geladenen HTMGT-Moleküle kaum überlagert.

Schließlich fällt auf, dass auch unterhalb von  $1250\text{ cm}^{-1}$  die relativen Intensitäten der Banden schlecht mit der Mischung übereinstimmen. Banden, die sowohl für das geladene als auch für das neutrale HTMGT stark sein sollten, sind nur schwach (2, 7) bzw. überhaupt nicht (4) im Spektrum vertreten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist zum einen die starke Vorzugsorientierung der Moleküle, die man in der ersten Monolage besonders für chemisorbierte aber auch für physisorbierte Spezies erwartet. Dies führt zu einer drastischen Unterdrückung der Moden mit dynamischem Dipolmoment parallel zur Oberfläche. Ein Versuch, die Gesamtorientierung eines Moleküls mit der DFT-optimierten Struktur aus Abb. 8.2 auf der Oberfläche abzuleiten muss dennoch scheitern, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die direkt mit der Oberfläche interagierenden Moleküle die Struktur eines freien Moleküls einnehmen. Vielmehr muss damit gerechnet werden, dass bestimmte funktionale Gruppen stark an die Oberfläche binden, während andere Bereiche deformiert werden, um dies zu ermöglichen. Eine alternative Erklärungsmöglichkeit ist, dass einige Banden durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche anders verschoben, als das in den Komplexen beobachtet wird. Diese Banden wären dann an der erwarteten Position gar nicht oder nur als Beitrag der schwach adsorbierten Spezies zu sehen.

#### 8.4.2.2 Mittlere Bedeckungen – Phase II

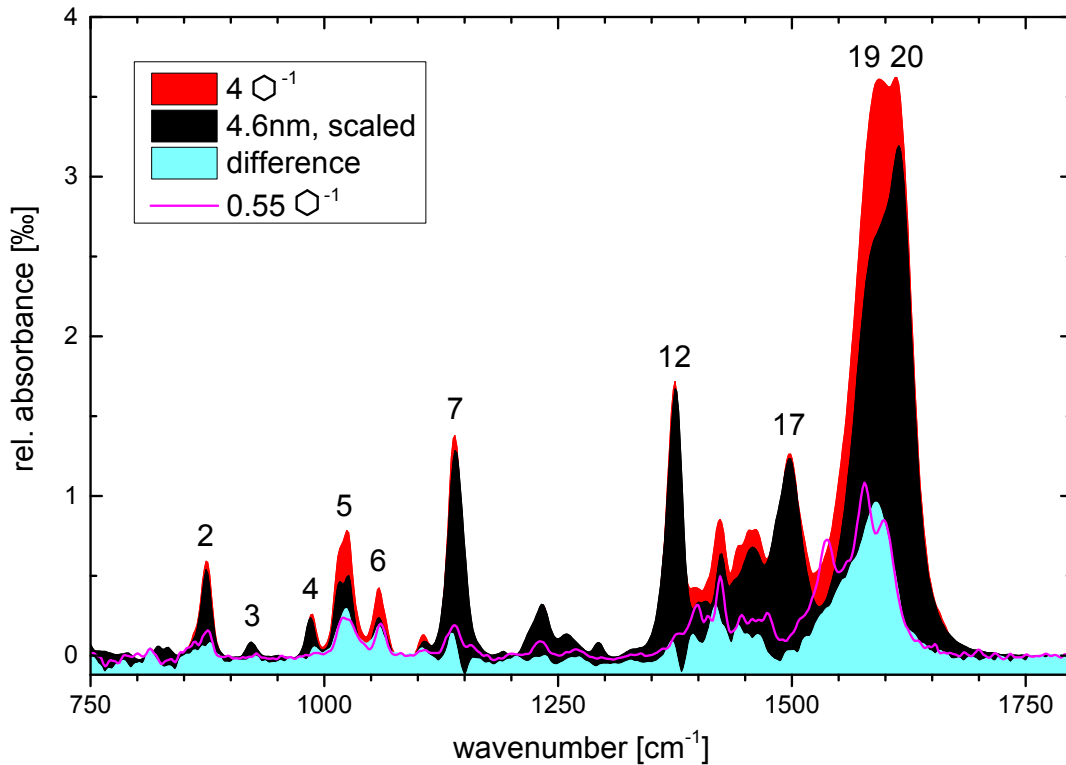
Im Gegensatz zu den Spektren in Phase I haben die Spektren in Phase II bereits große Ähnlichkeit mit dem Spektrum der  $4,6\text{ nm}$  dicken Schicht, insbesondere was die Lage der beobachteten Banden anbelangt. Dies wird in Abb. 8.11 verdeutlicht, wo entsprechende Banden einander zugeordnet sind. Erneut kann aus den vom Film abweichenden Intensitätsverhältnissen und fehlenden Banden auf den hohen Orientierungsgrad der Moleküle in diesem Stadium geschlossen werden. Oberhalb von etwa  $1450\text{ cm}^{-1}$  ist die Übereinstimmung mit dem Dünnschichtspektrum hingegen schlecht. Interessanterweise beobachtet man jedoch gerade in diesem Bereich große Übereinstimmung mit dem DFT-berechneten Spektrum, das hier ebenfalls deutlich von Dünnschichtspektrum abwich. Dies stützt die These aus Abschnitt 8.4.1.1, dass intermolekulare Wechselwirkung zwischen peripheren Wasserstoffatomen und den Iminstickstoffatomen zur Verbreiterung der  $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingungsbande und der beobachteten spektralen Signatur im Bereich der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen führt. Das beobachtete Spektrum in diesem Adsorptionsstadium ist somit konsistent mit der Adsorption von HTMGT-Molekülen, die nicht mehr oder nur noch schwach mit der Oberfläche interagieren und dabei eine Vorzugsorientierung aufweisen.

Ein Aspekt, der in dieser Phase besondere Erwähnung verdient, ist die beobachtete relative Reflektivität  $>100\%$  der inkrementellen Spektren um  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Dies sieht man auch besonders schön im Konturplot in Abb. 8.8c. Das Inset in Abb. 8.11b zeigt zum Vergleich die Absorption der ersten adsorbierten Moleküle in diesem Bereich. Man erkennt, dass die Form der Antiabsorption in Phase II gerade mit der Form der Absorption in Phase I übereinstimmt. Dies lässt sich so interpretieren, dass die in Phase II neu hinzukommenden Moleküle die ersten Moleküle, die den Oberflächenkomplex gebildet hatten, in einer Art und Weise beeinflussen, die sie entweder an der Ausbildung des Komplexes hindert oder



**Abbildung 8.11:** Zur Interpretation des IRRA-Spektrums von HTMGT/Au(111) bei mittleren Bedeckungen: IRRA-Spektrum von 4,6 nm HTMGT/Au(111) aus Abb. 8.5 (oben), berechnetes Absorptionsspektrum von HTMGT aus Abb. 8.3 (unten) sowie inkrementelles Reflexionsspektrum von  $1,4 \text{ \AA}^{-1}$  HTMGT/Au(111) (Mitte, rot). Die ockerfarbene Kurve zeigt zum Vergleich das Spektrum von  $0,057 \text{ \AA}^{-1}$  HTMGT/Au(111) im Bereich der C=N-Streckschwingungen.

die C=N-Streckschwingungsbanden so verbreitert, dass ebenfalls eine Antiabsorption im Bereich der zuvor auftretenden schmalen Banden zu beobachten ist.

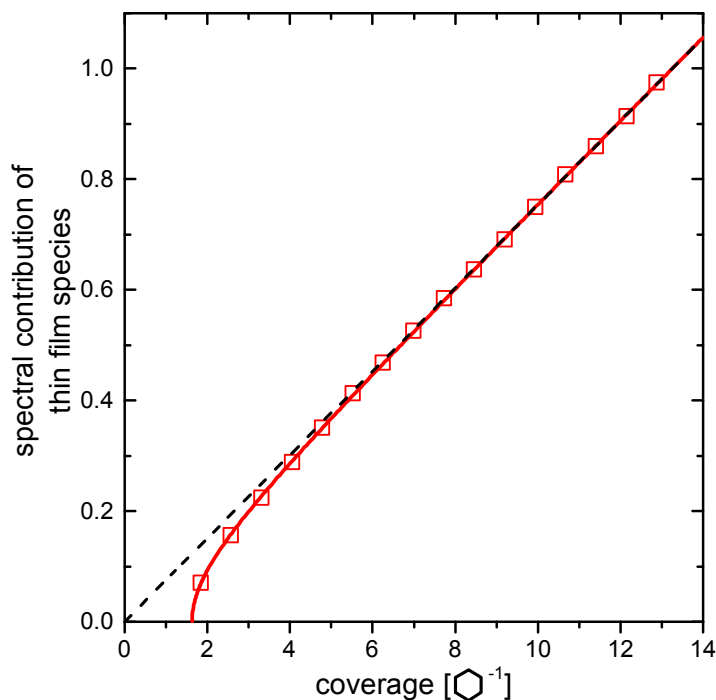


**Abbildung 8.12:** IRRA-Spektrum von  $4\text{O}^{-1}$  HTMGT/Au(111) (rot), das im Bereich zwischen  $1130$  und  $1480\text{ cm}^{-1}$  durch ein Vielfaches des Spektrums des  $4,6\text{ nm}$  dicken Films angefittet wurde (schwarz). Die Differenz ist hellblau dargestellt. Zum Vergleich ist das Spektrum von  $0,55\text{O}^{-1}$  HTMGT/Au(111) eingezeichnet (rosa).

### 8.4.2.3 Hohe Bedeckungen – Phase III

In Phase III nähern sich sowohl die inkrementellen als auch die relativ zur unbedeckten Au(111)-Oberfläche aufgenommenen Spektren immer mehr dem der  $4,6\text{ nm}$  dicken Schicht an, für die in Abschnitt 8.4.1.2 gute Übereinstimmung mit dem  $69\text{ nm}$  dicken Film auf Silizium gezeigt wurde. Dies zeigt sich besonders deutlich im Bereich zwischen etwa  $1130$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$ , in dem die für den neutralen Film charakteristischen Banden 7 und 12 liegen und wo in Phase II kaum Absorption zu beobachten ist (s. Konturplot 8.8c). Dieser Bereich eignet sich daher sehr gut dafür, den spektralen Anteil der „Dünnschichtspezies“ zu ermitteln. Hierzu wurde an die Absorbanz-Spektren in diesem Bereich ein Vielfaches des Spektrums bei einer Bedeckung von  $4,6\text{ nm}$  angefittet. Dies ist exemplarisch für das Spektrum bei  $4\text{O}^{-1}$  in Abb. 8.12 gezeigt. Man erkennt die gute Übereinstimmung im entsprechenden Bereich – die Differenz beläuft sich nahezu auf Null, was oben Gesagtes unterstreicht. Auch die niederfrequentesten Banden 2, 3 und 4, sowie Bande 17 bei etwa  $1500\text{ cm}^{-1}$ , die nicht angefittet wurden, werden in Position und Intensität relativ zu den Banden im gefitteten Bereich vom Dünnschichtspektrum bereits gut beschrieben. Gleichzeitig erkennt man jedoch signifikante Abweichungen in anderen Bereichen des Spektrums, besonders für die Banden 5 und 6 sowie bei  $1400\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , wo

**Abbildung 8.13:** Beitrag der Dünnschichtspezies zum Spektrum der angegebenen Bedeckung HTMGT/Au(111) relativ zum Spektrum bei 4,6 nm ( $\cong 12,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) (offene Quadrate). Die gestrichelte Linie zeigt einen proportionalen Fit an die Datenpunkte bei den vier höchsten Bedeckungen, von dem der beobachtete Verlauf (rote Kurve) bei kleinen Bedeckungen deutlich abweicht.



ein Teil der beobachteten Absorption nicht durch das Dünnschichtspektrum beschrieben werden kann. Das Differenzspektrum ähnelt an diesen Stellen stark dem Spektrum bei einer Bedeckung von  $0,55 \text{ \AA}^{-1}$ , wie ein Vergleich zeigt. Die größte Abweichung zwischen Differenzspektrum und dem Spektrum von  $0,55 \text{ \AA}^{-1}$  HTMGT besteht im Bereich der beiden schmalen Banden oberhalb von  $1500 \text{ cm}^{-1}$  aus Adsorptionsphase I, die den Molekülen im Oberflächenkomplex zugeordnet werden konnten, welche im Laufe von Phase II an der Ausbildung des Komplexes gehindert wurden. Das vollständige Fehlen der Beiträge der chemisorbierten Spezies im Spektrum bei Phase III ist also konsistent mit der Interpretation der Spektren zu Adsorptionsstadium II und zeigt darüber hinaus, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine chemisorbierten Spezies mehr auf der Oberfläche vorhanden sind.

Der beschriebene Fitprozess wurde für eine ganze Reihe von Spektren durchgeführt. Dadurch konnte für verschiedene Bedeckungen der spektrale Beitrag des Dünnschichtspektrums ermittelt werden. Für den hypothetischen Fall, dass ab dem ersten adsorbierten Molekül alle Moleküle dieselben Eigenschaften haben, würde man einen proportionalen Zusammenhang erwarten. In dem hier vorliegenden Fall, dass die ersten adsorbierenden Moleküle (aus den Phasen I und II) bis zu einer bestimmten Bedeckung andere Eigenschaften aufweisen, würde man im einfachsten Fall ab einer gewissen Grenzbedeckung einen linear zunehmenden Beitrag des Dünnschichtspektrums erwarten. Den tatsächlich beobachteten Zusammenhang zeigt Abb. 8.13.

Man erkennt wie erwartet den ersten signifikanten Beitrag des Dünnschichtspektrums erst ab einer Schwellenbedeckung von ungefähr  $1,6 \text{ \AA}^{-1}$ . Allerdings wächst dieser Beitrag zunächst überproportional mit zunehmender Schichtdicke und nähert sich dadurch asymptotisch einem proportionalen Zusammenhang mit der Gesamtschichtdicke, der ab etwa  $6 \text{ \AA}^{-1}$  in guter Näherung erreicht ist. Hieraus lässt sich ableiten, dass erneut eine Beeinflussung

der zuvor in Phasen I und II adsorbierten Moleküle stattfindet, die dadurch dieselben Eigenschaften annehmen wie die Moleküle im 4,6 nm dicken Film. Die asymptotische Annäherung an die Ursprungsgerade ohne verbleibenden Offset zeigt, dass keine Moleküle mit den Eigenschaften aus Phase II übrig bleiben. Die von der Dünnschichtspezies abweichenden Eigenschaften der während Phase II adsorbierenden Moleküle können also nicht dadurch erklärt werden, dass sie als Moleküle in einer zweiten Monolage nur in eine Richtung mit anderen Molekülen wechselwirken können. Solche ungestörten Moleküle in der obersten Lage müssten immer vorhanden sein, sodass deren Beitrag zum Spektrum nur relativ, aber nicht absolut abnehmen müsste. Das beobachtete Verhalten ist dagegen konsistent mit der Annahme, dass die Moleküle in Phase II in der ersten Monolage auf der Au(111)-Oberfläche adsorbieren und ihre Eigenschaften von der Wechselwirkung mit dieser bestimmt werden. Bei weiterer Erhöhung der Molekülzahl in der Schicht führt dann die stärkere intermolekulare Wechselwirkung zu einer deutlichen Verringerung der Vorzugsorientierung und gleichzeitig zu den beobachteten spektralen Veränderungen im Bereich der C=N-Streck- und CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen.

#### 8.4.2.4 Interpretation und Zusammenfassung

Für die Adsorption von HTMGT auf Au(111) bei Raumtemperatur konnte mittels IR-Spektroskopie die Existenz dreier verschiedener Adsorptionsstadien nachgewiesen werden, die fließend ineinander übergehen: In einer ersten Phase sind die adsorbierenden Moleküle in der Lage, chemisch mit der Oberfläche zu interagieren und einen Oberflächenkomplex auszubilden, was sich in der Intensität der Absorption bei kleinsten Bedeckungen und der stark veränderten spektralen Signatur in weiten Teilen des Fingerprintbereichs äußert. Die Ähnlichkeit zu Spektren von Silber- und Kupferkomplexen von HTMGT mit bekannter Struktur legt nahe, dass HTMGT auch im Oberflächenkomplex über die Iminstickstoffatome an die Goldoberfläche bindet. Im weiteren Verlauf hinzukommende HTMGT-Moleküle interagieren dagegen nur noch schwach mit der Au(111)-Oberfläche. Aus den relativen Intensitäten, die eine Vorzugsorientierung bestimmter funktionaler Gruppen nahelegen, und der noch unverbreiterten C=N-Streckschwingungsbande kann geschlossen werden, dass die Moleküle auch in dieser Phase noch in der ersten Monolage adsorbieren, wo intermolekulare Wechselwirkungen noch keine Rolle spielen. Im letzten Adsorptionsstadium schließlich setzt Multilagenadsorption ein und die spektralen Eigenschaften nähern sich denen einer dünnen Schicht an, die im Wesentlichen ungeordnet vorliegt. Ein analoges Verhalten der Multilage auf einer geordneten Monolage wurde bei der Adsorption eines anderen funktionalisierten Triphenylens<sup>11</sup> auf der Au(111)-Oberfläche beobachtet [349].

Interessant ist die Frage, weshalb nur die ersten Moleküle in der Lage sind, chemisch an die Au(111)-Oberfläche zu binden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das HTMGT-Molekül auf perfekten Au(111)-Terrassen bei Raumtemperatur mobil genug ist, um innerhalb kurzer Zeit zu Plätzen der Au(111)-Oberfläche zu gelangen, an denen sich unterkoordinierte Goldatome befinden, mit denen eine verstärkte Wechselwirkung möglich ist. Beispiele für solche Plätze sind Adatome, spezielle Plätze der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche und Stufenkanten. Eine bevorzugte Dekoration von Stufenkanten im frühen Adsorptionsstadium ist für eine Reihe organischer Adsorbate (Benzol, 1-Nitronaphtalen, C<sub>60</sub>) auf der Au(111)-

<sup>11</sup>Hexabutyloxytriphenylen, HBT.

Oberfläche beobachtet worden [296, 350–352]. Dieses Verhalten kann auf den *Smoluchowski*-Effekt [353] zurückgeführt werden, der zu einer Erhöhung der lokalen Zustandsdichte sowohl leerer elektronischer Zustände an der Oberkante wie auch gefüllter Zustände an der Unterkante führt. Deshalb binden nukleophile Moleküle, zu denen HTMGT auf Grund seines aromatischen Grundgerüsts und seiner Iminstickstoffatome zu zählen ist, bevorzugt an die Oberkante von Stufen. Hierbei konnte sogar noch eine bevorzugte Besetzung der Stufen im *fcc*-Bereich der rekonstruierten Oberfläche vor Besetzung der *hcp*-Plätze beobachtet werden [354]. Folgt man der oben dargelegten Interpretation, dass Multilagenadsorption erst ab Phase III stattfindet, liefert eine erste grobe Abschätzung auf Basis der Bereiche über die sich Phase I und II erstrecken, dass etwa 25 % der HTMGT-Moleküle in der Monolage zunächst chemisch an die Oberfläche binden. Allerdings ist dieser Anteil vermutlich überschätzt, weil bereits in Phase I ein nicht unerheblicher Anteil schwach adsorbierter Moleküle vorliegt, der überdies auf Grund des Verstärkungseffektes für chemisorbierte Moleküle spektral unterrepräsentiert sein dürfte. Diese Effekte müssten allerdings dazu führen, dass der tatsächliche Anteil chemisorbierter Moleküle etwa eine Größenordnung kleiner als abgeschätzt ist, um die Chemisorption in Phase I durch die Stufendichte erklären zu können: Bei einer durchschnittlichen Terrassenbreite von etwa 135 nm für die maximale Fehlorientierung der Oberfläche (Abschnitt 2.3.1) ohne *step-bunching* wäre nur für etwa 1-2 % der HTMGT-Moleküle in der ersten Monolage Platz an der Oberkante einer Stufe.

Eine alternative Erklärung für die Chemisorption eines Bruchteils der Moleküle in der ersten Monolage wäre die verstärkte Wechselwirkung mit speziellen Plätzen der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche wie beispielsweise den Ellbogenplätzen, von denen bekannt ist, dass sie bei tiefen Temperaturen für organische Moleküle ebenso wie Stufenkanten bevorzugte Adsorptionsplätze darstellen (C<sub>60</sub> [234], Benzol [296], 1-Nitronaphtalen [354]).

Schließlich ist auch ein Szenario denkbar, in dem die Adsorption von HTMGT zur Aufhebung der Rekonstruktion und dadurch zur Befreiung von Adatomen aus der obersten komprimierten Schicht führt, was im Falle von selbstorganisierten Monolagen [299] und der Adsorption von Fluor [355] ein wichtiger Mechanismus ist. Auch bei der Ausbildung Au-koordinierter Porphyrin-Netzwerke auf Au(111) wurde der Einfluss von Adatomen gezeigt [325]. Um abzuschätzen, ob solch ein Mechanismus mit dem beobachteten Anteil chemisorbierter Moleküle in der ersten Monolage verträglich wäre, kann man folgendermaßen vorgehen: Wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt, hat die komprimierte oberste Lage der  $22 \times \sqrt{3}$ -rekonstruierten Au(111)-Oberfläche einen Überschuss von etwa 4,5 % eingebauten Goldatomen. Dies entspricht im Schnitt 0,625 zusätzlichen Goldatomen pro nm<sup>2</sup>. Ein HTMGT-Molekül verfügt über sechs Iminstickstoffatome. Nimmt man an, dass jedes dieser Atome die Herauslösung eines Goldatoms aus der komprimierten obersten Lage induziert, so werden sechs Goldatome je Molekül, also je 3,44 nm<sup>2</sup> benötigt. Dies sind 1,74 Atome je nm<sup>2</sup>. Die zur Verfügung stehenden überschüssigen Goldatome könnten somit zur vollständigen Komplexierung von etwa 36 % der Moleküle führen, was in guter Übereinstimmung mit dem abgeschätzten Anteil ist. Es muss allerdings angemerkt werden, dass entsprechend mehr Moleküle komplexiert werden können, falls mehrere Iminstickstoffatome an ein gemeinsames Zentrum binden können. Während dies für benachbarte Moleküle eher unwahrscheinlich scheint, ist dies für benachbarte Stickstoffatome desselben Moleküls durchaus denkbar. Tatsächlich weisen die synthetisierten Komplexe eine Struktur auf, in der genau dieses Verhalten beobachtet wird. Gelänge dies immer, so wäre die Komplexierung doppelt so vieler Moleküle (also etwa 72 %) möglich, was deutlich über dem abgeschätzten Anteil liegt.

Trotz dieser Einschränkung scheint der zuletzt geschilderte Mechanismus am ehesten den großen beobachteten Anteil chemisorbierter Moleküle erklären zu können. Allerdings ist an dieser Stelle allein mit Hilfe von IR-Spektroskopie keine definitive Aussage über die speziellen Adsorptionsplätze, die für die Komplexbildung nötig sind, möglich. Hilfreich wären zum Beispiel STM-Messungen, aber auch XPS-Messungen könnten durch eine Titration der Adsorptionsplätze weiter Aufschluss geben.

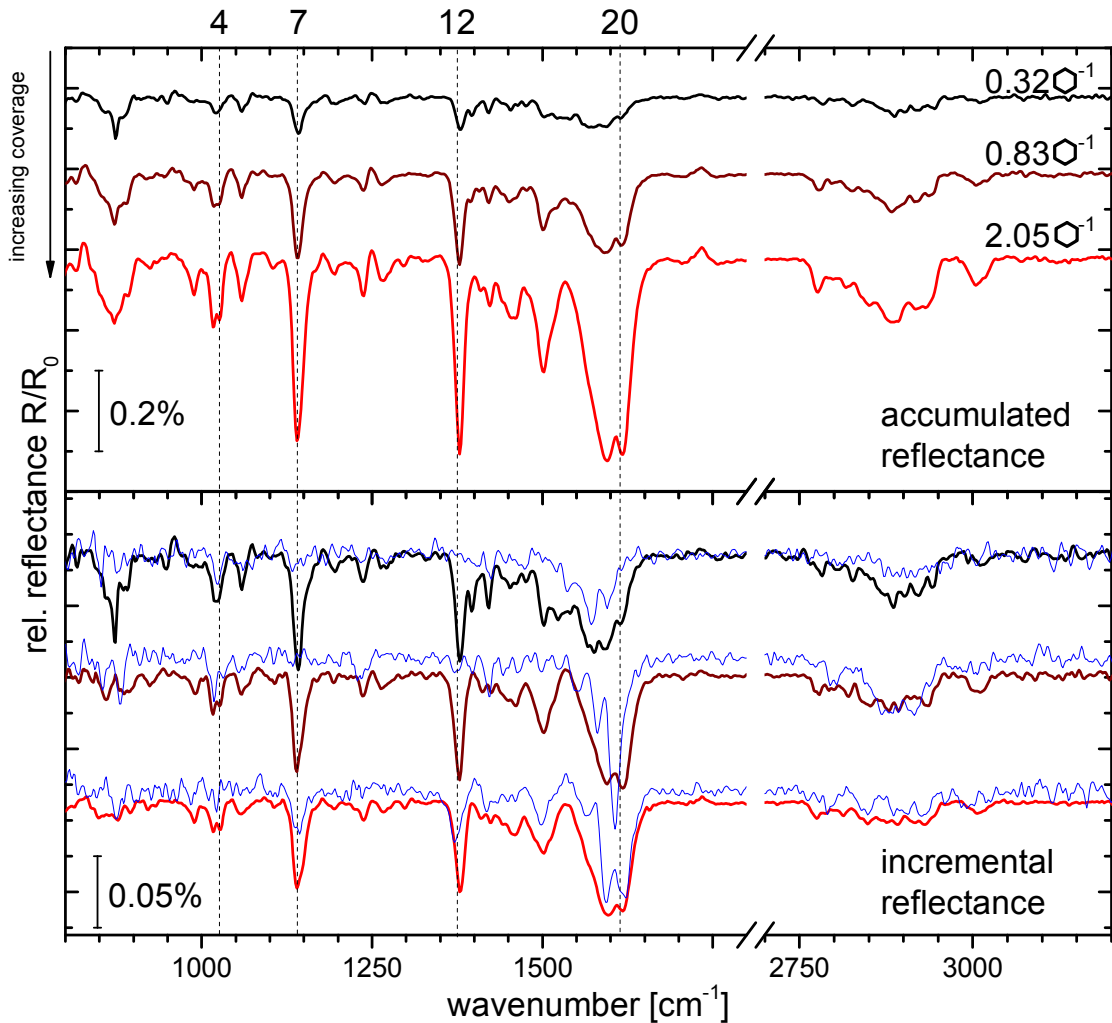
Alle vorgeschlagenen Mechanismen haben gemein, dass sie thermisch aktiviert sind, so dass es interessant ist, zu sehen, wie HTMGT bei kryogenen Temperaturen auf der Au(111)-Oberfläche adsorbiert. Außerdem kann bei tiefen Temperaturen die Dichte von Au-Adatomen durch Aufdampfen künstlich erhöht werden um einen möglichen Einfluss von Adatomen zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Experimente zur HTMGT-Adsorption auf der glatten und rauen Au(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

### 8.4.3 Adsorption auf Au(111) und Au/Au(111) bei niedrigen Temperaturen

Abb. 8.14 zeigt IRRA-Spektren verschiedener Mengen HTMGTS auf der zunächst noch glatten Au(111)-Oberfläche bei kryogenen Temperaturen von etwa 30 K. Bereits bei kleinsten Bedeckungen von  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  (hier nicht dargestellt) sieht das Spektrum im Rahmen des erhaltenen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses aus wie das gezeigte bei  $0,32 \text{ \AA}^{-1}$ . Insbesondere treten bereits bei kleinsten Bedeckungen die Moden 2, 7 und 12 bei Frequenzen, die charakteristisch für das Spektrum des neutralen HTMGT-Films sind, dominant in Erscheinung. Auch die deutliche Verschiebung der C=N-Streckschwingungen zu niedrigeren Energien bleibt aus, wenngleich eine leicht erhöhte Absorption um  $1550 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Dies alles lässt sich so interpretieren, dass die HTMGT-Moleküle größtenteils nicht in der Lage sind, die energetisch günstige Verbindung in Form eines Komplexes, der bei Raumtemperatur bei niedrigen Bedeckungen bevorzugt gebildet wird, mit der Oberfläche einzugehen. Der naheliegende Grund hierfür ist, dass bei tiefen Temperaturen nicht ausreichend Energie zur Verfügung steht, um die bestehenden Energiebarrieren für eine Neuausrichtung des Moleküls auf der Oberfläche zu überwinden und/oder Diffusion zu bevorzugten Adsorptionsplätzen zu ermöglichen.

Im weiteren Verlauf nähert sich das Spektrum bereits bei wesentlich niedrigeren Bedeckungen an das Dünnschichtspektrum an. Dies ist höchstwahrscheinlich nicht auf einen höheren Haftkoeffizienten zurückzuführen. Die Banden im Fingerprintbereich eignen sich aufgrund des völlig unterschiedlichen Verlaufs in den beiden Temperaturbereichen zwar nicht für eine Abschätzung, aber die Intensitäten der größtenteils unausgerichteten CH-Streckschwingungen in den akkumulierten Spektren sind vergleichbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich bei identischen nominellen Bedeckungen in etwa die gleichen Mengen HTMGT auf der Oberfläche befinden.

Schließlich wurde untersucht, ob die Komplexbildung von HTMGT mit der Au(111)-Oberfläche erleichtert werden kann, wenn die Oberfläche durch Aufdampfen von Au bei gekühlter Probe zusätzlich aufgeraut wurde. Mit den so generierten unterkoordinierten Adatomen interagieren Adsorbate für gewöhnlich anders und in der Regel stärker als mit Terrassenplätzen, wie bereits in Kapitel 7 am Beispiel von CO gezeigt wurde. Da zum Versuchszeitpunkt Probleme mit der Quarzwaage auftraten, wurde die Menge an



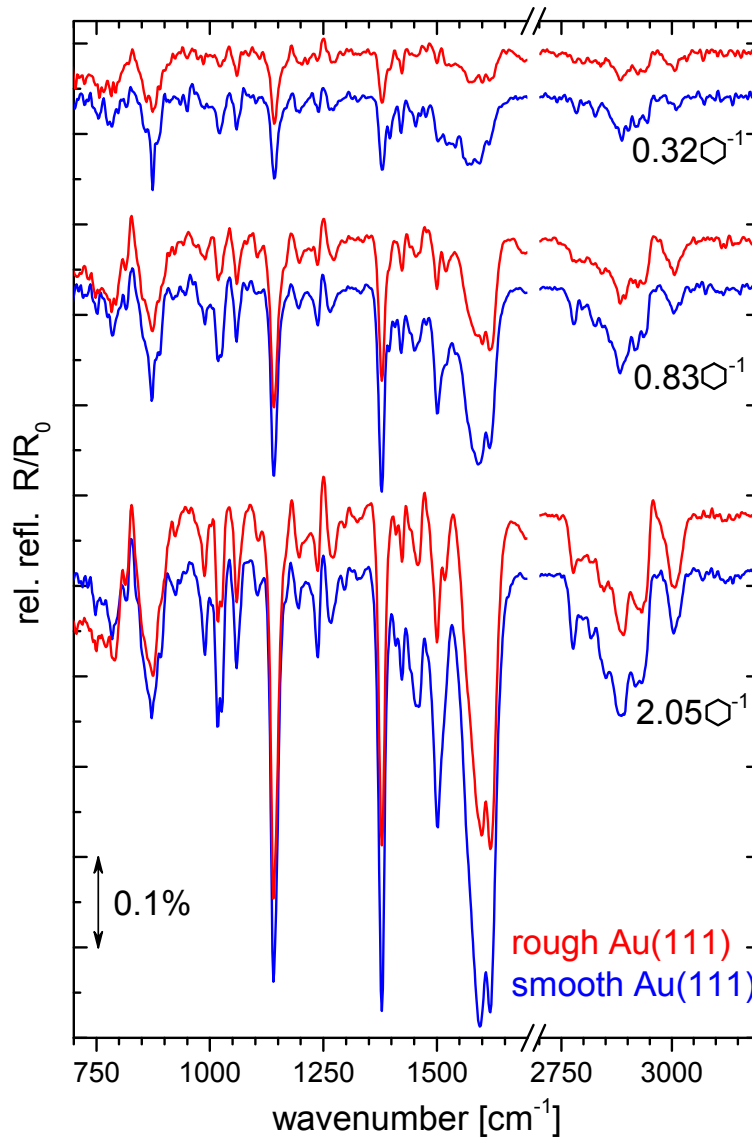
**Abbildung 8.14:** Akkumulierte (oben) und inkrementelle (unten) IRRA-Spektren der angegebenen Bedeckung von HTMGT/Au(111) bei etwa 30 K. Zum Vergleich sind die inkrementellen Spektren derselben Bedeckungen HTMGT/Au(111) bei Raumtemperatur blau dargestellt.

aufgedampftem Gold nachträglich auf Basis des Fluxes und der Aufdampfzeit zu etwa 0,2 ML abgeschätzt.

Abb. 8.15 zeigt einen Vergleich der akkumulierten Spektren von HTMGT, das unter verschiedenen Bedeckungen auf der jeweils gekühlten glatten bzw. rauen Au(111)-Oberfläche adsorbiert war.

Bis auf minimale Abweichungen in den relativen Intensitäten, die sich größtenteils bereits durch die angewandte Basislinienkorrektur erklären lassen, unterscheiden sich die Spektren nicht. Da folglich auch die inkrementellen Spektren identisch sind, wurde auf deren erneute Darstellung verzichtet. Insbesondere erkennt man auch bei der aufgerauten Oberfläche bei keiner Bedeckung Anzeichen für die Ausbildung eines Oberflächenkomplexes. Da Adatome von allen Atomen in speziellen Plätzen der Au(111)-Oberfläche (Ellbogenplätze,





**Abbildung 8.15:** Akkumulierte IRRA-Spektren der angegebenen Bedeckung von HTMGT auf der glatten (blau) und aufgerauten (rot) Au(111)-Oberfläche bei etwa 30 K.

Stufen, Kinks) diejenigen sind, die am stärksten unterkoordiniert sind, kann auf jeden Fall davon ausgegangen werden, dass sie sich prinzipiell für die Ausbildung eines über die Iminstickstoffatome vermittelten Komplexes eignen. Dass dies nicht beobachtet wurde, zeigt, dass die eingeschränkte bzw. völlig unterbundene Beweglichkeit der HTMGT-Moleküle auf der Oberfläche bei tiefen Temperaturen der kritische Faktor ist, der die Ausbildung des Komplexes verhindert.

## 8.5 Zusammenfassung

Das Wachstum des organischen Moleküls HTMGT, eines guanidinyll-funktionalisierten Aromaten, auf Silizium und auf der Au(111)-Oberfläche wurde mittels IR-Spektroskopie verglichen. Spektrale Unterschiede der jeweiligen dünnen Filme wurden als Zeichen für das Vorliegen einer Vorzugsorientierung im (allerdings wesentlich dünneren) Film auf Gold interpretiert. Durch den Vergleich von Spektren von Submonolagen HTMGT/Au(111) mit denen einer dotierten HTMGT-Schicht, metallo-organischer HTMGT-Komplexe und den Resultaten von DFT-Rechnungen konnte das Ausbilden eines Oberflächenkomplexes in diesem frühen Adsorptionsstadium nachgewiesen werden. Tiefe Temperaturen unterdrücken die Ausbildung eines solchen Komplexes effektiv, indem sie das Überwinden von Diffusions- und Rotationsbarrieren verhindern. Eine gezielte Erhöhung der Zahl unterkoordinierter Goldatome auf der Oberfläche, die für die Komplexbildung zur Verfügung stehen, hatte auf Grund dieses Effekts keinen Einfluss auf die Adsorption von HTMGT auf Au(111) bei niedrigen Temperaturen.

## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen sechs verschiedene Systeme untersucht, denen gemein war, dass sie auf möglichst idealen einkristallinen Metalloberflächen basierten. In der ersten Hälfte der Arbeit wurde intrinsischen Anregungen der Oberflächen im mittleren und fernen Infrarot (IR) nachgegangen. Hierbei spielten kollektive Anregungen wie Plasmonen und Phononen, aber auch Einteilchen-Anregungen in Form des Elektron–Loch-Paar-Kontinuums, das Anlass zur adsorbatinduzierten Basislinienänderung bei IRRAS-Experimenten gibt, eine wichtige Rolle.

Zwei der Untersuchungen zeigten, dass auch bei Effekten, die als typische Oberflächenphänomene gelten dürfen, Eigenschaften des *bulks* eine große Rolle spielen. Zunächst war die Existenz des Akustischen Oberflächenplasmons (ASP) der Cu(111)-Oberfläche bestätigt worden. Die gefundene Dispersion wies in Übereinstimmung mit neuesten Ergebnissen zum ASP der Au(111)-Oberfläche eine signifikant niedrigere Gruppengeschwindigkeit auf als zunächst theoretisch angenommen. Auf der Goldoberfläche konnte dies mit der Geschwindigkeitsverteilung der *bulk*-Elektronen mit Fermienergie in Zusammenhang gebracht werden, deren Maximum bei kleineren Geschwindigkeiten liegt, als bislang angenommen. Es liegt nahe, die Ergebnisse auf der Cu(111)-Oberfläche analog zu interpretieren. Es wurde weiter gezeigt, dass die Sauerstoff-induzierte ( $2\times 1$ )-Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche zu einer anisotropen Zunahme des Oberflächenwiderstands führt, was qualitativ mit dem Entstehen zusätzlicher Streuzentren in Kontakt mit der ersten *und* zweiten Lage erklärt wurde. Details in der beobachteten Form der IRRAS-Basislinienänderung konnten jedoch nur unter Annahme einer anisotropen *bulk*-Streurate erklärt werden. Als weiteres Beispiel für Anregungen einer modifizierten Kupferoberfläche wurde die raue Cu(110)-Oberfläche angeführt, die durch Aufbringen geringer Mengen zusätzlicher Kupferatome bei gekühlter Probe präpariert wurde. An solch einer Oberfläche wurden Anregungen beobachtet, die aufgrund ihrer Abwesenheit an der glatten Oberfläche klar mit der Rauigkeit in Zusammenhang gebracht werden konnten, deren Natur mit den zur Verfügung stehenden Mitteln jedoch nicht eindeutig geklärt werden konnte. Mögliche Kandidaten sind hochfrequente Schwingungen von unterkoordinierten Kupferatomen an Stufenkanten oder auf Inseln lokalisierte Plasmonen, deren Energie durch Kopplung an das metallische Substrat stark abgesenkt ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Wechselwirkung von Adsorbaten mit metallischen Oberflächen untersucht. In diesem Zusammenhang wurde die erste IR-Untersuchung der Adsorption von CO auf Au(111) unter UHV-Bedingungen vorgestellt, einem der wenigen bislang nicht charakterisierten Systeme im sonst sehr vollständigen Katalog der IR-Spektren von CO auf metallischen Einkristallen. Dabei wurde eine gegenüber der kondensierten Phase signifikant reduzierte Frequenz der CO-Streckschwingung beobachtet, was auf eine schwache chemische Wechselwirkung der Moleküle auch mit der glatten Au(111)-Oberfläche schließen ließ. Am Beispiel der CO-Adsorption auf Au(111) konnte zugleich der Effekt der Substratmorphologie auf das Adsorptionsverhalten kleiner Moleküle gezeigt werden: Bereits kleine Mengen zusätzlich bei gekühlter Probe aufgebracht Goldatome beeinflussen die Eigenschaften der Oberfläche so sehr, dass das Schwingungsspektrum adsorbierten COs

mit dem von rauen Goldfilmen bekannten übereinstimmt. Ähnliche Effekte konnten am System Ethen auf rauem Cu(110) nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, ausgehend von metallischen Einkristalloberflächen durch gezielte Erhöhung der Defektdichte einen kontinuierlichen Anschluss an die Eigenschaften von Metallfilmen mit schlechter definierter Morphologie herzustellen. Neben der Zahl der aufgebracht Metallatome kann hierbei auch die Ausheiltemperatur der Oberfläche als Parameter für die Kontrolle der Morphologie dienen. Während bei kleinen Defektdichten die Orientierung der Einkristalloberfläche noch eine Rolle spielt, geht mit zunehmender Rauigkeit die Information hierüber verloren, wie die gute Übereinstimmung der Schwingungsspektren von Ethen auf Cu/Cu(111) und Cu/Cu(110) zeigt.

Schließlich wurde mit HTMGT auch ein Beispiel für die Adsorption eines „großen“ (über 900 u schweren) Moleküls auf der Au(111)-Oberfläche diskutiert. Die Herausforderung bestand hierbei darin, dass es sich um ein völlig neu synthetisiertes Molekül handelte, sodass auf keinerlei Vorarbeiten zum Adsorptionsverhalten zurückgegriffen werden konnte. Informationen aus quantenchemischen Rechnungen und IR-Spektren dünner Schichten des Moleküls, des Kations sowie metallo-organischer Komplexe des Moleküls dienten bei der Interpretation der IRRA-Spektren als Grundlage. Mit diesen Informationen konnten interessante Aussagen zum Adsorptionsverhalten abgeleitet werden: So bildet das Molekül mit Au(111) bei Raumtemperatur und kleinsten Bedeckungen im Submonolagenbereich einen Oberflächenkomplex. Tiefe Temperaturen hingegen verhindern die Ausbildung eines solchen Komplexes, was einen Einblick in die dafür benötigten Energien erlaubt. Hier allerdings sind der Charakterisierung der Adsorption allein auf Basis der Schwingungsspektren Grenzen gesetzt. Beispielsweise kann ohne Zuhilfenahme weiterer oberflächenempfindlicher Analysemethoden nicht entschieden werden, ob die thermische Unterdrückung auf die geringere laterale Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche zurückgeführt werden muss, oder ob möglicherweise die Wechselwirkung der Randgruppen des Moleküls mit der Oberfläche bei tiefen Temperaturen zu einer irreversiblen Ausrichtung führt, die von der Orientierung des Moleküls beim Auftreffen auf die Oberfläche abhängt.

Ein Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf das Adsorptionsverhalten von HTMGT konnte im Gegensatz zum Fall der kleinen Adsorbate CO und Ethen nicht festgestellt werden. Dies muss aber nicht auf die Größe des Moleküls zurückgeführt werden, sondern könnte vielmehr mit dem Wechselwirkungsmechanismus zusammenhängen. So scheint klar, dass anfängliche Rauigkeit der Oberfläche keine Rolle mehr spielt, wenn die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche so stark ist, dass mit der Adsorption eine Morphologieänderung induziert und die langreichweitige Ordnung gestört wird. Ungünstig auf die Untersuchung von Substratrauigkeit wirkt sich im Fall von Münzmetallen überdies die bei Raumtemperatur hohe Mobilität der Oberflächenatome aus. Dies führt im Allgemeinen zu Oberflächen, die auch nach einem Aufrauungsschritt verhältnismäßig glatt sind, wenngleich im Fall von CO/Au/Au(111) durchaus ein Effekt festzustellen war. Dem könnte mit einer Erhöhung der Aufdampfrate und/oder der aufgedampften Schichtdicke begegnet werden. Alternativ ist auch die Verwendung anderer Metalle möglich. Fe/Fe(100) [356], Al/Al(110) [357] oder Au/Ru(0001) [358] zeigen beispielsweise auch bei Raumtemperatur Morphologien, die diese Systeme zu sehr interessanten Substraten für Adsorptionsexperimente machen. Von den genannten wäre Aluminium aufgrund seines Einsatzes als Elektrodenmaterial in der organischen Elektronik besonders reizvoll. Die erwähnten Oberflächen sind jedoch lediglich Beispiele für Substrate, die die Richtung für zukünftige Experimente zum Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Adsorption organischer Moleküle auf Metalloberflächen weisen könnten.

# Literaturverzeichnis

- [1] ERTL, G.: *Untersuchung von Oberflächenreaktionen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED)*. Surf. Sci., 6:208–232, 1967.
- [2] ERTL, G.: *Untersuchung von Oberflächenreaktionen an Kupfer mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED). II*. Surf. Sci., 7:309–331, 1967.
- [3] BINNIG, G., H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL: *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Phys. Rev. Lett., 50(2):120–123, 1983.
- [4] VOIGTLÄNDER, B., V. CHEREPANOV, C. ELSAESSER und U. LINKE: *Metal Bead Crystals for Easy Heating by Direct Current*. Rev. Sci. Instrum., 79:033911, 2008.
- [5] COTTIN, M. C., J. SCHAFFERT, A. SONNTAG, H. KARACUBAN, R. MÖLLER und C. A. BOBISCH: *Supramolecular Architecture of Organic Molecules: PTCDA and CuPc on a Cu(1 1 1) Substrate*. Appl. Surf. Sci., 258(6):2196–2200, 2012.
- [6] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 5. Auflage, 2010.
- [7] PANIAGO, R., R. MATZDORF, G. MEISTER und A. GOLDMANN: *Temperature Dependence of Shockley-Type Surface Energy Bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111)*. Surf. Sci., 336(1–2):113–122, 1995.
- [8] STROSCIO, J. A., M. PERSSON, S. R. BARE und W. HO: *Observation of Structure-Induced Surface Vibrational Resonances on Metal Surfaces*. Phys. Rev. Lett., 54(13):1428–1431, 1985.
- [9] SHEPPARD, N.: *Vibrational Spectroscopic Studies of the Structure of Species Derived from the Chemisorption of Hydrocarbons on Metal Single-Crystal Surfaces*. Ann. Rev. Phys. Chem., 39:589–644, 1988.
- [10] STUVE, E. M. und R. J. MADIX: *Use of the  $\pi\sigma$  Parameter for Characterization of Rehybridization upon Adsorption on Metal Surfaces*. J. Phys. Chem., 89:3183–3185, 1985.
- [11] SCHLÖGL, R., R. C. SCHOONMAKER, M. MUHLER und G. ERTL: *Bridging the “Material Gap” Between Single Crystal Studies and Real Catalysis*. Catal. Lett., 1(6-7):237–241, 1988.
- [12] IMBIHL, R., R. J. BEHM und R. SCHLÖGL: *Bridging the Pressure and Material Gap in Heterogeneous Catalysis*. Phys. Chem. Chem. Phys., 9(27):3459–3459, 2007.
- [13] COX, E., M. LI, P.-W. CHUNG, C. GHOSH, T. S. RAHMAN, C. J. JENKS, J. W. EVANS und P. A. THIEL: *Temperature Dependence of Island Growth Shapes During Submonolayer Deposition of Ag on Ag(111)*. Phys. Rev. B, 71(11):115414, 2005.
- [14] BARLOW, S. M. und R. RAVAL: *Complex Organic Molecules at Metal Surfaces: Bonding, Organisation and Chirality*. Surf. Sci. Rep., 50(6–8):201–341, 2003.
- [15] ROSEI, F., M. SCHUNACK, Y. NAITOH, P. JIANG, A. GOURDON, E. LAEGSGAARD, I. STENSGAARD, C. JOACHIM und F. BESENBACHER: *Properties of large organic molecules on metal surfaces*. Prog. Surf. Sci., 71(5–8):95–146, 2003.
- [16] EREMTCHENKO, M., J. A. SCHAEFER und F. S. TAUTZ: *Understanding and Tuning the Epitaxy of Large Aromatic Adsorbates by Molecular Design*. Nature, 425(6958):602–605, 2003.
- [17] SCOTT, J. C.: *Metal-Organic Interface and Charge Injection in Organic Electronic Devices*. J. Vac. Sci. Technol., 21(3):521–531, 2003.
- [18] KRAUTH, O.: *Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 1999.
- [19] PISCHEL, J.: *Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie an Adsorbaten auf der glatten und aufgerauhten Cu(110)-Oberfläche*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2010.
- [20] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopie und Photolumineszenzmessungen an Emitterschichten für organische Leuchtdioden*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2008.

- [21] SINTHER, M.: *UHV-Studien zur oberflächenverstärkten Infrarotabsorption auf rauen Kupferfilmen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2002.
- [22] N. N.: *OPUS 5.0 help topics.*, 2004.
- [23] HARRIS, F.: *On the Use of Windows for Harmonic Analysis with the Discrete Fourier Transform*. Proceedings of the IEEE, 66(1):51–83, 1978.
- [24] GREENLER, R. G.: *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. J. Chem. Phys., 44:310–315, 1966.
- [25] GREENLER, R. G.: *Design of a Reflection-Absorption Experiment for Studying the IR Spectrum of Molecules Adsorbed on a Metal Surface*. J. Vac. Sci. Technol., 12:1410–1417, 1975.
- [26] IBACH, H.: *Comparison of Cross Sections in High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy and Infrared Reflection Spectroscopy*. Surf. Sci., 66:56–66, 1977.
- [27] ORDAL, M. A., R. J. BELL, R. W. ALEXANDER, JR, L. L. LONG und M. R. QUERRY: *Optical Properties of Fourteen Metals in the Infrared and Far Infrared : Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W*. Appl. Optics, 24:4493–4499, 1985.
- [28] JACKSON, J. D.: *Classical Electrodynamics*. Wiley, 3. Auflage, August 1998.
- [29] LOVRINČIĆ, R.: *Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [30] PRIEBE, M.: *Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2002.
- [31] WETZEL, S.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung von Siliziumoxiden, Silikaten, deren Wechselwirkung mit Metallinseln sowie Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2012.
- [32] SEAH, M. P. und W. A. DENCH: *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*. Surf. Interface Anal., 1(1):2–11, 1979.
- [33] IBACH, H. und D. L. MILLS: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, 1982.
- [34] SKIBBE, O.: *Über den Einfluss von Oberflächendefekten auf Molekülschwingungen von Ethen auf der Kupfer(111)-Oberfläche: Schwingungsspektroskopische Untersuchung mit Elektronen und Infrarotlicht*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [35] VOGEL, D.: *Schwingungsspektroskopische Untersuchung der rauen Cu(111)-Oberfläche*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2008.
- [36] MASLOSZ, H.: *Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie an Cu(111)*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2010.
- [37] WELSCH, E.: *Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie an Ethen auf Cu(110) und dem Akustischen Oberflächenplasmon auf Cu(111)*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2012.
- [38] MÜLLER, R.: *Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie an Wasserstoff auf Cu(110) und Indiumketten auf vicinalem Si(111)*. Master-Arbeit, Universität Heidelberg, 2014.
- [39] PALMER, R. E. und P. J. ROUS: *Resonances in Electron Scattering by Molecules on Surfaces*. Rev. Mod. Phys., 64(2):383–440, 1992.
- [40] TONG, S. Y., C. H. LI und D. L. MILLS: *Inelastic Scattering of Electrons by Absorbate Vibrations in the Impact Scattering Regime: Co on Ni(100) as an Example*. Phys. Rev. B, 24(2):806–816, 1981.
- [41] HO, W.: *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*. In: ROSSITER, B. W. und R. C. BAETZOLD (Herausgeber): *Physical Methods of Chemistry, Investigations of Surfaces and Interfaces*. John Wiley & Sons, 1993.
- [42] SCHULZ, G. J.: *Resonances in Electron Impact on Atoms*. Rev. Mod. Phys., 45(3):378–422, 1973.
- [43] SCHULZ, G. J.: *Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules*. Rev. Mod. Phys., 45(3):423–486, 1973.
- [44] WEISS, A. W. und M. KRAUSS: *Bound-State Calculation of Scattering Resonance Energies*. J. Chem. Phys., 52(9):4363–4368, 1970.

- [45] DEMUTH, J. E., D. SCHMEISSER und P. AVOURIS: *Resonance Scattering of Electrons from  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ , and  $H_2$  Adsorbed on a Silver Surface*. Phys. Rev. Lett., 47(16):1166–1169, 1981.
- [46] KESMODEL, L. L.: *Resonance Scattering of Electrons from Benzene Chemisorbed on Pd(100)*. Phys. Rev. Lett., 53(10):1001–1004, 1984.
- [47] PALMER, R. E., P. J. ROUS, J. L. WILKES und R. F. WILLIS: *Determination of Adsorbate Molecular Orientation from Resonance Electron-Scattering Angular Distributions*. Phys. Rev. Lett., 60(4):329–332, 1988.
- [48] BARTOLUCCI, F. und R. FRANCHY: *EELS of Negative-ion Resonances:  $N_2$  Films on Ag(110) at 15 K*. Surf. Sci., 368(1–3):27–37, 1996.
- [49] FREDERICK, B. G., Q. CHEN, F. M. LEIBSLE, S. S. DHESI und N. V. RICHARDSON: *Electron-stimulated Disorder in  $c(8\times 2)$  Benzoate/Cu(110): a Combined STM, LEED and HREELS Study*. Surf. Sci., 394(1–3):26–46, 1997.
- [50] CHEN, Q., B. G. FREDERICK und N. V. RICHARDSON: *An HREELS Study of  $\pi^*$  and  $\sigma^*$  Negative Ion Resonances of  $c(8\times 2)$  Benzoate on Cu(110)*. J. Chem. Phys., 108(14):5942–5947, 1998.
- [51] OTTO, A.: *The ‘Chemical’ (Electronic) Contribution to Surface-Enhanced Raman Scattering*. J. Raman Spectrosc., 36(6–7):497–509, 2005.
- [52] MCRAE, E. G.: *Electronic Surface Resonances of Crystals*. Rev. Mod. Phys., 51(3):541–568, 1979.
- [53] BARIBEAU, J.-M. und J.-D. CARETTE: *High-resolution Study of the Influence of Gas Adsorption on LEED Fine Structures*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1(2):1174–1177, 1983.
- [54] JENNINGS, P. J., R. O. JONES und M. WEINERT: *Surface Barrier for Electrons in Metals*. Phys. Rev. B, 37(11):6113–6120, 1988.
- [55] JONES, R. und P. JENNINGS: *LEED Fine Structure: Origins and Applications*. Surf. Sci. Rep., 9(4):165–196, 1988.
- [56] ECHENIQUE, P. M. und J. B. PENDRY: *The Existence and Detection of Rydberg States at Surfaces*. J. Phys. C: Solid State, 11(10):2065, 1978.
- [57] CHULKOV, E. V., V. M. SILKIN und P. M. ECHENIQUE: *Image Potential States on Metal Surfaces: Binding Energies and Wave Functions*. Surf. Sci., 437(3):330–352, 1999.
- [58] LANG, N. D. und W. KOHN: *Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential*. Phys. Rev. B, 7(8):3541–3550, 1973.
- [59] BARIBEAU, J. und J. CARETTE: *Surface Barrier of W(110) and Surface Resonances*. Surf. Sci., 112(3):241–253, 1981.
- [60] READ, M. N. und A. S. CHRISTOPOULOS: *Resonant Electron Surface-Barrier Scattering on W(001)*. Phys. Rev. B, 37(17):10407–10410, 1988.
- [61] HALL, B. M., S. Y. TONG und D. L. MILLS: *Large-Angle Electron-Energy-Loss Spectroscopy with the Inclusion of a Surface Image Potential*. Phys. Rev. Lett., 50(17):1277–1280, 1983.
- [62] CONRAD, H., M. KORDESCH, W. STENZEL, M. SUNJIĆ und B. TRNINIC-RADJA: *Surface Resonances in Vibrational Spectroscopy of Hydrogen on Transition Metal Surfaces: Pd(100) and Pd(111)*. Surf. Sci., 178(1–3):578–588, 1986.
- [63] HO, W., R. F. WILLIS und E. W. PLUMMER: *Mechanisms for Low-Energy-Electron Vibrational Excitation of Adsorbates: H on W(100)*. Phys. Rev. B, 21(10):4202–4222, 1980.
- [64] THURGATE, S. M. und P. J. JENNINGS: *Effects of Oxygen Adsorption on the LEED Fine Structure Features of Cu(001), Cu(110), Cu(111) and Ni(001)*. Surf. Sci., 131(2–3):309–320, 1983.
- [65] KÜKELHAN, P.: *Einbau und Inbetriebnahme eines Flüssighelium-Kryostaten für eine Elektronenspektroskopie-Apparatur*. Bachelor-Arbeit, Universität Heidelberg, 2013.
- [66] BINDER, M.: *Untersuchung von Ethen auf der glatten und aufgerauten Cu(111)-Oberfläche mit IRRAS und HREELS*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [67] SIVANESAN, V.: *Praktikum am HREELS-Aufbau*. Praktikumsbericht, Universität Heidelberg, August 2014.

- [68] ROBINSON, I. K., K. L. WHITEAKER und D. A. WALKO: *Cu Island Growth on Cu(110)*. Physica B, 221:70–76, 1996.
- [69] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [70] GREENWOOD, N. N., A. EARNSHAW und K. HÜCKMANN: *Chemie der Elemente*. VCH, Weinheim [u.a.], 1988.
- [71] OKAZAWA, T., F. TAKEUCHI und Y. KIDO: *Enhanced and Correlated Thermal Vibrations of Cu(111) and Ni(111) Surfaces*. Phys. Rev. B, 72(7):075408, 2005.
- [72] BLACK, J. E., A. FRANCHINI, V. BORTOLANI, G. SANTORO und R. F. WALLIS: *Surfacephonon Dispersion on Cu(110): A Comparison of Experiment and Theory*. Phys. Rev. B, 36:2996–3001, 1987.
- [73] BADDORF, A. P., I.-W. LYO, E. W. PLUMMER und H. L. DAVIS: *Removal of Surface Relaxation of Cu(110) by Hydrogen Adsorption*. J. Vac. Sci. Technol. A, 5:782–786, 1987.
- [74] NICHOLS, R. J., T. NOUAR, C. A. LUCAS, W. HAISS und W. A. HOFER: *Surface Relaxation and Surface Stress of Au(1 1 1)*. Surf. Sci., 513(2):263–271, 2002.
- [75] GARTLAND, P. O., S. BERGE und B. J. SLAGSVOLD: *Photoelectric Work Function of a Copper Single Crystal for the (100), (110), (111), and (112) Faces*. Phys. Rev. Lett., 28(12):738–739, 1972.
- [76] HANSSON, G. V. und S. A. FLODSTRÖM: *Photoemission Study of the Bulk and Surface Electronic Structure of Single Crystals of Gold*. Phys. Rev. B, 18(4):1572–1585, 1978.
- [77] HANKE, F. und J. BJÖRK: *Structure and Local Reactivity of the Au(111) Surface Reconstruction*. Phys. Rev. B, 87(23):235422, 2013.
- [78] VAN HOVE, M., R. KOESTNER, P. STAIR, J. BIBÉRIAN, L. KESMODEL, I. BARTOŠ und G. SOMORJAI: *The Surface Reconstructions of the (100) Crystal Faces of Iridium, Platinum and Gold: I. Experimental Observations and Possible Structural Models*. Surf. Sci., 103(1):189–217, 1981.
- [79] WÖLL, C., S. CHIANG, R. J. WILSON und P. H. LIPPEL: *Determination of Atom Positions at Stacking-Fault Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. B, 39(11):7988, 1989.
- [80] KOWALCZYK, P., W. KOZŁOWSKI, Z. KLUSEK, W. OLEJNICZAK und P. DATTA: *STM Studies of the Reconstructed Au(111) Thin-film at Elevated Temperatures*. Appl. Surf. Sci., 253(10):4715–4720, 2007.
- [81] ISKI, E. V., A. D. JEWELL, H. L. TIERNEY, G. KYRIAKOU und E. C. H. SYKES: *Controllable Restructuring of a Metal Substrate: Tuning the Surface Morphology of Gold*. Surf. Sci., 606(3–4):536–541, 2012.
- [82] MIZUTANI, W., T. ISHIDA, N. CHOI, T. UCHIHASHI und H. TOKUMOTO: *Electric-Dipole Layer on Au(111) Surfaces*. Appl. Phys. A, 72(2):S181–S184, 2001.
- [83] VOGT, B. und J. VOGT: *A LEED investigation of the Au(111)-(1×1) surface*. Poster O 35.3 auf der DPG-Tagung 2013 in Regensburg, März 2013.
- [84] NAUMANN, J., J. OSING, A. QUINN und I. SHVETS: *Morphology of Sputtering Damage on Cu(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy*. Surf. Sci., 388:212–219, 1997.
- [85] MICHELY, T., K. H. BESOCKE und G. COMSA: *Observation of Sputtering Damage on Au(111)*. Surf. Sci., 230(1–3):L135–L139, 1990.
- [86] BERGE, K.: *Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zum Einfluss der Dimensionalität nanostrukturierter Oberflächen auf ihre elektronischen Eigenschaften*. Doktorarbeit, Universität Kassel, 2002.
- [87] SKIBBE, O., K. BERGE, G. MEISTER und A. GOLDMANN: *Energy Shift of Surface Phonon Resonances in a Variable Nanograting: HREELS Studies of the Striped Cu(110)(2×1)O Surface*. Phys. Rev. B, 66(23):235418, Dezember 2002.
- [88] SKIBBE, O., D. VOGEL, M. BINDER, A. PUCCI, T. KRAVCHUK, L. VATTUONE, V. VENUGOPAL, A. KOKALJ und M. ROCCA: *Ethene Stabilization on Cu(111) by Surface Roughness*. J. Chem. Phys., 131(2):024701, 2009.
- [89] HASENKAMPF, A.: *(in Vorbereitung)*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2015.



- [90] HÖTZEL, F.: *Optische Eigenschaften von Gold- und Indiumatomketten auf vicinalen Si(111)-Oberflächen*. Master-Arbeit, Universität Heidelberg, 2013.
- [91] SAUERBREY, G.: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Z. Phys. A, 155:206–222, 1959.
- [92] INNOVATIONLAB GMBH: *Spitzencluster Forum Organic Electronics*. <http://www.innovationlab.de/de/forschung/spitzencluster-forum-organic-electronics/>, Stand: August 2011.
- [93] EBERL, D. K.: *MBE-Komponenten GmbH*. <http://www.mbe-komponenten.de>, Stand: August 2014.
- [94] PISCHEL, J., E. WELSCH, O. SKIBBE und A. PUCCI: *Acoustic Surface Plasmon on Cu(111) as an Excitation in the Mid-Infrared Range*. J. Phys. Chem. C, 117(51):26964–26968, Dezember 2013.
- [95] ALLEN, S. J., D. C. TSUI und R. A. LOGAN: *Observation of the Two-Dimensional Plasmon in Silicon Inversion Layers*. Phys. Rev. Lett., 38(17):980–983, April 1977.
- [96] NAGAO, T., T. HILDEBRANDT, M. HENZLER und S. HASEGAWA: *Dispersion and Damping of a Two-Dimensional Plasmon in a Metallic Surface-State Band*. Phys. Rev. Lett., 86(25):5747–5750, Juni 2001.
- [97] LIU, Y., R. F. WILLIS, K. V. EMTSEV und T. SEYLLER: *Plasmon Dispersion and Damping in Electrically Isolated Two-Dimensional Charge Sheets*. Phys. Rev. B, 78(20):201403, November 2008.
- [98] LIU, Y.: *Plasmon Dispersion in Two-Dimensional Charge-Sheets*. Doktorarbeit, The Pennsylvania State University, 2009.
- [99] LANGER, T., D. F. FÖRSTER, C. BUSSE, T. MICHELY, H. PFNÜR und C. TEGENKAMP: *Sheet Plasmons in Modulated Graphene on Ir(111)*. New J. Phys., 13(5):053006, Mai 2011.
- [100] TEGENKAMP, C., H. PFNÜR, T. LANGER, J. BARINGHAUS und H. W. SCHUMACHER: *Plasmon Electron–Hole Resonance in Epitaxial Graphene*. J. Phys.: Cond. Mat., 23(1):012001, Januar 2011.
- [101] DAS SARMA, S. und A. MADHUKAR: *Collective Modes of Spatially Separated, Two-Component, Two-Dimensional Plasma in Solids*. Phys. Rev. B, 23(2):805–815, Januar 1981.
- [102] SILKIN, V. M., A. GARCÍA-LEKUE, J. M. PITARKE, E. V. CHULKOV, E. ZAREMBA und P. M. ECHENIQUE: *Novel Low-Energy Collective Excitation at Metal Surfaces*. Europhys. Lett., 66(2):260–264, 2004.
- [103] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 4. Auflage, 2006.
- [104] PITARKE, J. M., V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV und P. M. ECHENIQUE: *Theory of Surface Plasmons and Surface-Plasmon Polaritons*. Rep. Prog. Physics, 70(1):1, Januar 2007.
- [105] MAIER, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications: Fundamentals and Applications*. Springer, Mai 2007.
- [106] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München Wien, 14. Auflage, 2006.
- [107] DRESSEL, M. und G. GRÜNER: *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2002.
- [108] CAMLEY, R. E. und D. L. MILLS: *Collective Excitations of Semi-Infinite Superlattice Structures: Surface Plasmons, Bulk Plasmons, and the Electron-Energy-Loss Spectrum*. Phys. Rev. B, 29(4):1695–1706, Februar 1984.
- [109] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2. Auflage, 2009.
- [110] PERSSON, B. N. J.: *Theory of the Damping of Excited Molecules Located above a Metal Surface*. J. Phys. C: Solid State, 11(20):4251–4269, 1978.
- [111] PERSSON, B. N. J. und M. PERSSON: *Damping of Vibrations in Molecules Adsorbed on a Metal Surface*. Surf. Sci., 97(2-3):609–624, 1980.
- [112] PERSSON, B. N. J. und M. PERSSON: *Vibrational Lifetime for CO Adsorbed on Cu(100)*. Solid State Commun., 36:175–179, 1980.
- [113] PERSSON, B. N. J.: *Surface Resistivity and Vibrational Damping in Adsorbed Layers*. Phys. Rev. B, 44(7):3277–3296, 1991.

- [114] DEVLIN, J. P. und K. CONSANI: *Metal Surface Spectroscopy. Charge Transfer and Totally Symmetric Mode Activity*. J. Phys. Chem., 85(18):2597–2598, 1981.
- [115] SINTHER, M., A. PUCCI, A. OTTO, S. DIEZ und G. FAHSOLD: *Enhanced Infrared Absorption of SERS-Active Lines of Ethylene on Cu*. Phys. Status Solidi A, 188:1471–1476, 2001.
- [116] PRIEBE, A., A. PUCCI und A. OTTO: *Infrared Reflection-Absorption Spectra of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> on Cu: Effect of Surface Roughness*. J. Phys. Chem. B, 110:1673–1679, 2006.
- [117] PITARKE, J. M., V. U. NAZAROV, V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV, E. ZAREMBA und P. M. ECHENIQUE: *Theory of Acoustic Surface Plasmons*. Phys. Rev. B, 70(20):205403, 2004.
- [118] McDUGALL, B. A., T. BALASUBRAMANIAN und E. JENSEN: *Phonon Contribution to Quasiparticle Lifetimes in Cu Measured by Angle-Resolved Photoemission*. Phys. Rev. B, 51(19):13891–13894, 1995.
- [119] SPITZER, A. und H. LÜTH: *The Adsorption of CO on Cu Surfaces Studied by Electron Energy Loss Spectroscopy*. Surf. Sci., 102(1):29–44, 1981.
- [120] YAN, J., K. W. JACOBSEN und K. S. THYGESEN: *Conventional and Acoustic Surface Plasmons on Noble Metal Surfaces: A Time-dependent Density Functional Theory Study*. Phys. Rev. B, 86(24):241404, 2012.
- [121] SILKIN, V. M., J. M. PITARKE, E. V. CHULKOV und P. M. ECHENIQUE: *Acoustic Surface Plasmons in the Noble Metals Cu, Ag, and Au*. Phys. Rev. B, 72(11):115435, 2005.
- [122] MARCH, N. und M. TOSI: *Collective Effects in Condensed Conducting Phases Including Low-Dimensional Systems*. Adv. Phys., 44(4):299–386, August 1995.
- [123] LANDAU, L.: *On the Vibration of the Electronic Plasma*. J. Phys. (UdSSR), 10:25, 1946. Übersetzung in Zh. Eksp. Teor. Fiz. (JETP) 16 574 (1946).
- [124] DAWSON, J.: *On Landau Damping*. Phys. Fluids, 4(7):869–874, Juli 1961.
- [125] DIACONESCU, B., K. POHL, L. VATTUONE, L. SAVIO, P. HOFMANN, V. M. SILKIN, J. M. PITARKE, E. V. CHULKOV, P. M. ECHENIQUE, D. FARIAS und M. ROCCA: *Low-Energy Acoustic Plasmons at Metal Surfaces*. Nature, 448(7149):57–59, 2007.
- [126] POLITANO, A., G. CHIARELLO, V. FORMOSO, R. G. AGOSTINO und E. COLAVITA: *Plasmon of Shockley Surface States in Cu(111) : A High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy Study*. Phys. Rev. B, 74(8):081401, 2006.
- [127] POHL, K., B. DIACONESCU, G. VERCELLI, L. VATTUONE, V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV, P. M. ECHENIQUE und M. ROCCA: *Acoustic Surface Plasmon on Cu(111)*. Europhys. Lett., 90(5):57006, 2010.
- [128] PARK, S. J. und R. E. PALMER: *Acoustic Plasmon on the Au(111) Surface*. Phys. Rev. Lett., 105(1):016801, 2010.
- [129] VATTUONE, L., M. SMERIERI, T. LANGER, C. TEGENKAMP, H. PFNÜR, V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV, P. M. ECHENIQUE und M. ROCCA: *Correlated Motion of Electrons on the Au(111) Surface: Anomalous Acoustic Surface-Plasmon Dispersion and Single-Particle Excitations*. Phys. Rev. Lett., 110(12):127405, 2013.
- [130] LIU, Y. und R. F. WILLIS: *Plasmon-Phonon Strongly Coupled Mode in Epitaxial Graphene*. Phys. Rev. B, 81(8):081406, 2010.
- [131] POLITANO, A., A. R. MARINO, V. FORMOSO, D. FARIAS, R. MIRANDA und G. CHIARELLO: *Evidence for Acoustic-Like Plasmons on Epitaxial Graphene on Pt(111)*. Phys. Rev. B, 84(3):033401, Juli 2011.
- [132] JAHN, M., M. MÜLLER, M. ENDLICH, N. NÉEL, J. KRÖGER, V. CHIS und B. HELLSING: *Oxygen Vibrations and Acoustic Surface Plasmon on Be(0001)*. Phys. Rev. B, 86(8):085453, August 2012.
- [133] VATTUONE, L., G. VERCELLI, M. SMERIERI, L. SAVIO und M. ROCCA: *Acoustic Surface Plasmon Dispersion on Nanostructured Cu(111)*. Plasmonics, 7(2):323–329, 2012.
- [134] HWANG, E. H. und S. DAS SARMA: *Dielectric Function, Screening, and Plasmons in Two-dDimensional Graphene*. Phys. Rev. B, 75(20):205418, Mai 2007.
- [135] ISHIDA, H. und A. LIEBSCH: *Lifetime of Surface Plasmons of Simple Metals: Volume versus Surface Contributions*. Phys. Rev. B, 54(19):14127–14133, November 1996.

- [136] POLINI, M., R. ASGARI, G. BORGHI, Y. BARLAS, T. PEREG-BARNEA und A. H. MACDONALD: *Plasmons and the Spectral Function of Graphene*. Phys. Rev. B, 77(8):081411, Februar 2008.
- [137] LANGER, T., J. BARINGHAUS, H. PFNÜR, H. W. SCHUMACHER und C. TEGENKAMP: *Plasmon Damping below the Landau Regime: the Role of Defects in Epitaxial Graphene*. New J. Phys., 12(3):033017, 2010.
- [138] YAN, H., T. LOW, W. ZHU, Y. WU, M. FREITAG, X. LI, F. GUINEA, P. AVOURIS und F. XIA: *Damping Pathways of Mid-Infrared Plasmons in Graphene Nanostructures*. Nature Photonics, 7(5):394–399, Mai 2013.
- [139] ROCCA, M.: *Low-Energy EELS Investigation of Surface Electronic Excitations on Metals*. Surf. Sci. Rep., 22(1–2):1–71, 1995.
- [140] TSUEI, K. D., E. W. PLUMMER, A. LIEBSCH, E. PEHLKE, K. KEMPA und P. BAKSHI: *The Normal Modes at the Surface of Simple Metals*. Surf. Sci., 247(2–3):302–326, 1991.
- [141] SELLARÈS, J. und N. BARBERÁN: *Multipole Surface-Plasmon Modes on Simple Metals*. Phys. Rev. B, 50(3):1879–1887, Juli 1994.
- [142] QUINN, J. J.: *Bulk and Surface Plasmons in Solids*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 96(3–4):460–464, 1995.
- [143] MORESCO, F., M. ROCCA, V. ZIELASEK, T. HILDEBRANDT und M. HENZLER: *Evidence for the Presence of the Multipole Plasmon Mode on Ag Surfaces*. Phys. Rev. B, 54(20):R14333–R14336, 1996.
- [144] CHIARELLO, G., V. FORMOSO, A. SANTANIELLO, E. COLAVITA und L. PAPAGNO: *Surface-Plasmon Dispersion and Multipole Surface Plasmons in Al(111)*. Phys. Rev. B, 62(19):12676–12679, 2000.
- [145] BARNES, W. L.: *Surface Plasmon–Polariton Length Scales: A Route to Sub-Wavelength Optics*. J. Opt. A: Pure Appl. Op., 8(4):S87, 2006.
- [146] PARK, S. J. und R. E. PALMER: *Plasmon Dispersion of the Au(111) Surface with and without Self-Assembled Monolayers*. Phys. Rev. Lett., 102(21):216805, 2009.
- [147] SPITZER, A. und H. LÜTH: *The Adsorption of Oxygen on Copper Surfaces: I. Cu(100) and Cu(110)*. Surf. Sci., 118(1–2):121–135, 1982.
- [148] COULMAN, D. J., J. WINTTERLIN, R. J. BEHM und G. ERTL: *Novel Mechanism for the Formation of Chemisorption Phases: The (2×1)O-Cu(110) ‘Added-Row’ Reconstruction*. Phys. Rev. Lett., 64:1761–1764, 1990.
- [149] BESENBACHER, F. und J. K. NØRSKOV: *Oxygen Chemisorption on Metal Surfaces: General Trends for Cu, Ni and Ag*. Prog. Surf. Sci., 44:5–66, 1993.
- [150] KERN, K., H. NIEHUS, A. SCHATZ, P. ZEPPENFELD, J. GOERGE und G. COMSA: *Long-Range Spatial Self-Organization in the Adsorbate-Induced Restructuring of Surfaces: Cu(100)-(2×1)O*. Phys. Rev. Lett., 67:855–858, 1991.
- [151] MUNDENAR, J., A. BADDORF, E. PLUMMER, L. SNEDDON, R. DIDIO und D. ZEHNER: *Oxygen Chemisorption on Copper (110)*. Surf. Sci., 188(1–2):15–31, September 1987.
- [152] PERSSON, B. N. J.: *Surface Resistivity: Theory and Applications*. Surf. Sci., 269–270:103–112, 1992.
- [153] PERSSON, B. N. J.: *Applications of Surface Resistivity to Atomic Scale Friction, to the Migration of “Hot” Adatoms, and to Electrochemistry*. J. Chem. Phys., 98:1659, 1993.
- [154] PERSSON, B. N. J. und A. I. VOLOKITIN: *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of Dipole-Forbidden Adsorbate Vibrations*. Surf. Sci., 310(1–3):314–336, 1994.
- [155] OTTO, A., P. LILIE, P. DUMAS, C. HIRSCHMUGL, M. PILLING und G. P. WILLIAMS: *Anisotropic Electric Surface Resistance of Cu(110)*. New J. Phys., 9(8):288, 2007.
- [156] PISCHEL, J., O. SKIBBE und A. PUCCI: *Anisotropic Resistance of the Clean and Oxygen-Covered Cu(110) Surface in the Infrared*. J. Phys. Chem. C, 116(26):14014–14021, 2012.
- [157] LANGRETH, D. C.: *Macroscopic Approach to the Theory of Reflectivity*. Phys. Rev. B, 39(14):10020–10027, 1989.
- [158] FEIBELMAN, P. J.: *Surface Electromagnetic Fields*. Prog. Surf. Sci., 12(4):287–407, 1982.

- [159] PERSSON, B.: *private Kommunikation*, 2012.
- [160] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Adsorbate-Induced Changes in the Broadband Infrared Transmission of Ultrathin Metal Films*. Phys. Rev. B, 65(23):235408, Mai 2002.
- [161] LEE, M. J. G.: *Dynamical Properties of Quasiparticle Excitations in Metallic Copper*. Phys. Rev. B, 2(2):250–263, Juli 1970.
- [162] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Influence of Morphology on Adsorbate-Induced Changes in Thin-Film Dynamic Conductivity*. Phys. Rev. B, 70(11):115406, 2004.
- [163] HANEKAMP, L., W. LISOWSKI und G. BOOTSMA: *Spectroscopic Ellipsometric Investigation of Clean and Oxygen Covered Copper Single Crystal Surfaces*. Surf. Sci., 118(1–2):1–18, 1982.
- [164] SVENSSON, E. C., B. N. BROCKHOUSE und J. M. ROWE: *Crystal Dynamics of Copper*. Phys. Rev., 155(3):619–632, März 1967.
- [165] YOUNG, R. C.: *Fermi Surface Studies of Pure Crystalline Materials*. Rep. Prog. Phys., 40(10):1123–1177, 1977.
- [166] HARTEN, U., J. P. TOENNIES und C. WÖLL: *Helium Time-of-Flight Spectroscopy of Surface-Phonon Dispersion Curves of the Noble Metals*. Faraday Discuss. Chem. Soc., 80(0):137–149, 1985.
- [167] IBACH, H. und D. BRUCHMANN: *Surface Phonons on Stepped Pt(111) Surfaces*. Phys. Rev. Lett., 41(14):958–960, 1978.
- [168] KARA, A., P. STAIKOV, T. S. RAHMAN, J. RADNIK, R. BIAGI und H.-J. ERNST: *High-Frequency Phonon Modes on Stepped and Kinked Cu Surfaces: Experiments and Theory*. Phys. Rev. B, 61(8):5714–5718, 2000.
- [169] BORISOVA, S. D., S. V. EREMEEV, G. G. RUSINA, V. S. STEPANYUK, P. BRUNO und E. V. CHULKOV: *Vibrations of Small Cobalt Clusters on Low-Index Surfaces of Copper: Tight-Binding Simulations*. Phys. Rev. B, 78(7):075428, 2008.
- [170] ALLAN, G.: *Relaxation and Force Constant near A  $6(111) \times (\bar{1}11)$  Platinum Stepped Surface*. Surf. Sci., 85(1):37–44, 1979.
- [171] HERMANN, K. und F. RAMMER: *surface explorer*. <http://surfexp.fhi-berlin.mpg.de>, last checked: Februar 2012.
- [172] SAYERS, C. M.: *On the Use of Pair Interactions to Model Vibrations of an Adatom on a Transition-Metal Surface*. J. Phys. C: Solid State, 12(20):4333, 1979.
- [173] DESJONQUERES, M. C.: *A Simple Chemisorption Theory and Its Application to Transition Adatoms on Transition Metals*. J. Phys. C: Solid State, 15(18):4007, 1982.
- [174] DENZLER, D. N., C. FRISCHKORN, C. HESS, M. WOLF und G. ERTL: *Electronic Excitation and Dynamic Promotion of a Surface Reaction*. Phys. Rev. Lett., 91(22):226102, 2003.
- [175] DUMAS, P., R. G. TOBIN und P. L. RICHARDS: *Study of Adsorption States and Interactions of CO on Evaporated Noble Metal Surfaces by Infrared Absorption Spectroscopy: II. Gold and Copper*. Surf. Sci., 171(3):579 – 599, 1986.
- [176] MOTTET, C., R. FERRANDO, F. HONTINFINDE und A. C. LEVI: *A Monte Carlo Simulation of Submonolayer Homoepitaxial Growth on Ag(110) and Cu(110)*. Surface Science, 417:220–237, 1998.
- [177] BUCHER, J. P., E. HAHN, P. FERNANDEZ, C. MASSOBRIO1 und K. KERN: *Transition from One- to Two-Dimensional Growth of Cu on Pd(110) Promoted by Cross-Exchange Migration*. Europhys. Lett., 27:473–478, 1994.
- [178] RÖDER, H., E. HAHN, H. BRUNE, J. P. BUCHER und K. KERN: *Building One- and Two-Dimensional Nanostructures by Diffusion-Controlled Aggregation at Surfaces*. Nature, 366:141–143, 1993.
- [179] SUEYOSHI, T., T. SASAKI und Y. IWASAWA: *Molecular and Atomic Adsorption States of Oxygen on Cu(111) at 100–300 K*. Surf. Sci., 365(2):310–318, 1996.
- [180] PRABHAKARAN, K., P. SEN und C. RAO: *Studies of Molecular Oxygen Adsorbed on Cu Surfaces*. Surf. Sci. Lett., 177(2):L971–L977, 1986.
- [181] PRABHAKARAN, K. und C. RAO: *Comment on ‘Oxygen Chemisorption on Cu(110)’ by J.M. Mundenar, A.P. Baddorf, E.W. Plummer, L.G. Sneddon, R.A. Didio and D.M. Zehner*. Surf. Sci., 198(1–2):L307–L308, 1988.

- [182] MUNDENAR, J. M., E. W. PLUMMER, L. G. SNEDDON, A. P. BADDORF, D. M. ZEHNER und G. R. GRUZALSKI: *Reply to "Comment on 'Oxygen Chemisorption on Cu(110)'" by K. Prabhakaran and C.N.R. Rao*. Surf. Sci., 198(1–2):L309–L311, 1988.
- [183] WANDER, A.: *Dissociative versus Molecular Chemisorption of Oxygen on Cu(110)*. Surf. Sci. Lett., 216(1–2):L347–L350, 1989.
- [184] RAJUMON, M., K. PRABHAKARAN und C. RAO: *Adsorption of Oxygen on (100), (110) and (111) Surfaces of Ag, Cu and Ni: An Electron Spectroscopic Study*. Surf. Sci., 233(1–2):L237–L242, 1990.
- [185] STROSCIO, J. A., M. PERSSON und W. HO: *Surface Vibrations and (2×1) Superstructures on fcc (110) Metal Surfaces*. Phys. Rev. B, 33(10):6758–6770, 1986.
- [186] WENDELKEN, J. F.: *The Chemisorption of Oxygen on Cu(110) Studied by EELS and LEED*. Surf. Sci., 108(3):605–616, 1981.
- [187] OTTO, A., M. LUST, A. PUCCI und G. MEYER: *"Sers Active Sites", Facts, and Open Questions*. Can. J. Anal. Sci. Spectrosc., 52(3):150, 2007.
- [188] MORESCO, F., M. ROCCA, T. HILDEBRANDT und M. HENZLER: *Plasmon Confinement in Ultrathin Continuous Ag Films*. Phys. Rev. Lett., 83(11):2238–2241, 1999.
- [189] MORGENSTERN, K. und C. SPRODOWSKI: *private Kommunikation*, 2011.
- [190] SILKIN, V. und A. PUCCI: *private Kommunikation*, 2013.
- [191] HERZBERG, G.: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. van Nostrand Company, Princeton, 1. Auflage, 1945. Reprint 1964. Band II der Reihe *Molecular Spectra and Molecular Structure*.
- [192] RITZ, A., A. SPITZER und H. LÜTH: *Adsorption of Ethylene on Clean and Oxygen Precovered Cu(110) Surfaces*. Appl. Phys. A, 34:31–33, 1984.
- [193] JENKS, C. J., B. E. BENT, N. BERNSTEIN und F. ZAERA: *Evidence For an Unusual Coordination Geometry for Ethylene on Cu(110)*. Surf. Sci. Lett., 277:L89–L94, 1992.
- [194] RAVAL, R.: *Probing the Nature of Molecular Chemisorption using RAIRS*. Surf. Sci., 331-333:1–10, 1995.
- [195] SCHAFF, O., A. P. J. STAMPFL, P. HOFMANN, S. BAO, K.-M. SCHINDLER, A. M. BRADSHAW, R. DAVIS, D. P. WOODRUFF und V. FRITZSCHE: *Ethene Adsorbed on Cu(110): A Combined Photoemission and Photoelectron Diffraction Study*. Surf. Sci., 343:201–210, 1995.
- [196] BUISSET, J., H.-P. RUST, E. K. SCHWEIZER, L. CRAMER und A. M. BRADSHAW: *Adsorbate Site Determination with the Scanning Tunneling Microscope: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Cu(110)*. Phys. Rev. B, 54:10373–10376, 1996.
- [197] DÖRING, M., J. BUISSET, H.-P. RUST, B. G. BRINER und A. M. BRADSHAW: *Adsorption Site Determination with Scanning Tunneling Microscopy*. Faraday Discuss., 105:163–175, 1996.
- [198] BERNARDO, C. G. P. M. und J. GOMES: *The Adsorption of Ethylene on the (110) Surfaces of Copper, Silver and Platinum: a DFT Study*. J. Mol. Struct. (Theochem), 582:159–169, 202.
- [199] KUBOTA, J., J. N. KONDO, K. DOMEN und C. HIROSE: *IRAS Studies of Adsorbed Ethene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) on Clean and Oxygen-Covered Cu(110) Surfaces*. J. Phys. Chem., 98:7653–7656, 1994.
- [200] GÜNZLER, H. und H.-U. GREMLICH: *IR Spectroscopy. An Introduction*. WILEY-VCH, Weinheim, 2002.
- [201] NYBERG, C., C. TENGSTÅL, S. ANDERSSON und M. HOLMES: *Vibrational excitations and structure of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorbed on Cu(100)*. Chem. Phys. Lett., 87(1):87–91, 1982.
- [202] MCCASH, E.: *1989 C R Burch prize: Surfaces and vibrations*. Vacuum, 40(5):423–427, 1990.
- [203] LINKE, R., C. BECKER, T. PELSTER, M. TANEMURA und K. WANDEL: *Adsorption of Ethene on Cu(111)*. Surf. Sci., 377–379(0):655–658, 1997.
- [204] SKIBBE, O., M. BINDER, A. OTTO und A. PUCCI: *Electronic Contributions to Infrared Spectra of Adsorbate Molecules on Metal Surfaces: Ethene on Cu(111)*. J. Chem. Phys., 128(19):194703, 2008.
- [205] ÖSTRÖM, H., A. FÖHLISCH, M. NYBERG, M. WEINELT, C. HESKE, L. G. M. PETTERSSON und A. NILSSON: *Ethylene on Cu(110) and Ni(110): Electronic Structure and Bonding Derived from X-Ray Spectroscopy and Theory*. Surf. Sci., 559:85–99, 2004.

- [206] OKUYAMA, H., S. ICHIHARA, H. OGASAWARA, H. KATO, T. KOMEDA, M. KAWAI und J. YOSHINOBU: *Orientation and Symmetry of Ethylene on Pd(110): A Combined HREELS and NEXAFS Study*. J. Chem. Phys., 112(13):5948, 2000.
- [207] RYTTER, E. und D. M. GRUEN: *Infrared Spectra of Matrix Isolated and Solid Ethylene. Formation of Ethylene Dimers*. Spectrochim. Acta, 35A:199–207, 1979.
- [208] WALKER, I. C., A. STAMATOVIC und S. F. WONG: *Vibrational Excitation of Ethylene by Electron Impact: 1–11 eV*. J. Chem. Phys., 69(12):5532–5537, 1978.
- [209] HEIN, M., P. DUMAS, M. SINTHER, A. PRIEBE, P. LILIE, A. BRUCKBAUER, A. PUCCI und A. OTTO: *Relation Between Surface Resistance, Infrared-, Surface Enhanced Infrared- and Surface Enhanced Raman-spectroscopy's of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO on Copper*. Surf. Sci., 600:1017–1025, 2006.
- [210] SAM, F. L. M., C. A. MILLS, L. J. ROZANSKI und S. R. P. SILVA: *Thin Film Hexagonal Gold Grids as Transparent Conducting Electrodes in Organic Light Emitting Diodes*. Laser & Photonics Reviews, 8(1):172–179, 2014.
- [211] HU, Y., C. WARWICK, A. SOU, L. JIANG und H. SIRRINGHAUS: *Fabrication of Ultra-Flexible, Ultra-Thin Organic Field-Effect Transistors and Circuits by a Peeling-Off Method*. J. Mater. Chem. C, 2(7):1260–1263, 2014.
- [212] NEUBRECH, F. und A. PUCCI: *Plasmonic Enhancement of Vibrational Excitations in the Infrared*. IEEE J. Select. Top. Quant. El., 19(3):4600809, 2013.
- [213] BOCHTERLE, J., F. NEUBRECH, T. NAGAO und A. PUCCI: *Angstrom-Scale Distance Dependence of Antenna-Enhanced Vibrational Signals*. ACS Nano, 6(12):10917–10923, 2012.
- [214] SEIDELIN, S., J. CHIAVERINI, R. REICHEL, J. J. BOLLINGER, D. LEIBFRIED, J. BRITTON, J. H. WESENBERG, R. B. BLAKESTAD, R. J. EPSTEIN, D. B. HUME, W. M. ITANO, J. D. JOST, C. LANGER, R. OZERI, N. SHIGA und D. J. WINELAND: *Microfabricated Surface-Electrode Ion Trap for Scalable Quantum Information Processing*. Phys. Rev. Lett., 96(25):253003, 2006.
- [215] HARUTA, M., N. YAMADA, T. KOBAYASHI und S. IJIMA: *Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide*. J. Catal., 115(2):301–309, 1989.
- [216] HARUTA, M., S. TSUBOTA, T. KOBAYASHI, H. KAGEYAMA, M. J. GENET und B. DELMON: *Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. J. Catal., 144(1):175–192, 1993.
- [217] BOCCUZZI, F., A. CHIORINO, S. TSUBOTA und M. HARUTA: *FTIR Study of Carbon Monoxide Oxidation and Scrambling at Room Temperature over Gold Supported on ZnO and TiO<sub>2</sub>. 2*. J. Phys. Chem., 100(9):3625–3631, 1996.
- [218] VALDEN, M., X. LAI und D. W. GOODMAN: *Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties*. Science, 281(5383):1647–1650, 1998.
- [219] MAVRIKAKIS, M., P. STOLTZE und J. K. NØRSKOV: *Making Gold Less Noble*. Catal. Lett., 64(2-4):101–106, 2000.
- [220] HARUTA, M.: *Gold as a Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working Mechanism and Applications*. Gold Bulletin, 37(1-2):27–36, 2004.
- [221] OUTKA, D. A. und R. J. MADIX: *The Oxidation of Carbon Monoxide on the Au(110) Surface*. Surf. Sci., 179(2-3):351–360, 1987.
- [222] GOTTFRIED, J. M., K. J. SCHMIDT, S. L. M. SCHROEDER und K. CHRISTMANN: *Adsorption of Carbon Monoxide on Au(110)-(1×2)*. Surf. Sci., 536(1-3):206–224, 2003.
- [223] MAKSYMOVYCH, P. und J. YATES: *Unexpected Spontaneous Formation of CO Clusters on the Au(111) Surface*. Chem. Phys. Lett., 421(4-6):473–477, 2006.
- [224] SOMORJAI, G. A.: *The Catalytic Hydrogenation of Carbon Monoxide. The Formation of C<sub>1</sub> Hydrocarbons*. Catal. Rev., 23(1-2):189–202, 1981.
- [225] HOLLINS, P.: *The Influence of Surface Defects on the Infrared Spectra of Adsorbed Species*. Surf. Sci. Rep., 16(2):51–94, 1992.

- [226] BINNIG, G., H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 49(1):57–61, 1982.
- [227] LI, Y. und A. E. DEPRISTO: *Predicted Growth Mode for Metal Homoepitaxy on the fcc (111) Surface*. Surf. Sci., 351(1–3):189–199, 1996.
- [228] TROLLMANN, J. und A. PUCCI: *Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology*. J. Phys. Chem. C, 118(27):15011–15018, Juli 2014.
- [229] VANCEA, J., G. REISS, F. SCHNEIDER, K. BAUER und H. HOFFMANN: *Substrate Effects on the Surface Topography of Evaporated Gold Films – a Scanning Tunneling Microscopy Investigation*. Surf. Sci., 218(1):108–126, 1989.
- [230] SEMALTIANOS, N. G. und E. G. WILSON: *Investigation of the Surface Morphology of Thermally Evaporated Thin Gold Films on Mica, Glass, Silicon and Calcium Fluoride Substrates by Scanning Tunneling Microscopy*. Thin Solid Films, 366(1–2):111–116, 2000.
- [231] WATANABE, M. O., T. KURODA, K. TANAKA und A. SAKAI: *Scanning Tunneling Microscopy Observation of Crystal Growth of Deposited Gold Films During Annealing*. J. Vac. Sci. Technol. B, 9(2):924–927, 1991.
- [232] PEALE, D. R. und B. H. COOPER: *Adsorbate-Promoted Mass Flow on the Gold (111) Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):2210–2215, 1992.
- [233] NOGUES, C. und M. WANUNU: *A Rapid Approach to Reproducible, Atomically Flat Gold Films on Mica*. Surf. Sci., 573(3):L383–L389, 2004.
- [234] FUJITA, D., T. YAKABE, H. NEJOH, T. SATO und M. IWATSUKI: *Scanning Tunneling Microscopy Study on the Initial Adsorption Behavior of C60 Molecules on a Reconstructed Au(111)-(23×√3) Surface at Various Temperatures*. Surf. Sci., 366(1):93–98, 1996.
- [235] KAMIKO, M. und R. YAMAMOTO: *Epitaxial Growth of Au(1 1 1) on α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0 0 0 1) by Using a Co Seed Layer*. J. Cryst. Grow., 293(1):216–222, 2006.
- [236] CARMICHAEL, E. S. und M. GRUEBELE: *Controlling the Smoothness of Optically Transparent Gold Films by Temperature Tuning*. J. Phys Chem C, 113(11):4495–4501, 2009.
- [237] AMRAM, D. und E. RABKIN: *On the Role of Fe in the Growth of Single Crystalline Heteroepitaxial Au Thin Films on Sapphire*. Acta Mater., 61(11):4113–4126, 2013.
- [238] KAMIKO, M. und R. YAMAMOTO: *Seeded Epitaxy of Co/Au(1 1 1) Multilayers on α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0 0 0 1): Influence of Co Seed Layer*. Mat. Sci. Eng. B, 141(1–2):16–22, 2007.
- [239] KÄSTLE, G., H.-G. BOYEN, B. KOSLOWSKI, A. PLETTL, F. WEIGL und P. ZIEMANN: *Growth of Thin, Flat, Epitaxial (1 1 1) Oriented Gold Films on C-Cut Sapphire*. Surf. Sci., 498(1–2):168–174, 2002.
- [240] ITO, Y., K. KUSHIDA und H. TAKEUCHI: *Role of Chromium Sublayers in the Growth of Highly Crystalline (111)-Oriented Gold Films on Sapphire*. J. Cryst. Grow., 112(2–3):427–436, 1991.
- [241] HUANG, K. G., D. GIBBS, D. M. ZEHNER, A. R. SANDY und S. G. J. MOCHRIE: *Phase Behavior of the Au(111) Surface: Discommensurations and Kinks*. Phys. Rev. Lett., 65(26):3313–3316, 1990.
- [242] SANDY, A. R., S. G. J. MOCHRIE, D. M. ZEHNER, K. G. HUANG und D. GIBBS: *Structure and Phases of the Au(111) Surface: X-ray-Scattering Measurements*. Phys. Rev. B, 43(6):4667–4687, 1991.
- [243] ROUSSET, S., V. REPAIN, G. BAUDOT, Y. GARREAU und J. LECOEUR: *Self-ordering of Au(111) vicinal surfaces and application to nanostructure organized growth*. J. Phys.: Cond. Mat., 15(47):S3363, 2003.
- [244] CHAMBLISS, D. D., R. J. WILSON und S. CHIANG: *Ordered Nucleation of Ni and Au Islands on Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy*. J. Vac. Sci. Tech. B, 9(2):933–937, 1991.
- [245] MURTY, M. V. R., T. CURCIC, A. JUDY, B. H. COOPER, A. R. WOLL, J. D. BROCK, S. KYCIA und R. L. HEADRICK: *X-Ray Scattering Study of the Surface Morphology of Au(111) during Ar<sup>+</sup> Ion Irradiation*. Phys. Rev. Lett., 80(21):4713–4716, 1998.
- [246] REPAIN, V., J. BERROIR, S. ROUSSET und J. LECOEUR: *Reconstruction, Step Edges and Self-Organization on the Au(111) Surface*. Appl. Surf. Sci., 162–163:30–36, 2000.
- [247] GONG, J.: *Structure and Surface Chemistry of Gold-Based Model Catalysts*. Chem. Rev., 112(5):2987–3054, 2012.

- [248] KOTTKE, M. L., R. G. GREENLER und H. G. TOMPKINS: *An Infrared Spectroscopic Study of Carbon Monoxide Adsorbed on Polycrystalline Gold Using the Reflection-absorption Technique*. Surf. Sci., 32(1):231–243, 1972.
- [249] RUGGIERO, C. und P. HOLLINS: *Adsorption of Carbon Monoxide on the Gold(332) Surface*. J. Chem. Soc., Farad. Trans., 92(23):4829–4834, 1996.
- [250] LIU, Z.-P., P. HU und A. ALAVI: *Catalytic Role of Gold in Gold-Based Catalysts: A Density Functional Theory Study on the CO Oxidation on Gold*. J. Am. Chem. Soc., 124(49):14770–14779, 2002.
- [251] KIM, J., E. SAMANO und B. E. KOEL: *CO Adsorption and Reaction on Clean and Oxygen-Covered Au(211) Surfaces*. J. Phys. Chem. B, 110(35):17512–17517, 2006.
- [252] BLYHOLDER, G.: *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. J. Phys. Chem., 68:2772–2777, 1964.
- [253] BRADSHAW, A. M. und F. M. HOFFMANN: *The Chemisorption of Carbon Monoxide on Palladium Single Crystal Surfaces: IR Spectroscopic Evidence for Localised Site Adsorption*. Surf. Sci., 72(3):513–535, 1978.
- [254] CROSSLEY, A. und D. A. KING: *Adsorbate Island Dimensions and Interaction Energies from Vibrational Spectra : Co on Pt{001} and Pt{111}*. Surf. Sci., 95(1):131–155, 1980.
- [255] PFNÜR, H., D. MENZEL, F. M. HOFFMANN, A. ORTEGA und A. M. BRADSHAW: *High Resolution Vibrational Spectroscopy of CO on Ru(001): The Importance of Lateral Interactions*. Surf. Sci., 93(2–3):431–452, 1980.
- [256] BAGUS, P. S. und G. PACCHIONI: *Electric Field Effects on the Surface—Adsorbate Interaction: Cluster Model Studies*. Electrochim. Act., 36(11–12):1669–1675, 1991.
- [257] ILLAS, F., S. ZURITA, J. RUBIO und A. M. MÁRQUEZ: *Origin of the Vibrational Shift of CO Chemisorbed on Pt(111)*. Phys. Rev. B, 52(16):12372–12379, 1995.
- [258] WOODRUFF, D. P., B. E. HAYDEN, K. PRINCE und A. M. BRADSHAW: *Dipole Coupling and Chemical Shifts in IRAS of CO adsorbed on Cu(110)*. Surf. Sci., 123:397–412, 1982.
- [259] MEIER, D. C., V. BUKHTIYAROV und D. W. GOODMAN: *CO Adsorption on Au(110)-(1×2): An IRAS Investigation*. J. Phys. Chem. B, 107(46):12668–12671, 2003.
- [260] ORTEGA, A., F. M. HUFFMAN und A. M. BRADSHAW: *The Adsorption of CO on Pd(100) Studied by IR Reflection Absorption Spectroscopy*. Surf. Sci., 119:79–94, 1982.
- [261] BAGUS, P. S. und W. MÜLLER: *The Origin of the Shift in the C-O Vibration of Chemisorbed CO: Cluster Model Studies for CO / Cu(100)*. Chem. Phys. Lett., 115(6):540–544, 1985.
- [262] HOLLINS, P. und J. PRITCHARD: *Infrared Studies of Chemisorbed Layers on Single Crystals*. Prog. Surf. Sci., 19(4):275–349, 1985.
- [263] PERSSON, B. N. J. und R. RYBERG: *Vibrational Interaction Between Molecules Adsorbed on a Metal Surface: the Dipole–Dipole Interaction*. Phys. Rev. B, 24(12):6954, 1981.
- [264] BROWNE, V. M., S. G. FOX und P. HOLLINS: *Infrared Spectroscopy as an in Situ Probe of Morphology*. Catal. Today, 9(1–2):1–14, 1991.
- [265] HOLLINS, P. und J. PRITCHARD: *Interactions of CO Molecules Adsorbed on Oxidised Cu(111) and Cu(110)*. Surf. Sci., 134(1):91–108, 1983.
- [266] RAVAL, R., M. A. HARRISON und D. A. KING: *Temperature Effects in Compression Structures: Carbon Monoxide on Pd(110) by RAIRS*. Surf. Sci., 211–212:61–70, 1989.
- [267] RAVAL, R., S. HAQ, M. A. HARRISON, G. BLYHOLDER und D. A. KING: *Molecular Adsorbate-Induced Surface Reconstruction: CO/Pd{110}*. Chem. Phys. Lett., 167(5):391–398, 1990.
- [268] PETERS, K., P. STEADMAN, H. ISERN, J. ALVAREZ und S. FERRER: *Elevated- Pressure Chemical Reactivity of Carbon Monoxide over Au(111)*. Surf. Sci., 467(1–3):10–22, 2000.
- [269] PICCOLO, L., D. LOFFREDA, F. J. CADETE SANTOS AIRES, C. DERANLOT, Y. JUGNET, P. SAUTET und J. C. BERTOLINI: *The Adsorption of CO on Au(111) at Elevated Pressures Studied by STM, RAIRS and DFT Calculations*. Surf. Sci., 566–568(Part 2):995–1000, September 2004.



- [270] JUGNET, Y., F. J. CADETE SANTOS AIRES, C. DERANLOT, L. PICCOLO und J. C. BERTOLINI: *CO Chemisorption on Au(110) Investigated under Elevated Pressures by Polarized Reflection Absorption Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. Surf. Sci., 521(1–2):L639–L644, 2002.
- [271] SHUE, C.-H., L.-Y. OU YANG, S.-L. YAU und K. ITAYA: *In-Situ Scanning Tunneling Microscopy of Carbon Monoxide Adsorbed on Au(111) Electrode*. Langmuir, 21(5):1942–1948, 2005.
- [272] MICHAEL GOTTFRIED, J. und K. CHRISTMANN: *Oxidation of Carbon Monoxide over Au(1 1 0)-(1 × 2)*. Surf. Sci., 566-568(Part 2):1112–1117, September 2004.
- [273] RAINER, D. R., M. KORANNE, S. M. VESECKY und D. W. GOODMAN: *CO + O<sub>2</sub> and CO + NO Reactions over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. J. Phys. Chem. B, 101(50):10769–10774, 1997.
- [274] CHIORINO, A., M. MANZOLI, F. MENEGAZZO, M. SIGNORETTO, F. VINDIGNI, F. PINNA und F. BOC-  
CUZZI: *New Insight on the Nature of Catalytically Active Gold Sites: Quantitative CO Chemisorption  
Data and Analysis of FTIR Spectra of Adsorbed CO and of Isotopic Mixtures*. J. Catal., 262(1):169–176,  
2009.
- [275] BORONAT, M., P. CONCEPCIÓN und A. CORMA: *Unravelling the Nature of Gold Surface Sites by  
Combining IR Spectroscopy and DFT Calculations. Implications in Catalysis*. J. Phys. Chem. C,  
113(38):16772–16784, 2009.
- [276] KAVTARADZE, N. und N. SOKOLOVA. *Russian J. Phys. Chem.*, 36:1529, 1962.
- [277] GUERRA, C. R. und J. H. SCHULMAN: *The Adsorption of CO Gas by Metals Supported on Silica*.  
Surf. Sci., 7(2):229–249, 1967.
- [278] YATES, D. J. C.: *Spectroscopic Investigations of Gold Surfaces*. J. Coll. Int. Sci., 29(2):194–204, 1969.
- [279] BRADSHAW, A. M. und J. PRITCHARD: *Infrared Spectra of Carbon Monoxide Chemisorbed on Metal  
Films: A Comparative Study of Copper, Silver, Gold, Iron, Cobalt and Nickel*. Proc. Roy. Soc. A.  
Math. Phys. Sci., 316(1525):169–183, 1970.
- [280] CHANG, S.-C., A. HAMELIN und M. J. WEAVER: *Reactive and Inhibiting Adsorbates for the Catalytic  
Electrooxidation of Carbon Monoxide on Gold (210) as Characterized by Surface Infrared Spectroscopy*.  
Surf. Sci., 239(3):L543–L547, 1990.
- [281] HANSEN, W., M. BERTOLO und K. JACOBI: *Physisorption of CO on Ag(111): Investigation of the  
Monolayer and the Multilayer Through HREELS, ARUPS, and TDS*. Surf. Sci., 253(1–3):1–12, 1991.
- [282] ELISABETTA PALUMBO, M., G. A. BARATTA, M. P. COLLINGS und M. R. S. MCCOUSTRA: *The  
Profile of the 2140 cm<sup>-1</sup> solid CO Band on Different Substrates*. Phys. Chem. Chem. Phys., 8(2):279,  
2006.
- [283] CHANG, H.-C., H. H. RICHARDSON und G. E. EWING: *Epitaxial Growth of CO on NaCl(100) Studied  
by Infrared Spectroscopy*. J. Chem. Phys., 89(12):7561–7568, 1988.
- [284] RANK, D. H., D. P. EASTMAN, B. S. RAO und T. A. WIGGINS: *Highly Precise Wavelengths in the  
Infrared. II. HCN, N<sub>2</sub>O, and CO*. J. Opt. Soc. Am., 51(9):929–936, 1961.
- [285] EWING, G. E. und G. C. PIMENTEL: *Infrared Spectrum of Solid Carbon Monoxide*. J. Chem. Phys.,  
35(3):925–930, 1961.
- [286] W. THEISS: *Scout 3.77*, 2013.
- [287] EVE, J. K. und E. M. MCCASH: *Low-Temperature Adsorption of CO on Cu(111) Studied by RAIRS*.  
Chem. Phys. Lett., 360(3–4):202–208, 2002.
- [288] EVE, J. K. und E. M. MCCASH: *Low-Temperature Adsorption of CO on Cu(111) Studied by Reflection  
Absorption Infrared Spectroscopy*. Chem. Phys. Lett., 313(3–4):575–581, 1999.
- [289] COOK, J. C. und E. M. MCCASH: *Reversible Phase Formation for Chemisorption/Physisorption of  
CO on Cu(100)*. Surf. Sci., 356(1–3):L445–L449, 1996.
- [290] NEKRYLOVA, J. V., C. FRENCH, A. N. ARTSYUKHOVICH, V. A. UKRAINTSEV und I. HARRISON: *Low  
Temperature Adsorption of CO on Pt(111): Disequilibrium and the Occupation of Three-Fold Hollow  
Sites*. Surf. Sci. Lett., 295(1–2):L987–L992, 1993.
- [291] HAYDEN, B. E., K. KRETZSCHMAR und A. M. BRADSHAW: *An Infrared Spectroscopic Study of CO  
on Cu(111): the Linear, Bridging and Physisorbed Species*. Surf. Sci., 155(2–3):553–566, 1985.

- [292] TAUTZ, F. S., M. EREMTCHENKO, J. A. SCHAEFER, M. SOKOŁOWSKI, V. SHKLOVER und E. UMBACH: *Strong Electron-phonon Coupling at a Metal/Organic Interface : PTCDA/Ag(111)*. Phys. Rev. B, 65(12):125405, Feb 2002.
- [293] PERSSON, B. N. J.: *Vibrational Energy Relaxation at Surfaces: O<sub>2</sub> Chemisorbed on Pt(111)*. Chem. Phys. Lett., 139(5):457–462, 1987.
- [294] MILLS, G., M. S. GORDON und H. METIU: *Oxygen Adsorption on Au Clusters and a Rough Au(111) Surface: The Role of Surface Flatness, Electron Confinement, Excess Electrons, and Band Gap*. J. Chem. Phys., 118(9):4198–4205, 2003.
- [295] BÜRGI, L., H. BRUNE und K. KERN: *Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111)*. Phys. Rev. Lett., 89(17):176801, 2002.
- [296] SHI-CHAO, Y., X. NAN, G. HUI-QI, S. QIAN, G. YANG, S. XIN-YAN und L. XING-HUA: *Mapping the Diffusion Potential of a Reconstructed Au(111) Surface at Nanometer Scale with 2D Molecular Gas*. Chin. Phys. Lett., 29(4):046803, 2012.
- [297] BIENER, M. M., J. BIENER, R. SCHALEK und C. M. FRIEND: *Surface Alloying of Immiscible Metals: Mo on Au(111) Studied by STM*. Surf. Sci., 594(1–3):221–230, 2005.
- [298] GRILLO, F., H. FRÜCHTL, S. M. FRANCIS und N. V. RICHARDSON: *Site Selectivity in the Growth of Copper Islands on Au (111)*. New J. Phys., 13(1):013044, 2011.
- [299] MAKSYMOWYCH, P., O. VOZNYI, D. B. DOUGHERTY, D. C. SORESCU und J. T. YATES JR.: *Gold Adatom as a Key Structural Component in Self-Assembled Monolayers of Organosulfur Molecules on Au(111)*. Prog. Surf. Sci., 85(5–8):206–240, 2010.
- [300] NAN, L., D. ALLAN und L. GANG-YU: *In Situ STM Study of Thermal Annealing of Au Thin Films: an Investigation on Decay of Nanometer Au Clusters and 2D Islands*. Act. Phys. Sin. (Overseas Edition), 6(7):531, 1997.
- [301] ALEMANI, M., S. SELVANATHAN, F. AMPLE, M. V. PETERS, K.-H. RIEDER, F. MORESCO, C. JOACHIM, S. HECHT und L. GRILL: *Adsorption and Switching Properties of Azobenzene Derivatives on Different Noble Metal Surfaces: Au(111), Cu(111), and Au(100)*. J. Phys. Chem. C, 112(28):10509–10514, 2008.
- [302] GRILL, L., K.-H. RIEDER, F. MORESCO, G. RAPENNE, S. STOJKOVIC, X. BOUJU und C. JOACHIM: *Rolling a Single Molecular Wheel at the Atomic Scale*. Nature Nanotechnol., 2(2):95–98, 2007.
- [303] GRILL, L., K.-H. RIEDER, F. MORESCO, G. JIMENEZ-BUENO, C. WANG, G. RAPENNE und C. JOACHIM: *Imaging of a Molecular Wheelbarrow by Scanning Tunneling Microscopy*. Surf. Sci., 584(2–3):L153–L158, 2005.
- [304] CHIARAVALLOTI, F., L. GROSS, K.-H. RIEDER, S. M. STOJKOVIC, A. GOURDON, C. JOACHIM und F. MORESCO: *A Rack-and-Pinion Device at the Molecular Scale*. Nature Materials, 6(1):30–33, 2007.
- [305] DODABALAPUR, A.: *Organic Light Emitting Diodes*. Sol. Stat. Comm., 102(2-3):259 – 267, 1997.
- [306] HOPPE, H. und N. S. SARICIFTCI: *Organic Solar Cells: An Overview*. J. Mat. Res., 19(07):1924–1945, 2004.
- [307] HOROWITZ, G.: *Organic Field-Effect Transistors*. Adv. Mat., 10(5):365–377, 1998.
- [308] HATTON, R. A., M. R. WILLIS, M. A. CHESTERS und D. BRIGGS: *A Robust Ultrathin, Transparent Gold Electrode Tailored for Hole Injection Into Organic Light-Emitting Diodes*. J. Mat. Chem., 13(4):722–726, 2003.
- [309] LI, Y. Q., J. X. TANG, Z. Y. XIE, L. S. HUNG und S. S. LAU: *An Efficient Organic Light-Emitting Diode with Silver Electrodes*. Chem. Phys. Lett., 386(1–3):128–131, 2004.
- [310] HEIL, H., J. STEIGER, S. KARG, M. GASTEL, H. ORTNER, H. V. SEGGERN und M. STÖSSEL: *Mechanisms of Injection Enhancement in Organic Light-emitting Diodes Through an Al/LiF Electrode*. J. Appl. Phys., 89(1):420–424, 2001.
- [311] STÖSSEL, M., J. STAUDIGEL, F. STEUBER, J. SIMMERER und A. WINNACKER: *Impact of the Cathode Metal Work Function on the Performance of Vacuum-Deposited Organic Light Emitting-devices*. Appl. Phys. A, 68:387–390, 1999.
- [312] LAI, S., M. CHAN, C. LEE und S. T. LEE: *Investigation of Calcium as High Performance Cathode in Small-Molecule Based Organic Light-Emitting Devices*. J. Appl. Phys., 94(11):7297–7299, 2003.

- [313] DI, C.-A., G. YU, Y. LIU, Y. GUO, Y. WANG, W. WU und D. ZHU: *High-Performance Organic Field-Effect Transistors with Low-Cost Copper Electrodes*. *Adv. Mat.*, 20(7):1286–1290, 2008.
- [314] WITTE, G. und C. WÖLL: *Growth of Aromatic Molecules on Solid Substrates for Applications in Organic Electronics*. *J. Mat. Res.*, 19(7):1889–1916, 2004.
- [315] STADTMÜLLER, B., S. SCHRÖDER, F. C. BOCQUET, C. HENNEKE, C. KLEIMANN, S. SOUBATCH, M. WILLENBOCKEL, B. DETLEFS, J. ZEGENHAGEN, T.-L. LEE, F. S. TAUTZ und C. KUMPF: *Adsorption Height Alignment at Heteromolecular Hybrid Interfaces*. *Phys. Rev. B*, 89(16):161407, 2014.
- [316] HENZE, S. K. M., O. BAUER, T. L. LEE, M. SOKOLOWSKI und F. S. TAUTZ: *Vertical Bonding Distances of PTCDA on Au(1 1 1) and Ag(1 1 1): Relation to the Bonding Type*. *Surf. Sci.*, 601(6):1566–1573, 2007.
- [317] LEBKÜCHER, A.: *Redoxaktive Guanidinyl-funktionalisierte Benzochinone und Triphenylene: Synthese, Eigenschaften, Koordinationschemie und Anwendungsmöglichkeiten*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2014.
- [318] EMELJANENKO, D., A. PETERS, N. WAGNER, J. BECK, E. KAIFER und H.-J. HIMMEL: *Successive Ligand and Metal Oxidation: Redox Reactions Involving Binuclear CuI Complexes of Chelating Guanidine Ligands*. *Eur. J.f Inorg. Chem.*, 2010(12):1839–1846, 2010.
- [319] EICHHORN, J., W. M. HECKL und M. LACKINGER: *On-Surface Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene on Cu(111)*. *Chem. Comm.*, 49(28):2900–2902, 2013.
- [320] BARTH, J. V.: *Molecular Architectonic on Metal Surfaces*. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 58(1):375–407, 2007.
- [321] CLASSEN, T., G. FRATESI, G. COSTANTINI, S. FABRIS, F. L. STADLER, C. KIM, S. DE GIRONCOLI, S. BARONI und K. KERN: *Templated Growth of Metal–Organic Coordination Chains at Surfaces*. *Angew. Chemie*, 117(38):6298–6301, 2005.
- [322] MÜLLEGER, S., M. RASHIDI, M. FATTINGER und R. KOCH: *Interactions and Self-Assembly of Stable Hydrocarbon Radicals on a Metal Support*. *J. Phys. Chem. C*, 116(42):22587–22594, 2012.
- [323] GUTZLER, R., H. WALCH, G. EDER, S. KLOFT, W. M. HECKL und M. LACKINGER: *Surface Mediated Synthesis of 2D Covalent Organic Frameworks : 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), Cu(111), and Ag(110)*. *Chemical Communications*, (29):4456–4458, 2009.
- [324] WALCH, H., R. GUTZLER, T. SIRTIL, G. EDER und M. LACKINGER: *Material- and Orientation-Dependent Reactivity for Heterogeneously Catalyzed Carbon-Bromine Bond Homolysis*. *J. Phys. Chem. C*, 114(29):12604–12609, 2010.
- [325] SHI, Z. und N. LIN: *Porphyrim-Based Two-Dimensional Coordination Kagome Lattice Self-Assembled on a Au(111) Surface*. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(15):5376–5377, 2009.
- [326] LEBKÜCHER, A., C. WAGNER, E. KAIFER und H.-J. HIMMEL: *Trinuclear Complexes and Coordination Polymers of a New Redox-Active Guanidino-Functionalized Aromatic Compound (GFA) with Triphenylene Core*. t.b.a., 2014. submitted.
- [327] GIROLAMI, G. S.: *A Simple "Back of the Envelope" Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids*. *J. Chem. Edu.*, 71(11):962, 1994.
- [328] CLEGG, S. L., P. BRIMBLECOMBE und A. S. WEXLER: *Densities of Pure Liquid Organic Compounds*. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/density/density.php>, Stand: Juli 2014.
- [329] TAUTZ, F. S., S. SLOBOSHANIN, V. SHKLOVER, R. SCHOLZ, M. SOKOLOWSKI, J. A. SCHAEFER und E. UMBACH: *Substrate Influence on the Ordering of Organic Submonolayers: a Comparative Study of PTCDA on Ag(110) and Ag(111) using HREELS*. *Appl. Surf. Sci.*, 166(1-4):363–369, 2000.
- [330] LIN-VIEN, D., N. B. COLTHUP, W. G. FATELEY und J. G. GRASSELLI: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Elsevier, 1991.
- [331] WADE, L. G.: *Organic Chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J, 5. Auflage, 2002.
- [332] *Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules*. *J. Chem. Phys.*, 23(11):1997–2011, November 1955.
- [333] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2013.

- [334] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum*. Wiley-VCH, Berlin, 1 Auflage, 1996.
- [335] ALLARA, D. L., A. BACA und C. A. PRYDE: *Distortions of Band Shapes in External Reflection Infrared Spectra of Thin Polymer Films on Metal Substrates*. *Macromolecules*, 11(6):1215–1220, 1978.
- [336] BERREMAN, D. W.: *Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films*. *Phys. Rev.*, 130(6):2193–2198, 1963.
- [337] MABOUDIAN, R. und C. CARRARO: *Surface Chemistry and Tribology of Memes*. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 55(1):35–54, 2004.
- [338] FRISCH, M. J. et al.: *Gaussian 09 Revision A.1*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [339] ANDERSSON, M. P. und P. UVDAL: *New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- $\zeta$  Basis Set 6-311+G(d,p)*. *J. Phys. Chem. A*, 109(12):2937–2941, 2005.
- [340] BRENDDEL, R. und D. BORMANN: *An Infrared Dielectric Function Model for Amorphous Solids*. *J. Appl. Phys.*, 71(1):1–6, 1992.
- [341] TROLLMANN, J.: *Infrarot-Ellipsometrie an organischen Halbleitern*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2010.
- [342] JOHNSON, F. A.: *Lattice Absorption Bands in Silicon*. *Proc. Phys. Soc.*, 73(2):265, 1959.
- [343] KHATKALE, M. S. und J. P. DEVLIN: *The Vibrational and Electronic Spectra of the Mono-, Di-, and Trianion Salts of TCNQ*. *J. Chem. Phys.*, 70(4):1851–1859, 1979.
- [344] CHAPPELL, J. S., A. N. BLOCH, W. A. BRYDEN, M. MAXFIELD, T. O. POEHLER und D. O. COWAN: *Degree of Charge Transfer in Organic Conductors by Infrared Absorption Spectroscopy*. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(9):2442–2443, 1981.
- [345] NANOVA, D., S. BECK, A. FUCHS, T. GLASER, C. LENNARTZ, W. KOWALSKY, A. PUCCI und M. KROEGER: *Charge Transfer in Thin Films of Donor-acceptor Complexes Studied by Infrared Spectroscopy*. *Organic Electronics*, 13(7):1237–1244, 2012.
- [346] RATILLA, E. M. A., B. K. SCOTT, M. S. MOXNESS und N. M. KOSTIC: *Terminal and New Bridging Coordination of Methylguanidine, Arginine, and Canavanine to Platinum(Ii)*. *The First Crystallographic Study of Bonding Between a Transition Metal and a Guanidine Ligand*. *Inorganic Chemistry*, 29(5):918–926, 1990.
- [347] WILD, U., O. HÜBNER, A. MARONNA, M. ENDERS, E. KAIFER, H. WADEPOHL und H.-J. HIMMEL: *The First Metal Complexes of the Proton Sponge 1,8-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)naphthalene: Syntheses and Properties*. *Europ. J. Inorg. Chem.*, 2008(28):4440–4447, 2008.
- [348] KHALED, K. F.: *Adsorption and Inhibitive Properties of a New Synthesized Guanidine Derivative on Corrosion of Copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. *Appl. Surf. Sci.*, 255(5, Part 1):1811–1818, 2008.
- [349] WEGNER, H., K. WEISS, M. GRUNZE und C. WÖLL: *Determination of Molecular Orientation in Ultrathin Liquid Crystal Films on Solid Substrates Using X-Ray Absorption Spectroscopy*. *Appl. Phys. A*, 65(3):231–234, 1997.
- [350] HAN, P., B. A. MANTOOTH, E. C. H. SYKES, Z. J. DONHAUSER und P. S. WEISS: *Benzene on Au{111} at 4 K: Monolayer Growth and Tip-Induced Molecular Cascades*. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(34):10787–10793, 2004.
- [351] VLADIMIROVA, M., M. STENGEL, A. D. VITA, A. BALDERESCHI, M. BÖHRINGER, K. MORGENSTERN, R. BERNDT und W.-D. SCHNEIDER: *Supramolecular Self-Assembly and Selective Step Decoration on the Au(111) Surface*. *EPL (Europhys. Lett.)*, 56(2):254, 2001.
- [352] XIAO, W., P. RUFFIEUX, K. AÏT-MANSOUR, O. GRÖNING, K. PALOTAS, W. A. HOFER, P. GRÖNING und R. FASEL: *Formation of a Regular Fullerene Nanochain Lattice*. *J. Phys. Chem. B*, 110(43):21394–21398, 2006.
- [353] SMOLUCHOWSKI, R.: *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*. *Phys. Rev.*, 60(9):661, 1941.
- [354] BÖHRINGER, M., K. MORGENSTERN, W.-D. SCHNEIDER, M. WÜHN, C. WÖLL und R. BERNDT: *Self-assembly of 1-nitronaphthalene on Au(111)*. *Surf. Sci.*, 444(1–3):199–210, 2000.

- [355] GAO, W., T. A. BAKER, L. ZHOU, D. S. PINNADUWAGE, E. KAXIRAS und C. M. FRIEND: *Chlorine Adsorption on Au(111): Chlorine Overlayer or Surface Chloride?* J. Am. Chem. Soc., 130(11):3560–3565, 2008.
- [356] STROSCIO, J. A. und D. T. PIERCE: *Scaling of Diffusion-Mediated Island Growth in Iron-on-Iron Homoepitaxy*. Phys. Rev. B, 49(12):8522–8525, 1994.
- [357] MONGEOT, F. BUATIER DE, W. ZHU, A. MOLLE, R. BUZIO, C. BORAGNO, U. VALBUSA, E. G. WANG und Z. ZHANG: *Nanocrystal Formation and Faceting Instability in Al(110) Homoepitaxy: True Upward Adatom Diffusion at Step Edges and Island Corners*. Phys. Rev.Lett., 91(1):016102, 2003.
- [358] HWANG, R. Q., C. GÜNTHER, J. SCHRÖDER, S. GÜNTHER, E. KOPATZKI und R. J. BEHM: *Nucleation and Growth of Thin Metal Films on Clean and Modified Metal Substrates Studied by Scanning Tunneling Microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):1970–1980, 1992.
- [359] SOLYMAR, L. und E. SHAMONINA: *Waves in Metamaterials*. Oxford University Press, 2009.
- [360] HWANG, E. H., R. SENSARMA und S. DAS SARMA: *Plasmon-Phonon Coupling in Graphene*. Phys. Rev. B, 82(19):195406, 2010.
- [361] YAMAMOTO, K. und H. ISHIDA: *Optical Theory Applied to Infrared Spectroscopy*. Vibr. Spectrosc., 8(1):1–36, 1994.
- [362] YAMAMOTO, K. und H. ISHIDA: *Interpretation of Reflection and Transmission Spectra for Thin Films: Reflection*. Appl. Spectrosc., 48(7):775–787, 1994.
- [363] YAMAMOTO, K. und H. ISHIDA: *Interpretation of reflection and transmission spectra for thin films: transmission*. Appl. Opt., 34(21):4177, 1995.
- [364] YAMAMOTO, K. und A. MASUI: *TO-LO Splitting in Infrared Spectra of Thin Films*. Appl. Spectrosc., 50(6):759–763, 1996.
- [365] CONRAD, H., M. KORDESCH, R. SCALA und W. STENZEL: *Surface Resonances on Pd(111)/H Observed with HREELS*. J. El. Spec. Rel. Phen., 38:289–298, 1986.
- [366] WIKIPEDIA: *Solenoid*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Solenoid>, Stand: August 2014.
- [367] NAKAO, F.: *Determination of the Ionization Gauge Sensitivity Using the Relative Ionization Cross-Section*. Vacuum, 25:431–435, 1975.
- [368] STANCIK, A. L. und E. B. BRAUNS: *A Simple Asymmetric Lineshape for Fitting Infrared Absorption Spectra*. Vibr. Spec., 47(1):66–69, 2008.



# A Anhang

## A.1 Glossar (Akronyme)

<b>AES</b> Auger-Elektronen-Spektroskopie	<b>copy)</b>
<b>AFM</b> Atomkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )	<b>IUPAC</b> <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>Alumel</b> Nickellegierung bestehend aus etwa 95 % Ni, 2 % Mn, 2 % Al und 1 % Si, zum Einsatz in Typ K Thermoelementen	<b>KBr</b> Kaliumbromid
<b>ASP</b> akustisches Oberflächenplasmon (engl. <i>acoustic surface plasmon</i> )	<b>LEED</b> Beugung langsamer Elektronen (engl. <i>low energy electron diffraction</i> )
<b>ATR</b> abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflectance</i> )	<b>LHe</b> flüssiges Helium (engl. <i>liquid helium</i> )
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b> Ethen	<b>LN<sub>2</sub></b> flüssiger Stickstoff (engl. <i>liquid nitrogen</i> )
<b>CELV</b> engl. <i>charge extraction by linearly increasing voltage</i> . Methode zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität in organischen Halbleitern.	<b>LUMO</b> niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
<b>Chromel</b> Nickellegierung bestehend aus etwa 90 % Ni und 10 % Cr zum Einsatz in Typ K Thermoelementen	<b>MBE</b> Molekularstrahlepitaxie (engl. <i>molecular beam epitaxy</i> )
<b>CO</b> Kohlenstoffmonoxid	<b>MCT</b> Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl. <i>mercury cadmium telluride</i> )
<b>CSP</b> konventionelles Oberflächenplasmon (engl. <i>conventional surface plasmon</i> )	<b>MIR</b> mittleres Infrarot
<b>DFT</b> Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i> )	<b>ML</b> Monolage
<b>DIN</b> deutsche Industrienorm	<b>MSSR</b> Metalloberflächen-Auswahlregel (engl. <i>metal surface selection rule</i> )
<b>DTGS</b> deuteriertes Triglycinsulfat	<b>NEXAFS</b> engl. <i>near-edge X-ray absorption fine structure</i>
<b>(HR)EELS</b> (hochauflösende) Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. <i>(high resolution) electron energy loss spectroscopy</i> )	<b>NIR</b> Nahinfrarot
<b>fcc</b> <i>face centered cubic</i>	<b>NTEZ</b> Niedrigtemperatureffusionszelle
<b>FIR</b> Ferninfrarot	<b>OFET</b> organischer Feldeffekt-Transistor
<b>FTIR Spektroskopie</b> Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie	<b>OFHC(-Kupfer)</b> hochleitendes sauerstofffreies Kupfer (engl. <i>oxygen-free high conductivity</i> )
<b>FWHM</b> volle Breite (eines <i>Peaks</i> ) bei halber Höhe (engl. <i>full width at half maximum</i> )	<b>OHL</b> organischer Halbleiter
<b>HAS</b> Heliumatom-Streuung (engl. <i>helium atom scattering</i> )	<b>OLED</b> organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light-emitting diode</i> )
<b>HOMO</b> höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> )	<b>OMBD</b> organische Molekularstrahlabscheidung (engl. <i>organic molecular beam deposition</i> )
<b>HTMG</b> 2,3,6,7,10,11-Hexakis(tetramethylguanidinyl)triphenylen	<b>OPV</b> organische Photovoltaik
<b>IR</b> Infrarot, früher Ultrarot	<b>QCM</b> Quarzkristallwaage (engl. <i>quartz crystal micro balance</i> )
<b>IRRAS</b> Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. <i>Infrared Reflection Absorption Spectroscopy</i> )	<b>QMS</b> Quadrupol-Massenspektrometer
	<b>RHEED</b> Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (engl. <i>reflection high energy electron diffraction</i> )
	<b>RPA</b> <i>random phase approximation</i>
	<b>SEIRA</b> oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie (engl. <i>surface enhanced infrared spectroscopy</i> )
	<b>SERS</b> oberflächenverstärkte Ramanstreuung (engl.

## A Anhang

*surface enhanced Raman spectroscopy*)

**SEM (1)** Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*)

**SEM (2)** Sekundärelektronenvervielfacher (engl. *secondary electron multiplier*)

**SM** "kleines" (organisches, meist aromatisches) Molekül zur Verwendung in der organischen Elektronik im Unterschied zu Polymeren (engl. *small molecule*)

**SPA-LEED** LEED unter Analyse des *Spot*-Profils (engl. *spot profile analysis LEED*)

**SPP** Oberflächen-Plasmon-Polariton (engl. *surface plasmon polariton*)

**STM(-IETS)** Rastertunnelmikroskopie (kombiniert mit Spektroskopie an inelastisch getunnelten Elektronen), engl. *scanning tunneling microscopy (-inelastic electron tunneling spectroscopy)*

**TDS** Thermodesorptionsspektroskopie (engl. *ther-*

*mal desorption spectroscopy*)

**TMP** Turbomolekularpumpe

**TPD** Programmierte thermische Desorption (engl. *thermal programmed desorption*)

**TSP** Titansublimationspumpe

**UHV** Ultrahochvakuum

**UPS** Photoemissionsspektroskopie im ultravioletten Spektralbereich (engl. *ultra violet photoemission spectroscopy*)

**VLEED** Beugung sehr langsamer Elektronen (engl. *very low energy electron diffraction*)

**XAS** Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption spectroscopy*)

**XES** Röntgenemissionsspektroskopie (engl. *X-ray emission spectroscopy*)

**XPS** Photoemissionsspektroskopie mit Röntgenstrahlung (engl. *X-ray photoemission spectroscopy*)



## A.2 Grundlagen der Elektrodynamik

Teile dieses und des nächsten Abschnittes im Anhang sind in vielen Lehrbüchern enthalten, bspw. [28, 103, 105–107]. Ziel dieser Zusammenstellung ist es, diese vereinheitlicht und mit konsistenter Notation zusammenzuführen.

### A.2.1 Maxwellgleichungen in Materie, Wellengleichung und Dispersion

Für das elektrische Feld  $\mathbf{E}$ , die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$ , das magnetische Feld  $\mathbf{B}$  und die magnetische Erregung  $\mathbf{H}$  gelten in Anwesenheit einer (externen) Ladungsdichte  $\rho$  und einer (externen) Stromdichte  $\mathbf{j}$  die Maxwell-Gleichungen (siehe z.B. [105]):

$$\begin{aligned}\nabla \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

Dabei sind die Feldgrößen im allgemeinen abhängig von der Ortskoordinate  $\mathbf{r}$  und der Zeit  $t$ . Elektrisches Feld und dielektrische Verschiebung sowie Magnetfeld und magnetische Erregung sind über folgende Gleichungen korreliert [107]:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \iiint \iiint \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \quad (\text{A.1a})$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \iiint \iiint \mu_0 \underline{\underline{\mu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \mathbf{H}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'. \quad (\text{A.1b})$$

Dabei bezeichnet man den Tensor  $\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$  als dielektrische Funktion und  $\underline{\underline{\mu}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$  als relative Permeabilität. Für homogene Medien (die Zeit wird ohnehin als homogen vorausgesetzt) hängen beide nur noch von den Differenzen  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  und  $t - t'$  ab. Im Rahmen der *linear response theory* wird der Zusammenhang zwischen  $\mathbf{D}$  und  $\mathbf{E}$  sowie zwischen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{H}$  darüber hinaus als proportional angenommen; das System reagiert auf ein periodisches äußeres Feld mit Frequenz  $\omega$  und Wellenvektor  $\mathbf{q}$  mit einer Antwort gleicher Frequenz und gleichen Wellenvektors. Nimmt man die betrachteten Medien weiterhin als isotrop an, werden  $\underline{\underline{\epsilon}}$  und  $\underline{\underline{\mu}}$  skalar und es ergeben sich nach Fouriertransformation<sup>1</sup> für die Fourier-Komponenten die Beziehungen

$$\begin{aligned}\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) &= \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) \\ \mathbf{B}(\mathbf{q}, \omega) &= \mu_0 \mu(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega).\end{aligned}$$

Bei so genannten *lokalen Theorien* nimmt man an, dass die räumliche Variation von  $\mathbf{D}$  und  $\mathbf{E}$  sowie von  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{H}$  identisch ist. In diesem Fall benötigt man nur die Fourierkomponenten mit  $\mathbf{q} = 0$  und man schreibt  $\epsilon(\mathbf{q} = 0, \omega) = \epsilon(\omega)$  und  $\mu(\mathbf{q} = 0, \omega) = \mu(\omega)$ . Damit haben sich

<sup>1</sup>Zur Definition siehe Abschnitt A.4.1.

die Gleichungen A.1 vereinfacht zu:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu_0 \mu(\omega) \mathbf{H}.\end{aligned}$$

Im Falle der Abwesenheit externer Ladungen und Ströme sowie für nicht-magnetische Materialien ( $\mu \equiv 1$ ) vereinfachen sich die Maxwell-Gleichungen schließlich zu:

$$\nabla(\epsilon(\omega)\mathbf{E}) = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla\mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A.4})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{A.5})$$

Dabei ist  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Mit der Annahme, dass der Rotationsoperator  $\nabla \times$  mit der zeitlichen Ableitung  $\partial/\partial t$  vertauscht und unter Verwendung der Identität  $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$  erhält man aus den Gleichungen (A.4) und (A.5) (zunächst unabhängig für das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  und das magnetische Feld  $\mathbf{B}$ ) die Wellengleichung für elektromagnetische Wellen in Dielektrika,

$$\Delta \mathbf{A} = \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A}, \quad \mathbf{A} \in \{\mathbf{E}, \mathbf{B}\}. \quad (\text{A.6})$$

Hierbei wurde im Falle  $\mathbf{A} = \mathbf{E}$  verwendet, dass in homogenen Medien und in Abwesenheit von Grenzflächen gilt  $\epsilon(\omega)\nabla\mathbf{E} = \nabla(\epsilon(\omega)\mathbf{E}) = \nabla\mathbf{D} = \rho_{\text{ext}} \stackrel{\text{hier}}{=} 0$  und daher  $\nabla\mathbf{E} = 0$ . Aufgrund der Kopplung der Maxwellgleichungen sind die Lösungen jedoch voneinander abhängig. Als periodischer Lösungsansatz für (A.6) bietet sich beispielsweise  $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{i(qx - \omega t)}$  an, eine ebene Welle, die sich in  $x$ -Richtung ausbreitet<sup>2</sup>. Dieser Ansatz löst (A.6) jedoch nur, wenn die *Dispersionsrelation*

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon(\omega)}} q \quad (\text{A.7})$$

erfüllt ist. Es gibt nun zwei Geschwindigkeiten von Interesse, die nicht zwingend gleich sein müssen: Die *Phasengeschwindigkeit* gibt an, wie schnell sich Wellenfronten gleicher Phase  $\phi_0 = qx - \omega t$  im Raum ausbreiten. Damit die Phase sich zeitlich nicht ändert, muss  $\dot{\phi}_0 = q\dot{x} - \omega = 0$  gelten, also

$$v_{\text{Ph}} = \dot{x} = \frac{\omega}{q}. \quad (\text{A.8})$$

Diese allgemeine Überlegung gilt für jede mögliche Lösung von (A.6), insbesondere auch für eine nicht-periodische. Für elektromagnetische Wellen im Vakuum ergibt sich mit (A.7)  $v_{\text{Ph}} = c$ . Von großer Bedeutung ist auch die sog. *Gruppengeschwindigkeit*, die angibt, mit welcher Geschwindigkeit sich ein aus verschiedenen Frequenzanteilen zusammengesetztes

<sup>2</sup>In der Literatur werden teilweise auch „nach links“ laufende ebene Wellen,  $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{\pm i(qx + \omega t)}$ , oder nach rechts laufende Wellen mit  $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{-i(qx - \omega t)}$  betrachtet. Beim Vergleich der optischen Konstanten muss beachtet werden, dass sich für die Notationen mit  $e^{+i\omega t}$  das Vorzeichen im Imaginärteil von dielektrischer Funktion und Brechungsindex ändert: In diesem Fall wird  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  und  $n = n' - i\kappa$  [107].

Wellenpaket (z. B. auch ein quantenmechanisch beschriebenes Teilchen) im Raum bewegt. Während die Phasengeschwindigkeit prinzipiell auch höher als die Lichtgeschwindigkeit sein kann, darf die Gruppengeschwindigkeit, die festlegt, mit welcher Geschwindigkeit elektromagnetische Informationen im betreffenden Medium höchstens übertragen werden können, nach dem Kausalitätsprinzip der Relativitätstheorie nicht größer als Lichtgeschwindigkeit sein<sup>3</sup>. Die Gruppengeschwindigkeit ist definiert als

$$v_{\text{Gr}} = \frac{\partial \omega}{\partial q}. \quad (\text{A.9})$$

Den Zusammenhang zwischen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit stellt die *Rayleighsche Beziehung*  $v_{\text{Gr}} = \frac{\partial(v_{\text{Ph}}q)}{\partial q} = v_{\text{Ph}} + q \frac{\partial v_{\text{Ph}}}{\partial q}$  her. Im Falle der proportionalen Dispersion, wie sie auch beim akustischen Oberflächenplasmon auftritt (s. Kapitel 3), sind Phasen- und Gruppengeschwindigkeit offensichtlich identisch.

### A.2.2 Optische Parameter: elektrische Suszeptibilität, Wechselstromleitfähigkeit und Brechungsindex

Die im vorangehenden Abschnitt eingeführte dielektrische Funktion  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  stellt als Materialparameter den Zusammenhang zwischen elektrischem Feld  $\mathbf{E}$  und dielektrischer Verschiebung  $\mathbf{D}$  her. Sie ist damit eng verwandt mit der *elektrischen Suszeptibilität*  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ , der Proportionalitätskonstanten zwischen elektrischer Polarisation  $\mathbf{P}$  und elektrischem Feld  $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 (\epsilon(\mathbf{q}, \omega) - 1) \mathbf{E} \equiv \epsilon_0 \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E} \quad . \quad (\text{A.10})$$

Irreführenderweise wird auch die dielektrische Responsefunktion, die den Zusammenhang zwischen induzierter Ladungsverteilung  $\rho_{\text{ind}}$  und abgeschirmtem Potential  $\phi = \phi_{\text{ext}} + \phi_{\text{ind}}$  angibt ( $\rho_{\text{ind}} = \chi \phi$ ) mit dem griechischen Buchstaben  $\chi$  und darüber hinaus als *dielektrische Funktion nach Lindhard* bezeichnet [107].

Ein weiterer häufig benutzter Parameter in diesem Zusammenhang ist die *Wechselstromleitfähigkeit*  $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$ , die den Zusammenhang zwischen induzierten Strömen  $\mathbf{j}$  und äußerem elektrischem Feld beschreibt,  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ . Die Ströme ergeben sich auch als zeitliche Ableitung der Polarisation:  $\mathbf{j} = nq \dot{\mathbf{x}} = \partial_t(nq\mathbf{x}) = \partial_t(n\mathbf{p}) = \partial_t \mathbf{P} = \partial_t(\epsilon_0 \chi \mathbf{E})$ , wobei  $nq$  die Ladungsdichte des Systems ist,  $\mathbf{x}$  der Ortsvektor einer Ladung und  $\mathbf{p} = q\mathbf{x}$  das Dipolmoment der Ladung  $q$  am Ort  $\mathbf{x}$ . Durch Vergleich der beiden Gleichungen für  $\mathbf{j}$  ergibt sich bei Annahme eines elektrischen Feldes mit harmonischer Zeitabhängigkeit  $e^{-i\omega t}$  (siehe Fußnote auf Seite 198):

$$\sigma(\mathbf{q}, \omega) = -i\omega \epsilon_0 \chi(\mathbf{q}, \omega) \quad , \quad (\text{A.11})$$

oder, aufgelöst nach der dielektrischen Funktion:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + i \frac{\sigma(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad . \quad (\text{A.12})$$

<sup>3</sup>Tatsächlich kann die Gruppengeschwindigkeit in exotischen Materialien die Lichtgeschwindigkeit überschreiten. Es muss daher streng genommen noch zwischen Gruppen- und Signalgeschwindigkeit unterschieden werden. Letztere ist immer kleiner als Lichtgeschwindigkeit, die Gültigkeit des Kausalitätsprinzips ist also auch hier gewährleistet.

Man erkennt, dass die Rollen von Real- und Imaginärteil bei dielektrischer Funktion und Wechselstromleitfähigkeit für nicht zu kleine Werte im Wesentlichen vertauscht sind.

Schließlich soll auch noch kurz der Zusammenhang zwischen dielektrischer Funktion  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  und komplexem Brechungsindex  $n(\mathbf{q}, \omega) = n'(\mathbf{q}, \omega) + i\kappa(\mathbf{q}, \omega) = \sqrt{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)}$  festgehalten werden:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n'^2 + \kappa^2 \quad , & \epsilon_2 &= 2n'\kappa \quad ; \\ n' &= \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \frac{\epsilon_1}{2}} \quad , & \kappa &= \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \frac{\epsilon_1}{2}} \end{aligned}$$

Gemein ist all diesen optischen Parametern, dass sie die Antwort eines Systems auf Anregung durch elektromagnetische Wellen vermitteln und dass sie einen Real- und einen Imaginärteil besitzen, die durch die auf dem Kausalitätsprinzip basierenden Kramers-Kronig-Relationen verknüpft sind. Auch Summenregeln lassen sich für alle optischen Parameter formulieren [107].

### A.2.3 TE- und TM-Moden

Bei Vorhandensein leitender Begrenzungsflächen gilt nicht mehr wie im Vakuum  $\nabla \mathbf{E} = 0$ , so dass Lösungen der Wellengleichung im allgemeinen nicht mehr transversal sein müssen. Man kann aber aufgrund der Linearität der Maxwellgleichungen das Superpositionsprinzip anwenden und eine allgemeine Lösung schreiben als  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{TE}} + \mathbf{E}_{\text{TM}}$ . Dabei heißt  $\mathbf{E}_{\text{TE}}$  transversal-elektrische Mode, auch s-Mode genannt,  $\mathbf{E}_{\text{TM}}$  nennt man transversal-magnetische Mode oder p-Mode. Es wäre nun möglich (und wird auch praktiziert, s. bspw. [103]), ganz allgemein Wellen mit  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{q} = 0$  (bei Ausbreitung in  $x$ -Richtung also  $\mathbf{E} = (0, E_2, E_3)$ ) TE-Moden zu nennen und solche mit  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{q} = 0$  (also  $\mathbf{B} = (0, B_2, B_3)$ ) als TM-Moden zu bezeichnen. Der Nachteil hieran ist, dass das jeweils durch die Maxwell-Gleichungen (A.4) und (A.5) daraus abgeleitete andere Feld im allgemeinen Komponenten in alle drei Raumrichtungen hat. Daher gibt es für ebene Wellen ein zweckmäßigeres Vorgehen [105]: Unter der Annahme, dass die Welle sich in  $x$ -Richtung ausbreitet und in  $y$ -Richtung homogen ist (das heißt  $\partial/\partial y = 0$ ), reduzieren sich die Gleichungen (A.4) und (A.5) auf die Komponentengleichungen

$$\begin{aligned} -\partial_3 B_2 &= \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \partial_t E_1 \\ \partial_3 B_1 - \partial_1 B_3 &= \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \partial_t E_2 \\ \partial_1 B_2 &= \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \partial_t E_3 \\ \\ -\partial_3 E_2 &= -\partial_t B_1 \\ \partial_3 E_1 - \partial_1 E_3 &= -\partial_t B_2 \\ \partial_1 E_2 &= -\partial_t B_3. \end{aligned}$$

Die Maxwell-Gleichungen zerfallen offensichtlich in zwei entkoppelte Sätze mit selbst-konsistenten Lösungen: Beim einen Lösungssatz sind nur  $E_1$ ,  $E_3$  und  $B_2$  von Null verschieden,

es handelt sich um eine TM-Mode (wenngleich nicht um die allgemeinste, die man sich vorstellen könnte) und die zugehörigen Differentialgleichungen lauten

$$-\partial_3 B_2 = \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \partial_t E_1, \quad (\text{A.13a})$$

$$\partial_1 B_2 = \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \partial_t E_3, \quad (\text{A.13b})$$

$$\partial_3 E_1 - \partial_1 E_3 = -\partial_t B_2. \quad (\text{A.13c})$$

Beim anderen Lösungssatz sind nur  $E_2$ ,  $B_1$  und  $B_3$  von Null verschieden, es handelt sich um eine TE-Mode und die zugehörigen Differentialgleichungen lauten

$$-\partial_3 E_2 = -\partial_t B_1, \quad (\text{A.14a})$$

$$\partial_1 E_2 = -\partial_t B_3, \quad (\text{A.14b})$$

$$\partial_3 B_1 - \partial_1 B_3 = \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \partial_t E_2. \quad (\text{A.14c})$$

Offensichtlich lassen sich alle Lösungen der Maxwellgleichungen (A.4) und (A.5) als Linearkombination aus TE- und TM-Moden konstruieren, vorausgesetzt man beschränkt sich auf ebene Wellen, die in einer zur Ausbreitung senkrechten Richtung homogen sind.

#### A.2.4 Elektromagnetische Wellen an Metalloberflächen

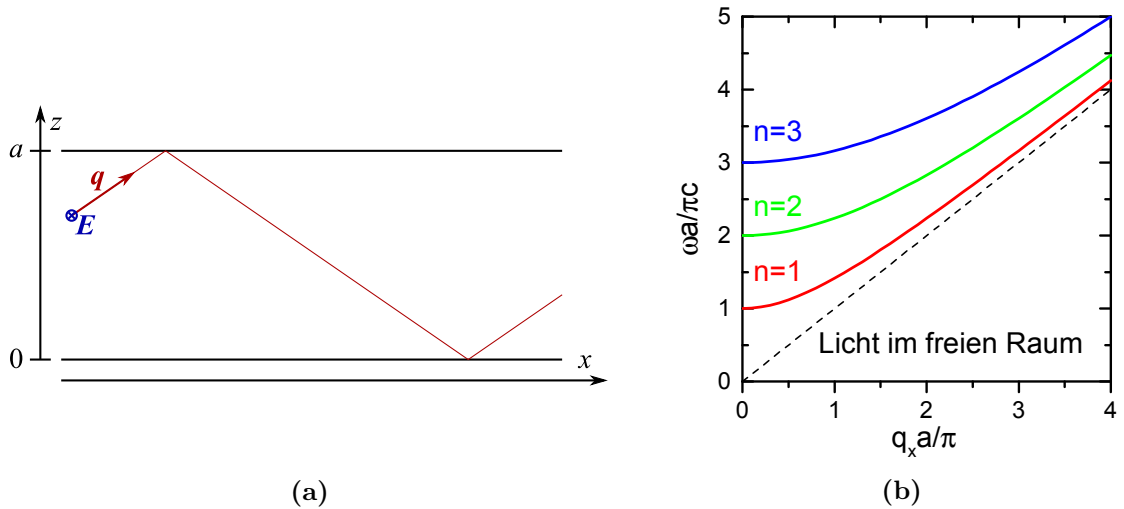
Bei der Ausbreitung in Dielektrika führt die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\omega)$  zur Abweichung von der linearen Vakuum-Dispersionsrelation. Interessanterweise führt auch das Vorhandensein einer (für IR-Licht) undurchlässigen Metalloberfläche zu einer Änderung der Vakuumdispersion, obwohl die elektromagnetische Welle sich weiterhin nur im leeren Raum ausbreitet: Grund hierfür ist die enge Lokalisierung der elektromagnetischen Welle in mindestens einer Raumrichtung. Konkret führen die auferlegten Randbedingungen dazu, dass sich die Abhängigkeit der Frequenz vom Wellenvektor in Ausbreitungsrichtung ändert.

Es ist instruktiv, sich folgendes Beispiel einer sich zwischen zwei planparallelen Metallplatten ausbreitenden e.-m. Welle vor Augen zu führen [103]. Die unendlich ausgedehnten Platten liegen parallel zur  $xy$ -Ebene und befinden sich bei  $z = 0$  und  $z = a$ .

Im Folgenden soll nun eine ebene TE-Mode betrachtet werden, die in  $y$ -Richtung polarisiert ist und sich mit Wellenvektor  $\mathbf{q} = (q_x, 0, q_z)$  ausbreitet (siehe Abb. A.1a). Bei  $z = 0$  und  $z = a$  wird die Welle jeweils reflektiert und erleidet einen Phasensprung von  $\pi$ . Man erhält somit zwei Beiträge zum resultierenden Wellenfeld:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_{0y} (e^{i(q_x x + q_z z - \omega t)} - e^{i(q_x x - q_z z - \omega t)}) \\ &= 2\mathbf{E}_{0y} \sin(q_z z) e^{i(q_x x - \omega t + \pi/2)}. \end{aligned}$$

Es bildet sich also eine stehende Welle in  $z$ -Richtung aus, die mit einer in  $x$ -Richtung laufenden Welle moduliert wird. Damit das tangenziale elektrische Feld am Ort der Metallplatten wie verlangt verschwinden kann, muss  $q_z a = n\pi$  erfüllt sein. Die Dispersionsrelation erhält man nun aus  $\omega = cq = c\sqrt{q_x^2 + q_z^2} = c\sqrt{q_x^2 + n^2\pi^2/a^2}$  und ist in Abb. A.1b dargestellt.



**Abbildung A.1:** Zur Dispersion elektromagnetischer Wellen zwischen zwei Metallplatten: (a) Ausrichtung von elektrischem Feld  $\mathbf{E}$  und Wellenvektor  $\mathbf{q}$  zwischen den in  $x$ - und  $y$ -Richtung unendlich ausgedehnten Platten bei  $z = 0$  und  $z = a$ . (b) Dispersionsrelation für die drei niedrigsten Moden mit  $n = 1$ ,  $n = 2$  und  $n = 3$ .

Für die Phasengeschwindigkeit erhält man  $v_{\text{Ph}} = \frac{\omega}{q_x} = \frac{cq}{q_x} = c\sqrt{1 + \frac{n^2\pi^2}{a^2q_x^2}} > c$ . In Abhängigkeit von der Frequenz erhält man unter Verwendung der Dispersionsrelation  $v_{\text{Ph}} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{n^2c^2\pi^2}{\omega^2a^2}}}$ . Die Gruppengeschwindigkeit ergibt sich hingegen zu  $v_{\text{Gr}} = \frac{\partial\omega}{\partial q_x} = c\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{n^2\pi^2}{a^2q_x^2}}} = c^2v_{\text{Ph}}^{-1}$ .

### A.2.5 Wellengleichung im Fourierraum und longitudinale kollektive Anregungen

Die Wellengleichung (A.6) kann auch im Fourierraum (in der Impuls-Frequenz-Domäne statt in der Orts-Zeit-Domäne) formuliert werden [105]. Dabei geht  $\nabla \rightarrow i\mathbf{q}$  und  $\partial_t \rightarrow -i\omega$ . Im allgemeinen Fall, der das Vorhandensein von Grenzflächen mit einschließt, gilt dabei nicht die bei der Herleitung von Gleichung (A.6) gemachte Annahme  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$  bzw.  $\mathbf{q}\mathbf{E} = 0$ . Dies impliziert auch, wie im vorigen Abschnitt gesehen, dass das elektrische Feld im allgemeinen nicht zwingend senkrecht zur Ausbreitungsrichtung sein muss. Man erhält für das elektrische Feld die Wellengleichung

$$\mathbf{q}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}) - q^2 \mathbf{E} = -\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}. \quad (\text{A.15})$$

Für transversal-elektrische Wellen,  $\mathbf{q}\mathbf{E} = 0$ , ergibt sich daraus wieder die Dispersionsrelation (A.7). Für longitudinal-elektrische Wellen hingegen verschwindet die linke Seite der Gleichung. Die Gleichung kann nur gerettet werden, wenn man annimmt, dass auf der rechten Seite auch die dielektrische Funktion verschwindet. Notwendige Bedingung für die

Existenz einer longitudinal-elektrischen Mode mit Frequenz  $\omega_L(\mathbf{q})$  im Festkörper ist daher

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega_L) = 0 \quad (\text{A.16})$$

## A.3 Volumenplasmonen und -phononen

### A.3.1 Drude-artige dielektrische Funktion

Um die lineare *Response* eines Metalls auf die Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes zu beschreiben, genügt es für niedrige Frequenzen bis ins mittlere Infrarot häufig, seine Eigenschaften auf die eines freien Elektronengases zu reduzieren [105], dessen Elektronen sich gegen einen ruhenden Hintergrund positiv geladener Ionenrümpfe bewegen. Als Antwort auf ein äußeres elektromagnetisches Wechselfeld beginnt das Elektronengas der Dichte  $n$  zu oszillieren, wobei die Elektronen der effektiven Masse  $m^* = \left(\frac{\partial^2 \omega(k)}{\partial k^2}\right)^{-1}$  des Leitungsbandes mit der Frequenz  $\omega_\tau = 1/\tau$  durch Stöße abgebremst werden. Diese Tatsache lässt sich durch eine Reibungskraft  $-m^* \omega_\tau \dot{\mathbf{x}}$  berücksichtigen. Damit ergibt sich die Bewegungsgleichung für ein Elektron zu:

$$m^* \ddot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E} - m^* \omega_\tau \dot{\mathbf{x}}$$

Für ein elektrisches Feld mit harmonischer Zeitabhängigkeit  $e^{-i\omega t}$  (siehe Fußnote auf Seite 198) erhält man daraus folgende (komplexe) Lösung für den Ortsvektor des Elektrons:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m^* \omega^2 + i\omega\omega_\tau} \mathbf{E}(t)$$

Jedes Elektron am Ort  $\mathbf{x}$  erzeugt ein Dipolmoment  $\mathbf{p}_{\text{el}} = -e\mathbf{x}$  und alle Dipolmomente addieren sich zur Polarisierung  $\mathbf{P}_{\text{el}} = N\mathbf{p}_{\text{el}}/V = -ne\mathbf{x}$ . Die Polarisierung wird als lineare Antwort des Systems auf das äußere Feld angenommen,  $\mathbf{P}_{\text{el}} = \epsilon_0 \chi_{\text{el}}(\omega) \mathbf{E}$ , und die dielektrische Funktion setzt sich zusammen aus dem Vakuumbeitrag 1 für unendlich hohe Frequenzen, dem Beitrag aus der Polarisierbarkeit der Ionenrümpfe  $\chi_{\text{ion}}$  und dem Beitrag der freien Elektronen  $\chi_{\text{el}}$ ,  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{ion}}(\omega) + \chi_{\text{el}}(\omega)$ . Für Frequenzen, die deutlich kleiner sind als die Resonanzfrequenz der gebundenen Elektronen, kann der Beitrag der Ionenrümpfe als konstant angenommen werden und man schreibt  $1 + \chi_{\text{ion}} \equiv \epsilon_\infty$ .  $\epsilon_\infty$  wird auch *dielektrischer Hintergrund* genannt. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E} \\ &= \epsilon_0 (\epsilon_\infty + \chi_{\text{el}}(\omega)) \mathbf{E} \\ &= \epsilon_0 \epsilon_\infty \mathbf{E} + \mathbf{P}_{\text{el}} \\ &= \epsilon_0 \left( \epsilon_\infty - \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0 \omega^2 + i\omega\omega_\tau} \right) \mathbf{E}. \end{aligned}$$

Durch Vergleich aus erster und letzter Zeile erhält man die dielektrische Funktion des freien Elektronengases zu

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\tilde{\omega}_{\text{P}}^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau} \right), \quad (\text{A.17})$$

wobei die Plasmafrequenz

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\epsilon_0}} \quad (\text{A.18})$$

eingeführt wurde [106], die von Elektronendichte und effektiver Masse abhängt. Die zweite Schreibweise benutzt die Definition der modifizierten Plasmafrequenz  $\tilde{\omega}_P = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\epsilon_0\epsilon_\infty}} = \frac{\omega_P}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$ . In dieser Schreibweise wird der Einfluss der ionischen Polarisierbarkeit besser deutlich: Das Elektronengas verhält sich bis auf den Vorfaktor  $\epsilon_\infty$  wie eines mit der Plasmafrequenz  $\tilde{\omega}_P$

### A.3.2 Volumenplasmonen und Plasmonpolaritonen

In Näherung kann man dissipative Prozesse im Metall vernachlässigen und  $\omega_\tau = 0$  setzen. Die dielektrische Funktion (A.17) wird dann reell,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}. \quad (\text{A.19})$$

#### A.3.2.1 Longitudinale Plasmonen

Wie in Abschnitt A.2.5 gezeigt, muss für die Existenz von longitudinal-elektrischen Wellen die dielektrische Funktion verschwinden,  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0$ . Dies ist für (A.19) und  $\mathbf{q} = 0$  nur bei  $\omega = \tilde{\omega}_P$  der Fall. Tatsächlich ergibt sich die Plasmafrequenz auch als Eigenfrequenz der freien Schwingung des Elektronengases gegen die positiv geladenen Ionenrümpfe im Limit großer Wellenlängen: Eine Verschiebung des Sees freier Elektronen um die Strecke  $u$  gegen den positiven Hintergrund erzeugt ein elektrisches Feld der Stärke  $E = neu/\epsilon_0$ . Die Bewegungsgleichung liest sich daher

$$\begin{aligned} nm^*\ddot{u} &= -neE = -n^2e^2u/\epsilon_0 \\ \ddot{u} + \omega_P^2u &= 0, \quad \omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\epsilon_0}}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Bei der Verschiebung des kompletten Elektronensees gegen den Hintergrund schwingen alle Elektronen in Phase, sodass dieser Fall dem Grenzfall unendlich großer Wellenlänge bzw.  $\mathbf{q} = 0$  entspricht.

Für longitudinale Schwingungen gilt (A.7) nicht, sodass man die Dispersionsrelation nicht einfach durch Einsetzen der dielektrischen Funktion in diese Gleichung erhält. Dennoch existieren longitudinale Plasmonen auch für  $\mathbf{q} \neq 0$  und sie zeigen in der Tat auch Dispersion, die in diesem Fall von der Wellenvektorabhängigkeit der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  herrührt. Für nicht zu große  $\mathbf{q}$  gilt mit der Fermigeschwindigkeit  $v_F$  [107]

$$\omega(q) \approx \omega_P + \frac{3v_F^2}{10\omega_P}q^2. \quad (\text{A.21})$$

Durch die Dispersion ändert sich die Energie der Plasmaschwingung um 10% wenn  $q = \omega_P/\sqrt{3}v_F$ ; für Kupfer entspricht dies einem Wellenvektor von  $q \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ .



### A.3.2.2 Transversale Plasmonpolaritonen

Damit sich e.-m. Wellen ungedämpft im Festkörper ausbreiten können, muss der durch die Dispersionsrelation (A.7) definierte Wellenvektor rein reell sein. Das ist bei einer reellen dielektrischen Funktion dann der Fall, wenn  $\epsilon(\omega) > 0$  ist. Für  $\omega < \omega_P/\sqrt{\epsilon_\infty}$  bzw.  $\omega < \tilde{\omega}_P$  ist  $\epsilon(\omega) < 0$ , der Wellenvektor rein imaginär und die Amplitude der Welle fällt exponentiell mit der Eindringtiefe ab. Erst für  $\omega > \tilde{\omega}_P$  kann sich e.-m. Strahlung daher im Metall ausbreiten, und sie tut dies nach (A.7) mit der Dispersionsrelation

$$\omega(q) = \sqrt{\tilde{\omega}_P^2 + \frac{c^2}{\epsilon_\infty} q^2} \quad (\text{A.22})$$

Diese Dispersionsrelation kann interpretiert werden als *avoided crossing* [359]: Für  $q \gg \sqrt{\epsilon_\infty} \frac{\tilde{\omega}_P}{c}$  geht die Dispersion gegen die einer reinen e.-m. Welle in einem Medium mit dielektrischem Hintergrund  $\epsilon_\infty$ . Für sehr kleine Wellenvektoren gleicht die Welle einer rein plasmonischen Anregung mit Frequenz  $\tilde{\omega}_P$  ohne nennenswerte Dispersion in diesem Wellenvektorbereich. Im Übergangsbereich  $q \approx \sqrt{\epsilon_\infty} \frac{\tilde{\omega}_P}{c}$  liegt eine Mischung zwischen diesen beiden Grenzfällen vor: Das Plasmon und die e.-m. Welle koppeln aneinander an und sind nicht voneinander zu trennen – das Plasmon erzeugt die e.-m. Welle und umgekehrt. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, wird diese gemischt transversal-elektromagnetische-plasmonische Mode als Plasmonpolariton bezeichnet.

### A.3.3 Volumenphononen und Phononpolaritonen

An dieser Stelle soll noch kurz auf das Pendant der plasmonischen Anregungen in Ionenkristallen eingegangen werden. Da hier keine freien Ladungsträger zur Verfügung stehen, gibt es keinen entsprechenden Anteil in der dielektrischen Funktion und daher auch keine Plasmonen. Stattdessen gibt es aufgrund der mehratomigen Basis optische Phononenzweige, die berücksichtigt werden müssen. In der Nähe des Brillouinzone-zentrums (also im Bereich des Lichtkegels) dispergieren transversal- und longitudinal-optische Phononen praktisch nicht. Daher kann man ihre jeweiligen Frequenzen  $\omega_T$  und  $\omega_L > \omega_T$  als konstant annehmen. Für die dielektrische Funktion ergibt sich im einfachsten Fall (Beschreibung der Schwingung der positiven Ionen relativ zu den negativen Ionen als ungedämpft oszillierende Polarisation, [106])

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} (\epsilon_{st} - \epsilon_\infty) = \epsilon_\infty \left( \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right). \quad (\text{A.23})$$

Diese dielektrische Funktion hat einen Pol bei  $\omega = \omega_T$  und eine Nullstelle bei  $\omega = \omega_L$ . Für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Kristall unterscheidet man dementsprechend drei Bereiche: Für  $\omega < \omega_T$  (und damit  $\omega < \omega_L$ ) sind sowohl Zähler als auch Nenner im Bruch von (A.23) positiv. Daher ist die dielektrische Funktion in diesem Bereich positiv und der Wellenvektor reell. Die gleiche Situation ergibt sich für  $\omega > \omega_L$ , da hier sowohl Zähler als auch Nenner von (A.23) negativ sind. Im Bereich zwischen Pol und Nullstelle hingegen ist der Zähler positiv, der Nenner aber negativ. Daher ist hier der Wellenvektor rein imaginär und eine elektromagnetische Welle wird exponentiell gedämpft. Dafür ist das Reflexionsvermögen in diesem Bereich, der sogenannten *Reststrahlenbande*, besonders groß,

wie man folgendermaßen einsieht: Für die Reflektivität  $R$  einer an Vakuum grenzenden Oberfläche ergibt sich bei senkrechtem Einfall aus den Fresnelschen Gleichungen [106]

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2. \quad (\text{A.24})$$

Mit  $\sqrt{\epsilon} = n = n' + i\kappa$  folgt für  $\epsilon < 0$ :  $n = i\kappa$ . Nun ist  $|\sqrt{\epsilon} \pm 1|^2 \equiv |i\kappa \pm 1|^2 = \kappa^2 + 1$  und daher die Reflektivität dieses idealen, ungedämpften Ionenkristalls im Bereich der Reststrahlenbande 100%.

Außerhalb der Reststrahlenbande können sich wie oben bereits bemerkt transversale elektromagnetische Wellen im Kristall ausbreiten und sie tun dies mit der Dispersionsrelation (A.7). Wie schon bei den Volumenplasmonen lässt sich das Ergebnis als *avoided crossing* interpretieren: Für  $\omega \rightarrow 0$  nähert sich die dielektrische Funktion der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\text{st}} = \epsilon_{\infty} \omega_{\text{L}}^2 / \omega_{\text{T}}^2$  (Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung) und die Anregung verhält sich photonartig, genauso wie für sehr große Frequenzen, wo  $\epsilon(\omega) \rightarrow \epsilon_{\infty}$  geht. Bei Annäherung an die Polstelle  $\omega_{\text{T}}$  und an die Nullstelle  $\omega = \omega_{\text{L}}$  der dielektrischen Funktion muss aufgrund der Dispersionsrelation und wegen der endlichen Frequenzen auch der Wellenvektor  $k$  divergieren (bei  $\omega_{\text{T}}$ ) bzw. gegen 0 gehen (bei  $\omega_{\text{L}}$ ). In diesen Bereichen verhält sich die Anregung rein phononartig. In beiden Fällen handelt es sich transversal optische Phononen, die allerdings im Bereich der Nullstelle von  $\epsilon(\omega)$  „zufällig“ die Frequenz der longitudinal-optischen Phononen haben, obwohl diese selbst nicht an das transversale elektromagnetische Feld koppeln können [109].

In den Bereichen der hypothetischen Schnittstellen bei  $q \approx \sqrt{\epsilon_{\infty}} \frac{\omega_{\text{L}}}{c}$  (auch für  $\omega = \omega_{\text{T}}$  liegt der Schnittpunkt bei  $q \approx \sqrt{\epsilon_{\text{st}}} \frac{\omega_{\text{T}}}{c} = \sqrt{\epsilon_{\infty}} \frac{\omega_{\text{L}}}{c}$ ) hingegen liegt aufgrund der starken Kopplung zwischen Licht und TO-Phononen eine gemischt phononisch-photonische Anregung vor, die als Phononpolariton bezeichnet wird. Eine Darstellung der diskutierten Dispersionsrelation findet sich beispielsweise in [109] (Bild 13.8).

Die Analogie zwischen Volumenphononen und -plasmonen besteht auch in deren mathematischer Beschreibung. Berücksichtigt man noch wie im Drudemodell (A.17) die endliche Lebensdauer der optischen Phononen durch Hinzunahme eines Dämpfungsterms  $i\omega_{\tau}\omega$ , so erhält man an Stelle der dielektrischen Funktion (A.23)

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \frac{\omega_{\text{T}}^2}{\omega_{\text{T}}^2 - \omega^2 - i\omega_{\tau}\omega} (\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_{\infty}) = \epsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_{\text{L}}^2 - \omega_{\text{T}}^2}{\omega^2 + i\omega_{\tau}\omega - \omega_{\text{T}}^2} \right). \quad (\text{A.25})$$

Diese dielektrische Funktion (und damit auch die daraus folgende Dispersionsrelation) stimmt exakt mit der des Drude-Modells (A.17) überein, wenn man  $\omega_{\text{T}} = 0$  und  $\omega_{\text{L}} = \tilde{\omega}_{\text{P}}$  setzt.

Schließlich sei der Vollständigkeit halber erwähnt, dass in Materialien, die sowohl über freie Elektronen als auch über optische Phononen verfügen (beispielsweise in Graphen [130, 360]), die Plasmonen an die Phononen koppeln, was wieder zu einer Mischanregung führt, die sich in einem *avoided crossing* der Plasmonendispersion mit der (flachen) Phononendispersion manifestiert.

## A.4 Experimentelles

### A.4.1 Fourier-Transformation

Folgende Formeln definieren die Fouriertransformierte  $\mathcal{FT}[f(t)](\omega)$  und die entsprechende Rücktransformation im eindimensionalen Fall:

$$\mathcal{FT}[f(t)](\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (\text{A.26})$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{FT}[f](\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (\text{A.27})$$

Für die vierdimensionale Fouriertransformation gilt entsprechend

$$\mathcal{FT}[F(\mathbf{r}, t)](\mathbf{q}, \omega) = \iiint_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt, \quad (\text{A.28})$$

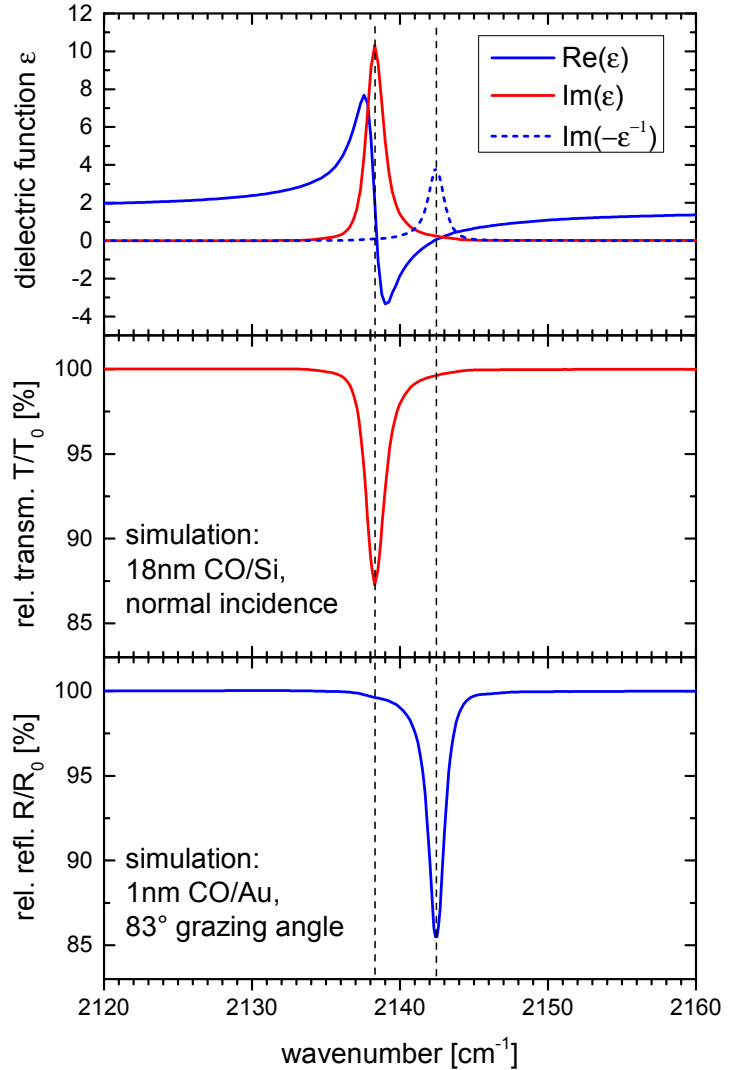
$$F(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathcal{FT}[F](\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{q} d\omega. \quad (\text{A.29})$$

### A.4.2 Anmerkungen zu IRRAS an kondensiertem CO

In den Abschnitten 2.1.2 und 8.3.1 wurde gezeigt, dass für dünne Schichten der Dicke  $d$  die relative Änderung der Transmissivität  $\Delta T/T_0(\omega)$  proportional zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\text{Im} \epsilon(\omega)$  ist, während die relative Änderung des Reflexionsvermögens  $\Delta R/R_0(\omega)$  durch die Verlustfunktion  $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega))$  bestimmt wird. Auch HREEL-Spektren werden bei Dipolanregung durch die Verlustfunktion bestimmt (Abschnitt 2.2.3.1). Da sich die jeweils gemessenen Größen unterscheiden, ist es nicht überraschend, dass die jeweils gemessenen Spektren im Allgemeinen unterschiedlich aussehen können [361–364]. Der Unterschied muss aber beim Vergleich mit Schwingungsfrequenzen aus der Gasphase oder aus der festen Phase, die fast ausschließlich in Transmission gemessen werden, berücksichtigt werden. Dieser Sachverhalt soll im Folgenden anhand der jeweils zu erwartenden Spektren von CO in der festen Phase erläutert werden.

Die dielektrische Funktion von festem CO aus Referenz 282 ist in Abb. A.2 dargestellt. Sie weist hauptsächlich eine (leicht asymmetrische) Resonanz bei einer Frequenz von  $\omega_0 = 2138,3 \text{ cm}^{-1}$  auf, die der CO-Streckschwingung zugeschrieben wird. Es handelt sich hierbei um einen starken Oszillator in dem Sinn, dass der Realteil der dielektrischen Funktion auf der Hochenergieseite der Resonanz negativ wird. Weitere schwache Beiträge wie die Streckschwingungen der natürlich enthaltenen Isotope sind im gewählten Maßstab nicht zu erkennen und werden für die folgende Diskussion keine Rolle spielen. Als Position der Resonanz wird gewöhnlich die Frequenz bezeichnet, bei der der Imaginärteil der dielektrischen Funktion sein Maximum aufweist. Sie ist daher direkt mit der Position maximaler Absorption in Transmissions- aber nicht in Reflexionsspektren verknüpft. Es muss berücksichtigt werden, dass die so definierte Resonanzposition nicht identisch mit der Frequenz  $\omega_e$  eines isolierten Moleküls ist, sondern durch die Wechselwirkung mit dessen

**Abbildung A.2:** *Oben:* Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion von CO nach Referenz 282. Die daraus resultierende Verlustfunktion  $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega))$  ist blau gestrichelt eingezeichnet. *Mitte:* Simuliertes Transmissionsspektrum einer 18 nm dicken CO-Schicht auf einem 1000  $\mu\text{m}$  dicken Siliziumwafer relativ zur Transmission des unbedeckten Wafers. *Unten:* Simuliertes Reflexionsspektrum einer 1 nm dicken Schicht auf Gold relativ zum Reflexionsvermögen der unbedeckten Oberfläche. Die Simulationen wurden auf Basis der dielektrischen Funktion aus Referenz 282 und mit Hilfe des Software-Paketes Scout [286] ausgeführt.

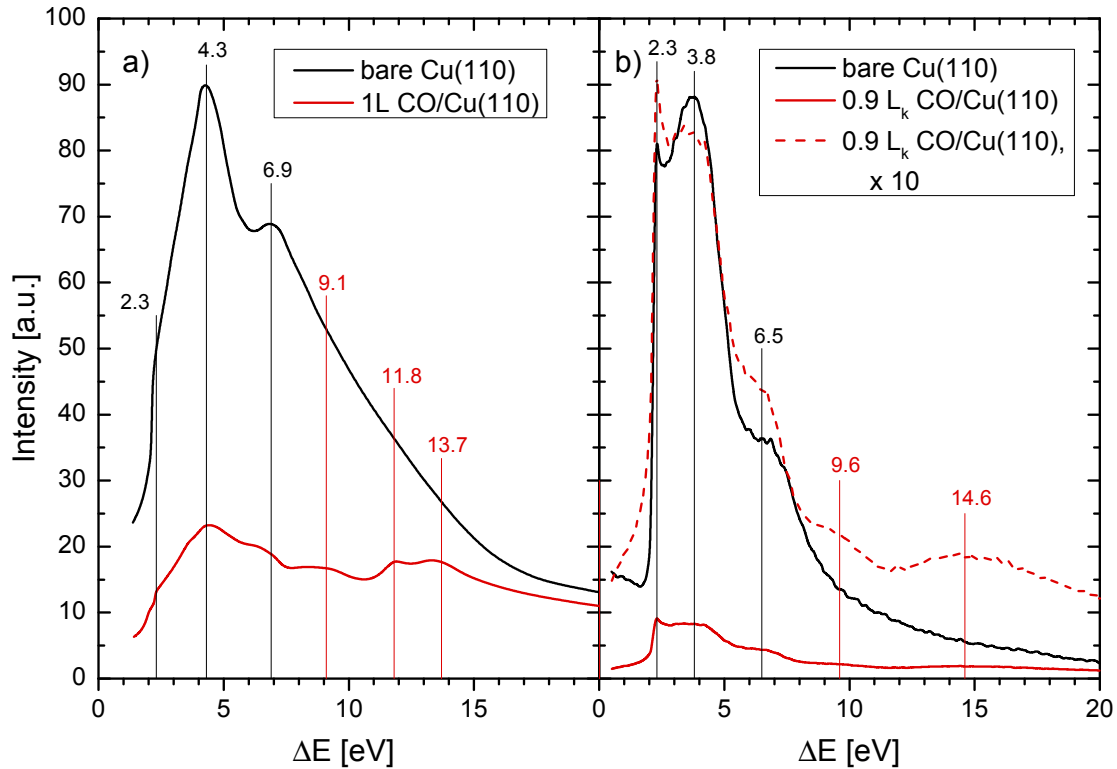


Umgebung (Matrixverschiebung) und durch Dipolkopplung modifiziert wird [285]. Diese Effekte führen zu einer Rotverschiebung der Frequenz bezüglich der Gasphasenfrequenz bei  $2143,4 \text{ cm}^{-1}$  [284] um  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

In Abb. A.2 sind simulierte Transmissions- und Reflexionsspektren zu sehen. Die Transmissionsspektren wurden bei senkrechtem Einfall simuliert, sodass der Berreman-Effekt (Abschnitt 8.3.1) keine Rolle spielt. Man erkennt perfekte Übereinstimmung der simulierten Bandenpositionen mit der Erwartung aufgrund der Lage der Maxima von  $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(\omega))$  und  $\text{Im} \epsilon(\omega)$ . Die gefundenen Positionen entsprechen der (höherfrequenten) LO-Mode (Verlustfunktion) und der TO-Mode (Imaginärteil von  $\epsilon$ ) in der Phononenspektroskopie von Festkörpern. Während der kleine aber signifikante Unterschied für eine qualitative Diskussion oft keine Rolle spielt, ist er wichtig, wenn aufgrund von beobachteten Abweichungen im Bereich weniger Wellenzahlen argumentiert wird. Ein Beispiel für solch einen Fall findet man in Referenz [287], wo aus der beobachteten Abweichung der mit IRRAS-gemessenen

Frequenz von der in Transmission gemessenen TO-Frequenz der Referenzmessung auf das Vorliegen einer anderen Phase des CO-Eises geschlossen wird. Darüber hinaus führt im Falle von CO oft die große Ähnlichkeit zwischen Gasphasenfrequenz und LO-Frequenz zu Missverständnissen. Das Zusammenfallen dieser beiden Frequenzen ist jedoch ein Spezialfall von CO und bedeutet nicht, dass sich die Gasphasenfrequenz besser zum Vergleich eignet als die Frequenz der festen Phase.

#### A.4.3 EELS an Cu(110) und CO/Cu(110)



**Abbildung A.3:** Messungen an der sauberen und mit CO besetzten Cu(110)-Oberfläche im EELS-Regime mit einer Primärenergie von  $E_0 = 47$  eV: (a) zeigt von Spitzer und Lüth veröffentlichte Messungen [119], (b) sind die eigenen Messungen mit dem ELS22. Verlustpeaks des reinen Substrats sind schwarz gekennzeichnet, die des CO-Moleküls braun.

#### A.4.4 Näherung für die Scan Lines für kleine *off-specular*-Winkel und Verlustenergien

For experimentally fixed initial energy  $E_0$ , angle of incidence  $\theta$  and off-specular angle  $\psi$  ( $\psi > 0$  towards the surface normal) and for measured energy loss  $\hbar\omega$ , the transferred momentum parallel to the surface  $q_{\parallel}$  is determined by conservation of energy and parallel momentum (see equation 2.4 in chapter 2.2):

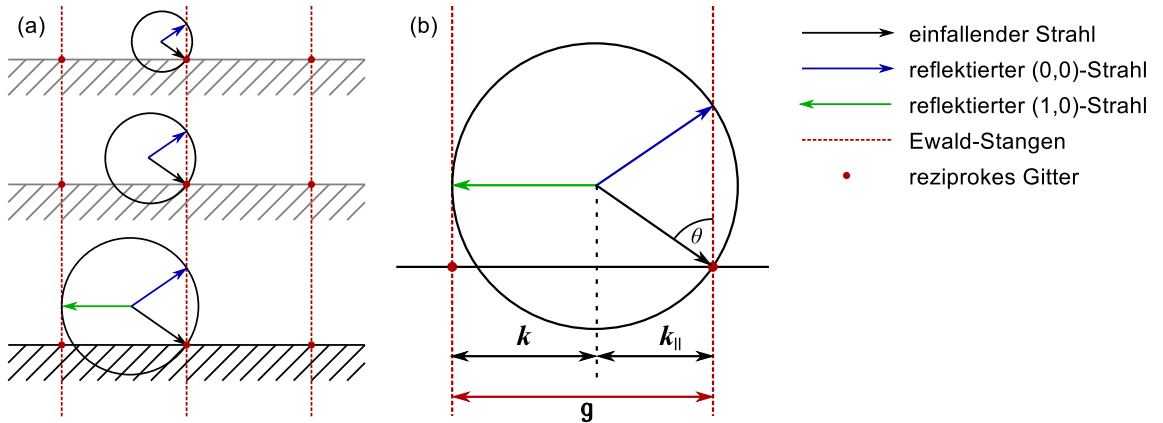
$$\hbar q_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_0} \sin \theta - \sqrt{2m_e (E_0 - \hbar\omega)} \sin(\theta - \psi). \quad (\text{A.30})$$

This expression can be expanded for small values of  $\psi$  and for  $\frac{\hbar\omega}{E_0} \ll 1$ . Using  $\sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}} \approx 1 - \frac{\hbar\omega}{2E_0}$ ,  $\sin(\theta - \psi) = \sin \theta \cos \psi - \cos \theta \sin \psi \approx \sin \theta - \psi \cos \theta$  and  $\sin \theta \gg \psi \cos \theta$ , one obtains:

$$\begin{aligned} \hbar q_{\parallel} &\approx \sqrt{2m_e E_0} \left( \sin \theta - \left(1 - \frac{\hbar\omega}{2E_0}\right) (\sin \theta - \psi \cos \theta) \right) \\ &= \sqrt{2m_e E_0} \left( \frac{\hbar\omega}{2E_0} \sin \theta + \left(1 - \frac{\hbar\omega}{2E_0}\right) \psi \cos \theta \right) \\ &\approx \sqrt{2m_e E_0} \left( \frac{\hbar\omega}{2E_0} \sin \theta + \psi \cos \theta \right). \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

#### A.4.5 Schwellenenergie für den ersten LEED-Spot

Für das Erscheinen des ersten LEED-Spots erster Ordnung gibt es eine Mindestenergie  $E_{pe}$ , wie man anhand der Ewald-Konstruktionen in Abbildung A.4 erkennen kann. Für



**Abbildung A.4:** Bedingung für das Erscheinen des (1,0) LEED-Spots. Die Länge der Pfeile steht wie üblich für den Impuls bzw. Wellenvektor eines Elektrons. (a) Ewald-Konstruktion für verschiedene kleine Primärenergien. (b) Vergrößerte Darstellung des Grenzfalls für das Erscheinen des ersten LEED-Spots erster Ordnung aus (a) unten. Bedingung für das Auftauchen des Spots ist, dass die Summe der Beträge von Primärimpuls und paralleler Komponente des Primärimpulses gerade dem betrachteten reziproken Gittervektor entsprechen.

kleine Primärenergien werden die Ewaldstangen nur an einem weiteren Punkt geschnitten,

sodass Energie- und Impulserhaltung parallel zur Oberfläche nur für den in Spiegelrichtung gestreuten Strahl mit reziprokem Gittervektor  $g = 0$  möglich ist. Erhöht man die Primärenergie, so bläht sich die Ewaldkugel auf, bis sie eine weitere Stange des reziproken Gitters berührt. Dieses Berühren ist die Bedingung für das „Aufgehen“ des LEED-Strahls erster Ordnung, sie schreibt sich unter Berücksichtigung der Richtungen im Impulsraum  $-k + k_{\parallel} = g$  (Abbildung A.4b). Mit  $k = \sqrt{2mE_0}$  und  $k_{\parallel} = \sqrt{2mE_0} \sin \theta$  erhält man daraus ( $\theta$  ist der Einfallswinkel) die in [365] angegebene Bedingung

$$2mE_0 = (\sqrt{2mE_0} \sin \theta - \hbar g)^2.$$

Mit den Abkürzungen  $p = \sqrt{2mE_0}$ ,  $x = \sin \theta$  und  $y = \hbar g$  erhält man daraus die quadratische Gleichung für  $p$

$$(1 - x^2)p^2 + 2xy p - y^2 = 0 \Leftrightarrow p = \frac{y}{x \pm 1}.$$

Da für die betrachteten Einfallswinkel  $0 \leq x \leq 1$  gilt und der gesuchte Impuls  $p < \hbar g$  ist, ist  $p = y/(x + 1)$  die gesuchte Lösung. Resubstitution und Auflösen nach der Energie ergibt die Abhängigkeit der Mindestenergie von Einfallswinkel und reziprokem Gittervektor

$$E_{\text{pe}}(g, \theta) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 g^2}{2m} \frac{1}{(\sin \theta + 1)^2}, \quad (\text{A.32})$$

was die in [41] angegebene Gleichung ist.

## A.4.6 Grundlagen zur Magnetfeldkompensation

### A.4.6.1 Calculation of the magnetic field generated by a pair of rectangular coils

**The field of one current loop.** For a compensation, it is more suitable to have pairs of quadratic or rectangular coils instead of the classical circular Helmholtz coils. In order to know more about the optimum geometry, it is useful to calculate the magnetic field along the  $z$ -axis (axis of symmetry) for such a pair. I started with Biot-Savart:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} I \int \frac{\hat{\mathbf{e}}_{12} \times d\mathbf{s}}{r_{12}^2}$$

where  $I$  is the current,  $\mathbf{r}_{12}$  the vector from the point of interest  $\mathbf{r}$  to a point on the current distribution,  $\hat{\mathbf{e}}_{12}$  the unit vector in this direction and the integration has to be performed along the current distribution (see figure A.5). First, the magnetic field generated by one side of one coil on an arbitrary point on the  $z$  axis is calculated:

$$d\mathbf{s} = \begin{pmatrix} dx \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{r}_{12} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} x \\ b/2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -b/2 \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow r_{12}^2 = x^2 + \frac{b^2}{4} + z^2,$$

$$\hat{\mathbf{e}}_{12} \times d\mathbf{s} = \frac{1}{\sqrt{x^2 + \frac{b^2}{4} + z^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ z dx \\ b/2 dx \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{B}^{a_1} = -\frac{\mu_0}{4\pi} I \int_{-a/2}^{a/2} \frac{dx}{(x^2 + \frac{b^2}{4} + z^2)^{3/2}} \begin{pmatrix} 0 \\ z \\ b/2 \end{pmatrix}.$$

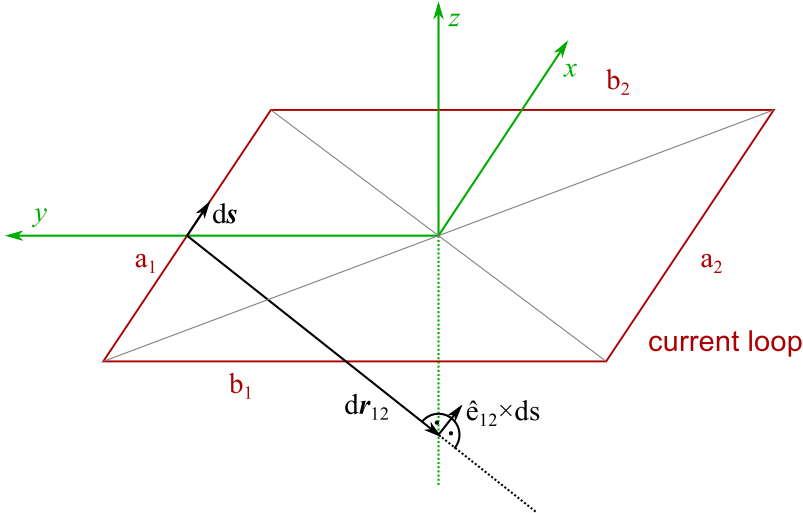
From symmetry arguments it is clear that the  $y$ -component of the contribution of  $a_1$  will cancel out with that of  $a_2$  such that only the  $z$ -component will remain (and will double by inclusion of  $a_2$ ). Thus we will only calculate the  $z$ -component of  $\mathbf{B}$ . Making use of  $\xi^2 := (\frac{b^2}{4} + z^2)$  and  $\int \frac{dx}{(x^2 + \xi^2)^{3/2}} = \frac{x}{\xi^2 \sqrt{x^2 + \xi^2}}$ , we obtain:

$$B^{a_1}(z) = -\frac{\mu_0}{4\pi} I \int_{-a/2}^{a/2} \frac{b/2 dx}{(x^2 + \frac{b^2}{4} + z^2)^{3/2}} \quad (\text{A.33})$$

$$= -\frac{\mu_0}{8\pi} I b \left[ \frac{x}{(\frac{b^2}{4} + z^2) \sqrt{\frac{b^2}{4} + z^2 + x^2}} \right]_{-a/2}^{a/2} \quad (\text{A.34})$$

$$= -\frac{\mu_0}{8\pi} I b \frac{a}{(\frac{b^2}{4} + z^2) \sqrt{\frac{b^2}{4} + z^2 + \frac{a^2}{4}}}. \quad (\text{A.35})$$





**Abbildung A.5:** Sketch of the current loop.

Thus, the  $z$ -component of the  $B$ -field generated by the conductor parts  $a_1$  and  $a_2$  is given by

$$B_{\text{tot}}^a(z) = -\frac{\mu_0}{4\pi} IA \frac{1}{(b^2/4 + z^2)\sqrt{b^2/4 + z^2 + a^2/4}},$$

where  $A \equiv ab$ . By analogy we can tell that the contribution of the parts  $b_1$  and  $b_2$  must be

$$B_{\text{tot}}^b(z) = -\frac{\mu_0}{4\pi} IA \frac{1}{(a^2/4 + z^2)\sqrt{a^2/4 + z^2 + b^2/4}}.$$

Therefore we can conclude that the  $z$ -component of the  $B$ -field generated by one rectangular conductor loop of  $N$  windings on its symmetry axis is given by

$$B_{\text{tot}}^I(z) = -\frac{2\mu_0 NIA}{\pi\sqrt{a^2 + b^2 + 4z^2}} \left( \frac{1}{a^2 + 4z^2} + \frac{1}{b^2 + 4z^2} \right).$$

**The field of a pair of current loops.** If the distance of the two loops is given by  $l$ , one of them is placed at  $z = 0$  and the other one at  $z = -l$ , then the absolute value of the resulting magnetic field on the symmetry axis is given by:

$$\begin{aligned} B(z) &= \left| B_{\text{tot}}^I(z) \right| + \left| B_{\text{tot}}^I(z+l) \right| \\ &= \frac{2\mu_0 NIA}{\pi} \left[ \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + 4z^2}} \left( \frac{1}{a^2 + 4z^2} + \frac{1}{b^2 + 4z^2} \right) + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + 4(z+l)^2}} \left( \frac{1}{a^2 + 4(z+l)^2} + \frac{1}{b^2 + 4(z+l)^2} \right) \right]. \end{aligned}$$

To symmetrize this result, one may finally substitute  $z$  by  $z' - \frac{l}{2}$  which puts the origin of the coordinate system at the center of the pair of coils (and then resubstitute  $z'$  by  $z$ ):

$$B(z) = \frac{2\mu_0 NIA}{\pi} \left[ \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + 4(z - l/2)^2}} \left( \frac{1}{a^2 + 4(z - l/2)^2} + \frac{1}{b^2 + 4(z - l/2)^2} \right) + \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + 4(z + l/2)^2}} \left( \frac{1}{a^2 + 4(z + l/2)^2} + \frac{1}{b^2 + 4(z + l/2)^2} \right) \right].$$

The formula for the field in the center point of the pair of coils ( $z = 0$ ) reduces to

$$B_0 = \frac{4\mu_0 NIA}{\pi \sqrt{a^2 + b^2 + l^2}} \left( \frac{1}{a^2 + l^2} + \frac{1}{b^2 + l^2} \right).$$

**The pair of coils as low-pass filter - the role of inductivity.** The inductivity of a pair of rectangular current loops is given by

$$L = \frac{2N\Phi(z = +l/2)}{I} = \frac{2NAB(z = +l/2)}{I} = \frac{4\mu_0}{\pi} N^2 A^2 \left[ \frac{1}{a^2 + b^2} \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right) + \frac{1}{a^2 + b^2 + 4l^2} \left( \frac{1}{a^2 + 4l^2} + \frac{1}{b^2 + 4l^2} \right) \right].$$

From this follows the current-frequency characteristic of a pair of coils and its time constant,  $\tau$ .  $\tau$  is a measure for the ability of the coils to respond to a change in applied voltage. For  $\omega = 2\pi/\tau$ , the phase shift between applied voltage and current approaches  $\text{atan}(2\pi) \approx \pi/2$ .

#### A.4.6.2 Properties of a rectangular pair of coils

It is helpful to renormalize the equation for the magnetic field  $B(z)$  derived above in order to get an equation that only depends on the geometry of the coil but not on its absolute measurements. This is done by replacing the length and width of the coils by  $\alpha = \frac{a}{l}$  and  $\beta = \frac{b}{l}$ , respectively, the  $z$  coordinate by  $\zeta = \frac{z}{l}$  and the current by the reduced current  $i = \frac{I}{l}$ . By doing so, the absolute dimension of the system,  $l$ , cancels out:

$$B(\zeta) = \frac{2\mu_0 Ni\alpha\beta}{\pi} \left[ \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 4(\zeta - 1/2)^2}} \left( \frac{1}{\alpha^2 + 4(\zeta - 1/2)^2} + \frac{1}{\beta^2 + 4(\zeta - 1/2)^2} \right) + \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 4(\zeta + 1/2)^2}} \left( \frac{1}{\alpha^2 + 4(\zeta + 1/2)^2} + \frac{1}{\beta^2 + 4(\zeta + 1/2)^2} \right) \right],$$

$$i = \frac{B(\zeta)\pi}{2\mu_0 Ni\alpha\beta} \left[ \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 4(\zeta - 1/2)^2}} \left( \frac{1}{\alpha^2 + 4(\zeta - 1/2)^2} + \frac{1}{\beta^2 + 4(\zeta - 1/2)^2} \right) + \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 4(\zeta + 1/2)^2}} \left( \frac{1}{\alpha^2 + 4(\zeta + 1/2)^2} + \frac{1}{\beta^2 + 4(\zeta + 1/2)^2} \right) \right]^{-1}.$$

If one is interested in the real current instead of the reduced one, one has to keep in mind that it scales with  $l$ .

#### A.4.6.3 Modelling the disturbing magnetic field $B_1$

To a first approximation, the source of the magnetic field can be treated as an ideal finite continuous solenoid of length  $L$  and radius  $a$ . According to [366], the  $z$ -component of its magnetic field is given in cylindrical coordinates  $(\rho, \phi, z)$  by

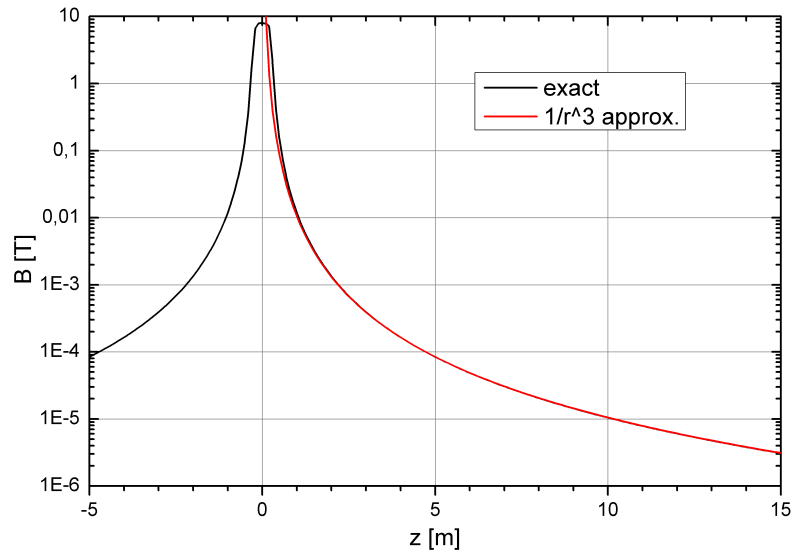
$$B_z = -\frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{1}{L} \frac{1}{2\sqrt{a\rho}} \left[ \zeta k \left( K(k^2) + \frac{a-\rho}{a+\rho} \Pi(h^2, k^2) \right) \right]_{\zeta_-}^{\zeta_+},$$

where

$$\begin{aligned} \zeta_{\pm} &= z \pm \frac{L}{2}, \\ h^2 &= \frac{4a\rho}{(a+\rho)^2}, \\ k^2 &= \frac{4a\rho}{(a+\rho)^2 + \zeta^2}, \\ K(m) &= \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1-m\sin^2\theta}} d\theta, \\ E(m) &= \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-m\sin^2\theta} d\theta, \\ \Pi(n, m) &= \int_0^{\pi/2} \frac{1}{(1-n\sin^2\theta)\sqrt{1-m\sin^2\theta}} d\theta. \end{aligned}$$

As we are again only interested in the  $B$ -field on the symmetry axis of the solenoid, we can put  $\rho = 0$  (we also ignore the algebraic sign):

$$\begin{aligned} B_z(\rho = 0) &= \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{1}{L} \frac{1}{\sqrt{4a\rho}} \left[ \zeta \frac{\sqrt{4a\rho}}{\sqrt{(a+\rho)^2 + \zeta^2}} \left( \int_0^{\pi/2} \frac{1}{1 - \frac{4a\rho}{(a+\rho)^2 + \zeta^2} \sin^2\theta} d\theta + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{a-\rho}{a+\rho} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{(1 - \frac{4a\rho}{(a+\rho)^2} \sin^2\theta)} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{4a\rho}{(a+\rho)^2 + \zeta^2} \sin^2\theta}} d\theta \right) \right]_{\zeta_-}^{\zeta_+} \Big|_{\rho=0} \\ &= \frac{\mu_0 I}{4\pi L} \left[ \frac{\zeta}{\sqrt{a^2 + \zeta^2}} \left( \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{2} \right) \right]_{\zeta_-}^{\zeta_+} \\ &= \frac{\mu_0 I}{4L} \left[ \frac{z + \frac{L}{2}}{\sqrt{a^2 + (z + \frac{L}{2})^2}} + \frac{z - \frac{L}{2}}{\sqrt{a^2 + (z - \frac{L}{2})^2}} \right]. \end{aligned}$$



**Abbildung A.6:**  $B(z)$  as calculated in the finite solenoid model and  $r^{-3}$ -approximation (fit in the region 4.4 ... 6.0m).

From the sketch in front of Lab 0.208, it can be deduced that  $L = 0.515\text{m}$  and  $a = 0.070\text{m}$  should be reasonable values for their field generating solenoid. Using these values, the current is adjusted such that the maximum value of  $B$  (at  $z = 0$ ) is  $8.0\text{T}$ . This is the case for  $I = 6.80 \cdot 10^6\text{ A}$ . The resulting magnetic field is shown in figure A.6. It is worth to mention that the asymptotic behaviour is that of the field of a magnetic dipole. This is why the  $\frac{1}{r^3}$ -fit is a (very) good approximation for the region  $z \geq 4\text{m}$ . A fit of the function  $B(z) = \frac{C}{r^3}$  in the region 4.4 ... 6.0 m yields  $C = 0.10516\text{ T m}^3$ .

#### A.4.7 Korrektur der Angebotsdosen

**Tabelle A.1:** Relative Empfindlichkeiten  $f_g$  einer Ionisationsmessröhre bezogen auf Stickstoff.

Gas	Referenz	Korrekturfaktor
CO	[69]	1,07
O <sub>2</sub>	[367]	0,87
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[367]	2,14

## A.5 Akustisches Oberflächenplasmon

### A.5.1 Limits für Interbandübergänge

In Abschnitt 3.1.3 wurde die Behauptung aufgestellt, dass es auf der Cu(111)-Oberfläche für Interbandübergänge vom Shockley-Zustand (SZ) in Volumenzustände eine obere Grenze für die Anregungsenergie gibt und umgekehrt für kleine Impulse eine untere Grenze für Interbandübergänge von Volumenzuständen in den SZ. Darauf soll an dieser Stelle näher eingegangen werden. Die Situation sei wieder durch parabelförmige Bänder wie in Abb. 3.3a charakterisiert. Die Energien des SZ und der Oberkante des Leitungsbandes (LB) seien dabei durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\mathcal{E}_{\text{SZ}}(q) = a_{\text{SZ}}q^2 - \mathcal{E}_{0,\text{SZ}} \quad (\text{A.36a})$$

$$\mathcal{E}_{\text{LB}}(q) = a_{\text{LB}}q^2 - \mathcal{E}_{0,\text{LB}} \quad (\text{A.36b})$$

Dabei ist  $a = \hbar^2/2m^*$  mit der effektiven Masse  $m^*$  für das jeweils betrachtete Band verknüpft und  $\mathcal{E}_0$  die zugehörige Bindungsenergie im Zentrum der Brillouin-Zone. Es ist nun formal zunächst einfach, die Energie auszurechnen, die zu einem Übergang vom Zustand  $(q_0, \mathcal{E}_i(q_0)) \rightarrow (q_0 + \Delta q, \mathcal{E}_j(q_0 + \Delta q))$  gehört, diese ergibt sich nämlich zu

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_j(q_0 + \Delta q) - \mathcal{E}_i(q_0). \quad (\text{A.37})$$

Werte für die effektiven Massen und Bindungsenergien nach Referenz [121] sind in Tabelle A.2 gegeben.

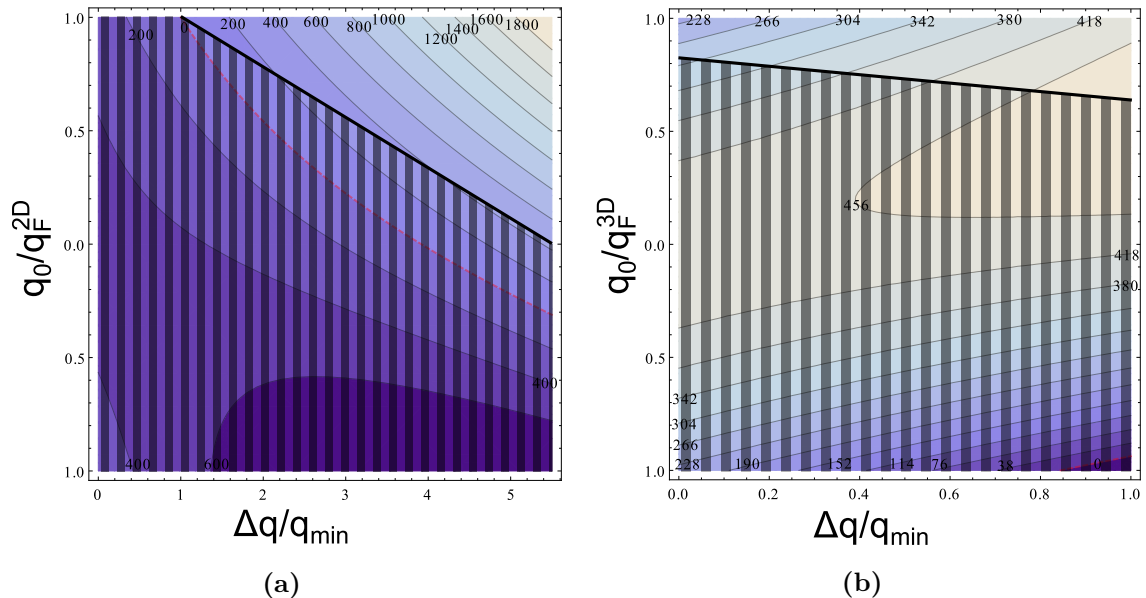
**Tabelle A.2:** Werte für die effektive Masse  $m^*$  und Bindungsenergie  $\mathcal{E}_0$  im Zentrum der Brillouin-Zone von Shockley-Zustand (SZ) und oberer Kante des Leitungsbandes (LB) nach [121].

Band	$m^*/m_e$	$\mathcal{E}_0$ [meV]
SZ	0.42	890
LB	0.31	440

#### A.5.1.1 Übergänge vom SZ in Volumenzustände

Freie Zustände im Leitungsband stehen gemäß Abb. 3.3a nur für  $q > q_{\text{F}}^{3D}$  zur Verfügung. Zustände im SZ sind dagegen nur bis  $q = q_{\text{F}}^{2D} < q_{\text{F}}^{3D}$  besetzt. Es ist daher unmittelbar einsichtig, dass nur für Impulsüberträge  $\Delta q > q_{\text{min}} := q_{\text{F}}^{3D} - q_{\text{F}}^{2D}$  Übergänge möglich sind. Für solche Übergänge ist dann auch klar, dass die größtmögliche Energie für einen Übergang von  $(q_0, \mathcal{E}_{\text{SZ}}(q_0)) \rightarrow (q_0 + \Delta q, \mathcal{E}_{\text{LB}}(q_0 + \Delta q))$  für Endzustände an der Oberkante des Leitungsbandes benötigt wird. Daneben sind kontinuierlich Übergänge bis zum Fermineau, also bis zu  $\Delta\mathcal{E} = 0$  möglich. Es stellt sich nun die Frage, für welchen der erlaubten Impuls-Startwerte  $q_0$  für vorgegebenes  $\Delta q$  die Anregungsenergie maximal wird. Eingesetzt in Gleichung (A.37) ergibt sich für diesen Fall die Übergangsenergie zu

$$\Delta\mathcal{E}_{\text{SZ} \rightarrow \text{LB}}(q_0, \Delta q) = (-\Delta\mathcal{E} + a_{\text{LB}}\Delta q^2) + 2a_{\text{LB}}\Delta q q_0 + \Delta_a q_0^2. \quad (\text{A.38})$$



**Abbildung A.7:** Energien  $\Delta\mathcal{E}(q_0, \Delta q)$  für Interbandübergänge zwischen Shockley-Zustand und Oberkante des Leitungsbandes für verschiedene Kombinationen des Ausgangsimpulses  $q_0$  und des Impulsübertrags  $\Delta q$ . (a) Übergänge vom Shockley-Zustand ins Leitungsband. (b) Vom Leitungsband in den Shockley-Zustand. Die Energie-Skalen (in meV) entnimmt man den eingezeichneten Äquipotentiallinien. Die schraffierten Flächen sind aufgrund von Energie- und Impulserhaltung verboten. Die roten Linien kennzeichnen  $\Delta\mathcal{E} = 0$ .

Zur übersichtlicheren Schreibweise wurden die Größen  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{0, \text{LB}} - \mathcal{E}_{0, \text{SZ}} > 0$  und  $\Delta a = a_{\text{LB}} - a_{\text{SZ}} > 0$  definiert. Dabei muss für den Impuls des Grundzustandes jeweils gelten  $q_F^{3D} - \Delta q \leq q_0 \leq q_F^{2D}$ . Aufgrund dieser Einschränkung wird die eigentlich einfache Aufgabe, den Ausgangsimpuls zu bestimmen, für den die Übergangsenergie maximal wird, doch recht unübersichtlich. Da  $\Delta a > 0$  lässt sich allerdings schnell sagen, dass es für festes  $\Delta q$  kein globales Maximum als Funktion von  $q_0$  geben kann. Das Maximum wird also immer bei einer der Grenzen  $q_F^{3D} - \Delta q$  oder  $q_F^{2D}$  liegen. Dies soll numerisch untersucht werden. In Abb. A.7a ist die Übergangsenergie gemäß Gleichung (A.38) als Funktion des Impulsübertrages  $\Delta q$  und des Ausgangsimpulses  $q_0$  dargestellt. Die obere Kante der Abbildung entspricht  $q_0 = q_F^{2D}$ . Ausgangszustände mit größerem Impuls stehen nicht zur Verfügung. Nur für Punkte oberhalb des schraffierten Bereichs wird die Bedingung  $q_0 \geq q_F^{3D} - \Delta q$  eingehalten. In diesem Bereich ist die Anregungsenergie für festgehaltenes  $\Delta q$  offensichtlich eine monoton wachsende Funktion des Ausgangsimpulses  $q_0$ . Daher lässt sich schließen, dass die Übergänge mit Impulsübertrag  $\Delta q$  dann die maximale Energie benötigen, wenn sie von der Fermikante des SZ zur oberen Kante des LB stattfinden. Alle anderen möglichen Übergänge mit gleichem Impulsübertrag sind mit einer kleineren Aktivierungsenergie  $\Delta\mathcal{E}_{\text{SZ} \rightarrow \text{LB}}$  möglich. Die obere Kante der Übergänge vom SZ in Volumenzustände folgt daher dem Verlauf der oberen Kante des Leitungsbandes oberhalb der Fermienergie wie in Abb. 3.3 dargestellt.

### A.5.1.2 Übergänge von Volumenzuständen in den SZ

Für Impulsüberträge  $\Delta q \geq q_{\min}$  sind im einfachen hier benutzten Modell Übergänge mit beliebiger Energie möglich. Man sieht dies beispielsweise, wenn man als Endzustand die Fermikante des SZ wählt. Für jede Energie  $\Delta\mathcal{E}_{\text{LB}\rightarrow\text{SZ}}$  findet man dann einen Zustand  $(q_{\text{F}}^{2D} + \Delta q, \mathcal{E}_{\text{F}} - \Delta\mathcal{E}_{\text{LB}\rightarrow\text{SZ}})$ , der im Kontinuum der besetzten Volumenzustände liegt. Für Impulsüberträge  $\Delta q < q_{\min}$  allerdings gibt es eine Mindestenergie, die für Interbandübergänge zum SZ zur Verfügung stehen muss. Die Analyse ist analog zum Vorgehen bei den Übergängen vom SZ in Volumenzustände. Wieder genügt es (zumindest für  $|q_0| < |q_{\text{F}}^{3D}|$ ), die Oberkante des Leitungsbandes zu betrachten, da für einen Ausgangsimpuls  $q_0$  der höchste besetzte Zustand Anlass zum niederenergetischsten Übergang gibt. Daher kann man die Übergangsenergie als Funktion des Impulsübertrages  $\Delta q$  und des Ausgangsimpulses  $q_0$  wie folgt darstellen:

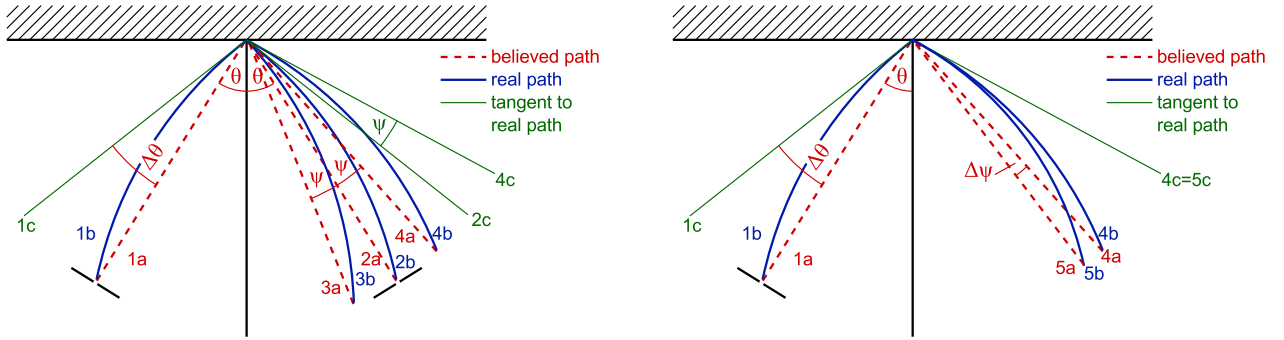
$$\Delta\mathcal{E}_{\text{LB}\rightarrow\text{SZ}}(q_0, \Delta q) = (\Delta\mathcal{E} + a_{\text{SZ}}\Delta q^2) + 2a_{\text{SZ}}\Delta q q_0 - \Delta_a q_0^2. \quad (\text{A.39})$$

Diese Funktion ist in Abb. A.7b geplottet. Diesmal muss der Ausgangsimpuls die Bedingung  $q_{\text{F}}^{2D} - \Delta q < q_0 < q_{\text{F}}^{3D}$  erfüllen. Dies entspricht erneut Punkten oberhalb des schraffierten Bereichs. Hier ist die Anregungsenergie für festgehaltenes  $\Delta q$  eine monoton fallende Funktion des Ausgangsimpulses  $q_0$ . Daher erhält man den minimalen Energieübertrag für gegebenes  $\Delta q$  wenn der Ausgangszustand der Schnittpunkt der oberen Kante des Leitungsbandes mit dem Fermineau ist. Die untere Kante der Übergänge von Volumenzuständen in den SZ entspricht daher dem Verlauf des SZ oberhalb der Fermienergie wie in Abb. 3.3 dargestellt.

### A.5.2 Einfluss eines Magnetfeldes in der Streukammer auf die geometrischen Parameter $\theta$ und $\psi$

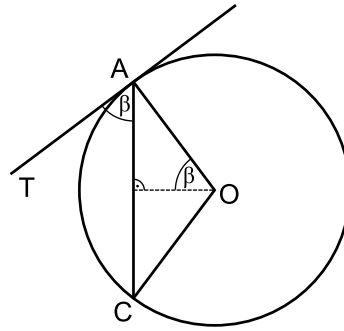
The effect of a magnetic field penetrating into the scattering chamber is that the beam electrons are propagating no longer on a straight path but on a circular arc, the radius of which is determined by the magnetic field strength  $B$  and the kinetic energy  $E_{\text{kin}}$  of the electrons (compare Fig. A.8a). For the elastically scattered electrons (and for the inelastically scattered as well), the real angle of incidence is therefore different from the believed one. However, the specular geometry remains the specular one since the electrons are changing their travel direction at the surface; this is why they are deflected back to the assumed correct position of the analyzer for specular reflection. The same is true for electrons which are scattered inelastically (and possibly off-specular), but with negligible energy transfer with respect to the primary energy,  $\frac{\hbar\omega}{E_0} \ll 1$ : The radius is nearly not affected by the scattering process, and a real off-specular angle  $\psi$  will result into a measured off-specular angle which is identical to the real one.<sup>4</sup> Only if the energy transfer is considerable with respect to the primary energy (which is certainly the case for the ASP measured with low energy), the path radius of the reflected electrons is changed which leads to a modified off-specular angle, see Fig. A.8b. The direction of the change depends both on the algebraic signs of the magnetic field and of  $\psi$  itself. In the following, the influence of a magnetic field

<sup>4</sup>Of course, the situation for an experimental physicist is inverted: One should rather say that the electrons which are detected under an intended off-specular angle  $\psi$  with respect to the specular direction corresponding to the believed angle of incidence have indeed been scattered by  $\psi$  off the real specular direction.



(a) Geometry for negligible energy loss. Labels with the same number belong together. The magnetic field leads to a modification of the angle of incidence  $\theta$  by  $\beta = \Delta\theta$  but the off-specular angle  $\psi$  is unaltered.

(b) Geometry if a considerable fraction of kinetic energy is transferred. Beams 2 and three from (a) are omitted for clarity. Electrons without energy loss would take path 4b as before; electrons which have lost the energy  $\hbar\omega$  take path 5b instead with the same tangent but a smaller radius. This changed radius with respect to the incoming electrons leads to a deviation in the off-specular angle  $\Delta\psi = \beta^{\dagger} - \beta$  (see text for details).



(c) Sketch helping to determine the secant-tangent-angle  $\beta$ .  $\overline{AC}$  can be identified with  $na$  from Fig. A.8a and  $\overline{OC}$  can be identified with  $nb$ .

Abbildung A.8: Geometric considerations.

on the experimentally determined angles is investigated quantitatively:

### A.5.2.1 Influence on $\theta$

The real angle of incidence is determined by the angle between the tangent to the electron path in the scattering point and the surface normal (Fig. A.8a). The deviation to the believed angle of incidence therefore is given by the so-called secant-tangent-angle  $\beta = \arcsin\left(\frac{\overline{CA}}{2\overline{OA}}\right)$  (Fig. A.8c). In our case,  $\overline{CA}$  can be considered to be the distance between main monochromator and central axis of the scattering chamber and  $\overline{OA}$  is simply the



radius  $r$  of the electron path. Equating the Lorentz force and the centripetal force, one obtains  $r = \frac{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}{eB} = 3,37 \text{ m} \frac{\sqrt{E[\text{eV}]}}{B[\mu\text{T}]}$ . Therefore, the final result for the difference between believed angle of incidence and real angle of incidence is given by

$$\Delta\theta = \beta = \arcsin\left(\frac{\overline{CAB}e}{2\sqrt{2m_e E_0}}\right). \quad (\text{A.40})$$

If  $\frac{\overline{CA}}{r} \ll 1$  which might be expected, the arcsin operation can be omitted.

### A.5.2.2 Influence on $\psi$

As mentioned before, an influence of  $\psi$  is only expected if a considerable part of the primary energy is transferred in the scattering process, the reason being the change of the path radius with respect to the elastically scattered electrons. Geometric considerations (Fig. A.8b) lead to the result that the change of the off-specular angle  $\psi$  is equal to the difference of secant-tangent-angles  $\beta$  and  $\beta^\dagger$  of electrons with kinetic energies  $E_0$  and  $(E_0 - \hbar\omega)$ , respectively. Note that the tangent is the same for both arcs. This leads to

$$\Delta\psi := \psi - \tilde{\psi} = \beta^\dagger - \beta = \arcsin\left(\frac{\overline{CAB}e}{2\sqrt{2m_e(E_0 - \hbar\omega)}}\right) - \arcsin\left(\frac{\overline{CAB}e}{2\sqrt{2m_e E_0}}\right) \quad (\text{A.41})$$

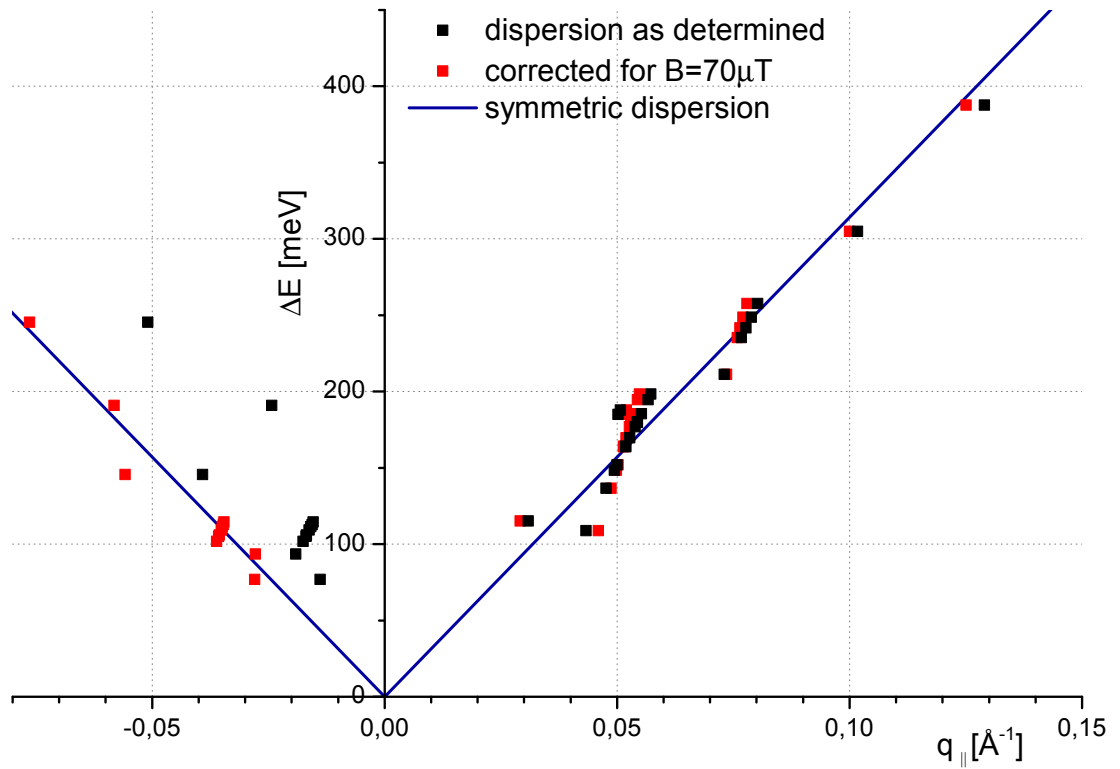
Again, this result may be simplified for  $\frac{\hbar\omega}{E_0} \ll 1$ , and it may then even be expressed in terms of the change in  $\Delta\theta$  (using  $\frac{1}{1 - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{2E_0}$ ):

$$\begin{aligned} \Delta\psi &\approx \frac{\overline{CAB}e}{2\sqrt{2m_e E_0}} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}}} - 1 \right) \\ &\approx \frac{\overline{CAB}e}{2\sqrt{2m_e E_0}} \cdot \frac{\hbar\omega}{2E_0} \\ &\approx \Delta\theta \cdot \frac{\hbar\omega}{2E_0}. \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

So, the (absolute) effect on  $\psi$  is attenuated by a factor of  $\frac{\hbar\omega}{2E_0}$  with respect to that on  $\theta$ ; however, the relative effect may be important since usually not too large values for  $\psi$  are used in experiments.

### A.5.2.3 Application to the measured ASP dispersion

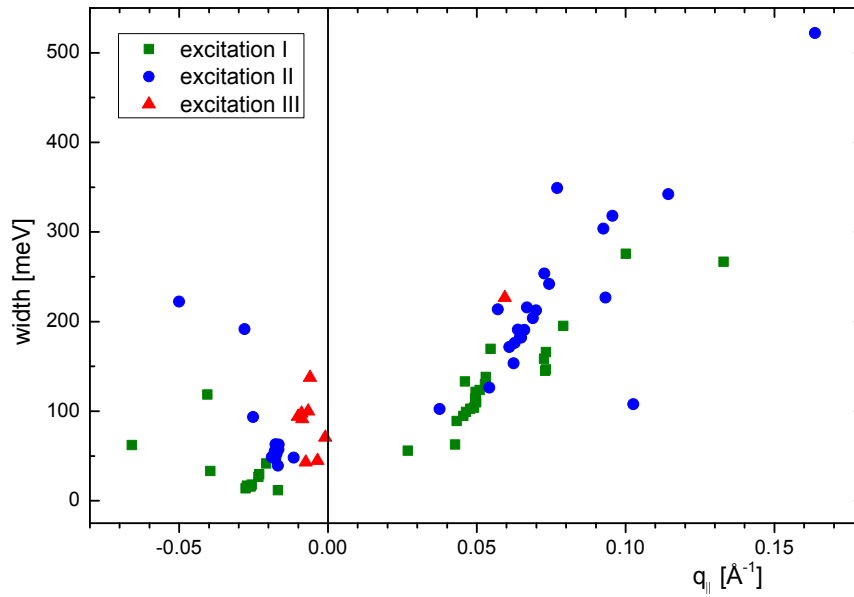
The above-standing insights can be used to symmetrize the asymmetric ASP dispersion that is obtained if one single loss is assumed (compare chapter 3). The data points corrected to a hypothetical magnetic field of  $B = 70 \mu\text{T}$  are shown in figure A.9. Thus, a magnetic field can be a possible reason for an asymmetric dispersion relation measured by HREELS. However, in our case, the needed magnetic field (after compensation by the  $\mu$ -metal shielding!) is unreasonably high (roughly two times the earth's magnetic field) such that the explanation



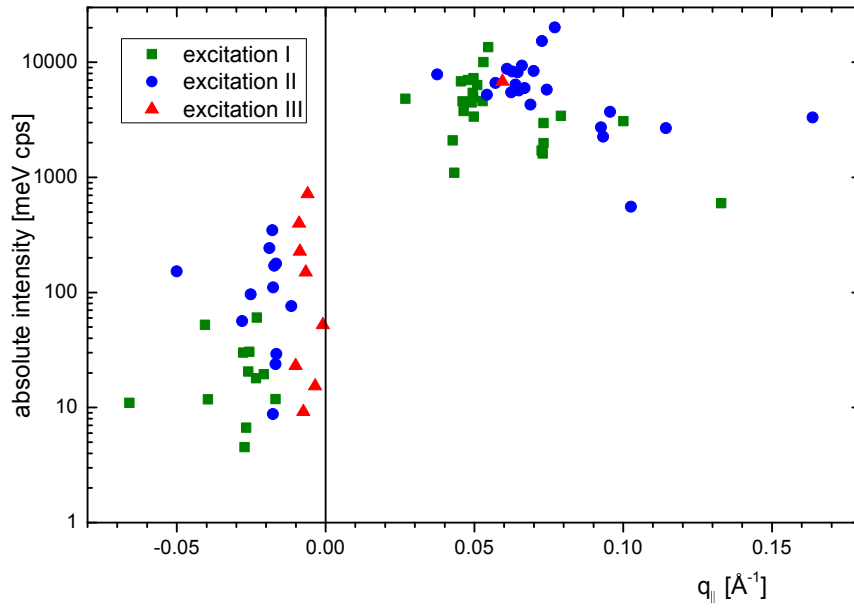
**Abbildung A.9:** The asymmetric ASP dispersion that is obtained if one single loss is assumed (black points) can be symmetrized by correction for a hypothetical residual magnetic field  $B = 70 \mu\text{T}$  in the scattering chamber (red points).

of the asymmetry by several superimposed excitations that are evident anyway is much better and more convincing.

## A.5.3 Intensität und Breite des ASPs in Abhängigkeit vom Impuls



**Abbildung A.10:** Die aus den Fits an Spektren wie aus Abb. 3.5 bestimmten Linienbreiten  $w = 2\sigma = \text{FWHM}/\sqrt{2 \ln 2}$  der beobachteten Anregungen auf Cu(111) (Pischel *et al.* [94], *Supporting Information*). Wie beim ASP auf Au(111) [129] erkennt man die Verbreiterung der Anregungen I und II mit zunehmendem Impuls.



**Abbildung A.11:** Von den Fits an Spektren wie aus Abb. 3.5 gelieferte absolute Intensitäten der drei Anregungen (Pischel *et al.* [94], *Supporting Information*). Man erkennt deutlich die etwa zwei Größenordnungen höheren Streuquerschnitte für positive  $q_{\parallel}$ , die nicht alleine durch die zunehmende Linienbreite (s. o.) erklärt werden können. Dies ist ein Hinweis auf den Beitrag der Dipolstreuung zur Anregung des ASPs. Außerdem erkennt man die unterschiedlichen Verhältnisse der Anregungen I und II in Abhängigkeit des Impulszeichens. Da Anregung II für  $q_{\parallel} < 0$  dominiert, ist es hier für die Bestimmung der ASP-Dispersion besonders wichtig, die verschiedenen Beiträge zu trennen.

## A.6 Anisotrope Änderung des Oberflächenwiderstandes

### A.6.1 Ausdruck des Parameters $w$ in der Fresnelschen Reflektivität durch Langreths Parameter

Der Parameter  $w = \cos \theta_t / n \cos \theta_i$  aus Gleichung (4.1) lässt sich folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned}
 w^2 &= \frac{1}{n^2} \frac{1 - \sin^2 \theta_t}{\cos^2 \theta_i} \\
 &= \frac{1}{n^2} \frac{1 - 1/n^2 \sin^2 \theta_i}{\cos^2 \theta_i} \\
 &= \frac{1}{n^2 \cos^2 \theta_i} - \frac{1}{n^2} \tan^2 \theta_i \quad | \quad 1 + \tan^2 \alpha = 1/\cos^2 \alpha \\
 &= \frac{1}{n^2} + \frac{1}{n^2} \tan^2 \theta_i - \frac{1}{n^4} \tan^2 \theta_i \\
 &= \frac{1}{n^4} \tan^2 \theta_i (n^2 \cot^2 \theta_i + n^2 + 1) \\
 &= \frac{n^2(\cot^2 \theta_i + 1) - 1}{n^4 \cot^2 \theta_i} \\
 &= \frac{\epsilon(\zeta^2 + 1) - 1}{\epsilon^2 \zeta^2} \\
 &= \frac{\zeta'^2}{\epsilon^2 \zeta^2},
 \end{aligned}$$

also  $w = \frac{\zeta'}{\epsilon \zeta}$ .

### A.6.2 Herleitung der adsorbatinduzierten relativen Änderung der Reflektivität nach Langreth

Der erste Schritt besteht darin, den erhaltenen Ausdruck für den Reflexionskoeffizienten  $r(\zeta, \zeta', \epsilon, \tau, \sigma)$  der adsorbatbedeckten Oberfläche nach Gl. (4.2) in der Annahme, dass die Oberflächenpolarisation ( $n\alpha$ ) eine kleine Störung darstelle, nach den Parametern  $\tau$  und  $\sigma$  zu entwickeln. Eine Taylorentwicklung erster Ordnung ergibt

$$r(\zeta, \zeta', \epsilon, \tau, \sigma) \approx r(\zeta, \zeta', \epsilon, 0, 0) + \left. \frac{\partial r}{\partial \tau} \right|_{\tau=\sigma=0} \tau + \left. \frac{\partial r}{\partial \sigma} \right|_{\tau=\sigma=0} \sigma. \quad (\text{A.43})$$

Eine Rechnung ergibt

$$\left. \frac{\partial r}{\partial \tau} \right|_{\tau=\sigma=0} = \frac{-2/\zeta}{(1 + \zeta'/\epsilon\zeta)^2} \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial r}{\partial \sigma} \right|_{\tau=\sigma=0} = \frac{2\zeta'^2/\epsilon^2\zeta}{(1 + \zeta'/\epsilon\zeta)^2}.$$

Daraus erhält man durch Einsetzen in (A.43)

$$\begin{aligned}
 r(\zeta, \zeta', \epsilon, \tau, \sigma) &\approx \frac{1 - \zeta'/\epsilon\zeta}{1 + \zeta'/\epsilon\zeta} - \frac{-2/\zeta}{(1 + \zeta'/\epsilon\zeta)^2} \tau + \frac{2\zeta'^2/\epsilon^2\zeta}{(1 + \zeta'/\epsilon\zeta)^2} \sigma \\
 &= \frac{1 - \zeta'/\epsilon\zeta}{1 + \zeta'/\epsilon\zeta} \left( 1 - \frac{2\tau/\zeta}{1 - \zeta'^2/\epsilon^2\zeta^2} + \frac{2\sigma\zeta'^2/\epsilon^2\zeta}{(1 - \zeta'^2/\epsilon^2\zeta^2)} \right)
 \end{aligned}$$

$$= r_{\text{Fresnel}} \left( 1 - \frac{2\tau/\zeta - 2\sigma\zeta'^2/\epsilon^2\zeta}{(1-\zeta'^2/\epsilon^2\zeta^2)} \right).$$

Dies ist der von Langreth angegebene Zusammenhang Gl. (3.14) aus Referenz [157]. Dem Klammerausdruck entnimmt man die explizite Darstellung der in Abschnitt 4.2.1 erwähnten Funktion  $f(\zeta, \zeta', \epsilon, \tau, \sigma)$ .

Als nächstes kann man die Parameter  $\tau$  und  $\sigma$  resubstituieren:

$$\begin{aligned} \frac{r}{r_{\text{Fresnel}}} &= 1 - \frac{2\tau/\zeta - 2\sigma\zeta'^2/\epsilon^2\zeta}{1 - \zeta'^2/\epsilon^2\zeta^2} \\ &= 1 - 2 \cdot (-4\pi i q_x) \frac{(n\alpha_{\perp})/(\zeta - (n\alpha_{\parallel})) \frac{\epsilon(\zeta^2+1)-1}{\epsilon^2\zeta}}{1 - \frac{\epsilon(\zeta^2+1)-1}{\epsilon^2\zeta}} \\ &= 1 + 8\pi i q_x \frac{(n\alpha_{\perp})\epsilon^2\zeta - (n\alpha_{\parallel})\zeta(\epsilon(\zeta^2+1) - 1)}{\epsilon^2\zeta^2 - \epsilon(\zeta^2+1) + 1} \\ &= 1 + 8\pi i \frac{q_x}{\sin\theta} \cos\theta \frac{(n\alpha_{\perp})\epsilon^2 - (n\alpha_{\parallel})(\epsilon\zeta^2 + \epsilon - 1)}{(\epsilon - 1)(\epsilon\zeta^2 - 1)} \\ &= 1 + 8\pi i q \cos\theta \cdot x \\ &= 1 + iy. \end{aligned}$$

Dabei wurden  $q_x = q \sin\theta$  benutzt und die Abkürzungen  $x$  und  $y$  eingeführt, um den Ausdruck übersichtlicher zu schreiben.  $y = y_1 + iy_2$  ist im allgemeinen eine komplexe Funktion mit Real- und Imaginärteil. In der oben gemachten Annahme, dass das Adsorbat zunächst zu kleinen Störungen der Fresnelschen Reflektivität führt, sollte auch gelten  $|y| \ll 1$ . Für diese Bedingung lässt sich die relative Änderung der Reflektivität in erster Ordnung nähern zu

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R_{\text{Fresnel}}} &\equiv \left| \frac{r}{r_{\text{Fresnel}}} \right|^2 - 1 = (1 + iy) \cdot (1 + iy)^* - 1 \\ &= (1 + iy_1 - y_2)(1 - iy_1 - y_2) - 1 \\ &= -iy_1 - y_2 + iy_1 + y_1^2 - iy_1y_2 - y_2 + iy_1y_2 + y_2^2 \\ &= -2y_2 + y_1^2 + y_2^2 \\ &\approx -2y_2 + \mathcal{O}(y^2) \\ &= -16\pi q \cos\theta \text{Im} \left\{ \frac{(n\alpha_{\perp})\epsilon^2 - (n\alpha_{\parallel})(\epsilon\zeta^2 + \epsilon - 1)}{(\epsilon - 1)(\epsilon\zeta^2 - 1)} \right\}. \end{aligned}$$

Dabei wurde im letzten Schritt die Substitution durch  $y$  und  $x$  rückgängig gemacht. Die letzte Zeile ist identisch mit Gl. (3.15) aus Referenz [157].

Im infraroten Spektralbereich ist der Betrag der dielektrischen Funktion des (metallischen) Substrates üblicherweise sehr groß. Dazu wird in IRRAS-Geometrie bei nahezu streifendem Einfall gemessen, sodass  $|\epsilon| \cot^2\theta > |\epsilon| \cos^2\theta \gg 1$  üblicherweise als gerechtfertigte Annahme gelten kann.

Damit erhält man weiter

$$\frac{\Delta R}{R_{\text{Fresnel}}} = -16\pi q \cos\theta \text{Im} \left\{ \frac{(n\alpha_{\perp})\epsilon^2 - (n\alpha_{\parallel})(\epsilon \cot^2\theta + \epsilon - 1)}{(\epsilon - 1)(\epsilon \cot^2\theta - 1)} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 &\approx -16\pi q \cos \theta \operatorname{Im} \left\{ \frac{(n\alpha_{\perp})\epsilon^2 - (n\alpha_{\parallel})(\epsilon \cot^2 \theta + \epsilon)}{(\epsilon)(\epsilon \cot^2 \theta)} \right\} \\
 &= -16\pi q \cos \theta \operatorname{Im} \left\{ (n\alpha_{\perp}) \tan^2 \theta - \frac{(n\alpha_{\parallel})}{\epsilon \cos^2 \theta} \right\} \\
 &= -\frac{16\pi q}{\cos \theta} \operatorname{Im} \left\{ (n\alpha_{\perp}) \sin^2 \theta - \frac{(n\alpha_{\parallel})}{\epsilon} \right\}.
 \end{aligned}$$

Dieses Resultat schließlich entspricht Gl. (3.16) aus Referenz [157]. Um den Ausdruck mit dem analogen von Persson [113] vergleichen zu können, werden schließlich die Oberflächenpolarisierbarkeiten ( $n\alpha$ ) durch Feibelmans  $d$ -Parameter ersetzt [158],

$$4\pi(n\alpha_{\perp}) = d_{\perp}(1 - \epsilon^{-1}) \approx d_{\perp} \quad \text{und} \quad 4\pi(n\alpha_{\parallel}) = d_{\parallel}(\epsilon - 1) \approx d_{\parallel}\epsilon. \quad (\text{A.44})$$

Bei den Näherungen wurde wieder  $\epsilon \gg 1$  verwendet.

Damit erhält man zu guter Letzt den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta R}{R_{\text{Fresnel}}} &= -\frac{4q}{\cos \theta} \operatorname{Im} \left\{ d_{\perp} \sin^2 \theta - d_{\parallel} \right\} \\
 &= -\frac{4\omega \sin^2 \theta}{c \cos \theta} \left[ \operatorname{Im}(d_{\perp}) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \operatorname{Im}(d_{\parallel}) \right].
 \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

### A.6.3 Herleitung der adsorbatinduzierten relativen Änderung der Reflektivität nach Persson

Auch hier wird die Notation nach Langreth [157] benutzt:

$$\begin{aligned}
 \zeta &= q_z/q_x = \cot \theta \\
 \zeta'^2 &= (q'_z/q_x)^2 = \epsilon(\zeta^2 + 1) - 1 \\
 \Rightarrow (q_z/q'_z)^2 &= (\zeta/\zeta')^2 = \zeta^2/(\epsilon(\zeta^2 + 1) - 1)
 \end{aligned}$$

Feibelman zeigt ([158], Gl. 2.81) dass das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten  $r/r^{\text{cl}}$  (adsorbatbedeckt : sauber) für  $p$ -polarisiertes Licht gegeben ist durch

$$\frac{r}{r^{\text{cl}}} = 1 + iy$$

wobei  $y \in \mathbb{C}$  definiert ist als

$$y = -2 \frac{q_z(\epsilon - 1)}{q_z'^2 - \epsilon^2 q_z^2} (q_z'^2 d_{\parallel} - \epsilon q_x^2 d_{\perp}).$$

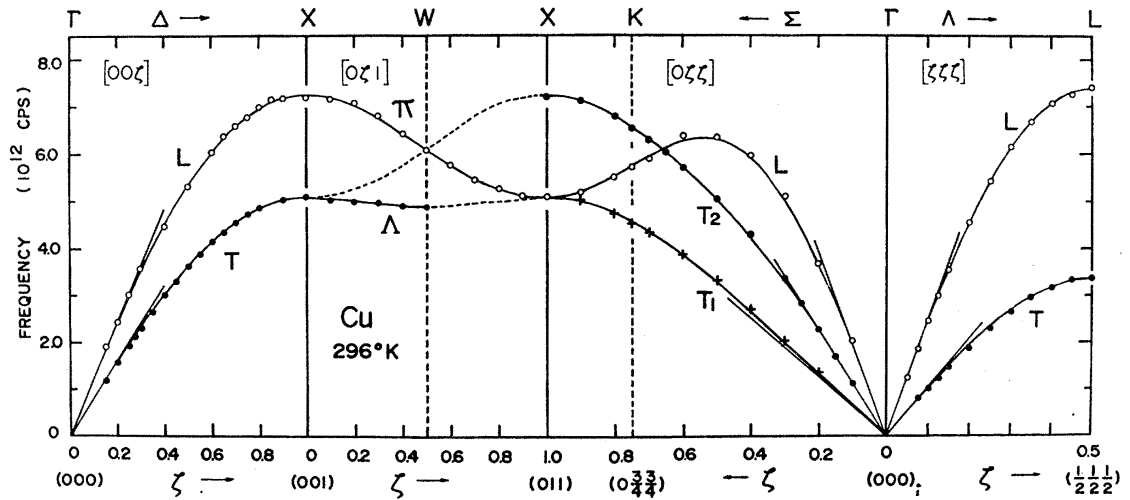
Die relative Änderung der Reflektivität ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta R}{R_{\text{Fresnel}}} &\equiv \left| \frac{r}{r^{\text{cl}}} \right|^2 - 1 \approx -2 \operatorname{Im}(y) + \mathcal{O}(y^2) \\
 &= 4 \operatorname{Im} \left\{ \frac{q_z(\epsilon - 1)}{1 - \epsilon^2 (q_z/q'_z)^2} d_{\parallel} - \frac{q_z(\epsilon - 1)}{q_z'^2/\epsilon q_x^2 - \epsilon q_z^2/q_x^2} d_{\perp} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 4q_z \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon - 1}{1 - \epsilon^2 \zeta^2 / (\epsilon(\zeta^2 + 1) - 1)} d_{\parallel} - \frac{\epsilon - 1}{\frac{1}{\epsilon}(\epsilon(\zeta^2 + 1) - 1) - \epsilon \zeta^2} d_{\perp} \right\} \\
 &\approx 4q \cos \theta \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon - 1}{1 - \epsilon \zeta^2 / (\zeta^2 + 1)} d_{\parallel} - \frac{\epsilon - 1}{-\epsilon \zeta^2} d_{\perp} \right\} \tag{5} \\
 &\approx 4q \cos \theta \operatorname{Im} \left\{ -\frac{\zeta^2 + 1}{\zeta^2} d_{\parallel} + \frac{1}{\zeta^2} d_{\perp} \right\} \tag{6} \\
 &= 4q \cos \theta \operatorname{Im} \left\{ -\frac{1}{\cos^2 \theta} d_{\parallel} + \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta} d_{\perp} \right\} \\
 &= -\frac{4\omega \sin^2 \theta}{c \cos \theta} \left[ -\operatorname{Im}(d_{\perp}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \operatorname{Im}(d_{\parallel}) \right] \tag{A.46}
 \end{aligned}$$

Die in den Schritten 3 und 4 durchgeführten Näherungen basieren auf der auch von Langreth gemachten Annahme, dass  $|\epsilon| \gg 1/\cos^2 \theta > 1$ . Gleichung (A.46) entspricht im Prinzip Gl. (50) aus Referenz [113], unterscheidet sich aber von ihr im Vorzeichen des ersten Summanden. Von Langreths Resultat (A.45) unterscheidet sie sich hingegen im Vorzeichen *beider* Summanden. Die Ursache für die verschiedenen Vorzeichen konnte auch von Person nicht endgültig geklärt werden [159]. Der Umgang mit der Existenz der drei Gleichungen wird in Kapitel diskutiert.

#### A.6.4 Phonondispersion in Kupfer



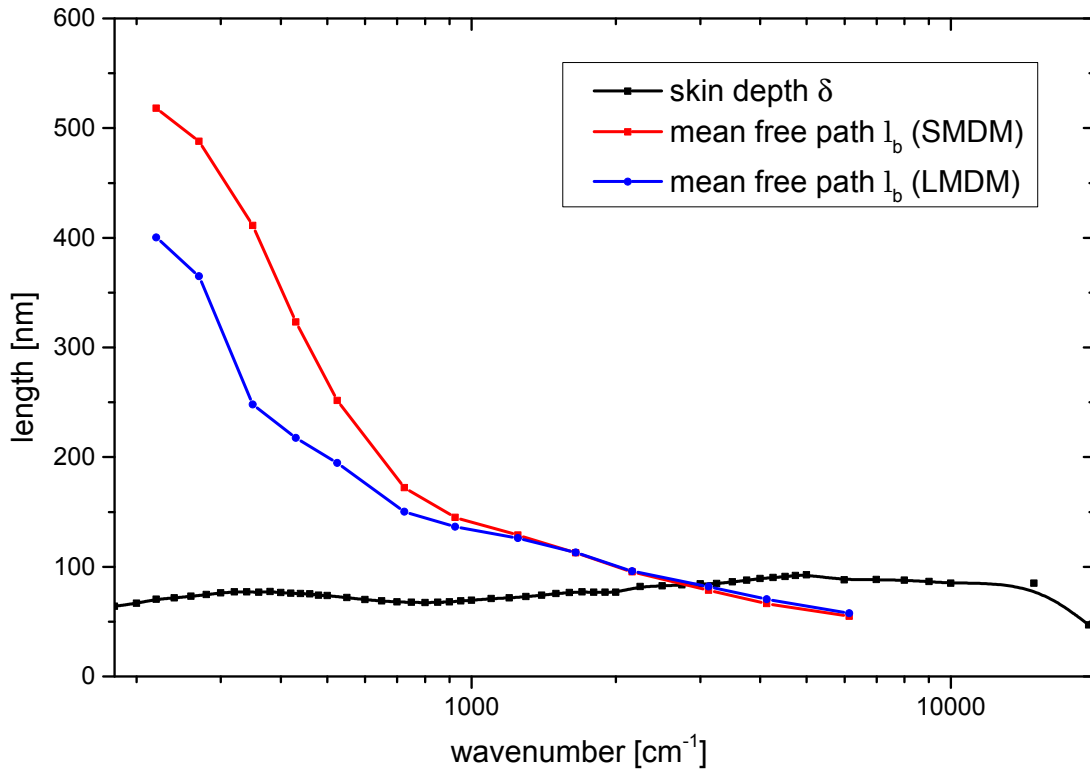
**Abbildung A.12:** Experimentell bestimmte Dispersion der Volumenphononen bei Raumtemperatur in den Hauptsymmetrierichtungen nach [164].

---

<sup>5</sup>  $\epsilon(\zeta^2 + 1) - 1 \approx \epsilon(\zeta^2 + 1)$ ,  
 $-\epsilon \zeta^2 - 1/\epsilon + \zeta^2 + 1 \approx -\epsilon \zeta^2$   
<sup>6</sup>  $\epsilon - 1 \approx \epsilon$ ,  
 $1 - \epsilon \zeta^2 / \zeta^2 + 1 \approx -\epsilon \zeta^2 / \zeta^2 + 1$



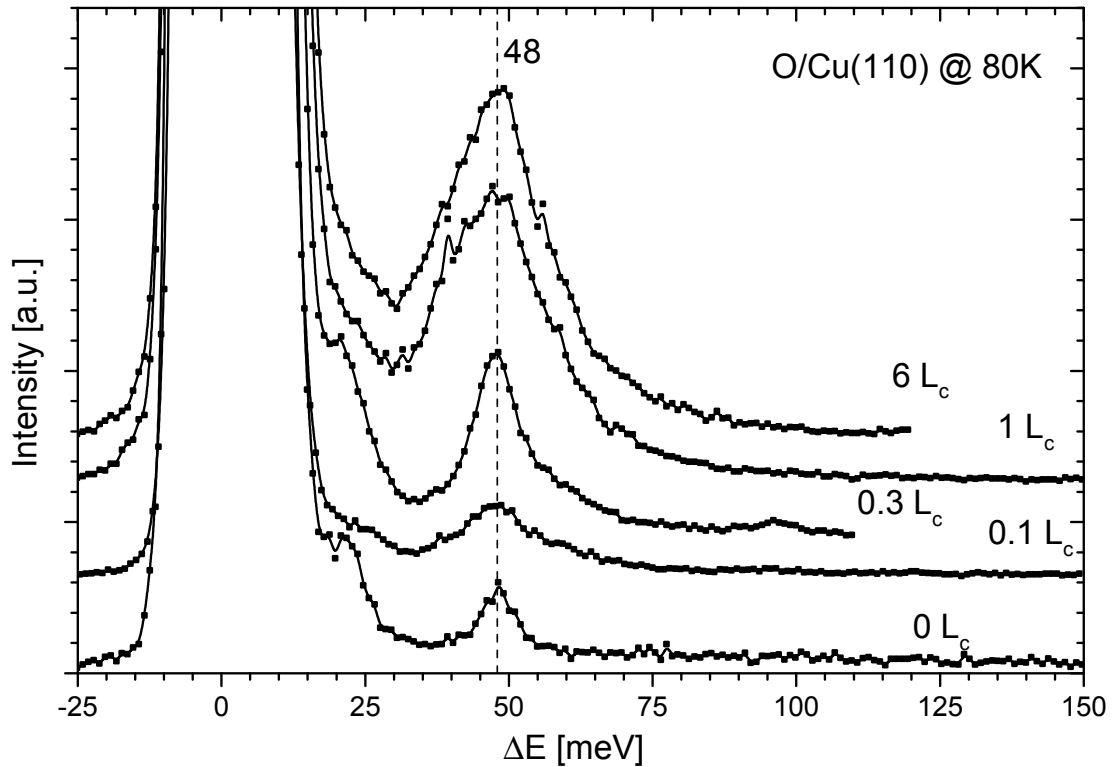
A.6.5 Mittlere freie Weglänge der Elektronen und Skintiefe von Kupfer



**Abbildung A.13:** Elektronische Eigenschaften von Kupfer bei Raumtemperatur im mittleren Infrarot: Die Skintiefe wurde berechnet zu  $\delta = \sqrt{2/\mu_0\omega\sigma_1} = \sqrt{2c^2/\omega^2\epsilon_2}$  mit  $\epsilon_2$  aus [27]. Die mittlere freie Weglänge erhält man aus den Streuraten des modifizierten Drudemodells (4.8) mit  $l_b = v_F/\nu = v_F/c\omega_\tau$  [cm<sup>-1</sup>].

## A.7 Raues Cu(110)

## A.7.1 Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110) bei 80 K



**Abbildung A.14:** HREEL-Spektren verschiedener Mengen Sauerstoff auf Cu(110) bei 80 K. Aufgrund von Kontamination ist bereits vor dem ersten Angebot ein Verlustpeak bei 48 meV zu sehen. Dieser ist so schmal, dass davon ausgegangen werden kann, dass der Sauerstoff bereits vor Probenkühlung adsorbierte. Die Verlustenergie, die charakteristisch für die Cu–O-Streckschwingung ist [151] zeigt, dass Sauerstoff auch bei tiefen Temperaturen dissoziativ auf Cu(110) adsorbiert. Verluste bei höheren Energien, die typisch für molekular adsorbierten Sauerstoff wären, wurden nicht beobachtet. Eine Ausnahme stellt möglicherweise das Spektrum bei  $0,3 L_c$  dar, wo bei etwa 75 meV eine schwache Bande vorhanden sein könnte. Es scheint aber unplausibel, dass lediglich bei einer speziellen Bedeckung im mittleren Angebotsbereich molekularer Sauerstoff adsorbiert sein sollte.

## A.8 Ethen/Cu(110)

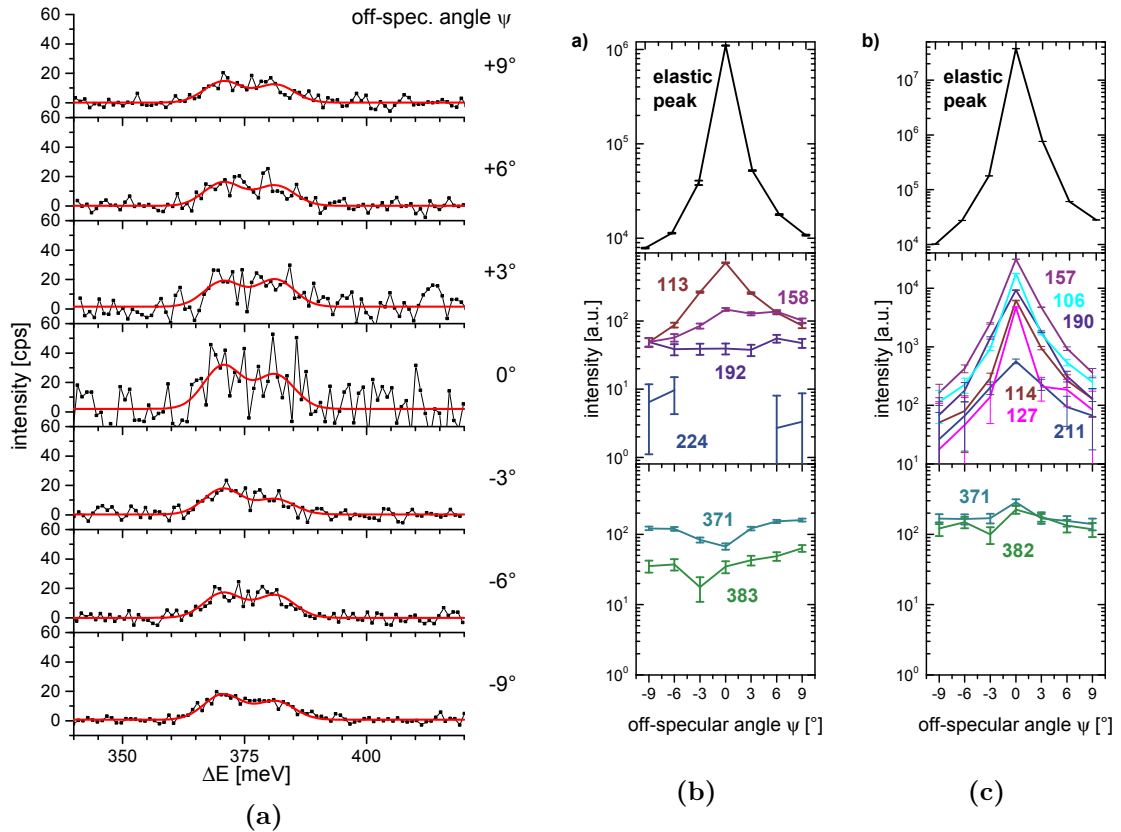
### A.8.1 Ergebnisse der überarbeiteten Auswertung für 5 eV Primärenergie und parallele Orientierung

Abbildung A.15(a) zeigt die in der Diplomarbeit von E. Welsch diskutierte Winkelserie bei Sättigungsbedeckung von Ethen auf Cu(110). Bereits bei bloßer Betrachtung der Spektren erkennt man, dass die Intensität der CH-Streckschwingungen in Spiegelrichtung *nicht* unterdrückt ist, sondern lediglich mit (im Bereich der CH-Streckschwingungen) schlechterem Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemessen wurde. Für die quantitative Auswertung wurden die Spektren unter der Annahme, dass die Peakposition nicht vom *off-specular*-Winkel abhängt, simultan für alle Winkel gefittet. Die entsprechend erhaltenen Intensitäten sind in Abbildung A.15(c) dargestellt. Die Modenzuordnung findet man in [37]. Offensichtlich sind bei hohen Bedeckungen alle beobachteten Moden mit Ausnahme der CH-Streckschwingungen dipolangeregt. Die CH-Streckschwingungen hingegen sind eindeutig stoßangeregt, aber nicht in Spiegelrichtung unterdrückt. Die analog erhaltene Winkelabhängigkeit der Intensitäten für kleines Ethenangebot zeigt Abbildung A.15(b). Sie stimmt im Wesentlichen überein mit den Resultaten aus [37]. Der geringe Beitrag der Dipolanregung zu den meisten Moden erklärt sich aus der geringen elastischen Intensität bei kleinen Ethenbedeckungen für diese Probenorientierung und Primärenergie.

### A.8.2 Änderung der elastischen Reflektivität durch Adsorption von Ethen

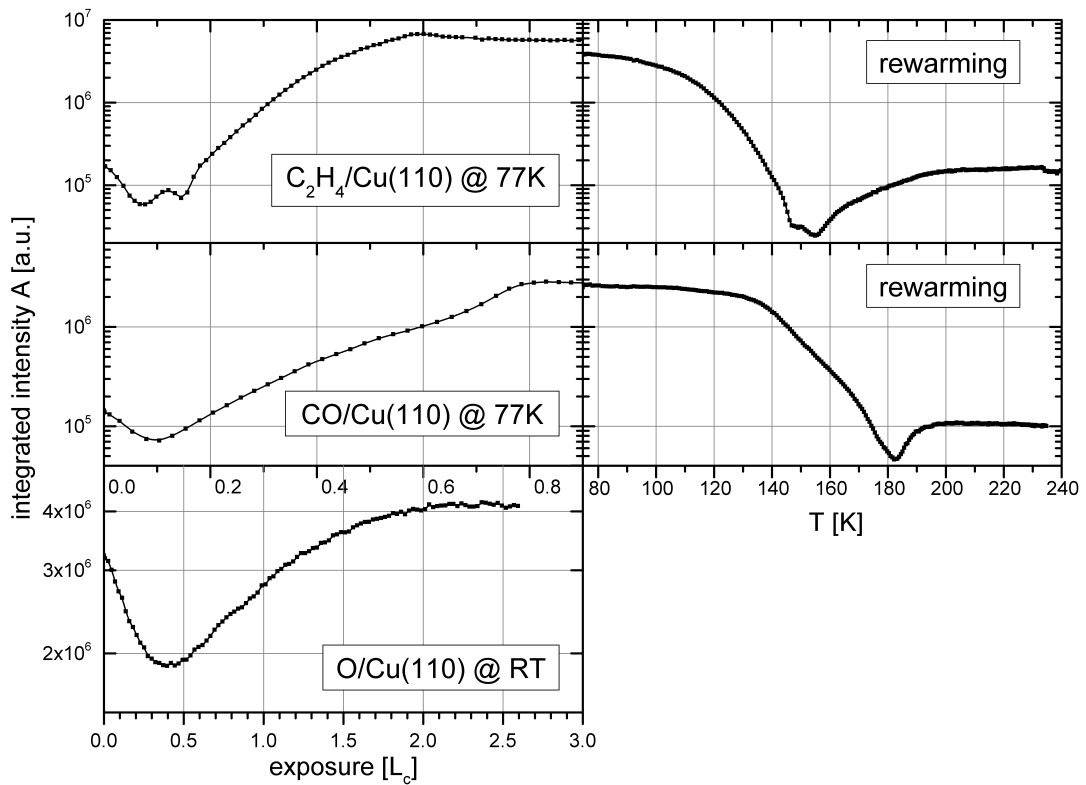
Die Änderung der Reflektivität der Cu(110)-Oberfläche durch Adsorption von Ethen ist für verschiedene Kombinationen der experimentellen Parameter in Abbildung A.16 dargestellt. Der Plot zeigt die Konstanz der Reflektivität vor Begasung sowie die Änderungen während Begasung und anschließendem Aufwärmen. Die Symmetrie zwischen Begasung und Aufwärmen spiegelt die graduelle Desorption mit zunehmender Temperatur wieder. Mit zunehmender Bedeckung ändert sich die Austrittsarbeit der Oberfläche, was zu einer Dejustage des Spektrometers führt. Dieser Effekt wurde korrigiert, indem angenommen wurde, dass die Änderung der Austrittsarbeit proportional zur Bedeckung  $\Theta$  ist und die elastische Intensität  $I$  durch unkompenzierte Änderung der Austrittsarbeit exponentiell abnimmt,  $I(\Theta)/I_0 = (I_\infty/I_0)^{-\Theta/\Theta_\infty}$ . Dabei ist  $\Theta_\infty$  die Sättigungsbedeckung und  $I_\infty$  die elastische Reflektivität bei Sättigungsbedeckung. Für die Abhängigkeit der Bedeckung vom Gasangebot  $D$  wurde näherungsweise ein exponentieller Zusammenhang angenommen,  $\Theta(D) = \Theta_\infty(1 - \exp(-D/\Delta))$ , wobei das charakteristische Angebot  $\Delta$  zu  $0,3 L_c$  abgeschätzt wurde (siehe Abbildung 6.7). Ein physikalisch motiviertes Modell wäre Langmuirsche Adsorption [6]. Mit der exponentiellen Näherung erhält man dann für den Korrekturfaktor  $c(\Theta) := I_{\text{corr}}/I_{\text{meas}} = (I_{\text{corr},\infty}/I_0)^{(\Theta(D)/\Theta_\infty)} = (I_{\text{corr},\infty}/I_0)^{(1-\exp(-D/\Delta))}$ . Dabei ist  $I_{\text{corr},\infty}$  die bei Sättigungsbedeckung nach Justage bestimmte elastische Intensität.

Da der Zusammenhang zwischen Bedeckung und Temperatur nicht bekannt war, konnten die Aufwärmkurven nicht entsprechend korrigiert werden. Dies führt zum augenscheinlichen Versatz zwischen beiden Kurven.



**Abbildung A.15:** (a) HREEL-Spektren von  $0,8L_c$  Ethen/Cu(110) bei 80 K für verschiedene *off-specular*-Winkel  $\psi$  im Bereich der CH-Streckschwingungen. Die Primärenergie ist  $E_0 = 5$  eV; die Einfallsebene ist parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert. Die Messung entstammt der Diplomarbeit von E. Welsch [37], die Abbildung ist zu vergleichen mit Abb. 4.12 jener Arbeit. Die Spektren wurden simultan für alle  $\psi$  angefitet (rote Kurven). (b) Aus Fits an eine Messung von E. Welsch erhaltene Winkelabhängigkeit der Verlustpeaks für ein Ethenangebot von  $0,08L_c$ . Die Abbildung ist zu vergleichen mit Abb. 4.10 aus [37]. (c) Aus Fits an die in (a) dargestellte Messung erhaltene Winkelabhängigkeit der Verlustpeaks für ein Ethenangebot von  $0,8L_c$ . Die Abbildung ist zu vergleichen mit Abbgen. 4.13 und 4.14 aus [37].





**Abbildung A.17:** Änderung der Intensität der an Cu(110) elastisch in Spiegelrichtung gestreuten Elektronen durch Adsorption von Ethen und CO bei 80 K sowie von Sauerstoff bei Raumtemperatur. Die experimentelle Parameter sind  $\theta = 60^\circ$ ,  $\psi = 0^\circ$ , Einfallsebene  $\parallel [1\bar{1}0]$ . Der Plot zeigt wie der vorherige Änderungen während Begasung und anschließendem Aufwärmen. Sauerstoff adsorbiert bei Raumtemperatur irreversibel unter Ausbildung der  $(2 \times 1)$ -O-Added-Row-Rekonstruktion. Man beachte den kleinen Ausschnitt der Skala im Fall von Sauerstoff.

## A.9 CO/Au(111)

### A.9.1 Zur Asymmetrie der CO-Streckschwingung auf Au(111)

Für das Anfitzen asymmetrischer Banden ist folgende Darstellung eines asymmetrischen Pseudo-Voigtprofils  $y(\omega)$  hilfreich, das sich aus einem Lorentzoszillator  $L(\omega)$  und einem Gaußprofil  $G(\omega)$  [368] zusammensetzt:

$$y(\omega) = A [f \cdot L(\omega) + (1 - f) \cdot G(\omega)] \quad \text{mit} \quad (\text{A.47})$$

$$L(\omega) = \frac{2}{\pi \gamma(\omega; \omega_0, \gamma_L, a) (1 + 4 [(\omega - \omega_0)/\gamma(\omega; \omega_0, \gamma_L, a)]^2)} \quad \text{und} \quad (\text{A.48})$$

$$G(\omega) = \frac{1}{\gamma(\omega; \omega_0, \gamma_G, a)} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left( -4 \ln 2 \left( \frac{\omega - \omega_0}{\gamma(\omega; \omega_0, \gamma_G, a)} \right)^2 \right). \quad (\text{A.49})$$

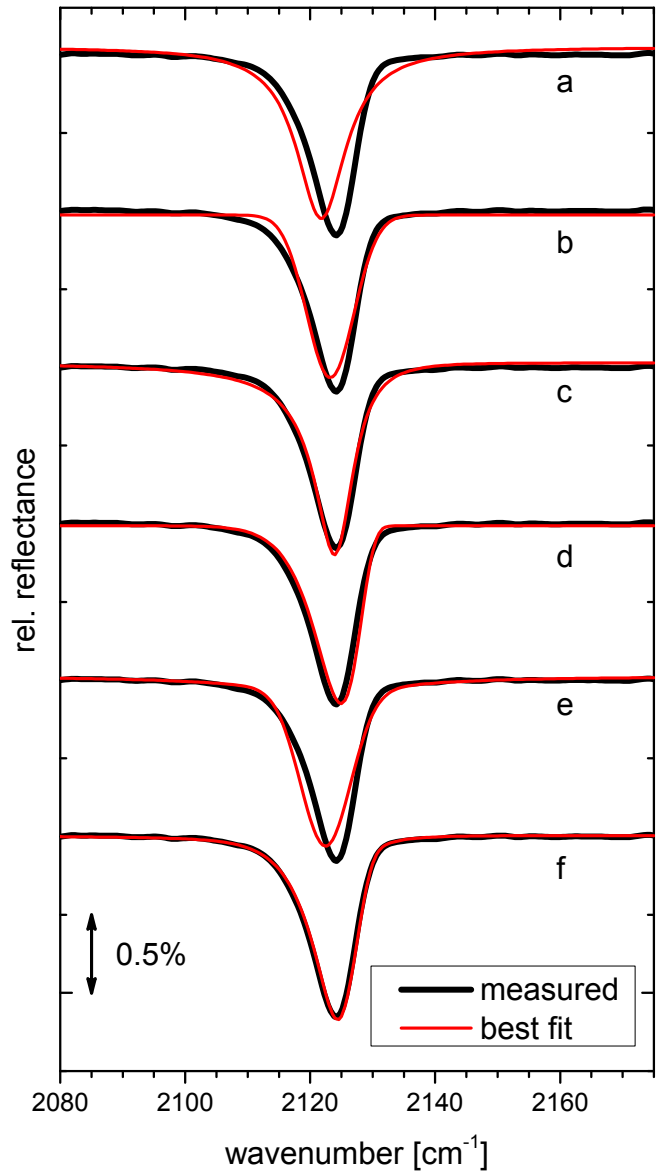
Dabei wird die Asymmetrie auf rein empirischer Basis dadurch eingeführt, dass  $\gamma = \gamma(\omega)$  als S-förmig von der Wellenzahl abhängig angenommen wurde [368],

$$\gamma(\omega; \omega_0, \gamma_i, a) = \frac{2\gamma_i}{1 + \exp(a(\omega - \omega_0))}. \quad (\text{A.50})$$

Der Betrag des Asymmetrieparameters  $a$  gibt dabei den Grad der Asymmetrie wider, sein Vorzeichen die Richtung, in welche die weite Flanke des asymmetrischen Peaks ausläuft. Für  $a = 0$  geht die Kurve  $y(\omega)$  in ein symmetrisches Pseudo-Voigtprofil über.  $f$  bestimmt den Lorentzanteil an der Bande: für  $f = 0$  erhält man ein (asymmetrisches, falls  $a \neq 0$ ) Gaußprofil, für  $f = 1$  ein (asymmetrisches, falls  $a \neq 0$ ) Lorentzprofil. Weitere Parameter sind die Peakposition  $\omega_0$ , die integrierte Intensität  $A$ , die Lorentzbreite  $\gamma_L$ , Gaußsche Breite  $\gamma_G$ .

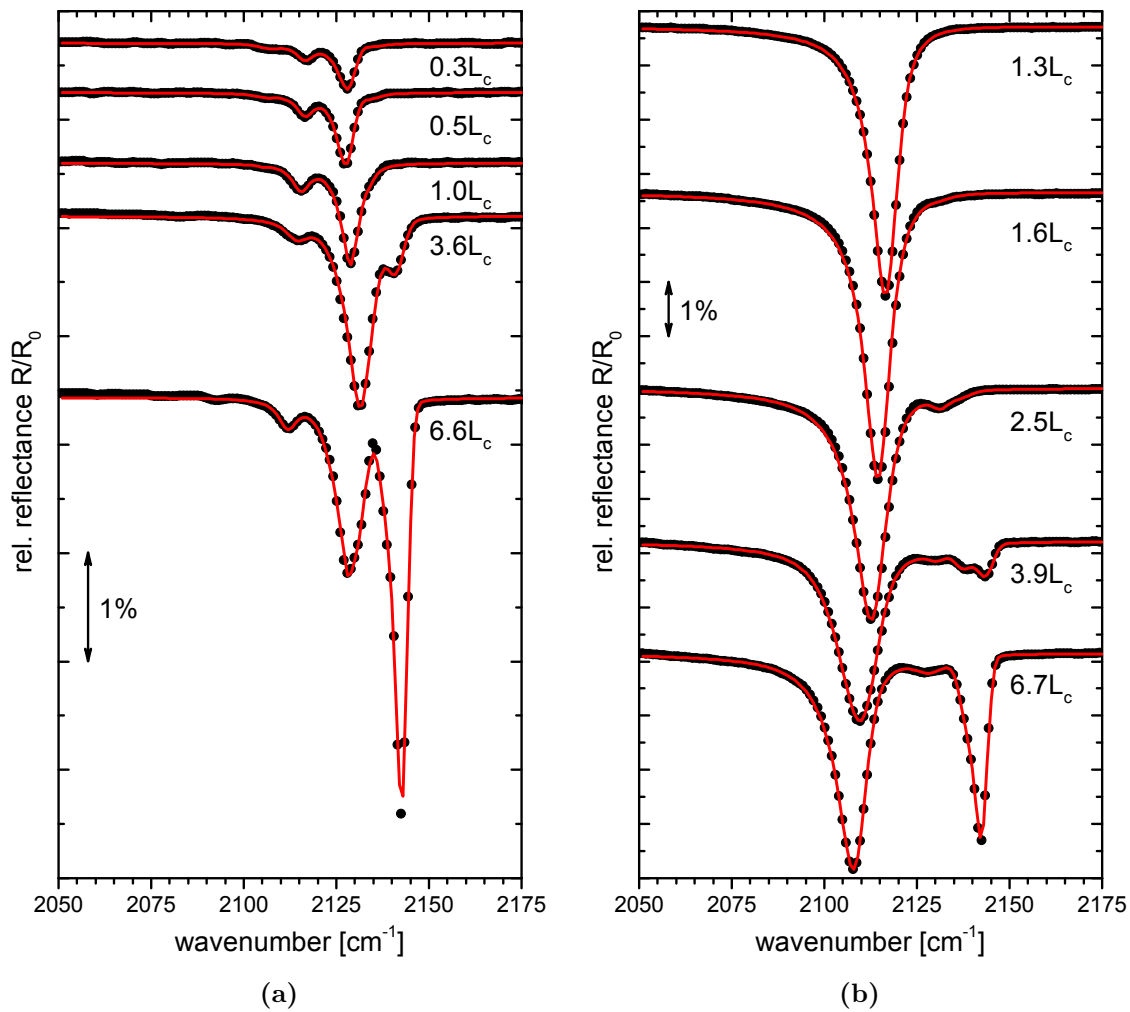
Abb. A.18 zeigt Fits nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen für diese verschiedenen Kombinationen festgehaltener Parameter. Es wird deutlich, dass für einen Fit besonders die Asymmetrie berücksichtigt werden musste. Durch eine Mischung von Lorentz- und Gaußfunktion ( $f \neq 0$ ) erreichte man eine weitere Verbesserung des Fits.

**Abbildung A.18:** Fits nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Bande der CO-Streckschwingung des Systems  $1,3\text{L}_c\text{CO}/\text{Au}_{30\text{K}}/\text{Au}(111)$  bei etwa 30 K für verschiedene Fitfunktionen bzw.  $f$ - und  $a$ -Werte eines asymmetrischen Pseudo-Voigtprofils (Gl. A.47): a) symmetrischer Lorentz ( $a = 0, f = 1$ ) b) symmetrischer Gauß ( $a = 0, f = 0$ ), c) asymmetrischer Lorentz ( $f = 1$ ), d) asymmetrischer Gauß ( $f = 0$ ), e) symmetrischer Pseudo-Voigt ( $a = 0$ ), f) asymmetrischer Pseudo-Voigt. Man erkennt deutlich, dass der Peak durch die jeweils asymmetrische Funktion (c, d, f) besser angefitet wird. Das beste Ergebnis erhält man für den asymmetrischen Pseudo-Voigt (f).



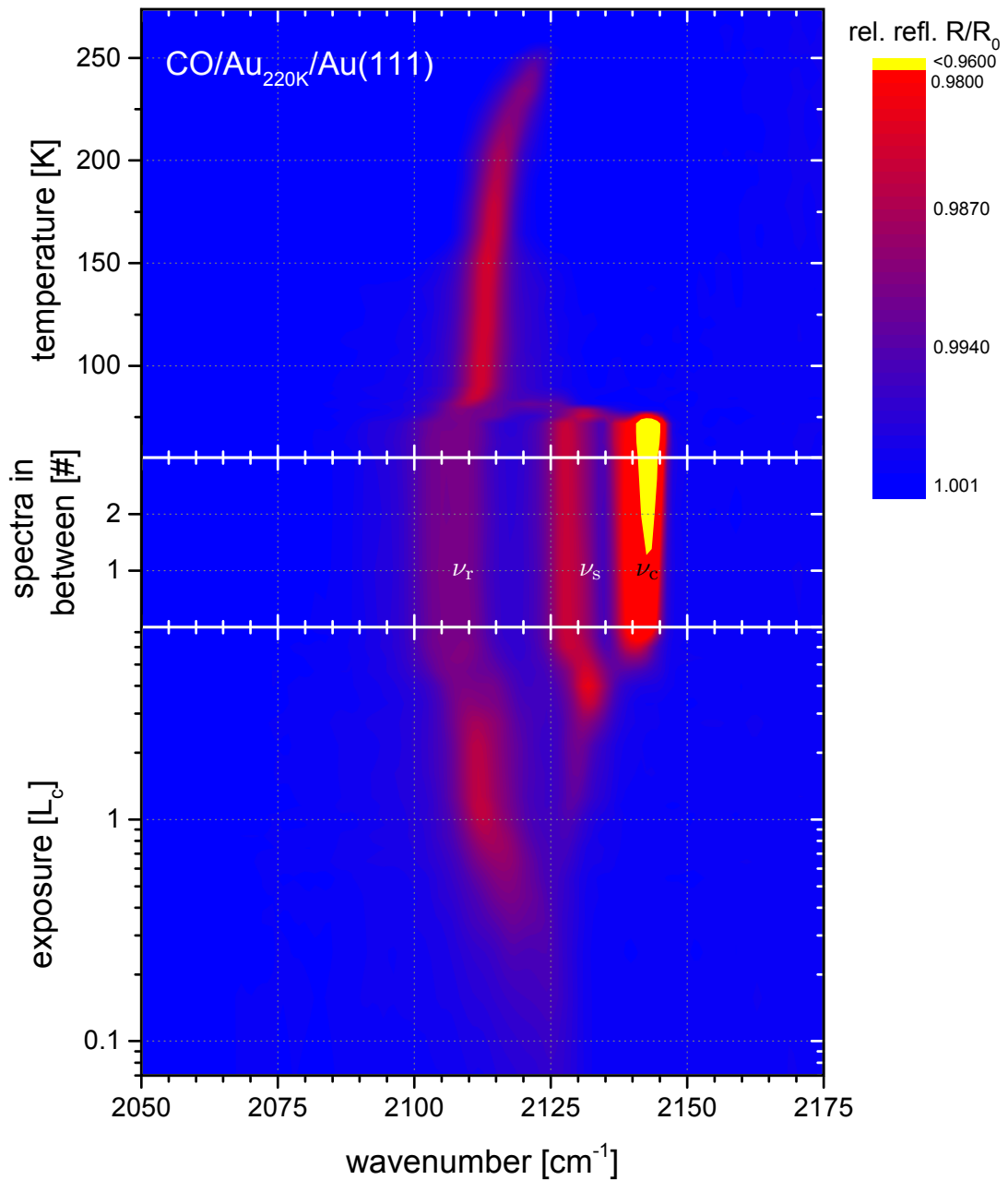


## A.9.2 Fit der IRRA-Spektren zu CO/Au(111) und CO/Au/Au(111)

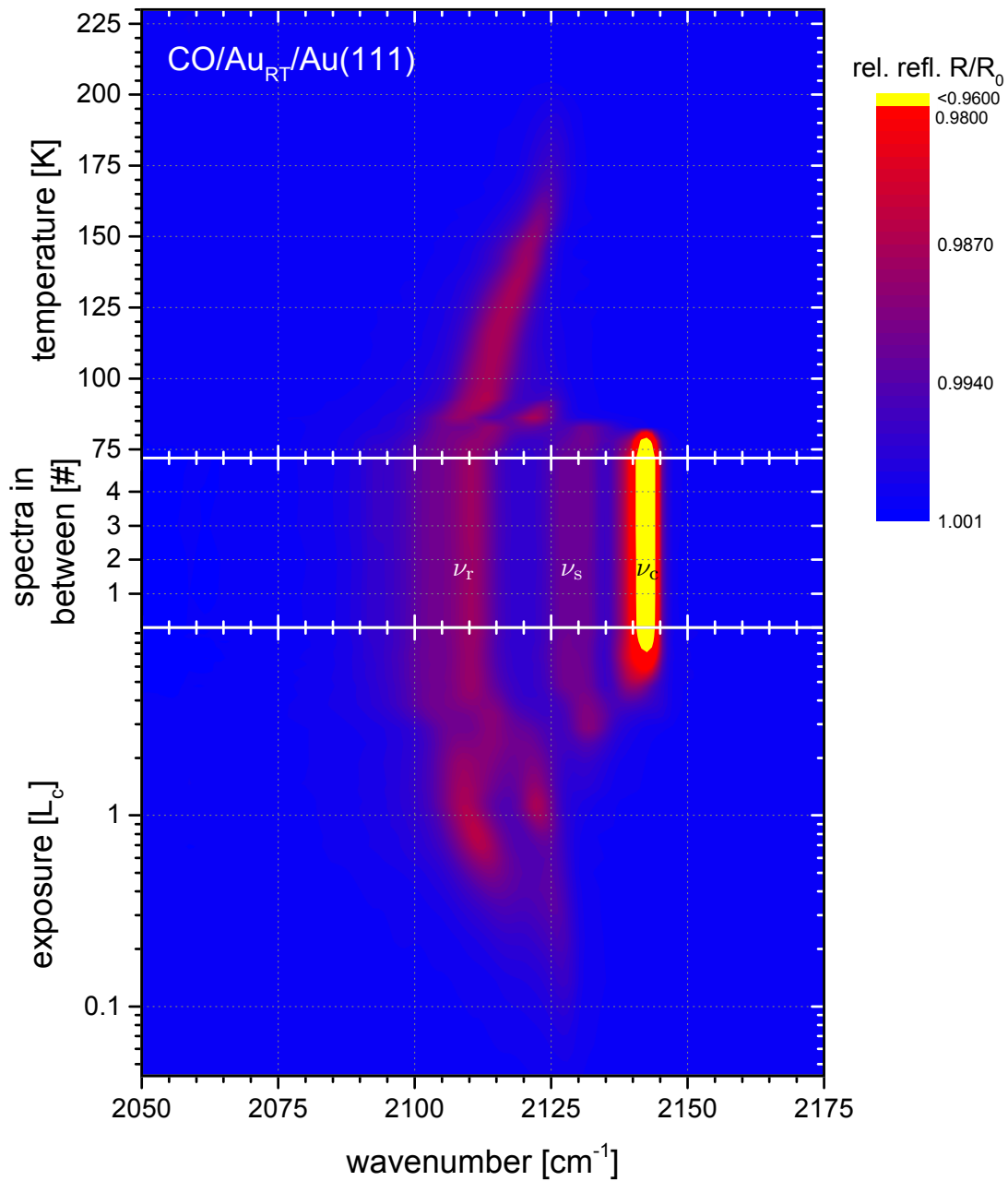


**Abbildung A.19:** Beispiele für Fits an die IRRA-Spektren des Systems CO/Au(111) (a) und CO/Au<sub>30K</sub>/Au(111) (b) bei ca. 30 K für verschiedene Gasangebote. Die schwarzen Punkte sind Messpunkte, die durchgezogenen roten Linien sind die zugehörigen Fits. Bei dem nicht berücksichtigten Peak um 2090 cm<sup>-1</sup> im Spektrum bei höchstem Angebot in (a) handelt es sich um die CO-Streckschwingung der Isotope, siehe Kapitel 7.

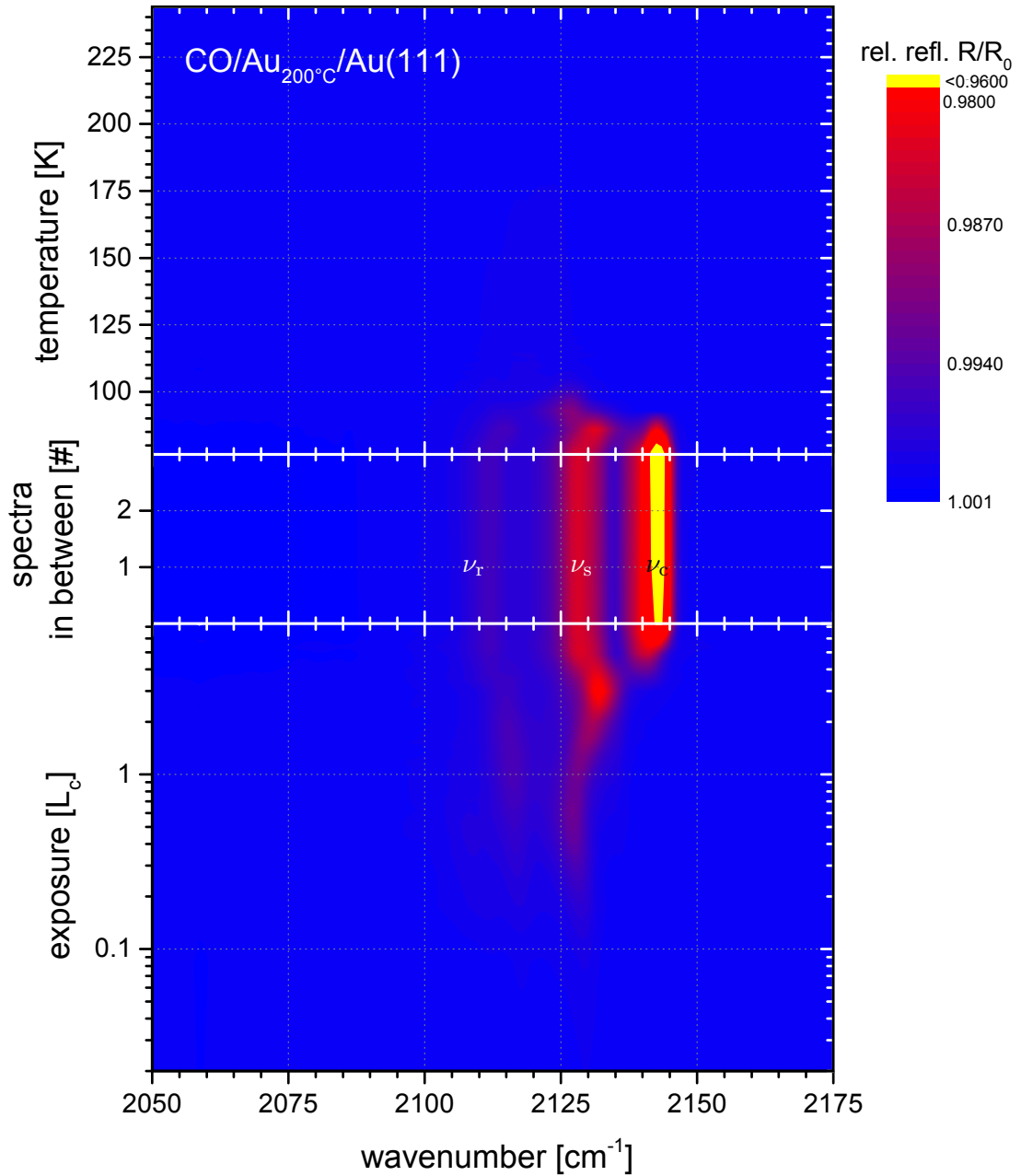
### A.9.3 Konturplots von CO auf den übrigen ausgeheilten rauen Au(111)-Oberflächen



**Abbildung A.20:** Konturplot wie in Abb. 7.7 aber für das System CO/Au<sub>220K</sub>/Au(111). Dargestellt ist das spektrale Reflexionsvermögen der mit CO bedeckten Oberfläche relativ zur unbedeckten Oberfläche – im unteren Bereich als Funktion des CO-Angebots bei ca. 30 K; im oberen Bereich als Funktion der Temperatur bei geschlossenem CO-Einlassventil. Im Bereich hoher Angebote sind drei Moden auszumachen, von denen nur die Moden ν<sub>T</sub> und ν<sub>S</sub> auch schon bei kleinen Bedeckungen zu beobachten sind.



**Abbildung A.21:** Konturplot wie in Abb. 7.7 aber für das System CO/Au<sub>RT</sub>/Au(111). Die Temperatur im angebotsabhängigen Teil des Experiments betrug ca. 30 K. Im Bereich hoher Angebote sind drei Moden auszumachen, von denen nur die Moden  $\nu_r$  und  $\nu_s$  auch schon bei kleinen Bedeckungen zu beobachten sind. Die Mode  $\nu_r$  hat offensichtlich zwei eng benachbarte Komponenten.



**Abbildung A.22:** Konturplot wie in Abb. 7.7 aber für das System  $\text{CO}/\text{Au}_{200^\circ\text{C}}/\text{Au}(111)$ . Die Temperatur im angebotsabhängigen Teil des Experiments betrug ca. 30 K. Im Bereich hoher Angebote sind drei Moden auszumachen, von denen nur die Moden  $\nu_r$  und  $\nu_s$  auch schon bei kleinen Bedeckungen zu beobachten sind. Bis auf die etwas stärker ausgeprägte Mode  $\nu_r$  ist das Verhalten dieser Probe identisch mit dem der frisch präparierten  $\text{Au}(111)$ -Probe aus Abb. 7.7.

## A.10 HTMGT

### A.10.1 Streckschwingungsfrequenzen in organischen Molekülen

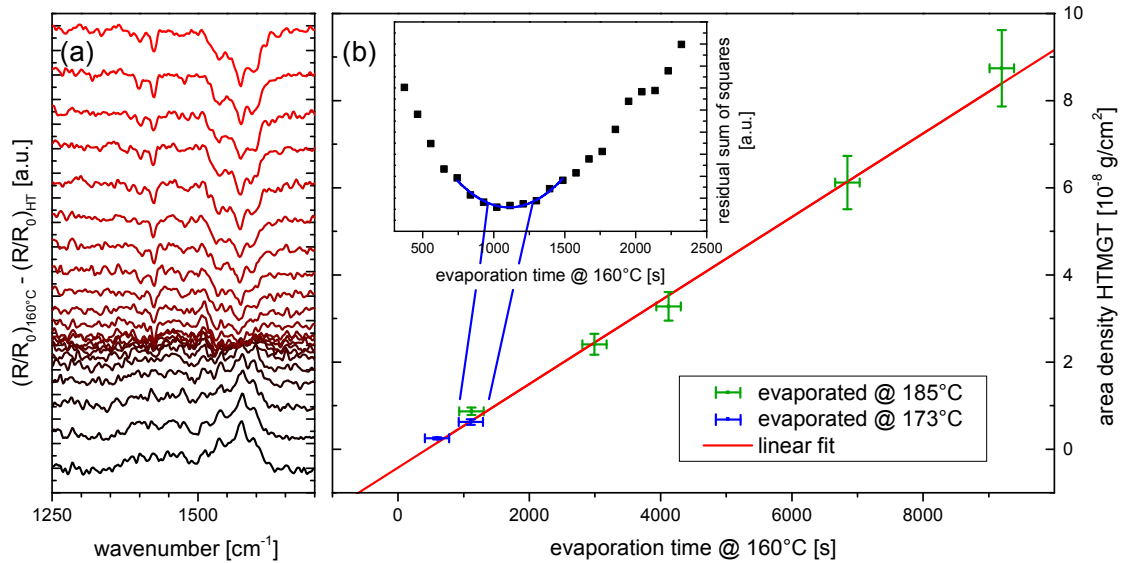
**Tabelle A.3:** Streckschwingungsfrequenzen (nach [331]).

Bindung	Bemerkung	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bindung	Bemerkung	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C–C		~1200	C–H	C $sp^3$	2800-3000
C=C	reine	1640-1680	C–H	C $sp^2$	3000-3100
C=C	konjugierte	1620-1640	C–H	C $sp$	~3300
C=C	aromatische	~1600	N–H	Amin	3300
C≡C		2200	O–H	Carboxyl	3300
C–N		~1200	O–H	Alkohol	3000
C=N		~1600	O–H	Aldehyd	2700, 2800
C≡N		>2200	C=O	rein	1700
			C=O	Ketone, Aldehyde	~1710
			C=O	C konjugiert/aromatisch	~1680

Die Streckschwingungsfrequenzen charakteristischer Gruppen in organischen Molekülen sind in Tabelle A.3 aufgelistet. Es lassen sich folgende Tendenzen festhalten [331]: Wie auch unmittelbar aus der Übertragung des klassischen harmonischen Oszillators auf Molekülschwingungen folgt, nimmt die Schwingungsfrequenz mit zunehmender Masse der beteiligten Atome ab. Außerdem hängt die klassische Resonanzfrequenz von der Kraftkonstante ab, die in molekularen Bindungen der Steifigkeit der Bindung entspricht, welche typischerweise mit der Bindungsenergie korreliert. Man beobachtet, dass Streckschwingungsfrequenzen mit zunehmender Bindungsenergie der betrachteten Bindung größer werden. Konjugation und in noch stärkerem Maße Aromatizität weichen C=C-Doppelbindungen auf und führen so zu einer Rotverschiebung. Die Frequenz von C–H-Streckschwingungen hängt von der Hybridisierung der C-Atome ab. Verspannungen in Molekülen können zu größeren Schwingungsfrequenzen führen, beispielsweise ist die C=O-Streckschwingung von verspannten zyklischen Ketonen leicht erhöht [331].

### A.10.2 Ratenbestimmung für niedrige Temperaturen

Das Vorgehen zur Bestimmung der Aufdampfrate von HTMGT bei einer Tiegeltemperatur von 160 °C war folgendermaßen: Bei hoher Tiegeltemperatur von 173 bzw. 185 °C wurden in relativ kurzer Zeit Adsorbatlagen bekannter Flächendichte präpariert, von denen dann bei geschlossenem Shutter IRRAS-Spektren mit sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgenommen wurden. In einem zweiten Schritt wurde bei einer Tiegeltemperatur von 160 °C aufgedampft und währenddessen fortwährend IRRAS-Spektren aufgenommen. Anschließend wurde der Bereich bestimmt, in dem die *in-situ* aufgenommenen Spektren denen bekannter Schichtdicke ähnelten. In diesem Bereich wurde aus ca. 20 *in-situ*-Spektren die Differenz mit dem Referenzspektrum bekannter Flächendichte gebildet. Um die Abweichung der *in-situ*-Spektren vom Referenzspektrum zu quantifizieren, wurden diese Differenzspektren linear gefittet. Sie sind für ein einzelnes Referenzspektrum in Abb. A.23(a) gezeigt. Die Summe der mittleren quadratischen Abweichungen dieser Fits wurde dann gegen die Aufdampfzeit der *in-situ*-Spektren aufgetragen wie im Inset in Abb. A.23(b) dargestellt.

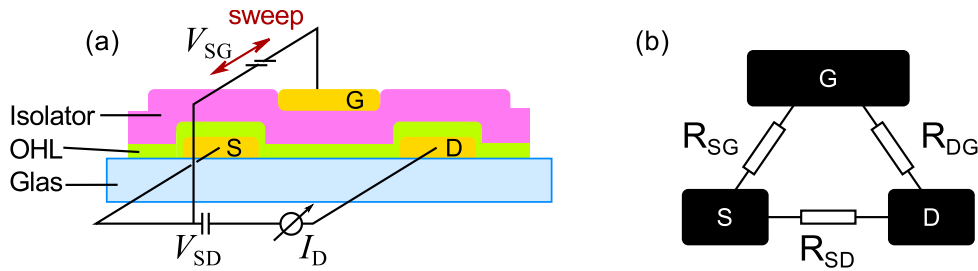


**Abbildung A.23:** Zur Bestimmung der Aufdampfrate bei einer Tiegeltemperatur von 160 °C: (a) zeigt die Differenz einer Folge von Spektren, die *in-situ* während Aufdampfens bei 160 °C aufgenommen wurden, und einem Spektrum bekannter Flächendichte. Diese in der Darstellung gegeneinander verschobene Differenzspektren wurden mit einer Geraden angefitet. (b) Das Inset zeigt die Summe der mittleren quadratischen Abweichungen dieser Fits aufgetragen gegen die Aufdampfzeit, die den Differenzspektren aus (a) zugeordnet wurde. Aus dem Minimum wurde die Zeit bestimmt, die für die Schichtdicke des Referenzspektrums benötigt worden war. Die Hauptgrafik zeigt die Korrelation dieser Aufdampfzeiten mit der Flächendichte.

Das Minimum, also die Aufdampfzeit mit der besten spektralen Übereinstimmung mit dem Spektrum bekannter Flächendichte, wurde durch das Anfitten einer Parabel bestimmt. Als Fehler wurde die Zeit angenommen, die für zwei Spektren bei 160 °C benötigt wurde, das sind etwa 3 min. Dies schien angebracht, da die Kurve im Bereich des Minimums entsprechend schwach gekrümmt war. Die Korrelation der so erhaltenen Aufdampfzeiten bei einer Tiegeltemperatur von 160 °C mit den bekannten Flächendichten ist in Abb. A.23(b) zu sehen. Aus den Datenpunkten kann durch einen weiteren linearen Fit die Aufdampfrate bei 160 °C zu  $r = 9,6 \cdot 10^{-12} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Der erhaltene lineare Zusammenhang rechtfertigt das angewandte Verfahren zur Ratenbestimmung nachträglich. Es sollte beachtet werden, dass die Methode in dieser Form nur angewandt werden kann, wenn die Basislinie der verwendeten Spektren hinreichend gerade ist.

### A.10.3 HTMGt-FETs

Der Aufbau der präparierten OFETs ist schematisch in Abb. A.24 zu sehen. *Source-* (S) und *Drain-*Kontakt (D) bestehen aus Gold und sind auf ein Glassubstrat aufgebracht. Darauf wurde eine etwa 60 nm dicke Schicht HTMGt aufgedampft, die anschließend mit einer 300 nm dicken Schicht des Dielektrikums ParyleneC überzogen wurde. Diese Schicht hat einerseits die Aufgabe, die darunter liegenden Bereiche elektrisch zu isolieren und schützt den organischen Halbleiter (OHL) außerdem vor Feuchtigkeit, Chemikalien und Gasen. Auf diese Schicht wurde anschließend noch die *Gate-*Elektrode (G) aufgedampft. Für einen



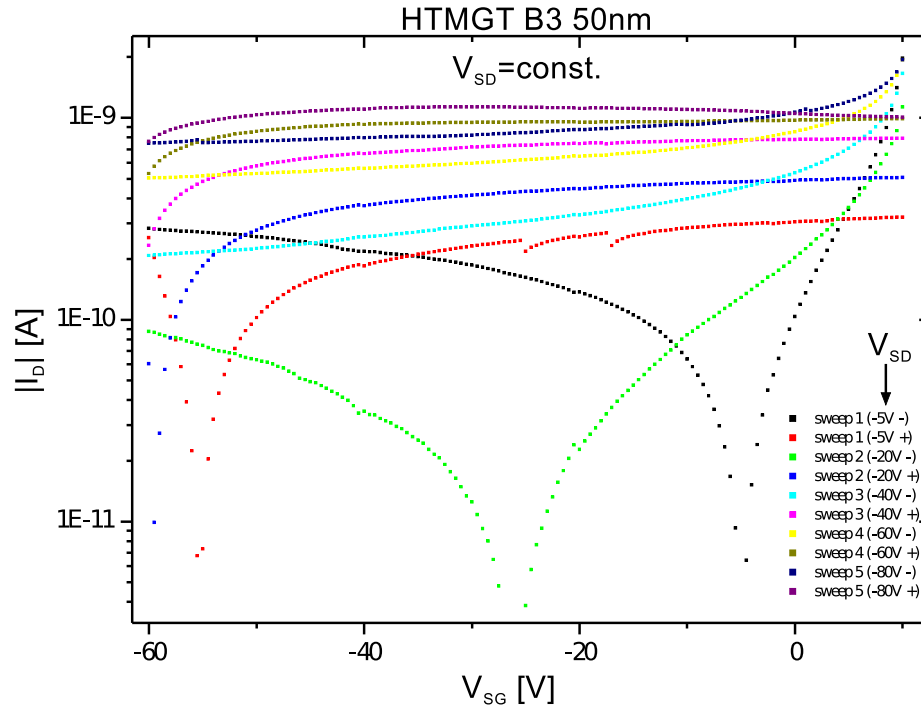
**Abbildung A.24:** (a) Schematische Darstellung des verwendeten organischen Feldeffekttransistors mit *Source*-, *Drain*- und *Gate*-Kontakt. Die Definitionen der für die Messungen relevanten Spannungen und des Drainstroms  $I_D$  sind angegeben. (b) Ersatzschaltbild zur Definition eines nicht idealen Transistors mit endlichen Leckwiderständen  $R_{SG}$  und  $R_{DG}$ .

OHL, der den Feldeffekt zeigt, erwartet man eine starke Abhängigkeit des Stromes  $I_{SD}$  zwischen *Source* und *Drain* von der Spannung  $V_{SG}$ , die zwischen *Source* und *Gate* anliegt. Experimentell sollte zur Charakterisierung der Strom  $I_{SD}$  bei festgehaltener Spannung  $V_{SD}$  zwischen *Source* und *Drain* gemessen werden, während die Spannung  $V_{SG}$  variiert (*gesweept*) wird. Tatsächlich kann jedoch nur der Strom  $I_D$  gemessen werden, der vom *Drain*-Kontakt abfließt. Für perfekte Isolierung von *Source* und *Drain* gegen das *Gate* wäre dieser Strom  $I_D = I_{SD}$ . Da aber die Widerstände  $R_{SG}$  und  $R_{DG}$  in der Realität endlich sind, kommt es zu Leckströmen und  $I_D = I_{SD}$  kann nur näherungsweise gelten.

Die gemessenen  $I_D(V_{SG})$ -Kurven sind in Abb. A.25 dargestellt. Wenn das untersuchte Material nicht funktioniert, erwartet man zunächst überhaupt keine Abhängigkeit des Stroms  $I_D$  von der Gatespannung  $V_{SG}$ . Für diejenigen der dargestellten Kurven, die bei hohen Werten von  $V_{SD}$  gemessen wurden trifft dies zu, was bereits zeigt, dass HTMGT sich nicht als aktives Material in OFETs eignet.

Den beobachteten Verlauf von  $I_D$  bei kleinen  $V_{SD}$  versteht man folgendermaßen: Bei  $V_{SG} = 0$  fließt je nach  $V_{SD}$  ein bestimmter Strom  $I_{SD}$  von *Source* zu *Drain* und aufgrund der Leckwiderstände auch einer von *Gate* zu *Drain*,  $I_{DG}$ . Der Gesamtstrom am *Drain* ergibt sich zu  $I_D = I_{SD} + I_{DG}$ . Wird nun zusätzlich zwischen *Gate* und *Source* eine Spannung angelegt, so fließt (ohne Feldeffekt) weiterhin derselbe Strom  $I_{SD}$  von *Source* zu *Drain*, es verschiebt sich aber bei festgehaltener Spannung  $V_{SD}$  das Potential des *Drain*-Kontakts gegen das *Gate*. Im vorliegenden Fall wird dabei unter Berücksichtigung der relativen Vorzeichen der Spannungen  $V_{DG}$  kleiner. Daher wird auch  $I_{DG} = V_{DG}/R_{DG}$  kleiner und folglich der gemessene Gesamtstrom  $I_D$ . Das *Gate*-Potential wird während eines *Sweeps* immer weiter gegen das *Drain*-Potential verschoben, bis schließlich  $V_{DG} = 0$  wird, was eintritt, wenn die Beträge  $|V_{SG}| = |V_{SD}|$  identisch sind. An diesem Punkt fließt kein Leckstrom zwischen *Drain* und *Gate* und man misst am *Drain* mit  $I_D = I_{SD}$  den echten SD-Strom.

Verschiebt man nun das *Gate*-Potential noch weiter, kehrt sich die Stromflussrichtung zwischen *Drain* und *Gate* um, der Strom fließt vom *Drain* zum *Gate*. Irgendwann wird ein *Gate*-Potential erreicht, das dazu führt, dass  $I_{DG}$  entgegengesetzt gleichgroß  $I_{SD}$  ist, so dass man am *Drain* gar keinen Strom misst. Dieser Situation entsprechen die Minima in den logarithmischen Plots bei  $V_{SD}/R_{SD} = V_{DG}/R_{DG}$ . Daraus folgt als Bedingung für die Nulldurchgänge  $V_{SG} = -V_{SD}(1 \pm R_{DG}/R_{SD})$ , wobei das Vorzeichen von der Definition der Spannungen abhängt. Da normalerweise  $R_{DG} \gg R_{SD}$  gelten sollte, werden die Nullstellen bei  $|V_{SG}| \gg |V_{SD}|$  erwartet und sollten nicht im Plot auftauchen. Aus diesem Grund tauchen



**Abbildung A.25:** Abhängigkeit des vom *Drain*-Kontakt abfließenden Stromes  $I_D$  von der Spannung  $V_{SG}$  zwischen *Source* und *Gate* für verschiedene festgehaltene Spannungen  $V_{SD}$  zwischen *Source* und *Drain*. Die Kurven für hohe Werte von  $V_{SD}$  sind repräsentativ und zeigen, dass kein Feldeffekt vorliegt. Zur Diskussion der Kurven bei kleinen  $V_{SD}$  siehe Text. Die Messungen wurden durchgeführt von Milan Alt, InnovationLab, Karlsruher Institut für Technologie.

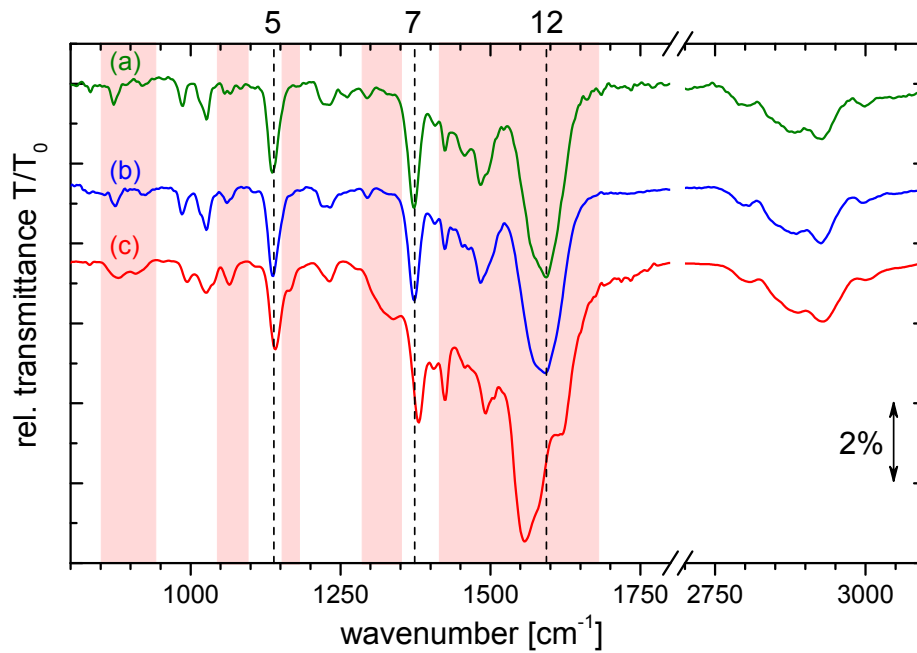
die Minima für große Werte von  $V_{SD}$  nicht auf. Die beobachtete Abhängigkeit der Position der Minima von der *Sweep*-Richtung ist auf kapazitive Effekte zurückzuführen,<sup>7</sup> die in erster Näherung für die unterschiedlichen Richtungen der Spannungsänderung einen gleichgroß entgegengesetzten Offset verursachen. Für die Messung mit  $V_{SD} = -5$  V erhält man die Nullstelle im Mittel bei etwa  $V_{DG} = -30$  V, woraus man je nach Definition der Spannungen  $R_{DG} \approx (5..7) \cdot R_{SD}$  abschätzen kann. Die Isolierung zwischen *Source* und *Gate* scheint also nicht besonders effizient zu sein. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei funktionierenden OFETs der Feld-Effekt den Widerstand  $R_{SD}$  erheblich verringert, was jenseits der *threshold*-Spannung zu einem Verhältnis von  $R_{DG} : R_{SD} \approx 1 : 10^5$  führt.

Bei noch größeren Werten für  $V_{SG}$  schließlich ist der Strom von *Drain* zu *Gate* größer als der von *Source* zu *Drain*, es fließt also Strom aus dem *Drain*-Kontakt in den Transistor; die Stromflussrichtung hat sich umgekehrt. Da jedoch auf der logarithmischen Skala der Betrag  $|I_D|$  aufgetragen ist, führt dies statt zu Nulldurchgängen zu scheinbaren Minima im Plot.

<sup>7</sup> $I = \dot{Q} = C\dot{U}$ .

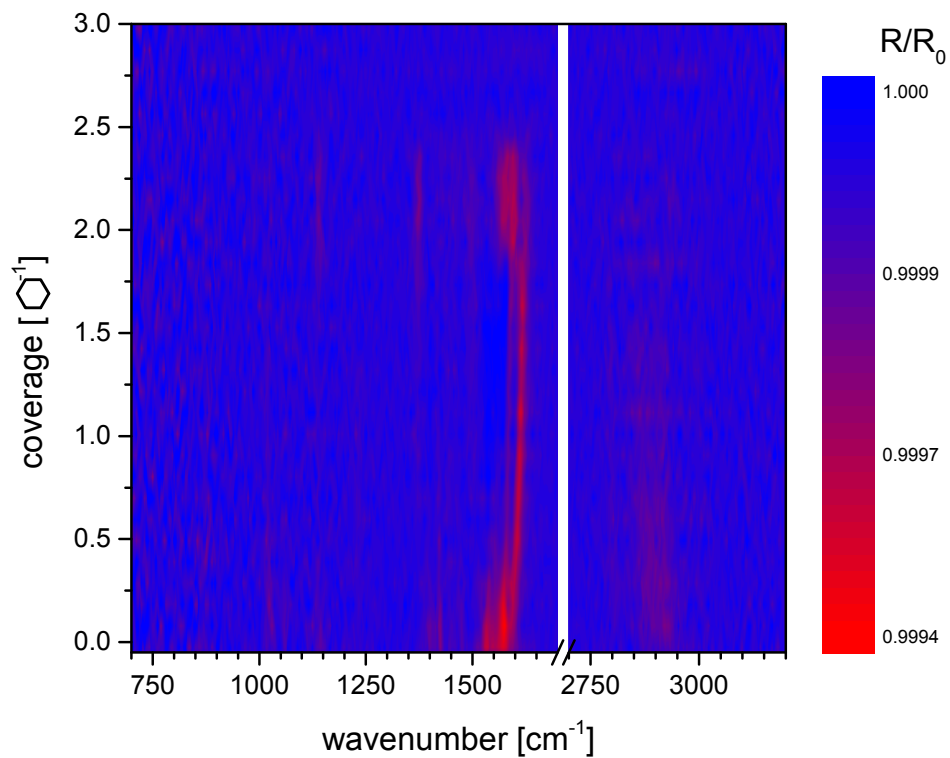


## A.10.4 Stabilität der HTMGT-Filme



**Abbildung A.26:** Transmissionsspektren von HTMGT-Filmen auf Silizium: (a) IR-Spektrum unmittelbar nach Ausbau aus der SMART-Kammer. (b) IR-Spektrum nach 24 h Lagerung im Dunkeln bei 5 mbar Trockenluft. (c) IR-Spektrum nach 4 Monaten Lagerung im Exsikkator. Die Spektren wurden so skaliert, dass Bande 7 die gleiche Intensität aufweist. Bei (a) und (b) handelt es sich um dieselbe Probe; (c) wurde in einem anderen Aufdampfprozess produziert.

A.10.5 *In-situ*-Spektren der Bedeckung von Au(111) mit HTMGT



**Abbildung A.27:** Konturplot der *in-situ* gemessenen inkrementellen Spektren von HTMGT/Au(111) bei Raumtemperatur. Etwa alle  $0,1 \text{ O}^{-1}$  wurde ein Spektrum genommen. Der Konturplot weist gute Übereinstimmung mit Abbildung 8.8 auf, wo zwischen einzelnen Spektren mit wesentlich besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis interpoliert wurde.

# Publikationsliste

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden folgende Publikationen:

## Publikationen in Journals (*peer-reviewed*)

**Pischel, Jan**, Olaf Skibbe und Annemarie Pucci: *Anisotropic Resistance of the Clean and Oxygen-Covered Cu(110) Surface in the Infrared*. J. Phys. Chem. C, 116(26):14014–14021, 2012.

**Pischel, Jan**, Emanuel Welsch, Olaf Skibbe und Annemarie Pucci: *The Acoustic Surface Plasmon on Cu(111) as an Excitation in the Mid-Infrared Range*. J. Phys. Chem. C, 117(51):26964–26968, 2013.

## Weitere Publikationen (nicht *peer-reviewed*)

**Pischel, Jan** und Annemarie Pucci: *Carbon Monoxide Adsorption on Au(111) – Influence of Atomic Scale Roughness*. In: J. Popp und V. Deckert (Herausgeber): Proceedings of the XXIV. ICORS. Leibniz-Institut für Photonische Technologien, Jena 2014.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Promotion begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Möglichkeit, in ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren, ihr stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit, die Freiheit, eigene Schwerpunkte setzen zu dürfen und motivierende Worte im rechten Augenblick.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Winnacker für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Olaf Skibbe als erster Anlaufstelle bei experimentellen Schwierigkeiten und als sprachswilligem Diskussionspartner in physikalischen und unphysikalischen Angelegenheiten selbst zu Stoßzeiten der Grundsteinlegung des *CAMs*. Ein ganz besonderer Dank gilt ihm auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Pucci für das angenehme Arbeitsklima und die unterhaltsamen Gespräche in der Mittagspause. Herauszustellen sind Jens Trollmann, der durch Ellipsometriemessungen zu dieser Arbeit beigetragen hat und Sebastian Beck für die Einführung in den Umgang mit der SMART-Kammer.

Der TU Braunschweig für das zeitweilige Überlassen der SMART-Kammer.

Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel und Anna Lebkücher für die angenehme Zusammenarbeit, das Bereitstellen des interessanten Moleküls HTMGT und den Beitrag zur Interpretation der IRRAS-Experimente in Form der zur Verfügung gestellten IR-Spektren und DFT-Rechnungen sowie vieler hilfreicher Erläuterungen.

Milan Alt (KIT) und Lars Müller (Uni Heidelberg) vom InnovationLab für die Messungen an den HTMGT-basierten Bauteilen.

Meinen Freunden Sebastian Beck, Wolfgang Müssel und Helmut Strobel, die mir und Heidelberg nach dem Diplomstudium auch während der Promotion treu blieben und mit denen ich viele fröhliche Stunden erlebt habe. Ich hoffe, es kommen noch ebenso viele weitere hinzu!

Großer Dank gilt auch meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und die mich während der Promotionszeit wie auch schon während des gesamten Studiums in jeder Hinsicht bestmöglich unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt Anne für ihr Verständnis, ihre Unterstützung und ihre vielen aufbauenden Worte gerade in schwierigen, arbeitsreichen Zeiten.