

AUFBAU EINER ULTRAHOCHVAKUUM-APPARATUR ZUR
MESSUNG DER ELEKTRONENSPINRESONANZ IM W-BAND

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von Jan Rocker

eingereicht am
Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin

Berlin 2014

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2007 bis Februar 2014 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Chemische Physik, unter der Leitung von Prof. Dr. Hans-Joachim Freund, in der von Prof. Dr. Thomas Risse geleiteten Arbeitsgruppe Magnetische Resonanz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Freund
2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Fumagalli

Disputation am 30. September 2014

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben. Es wurden keine anderen als die im Text aufgeführten Hilfsmittel verwendet. Die vorliegende Dissertation wurde in keinem früheren Promotionsverfahren eingereicht.

Berlin, April 2014

Jan Rocker

ABSTRACT

The present work deals with the installation and application of an ultrahigh vacuum equipment, which combines tools for preparation and characterization of well defined single crystalline samples with an in-situ measurement of electron paramagnetic resonance by using a W-band EPR-spectrometer, operating at 94 GHz. The application of a ten times higher frequency in comparison to established setups operating at X-Band (9,5 GHz) promises an enhanced resolution by an order of a magnitude with regard to the field dependent Zeeman-interaction of paramagnetic species. For the adaption of the commercial W-band EPR-spectrometer to ultrahigh vacuum, the concept and implementation of a suitable resonator turns out as a core issue. The investigation of the properties of a semispherical Fabry-Perot resonator, composed of a curved mirror and the planar sample as counterpart reveals a high precision arrangement to be mandatory when using microwaves in this spectral range. The installation of a stable resonator, in terms of reliable results, demands a set of instrumental improvements and a modification of the resonator design in comparison to previous setups. Measurements on paramagnetic defects in magnesiumoxide verify the new acquired level in reproducibility. For the first time, the improved resolution permits to distinguish between signals of various defects within the spectra of electron bombarded magnesiumoxid films, prepared at room temperature on a silver single crystal as substrat. An analysis by considering symmetry arguments, constitutes a set of parameters, legitimized by comparison of analogue measurements. Additional experiments, like angular dependence and interaction with adsorbates enable an assignement of the segments to specific defects. The isotropic central line is attributed to oxygen vacancies in the bulk, known as paramagnetic color centers, which appear as consequence of the electron bombardement. The remaining components consist of two couples of lines, surrounding the central signal. Both are attributed to paramagnetic centers at the domain boundaries at the magnesiumoxide film. Promising candidates are color centers or morphological defects in the grain boundaries such as kinks, which serve as electron traps. The established set of parameters is consistent with the results on MgO on Mo(001), compiled by the application of an EPR spectrometer, working at X-band (9,5 GHz). Recent W-band experiments on these films reveal a detailed view to the nature of the defects and disclose commonalities and differences in the defect structure by using various substrates. The discrimination and analysis of the several signals, especially the determination of the g-tensor components, is only enabled by the investigation of single crystalline and the enhanced spectral resolution in comparison to established setups by the application of the W-band ESR-spectrometer.

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme einer Ultrahochvakuum-Apparatur, die es gestattet, unter wohldefinierten Bedingungen einkristalline Proben zu präparieren, zu charakterisieren und *in-situ* Elektronenspinresonanzmessungen an diesen unter Verwendung eines W-Band Spektrometers mit einer Frequenz von 94 GHz vorzunehmen. Der Einsatz der gegenüber vergleichbaren Aufbauten zehnmal höheren Frequenz verspricht ein um eine Größenordnung verbessertes Auflösungsvermögen bezüglich der feldabhängigen Zeeman-Komponenten. Hiermit können die Eigenschaften paramagnetischer Zentren im Detail untersucht werden. Die Kernaufgabe bei der Adaption des kommerziellen W-Band ESR-Spektrometers an die UHV-Apparatur liegt in der Konzeption und Realisierung eines adäquaten Resonators. Als Design wurde ein semisphärischer Fabry-Perot Resonator gewählt, aufgebaut aus einem gekrümmten Spiegel und der planaren Probe als Widerpart. Untersuchungen an diesem zeigen die hohen Präzisionsansprüche, die aus dem Einsatz der hochfrequenten Mikrowellen resultieren. Der Aufbau eines stabilen Resonators, welcher verlässliche Resultate zulässt, machte eine Reihe instrumenteller Verbesserungen erforderlich, insbesondere eine Modifikation des Resonators. Die mit dem geänderten Design erworbene Reproduzierbarkeit konnte im Rahmen der Untersuchung von paramagnetischen Defekten in einkristallinen Magnesiumoxid-Filmen verifiziert werden. Das verbesserte Auflösungsvermögen eröffnet erstmals die Möglichkeit, zwischen den Signalen verschiedener Defekte im ESR-Spektrum eines mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films, der bei Raumtemperatur auf einem Silbersubstrat Ag(100) gewachsen wurde, zu unterscheiden. Ergebnis der anhand von Symmetrieüberlegungen vollzogenen Analyse bildet ein durch Vergleich analoger Messungen legitimer Parameteratz. Im Rahmen weiterer Untersuchungen wird eine Zuordnung der einzelnen Komponenten zu verschiedenen Defekttypen vorgenommen. Die isotrope Zentrallinie wird auf Sauerstoff-Fehlstellen im Volumen, sogenannte Farbzentren, zurückgeführt, welche nach dem Elektronenbeschuss der Filme hervortreten. Die übrigen Komponenten des Spektrums bilden zwei die Zentrallinie umgebende Linienpaare. Diese werden paramagnetischen Zentren an den Domänengrenzen des Magnesiumoxid-Films zugeordnet. Kandidaten hierfür wären sowohl Farbzentren, als auch morphologische Defekte, beispielsweise inverse Ecken, die als Elektronenfallen fungieren. Die Ergebnisse sind konsistent mit den Resultaten von MgO auf Mo(001), welche unter Anwendung eines X-Band ESR-Spektrometers erstellt worden sind. W-Band Messungen an Magnesiumoxid-Filmen auf eben diesem Trägermaterial gewähren einen genaueren Einblick in die vorliegenden Defekte und zeigen neben Gemeinsamkeiten, signifikante Unterschiede in der Defektstruktur unter Verwendung der

verschiedenen Substrate. Kategorische Voraussetzung für die aus den Spektren gezogenen Schlussfolgerungen, insbesondere für die Bestimmung der g-Tensorkomponenten stellt die Möglichkeit der Trennung der einzelnen Signale dar. Die bestehenden, im X-Band operierenden, ESR-Versuchsaufbauten können dies nicht leisten. Allein der Einsatz der höheren Mikrowellenfrequenz und das damit gesteigerte Auflösungsvermögen gestattet eine adäquate Analyse der Elektronenspinresonanz an einkristallinen Proben.

INHALTSVERZEICHNIS

i	THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND EINFÜHRUNG DES MODELLSYSTEMS	5
1	GRUNDLAGEN DER ELEKTRONENSPINRESONANZ	7
1.1	Das freie Elektron im statischen Magnetfeld	7
1.2	Das gebundene Elektron im statischen Magnetfeld	8
1.3	Wechselwirkungen des Elektronenspins - der g-Tensor	9
1.4	Wechselwirkungen mit dem Kernspin - der A-Tensor	12
1.5	Die Energieeigenwerte	13
1.6	Die Resonanzbedingung und die erlaubten Übergänge	13
1.7	Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	15
2	EINFÜHRUNG DES MODELLSYSTEMS MAGNESIUMOXID	17
2.1	Allgemeine Charakteristika des Modellsystems Magnesiumoxid	17
2.2	Fokussierung auf Defekte und deren Eigenschaften	20
ii	EXPERIMENTELLER AUFBAU UND EIGENSCHAFTEN DES RESONATORS	25
3	DIE KONZEPTION DER VERSUCHSAPPARATUR	27
4	DAS ESR-SPEKTROMETER	29
5	DAS KAMMERDESIGN	33
5.1	Das Vorvakuumssystem	33
5.2	Die Präparationskammer	34
5.3	Die Transfer-Kammer	37
5.4	Die Analysenkammer	38
6	DER PROBENAUFBAU	41
6.1	Der komplexe Probenaufbau	42
6.2	Die Vereinfachung des Probenaufbaus	46
6.3	Der Probenhalter in der Präparationskammer	48
6.4	Die Schwierigkeit einer universalen Temperaturmessung	50
6.5	Die Neukonzeption des Probenhalters	51
7	DER RESONATOR	55
7.1	Charakteristika eines Resonators	56
7.2	Adaptionen von X-Band ESR-Spektrometern an das UHV	57
7.3	Der Fabry-Perot Resonator	58
7.4	Das Konzept des semisphärischen FP-Resonators zur Adaption an das UHV	60
7.5	Der Resonator im Magneten	61
7.6	Die Einkopplung der Mikrowelle	64
7.7	Der geteilte Resonator	67
7.8	Charakteristika des geteilten Resonators	69
7.9	Die Kompensation der thermischen Drift	79
7.10	Der UHV-Resonator	80

iii	ELEKTRONENSPINRESONANZMESSUNGEN UND DEREN INTERPRETATION	85
8	AUFNAHME UND ANALYSE DER ESR-SPEKTREN VON MAGNESIUMOXID AUF SILBER	87
8.1	Präparation des MgO-Films, Elektronenbeschuss und Aufnahme der ESR-Spektren	87
8.2	Die Hintergrundkorrektur und die Bestimmung der Parameter	90
8.3	Aus der Kristallsymmetrie abgeleitete Zahl der erwartbaren Linien	95
8.4	Die Anpassungskurven auf Grundlage der Symmetriebetrachtung	99
9	INTERPRETATION UND DISKUSSION DER ESR-SPEKTREN	105
9.1	Die Winkelabhängigkeit und der Einfluss des Heizens und der Elektronendosierung	105
9.2	Vergleich der W-Band Spektren mit den Ergebnissen der X-Band Spektroskopie	110
9.3	Deutung der Ergebnisse im Licht neuer Messungen an MgO(001)/Mo	117
9.4	Fazit der instrumentellen Verbesserungen und erzielten Resultate	123
iv	ZUSAMMENFASSUNG	127
	LITERATURVERZEICHNIS	133

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Struktur des Magnesiumoxid-Films auf Ag(001)	18
Abbildung 2	Mosaikbildung des MgO-Films	19
Abbildung 3	STM-Aufnahmen vom Magnesiumoxid	20
Abbildung 4	Niedrig koordinierten Gitterplätze und Fehlstellen-Defekte im Magnesiumoxid	21
Abbildung 5	Schema des ESR-Spektrometers	30
Abbildung 6	Detektion des ESR-Signals	31
Abbildung 7	Totalansicht und Schema des Gesamtaufbaus	34
Abbildung 8	Schema der Pumpenanordnung	35
Abbildung 9	Darstellung der Präparationskammer	36
Abbildung 10	Darstellung der Transfer-Kammer	38
Abbildung 11	Darstellung der Analysenkammer	39
Abbildung 12	Der komplexe Probenaufbau	43
Abbildung 13	Die vereinfachten Probenaufbauten	47
Abbildung 14	Der Probenhalter für den komplexen Aufbau	49
Abbildung 15	Der neukonzeptionierte Probenhalter	52
Abbildung 16	Ersatzschaltbild eines Resonators	56
Abbildung 17	Geometrien von Fabry-Perot Resonatoren	58
Abbildung 18	Strahltille und Amplitudenprofil	60
Abbildung 19	Der Probenhalter der Analysenkammer	63
Abbildung 20	Die Mikrowelleneinkopplung	65
Abbildung 21	Das Drei-Schrauben Abstimmungselement	66
Abbildung 22	Seitenansicht des geteilten Resonators	67
Abbildung 23	Schnittdarstellung des geteilten Resonators	69
Abbildung 24	Aufbau zur Untersuchung des Einflusses der Fensterposition	71
Abbildung 25	Der Einfluss der Fensterposition auf die Modenintensität	72
Abbildung 26	Die Sensitivität des Resonators beim Einsatz verschiedener Krümmungsradien	73
Abbildung 27	Kompensation der thermischen Drift	80
Abbildung 28	Der UHV-Resonator	81
Abbildung 29	Der Bronzefeder-Ring am Probenhalter der Analysenkammer	84
Abbildung 30	ESR-Spektren des auf Silber gewachsenen MgO-Films vor und nach Elektronenbeschuss	90
Abbildung 31	Vorgehensweise zum Abzug des Hintergrundspektrums anhand analoger Merkmale	91
Abbildung 32	Das Hintergrund korrigierte ESR-Spektrum und eine mögliche Anpassungskurve	93
Abbildung 33	Die Anpassungskurve als Summe ihrer Komponenten	95
Abbildung 34	ESR-Spektrum und Anpassungskurve auf Grundlage der Symmetriebetrachtung	100

Abbildung 35	Anpassungskurve aus der Symmetriebetrachtung als Summe ihrer Komponenten	101
Abbildung 36	ESR-Spektren des nominell gleichen MgO-Films vor und nach Elektronenbeschuss	102
Abbildung 37	Anpassungskurve des nominell gleichen MgO-Films nach Elektronenbeschuss	103
Abbildung 38	Anpassungskurve des nominell gleichen MgO-Films als Summe ihrer Komponenten	104
Abbildung 39	Vergleich eines mit Elektronen beschossenen MgO-Films vor und nach Annealing	108
Abbildung 40	Untersuchung der Winkelabhängigkeit	109
Abbildung 41	Vergleich des ESR-Signals bei Raumtemperatur und im gekühlten Zustand	110
Abbildung 42	X-Band ESR-Spektren von MgO und deren Verhalten nach erfolgtem Heizen	111
Abbildung 43	X-Band ESR-Signal nach Elektronenbeschuss des bei Raumtemperatur gewachsenen Films	112
Abbildung 44	X-Band Simulation der Hauptlinie und der beiden Linienpaare	115
Abbildung 45	Simulation der beiden Spektren im X-Band auf Grundlage des Parametersatzes	116
Abbildung 46	W-Band ESR-Spektren eines Magnesiumoxid-Films auf Molybdän	119
Abbildung 47	W-Band ESR-Spektren von MgO(001)/Mo(001) nach Elektronenbeschuss und Heizen	120
Abbildung 48	Die Winkelabhängigkeit des Linienpaars in den W-Band Spektren von MgO(001)/Mo(001)	121
Abbildung 49	Modell für ein paramagnetisches Zentrum und dessen g-Tensors	122

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Typische Parameter einer ESR-Messung	89
Tabelle 2	Parameter der Anpassungskurve	94
Tabelle 3	Aus verschiedenen Orientierungen des g-Tensors abgeleitete Zahl der erwartbaren ESR-Linien	96
Tabelle 4	Die verschiedenen Varianten eines spezifischen Defektes	97
Tabelle 5	Zahl der erwartbaren Linien für an den Ecken verteilten paramagnetischen Defekten	98
Tabelle 6	Parameter der auf Grundlage der Symmetriebetrachtung ermittelten Anpassungskurve	100
Tabelle 7	Parameter der Anpassungskurve des nominell gleichen Magnesiumoxid-Films	103
Tabelle 8	Als Referenz gewählter Parametersatz	105

EINLEITUNG

Die Beschäftigung mit Grenzflächenprozessen, deren Verständnis für eine Vielzahl technologischer Fragestellungen von entscheidender Bedeutung sind, rückten in den letzten Jahrzehnten zunehmend in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses¹.

Die Erforschung und Aufklärung der gegenüber dem Volumen veränderten Eigenschaften von dünnen Filmen, sowie anderer zum Nanometerbereich zählenden Systemen und Strukturen und die Aufklärung der an der Oberfläche stattfindenden Vorgänge stellt eine Schlüsselkompetenz auf verschiedenen Anwendungsgebieten dar. Besonders hervorzuheben sind die Halbleiter- und Sensortechnik, sowie die Entwicklung von Solarmodulen und Brennstoffzellen. Ein weiteres bedeutsames Einsatzgebiet stellt die heterogene Katalyse dar. Hier kann ein besseres Verständnis der Oberflächenchemie die Entwicklung neuartiger Katalysatoren vorantreiben und zur Steigerung der Effizienz in der industriellen Produktion von Chemikalien beitragen [1, 2, 3, 4].

Eine wichtige Klasse von Materialien zur Entwicklung von Katalysatoren stellen Metalloxide dar [5, 6, 7, 8]. Diese treten entweder selbst als Katalysator in Erscheinung oder dienen als Träger für katalytische Zentren, häufig in Form von darauf deponierten Metallpartikeln [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. In der chemischen Produktion eingesetzte Katalysatoren offenbaren in der Regel eine komplexe, sich einer genauen Analyse der Vorgänge auf atomarer Ebene entziehenden Chemie. Eine Strategie zur Aufklärung der beteiligten Prozesse liegt im Studium an Modellsystemen, in Form wohldefinierter, einkristalliner Proben [1, 17, 18]. In der Grundlagenforschung wird das zu untersuchende Metalloxid, das meist den elektrischen Isolatoren zuzurechnen ist, hierzu gewöhnlich als dünner Film auf ein einkristallines Metallsubstrat aufgewachsen [19, 20, 21, 22]. Die Verwendung des leitfähigen Metalls als Trägermaterial erweitert das Repertoire der einsetzbaren Untersuchungsmethoden beträchtlich. Nur die aus den strengen Rahmenbedingungen des Ultrahochvakuums erwachsende Kontrollierbarkeit der Prozesse erlaubt in Kombination mit der, durch den Einsatz von Modellsystemen einhergehenden Reduktion der Komplexität, die gezielte Untersuchung einzelner Parameter auf die Oberflächeneigenschaften. Besondere Aufmerksamkeit wurde in diesem Zusammenhang Defekten zuteil, da diese trotz ihrer geringen Zahl maßgeblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Oxids und dessen Oberflächenchemie ausüben.

¹ Folgende Nobelpreise wurden auf diesem Gebiet verliehen, für Physik: 1981 an K. M. Siegbahn für seinen Beitrag zur Entwicklung der hochauflösenden Elektronenspektroskopie, 1986 an G. Binnig und an H. Rohrer für ihre Konstruktion des Rastertunnelmikroskops, 2007 an A. Fert und an P. Grünberg für die Entdeckung des Riesenmagnetwiderstands (GMR), sowie den Nobelpreis für Chemie 2007 an G. Ertl für seine Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen

Die Übertragung von Ergebnissen aus dem Studium an Modellsystemen auf reale Prozesse in der chemischen Produktion gestalten sich allerdings schwierig, da einerseits zwischen dem Laborexperiment und der tatsächlichen technischen Anwendung ein Druckunterschied von mehr als zehn Größenordnungen besteht. Andererseits können die Modellsysteme immer nur gewisse Aspekte der komplexen Realsystemen abbilden. Trotz dieser beiden Einschränkungen, welche in der Literatur als *pressure* bzw. *material gap* bezeichnet werden, können wertvolle Erkenntnisse aus diesem wissenschaftlichen Betätigungsfeld gewonnen werden [23, 24, 25, 26].

Die vorliegende Arbeit hat den Aufbau einer Ultrahochvakuum-Apparatur zum Inhalt. Die Kernaufgabe besteht darin, Proben unter wohldefinierten Bedingungen präparieren zu können und anschließend *in-situ* Elektronenspinresonanzmessungen an diesen, unter Verwendung eines W-Band Spektrometers mit einer Frequenz von 94 GHz vorzunehmen. Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie ist eine einzigartige, da besonders empfindliche Methode zur Untersuchung paramagnetischer Spezies [27, 28, 29, 30], welche auch in Kombination mit Ultrahochvakuumstechniken angewendet wird [31, 32, 33, 34]. Neben der Sensitivität ist für die Analyse das Auflösungsvermögen des Spektrometers von essentieller Bedeutung. Dieses wird vornehmlich durch die eingesetzte Mikrowellenfrequenz bestimmt. Vergleichbare Apparaturen nutzen ESR-Spektrometer, die im sogenannten X-Band operieren, d.h. mit einer Frequenz von etwa 9 GHz. Der Einsatz einer zehnmal höheren Frequenz verspricht ein um eine Größenordnung verbessertes Auflösungsvermögen (hinsichtlich der magnetfeldabhängigen Aufspaltung) und ermöglicht damit nicht nur eine präzisere Bestimmung der im Rahmen der Elektronenspinresonanz relevanten Parameter, sondern vor allem eine Trennung von Signalen, die aufgrund ihrer gegenseitigen Überlappung im X-Band nicht unterscheidbar sind. Die Fähigkeit mit Hilfe der gesteigerten Mikrowellenfrequenz Signale ähnlicher Resonanzlagen, welche auf verschiedene Spezies zurückzuführen sind, voneinander trennen zu können, stellt das vordringliche Ziel dar, welches mit dem Bau dieser neuartigen Versuchsanlage verfolgt wird.

Für eine allgemeine Charakterisierung der Probe und zum Erhalt zusätzlicher Daten kombiniert der Versuchsaufbau, die im Zentrum stehende, allerdings auf paramagnetische Spezies beschränkte ESR-Spektroskopie mit komplementären Untersuchungsmethoden, die im Bereich der Oberflächenphysik eine breite Anwendung finden. Neben einem Rastertunnelmikroskop beinhaltet die Apparatur Vorrichtungen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), zur Auger- und Infrarot-Spektroskopie und ermöglicht die Aufnahme Temperatur gesteuerter Desorptionsspektren (TPD) mittels eines Massenspektrometers.

Nachdem im ersten Teil die physikalischen Grundlagen der Elektronenspinresonanz dargelegt werden, stellt der zweite Teil die Versuchsanlage vor. Die zentrale Herausforderung, welche in der Adaption des kommerziellen W-Band ESR-Spektrometers an die UHV-Apparatur besteht, liegt in der Konzeption und Realisierung eines

adäquaten Resonators. Dieser muss neben der Erhöhung des magnetischen Wechselfelds am Ort der Probe auch die Trennung zwischen der im UHV befindlichen Probe und der unter ambientem Druck arbeitenden Mikrowellenbrücke gewährleisten. Der Einsatz von Mikrowellen einer Frequenz von 94 GHz setzt zur Erfüllung der Resonanzbedingung ein Magnetfeld in der Größenordnung von 3 Tesla voraus und macht damit den Einsatz eines supraleitenden Magneten erforderlich. Während der Messung steht die Probe im Zentrum des Magneten, womit strikte Randbedingungen bezüglich der Dimensionierung des Resonators verknüpft sind.

Als Design wurde ein semisphärischer Fabry-Perot Resonator gewählt. Der Vorteil dieser Konfiguration liegt darin, die Probe bzw. das Metallsubstrat selbst als Spiegel und aufbauendes Element des Resonators einzusetzen. Die ebene Probe wird hierzu gegenüber dem gekrümmten Spiegel positioniert. Die Beschreibung der ersten Realisierung dieses Konzepts, welche auf der Einführung eines dünnen Quarzglasfensters in den Resonator zur Abtrennung des Ultrahochvakuumbereichs beruht, bildet gemeinsam mit den Untersuchungen der Resonatoreigenschaften, welche letztlich eine grundlegende Änderung des Designs erforderlich machten, den Schwerpunkt des zweiten Teilabschnitts. Dieser schließt mit der Beschreibung des auf Grundlage der gemachten Erfahrungen modifizierten Resonatordesigns ab.

Der dritte Teilabschnitt stellt die mittels der neuen Konfiguration erzielten Messresultate dar, anhand derer auch die verbesserten Resonatoreigenschaften aufgezeigt werden. Gegenstand der Untersuchungen ist das bereits im ersten Teilabschnitt eingeführte Modellsystem Magnesiumoxid. Eine wichtige und vielfach, auch unter Anwendung der ESR-Spektroskopie, untersuchte Defektstruktur dieses Systems stellen Sauerstoff-Fehlstellen dar, sogenannte Farbzentren. Ein Typ dieser Defektart, das Farbzentrum F^+ ist paramagnetisch und eignet sich damit zur Untersuchung mittels der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie. Im Zusammenhang mit existierenden Arbeiten an diesem Modellsystem werden die mit dem verbesserten Auflösungsvermögen erhaltenen Resultate der ESR-Spektroskopie diskutiert.

Die abschließende Zusammenfassung kennzeichnet in kompakter Form die wesentlichen Entwicklungsphasen beim Aufbau der Versuchsanordnung und stellt die entscheidenden Schritte zur Konstruktion eines Resonators, der das Aufnehmen verlässlicher Resultate ermöglicht, heraus. Die wesentlichen Erkenntnisse aus den Untersuchungen an den Magnesiumoxid-Filmen werden angeführt, sowie die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen resümiert.

Teil I

THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND EINFÜHRUNG DES MODELLSYSTEMS

GRUNDLAGEN DER ELEKTRONENSPINRESONANZ

1.1 DAS FREIE ELEKTRON IM STATISCHEN MAGNETFELD

Die Methode der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) beschäftigt sich mit Systemen mit einem (oder mehreren) ungepaarten Elektronenspins. Die Beschreibung und Charakterisierung solcher Systeme erfolgt auf Grundlage allgemeiner quantenphysikalischer Zustände. Im Rahmen der Elektronenspinresonanz kommt hierbei den Spinzuständen, als Teil der allgemeinen Zustandsbeschreibung, eine zentrale Rolle zu. Die Grundlage für die Spinzustände bildet der im wegweisenden Stern-Gerlach Experiment von 1920 identifizierte Elektronenspin. Diese Teilcheneigenschaft, für die es kein klassisches Analogon gibt, stellt einen quantenmechanischen Drehimpuls dar. Der Spin oder Eigendrehimpuls $\vec{s}$ des Elektrons ist mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}_s$ verknüpft.

$$\vec{\mu}_s = \gamma \vec{s} \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. Die Eigenwerte des Spinoperators $\vec{s}$ sind halbzahlige Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums $\hbar$, gemäß des Korrespondenzprinzips gilt:

$$\gamma = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \quad (2)$$

Darin bezeichnet $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das Bohrsche Magneton. Der dimensionslose Landé-Faktor g , oft einfach g -Wert genannt, ist abhängig vom betrachteten Teilchen. Er lässt sich sowohl experimentell als auch im Rahmen der Quantenelektrodynamik numerisch bestimmen. Für das freie Elektron beträgt er $g_e = 2.002319$ [35, 36].

Legt man ein statisches Magnetfeld an, so erfolgt eine Aufspaltung der Energieniveaus anhand der verschiedenen Spinzustände. Die zugehörigen Energien erhält man durch Anwendung des entsprechenden Hamiltonoperators auf den jeweiligen Zustand:

$$\hat{H} = \frac{g_e\mu_B}{\hbar} \vec{s} \cdot \vec{B} \quad (3)$$

Im Rahmen der Quantenmechanik gibt es für ein Teilchen mit dem Spin s allgemein $2s + 1$ verschiedene Zustände. Für das freie Elektron gilt $s = \frac{1}{2}$, somit existieren also zwei verschiedene Zustände. Die dazugehörigen Energien erhält man durch die Anwendung des Hamilton-Operators auf die Zustandsfunktionen. Der daraus resultierende Energieterm ist abhängig von der Spinquantenzahl, welche

Werte zwischen $m_s = s, s-1, s-2, \dots, -s$ annehmen kann. Für das betrachtete System des freien Elektrons mit $s = \frac{1}{2}$, existieren zwei Zustände ($m_s = 1/2, -1/2$), die Energiedifferenz zwischen diesen ist proportional zum angelegten magnetischen Feld:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad \text{mit} \quad \vec{B} = (0, 0, B_0) \quad (4)$$

Allgemein bezeichnet man die energetische Aufspaltung von entarteten Zuständen in einem statischen magnetischen Feld als Zeeman-Effekt [37].

Bis hierhin wurde lediglich der Sonderfall eines einzelnen, freien Elektrons betrachtet. Die Beschreibung eines nicht freien Elektrons ist weitaus komplizierter, da in diesem verallgemeinerten Fall die Umgebung des Elektrons berücksichtigt werden muss. Neben der Beimischung von Bahndrehimpulskomponenten treten eine Vielzahl an möglichen Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten auf, die sowohl von Elektronenspins umgebender Elektronen als auch von Kernspins der Atomkerne herrühren können und in einer Beschreibung des Systems berücksichtigt werden müssen. Die Beiträge dieser Wechselwirkungen in Form eines Hamilton-Operators, der diese verallgemeinerte Situation beschreibt und mit dem sich die zugehörigen Energien bestimmen lassen, werden im Folgenden der Reihe nach diskutiert. Hierbei kann jedoch der Hamilton-Operator auf die spinabhängigen Anteile und deren Wechselwirkungen reduziert werden. Dies ist zulässig, da die übrigen (spinunabhängigen) Beiträge wie etwa die Coulombenergie, zwar maßgeblich für die absolute Energie des Systems sind, in der Regel jedoch von den im Rahmen der Elektronenspinresonanz betrachteten Zuständen unabhängig sind, das heißt sich nicht gegenseitig beeinflussen und deshalb separat behandelt werden können.

1.2 DAS GEBUNDENE ELEKTRON IM STATISCHEN MAGNETFELD

Die Aufspaltung der Energieniveaus des freien Elektrons in einem statischen magnetischen Feld infolge der beiden Einstellungen seines vom Spin hervorgerufenen magnetischen Moments wird bereits vollständig in Form des Hamilton-Operators in Gleichung 3 beschrieben. Betrachtet man nun den Fall eines an ein Atom gebundenen Elektrons, ist seine Umgebung, dass heißt seine Bindungssituation von maßgebender Bedeutung. Neben dem Elektronenspin treten zwei weitere Drehimpulse auf, mit denen magnetische Momente verknüpft sind. Ein Moment geht auf den Bahndrehimpuls l des Elektrons zurück. Das andere resultiert aus dem Kernspin i des Atomkerns. Lässt man zunächst die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten außer acht, so verfügt jedes einzelne Moment in einem äußeren, statischen Magnetfeld über diskrete Einstellungen. Analog zur Betrachtung des Spins des freien Elektrons in Abschnitt 1.1 resultiert aus dem vom Bahndrehimpuls und dem Kernspin herrührenden magnetischen Momenten eine Aufspaltung in dem äußeren statischen

Magnetfeld. Angesichts der Analogie zum Zeeman-Effekt fasst man diese Wechselwirkungen zum Zeeman-Anteil des Hamilton-Operators zusammen [38, 39].

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{S} \vec{B} + \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \vec{B} + \frac{g_k \mu_k}{\hbar} \vec{I} \vec{B} \quad (5)$$

Anstelle des Bohrschen Magnetons enthält der dritte Term das Kernmagneton $\mu_k = \frac{e\hbar}{2m_p}$. Wegen der deutlich größeren Masse des Protons m_p im Vergleich zum Elektron m_e ($m_p \approx 1800 \cdot m_e$) ist die Wechselwirkung des äußeren Magnetfeldes mit dem Kernspin etwa drei Größenordnungen kleiner als die der beiden anderen Beiträge und wird in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt.

Neben der Wechselwirkung des Bahndrehimpulses und des Elektronenspins mit dem äußeren statischen Magnetfeld wirken diese auch aufeinander. Der Beitrag zum Hamilton-Operator, der aus dieser als Spin-Bahn-Kopplung bezeichneten Wechselwirkung erwächst, ist maßgeblich für die Feinstruktur der Spektrallinien von Atomen [40]. Der zugehörige effektive Hamilton-Operator mit dem Kopplungsparameter $\xi(r)$ lautet:

$$\hat{H}_{LS} = \xi(r) \vec{L} \vec{S} \quad (6)$$

Fasst man nun den Zeeman-Anteil (5) und die Spin-Bahn-Kopplung (6) zu einem Hamilton-Operator zusammen, erhält man:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman},LS} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{S} \vec{B} + \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \vec{B} + \frac{g_k \mu_k}{\hbar} \vec{I} \vec{B} + \xi(r) \vec{L} \vec{S} \quad (7)$$

1.3 WECHSELWIRKUNGEN DES ELEKTRONENSPINS - DER g-TENSOR

Für die weitere Diskussion ist die in vielen Systemen auftretende Auslöschung des Bahndrehimpulses (*orbital quenching*) von essentieller Bedeutung. Betrachtet man ein in einem Atomorbital gebundenes Elektron in einem Kristall, so erfährt dieses neben dem Zentralpotential zusätzliche inhomogene Beiträge in Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie. In dem nicht mehr zentralsymmetrischen Feld bleibt zwar der Betrag des Drehimpulses (zumindest in guter Näherung) eine Konstante der Bewegung, die ausgezeichnete Komponente L_z jedoch nicht.

Wendet man das Konzept der Schrödingerschen Störungstheorie auf die nach Voraussetzung nicht entarteten Zustände an, indem man den Hamilton-Operator aus (7) als Störung aufgreift, so liefert dessen Erwartungswert über die ungestörten Eigenzustände die korrigierte Grundzustandsenergie erster Ordnung.

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_{\text{Zeeman},LS} | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \langle \Psi_0 | \vec{S} \vec{B} | \Psi_0 \rangle + \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \Psi_0 | \vec{L} \vec{B} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \xi(r) \vec{L} \vec{S} | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

(8)

Die Zustandswellenfunktion des ungestörten Grundzustandes lässt sich als Produkt von orts- und spinabhängigen Anteilen darstellen. Der Drehimpulsvektor $\vec{L}$ in Gleichung 8 wirkt nur auf die ortsabhängigen Anteile, während der Spinvektor $\vec{S}$ nur auf den spinabhängigen Teil der Zustandswellenfunktion angewendet wird. Unter der weiteren Voraussetzung, dass sich die ortsabhängigen Anteile in einen radial- und winkelabhängigen Teil zerlegen lassen, und mit der z-Richtung als ausgezeichnete Quantisierungsachse, ergibt sich aus der Schrödingerschen Störungstheorie erster Ordnung eine Grundzustandsenergie nach:

$$E_0^{(1)} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} B_z S_z \langle 0|0 \rangle + \frac{\mu_B}{\hbar} B_z \langle 0|L_z|0 \rangle + \lambda S_z \langle 0|L_z|0 \rangle \quad (9)$$

λ bezeichnet darin den Erwartungswert von $\xi(r)$, der aus dem Radialteil der Wellenfunktion resultiert. Der Drehimpulsoperator hingegen wirkt nur auf den winkelabhängigen Teil der Wellenfunktion. Da ein nach Voraussetzung nicht-entarteter Zustand immer durch eine reelle Wellenfunktion darstellbar ist, andererseits der Erwartungswert des Drehimpulsoperators eine Observable darstellt und damit ebenso reell ist, der Drehimpulsoperator jedoch imaginär ist, muss $\langle 0|L_z|0 \rangle = 0$ gelten. Sind außerdem die Grundzustandsfunktionen normiert, so gilt $\langle 0|0 \rangle = 1$ und die Störungstheorie erster Ordnung liefert den isotropen Spin-Hamilton-Operator in Form von:

$$\hat{H}_1 = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{S} \vec{B} \quad (10)$$

Der darin enthaltene isotrope g-Faktor weicht allerdings gewöhnlich aufgrund von Beimischungen von Bahndrehimpulskomponenten von dem Wert ab, der sich für das freie Elektron aus Abschnitt 1.1 ergibt.

Die weitere Anwendung der Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung (siehe hierzu [38, 39]) liefert weitere Korrekturterme zur Grundzustandsenergie, welche für den anisotropen Anteil des g-Faktors verantwortlich sind [41, 40].

$$E_0^{(2)} = - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{H}_1|n \rangle \langle n|\hat{H}_1|0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (11)$$

Da nach Voraussetzung die Wellenfunktionen nicht entartet sind, gilt: $\langle n|0 \rangle = 0$ und demzufolge $\langle 0|g_e \mu_B \vec{S} \vec{B}|n \rangle = g_e \mu_B \vec{S} \vec{B} \langle 0|n \rangle = 0$

Lassen sich weiterhin die Wellenfunktionen in einen radial- und winkelabhängigen Teil separieren, so erhält man als Spin-Hamilton-

Operator zweiter Ordnung, der auf den spinabhängigen Anteil der Wellenfunktion anzuwenden ist, den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}\vec{H}_2 = & -2\frac{\mu_B}{\hbar}\lambda \sum_{i,j=x,y,z} \Lambda_{ij} B_i S_j - \lambda^2 \sum_{i,j=x,y,z} \Lambda_{ij} S_i S_j \\ & - \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{i,j=x,y,z} \Lambda_{ij} B_i B_j,\end{aligned}\quad (12)$$

mit

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (13)$$

Der letzte Term im Ausdruck 12 ist unabhängig vom Spinzustand und drückt die diamagnetische Wechselwirkung aus. Diese ist in der Regel klein und wird in der Folge vernachlässigt. Der mittlere Term beschreibt die Spin-Spin-Wechselwirkung zweier Elektronen und ist verantwortlich für die sogenannte Feinstruktur in ESR-Spektren. Diese ist unabhängig vom äußeren Feld, weshalb man diesen Beitrag auch als Nullfeldaufspaltung bezeichnet. Besitzt das betrachtete System nur ein ungepaartes Elektron, entfällt auch dieser Beitrag. Ohne Berücksichtigung der Kernwechselwirkungen ergibt die Näherung bis zur zweiten Ordnung der Schrödingerschen Störungstheorie den folgenden Spin-Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}\vec{H} &= \vec{H}^{(1)} + \vec{H}^{(2)} \\ &= \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{S} \vec{B} - 2\frac{\mu_B}{\hbar}\lambda \sum_{i,j=x,y,z} \Lambda_{ij} B_i S_j \\ &= \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_{i,j=x,y,z} g_{ij} B_i S_j,\end{aligned}\quad (14)$$

Der g-Tensor ergibt sich aus:

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} - 2\lambda \Lambda_{ij} \quad (15)$$

$$\text{für das Kronecker-Delta gilt } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (16)$$

Anhand des auf diese Weise eingeführten g-Tensors lässt sich Gleichung 14 in eine kompakte Gestalt bringen:

$$\vec{H} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \hat{g} \vec{B} \quad (17)$$

Die Berechnung der einzelnen Tensorkomponenten setzt jedoch die genaue Kenntnis der Zustände und ihrer Energieeigenwerte voraus. Der g-Tensor ist zwar anisotrop, jedoch symmetrisch, das heißt es gilt $g_{ij} = g_{ji}$, und er kann stets diagonalisiert werden.

1.4 WECHSELWIRKUNGEN MIT DEM KERNSPIN - DER A-TENSOR

Bisher wurde lediglich die Wechselwirkung der magnetischen Momente im äußeren Feld betrachtet, während die Wechselwirkung zwischen ihnen, insbesondere der Einfluss eines vorhandenen Kernspins außer Acht gelassen wurde. Gleichwohl die Wechselwirkung des Kernspins mit dem äußeren statischen Magnetfeld aufgrund des kleinen Kernmagnetons nicht ins Gewicht fällt, so ist doch seine Wechselwirkung mit dem Elektronenspin maßgeblich für das Verständnis und die Analyse von ESR-Spektren. Der daraus resultierende Beitrag ist verantwortlich für die sogenannte Hyperfein-Aufspaltung. Diese setzt sich aus einem isotropen und einem anisotropen Anteil zusammen.

Der anisotrope Teil kann als quantenmechanisches Analogon zur magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgefasst werden.

Sowohl der Kernspin als auch der Elektronenspin sind mit einem magnetischen Moment verknüpft. Die Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole lässt sich im Rahmen der klassischen Physik berechnen und unter Anwendung des Korrespondenzprinzips in einen Hamilton-Operator übertragen. Diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Kernspin und Elektronenspin beschreibt der folgende Operator [38]:

$$\hat{H}_{\text{HF}_{\text{ani}}} = \gamma_e \gamma_k \left(\frac{3(\vec{S}\vec{r})(\vec{I}\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}\vec{I}}{r^3} \right) \quad (18)$$

Zur Herleitung des entsprechenden Spin-Hamilton-Operators muss die Ortsabhängigkeit, welche in Gestalt des Operators $\vec{r}$ vorliegt, eliminiert werden. Am Kernort ($r \rightarrow 0$) sorgt die Kugelsymmetrie der s-Orbitale für ein Verschwinden der anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, für die anderen Orbitale bleibt der Integrand beschränkt und kann in Tensorform wiedergegeben werden.

$$\hat{H}_{\text{HF}_{\text{ani}}} = \sum_{i,j} (A_{ij}^{\text{ani}}) S_i I_j = \vec{S} \hat{A}^{\text{ani}} \vec{I} \quad (19)$$

Eine ausführliche Herleitung dieses Ausdrucks findet sich in der entsprechenden Literatur [39].

Der zweite, isotrope Anteil zur Hyperfein-Wechselwirkung wird als Fermi-Kontakt-Wechselwirkung bezeichnet. Dieser beschreibt die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin am Kernort. Diese tritt nur dann auf, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betrachteten Elektrons am Kernort verschieden von null ist. Dies trifft nur auf die sogenannten s-Elektronen zu, deren Orbitale eine Kugelsymmetrie aufweisen. Aus diesem Grund ist die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung isotrop und proportional zum Betragsquadrat der Wellenfunktionen am Kernort.

$$\hat{H}_{\text{HF}_{\text{iso}}} = \gamma_e \gamma_k \left(\frac{8\pi}{3} \psi^*(0) \psi(0) \vec{S} \vec{I} \right) \quad (20)$$

Sowohl der anisotrope als auch der isotrope Anteil der Hyperfeinwechselwirkung lassen sich, analog zur Einführung des g -Tensors, in einen gemeinsamen Spin-Hamilton-Operator mittels der Einführung des A -Tensors zusammenfassen [39].

$$\hat{H}_{\text{HF}} = \sum_{i,j} (A_{ij}^{\text{ani}} + \delta_{ij} a_{\text{iso}}) S_i I_j = \vec{S} \hat{\vec{A}} \vec{I} \quad (21)$$

1.5 DIE ENERGIEEIGENWERTE

Mit der Einführung des A - und g -Tensors lassen sich die verschiedenen Wechselwirkungen in Form eines kompakten Hamilton-Operators formulieren, welcher sich aus den abgeleiteten Ausdrücken für die Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung zusammensetzt.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Zeeman}} + \hat{H}_{\text{HF}} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \hat{g} \vec{B} + \vec{S} \hat{\vec{A}} \vec{I} \quad (22)$$

Im Unterschied zur Behandlung des freien Elektrons, lässt sich anhand dieses Ausdrucks allerdings nicht direkt auf die zugehörigen Energieeigenwerte schließen. Der Grund hierfür liegt in den verschiedenen Koordinatensystemen, in welchen die verschiedenen Größen definiert sind. Das äußere Magnetfeld ist im Laborkoordinatensystem definiert, dieses unterscheidet sich aber im Allgemeinen vom Koordinatensystem, in welchem der g - und A -Tensor diagonalisierbar sind. Im Rahmen der Quantenphysik muss daher zur Bestimmung der Energieeigenwerte ein gemeinsamer Satz an Eigenfunktionen gebildet werden. Anhand dieser gemeinsamen Basis lassen sich die Energieeigenwerte des Spin-Hamilton-Operators aus der Relation 22 und S_z bestimmen. Eine genaue Darstellung der hierfür erforderlichen Transformationen findet man in [42, 43]. Die Energieeigenwerte, die sich aus der Lösung der stationären Schrödingergleichung ergeben, werden eben dort auch im Rahmen der Schrödingerschen Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung ermittelt.

Da die Zeeman-Wechselwirkung proportional zum äußeren Feld ist, ist es in der sogenannten Hochfeldnäherung zulässig, die Hyperfeinwechselwirkung lediglich als Störung erster Ordnung zur ungestörten Zeeman-Aufspaltung zu betrachten. Sind hingegen die Beiträge der Hyperfeinwechselwirkung vergleichbar mit denen, die aus der Zeeman-Wechselwirkung resultieren, ist ein störungstheoretischer Ansatz nicht mehr adäquat. Vielmehr muss in diesem Fall eine vollständige Matrix-Diagonalisierung vorgenommen werden. In diesen Fällen wird in der Regel auf eine numerische Simulation der ESR-Spektren zurückgegriffen, welche zum Beispiel die *MATLAB*-Anwendung *EasySpin* bereitstellt [44].

1.6 DIE RESONANZBEDINGUNG UND DIE ERLAUBTEN ÜBERGÄNGE

Die bisher angestellten Betrachtungen beschränkten sich auf die Aufschlüsselung und Darstellung der Zeeman- und der Hyperfein-Wech-

selwirkung, die im Rahmen der Elektronenspinresonanz von Bedeutung sind. Die darin abgeleiteten Ausdrücke dienen der Berechnung der Energieeigenwerte, die sich aus den möglichen Spin-Zuständen in einem äußeren Magnetfeld ergeben. Sie bilden das Rüstzeug zum Verständnis der für diese Arbeit relevanten ESR-Spektren von elektronisch nicht gekoppelten Spin-1/2-Systemen. Das durch die Messung der Elektronenspinresonanz erhaltene Spektrum spiegelt jedoch nicht die einzelnen Energien der beteiligten Zustände wider, sondern gibt lediglich Auskunft über die Energiedifferenzen zwischen ihnen. Die einzelnen Signale entsprechen somit Übergängen zwischen zwei verschiedenen Energieniveaus. Die Gestalt eines ESR-Spektrums ist demzufolge geprägt von der Zahl der erlaubten Übergänge und deren Übergangswahrscheinlichkeit.

Zur Anregung eines Übergangs zwischen zwei Zuständen ist zusätzlich zum statischen Magnetfeld, welches für die Aufspaltung der Zustände sorgt, ein zeitlich sich veränderndes Magnetfeld erforderlich. Um die Übergänge zu induzieren, muss dieses senkrecht zum statischen Magnetfeld B_0 orientiert sein. Der im letzten Abschnitt abgeleitete Hamilton-Operator muss demzufolge noch um einen weiteren, zeitlich veränderlichen Term ergänzt werden.

$$\hat{H}_{MW} = \mu_B \hat{S} \vec{g} \vec{B}(t) \quad (23)$$

Das üblicherweise in x-Richtung definierte Mikrowellenfeld

$$\vec{B}(t) = B_1 \cos \omega t \cdot \vec{e}_x$$

ist in den konventionellen *cw*-ESR-Experimenten (*cw* bezeichnet *continuous wave*) um ein Vielfaches kleiner als das statische Magnetfeld und kann aus diesem Grund als Störung des statischen Falles behandelt werden. Unter Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen [40, 45]:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_{MW} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (24)$$

Darin bezeichnet i den Ausgangszustand und f den Endzustand. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen diesen Zuständen ist zeitunabhängig, die Energieerhaltung wird in Form der Deltafunktion gewahrt. Zur Ableitung der Auswahlregeln wird nun gemäß der Relation 23 der Störoperator durch die Komponenten des Drehimpulsoperators ersetzt:

$$W_{fi} = \frac{2\pi\mu_B^2}{\hbar} |B_1|^2 |\langle f | c_x S_x + c_y S_y + c_z S_z | i \rangle|^2 \quad (25)$$

Hierbei wurde die Einhaltung der Energieerhaltung vorausgesetzt. Ersetzt man nun die x- und y-Komponenten des Drehimpulsoperators durch die Auf- bzw. Absteigeoperatoren (S_+ und S_-), erhält man:

$$W_{fi} = \frac{\pi\mu_B^2}{2\hbar} |B_1|^2 |\langle f | (c_x - ic_y) S_+ + (c_x + ic_y) S_- + c_z S_z | i \rangle|^2 \quad (26)$$

Die Auf- und Absteigeoperatoren entsprechen der Absorption bzw. induzierten Emission. Da die Zustände aus einem vollständigen orthonormierten Satz von Basisfunktionen hervorgehen, verschwindet, außer für den Fall bei dem Ausgangs- und Endzustand gleich sind ($f = i \Leftrightarrow$ kein Übergang), das Skalarprodukt der Wellenfunktionen und damit S_z . Aus der Anwendung der Auf- und Absteigeoperatoren geht direkt hervor, dass die Übergangswahrscheinlichkeit (für genügend kleine Mikrowellenfelder) nur für zwei Zustände ungleich null ist, welche sich in ihrer Magnetquantenzahl um Eins unterscheiden. Daraus folgt als Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ für die im ESR-Spektrum detektierten Übergänge.

1.7 DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER MAGNETISCHEN SUSZEPTIBILITÄT

Die angestellten Betrachtungen der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen dem äußeren Magnetfeld und dem Messobjekt der Elektronenspinresonanz, dem paramagnetischen Zentrum und seiner Umgebung wurden auf der Basis eines einzelnen isolierten Teilchens diskutiert. Ein reales ESR-Experiment wird jedoch an einer makroskopischen Probe ausgeführt, die in der Regel ein Ensemble an paramagnetischen Spezies darstellt. Die Beschreibung der Wirkung des äußeren magnetischen Feldes auf die Gesamtheit der magnetischen Momente geschieht unter Anwendung der makroskopischen Größe der Magnetisierung:

$$M = \chi H_0 = \frac{\chi}{\mu_0} B_0 \quad (27)$$

Den Zusammenhang zwischen dem äußeren Feld und der Magnetisierung gibt die magnetische Suszeptibilität χ wieder. Für ein Ensemble aus N unabhängigen Teilchen, die im Rahmen einer quantenmechanischen Beschreibung anhand des Hamiltonoperators $\hat{H} = g\mu_B B_0 S_z$ beschrieben werden können, ergibt sich der Erwartungswert der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht aus ([38, 46, 47]):

$$\langle M \rangle = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)B_0}{3V_s k_B T} \quad (28)$$

Aus dem Vergleich der Relationen 28 und 27 folgt direkt der Zusammenhang für die magnetische Suszeptibilität. Die darin enthaltene Temperaturabhängigkeit wird auch als Curie-Gesetz bezeichnet:

$$\chi = \frac{\mu_0 Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3V_s k_B T} \quad (29)$$

Als wichtige Konsequenz für die ESR-Spektroskopie geht aus diesem Zusammenhang die direkte Proportionalität der Signalintensität zur Zahl der paramagnetischen Teilchen sowie zum Kehrwert der

Temperatur hervor. Ein wichtiger Parameter zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ist damit neben der Konzentration der zu detektierenden Teilchen, die tiefste, erreichbare Proben­temperatur. Mit Hilfe einer leistungsstarken und effektiven Ausgestaltung der Kühlung der Probe lässt sich daher die Sensitivität des ESR-Experiments steigern.

EINFÜHRUNG DES MODELLSYSTEMS MAGNESIUMOXID

2.1 ALLGEMEINE CHARAKTERISTIKA DES MODELLSYSTEMS MAGNESIUMOXID

Magnesiumoxid (MgO) oder im mineralogischen Terminus Periklas ist ein Ionenkristall. Seine Bildung basiert auf dem Ladungstransfer der beiden 3s Elektronen des Magnesiums in die 2p-Orbitale des Sauerstoffs. Hierbei wird letzterer reduziert und bildet die O^{2-} Anionen mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6$. Formal die gleiche Elektronenkonfiguration besitzt das aus der Oxidation des Magnesiums hervorgegangene Kation Mg^{2+} . Magnesiumoxid kristallisiert in der Natriumchloridstruktur, d.h. in einem kubisch flächenzentrierten Bravais-Gitter mit zweiatomiger Basis (siehe Abbildung 1). Die oktaedrische Struktur sorgt dafür, dass ein Ion von sechs Ionen des anderen Elements umgeben ist. Die Gitterkonstante beträgt 421 pm [48], also einen Abstand zwischen zwei Monolagen von 2,1 Å. Der stark ionische Charakter verbunden mit der hohen thermischen Stabilität (Schmelzpunkt 3100 K) [49] und insbesondere die im Vergleich zu anderen Metalloxiden einfache Struktur bilden die wesentlichen Argumente für die Eignung und Verwendung von Magnesiumoxid als Modellsystem auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse. Es ist Gegenstand einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Der Fokus der verschiedenen Betrachtungen ist hierbei entweder direkt auf die Charakteristika des Magnesiumoxids gerichtet oder liegt auf der Untersuchung der Beschaffenheit der Ober- und Grenzflächen. Oftmals dient das Magnesiumoxid auch als Trägermaterial für spezielle, darauf aufgebrachte katalytische Zentren, beispielsweise in Form von darauf deponierten Metallpartikeln (*cluster*). Aufgrund seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit, die Bandlücke im ausgedehnten Volumen beträgt 7,8 eV [50, 51], zählt es zu den Isolatoren (*wide band-gap*). Jedoch gestattet das Aufwachsen des Magnesiumoxids auf dafür geeigneten Metallsubstraten den Einsatz von Untersuchungsmethoden, die auf der Wechselwirkung geladener Teilchen (zumeist Elektronen) mit der Probe basieren. Der Gebrauch eines Metallsubstrats ermöglicht damit (zumindest unter gewissen Rahmenbedingungen) die Anwendung von Untersuchungstechniken wie XPS oder Rastertunnelmikroskopie.

Zur Einhaltung der korrekten Epitaxie muss die Struktur und die entsprechenden Gitterabstände des Substrats ähnlich der des Films gewählt werden. Für das epitaktische Aufwachsen eines Magnesiumoxid-Films eignen sich verschiedene Metalle. Häufige Anwendung finden Silber ($\text{Ag}[001]$) [52, 53, 54], Molybdän ($\text{Mo}[001]$) [55, 33, 56] und Eisen ($\text{Fe}[001]$) [57, 58, 59].

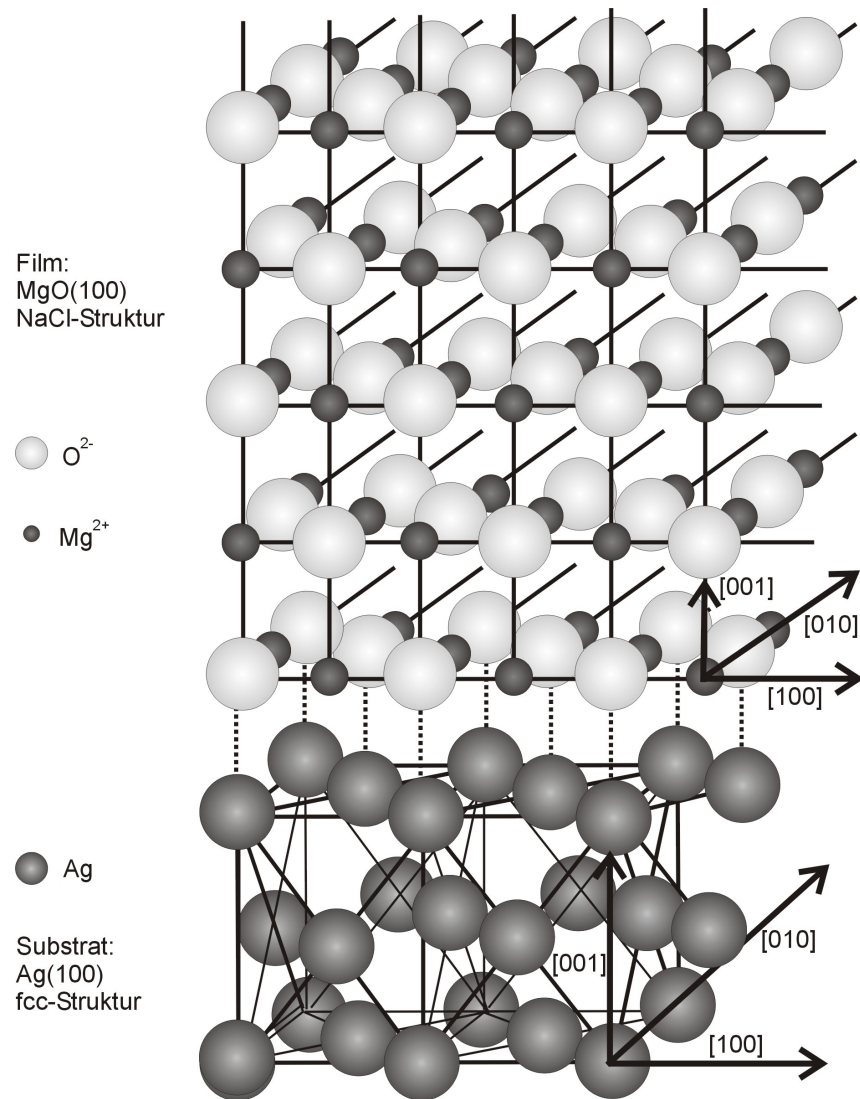


Abbildung 1: Struktur des auf dem Silber-Substrat gewachsenen Magnesiumoxid-Films MgO(100)/Ag(100)

Die bei der Verwendung dieser Trägermaterialien auftretende Diskrepanz der Gitterabstände von Substrat und Film lässt sich mittels der sogenannten Gitterfehlpassung (*lattice mismatch*) quantifizieren. Diese ergibt sich aus den beteiligten Gitterkonstanten nach $m = (a_{\text{Film}} - a_{\text{Substrat}}) / a_{\text{Substrat}}$. Bei der Verwendung von Molybdän als Substrat tritt eine relativ hohe Fehlanpassung von -5,5% auf [56, 60]. Deutlich geringer fällt die Fehlanpassung für Eisen (3,7%) [61] und Silber als Substrat aus, wo sie lediglich 2,9% beträgt [62, 63]. Das unterschiedliche Vorzeichen drückt aus, dass im Fall des Molybdäns ein Zug auf das Magnesiumoxid ausgeübt wird, während beim Silber komprimierende Kräfte wirken. In der Wahl von speziellen Legierungen kann die Fehlanpassung nahezu vollständig aufgehoben werden, im Fall von MgO[001], wird dies beispielsweise mit $Cr_{0,7}Mo_{0,3}$ erreicht [64]. In der Tendenz führt eine höhere Fehlanpassung zu stärker hervortretenden bzw. zahlreicheren Defekten in der Kristallstruktur des aufgewachsenen Films.

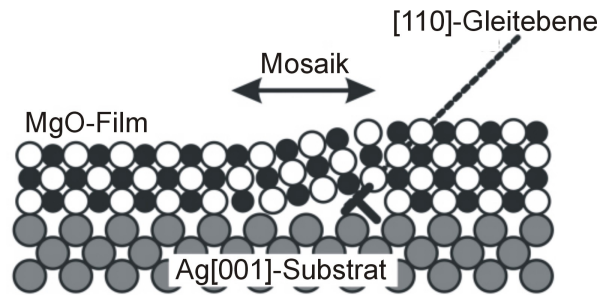


Abbildung 2: Mosaikbildung des MgO-Films auf Ag[001], adaptiert aus [65]

Auf der Ag[001]-Oberfläche des Substrats wächst der MgO[001]-Film im Wesentlichen nach dem Frank-van-der-Merve Modus lagenweise auf [22, 66]. Hierbei ordnen sich die O^{2-} -Anionen senkrecht über den Silberatomen des Substrats an (*on top sites*), während die Mg^{2+} -Kationen über den Zwischenpositionen (*four fold hollow sites*) liegen (siehe Abbildung 1). Die [001]-Ebene des MgO-Films liegt parallel zur [001]-Fläche des Silbersubstrats, die (100)- und (010)-Richtungen des Films verlaufen parallel zu denen des Substrats [67, 68]. Aufgrund der Diskrepanz zwischen den beteiligten Gitterabständen wächst der Film in den ersten Lagen mit einer modifizierten Struktur mit an das Substrat angepassten Abständen auf. Analog hierzu, insbesondere im Fall von Silber als Substrat, passt sich auch die Oberflächenstruktur des Substrats in begrenztem Maß dem Magnesiumoxid an [69]. Bei ultradünnen, d.h. nur aus einigen Lagen bestehenden Filmen wird zudem eine Mosaikbildung beobachtet, sowohl bei der Verwendung von Mo[001] ([70, 71, 72]) als auch von Ag[001] als Substrat [62, 65, 73]. Ab einem bestimmten Bedeckungsgrad, der sogenannten kritischen Schichtdicke (7-15 ML), relaxiert das Magnesiumoxid, indem es Kippmosaik aufbaut, die gegenüber der (100)-Richtung um $2,9^\circ$ bzw. $1,5^\circ$ gekippt sind (siehe Abbildung 2). Oberhalb der kritischen Schichtdicke ist die Bildung der Mosaik zur Kompensation der mit der Fehlanpassung einhergehenden Spannungen abgeschlossen und das Magnesiumoxid wächst epitaktisch auf. Parallel zur Mosaikbildung gleichen sich die Gitterabstände über die Atomlagen (bis etwa 20 ML) ausgehend vom Wert für den Silber-Einkristall an den Wert für das Magnesiumoxid an [22, 74].

Beim Aufwachsen bilden sich rechteckige Terrassen. Im Fall von sehr geringen Bedeckungen (bis zu zwei Monolagen), wurde die Ausbildung der Kanten entlang der (110)- bzw. (1-10)-Richtung beobachtet, also die Ausbildung polarer Domänengrenzen [75]. Dieser Befund ist allerdings umstritten, da andere Arbeiten auch in diesem Bereich die bei höheren Bedeckungen allgemein konstatierte Beobachtung einer bevorzugten Orientierung der Kanten entlang der nicht polaren (100)- bzw. (010)-Richtung ausgemacht haben [76, 75]. Die in Abbildung 3 gezeigten Kanten stellen die Ausgangsbasis für Liniendefekte (*line dislocations*) und Schraubenversetzungen (*screw dislocations*) dar.

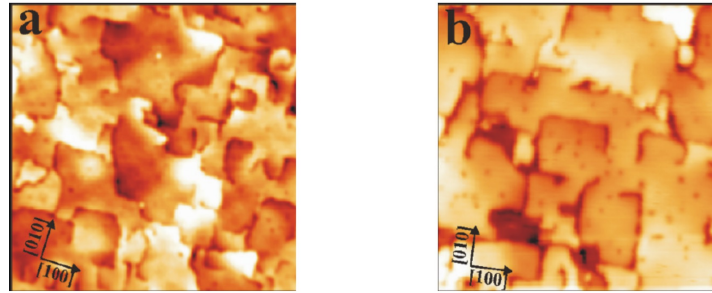


Abbildung 3: Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen (70×70 nm) von 12 ML MgO aufgewachsen auf (a) Mo(001) und (b) Ag(001) aus [76]

2.2 FOKUSSIERUNG AUF DEFEKTE UND DEREN EIGENSCHAFTEN

Hinsichtlich der chemischen Aktivität zeigt sich defektfreies Magnesiumoxid unter UHV-Bedingungen als weitgehend inert. Durch die Anreicherung an Defekten wird diese jedoch drastisch erhöht. Insbesondere Oberflächendefekte tragen zur chemischen Aktivierung der Filmoberfläche bei, da diese in direkte Wechselwirkung mit der Umgebung treten können. Trotz ihrer geringen Zahl beeinflussen sie maßgeblich die Eigenschaften der Oberfläche im Hinblick auf ihre Physik und Chemie [77, 4]. Die Untersuchung der Eigenschaften verschiedener Oberflächendefekte und das Entschlüsseln ihrer komplexen Chemie war und ist Gegenstand einer Vielzahl theoretischer und experimenteller Arbeiten. Ein wichtiger Aspekt zum Verständnis des dominierenden Einflusses der Defekte auf die Oberflächenchemie stellt deren aus ihrer hohen Elektronenaffinität resultierende Rolle als Elektronenfallen dar [54, 33, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85].

Darüber hinaus stellen Defekte oftmals Nukleationszentren für aufgebraute Metallpartikel dar [80, 86]. Auch diese Eigenschaft steht im Zusammenhang mit einem Ladungsaustausch, wobei Defekte sowohl als Elektronendonatoren als auch -akzeptoren in Erscheinung treten und damit die chemische Aktivität der deponierten Metallcluster erhöht wird [87, 88, 89]. Eine Vielzahl an Defekten konnte beim Modellsystem Magnesiumoxid im Rahmen verschiedenster experimentellen Untersuchungen charakterisiert, identifiziert und in Übereinstimmung mit theoretischen Modellen beschrieben werden [90, 91, 92].

Die Unterscheidung und Klassifizierung der verschiedenen Defekte stellt in diesem Zusammenhang eine gewaltige Herausforderung dar. Zwar bestimmt die Summe der Defekte die optischen und elektronischen Eigenschaften des Metalloxids. Zur gezielten Untersuchung und zum Entschlüsseln ihrer Physik gilt es jedoch zwischen den verschiedenen Defekten zu unterscheiden. Nicht nur die Art des Defekts spielt eine wichtige Rolle, sondern auch dessen Lage bzw. seine Umgebung. Beide Faktoren bestimmen die Charakteristika des Defektes und prägen damit letztendlich die Eigenschaften des Kristalls und die Chemie an dessen Oberfläche [77, 93, 94, 95]. Die Methode der Elektronenspinresonanz kann hierbei von großem Nutzen sein. Einerseits ist sie spezifisch, da sie nur sensitiv gegenüber paramagne-

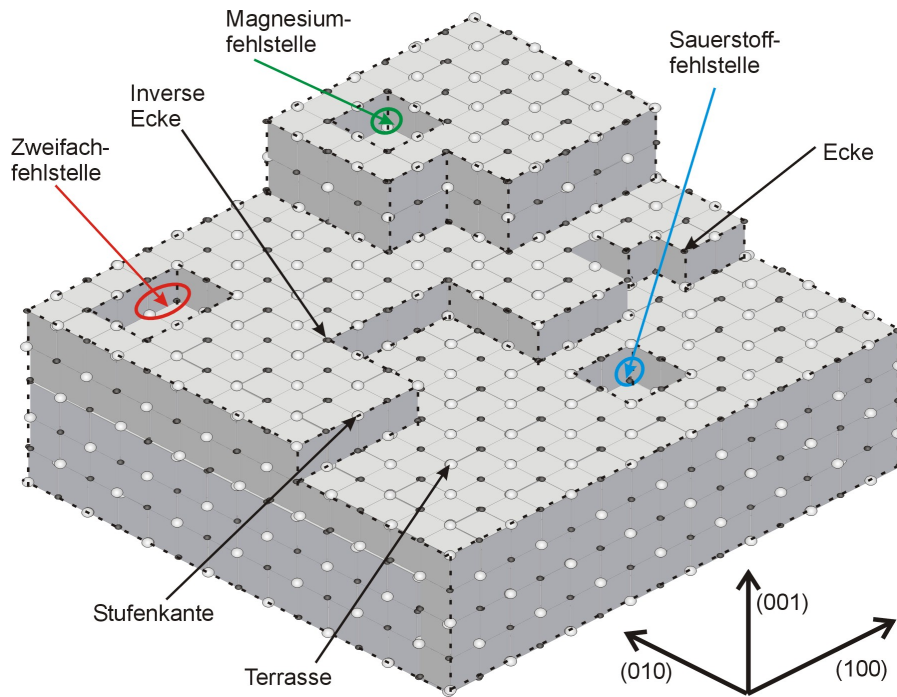


Abbildung 4: Niedrig koordinierten Gitterplätze und Fehlstellen-Defekte im Magnesiumoxid

tischen Defekten ist. Andererseits kann eine Analyse der Signalform (beispielsweise in Form der Winkelabhängigkeit oder der Hyperfeinaufspaltung) gegebenenfalls Rückschlüsse nicht nur auf die Art des Defektes zulassen, sondern auch auf seine Umgebung.

Eine wichtige Klasse an Defekten, die primär auf den verschiedenen Oberflächenformationen oder an Grenzflächen gebildet werden, sind niedrig koordinierte Kationen und Anionen. Gegenüber der sechsfachen Koordination innerhalb des MgO-Kristalls weisen reguläre Terrassenplätze oder Kantenflächen eine fünffache Koordination auf. Gitterplätze an Stufenkanten besitzen eine vierfache Koordination, an Ecken reduziert sich diese weiter auf drei. Die niedrig koordinierten Plätze zeigen eine erhöhte chemische Aktivität, so wechselwirken sie beispielsweise mit Wasser unter Bildung von Hydroxyl-Gruppen [96].

Eine weitere Klasse bilden Punktdefekte in Form von Fehlstellen. Ein Vertreter hiervon sind Doppelfehlstellen (*divacancies*), die durch das Herauslösen (bzw. Fehlen) einer neutralen MgO-Einheit gebildet werden [97]. Besondere Aufmerksamkeit erlangten Sauerstoff-Fehlstellen, sogenannte Farbzentren. Namensgebend ist ihr Absorptionsvermögen für Licht aus dem sichtbaren Spektrum. Formal entsteht eine derartige Fehlstelle durch das Herauslösen eines O^{2-} -Ions, wobei ein F^{2+} Farbzentrum mit hoher Elektronenaffinität gebildet wird. Mit dem Einfang eines Elektrons bildet sich das paramagnetische Farbzentrum F^+ . Erfolgt der Einfang eines weiteren Elektrons wird unter Wiederherstellung der lokalen Ladungsneutralität das diamagnetische Farbzentrum F^0 gebildet [54]. Befinden sich die Farbzentren auf der Oberfläche des Films, indiziert man sie gemeinhin mit einem *s* (für englisch *surface*). Analog zur Sauerstoff-Fehlstelle führt das Her-

auslösen eines Mg^{2+} -Ions zur Bildung einer kationischen Fehlstelle V^{2-} , bei der gleichsam der Typ V^- paramagnetisch ist. Der Typ V^0 bei dem jeweils ein Elektronenloch an den beiden gegenüberliegenden Sauerstoffatomen verbleibt, ist ebenso paramagnetisch, da dies einen Triplett-Zustand repräsentiert [95].

Neben Fehlstellen führt auch der Einbau von Fremdatomen zu Defekten. Neben Übergangsmetallen erlangte der Einbau des Alkalimetalls Lithiums (Li^+) anstelle von Magnesium (Mg^{2+}) besondere Aufmerksamkeit, da vermutet wurde, dass diese zur Bildung der paramagnetischen, hochreaktiven O^- -Ionen führt. Untersuchungen, die im Rahmen des UniCat¹ an diesem System vorgenommen wurden, widerlegten jedoch diese These [98].

Die Bildungsenergie zur Erzeugung eines Punktdefekts in Form einer neutralen Fehlstelle nimmt von den hoch koordinierten zu den niedrig koordinierten Gitterplätzen ab (Volumen > Oberfläche > Stufenkante > Ecke) [78]. Hierbei weist die Erzeugung einer Magnesium-Fehlstelle die höchste Bildungsenergie auf [99, 100]. Etwas geringer fällt sie für eine Doppel-Fehlstelle aus [101]. Die niedrigste Bildungsenergie liegt für die Erzeugung einer Sauerstoff-Fehlstelle vor [102]. Unabhängig von der Koordinationszahl erhöht sich die Stabilität von gebildeten Sauerstoff-Fehlstellen mit dem Einfang von Elektronen, demzufolge gilt für die Stabilität der Farbzentren: $\text{F}^0 > \text{F}^+ > \text{F}^{2+}$ [102]. Zweifach-Fehlstellen besitzen ebenfalls eine Elektronenaffinität, allerdings weist hier bereits der Zustand nach Einfang eines Elektrons die höchste Stabilität auf und stellt ein paramagnetisches Zentrum dar [103].

Die Bildung und Verteilung der Defekte, ihre Stabilität und ihr Ladungszustand hängen in komplexer Weise von der Präparation, den Filmeigenschaften und der Morphologie ab. Insbesondere die Filmdicke und die Wahl des Substrats erweisen sich als wichtige Parameter [15, 82, 104]. Die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen ist gegenüber Magnesium-Fehlstellen energetisch präferiert. Zwar gibt es eine Reihe an theoretischen [78, 99, 100, 105] und experimentellen [106, 107] Arbeiten zu Magnesium-Fehlstellen als intrinsische Defekte, jedoch keine klaren Befunde für das Vorkommen von Magnesium-Fehlstellen als Oberflächendefekt. Als Grund hierfür lässt sich einerseits die deutliche Dominanz der Sauerstoff-Fehlstellen [108, 109] und die damit einhergehende Stellung der Magnesium-Fehlstellen als Minoritätsspezies anführen. Andererseits ist die Vereinigung dieser Beiden zu einer Zweifach-Fehlstelle energetisch bevorzugt [77].

Für die genannten Defekte lässt sich gemeinsam die Tendenz ausmachen, bevorzugt an niedrig koordinierten Gitterplätzen gebildet zu werden oder sich dorthin zu bewegen. Für die Migration dieser Defekte müssen allerdings Diffusionsbarrieren überwunden werden [102, 110, 111, 112, 113, 114]. Aus diesem Grund wird oftmals erst nach dem Erwärmen der Probe eine Konzentration der Defekte an niedrig koordinierten Gitterplätzen beobachtet. Allerdings kann eine

¹ *Unifying Concepts in Catalysis* (UniCat) repräsentiert einen 2007 im Rahmen der Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder gegründeten interdisziplinären Forschungsverbund zum volkswirtschaftlich wichtigen Gebiet der Katalyse

thermische Behandlung der Systeme auch zu einer Veränderung der Defektstruktur führen, und insbesondere auch die Auslöschung von Defekten beinhalten.

Teil II

EXPERIMENTELLER AUFBAU UND EIGENSCHAFTEN DES RESONATORS

DIE KONZEPTION DER VERSUCHSAPPARATUR

Die zentrale Herausforderung bei der Planung und Realisierung der Messapparatur liegt in der Adaption eines kommerziellen ESR-Spektrometers der Firma Bruker¹ an ein Ultra-Hoch-Vakuum-Kammersystem. Die damit verbundenen strikten Maßregeln sind essentiell für das Ermöglichen einer wohldefinierten Präparation der Probe und deren Charakterisierung unter Anwendung der bereitgestellten Untersuchungstechniken, ohne das Vakuum zu brechen. Insbesondere die Fokussierung auf die Physik der Oberfläche der Probe erfordern das Arbeiten unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV). Die zu untersuchenden Proben werden in-situ präpariert und ohne das Vakuum zu brechen charakterisiert. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Probenpräparationen beinhalten das kontrollierte Aufwachsen eines dünnen Metalloxidfilms auf einem gesäuberten Metall-Einkristall, der als Substrat dient. Zur Analyse der Probeneigenschaften werden verschiedene ergänzende Untersuchungsmethoden eingesetzt. Neben einer LEED- und Auger-Optik, bietet die Versuchsanordnung die Möglichkeit, auf die Probe gegebene Adsorbate mithilfe der Infrarot-Spektroskopie oder der temperaturprogrammierten Desorptions-Spektroskopie (TPD) zu untersuchen, und Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Probenoberfläche zu ziehen. Eine weitere Untersuchungsmethode wird durch ein kommerzielles Rastertunnelmikroskop der Firma Omicron² bereitgestellt, mit welchem die Probenoberfläche bei Raumtemperatur abgebildet werden kann.

Das zentrale Element der Messapparatur bildet die in-situ ESR-Spektroskopie. Im Unterschied zu den zuvor genannten Messtechniken handelt es sich bei dieser Methode um keine weitverbreitete Messtechnik, insbesondere in Verbindung mit Ultrahochvakuum-Apparaturen. Ein Grund hierfür liegt primär in dem speziellen Anwendungsgebiet der Elektronenspinresonanz, welches auf paramagnetische Spezies beschränkt ist. Darüber hinaus stellt der Aufbau einer derartigen Versuchsanordnung keine einfache Herausforderung dar, da eine Vielzahl unterschiedlicher Aspekte berücksichtigt werden muss. Im Vergleich zu analogen Versuchsaufbauten, welche auf der Basis der für Elektronenspinresonanz traditionell genutzten Mikrowellenfrequenz von 9 GHz (X-Band) arbeiten, führt der Einsatz einer etwa um eine Größenordnung höheren Mikrowellenfrequenz von 94 GHz (W-Band) in Verbindung mit den Anforderungen des Ultrahochvakuum zu einer Mannigfaltigkeit technischer Schwierigkeiten. Die Beschreibung des Versuchsaufbaus, insbesondere der Komponenten zur Realisierung der ESR-Spektroskopie und die Diskussion von deren Eigenschaften bilden den Inhalt dieses Teilabschnitts.

¹ Bruker BioSpin GmbH, Silberstreifen 4, 76287 Rheinstetten, Germany

² Omicron NanoTechnology GmbH, Limburger Strasse 75, 65232 Taunusstein, Germany

Im Anschluss wird die Funktionsweise der eingesetzten Mikrowellenbrücke erläutert. Nach der Beschreibung des Kammerdesigns sowie des Probenaufbaus wird ausführlich auf die Konzeption eines adäquaten Resonators eingegangen. Die Darstellung der verschiedenen Realisierungen und deren Charakteristika schließt diesen Teil ab.

DAS ESR-SPEKTROMETER

Ein Schema für die Arbeitsweise eines *cw*-ESR-Spektrometers ist in Darstellung 5 abgebildet. In Spektrometern neuerer Bauart hat die Gunn-Diode das traditionell verwendete Klystron abgelöst. Das in dieser Arbeit verwendete W-Band Spektrometer nutzt zwei Gunn-Dioden zur Bereitstellung der Arbeitsfrequenz von 94 GHz. Eine dieser Dioden gleicht der, die man in klassischen X-Band Spektrometern nutzt, mit einer einstellbaren Frequenz zwischen 9,2 GHz und 9,9 GHz. Die andere Diode arbeitet bei einer fixen Frequenz von etwa 84,5 GHz. Diese beiden Anteile werden heterodyn gemischt, um die gewünschte Frequenz von etwa 94 GHz für die W-Band ESR-Spektroskopie zu erhalten.

Die von der im X-Band operierenden Gunn-Diode produzierte Mikrowellenstrahlung wird in zwei Anteile zerlegt. Man spricht von der Trennung in Signal- und Referenzarm. Im Signalarm kann zunächst mittels eines Abschwächers die Mikrowellenleistung auf die jeweilig zu untersuchende Probe angepasst werden. Nach der Zumischung des hochfrequenten Mikrowellenanteils aus der zweiten Gunn-Diode im Upconverter zum Erreichen der Frequenz von 94 GHz treten die Mikrowellen über den Port 1 in den Zirkulator ein. Der Zirkulator ist ein Hochfrequenzbauteil, den die Mikrowellen nur in einer Richtung (fast) ungedämpft durchlaufen, während sie in anderer, speziell entgegenlaufender Richtung einer starken Dämpfung unterliegen. Diese Eigenschaft des Zirkulators sorgt für die Trennung von der zum Resonator laufenden und vom Resonator zurückkommenden Mikrowellenstrahlung. Die eintretenden Mikrowellen passieren ungedämpft den Weg von Port 1 nach Port 2, ebenso wie die vom Resonator zurückkommende Leistung in völlig analoger Weise den Übergang von Port 2 nach Port 3. Die übrigen Laufrichtungen hingegen unterliegen einer starken Dämpfung der Mikrowellenstrahlung. Die eingestrahlten Mikrowellen gelangen vom Port 2 zum Resonator, in welchem sie mit der Probe wechselwirken. Auf den in dieser Arbeit verwendeten Resonator und dessen Eigenschaften wird an späterer Stelle im Detail eingegangen (siehe Kapitel 7). Zwei Fälle gilt es zu unterscheiden. Im Zustand, bei dem die Resonanzbedingung nicht erfüllt ist, wird die gesamte in den Resonator eingestrahlte Mikrowellenleistung in Wärme umgewandelt. Im Resonanzfall, das heißt, wenn bei einer bestimmten Mikrowellenfrequenz das angelegte Magnetfeld die Resonanzbedingung erfüllt, absorbiert die Probe einen Teil der eingestrahlten Mikrowellenstrahlung.

Zum besseren Verständnis der Funktionsweise des Resonators kann man diesen auch als Wechselstromwiderstand in einem Ersatzschaltbild auffassen. In dieser analogen Beschreibung wird die Impedanz des Mikrowellenresonators im Resonanzfall im Zuge der Mikrowellenabsorption an der Probe vergrößert. Der im ESR-Experiment anvi-

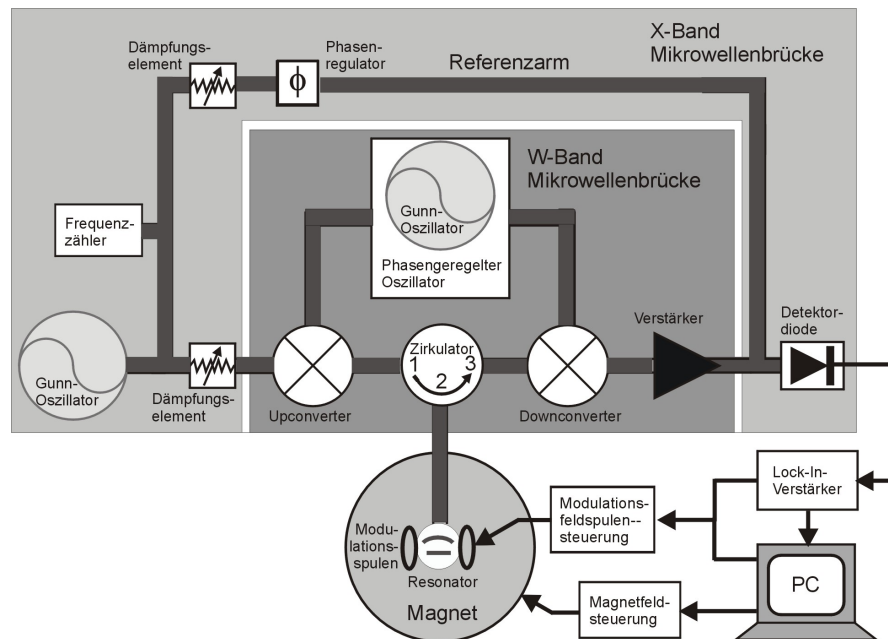


Abbildung 5: Schema des ESR-Spektrometers

sierte kritisch gekoppelte Resonator zeichnet sich dadurch aus, dass im nichtresonanten Fall die gesamte eingestrahlte Mikrowellenleistung in Wärme umgewandelt wird und keine Mikrowellenstrahlung am Resonator reflektiert wird. Im Resonanzfall wird wegen der zusätzlichen an der Probe auftretenden Mikrowellenabsorption die Impedanz des Resonators verändert. Der Resonator befindet sich nun nicht mehr im Zustand der kritischen Kopplung und Mikrowellenstrahlung wird am Resonatoreingang reflektiert. Aus dieser reflektierten Strahlung geht das ESR-Signal hervor. Die vom Resonator zurücklaufenden Wellen treten über den Port 2 wieder in den Zirkulator ein und verlassen diesen über Port 3. Im nachgeschalteten Downconverter wird der zuvor zugemischte feste hochfrequente Mikrowellenanteil herausgefiltert. Der verbleibende Anteil der reflektierten Strahlung gelangt zur Detektionsdiode. Die zurückkommende Leistung reicht jedoch gewöhnlich nicht aus, um in den Arbeitsbereich der Diode zu gelangen, dem steilen Abschnitt der Kennlinie, bei dem das Ausgangssignal proportional zum Eingangssignal ist. Um die dafür erforderliche Leistung aufzubringen, gleichzeitig das Signal aber nicht zu verfälschen, mischt man zuvor über den Referenzarm Mikrowellen der gleichen Frequenz und abgestimmter Phase bei. Die Anpassung der Leistung der beigemischten Mikrowellen erfolgt mittels eines weiteren Abschwächers im Referenzarm (*Bias*). In diesem wird auch mit einem Phasenregler die konstruktive Interferenz der beiden Anteile eingestellt.

Zur Steigerung der Sensitivität des Spektrometers wird zusätzlich die Technik der phasenempfindlichen Detektion (*lock-in detection*) eingesetzt. Hierbei wird das infolge von Instabilitäten hervorgerufene breitbandige Rauschen der Mikrowellenkomponenten unterdrückt, indem man das Signal mit einer bestimmten Frequenz moduliert, und später den modulierten Anteil der an der Mikrowellendiode ankomm-

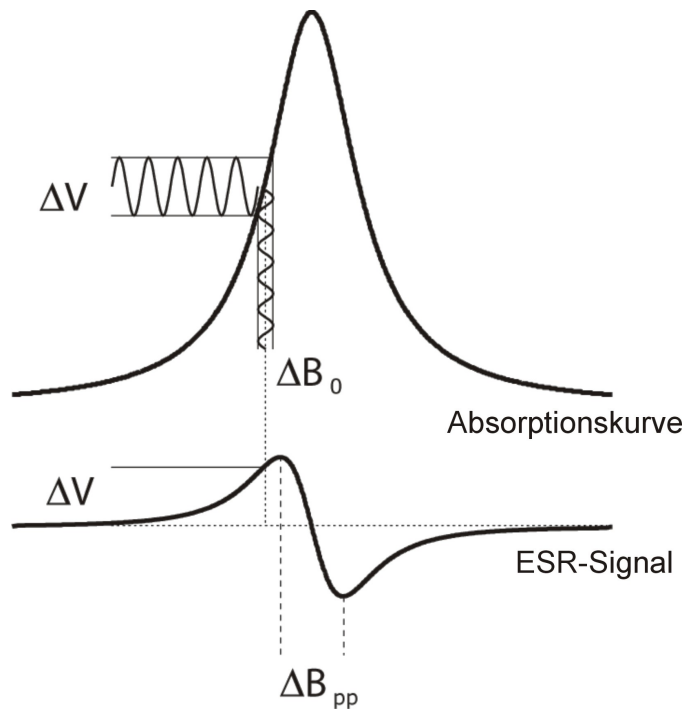


Abbildung 6: Detektion des ESR-Signals

menden Leistung mittels eines phasenempfindlichen Gleichrichters herausfiltert. Zur Modulation des Signals wird dessen Magnetfeldabhängigkeit genutzt. Hierzu muss die Größe des Magnetfeldes am Probenort moduliert werden, üblicherweise geschieht dies durch ein zusätzliches Wechselfeld, welches dem äußeren statischen Magnetfeld überlagert wird. In der Regel befinden sich hierzu in Probennähe ein Paar Helmholtzspulen, die das hochfrequente Wechselfeld am Probenort erzeugen. Typischerweise wird eine Frequenz von 100 KHz zur Modulation verwendet. Um die Linienform nicht zu verfälschen, muss die Amplitude gemäß der Linienbreite des zu untersuchenden Signals gewählt werden. Solange die Modulationsamplitude deutlich unterhalb der detektierten Linienbreite liegt, ist die Amplitude der Signalmodulation proportional zur Steigung des Absorptionssignals und die Linienform bleibt erhalten (siehe Abbildung 6 aus [115], die Modulation ΔB_0 führt gemäß der Steigung der Absorptionskurve zu einer Änderung der Ausgangsspannung ΔV an der Detektionsdiode). Der nachgeschaltete Signalverstärker stellt einen Tiefpass dar. Mittels diesem werden gegenüber der fixen Modulationsfrequenz höherfrequente Anteile herausgemischt und damit die Rauschintensität herabgesetzt. Als Linienform erhält man die erste Ableitung der Absorptionskurve als ESR-Signal (siehe Abbildung 6).

Zum Aufzeichnen und zur Analyse der ESR-Daten ist eine präzise Kontrolle bzw. genaue Kenntnis der Mikrowellenfrequenz von essentieller Bedeutung. Aus diesem Grund ist das ESR-Spektrometer neben einem Frequenzzähler mit einer automatischen Frequenzkontrolle, genannt AFC (für *automatic frequency control*), ausgestattet. Diese passt die Mikrowellenfrequenz kontinuierlich an die Resonanzfrequenz des Resonators an und wirkt damit den in der Regel auf-

tretenden Drifts der erzeugten Mikrowellenfrequenz entgegen. Ausgangsbasis für die Kompensation der auftretenden Drifts stellt das Reflektionsverhalten des Resonators dar. Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung wird im kHz-Bereich moduliert. Stimmt die Mikrowellenfrequenz mit der Resonanzfrequenz des Resonators überein, so ist die reflektierte Leistung minimal. Entfernt sich die Mikrowellenfrequenz von der Resonanzfrequenz, so nimmt die reflektierte Leistung zu. Diese Zunahme, welche bei der Abweichung von der Resonanzfrequenz in beide Richtungen resultiert, wird zur Steuerung der Mikrowellenquelle und damit zur Einstellung der korrekten Frequenz genutzt.

DAS KAMMERDESIGN

Die gesamte experimentelle Versuchsanordnung ist auf einer vier Meter langen und zwei Meter breiten optischen Bank (nicht magnetische Ausführung der Newport, RS 3000¹) installiert. Zur Vermeidung oder zumindest Reduzierung störender Schwingungen ist diese auf einem aktiven Schwingungsdämpfungssystem (HWL Scientific Instruments, AVI 400²) gelagert. Grundsätzlich lassen sich im Versuchsaufbau drei funktionale Teilbereiche unterscheiden. Das Vorvakuumssystem, die Vakuumkammern und die Komponenten der ESR-Anordnung. Der Ultrahochvakuum-Teil setzt sich aus drei miteinander verbundenen Kammern zusammen, welche durch pneumatisch angetriebene Plattenventile voneinander separierbar sind (siehe Abbildung 7). Die Präparationskammer beinhaltet die Vorrichtungen und Instrumente zur Säuberung und Präparation der Probe. Außerdem ist sie mit einigen Standardmethoden zur Charakterisierung der Probe ausgestattet. Hierzu zählt eine kombinierte LEED- und Auger-Optik, ein Massenspektrometer (QMS) und ein Infrarotspektrometer. Der Messaufbau für die Elektronenspinresonanz befindet sich in bzw. an der Analysenkammer. In dieser befindet sich auch das kommerzielle Rastertunnelmikroskop (VT SPM, Omicron³). Zwischen diesen beiden Kammern liegt die Transferkammer, die unter anderem das Ein- und Ausschleusen einer Probe per *Load-Lock* ermöglicht.

5.1 DAS VORVAKUUMSYSTEM

Jede der drei UHV-Kammern ist mit einer Turbomolekularpumpe (TMP) ausgestattet. Die Präparations- und die Analysenkammer verfügen zusätzlich jeweils über eine Ionengerterpumpe (IGP) und eine Titansublimationspumpe (TSP). Aufgrund der Schwingungssensitivität der Rastertunnelmikroskopie und des ESR-Experiments wurde bei der Anordnung der mechanischen Pumpen Wert darauf gelegt, das Einkoppeln störender Vibrationen zu vermeiden. Die Anordnung der verschiedenen Pumpen und Ventile ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

Das für den Betrieb der drei Turbomolekularpumpen notwendige Vorvakuum, welche das Ultrahochvakuum in den drei Kammern erzeugen, liefert eine weitere Turbomolekularpumpe, die ihrerseits durch eine Drehschieberpumpe gepumpt wird. Während die drei Turbomolekularpumpen fest an die jeweiligen Kammern montiert sind und damit mechanisch an diese und die optischen Bank gekoppelt

¹ Newport Spectra-Physics GmbH, Guerickeweg 7, 64291 Darmstadt Germany

² hwl SCIENTIFIC INSTRUMENTS GmbH, Derendinger Strasse 40, 72072 Tübingen, Germany

³ Omicron NanoTechnology GmbH, Limburger Strasse 75, 65232 Taunusstein, Germany

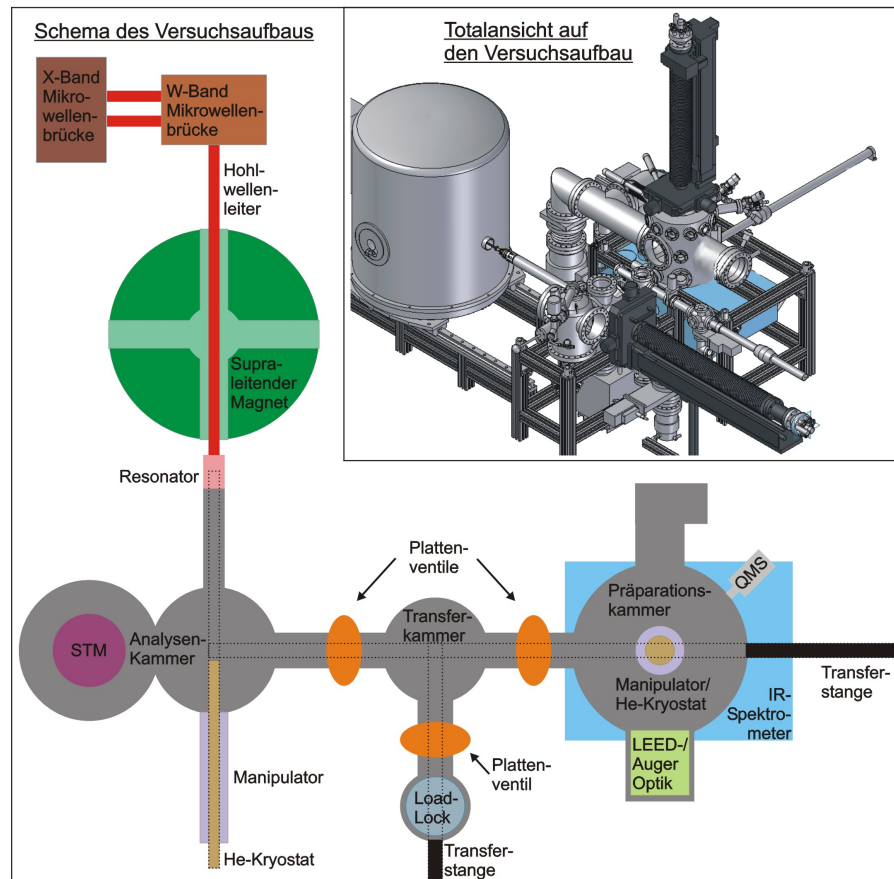


Abbildung 7: Totalansicht und Schema des Gesamtaufbaus

sind, befindet sich die für den Vordruck verantwortliche Turbomolekularpumpe zusammen mit der Drehschieberpumpe auf dem Laborboden. Um eine mechanische Entkopplung speziell der Drehschieberpumpe von der optischen Bank zu gewährleisten, erfolgt die Verbindung zwischen den beiden Vorvakuumpumpen und den drei Turbomolekularpumpen auf der optischen Bank in Form elastischer Wellrohre. Zusätzlich wurden auf der optischen Bank mehrere große Gasvolumina in Form von Fässern den drei Turbomolekularpumpen und der differentiellen Pumpstufe (der Manipulatoren) vorangestellt. Diese vier (mittels pneumatisch angetriebenen Ventilen) verschließbaren Gasvolumina erlauben es, die Turbomolekularpumpe und die Drehschieberpumpe, welche für den Vordruck sorgen, über einen längeren Zeitraum von bis zu zehn Stunden, (bei geschlossenen Ventilen) auszuschalten. Für den notwendigen Vordruck zum weiteren Betrieb der Turbomolekularpumpen sorgen dann allein die in Form der Fässer bereitgestellten, evakuierten Volumina.

5.2 DIE PRÄPARATIONSKAMMER

Das Präparieren der Probe erfolgt in der Präparationskammer. Dies beinhaltet zum einen die Säuberung des Metallsubstrats, sowie die technischen Mittel zum kontrollierten Aufwachsen von Metalloxidfilmen. Die Vorbereitung des Substrats umfasst in der Regel, die Sä-

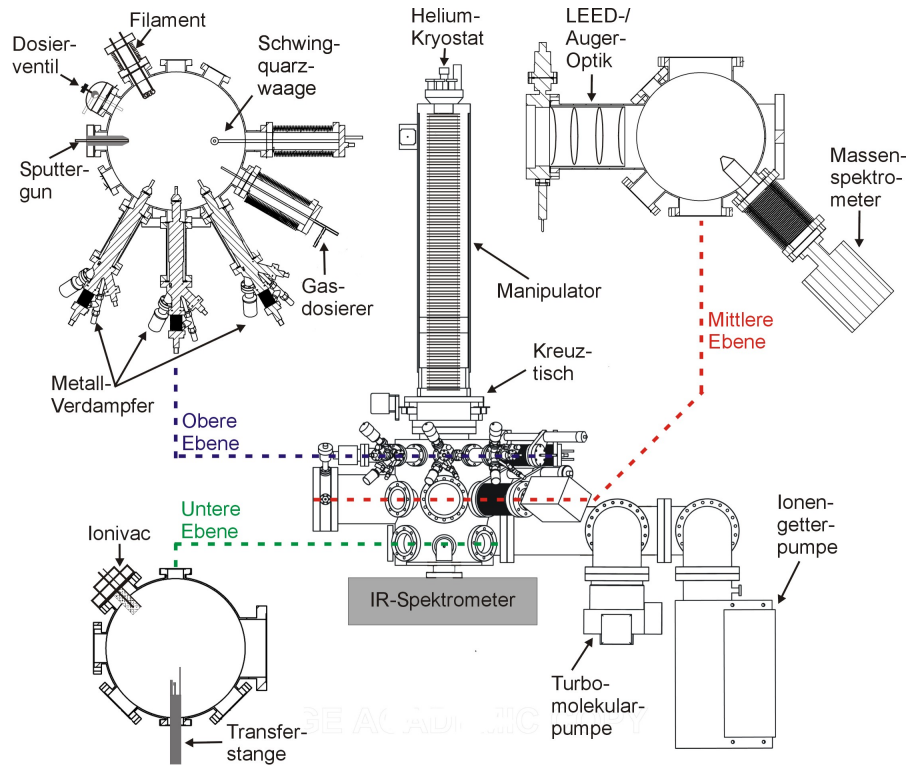


Abbildung 9: Seitenansicht auf die Präparationskammer und horizontale Schnittdarstellung der verschiedenen Ebenen

Zentrum des senkrecht auf der Präparationskammer stehenden Manipulators (VAb7). Ein Kreuztisch erlaubt eine laterale Änderung des Manipulators und damit der Probenposition in x- und y-Richtung. Der Manipulator ist außerdem rotierbar und besitzt einen Hub von 60 cm entlang der z-Richtung. Entlang dieser erstreckt sich die Präparationskammer in Form eines Zylinders, an welchem die verschiedenen Anschlüsse für CF-Flansche in drei Ebenen angeordnet sind (siehe Abbildung 9). Die obere Ebene umfasst elf konzentrisch angeordnete Flansche (CF 40). Drei von diesen sind in der Regel von Metall-Verdampfern (Omicron, EFM 3 Electron Beam Evaporator) zum Aufwachsen des Metalloxidfilms oder zur Aufbringung von metallischen Partikeln auf die Probe belegt. Die Quantifizierung der Aufdampftrate erfolgt mittels einer lateral bewegbaren Schwingquarzwage (QMB, intellemetrics, IL 150⁸). Der dazwischen liegende Gasdosierer dient zur gezielten Aufbringung von Adsorbaten auf die Probe. Zur Säuberung des Substrats wird die differentiell gepumpte Sputter-Gun eingesetzt, ein weiteres Dosierventil gestattet den definierten Einlass von Sauerstoff während der Präparation. Das an einem Lineartranslator angebrachte Filament dient zum (frontalen) Elektronenbeschuss der Probe.

Einer der drei (CF 63) Flansche der mittleren Ebene trägt das Massenspektrometer. Auch dieses kann mit Hilfe eines Lineartranslators

7 VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH, Marie-Curie-Straße 11, 25337 Elmshorn, Germany

8 Intellemetrics Global Ltd., Suite 1014 Mile End Mill, Paisley PA1 1JS, Renfrewshire, UK

in Richtung des Kammerzentrums geführt werden und ermöglicht so eine Positionierung des mit einem kegelförmigen Aufsatz versehen Massenspektrometers in Probennähe zur Durchführung der Temperatur-Programmierten Desorption (siehe Darstellung der mittleren Ebene in Abbildung 9). Parallel zur Verbindungslinie der drei Kammern gestatten zwei große Fensterflansche (CF 100 und CF 150) einen guten Einblick in die Kammer und auf den Probenhalter. Darüber hinaus sind diese hilfreich für die Durchführung des Probentransfers. Ein nach außen versetzter Flansch (CF 150) beinhaltet die kombinierte LEED- und Auger-Optik (Spectaleed, Omicron⁹). Auf der gegenüberliegenden Seite und nach unten versetzt führt ein weiterer Flansch (CF 150) zu den verschiedenen Ultrahochvakuumspumpen in Gestalt der Titansublimationspumpe, der Ionengetterpumpe und der hinter einem Plattenventil angebrachten Turbomolekularpumpe. Die untere Ebene setzt sich zusammen aus vier Flanschen (CF 63), wovon einer das Ionivac zur Messung des Kammerdrucks trägt. Die Transferstange ist an einem Flansch (CF 40) entlang der Verbindungsachse zwischen den Kammern angebracht. Auf der gegenüberliegenden Seite schließt sich an einen analogen Flansch die hinter einem pneumatisch angetriebenen Plattenventil befindliche Transferkammer an.

Auf der Unterseite der zylinderförmigen Präparationskammer führt ein Fortsatz zum Messplatz der Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS). Dessen Auslegung basiert auf einem bewährten Design (beschrieben in [116]) und zeichnet sich durch zwei in einem Winkel von 170° angeordneten KBr-Fenstern (aufgrund ihrer hohen Durchlässigkeit im IR-Spektrum) aus. Zur Infrarotspektroskopie wird die Probe auf dem Probenhalter durch den rohrförmigen Fortsatz zu diesem Messplatz in der Verbindungslinie der beiden KBr-Fenster gebracht. Der in [117] beschriebene, mittels pneumatisch angetriebener Ventile kontrollierte Gasdosierer zur gezielten Aufbringung der Adsorbate steht dann direkt vor der Probenoberfläche. Der Fortsatz passt in eine Öffnung des kommerziellen RAIRS-Spektrometers (IFS 66v/S, Bruker¹⁰), welches mit Hilfe eines Hebetisches von unten an die Kammer herangeführt werden kann, sodass die KBr-Fenster der UHV-Kammer im Strahlengang des kommerziellen IR-Spektrometers stehen. Eine am Fortsatz angebrachte Platte verschließt das Spektrometer vakuumdicht. Zum Ausheizen der Präparationskammer wird das IR-Spektrometer abgenommen.

5.3 DIE TRANSFER-KAMMER

Die Konzeption für die in Form eines dreidimensionalen Kreuzes ausgelegte, zwischen der Präparations- und der Analysenkammer angeordnete und mittels Schiebverschlüssen separierbare Transferkammer (Abbildung 10) verfolgt zwei Ziele. Zum einen gestattet sie das Heraus- und Hineinbringen von Proben per Load-Lock, also den Austausch der Probe, ohne das Vakuum der UHV-Kammern nachhaltig

⁹ Omicron NanoTechnology GmbH, Limburger Strasse 75, 65232 Taunusstein, Germany

¹⁰ Bruker Optik GmbH, Hofmillerstr. 26, 83024 Rosenheim, Germany

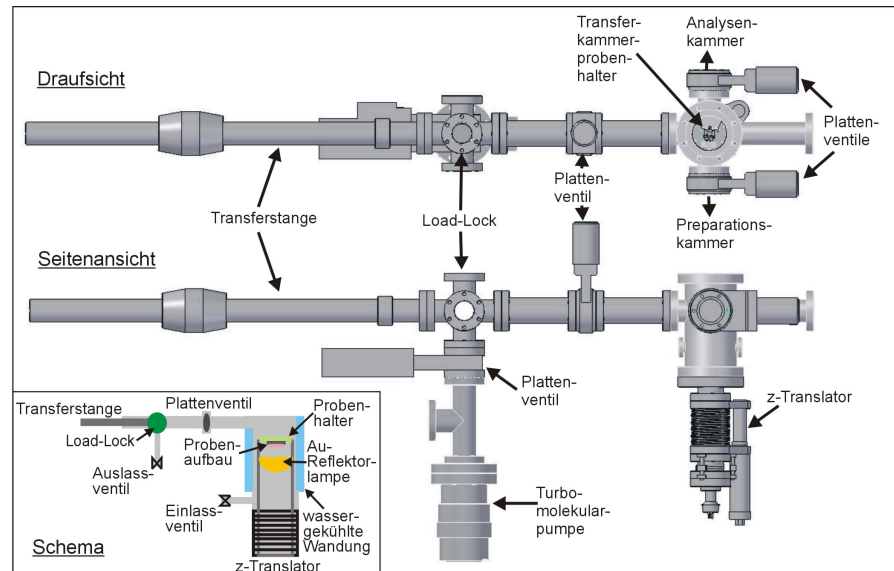


Abbildung 10: Auf- und Seitenansicht auf die Transfer-Kammer und schematische Darstellung der Hochdruck-Behandlung

zu beeinträchtigen. Hierzu wird mittels der an der Transferkammer angebrachten Transferstange die Probe von der an der Präparationskammer befestigten Transferstange übernommen und zum Ort des Probenaustausches geführt. Zwischen dem Ort der Probenübergabe und dem Load-Lock befindet sich ein weiteres Plattenventil. Dieses beschränkt das Volumen, welches zur Herausnahme der Probe belüftet bzw. nach erfolgtem Einsetzen mittels der hinter einem weiteren Plattenventil befindlichen Turbomolekularpumpe evakuiert werden muss. Neben der Möglichkeit des Probenaustauschs ist die Transferkammer für das Behandeln der Probe mit hohen Drücken konzipiert worden (siehe Schema in Abbildung 10).

Hierfür wird die Probe in waagerechter Stellung in die an einem z-Translator befestigte Probenaufnahme, gefertigt aus der Glaskeramik Macor¹¹ mit Hilfe der Transferstange geführt. Die Probenoberfläche ist hierbei nach unten gerichtet. Gegenüber befindet sich eine Gold-Reflektorlampe, welche zum Heizen der Probe dient. Da es beim Heizen infolge des Aufwärmens der Kammerwände zu unerwünschten Nebeneffekten kommen kann, sind diese doppelwandig für den Einsatz einer Wasserkühlung ausgelegt. Ein an der Kammer angebrachtes Einlassventil und ein analoges am Load-Lock befindliches Auslassventil sorgen für einen gleichmäßigen Gasstrom über die Probe.

5.4 DIE ANALYSENKAMMER

Hinter dem zweiten Plattenventil in Linie der kammerverbindenden Transferstange schließt sich an die Transfer- die Analysenkammer an (siehe Abbildung 11). Diese setzt sich aus zwei Einheiten, dem Raster-

¹¹ eingetragenes Warenzeichen der Corning Incorporated, One Riverfront Plaza Corning, NY 14831, USA

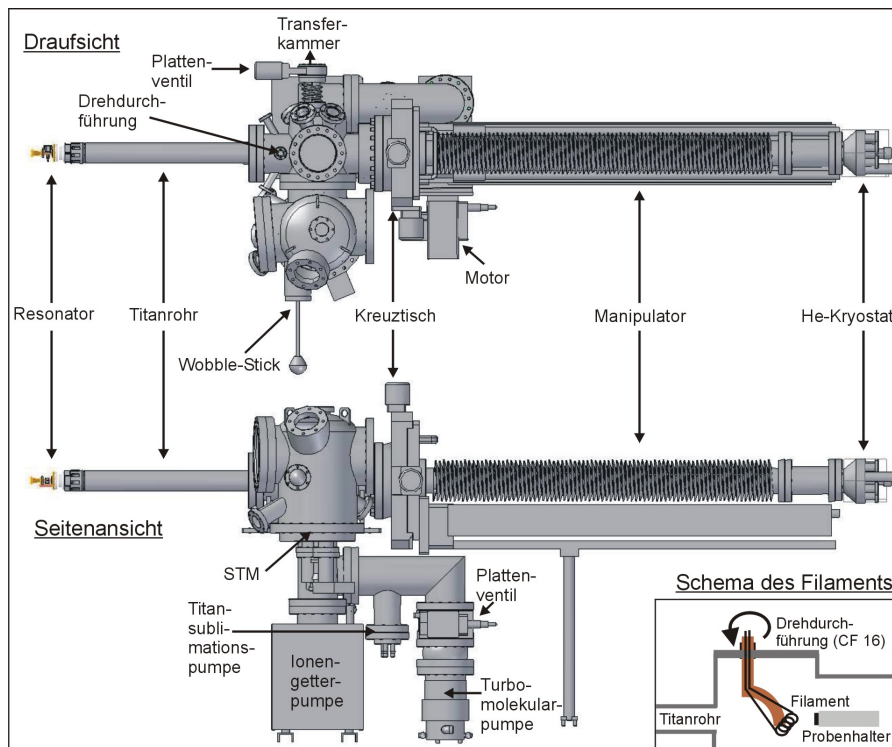


Abbildung 11: Auf- und Seitenansicht auf die Analysenkammer und schematische Darstellung für den Elektronenbeschuss

tunnelmikroskop und den zum Messaufbau der Elektronenspinresonanz gehörenden Komponenten zusammen. Für ein ESR-Experiment wird die Probe in senkrechter Ausrichtung, d.h. parallel zur Stirnfläche des Kryostaten, mit Hilfe der Transferstange in den Probenhalter der Analysenkammer gegeben. Der Probenhalter wird, analog zur Präparationskammer, von einem Helium-Durchflusskryostaten (KONTI Cryostat, CryoVac) gehalten, der in einem waagrecht orientierten Manipulator (PINK¹²) montiert ist. Diesem gegenüber befindet sich das an der Kammer befestigte Titanrohr (CF 100 Flansch). Zur Durchführung der eigentlichen ESR-Messung wird die vom Kryostaten gehaltene Probe mit Hilfe des Manipulators in dieses Rohr geführt, um an dessen Ende mit dem dort angebrachten konkaven Spiegel in-situ den Resonator aufzubauen. Zur Aufbringung der zur Erfüllung der Resonanzbedingung erforderlichen Magnetfeldstärke wird der Resonator im Zentrum des supraleitenden Magneten positioniert. Hierzu wird der am Ende des Titanrohrs aufgebaute Resonator durch die passenden Bohrungen in den Magneten eingeführt.

Zum Einführen des Kryostaten in das Titanrohr sowie für die Durchführung des Probentransfers kann die horizontale Lage des Manipulators mit Hilfe eines Kreuztisches angepasst werden. Ein Fenster auf der Oberseite der Kammer (CF 100 Flansch) gewährt Einblick auf den Probenhalter und ermöglicht die korrekte Durchführung des Probentransfers. Auf der Unterseite schließt sich über ein T-Stück (CF 100 Flansch) die Ionen-Getter-Pumpe, die Titan-Sublimations- und die

¹² PINK GmbH Vakuumtechnik, Gyula-Horn-Str. 20, 97877 Wertheim-Reinhardshof, Germany

Turbomolekularpumpe an. Vier weitere Flansche (CF 40) sind zum Zentrum der Analysenkammer gerichtet, dem Ort der Probenübergabe. Einer beherbergt die Ionisationsröhre zur Druckmessung (Ionivac¹³), ein Anderer ein Dosierventil zum definierten Einlassen von Gasen. Außerdem erlaubt die Anbringung eines Metallverdampfers die Deposition von Metallen auf die Probe in der Analysenkammer. Darüber hinaus sind vier Flansche (VF 16) kreuzförmig zwischen der Mitte der Kammer und dem Anschluss an das Titanrohr angeordnet. Am senkrecht nach oben weisenden Flansch befindet sich das an einem Bügel aufgehängte Filament, mit welchem der frontale Beschuss der Probenoberfläche mit Elektronen ermöglicht wird (siehe Schema in Abbildung 11). Hierzu wird mittels einer Drehdurchführung das an einer Aufhängung in Form eines Viertelbogens isoliert aufgehangene Filament (gefertigt aus 0,125 mm thoriiertem Wolframdraht 1%/99%) vor der Probe positioniert. Eine Drehung des Bügels um 90° gestattet das Vorbeifahren des Kryostaten am Filament in Richtung des Titanrohrs.

Das kommerzielle Rastertunnelmikroskop bildet die zweite Einheit der Analysenkammer. Alle Elemente des Rastertunnelmikroskops sind auf einem Flansch (CF 200) an der Unterseite der Kammer montiert, welche das STM beherbergt. Der gesamte Aufbau lässt sich mittels eines mechanischen Arms aus der fixierten Position in eine gegenüber Schwingungen unempfindliche, von Federn gehaltene Aufhängung bringen. Um eine Probe zu mikroskopieren, kann diese sowohl vom ESR-Probenhalter als auch von einem in der Kammer befindlichen Probenkarussell mittels eines Wobble-Sticks entnommen werden und in waagerechter Stellung in die Probenaufnahme des Rastertunnelmikroskops geführt werden. Die Probenoberfläche ist hierbei nach unten orientiert, in Richtung der von Piezo-Kristallen beweglichen STM-Spitze. Das in der Kammer angebrachte Probenkarussell bietet insgesamt neun Einschübe für Probenaufbauten. Sechs von diesen sind auch als Aufnahme für STM-Spitzenhalter nutzbar. Somit können bis zu sechs verschiedene STM-Spitzen in-situ aufbewahrt werden und bei Bedarf mit Hilfe des Wobble-Sticks zum Einsatz in das Rastertunnelmikroskop überführt werden. Das Design der STM-Spitzenhalter ist analog zu dem der Probenplatte und erlaubt damit die Überführung einer STM-Spitze mit Hilfe der Transferstange in die Präparationskammer oder zum Load-Lock der Transferkammer.

¹³ Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, Bonner Strasse 498, 50968 Cologne, Germany

Die Probenaufnahme des kommerziellen Rastertunnelmikroskops, der Wobble-Stick und die Mechanik der Transferstange, sind auf das standardisierte Probendesign der Firma Omicron¹ (Multiprobe sample plate) ausgelegt. Die Basis hierfür bildet eine mit einer herausstehenden Öse versehene rechteckige $15 \times 18 \text{ mm}^2$ große Probenplatte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Probenplatten aus 1 mm Molybdänblech genutzt. Neben den Außenmaßen erlegt der Einschub in das STM dem Probenaufbau weitere Restriktionen auf. So darf die Breite des Aufbaus ober- und unterhalb der Probenplatte nicht mehr als 13,8 mm betragen, um an den Klemmfedern des STMs vorbeizukommen. Die Höhe des gesamten Aufbaus sollte zudem 5 mm nicht übersteigen, um Komplikationen mit der STM Spitze zu vermeiden. Um Schwierigkeiten bei der Anwendung der verschiedenen Messtechniken vorzubeugen, gilt im Grundsatz die Maßregel, dass die Oberfläche des Probenkristalls den höchsten Punkt des Probenaufbaus darstellt. Diese Vorgabe ist insbesondere für das ESR-Experiment von Bedeutung, da darin der Probenaufbau selbst Aufbauelement des halbsphärischen Fabry-Perot Resonators ist und der Probenkristall die Funktion eines ebenen Spiegels einnimmt. Für die Funktionsweise des Resonators ist außerdem der Einsatz einer möglichst großen Probenoberfläche vorteilhaft.

Die primäre Anforderung an den Probenaufbau besteht in der Verwendung der Probe als Spiegel im ESR-Experiment. Außerdem sollte die Vereinbarkeit mit den weiteren Messtechniken gewährleistet sein. Diese erlegen dem zu wählenden Probendesign eine Vielzahl unterschiedlicher Anforderungen auf. Neben der Tauglichkeit des Probenaufbaus für die verschiedenen Untersuchungsmethoden soll sich der Probenaufbau zudem durch eine gute Handhabbarkeit und hohe Stabilität auszeichnen. In diesem Zusammenhang sind die mechanischen Beanspruchungen zu berücksichtigen, die sowohl beim Heizen und Kühlen der Probe auftreten können als auch bei Probentransfers kaum zu vermeiden sind.

Im Grundsatz und um eine möglichst breite Palette an Möglichkeiten zum Präparieren diverser Oxidfilme auf Basis des jeweiligen, gesäuberten Metall-Substrats zu erreichen, ist man einerseits an einer möglichst wirkungsvollen und leistungsstarken Methode zum Heizen der Probe interessiert. Nicht nur im Hinblick auf die Sensitivität (ESR), sondern auch auf den mittels der Kühlung zugänglichen Temperaturbereich (IR-Spektroskopie, TPD) ist andererseits die tiefste erreichbare Probentemperatur von Bedeutung. Ausschlaggebend hierfür ist in erster Linie die thermische Ankopplung des Probenaufbaus an den Kryostaten.

¹ Omicron NanoTechnology GmbH, Limburger Strasse 75, 65232 Taunusstein, Germany

Verschiedene Probenaufbauten wurden im Rahmen dieser Arbeit realisiert, von denen jeder einen Kompromiss zwischen den verschiedenen Anforderungen darstellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Vertreter der verschiedenen Probenaufbauten mit ihren jeweiligen Unzulänglichkeiten beschrieben. Ein jüngst installiertes und auf den Erfahrungen mit den zuvor eingesetzten Probenaufbauten beruhendes Design wird am Ende dieses Kapitels präsentiert. Dieses stellt einen den Ansprüchen genügenden Kompromiss der verschiedenen Aspekte dar, erweist sich als robust und wird als gute Ausgangsbasis für zukünftige Untersuchungen angesehen.

6.1 DER KOMPLEXE PROBENAUFBAU

Ein Probenaufbau, welcher über einen längeren Zeitraum eingesetzt wurde und sich gegenüber anderen Designs durch seine hohe Komplexität auszeichnet, wurde bereits in einer anderen Dissertation [117] im Detail beschrieben. Das Konzept für dieses Probendesign (dargestellt in Abbildung 16) besteht in der galvanischen Trennung von der Probe zur Probenplatte sowie zum Probenhalter. Je nach Art der Präparation und des verwendeten Substrats besteht die Maßgabe, die Probe auf etwa 1000°C, in einigen Fällen sogar bis auf 2000°C zu erhitzen. Derartige Temperaturen lassen sich gewöhnlich nicht mehr mittels einer direkten Heizung (Heizdraht) verwirklichen. Stattdessen nutzt man gewöhnlich die Methode der Elektronenstoßheizung. Hierbei werden die von einem Filament emittierten Elektronen mittels einer angelegten Potentialdifferenz auf die Probe beschleunigt. Die galvanische Trennung der Probe sorgt nun dafür, dass beim Anlegen der benötigten Spannung (üblicherweise 0,1 bis 1 kV) die Mehrzahl oder die Gesamtheit der Elektronen nur auf die Probe, und nicht auf die Probenplatte oder deren Halter, beschleunigt werden.

Zur galvanischen Trennung liegt hierzu der runde, 12 mm breite und zwei Millimeter hohe Einkristall auf zwei rechteckigen Saphiren auf. Der Probenkristall wird mit Hilfe von zwei Molybdänblechen (0,2 mm Stärke), die als Klammern in den seitlich am Kristall eingebrachten Schlitten (0,3 mm) wirken, auf die Saphire gepresst. Die Fixierung der Molybdänklammern erfolgt durch vier Molybdänschrauben (M 1,2). Die vier Schrauben gelangen über die in der Probenplatte gelegenen Durchgangslöcher zu zwei darunterliegenden Thermopaar-Stift-Haltern, in welche sie verschraubt sind. Neben den beiden (Probenkristall tragenden) Saphiren werden acht Keramikbuchsen zur elektrischen Isolation eingesetzt. Vier von diesen dienen der Trennung der Thermopaar-Stift-Halter und der darin eingefassten Schrauben von der Probenplatte. Die übrigen vier Keramikbuchsen sorgen für die Isolation der mit der Probe verbundenen Klammern von den Schrauben. Während die erstgenannte Trennung eine Übertragung der an der Probe anliegenden Spannung auf die Probenplatte verhindern soll, dient die zweite Isolation der Separierung der beiden Thermostifthalter und ist für eine korrekte Bestimmung der Temperatur notwendig.

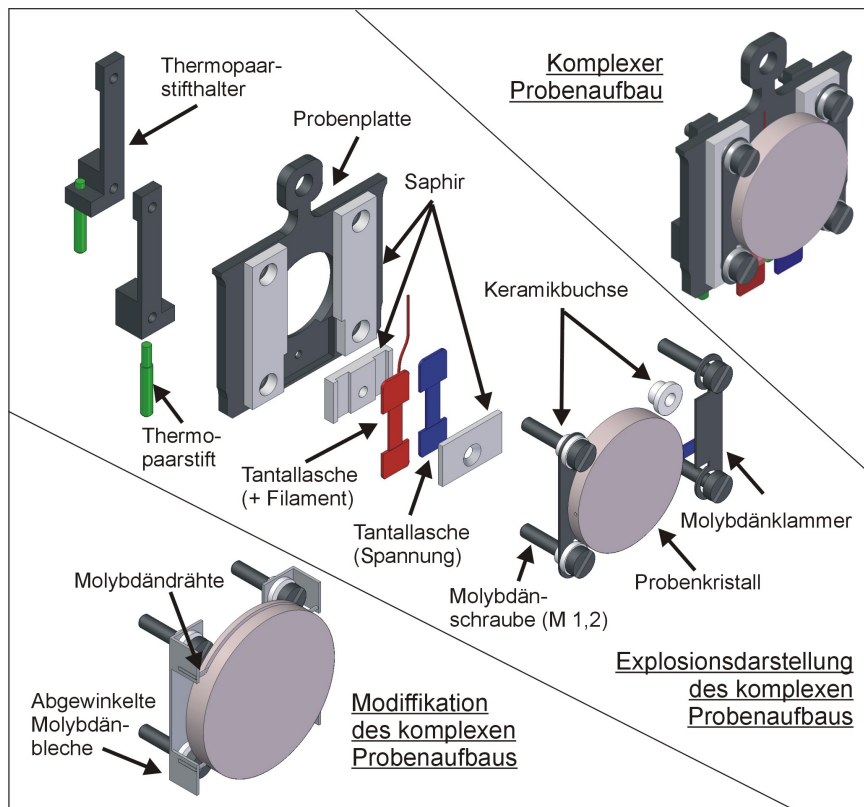


Abbildung 12: Der komplexe Probenaufbau: Explosionsdarstellung und Modifikation

Die Bestimmung der Temperatur basiert auf der Messung der Kontaktspannung, welche am Berührungspunkt zweier Schenkel eines Thermopaars entsteht. Verschiedene Materialkombinationen eignen sich als Thermopaar und sind für einen bestimmten Temperaturbereich per Norm spezifiziert. Je nach Anforderungsprofil wird ein anderer Typ eingesetzt. Bei den hier diskutierten Probenaufbauten wurde stets das Thermopaar des Typs C verwendet, einer speziellen Wolfram-Rhenium-Legierung. Die Gründe zur Wahl dieses Typs zur Temperaturmessung werden an anderer Stelle (Abschnitt 6.4) ausgeführt.

Die aus Molybdän gefertigten Thermostifthalter enthalten neben den Gewindelöchern für die Schrauben jeweils ein weiteres Gewinde Loch (M 1), in welches ein passender Stift gemäß der Zusammensetzung des jeweiligen Temperaturpaarschenkels hineingeschraubt ist. Von diesen Thermopaarstiften wird der jeweilige Thermopaardrahtschenkel in Form eines 0,125 mm dicken Drahtes zur Probe geführt, an welcher er mit dem anderen Thermodraht verzwirbelt wird und in ein dafür erodiertes Loch in den Probenkristall gesteckt wird. Die beiden Thermopaarstifte dienen als Steckverbindung zum Probenhalter und ermöglichen per Kontakt zu ihrem jeweiligen Pendant auf der Probenhalterseite die Bestimmung der Proben temperatur.

Zusätzlich zu den Thermopaarsteckverbindungen müssen für das Heizen per Elektronenstoßheizung zwei weitere Kontakte zwischen Probenaufbau und Probenhalter erstellt werden. Dies geschieht über zwei Molybdänbleche (0,1 mm Stärke), die zwischen zwei aufeinander gepressten Saphiren auf der Probenplatte gehalten werden. Von

einem der Bleche führt ein Streifen Tantalfolie (0,025 mm) zu einer der Molybdänklammern. Mittels dieser Verbindung wird die Probe auf das gewünschte Potential gehoben. Die für die Elektronenstoßheizung benötigten Elektronen werden aus einem S-förmigen Filament, geformt aus 0,25 mm thoriertem Wolframdraht (1%/99%), an der Unterseite des Kristalls emittiert. Ein Ende des Filaments ist mit dem zwischen den Saphiren eingeklemmten Blech, das andere Ende mit der Probenplatte per Punktschweißung verbunden. Um den Pumpquerschnitt um das Filament zu erhöhen, befindet sich unterhalb von diesem ein 8 mm großes Loch in der Probenplatte.

Da die Thermopaarstifthalter sich auf dem Potential der Probe befinden, besteht die Gefahr, dass ein Teil der vom Filament emittierten Elektronen von diesen eingefangen werden. Dieser zusätzliche Strom beeinflusst die Kontaktspannung massiv, wodurch eine korrekte Ablesung der Probentemperatur verhindert wird. Abhilfe verschafft ein zusätzlich angebrachtes 0,1 mm Tantalblech, welches das Loch in der Probenplatte zu einem Schlitz verkleinert (allerdings auf Kosten eines verminderten Pumpquerschnitts).

Trotz der Vielzahl der beteiligten Komponenten erwies sich der komplexe Aufbau als adäquat für Präparationen, welche das Heizen auf mittlere Temperaturen um die 1000°C erforderten, wie beispielsweise die Präparation eines Aluminium-Oxid-Films auf einem NiAl[110]-Substrat. Das Heizen bewirkte nur eine geringfügige Verschlechterung des Basisdrucks in der Präparationskammer. Das Erreichen höherer Temperaturen, etwa ab 1500 °C, die zum Beispiel zur Vorbereitung eines Mo[100]-Einkristalls eingesetzt wurden, führten hingegen zu einer deutlichen Beeinträchtigung (von bis zu zwei Größenordnungen) des Kammerdrucks. Ein wesentlicher Beitrag dazu wurde auf die infolge des Heizens auftretende Erwärmung der Saphire zurückgeführt. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C beginnen diese, Sauerstoff freizugeben, was sich unmittelbar im Kammerdruck niederschlägt. Abhilfe wurde durch eine Modifikation des Probenaufbaus geschaffen. Bei dieser liegt der Kristall nicht mehr direkt auf den Saphiren, sondern wird von zwei Molybdändrähten (0,25 mm), welche in die Schlitze des Kristalls eingebracht werden, gehalten. Die Drahtenden werden per Punktschweißung an den abgewinkelten Molybdänblechen befestigt. Die beiden Drähte halten den Probenkristall oberhalb der Saphire, ohne direkten Kontakt.

Diese in Abbildung 12 dargestellte Modifikation des Probenaufbaus, welche die Verminderung der thermischen Ankopplung zwischen der Probe und den Saphiren zum Ziel hatte, zeigte tatsächlich bei hohen Temperaturen ein gegenüber dem herkömmlichen Design einen um eine Größenordnung verbesserten Basisdruck. Die Nachteile der Modifikation liegen in der zusätzlichen Komplexität und der mit dem Einsatz der Drähte einhergehenden Fragilität des Aufbaus. Ein weiterer, in diesem Zusammenhang wichtiger Aspekt stellt die Parallelität des Kristalls gegenüber der Probenplatte dar. In der Messanordnung der Elektronenspinresonanz ist die exakte Ausrichtung der Probe von entscheidender Bedeutung, da letztere selbst die Funktion des ebenen Spiegels im Fabry-Perot Resonator einnimmt. Eine

Abweichung in der Parallelität der beiden Spiegel von nur wenigen Grad macht die Möglichkeit zur Durchführung der ESR-Messung zunichte. Aus selbigem Grund ist man für sämtliche Probenaufbauten dazu übergegangen, beide Oberflächenseiten des Einkristalls in der gewünschten Orientierung zu polieren. Hierdurch wird (unter der Voraussetzung einer gleichmäßig angedrückten Probe) die bestmögliche parallele Ausrichtung der Kristalloberfläche zur Probenplatte erreicht. Es liegt auf der Hand, dass die parallele Ausrichtung bei einer an Drähten aufgehängten Probe ungleich schwerer zu realisieren ist.

Doch nicht allein die korrekte Ausrichtung des Probenkristalls beim modifizierten als auch beim herkömmlichen Probenaufbau bereiten Schwierigkeiten. Der Probenaufbau ruft weitere Komplikationen hervor, die zumeist der Vielzahl der an ihm beteiligten Aufbauelemente geschuldet ist. Die verschiedenen probennahen Elemente bergen die Gefahr unerwünschter Verunreinigung der Kristalloberfläche und können sich bei Messungen störend auswirken. Besonders zum Vorschein wird dies bei der Aufnahme von Spektren der Temperaturprogrammierten Desorption. Hierbei wird mit Hilfe des Massenspektrometers der Partialdruck, der aus der Desorption von Adsorbatmolekülen herrührt, in Abhängigkeit von der Probentemperatur gemessen. Die parasitäre Desorption von den zusätzlichen, während des Experiments geheizten Oberflächen beeinträchtigt die Qualität der Messergebnisse.

Von weitaus größerer Relevanz und ausschlaggebend für eine Änderung des Probendesigns erwies sich jedoch die mechanische Stabilität des Probenaufbaus. Neben der korrekten Ausrichtung des Kristalls ist nämlich seine definierte Fixierung von eminenter Bedeutung. Kleinste Änderungen der Probengeometrie, ausgehend von Instabilitäten, wirken sich störend sowohl für das ESR-Experiment als auch im Rastertunnelmikroskop aus. Allerdings lässt sich die Stabilität eines Probenaufbaus, über die einfache Beurteilung per Augenschein hinaus, nicht auf einfache Weise objektiv beurteilen. Im Ultrahochvakuum ist zudem die Bewertung der Stabilität nur noch schwer möglich. Zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften des Probenaufbaus können einerseits die Belastungen, die beim Heizen und Kühlen aufgrund von Temperaturgradienten und unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten auftreten, beitragen. Andererseits werden beim Probentransfer verschiedene Kräfte in oft nicht wohldefinierter Weise ausgeübt, wodurch der Probenaufbau nachhaltig geschädigt werden kann.

Der kontinuierliche und längerfristige Einsatz eines Probenaufbaus wurde durch zwei akkumulative Faktoren begrenzt. Einerseits führten die mechanischen Belastungen beim Heizen und Kühlen der Probe und der Probentransfers zu einer Lockerung oder Beschädigung des Probenaufbaus. Darüber hinaus bewirkte das häufige Heizen und eventuell auch der Aufdampfprozess zu einer partiellen Metallisierung der Saphire und Keramiken, wodurch deren isolierende Wirkung eingeschränkt wurde. Als Konsequenz traten unerwünschte Effekte, wie etwa das Fließen von Leckströmen beim Anlegen einer

Spannung, auf. Dies wirkte sich sowohl für die Effizienz der Elektronenstoßheizung als auch für die korrekte Bestimmung der Proben-temperatur negativ aus.

Den Ausschlag für eine grundlegende Änderung des Probendesigns gab letztlich aber die Kurzlebigkeit des auf der Probenplatte installierten Filaments. Dieses erwies sich in der Regel nur für wenige Präparationen als stabil. Ursache hierfür war zum einen die starke Beanspruchung des relativ kurzen Filaments, um die notwendige Elektronenemissionsrate für das Erreichen hoher Temperaturen aufzubringen. Zum anderen führten die mechanischen Belastungen, insbesondere kleinste Verschiebungen der am Probenaufbau installierten Kontaktbleche im Zuge des Transfers, oft zur Brechung der Punktschweißung zwischen Filament und Probenplatte. Die Ersetzung des Filaments machte meist einen kompletten Neuaufbau der Probe notwendig.

Ein Neuaufbau ist zunächst zeitaufwendig. Darüber hinaus birgt er stets die Gefahr geringfügiger Änderungen der Probengeometrie als Folge des Austausches einzelner Elemente. Nicht nur die richtige Ausrichtung des Kristalls, sondern auch die korrekte Ausgestaltung der vier Steckkontakte zwischen Probe und Probenhalter erfordern ein hohes Maß an Präzision. Kleinste Beschädigungen, beispielsweise der Keramiken oder die Abnutzung der Gewinde, wirken sich in direkter Weise negativ auf die mechanische Stabilität des Aufbaus aus.

6.2 DIE VEREINFACHUNG DES PROBENAUFBAUS

Um die Zuverlässigkeit des Probenaufbaus zu steigern, musste seine Komplexität gesenkt werden und die Zahl der beteiligten Elemente drastisch reduziert werden. Die zentrale Maßnahme bildet hierzu die Versetzung des auf der Probenplatte aufgebrauchten Filaments an den Probenhalter, also die Installation eines ortsfesten Filaments zur Elektronenstoßheizung. Ein effektives Heizen erfordert den Abstand zwischen dem unterhalb der Probenplatte angebrachten Filament und dem Probenkristall möglichst gering zu halten. Um dies zu gewährleisten und gleichzeitig das Filament beim Transfer nicht zu beschädigen, galt es alle unterhalb der Probenplatte angebrachten Elemente, speziell die Thermopaarstifthalter zu entfernen oder zu versetzen. Statt der bisher verwendeten Stifthalter werden die Thermopaarstifte von einem oberhalb der Probenplatte aufgebrauchten Saphir gehalten. Dieser verfügt zu diesem Zweck über zwei Einbuchtungen, in welche die Thermopaarstifte mittels einem speziell für UHV-Anwendungen konzipierten Keramikkleber (Ultra-Temp Typ 516²) eingesetzt und fixiert werden (siehe Abbildung 13). Von den beiden Thermopaarstiften führen weiterhin die beiden Thermopaarschenkel in Form von 0,125 mm Drähten in das in den Kristall erodierte Loch, in welchem sie miteinander verbunden sind. Auf die beiden 2 mm hohen Saphire wird der Probenkristall mittels Molybdänklammern geklemmt. Die zur Fixierung der Klammern und Saphire benötigten Schrauben sind

² Kager GmbH, Paul-Ehrlich-Str. 10A, 63128 Dietzenbach, Germany

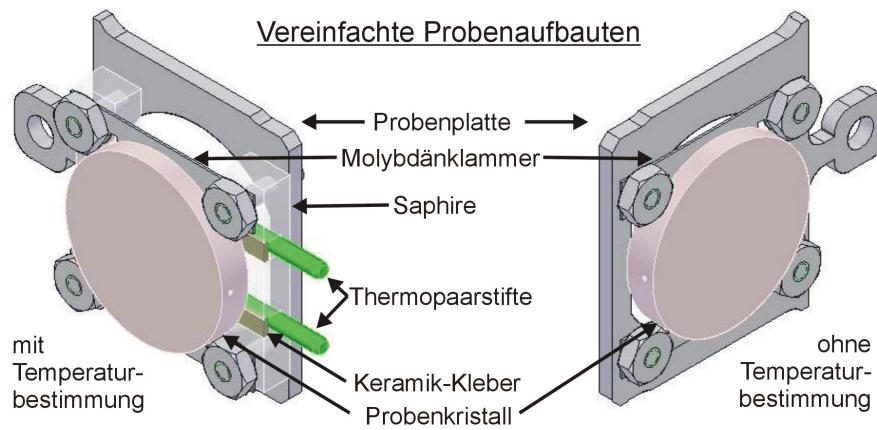


Abbildung 13: Die vereinfachten Probenaufbauten

im Unterschied zum komplexen Aufbau nun direkt in die Probenplatte geschraubt.

Dies stellt eine weitere Vereinfachung dar, bei der auf die galvanische Trennung der Probe von der Probenplatte verzichtet wurde. Im Vergleich zum herkömmlichen (komplexen) Probenaufbau entfallen damit zusätzlich zu den beiden Stifthaltern, die acht Keramikbuchsen, sowie die beiden Kontaktbleche (Filament und Spannung) samt der dafür nötigen Halterung. Der gesamte Probenaufbau (in Abbildung 13, links) reduziert sich auf Probenplatte, Kristall, den zwei Saphiren den beiden Molybdänklammern und vier Molybdänschrauben. Die für das Heizen per Elektronenstoßheizung erforderliche Potentialdifferenz erfolgt im Zuge des Wegfalls der galvanischen Trennung nun direkt über die Probenplatte, die auf dem gleichen Potential wie die Probe liegt.

Der vereinfachte Probenaufbau wies hinsichtlich der Lebensdauer des Filaments einen außerordentlichen Fortschritt auf. Auch die Zuverlässigkeit der Elektronenstoßheizung konnte im Zuge der Reduzierung der dafür nötigen Kontakte deutlich gesteigert werden. Die Messung der Probentemperatur gestaltete sich jedoch weiterhin problematisch. Zum einen beeinträchtigte das Anlegen einer Spannung an den Probenaufbau die Bestimmung der Probentemperatur massiv (hervorgerufen durch vom Thermopaar eingefangene Elektronen). Zum anderen wies die Fixierung der Thermopaarstifte mittels des Keramikklebers auf längere Sicht, speziell nach häufigen Proben-transfers, nicht die nötige Stabilität auf. Als entscheidender Nachteil wirkte sich einerseits die ungenügende Präzision, andererseits die geringere Stabilität aus, die mit dem Einkleben der Thermopaarstifte einherging. Das Aufstellen der entsprechenden Kontakte zwischen Probenaufbau und -halter wurde beeinträchtigt und verlangte häufig einen erhöhten Kraftaufwand.

In Anbetracht der mechanischen Unzulänglichkeiten des Probenaufbaus und der weiterhin bestehenden Unzuverlässigkeiten hinsichtlich einer korrekten Bestimmung der Probentemperatur wurde das Design weiter vereinfacht (Abbildung 13, rechts). In der letzten Konsequenz wurde vollständig auf die Messung der Probentemperatur verzichtet und der Probenaufbau auf ein Minimum reduziert. Der

Probenkristall wird nun mittels der beiden Molybdänklammern direkt auf die Probenplatte gedrückt. Der Fokus liegt bei diesem Probenaufbau einseitig zugunsten der anvisierten Elektronenspinresonanzmessungen bei denen die genaue Kenntnis der Probentemperatur, nur eine untergeordnete Rolle spielt. In den Hintergrund treten Messtechniken, für welche die genaue Kenntnis der Probentemperatur ausschlaggebend ist, die IR-Spektroskopie und insbesondere das Aufnehmen der Temperatur-Programmierten Desorption. Die Erfahrungen, die auf Grundlage der zuvor eingesetzten Probenaufbauten im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Probentemperatur und eingesetzter Leistung gesammelt worden sind, erlauben eine mehr oder minder genaue Einschätzung der Probentemperatur beim Heizen. Bei hohen Temperaturen erlaubt der bloße Augenschein ein Abschätzen der Temperatur oder verwendet ein Pyrometer. Neben den in erster Linie für die Präparation benötigten Heiztemperaturen, kommt bei der Messung der Elektronenspinresonanz das Erreichen einer tiefen Probentemperatur eine entscheidende Rolle zu. Die mittels der Helium-Kühlung anhand einer eingestellten Kryostatentemperatur erreichbare Temperatur erwies sich über die verschiedenen Probenaufbauten hinweg im Wesentlichen konstant. Die Probentemperatur im ESR-Experiment unter Verwendung des Helium-Durchflussskryostaten liegt bei etwa 50 K. Der Verzicht auf die Möglichkeit einer direkten Ablesung der Probentemperatur hinterlässt zwar eine gewisse Unsicherheit. Relativierend wirkt sich jedoch aus, dass die Verlässlichkeit des verwendeten Thermopaars vom Typ C in diesem Bereich ohnehin kaum gegeben ist.

6.3 DER PROBENHALTER IN DER PRÄPARATIONSKAMMER

Die verschiedenen Probenaufbauten bedingten stets auch eine Anpassung des Probenhalters. Dies betrifft in erster Linie die Ausgestaltung der notwendigen Kontakte zwischen Probenaufbau und -halter. Das primäre Anforderungsprofil an den Probenhalter umfasst eine möglichst effektive Kühlung der Probe mittels des Kryostaten und gleichzeitig ein möglichst effektives, d.h. auf die Probe konzentriertes, Heizen. Ziel ist es, die übrigen Elemente des Probenhalters sowenig wie möglich während des Heizprozesses zu erwärmen. Weitere Maßgaben an den Probenhalter bilden seine mechanischen Stabilität, eine gute Handhabbarkeit des Transfers und die Vermeidung störender Einflüsse auf das Untersuchen der Probeneigenschaften mittels der in der Präparationskammer beherbergten Methoden, der LEED- und Auger-Optik, der IR-Spektroskopie und der TPD-Messung unter Anwendung des Massenspektrometers.

Die Verbindung zwischen dem eigentlichen Probenhalter und dem primären Wärmetauscher des Helium-Kryostaten erfolgt über ein zylinderförmiges Zwischenstück. Dieser, aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit aus Kupfer gefertigte Fortsatz hält eine 5 mm starke Molybdänplatte, auf welche die weiteren Elemente des Probenhalters installiert sind (siehe Abbildung 14). Das Einschieben des Proben-

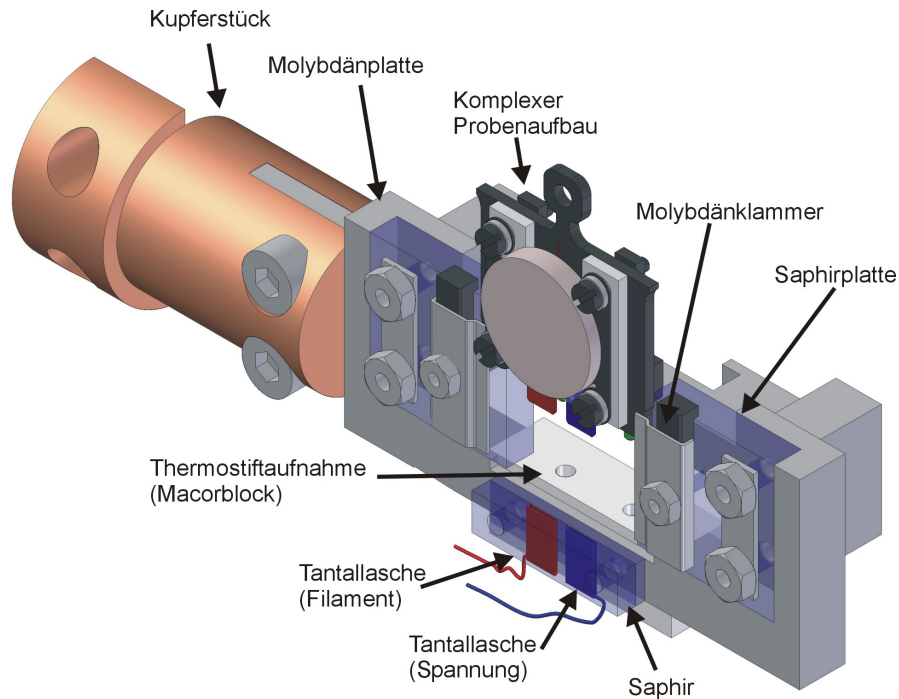


Abbildung 14: Der Probenhalter für den komplexen Aufbau in der Präparationskammer

aufbaus erfolgt in eine großflächige Aussparung. Hierbei liegt der Probenaufbau nicht direkt auf der Molybdänplatte, sondern auf zwei in der Aussparung liegenden Saphirplatten ($15 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$). Gehalten wird der Probenaufbau durch zwei auf den Saphiren montierten Klammern, gefertigt aus 0,1 mm Molybdänblech, die die Probenplatte auf die Saphire pressen.

Die Molybdänplatte ist elektrisch leitend mit dem Kryostaten und damit mit der (auf Masse liegenden) UHV-Kammer verbunden. Um Komplikationen beispielsweise in Form von Spannungsüberschlägen zwischen Probenaufbau und Probenhalter beim Betrieb der Elektronenstoßheizung zu vermeiden, ist der Probenaufbau durch die Lage auf den Saphiren galvanisch vom Probenhalter entkoppelt. Saphire eignen sich an dieser Stelle aufgrund ihrer unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit in verschiedenen Temperaturbereichen in besonderer Weise als Isolator. Bei tiefen Temperaturen weisen Saphire eine hohe Wärmeleitfähigkeit aus und ermöglichen eine effektive Kühlung der Probe mittels des Kryostaten. Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Wärmeleitfähigkeit der Saphire ab, wodurch der Wärmeübertrag beim Heizen der Probe auf den Probenhalter reduziert wird.

Für den Betrieb der Elektronenstoßheizung und zur Messung der Probentemperatur müssen für den in Abschnitt 6.1 beschriebenen komplexen Probenaufbau insgesamt vier separate Kontakte zwischen Probenhalter und Probe gebildet werden. Die beiden unterhalb der Probenplatte herausstehenden Thermopaarstifte werden auf Probenhalterseite in zwei dafür vorgesehen Bohrungen (2 mm) in einem Macorblock eingeführt. Ein aufgewickelter Draht des jeweiligen Thermopaarschenkels ist in diese Bohrungen über ein kleines gegenüberliegendes Loch (0,3 mm) eingelassen. Die Elastizität und damit die

Reversibilität des Steckkontaktes wird entscheidend durch die Wicklung bestimmt.

Zum Aufstellen der Kontakte für den Strom zum Betrieb der Elektronenstoßheizung befindet sich oberhalb der Molybdänplatte ein Paar gefalteter Molybdänbleche, welche zwischen zwei Saphiren fixiert sind. Diese beiden Laschen stellen die Kontaktflächen zu den am Probenaufbau installierten herausstehenden Molybdänblechen dar, welche für das Anlegen der Spannung an den Probenkristall und die Stromversorgung des Filaments sorgen. Für die Reversibilität dieses Kontaktes ist das korrekte Einführen der Bleche in die dafür vorgesehenen Laschen von entscheidender Bedeutung. Hier zeigte sich der Einsatz von Molybdän- gegenüber Tantalblechen aufgrund ihrer stärkeren Federeigenschaft als vorteilhaft. Die Auslegung aller Probenhalterelemente, inklusive der Schrauben aus Molybdän (bis auf die isolierenden Elemente aus Macor oder Keramik), ist begründet durch seine hohe mechanische Stabilität, seine Hitzebeständigkeit und seiner guten Tauglichkeit für UHV-Anwendungen.

Für die vereinfachten Probenaufbauten (siehe Abschnitt 6.2) musste der Probenhalter nur geringfügig modifiziert werden. Die wesentliche Veränderung bestand in der Installation eines ortsfesten Filaments am Probenhalter. Hierdurch wurde die Zahl der benötigten Kontakte zwischen Probe und Probenhalter reduziert. Ersatzlos entfällt die zuvor benötigte Steckverbindung zum Filament des Probenaufbaus. Das aus 0,25 mm thoriertem Wolframdraht gewickelte Filament wurde dicht (≤ 1 mm) unterhalb der Probenplatte zwischen zwei für die Zuleitung verantwortliche, vom Probenhalter galvanisch getrennte Tantalstäbe (Durchmesser 2 mm) per Punktschweißung installiert. Das Anlegen der Spannung an den Probenkristall erfolgt beim modifizierten Probendesign nicht mehr über einen Steckkontakt, sondern direkt über die Probenplatte. Die Zuleitung für die Spannung erfolgt über die Klammern, welche die Probenplatte am Probenhalter fixieren.

Das oben beschriebene Prinzip zum Kontaktieren der in den Saphir eingeklebten Thermopaarstifte blieb für den vereinfachten Probenaufbau unverändert. Lediglich die Position des Macorblocks, welcher die aufgewickelten Thermopaardrähte enthält, wurde gemäß der veränderten Lage der Thermopaarstifte angepasst und befindet sich nun oberhalb des Probenhalters. Der Umbau bzw. der Einsatz des externen, am Probenhalter fest installierten Filaments ermöglichte eine langfristige Nutzung des vereinfachten Probenaufbaus.

6.4 DIE SCHWIERIGKEIT EINER UNIVERSALEN TEMPERATURMESSUNG

Eine Bestimmung der Probentemperatur, welche sowohl für hohe Temperaturen (bis zu 2000 °C), wie es für einige Probenpräparation erforderlich ist, als auch für tiefe Temperaturen, die mit Hilfe des Helium-Kryostaten erreicht werden können, tauglich ist, stellt eine nicht triviale Herausforderung an den Versuchsaufbau dar. Zwar eig-

nen sich für hohe Temperaturbereiche und unter der Voraussetzung, dass der Probenkristall frei einsehbar ist, kontaktlose Messmethoden wie die Pyrometrie. Für die darunterliegenden Temperaturbereiche ist diese Methode nicht einsetzbar. Hier wird normalerweise auf die Messung mittels eines Thermopaars zurückgegriffen. Eine Mannigfaltigkeit an Thermopaaren, die für unterschiedliche Temperaturbereiche konfiguriert sind und diese gemäß einer standardisierten Referenz abbilden, können je nach den Anforderungen des Versuchsaufbaus eingesetzt werden. Die Wahl des Thermopaars Typ C in dieser Versuchsanordnung ist in erster Linie dadurch bedingt, auch hohen Temperaturen (bis über 2000 °C) standhalten und abbilden zu können. Zusätzlich gebietet die Messung der Elektronenspinresonanz die Vermeidung von para- und insbesondere ferromagnetischen Materialien (Thermopaaren auf Grundlage von Nickellegierungen), da aufgrund ihrer Nähe zur Probe, eine Übertragung auf die Probenoberfläche, vor allem beim Sputtern nicht kategorisch ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus würden Ferromagneten zu starken Wechselwirkung beim Betrieb des supraleitenden Magneten führen.

Das Thermopaar C ist allerdings nur für Temperaturen oberhalb von 0 °C nach einem Standard spezifiziert. Unterhalb von 0 °C zeigt dieses Material zwar auch einen typischen und streng monotonen Spannungsverlauf, der eine Bestimmung der Temperatur ermöglicht, diese ist aufgrund der kleinen Spannungsdifferenzen fehlerbehaftet und besonders anfällig für Störungen (siehe auch [118]). Eine Vielzahl an eingesetzten Thermopaaren des Typs C (von verschiedenen Herstellern) erwies sich für das Messen tiefer Temperaturen mittels der verwendeten Messelektronik (Schlichting) völlig unbrauchbar.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Wolfram-Rhenium Legierung des Thermopaars Typ C speziell bei dünnen Drahtstärken eine hohe Anfälligkeit für Brüche oder ein Spleißen offenbart. Dies schränkt die Handhabung stark ein. Die Ausstattung eines transferierbaren Probenaufbaus mit dem Thermopaar C zur Messung sowohl tiefer als auch hoher Temperaturen stellt in Kombination mit den dafür nötigen Steckkontakten keine einfache Aufgabe dar und bedarf zusätzlicher Anstrengungen zur Konstruktion eines verlässlichen und beständigen Aufbaus.

6.5 DIE NEUKONZEPTION DES PROBENHALTERS

Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten und im nächsten Teilabschnitt (Kapitel 8 und 9) diskutierten ESR-Messungen an Magnesiumoxid-Filmen auf einem Silbersubstrat wurden anhand des vereinfachten Probenaufbaus aus Abschnitt 6.2 und unter Verwendung des in Abschnitt 6.3 beschriebenen Probenhalters vorgenommen. Auf Basis der gemachten Erfahrungen mit den verschiedenen Probenaufbauten, den damit verbundenen Modifikationen des Probenhalters und den Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Proben temperatur mit Hilfe des Thermopaars vom Typ C wurde ein neues Design für den Probenhal-

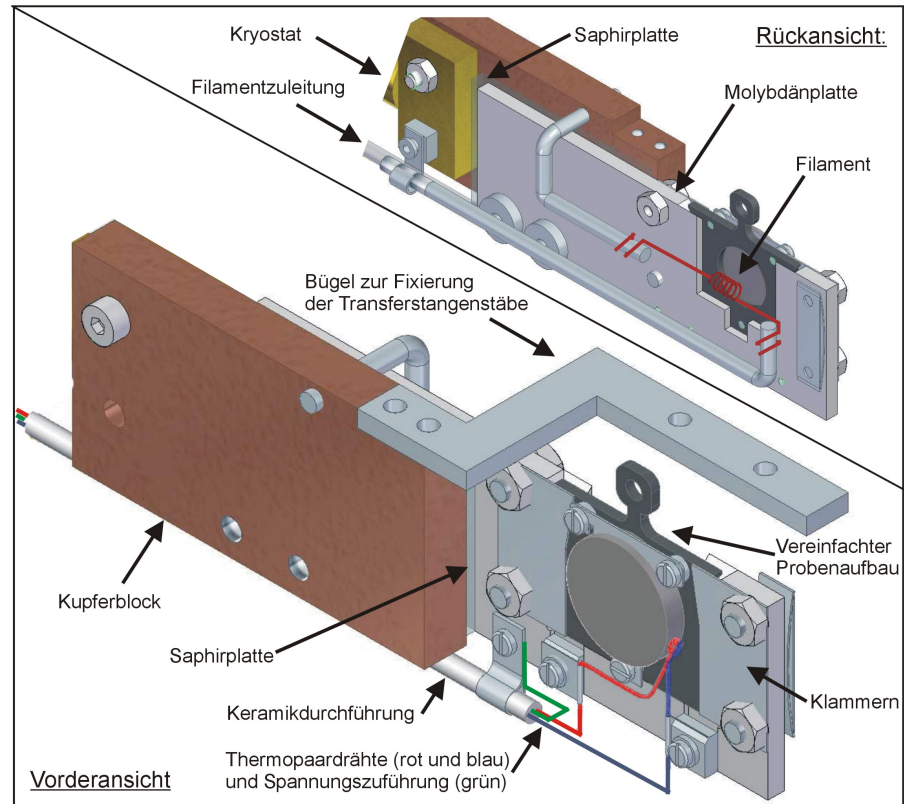


Abbildung 15: Der neukonzeptionierte Probenhalter der Präparationskammer

ter in der Präparationskammer konzipiert und im Anschluss an die in Kapitel 8 und 9 gezeigten ESR-Messungen installiert.

Das Anforderungsprofil an den neuen Probenhalter umfasst mehrere Gesichtspunkte. Im Fokus steht die Schaffung der Voraussetzungen für ein effektives Heizen, d.h. dem Erreichen hoher Temperaturen mit einer möglichst geringen Beeinträchtigung des Kammerdrucks. Hierfür muss einerseits die Elektronenstoßheizung zielgerichtet auf das Erhitzen der Probe erreicht werden und ein Wärmeübertrag auf die umliegenden Elemente möglichst vermieden werden. Andererseits und vor dem Hintergrund der gemachten Erfahrungen gilt es, der Entstehung von Leckströmen bei der Anlegung der Potentialdifferenz beim Betrieb der Elektronenstoßheizung vorzubeugen. Daneben, insbesondere zur Anwendung von Messmethoden, welche auf der Untersuchung von Adsorbaten beruhen (die IR-Spektroskopie und die Temperatur-programmierte Desorption), gilt es durch eine gute thermische Anbindung der Probe an den Kryostaten, eine möglichst tiefe Probentemperatur zu erreichen.

Die Installation einer Vorrichtung zu einer verlässlichen Bestimmung der Probentemperatur unter Verwendung des Thermopaars vom Typ C, insbesondere die Ausgestaltung der dafür genutzten Steckkontakte erwies sich in der Vergangenheit schwierig und störanfällig. Neben den Komplikationen aufgrund der geringen mechanischen Belastbarkeit und der limitierten Tauglichkeit des verwendeten Thermopaartyps zum Abbilden tiefer Temperaturen sind hier Leckströme

oder auf das Thermopaar abgelenkte Elektronen beim Betrieb der Elektronenstoßheizung anzuführen.

Die Notwendigkeit häufiger Transfers zur Überführung der Probe in die Analysenkammer setzt darüber hinaus eine möglichst robuste Auslegung des Probenhalters sowie -aufbaus voraus. Die Aufnahme der Probenplatte mit Hilfe der Transferstange gelingt mittels zweier daran installierter Stäbe. Diese müssen zur Betätigung des Öffnungs- und Schließmechanismus bei der Überführung der Probe von oder zur Transferstange am Probenhalter fixiert und gegenüber einer Rotation gesperrt werden. Eine möglichst kurze Ausführung dieser Stäbe ist für die Handhabung vorteilhaft und trägt zur Verlässlichkeit des Transfers bei.

Das Resultat aus den obigen Überlegungen für ein neues Probenhalterdesign, welches die angeführten Gesichtspunkte berücksichtigt, ist in Abbildung 15 dargestellt. Der Probenaufbau ist dem vereinfachten Probenaufbau aus Abschnitt 6.2 nachempfunden. Der Probenkristall wird beim neuen Design statt mit vier, nun mit drei Schrauben auf die Probenplatte mit Hilfe von Blechen gepresst. Der Grund für diese Modifikation liegt in einer Neugestaltung bei der Bestimmung der Probentemperatur. Statt der bisher verwendeten Steckkontakte wird nun das Thermopaar vom Probenhalter direkt an den Probenkristall geführt. Die beiden Thermopaarschenkel mit einer Drahtstärke von 0,25 mm werden separat in einem Bogen (siehe Abbildung 15) zum Probenkristall geführt, am Ende sind sie per Punktschweißung miteinander verbunden. Beim Einschub der Probe wird der Bogen gespannt, die Thermodrähte liegen an der Seitenfläche des Probenkristalls an, die Verbindung beider Schenkel, also der Ort der Temperaturbestimmung aus der Kontaktspannung der beiden Legierungen liegt in unmittelbarer Nähe zur Probe. Die Halterungen für die Thermodrachtschenkel sind durch die Verwendung von Saphiren und Keramiken galvanisch vom Probenhalter getrennt.

Zum Betrieb der Elektronenstoßheizung wird weiterhin ein am Probenhalter installiertes Filament aus thoriertem Wolframdraht (0,25 mm) genutzt, welches unmittelbar unter der Probenplatte an zwei Tantalstäben (per Punktschweißung) befestigt ist. Während eine Zuleitung in Form eines Tantalstabs galvanisch vom Probenhalter getrennt ist, liegt der andere Tantalstab auf Masse und ist mit dem Kupferblock verbunden. Der Einschub für den Probenaufbau ist eingearbeitet in eine Molybdänplatte von 2 mm Stärke. Zur Fixierung dienen zwei Molybdänbleche (0,2 mm) in Form von Klammern. Die Molybdänplatte ist mit Hilfe von in Keramiken eingefassten Schrauben mit dem Kupferblock verbunden, der an den Kryostatenkopf geschraubt wird. Zwischen Kupferblock und dem Molybdänblech befindet sich eine große Saphirplatte. Diese trennt die Molybdänplatte galvanisch vom (auf dem Potential der Masse liegenden) Kupferblock. Die für den Betrieb der Elektronenstoßheizung benötigte Spannung wird direkt auf die Molybdänplatte gegeben und erreicht darüber den Probenaufbau samt Probenkristall. Der größere Abstand der Saphirplatte zur Elektronenstoßheizung, deren Abmessungen geringfügig kleiner gewählt wurden als der Kupferblock, beugt der unerwünschten Ab-

lagerung von Metallpartikeln auf den Saphiren im Zuge des Heizens oder bei Benutzung der Elektronenstrahlverdampfern vor. Diese Metallisierung der Saphire, welche bei den früheren Probenhalterdesigns durch die Nähe der Saphire zur Probe begünstigt war, wurde als Ursache für die Entstehung von Leckströmen ausgemacht.

Durch die Versetzung des Bügels zur Fixierung der Stäbe der Transferstange in den beiden dafür vorgesehenen Löchern (siehe Abbildung 15), konnten die Stäbe deutlich kürzer ausgelegt werden. Diese Maßnahme steigerte deutlich die Handhabung und Verlässlichkeit des Probentransfers. Der neukonzeptionierte Probenhalter erwies sich als robust und weniger störanfällig. Das Erreichen hoher Temperaturen (bis 2000 K) wird ohne das Auftreten von Leckströmen ermöglicht. Die Bestimmung der Probentemperatur erweist sich als zuverlässig, wobei die Überprüfung mit einem Pyrometer ergab, dass die mittels des Thermopaars abgelesene Probentemperatur systematisch von der mit dem Pyrometer ermittelten Temperatur abweicht. Der Grund für diese systematische Abweichung liegt vermutlich darin, dass nicht direkt an der Probe die Temperatur bestimmt wird, sondern an der nahegelegenen Punktschweißung der beiden Thermodrähte. Die beobachtete Diskrepanz zwischen abgelesener und tatsächlicher Temperatur lässt sich mittels einer Eichung leicht beheben. Zur Ermittlung bzw. Eichung der tiefen Temperaturen würden sich Messungen von Temperatur-programmierten Desorptionsspektren unter Rückgriff auf entsprechende Referenzen aus der Literatur eignen. Ob der neue Probenhalter und die Verwendung des Thermopaars vom Typ C eine genaue Bestimmung auch tiefer Temperaturen zulassen, muss allerdings experimentell noch überprüft werden. Das neue Probenhalterdesign, bei dem das Thermopaar nur noch am Probenhalter installiert ist und nicht mehr mit dem Probenaufbau verbunden ist, würde auch den Einsatz eines Thermopaars anderen Typs (auch eines ferromagnetischen) zumindest in der Präparationskammer erlauben, ohne damit Komplikationen im Zusammenhang mit dem ESR-Experiment einzuführen.

DER RESONATOR

Das Herzstück für die Adaption des W-Band ESR-Spektrometers zum Aufbau der Elektronenspinresonanzmessung im Ultrahochvakuum bildet der Resonator. Auf dem Gebiet der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie finden je nach eingesetzter Mikrowellenquelle und Ziel des Experiments verschiedene Typen und Bauweisen von Resonatoren Anwendung. In einigen Anordnungen, insbesondere beim Einsatz hoher Frequenzen, wird sogar vollständig auf einen Resonator verzichtet und das Signal direkt aus der Reflexion oder Transmission der Mikrowellen durch die Probe entnommen [119].

Die Messung der Elektronenspinresonanz beruht auf der Absorption von Mikrowellen. Hierbei erfüllt der Resonator zwei Aufgaben. Zum einen sorgt er durch die vielfache Reflexion der Mikrowellen für ein Anwachsen des elektromagnetischen Wechselfeldes (Resonanzüberhöhung). Zum anderen sorgt seine geometrischen Auslegung dafür, das elektromagnetische Wechselfeld gemäß den Anforderungen der Elektronenspinresonanz zu konfigurieren. Das Ziel besteht darin, die magnetische Komponente des Mikrowellenfeldes am Probenort zu maximieren, um eine möglichst effektive Anregung magnetischer Übergänge zu erreichen. Zur Minimierung dielektrischer Verluste sollte die Probe außerdem in einem Knoten der elektrischen Komponente des elektromagnetischen Wechselfelds platziert werden. Eine geeignete Geometrie des Resonators zeichnet sich ausgehend von diesem Anforderungsprofil dadurch aus, dass sie für die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz ein stehendes Wellenfeld aufbaut, bei dem die Maxima der beiden Komponenten räumlich getrennt sind. Die Probe wird dann im Bereich der maximalen magnetischen Feldstärke positioniert.

Gewöhnlich wird für *cw*-ESR-Experimente eine Kavität als Resonator verwendet. Dabei handelt es sich um Metallboxen, meist in rechteckiger oder zylindrischer Ausführung. Die Bezeichnung einer Kavität basiert auf deren wohldefinierten Abmessungen und kennzeichnet das resultierende Feld der stehenden Wellen, die fundamentale Mode der Kavität. Die Dimensionierung einer üblichen Kavität beträgt eine halbe oder ganze Wellenlänge. Sie repräsentieren die überwiegende Zahl innerhalb der Klasse der monomodalen Resonatoren. Eine andere Klasse stellen multimodale Resonatoren dar. Zu diesen zählt auch der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Fabry-Perot-Resonator. Im Unterschied zur Klasse der monomodalen Resonatoren belaufen sich dessen Abmessungen auf ein halbzahliges Vielfaches der eingesetzten Wellenlänge.

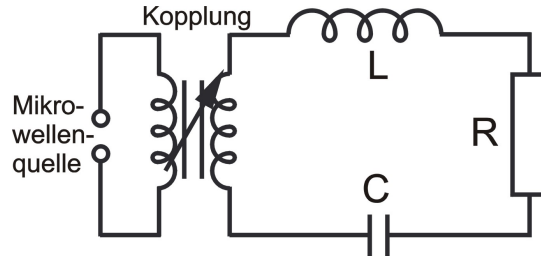


Abbildung 16: Ersatzschaltbild für die Funktionsweise eines Resonators

7.1 CHARAKTERISTIKA EINES RESONATORS

Beim Resonator handelt es sich um ein Bauteil der Hochfrequenztechnik. Seine Funktionsweise lässt sich (ebenso wie für viele andere Elemente der Hochfrequenztechnik) anhand eines analogen Ersatzschaltbildes darstellen [120]. So entspricht dem Resonator ein RLC-Schwingkreis. Die Resonanzfrequenz des Schwingkreises ist gegeben durch:

$$\nu_{LC} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (30)$$

Bei dieser Frequenz stellt sich die Resonanzüberhöhung ein, die bei verschwindendem Widerstand R zur sogenannten Resonanzkatastrophe führt. Der Widerstand R des Resonators setzt sich aus den dielektrischen Verlusten des Resonators und der Probe zusammen. Neben seiner Resonanzfrequenz ist die dimensionslose Zahl der Güte eine wichtige Größe des Resonators. Sie ist ein Maß für die Feldüberhöhung und gibt das Verhältnis von der im Resonator gespeicherten Energie zu den Verlusten an [121, 122].

$$Q = 2\pi \frac{\text{gespeicherte Energie}}{\text{verbrauchte Energie pro Periode}} \quad (31)$$

Im Ersatzschaltbild erhält man bei Vernachlässigung der Verluste durch Ankopplung und Zuleitung die unbelastete Resonatorgüte in Gestalt von [115]:

$$Q_0 = \frac{2\pi\nu_{LC}L}{R} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (32)$$

Rechnet man diese Verluste hinzu, ergibt dies die belasteten Güte [115]:

$$Q_L = \frac{2\pi\nu_{LC}L}{R_0 n^2 + R} \quad (33)$$

Darin stellt n den Kopplungsparameter dar und R_0 entspricht dem Ohmschen Widerstand der Zuleitung. Zur Steigerung der Nachweisesempfindlichkeit des ESR-Spektrometers (siehe Kapitel 4) wird der Resonator kritisch gekoppelt. In diesem Zustand findet keine Reflexion statt, die Mikrowellenstrahlung wird vollständig gemäß der Größe des Widerstandes R in Wärme dissipiert. Hierfür muss die Bedingung

$R_0 n^2 = R$ erfüllt sein. In einer Versuchsanordnung wird dies normalerweise unter Zuhilfenahme einer veränderlichen Kopplung zwischen Zuleitung und Resonator verwirklicht. Im Resonanzfall, wenn die eingestellte Mikrowellenfrequenz und das statische Magnetfeld die Resonanzbedingung erfüllen, wird wegen der zusätzlichen Mikrowellenabsorption der Probe die Impedanz des Resonators vergrößert. Er befindet sich nun nicht mehr im Zustand der kritischen Kopplung und Mikrowellenstrahlung wird reflektiert. Aus dieser zurückkommende Mikrowellenstrahlung ergibt sich das ESR-Signal. Ist die Resonanzbedingung nicht erfüllt, befindet sich der Resonator (im Idealfall) im Zustand der kritischen Kopplung und kein ESR-Signal wird aufgezeichnet. Neben der Güte ist der Füllfaktor für die Sensitivität eines Resonators bedeutsam. Er gibt das Verhältnis von eingestrahelter Leistung zur von der Probe absorbierten Leistung an und ergibt sich aus dem Quotient der Integrale des Mikrowellenfeldes B_1 über das Probenvolumen zum Resonatorvolumen [47].

$$\eta = \frac{\int_{\text{Probe}} B_1^2 dV}{\int_{\text{Resonator}} B_1^2 dV} \quad (34)$$

Die Sensitivität eines ESR-Spektrometers ist abhängig vom eingesetzten Resonator und der zu untersuchenden Probe. Sie ist proportional zu dessen Güte und zum Kehrwert seines Füllfaktors. Kavitäten als Resonatoren vereinen im Allgemeinen eine hohe Güte bei gleichzeitig kleinem Füllfaktor.

7.2 ADAPTIONEN VON X-BAND ESR-SPEKTROMETERN AN DAS UHV

Die entscheidende Herausforderung des Versuchsaufbaus besteht in der Adaption des kommerziellen W-Band Spektrometers an das UHV-System, um mit dessen Hilfe die *in-situ* präparierten Proben mittels der Elektronenspinresonanz, unter Einsatz von Mikrowellen mit einer Frequenz von 94 GHz, zu charakterisieren. Ergänzend und zur Bestimmung weiterer Probenparameter kombiniert die Versuchsanordnung die herausgestellte ESR-Spektroskopie mit anderen, an UHV-Systemen häufig eingesetzten Messtechniken. Bei der Adaption des ESR-Spektrometers kommt dem Resonator eine essentielle Rolle zu. Dessen Eigenschaften bestimmen die Sensitivität des Spektrometers, gleichzeitig ist der Resonator aber Bestandteil des UHV-Systems und muss den damit verbundenen Anforderungen genügen. Gemäß Abschnitt 7.1 gilt es für das Erreichen einer hohen Nachweisempfindlichkeit, eine hohe Güte mit einem kleinen Füllfaktor zu vereinen. UHV-Apparaturen, die für die Untersuchung mittels der Elektronenspinresonanz ausgelegt sind, jedoch abweichend vom hier beschriebenen Aufbau bei niedrigeren Frequenzen, nämlich im sogenannten X-Band, operieren, nutzen gemeinhin Kavitäten als Resonatoren [31, 123]. Die Maße ($3 \times 1,5 \times 1,5 \text{ cm}^3$) der in diesen Arbeiten verwendeten rechteckigen TE_{102} -Kavitäten entsprechen der Wellenlänge der im X-Band eingesetzten Mikrowellenfrequenz von etwa 9 GHz (entspricht einer

Wellenlänge von etwa 3 cm). Zur ESR-Spektroskopie wird die Probe in das Zentrum (innerhalb eines Quarzglasfingers) der Kavität positioniert. Aus den mit den Resonatorabmessungen verbundenen Restriktionen, vor allem aber um die Geometrie bzw. Mode des Resonators nicht übermäßig zu beeinträchtigen, bleibt der einsetzbare Probendurchmesser beschränkt.

Der Einsatz einer im Vergleich zum X-Band zehnmal höheren Mikrowellenfrequenz von 94 GHz würde für eine analoge Versuchsanordnung eine Vielzahl an technischen Schwierigkeiten hervorrufen. Besonders deutlich wird dies beim Blick auf die mit der höheren Frequenz einhergehende Wellenlänge. Statt der ca. 3 cm im X-Band beträgt diese bei einer eingesetzten Frequenz von 94 GHz nur noch etwa 3 mm. Eine entsprechende Kavität ist zwar technisch realisierbar, jedoch würde dies aus oben genannten Gründen einen Probendurchmesser im Submillimeterbereich erfordern. Dies stellt hinsichtlich des Probenaufbaus und seiner Handhabbarkeit eine gewaltige Herausforderung dar. Zugleich würde ein derart miniaturisierter Aufbau die Anwendung ergänzender Messmethoden sowie die Möglichkeiten zur Präparation der Probe erschweren oder sogar verhindern. Neben den Restriktionen für den Probenaufbau erfordert der Einsatz höherer Frequenzen zudem eine entsprechend höhere Präzision bezüglich allen an der ESR-Messung beteiligten Komponenten.

7.3 DER FABRY-PEROT RESONATOR

In Anbetracht der technischen Herausforderungen, die mit der Verwendung einer Mikrowellenfrequenz von 94 GHz einhergehen, insbesondere aber die Vereinbarkeit mit den übrigen Messmethoden, lässt den Einsatz eines monomodalen Resonators in Form einer Kavität nicht länger adäquat erscheinen. Eine Alternative hierzu stellen multimodale Resonatoren dar, wie etwa Fabry-Perot Designs, die in einer Reihe von im W-Band operierenden ESR-Spektrometern eingesetzt werden [124, 125, 126, 127, 128, 129]. Bevor auf den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Fabry-Perot Resonator und dessen spezielle Konfiguration eingegangen wird, sollen zunächst einige grundlegende Charakteristika und Grundbegriffe für dessen Beschreibung eingeführt werden (eine ausführlichere Darstellung findet sich in [130]).

Grundsätzlich besteht ein Fabry-Perot Resonator aus zwei gegenüberliegenden Spiegeln. Je nach Krümmung und Abstand unterscheidet man allerdings verschiedene Typen (siehe Abbildung 17):

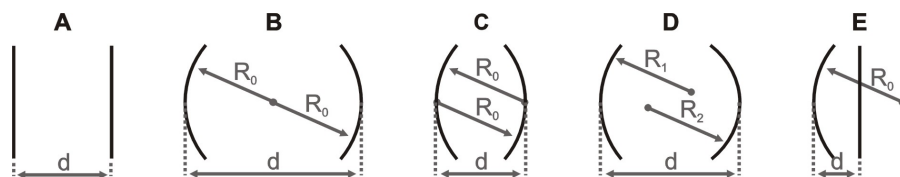


Abbildung 17: Verschiedene Geometrien von Fabry-Perot Resonatoren aus [130]: A) planparallel, B) konzentrisch, C) konfokal, D) verschiedene Krümmungsradien, E) Semi-konfokal ($d = R_0/2$).

All diese gehorchen dem Stabilitätskriterium

$$0 \leq \left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right) \leq 1 \quad (35)$$

und gelten demgemäß als stabil. Dies bedeutet, dass ein einmal eingefangener Strahl auch nach beliebig vielen Reflexionen den Resonator (abgesehen vom metastabilen Fall A) nicht mehr verlässt. Das sich ergebende Wellenmuster lässt sich im Rahmen der Gaußschen Wellenoptik berechnen. Setzt man für eine sich in z -Richtung ausbreitende Welle den Ansatz $u = \psi(x, y, z) \exp(-ikz)$ in die Helmholtzdifferentialgleichung

$$\nabla^2 u = k^2 u = 0 \quad (36)$$

ein, erhält man als Lösung nach [130]:

$$u(r, z) = \frac{w}{w_0} \exp \left\{ -\frac{r^2}{w^2} - i \left(kz + \Phi - \frac{kr^2}{2R} \right) \right\} \quad (37)$$

mit dem Abstand $r^2 = x^2 + y^2$ von der Resonatorachse z . Φ steht für die Phasenverschiebung zwischen Gaußschen Strahl und ebener Welle, sie ist durch die Beziehung

$$\Phi = \arctan \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right) \quad (38)$$

bestimmt.

Der exponentielle Term $\exp(-\frac{r^2}{w^2})$ spiegelt das Profil des Gaußschen Strahls der fundamentalen Mode wider. Der Verlauf der magnetischen Komponente ist in Abbildung 18 dargestellt. Eine anschauliche Größe stellt der Strahlradius $w(z)$ dar, dieser gibt den Abstand an, bei dem die Feldstärke auf $1/e$ abgefallen ist.

$$w^2(z) = w_0^2 \left\{ 1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right\} \quad (39)$$

Der minimale Strahlradius w_0 kennzeichnet den Bereich bzw. Punkt, bei dem das Feld die größte Konzentration aufweist. Im Fall des symmetrischen Resonators beträgt dort der minimale Strahlradius:

$$w_0^2 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{d(2R_0 - d)} \quad (40)$$

Die Strahlbreite wird maximal für $R_0 = d$, dies entspricht der konfokalen Anordnung.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf die Grundmoden des Resonators, diese werden als TEM_{00n} indiziert, wobei n die Zahl der Halbwellen zwischen den Spiegeln angibt. Die allgemeine Lösung der Helmholtzgleichung bildet einen vollständiger Satz orthogonaler Funktionen. Hieraus leiten sich die höheren TEM_{pln} Moden (hier nur für die Lösung in Zylinderkoordinaten angegeben) ab, für die die folgende Resonanzbedingung (aus [130])

$$\frac{2d}{\lambda} = (n) + \frac{1}{\pi} (2p + l + 1) \arccos \left(\frac{1 - d}{R_0} \right) \quad (41)$$

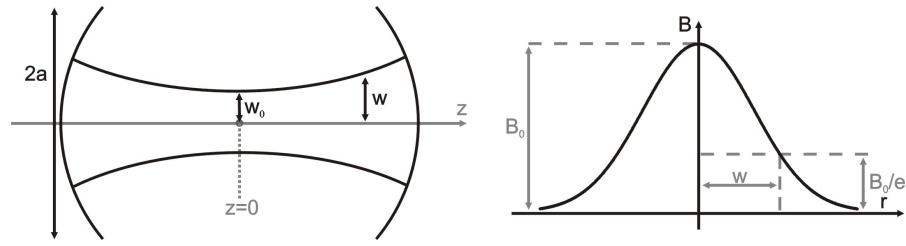


Abbildung 18: Strahltaille der Grundmode im symmetrischen Fabry-Perot Resonator (links) und deren Amplitudenprofil (rechts) aus [130]

gilt. In der konfokalen Anordnung ($R_0 = d$) vereinfacht sich diese Bedingung weiter zu:

$$\frac{2d}{\lambda} = (n) + \frac{(2p + l + 1)}{2} \quad (42)$$

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Resonatoren beträgt der Spiegelabstand ein Vielfaches der Wellenlänge der Mikrowellen. Aus der Beziehung 42 ist ersichtlich, dass höhere Moden ($p, l \neq 0$) sich in ihrer Frequenz von der jeweiligen Grundmode n unterscheiden. Die Grundmode ergibt sich aus dem gewählten Abstand der Spiegel. In erster Näherung entspricht die Feldverteilung der jeweiligen Grundmode unter Vernachlässigung höherer Moden. Aufgrund der Symmetrie lassen sich die hier für den konfokalen Fall spezifizierten Beziehungen auf den analogen semi-konfokalen Fall übertragen.

7.4 DAS KONZEPT DES SEMISPÄRISCHEN FP-RESONATORS ZUR ADAPTION AN DAS UHV

In Abschnitt 7.2 wurde bereits die Verwendung einer Kavität als Resonator für das mit der Versuchsanordnung anvisierte Ziel, der Charakterisierung von Metalloxidfilmen mittels der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie bei 94 GHz und anderer Methoden, verworfen, da die dafür notwendige Miniaturisierung eine Vielzahl fundamentaler Schwierigkeiten aufwirft. In diesem Frequenzbereich stellen Fabry-Perot Resonatoren, deren Eigenschaften im letzten Abschnitt 7.3 aufgeführt wurden, eine Alternative dar. Die Eignung von Fabry-Perot Resonatoren konnte bereits in einer Reihe von Versuchsaufbauten, welche die Methode der Elektronenspinresonanz im W-Band anwenden, bestätigt werden [124, 125, 126, 127, 128, 129]. Allerdings werden die in diesen Arbeiten beschriebenen Resonatoren nicht in Kombination mit einem Ultrahochvakuum verwendet. Ein Ansatzpunkt liegt somit darin, die beschriebenen Designvorschriften für eine Verwendung im Ultrahochvakuum umzugestalten. Ziel ist es einen Fabry-Perot Resonator aufzubauen, bei dem sich die Probe im Ultrahochvakuum befindet.

Das Grundkonzept sieht den Aufbau eines semisphärischen Fabry-Perot Resonators vor. Dieser setzt sich aus zwei gegenüberliegenden Spiegeln, einem gekrümmten und einem ebenen, zusammen. Ausschlaggebend für die Wahl dieser Geometrie ist die Möglichkeit, die

Probe selbst bzw. den ebenen, als Substrat fungierenden Metall-Einkristall als Spiegel einzusetzen. Die im Ultrahochvakuum befindliche Probe ist damit selbst aufbauendes Element des Resonators. Der Vorteil einer solchen Anordnung, gegenüber der Verwendung eines symmetrischen konfokalen Resonators, umfasst zwei Aspekte. Zum einen würde das Einführen einer größeren Probe in einen symmetrischen Resonator die Feldgeometrie und -charakteristika beeinflussen und wäre mit zusätzlichen Verlusten verbunden. Zum anderen sorgt die Verwendung des metallischen Probenkristalls als ebener Spiegel in einer semisphärischen Anordnung für die gewünschte Feldgeometrie am Probenort. Aus den Maxwellschen Relationen folgt, dass an der Grenzfläche zum Metall, d.h. auf der Oberfläche des Einkristalls ein Maximum der magnetischen Komponente des Mikrowellenfeldes B_1 und ein Knoten der elektrischen Feldstärke vorliegt. Das Maximum der elektrischen Feldstärke ist eine Viertel Wellenlänge entfernt (etwa 0,8 mm) und damit hinreichend weit weg von der zu untersuchenden Oberfläche des Metalloxydfilms und führt somit zu keinen unerwünschten Verlusten.

Die verwendeten Mikrowellenkomponenten zur Erzeugung, Transport und Einkopplung des Wechselfeldes in den Resonator sind im Allgemeinen nicht kompatibel zum Ultrahochvakuum. Damit stellt der Resonator gleichzeitig den Übergang bzw. die Schnittstelle zwischen dem kommerziellen ESR-Spektrometer, den dazugehörigen Mikrowellenkomponenten und der UHV-Apparatur dar. Verschiedene Designs und Modifikationen basierend auf dem Grundkonzept eines semisphärischen FP-Resonators wurden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Die wichtigsten Schritte dieser Entwicklung werden in den folgenden Abschnitten nachgezeichnet und die beobachteten Charakteristika diskutiert.

7.5 DER RESONATOR IM MAGNETEN

Für die Messung der Elektronenspinresonanz, basierend auf der Absorption von Mikrowellenquanten einer Frequenz von 94 GHz unter Annahme eines g -Werts gleich dem des freien Elektrons ist gemäß der Resonanzbedingung ein magnetisches Feld einer Größe von 3,2 Tesla notwendig. Ein derart starkes Magnetfeld lässt sich nicht mehr mittels klassischer Helmholtzspulen erzeugen, sondern bedarf des Einsatzes eines supraleitenden Magneten. Zu dem in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsaufbau gehört ein kommerzieller supraleitender Magnet der Firma Magnex¹. Die in einem Heliumdewar aufgehängten supraleitenden Spulen können ein Magnetfeld bis zu 6 Tesla im Zentrum des Magneten aufbauen. Zur Erhöhung der thermischen Isolation des Heliumdewars ist dieser umgeben von einem weiteren Dewar, der flüssigen Stickstoff enthält. Durch den zylinderförmigen Magneten verlaufen drei durchgehende Bohrungen, eine vertikale und zwei horizontale, senkrecht zueinander orientiert. Im

¹ Magnex Scientific, 2004 übernommen von Varian, Inc., heute Bestandteil von Agilent Technologies

Schnittpunkt dieser drei Bohrungen, im Zentrum des Magneten, befindet sich der homogene Bereich des statischen Magnetfeldes der supraleitenden Spulen. Zur resonanten Mikrowellenabsorption der ESR-Spektroskopie muss die zu untersuchende Probe in diesen Bereich positioniert werden. Da, wie in Abschnitt 7.4 erläutert, die Probe selbst Teil des Resonators ist, liegt auch dieser während einer Messung im Zentrum des Magneten. Der Durchmesser der Bohrungen (60 mm) erlegen der Größe des Resonators strenge Restriktionen auf. Um im Resonator ein Ultrahochvakuum aufzubauen, muss dieser zudem ausheizbar sein. Innerhalb des supraleitenden Magneten ist das Ausheizen des Resonators nicht zu realisieren.

Die Abmessungen des supraleitenden Magneten sowie die Möglichkeit zum Ausheizen schränken die möglichen Optionen zum Aufbau des Resonators ein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der für das Ultrahochvakuum adaptierte Resonator am Ende des an der Analysenkammer angebrachten Titanrohres aufgebaut. Durch das Rohr hindurch kann die Probe mit Hilfe des Manipulators bis zum Resonator geführt werden. Die Außenmaße des Rohres (56 mm) ermöglichen dessen Einführung in eine der horizontalen Bohrungen des Magneten. Hierzu wird der auf Schienen gelagerte Magnet über das Rohr geschoben, bis der Resonator bzw. genauer die Probe im Zentrum des Magneten steht. Zum Ausheizen wird der Magnet in entgegengesetzter Richtung verschoben, bis das gesamte Rohr samt Resonator außerhalb des Magneten liegt und so ein Ausheizen ohne erhöhten Heliumverbrauch ermöglicht. Die Verwendung von Titan als Rohrmaterial, statt des für UHV-Anwendungen üblicherweise verwendeten Edelstahls, ist in der magnetischen Permeabilität begründet. Für Titan beträgt diese nahezu eins (magnetische Suszeptibilität $\chi_m = 1,8 \times 10^{-4}$ [131]), während je nach verwendetem Edelstahl diese stark variieren kann.

Die beiden horizontalen Bohrungen des Magneten sind nicht äquivalent. Entlang der größeren der beiden Bohrungen verläuft das statische Magnetfeld der supraleitenden Spulen. Zur Ermittlung der von der sich aus der Resonanzbedingung ergebenden Signalposition wird in der ESR-Spektroskopie nicht zuletzt wegen der Verwendung von Resonatoren das statische Magnetfeld (bei konstanter Mikrowellenfrequenz) variiert. Eine Variation des supraleitenden Feldes ist zwar technisch möglich, würde jedoch eine stetige Änderung des Stromes in den supraleitenden Spulen erfordern und damit zu einem hohen Verbrauch flüssigen Heliums führen. Zur Vermeidung derartiger Verluste wird die Variation des Magnetfeldes mit Hilfe eines zusätzlichen Paares von Helmholtzspulen, den sogenannten Raumtemperaturspulen, realisiert. Die Ausrichtung des von diesen Spulen aufgebauten Feldes verläuft entlang des statischen Feldes der supraleitenden Spulen. Die Raumtemperaturspulen sind in der größeren horizontalen Bohrung verankert und bauen ein zusätzliches Feld von bis zu 300 Gauss am Probenort auf. Sie ermöglichen die Messung der Elektronenspinresonanz über einen Bereich von bis zu 600 Gauss ausgehend von der Stärke des statischen Magnetfeldes der supraleitenden Spulen, müssen allerdings während des Betriebs mit Wasser

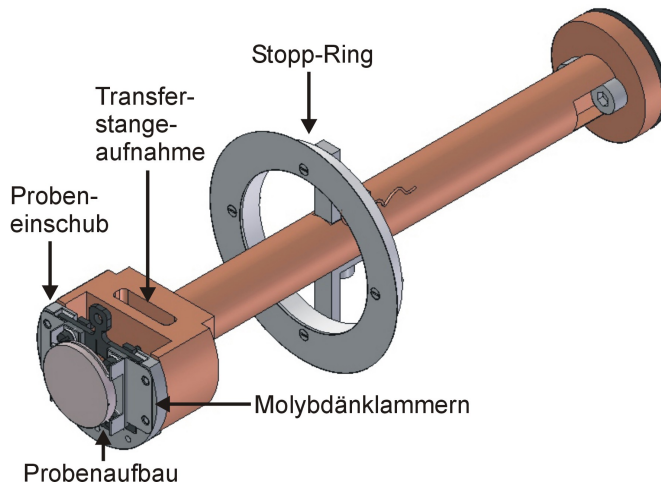


Abbildung 19: Der Probenhalter der Analysenkammer

gekühlt werden. Die seitlichen Einschübe in die größere horizontale Bohrung des Magneten, welche die Raumtemperaturspulen enthalten, reduzieren die lichte Weite dieser Bohrung auf 60 mm (abweichend vom Standarddesign der von Bruker modifizierten supraleitenden Magneten) und damit auf das gleiche Maß wie die kleinere horizontale (und vertikale) Bohrung.

Der Magnet ist rotierbar. Je nach Wahl der horizontalen Bohrung verläuft das magnetische Feld entweder parallel oder senkrecht zur Probenoberfläche. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Resonatoren werden in späteren Abschnitten (7.7 und 7.10) im Detail beschrieben. In allen verwendeten Resonatortypen ist die Flächennormale der Oberfläche des Probenkristalls parallel zum Titanrohr ausgerichtet. Steht das statische Magnetfeld senkrecht zur Oberfläche (parallel zur Flächennormalen) spricht man von *out-of-plane*-Messungen, verläuft es parallel zur Oberfläche von *in-plane*-Messungen. Die Ausrichtung der Probe in Kombination mit dem rotierbaren Magneten gestatten im Prinzip Messungen für beide Orientierungen, im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch nur Messungen entlang der Probenoberfläche durchgeführt. Der rotierbare Manipulator ermöglicht bei diesen *in-plane*-Messungen zudem die Messung der Winkelabhängigkeit von ESR-Signalen entlang der Probenoberfläche durch Drehung der Probe zwischen den Messungen.

Der Probenaufbau wird in vertikaler Ausrichtung vom Probenhalter der Analysenkammer mittels Klammern (analog zum Probenhalter der Präparationskammer) gehalten (siehe Abbildung 19). Der Probenhalter ist mit dem Helium-Durchflussskryostaten im horizontal an der Analysenkammer angebrachten Manipulator verbunden. Im Unterschied zum Probenhalter der Präparationskammer verfügt dieser derzeit über keine Vorrichtung zum Heizen der Probe. Der vordere Teil, der den Probeneinschub beinhaltet, ist jedoch mittels Saphirplatten galvanisch vom Kryostat bzw. der Masse entkoppelt und kann somit auf ein definiertes Potential zwecks Elektronenbeschuss gelegt werden. Bei Verwendung der vereinfachten Probenaufbauten (siehe Abschnitt 6.2) wird somit ein Anlegen eines Potentials an den Proben-

kristall ermöglicht. Die Bestimmung der Proben­temperatur erfolgt in völlig analoger Weise zum Probenhalter der Präparationskammer (siehe Abschnitt 6.3) durch in einem Macorblock eingefasste Thermo­paardrähte als Pendant zum jeweilig eingesetzten Probenaufbau. Der Innendurchmesser des Titanrohrs von 50 mm, durch welches der Probenhalter vor einer ESR-Messung geführt werden muss, beschränkt den ESR-Probenhalter auf ein schlankes Design. Da das Einführen des Kryostaten samt Stützrohr mit einem Durchmesser von 44 mm in das Titanrohr eine hohe Präzision erfordert und darüber hinaus nicht einsehbar ist, befindet sich zum Schutz vor einer Kollision des Kryostaten am Probenhalter ein Stopp-Ring. Dieser ist galvanisch getrennt von der Masse, löst aber bei Berührung der Wandung infolge des elektrischen Kontaktes ein Warnsignal aus. Mittels des Kreuztisches kann in der Folge eine Korrektur der Position vorgenommen werden.

7.6 DIE EINKOPPLUNG DER MIKROWELLE

Es gibt eine Vielzahl an Techniken zur Einkopplung von Mikrowellen in einen Resonator (siehe [132, 47]). Häufig verwendet man dazu eine kleine Apertur am Übergang vom Hohlwellenleiter zum Spiegel. Dieses Prinzip wurde bereits für die Kopplung von Mikrowellen einer Frequenz von 94 GHz in einen Fabry-Perot Resonator angewendet [133]. Beim Aufbau des in dieser Arbeit beschriebenen Spektrometers wurden auch Fabry-Perot Resonatoren mit einer Iriskopplung, die dem in [126] beschriebenen Design folgten, eingesetzt. Die Adaptation dieses und ähnlicher Designs [124, 128] an das Ultrahochvakuum wurde allerdings von nicht überwindbaren Schwierigkeiten, insbesondere hinsichtlich der erforderlichen mechanischen Präzision und der Zuverlässigkeit des Aufbaus, begleitet (ausführliche Diskussion in [117]).

Eine Alternative zu dieser Iriskopplung ist die Verwendung einer Antenne als Kopplungselement (siehe auch [134, 47]). Den im Folgenden beschriebenen und im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Resonatoren liegt das von *Harbarth et al.* gewählte Design für die Einkopplung von Mikrowellen in einen Fabry-Perot Resonator [135] zugrunde. Bei diesem wird der Übergang vom Hohlwellenleiter in den Resonator mittels einer Drahtschleufe realisiert, welche in einem in der Spiegelfläche eingebrachten rechteckigen Schlitz positioniert ist (siehe Abbildung 20). Die Drahtenden der Antenne sind mit den Hohlleiterwänden verbunden, indem sie zwischen zwei Teilstücke des Rechteckhohlleiters gepresst werden (siehe vergrößerte Darstellung in Abbildung 20). Die Schleufe ragt durch den Schlitz in den Resonator hinein. Die Funktionsweise der Antenne beruht auf dem Abgreifen der Verschiebungsströme an den Wänden des Hohlwellenleiters und der Abstrahlung dieser an der Schleufe im Resonator. Die Klemmung der Drahtenden ist eine Viertel Hohlleiterwellenlänge von der Spiegelrückseite entfernt in der Mitte der breiten Seite der Rechteckhohlleiter, dort wo die Wandströme bei einer stehenden Welle ma-

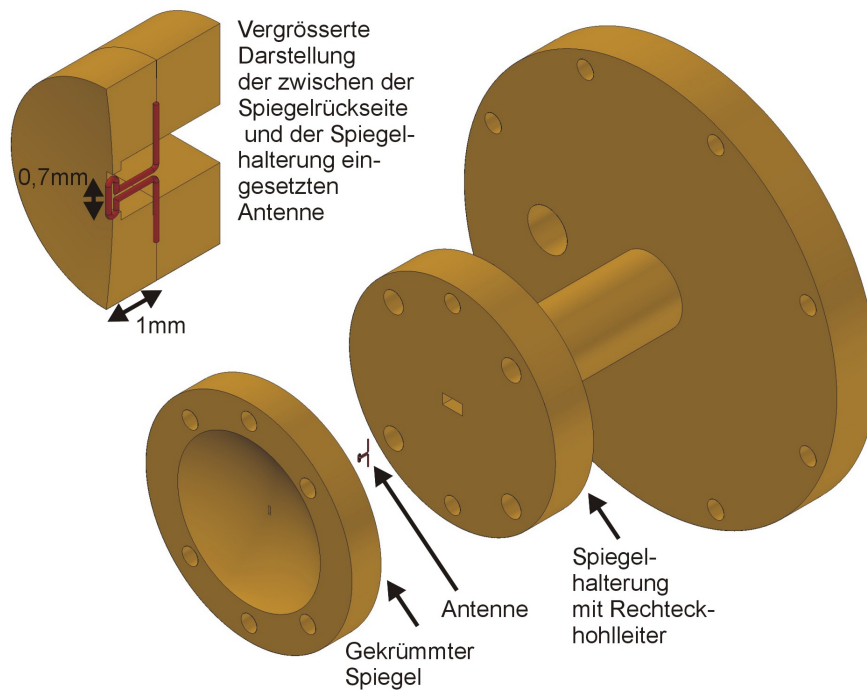


Abbildung 20: Die Mikrowelleneinkopplung in den Resonator

ximal wären. An der als Antenne wirkenden Schlaufe im Resonator wird durch diese Ströme das elektromagnetische Wechselfeld aufgebaut, wobei die magnetische Komponente senkrecht zur Schlaufenebene orientiert ist.

Allerdings ist das zugrundeliegende Design für die Verwendung von Mikrowellen einer niedrigeren Frequenz von 48 GHz ausgelegt. Die Adaption für einen analogen Aufbau mit einer Frequenz von 94 GHz besteht in der Anpassung der ursprünglichen Abmessungen, was etwa einer Halbierung entspricht. In der Abbildung 20 ist zu sehen, dass der W-Band Rechteckhohlleiter (WR 10) mit den standardisierten Abmessungen von $2,54 \times 1,27$ mm bis an die dünnwandige Spiegelrückseite reicht. Die nur etwa einen Quadratmillimeter große Antenne, in ihrer Form erinnernd an das griechische Omega Ω , ragt durch den $0,9 \times 0,3$ mm kleinen Schlitz in den Resonator hinein.

Verschiedene Antennenformen und Drahtstärken zwischen 0,025 und 0,1 mm wurden empirisch untersucht und in einem Aufbau getestet. Für am besten geeignet stellte sich ein 0,06 mm mit Kapton² ummantelter Kupferdraht heraus. Die Isolierung verhindert unerwünschte Kontakte zwischen der Antenne und dem Spiegel und sorgt zudem für zusätzliche Stabilität. An den Pressungen wird die Kapton-Isolierung mechanisch abgelöst. Die Untersuchung verschiedener Antennenformen zeigte zudem, dass Drahtschlaufen, welche deutlich weiter, nämlich etwa eine halbe Wellenlänge in den Resonator ragten, abweichend von dem von Harbarth *et al.* vorgeschlagenem Design die intensivsten Moden, d.h. das Optimum an eingekoppelter Mikrowellenstrahlung in den Resonator, auswiesen.

² Polymid Kunststoff, eingetragenes Warenzeichen der E. I. du Pont de Nemours and Company

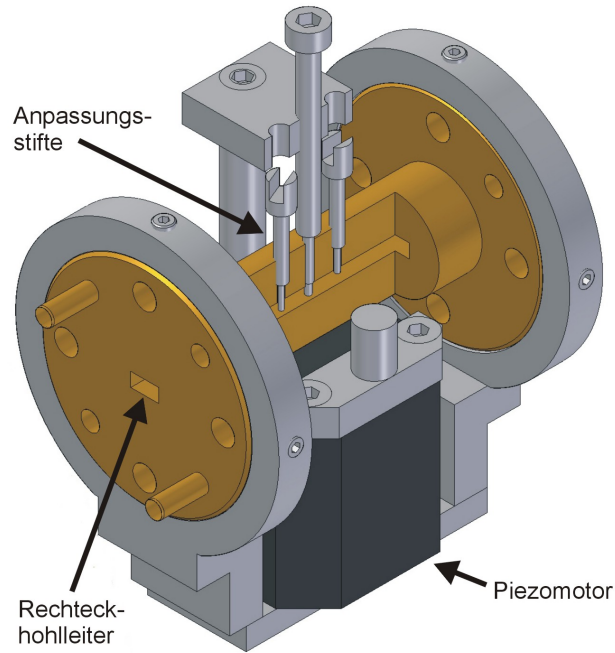


Abbildung 21: Das Drei-Schrauben Abstimmungselement

Das Anpassen der Impedanz der Zuleitung (des Hohlwellenleiters) an die des Resonators zum Erreichen der kritischen Kopplung (siehe dazu auch Abschnitt 7.1) geschieht im von Harbarth *et al.* geschilderten Aufbau mit Hilfe eines sogenannten Drei-Schrauben-Abstimmungselements (dargestellt in Abbildung 21). Hierbei handelt es sich um ein Standardbauteil der Mikrowellentechnik (beschrieben z.B. in [132, 47, 136]). Die Abstimmung wird durch drei Schrauben oder allgemein drei bewegliche Metallstifte vorgenommen, die durch die breite Seite des Rechteckhohlleiters entlang der elektrischen Komponente des Mikrowellenfeldes eingeführt werden. Der Abstand zwischen den Stiften beträgt üblicherweise $3/8$ oder $5/8$ der Hohlleiterwellenlänge,

$$\lambda_h = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \lambda_0^2 \left(\left(\frac{n}{2a} \right)^2 + \left(\frac{m}{2b} \right)^2 \right)}} \quad (43)$$

welche durch die Freiraumwellenlänge (λ_0), sowie der Mode (n, m) des Rechteckhohlleiters ($a \times b$) bestimmt wird.

Passend zur verwendeten Mikrowellenfrequenz und den Dimensionen des Rechteckhohlleiters wurde das Drei-Schrauben-Abstimmungselement zwischen Hohlleiter und Spiegel installiert. Dieses besteht aus drei Messing-Schrauben (M 1) deren Enden auf 0,5 mm bzw. 0,25 mm heruntergedreht wurden. Durch Gewindelöcher in der Hohlleiterwand kann deren Eindringtiefe verändert und so die Kopplung angepasst werden. Um die Präzision dieser sensiblen Anpassung zu steigern, wurden zusätzlich Ringe aus Viton zwischen Schraubenkopf und Hohlwellenleiter eingesetzt, welche als Federn wirken und damit das Spiel der Schrauben beschränken. Zeitweilig wurde ein Stift

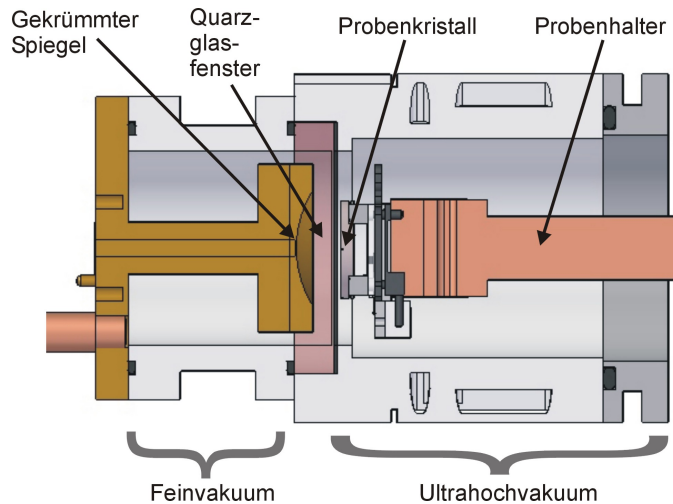


Abbildung 22: Seitenansicht des geteilten Resonators

auch durch einen linearen Piezomotor (ANPz51, attocube systems³) gesteuert (siehe Abbildung 21). Diese zusätzliche Maßnahme ermöglicht nicht nur eine hohe Präzision, sondern erlaubt zudem eine Anpassung der Kopplung in Messposition, während sich der Resonator und das direkt anschließende Anpassungselement im Magneten befindet.

7.7 DER GETEILTE RESONATOR

Die erste Variante eines semisphärischen Fabry-Perot Resonators, welcher über einen längeren Zeitraum für ESR-Messungen eingesetzt wurde, ist bereits im Rahmen einer anderen Dissertation im Detail diskutiert worden [117]. Sein Aufbau und seine Eigenschaften werden in diesem Abschnitt diskutiert, sowie die Schwierigkeiten aufgezeigt, die letztlich eine grundlegende Veränderung des Designs erforderlich machten.

Der semisphärische Fabry-Perot Resonator wird gebildet vom ebenen Probenkristall und einem gegenüberliegenden gekrümmten Spiegel. Der Durchmesser des Probenkristalls beträgt 12 mm, der des gekrümmten Spiegels 28 mm. Der Probenkristall befindet sich auf dem Probenhalter der Analysenkammer. Dieser ist mit dem Helium-Kryostaten, welcher im Manipulator der Analysenkammer aufgehängt ist, verbunden. Der gekrümmte Spiegel ist über zwei nichtmetallische Verbindungstücke aus Macor bzw. Vespel am Titanrohr der Analysenkammer befestigt. Auf der Rückseite des Spiegels schließt sich der Rechteckhohlleiter an, der den Resonator mit der Mikrowellenbrücke verbindet. Wie bereits im vorigen Abschnitt dargestellt, befindet sich zur Einkopplung der Mikrowelle im gekrümmten Spiegel ein kleiner, rechteckiger Schlitz ($0,9 \times 0,3 \text{ mm}^2$). An dieser Verbindung zwischen Resonator und Hohlwellenleiter befindet sich die oben beschriebene und in Abbildung 20 dargestellte Antenne.

³ attocube systems AG, Königinstrasse 11a, 80539 München, Germany

Die Mikrowellenkomponenten, speziell das winzige Kopplungsloch mit der eingeklemmten Antenne, stehen einer Evakuierung des gesamten Resonators und dem Aufbau des Ultrahochvakuums im Wege. Zum einen würde eine in den Hohlwellenleiter eingebrachte Dichtung dessen Eignung zum Transport der Mikrowellen beeinträchtigen. Entscheidender ist jedoch der geringe Pumpquerschnitt, den das winzige Kopplungsloch in einer solchen Konfiguration darstellt. Das Volumen hinter dem Spiegel würde als internes Leck hervortreten. Zudem ist das Kopplungsloch während der Messung direkt auf die Probe gerichtet. Um dies zu vermeiden, musste der Abschluss des Ultrahochvakuums innerhalb des Resonators vorgenommen werden. Um die Eigenschaften des Resonators dabei so wenig wie möglich zu beeinträchtigen, wurde zur räumlichen Trennung der im Ultrahochvakuum befindlichen Probe einerseits und dem gekrümmten Spiegel andererseits ein Quarzglasfenster (Suprasil⁴) in den Resonator eingesetzt. Das Kriterium für den Einsatz dieses Materials besteht neben seiner Tauglichkeit für UHV-Anwendungen in seiner hohen Durchlässigkeit für Mikrowellen. In Anbetracht der zahlreichen Reflexionen der Mikrowellen im Resonator und der damit verbundenen Fensterdurchgänge sollte trotz der hohen Durchlässigkeit die Position des Fensters in einem Knotenpunkt der elektrischen Komponente des stehenden Wellenfeldes liegen und die Ausdehnung (Glasstärke) auf ein Minimum beschränkt bleiben. Um die am Fenster auftretenden Mikrowellenverluste möglichst gering zu halten, wurde ein 30 mm großes Fenster von lediglich 150 µm Stärke eingesetzt. Der Gebrauch eines derartig dünnen Quarzglasfensters beinhaltet jedoch weitere Komplikationen, da dieses nicht in der Lage ist, den aus der Druckdifferenz zwischen Ultrahochvakuum und Normaldruck erwachsenen Kräfte (etwa 70 N) zu widerstehen. Um die auf das Quarzglas wirkende Kraft zu senken und ein Brechen des Fensters zu verhindern, wird auf der nicht-ultrahochvakuum Seite des Fensters ein Feinvakuum installiert (siehe Abbildung 23). Dieses wird über ein Pumprohr hinter dem gekrümmten Spiegel aufrecht erhalten und im Hohlwellenleiter mittels einer Mylar-Folie⁵ (6 µm Stärke) gegenüber dem Aussendruck separiert (siehe Abbildung 23). Die zwischen zwei Teilstücken geklemmte Folie wies keinerlei Beeinträchtigung der Hohlleitereigenschaften auf.

Das Feinvakuum, das den gekrümmten Spiegel beinhaltet, wird umschlossen von einem hohlen zylinderförmigen Zwischenstück, gefertigt aus Vespel. Das Fenster ist in ein daran anschließendes Macor-Zwischenstück eingesetzt, welches mit dem Titanrohr an der Analysenkammer verbunden ist und den Ultrahochvakuumteil des Resonators darstellt. Außen an das Macor-Zwischenstück sind in zwei dafür vorgesehenen Vertiefungen ein paar Helmholtzspulen mit Ke-

4 Quarzglas Typenbezeichnung von Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, Quarzstrasse 8 63450 Hanau, Germany

5 Biaxial orientierte Polyester-Folie, eingetragenes Warenzeichen der E. I. du Pont de Nemours and Company

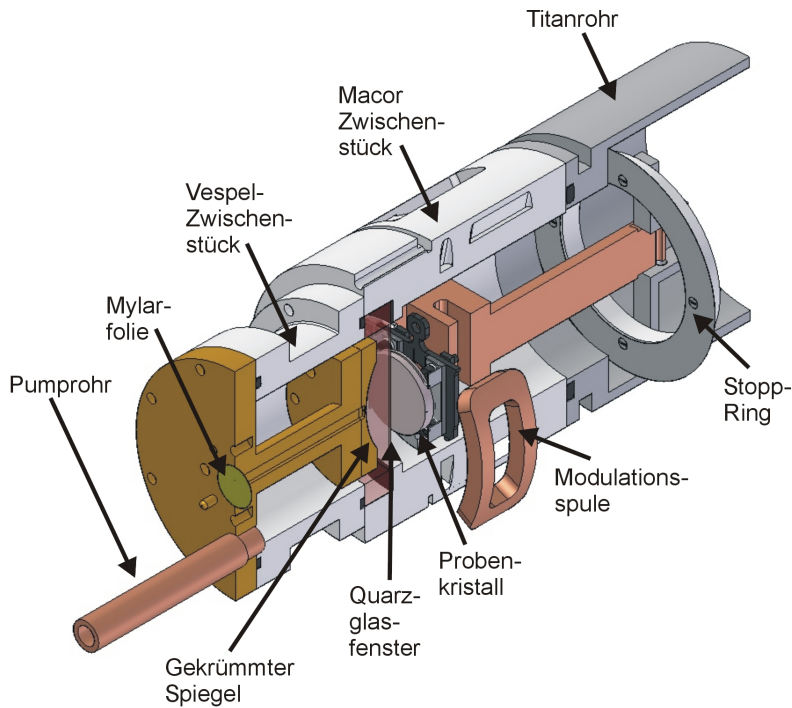


Abbildung 23: Schnittdarstellung des geteilten Resonators

ramikkleber (Varian Torr Seal, Part#9530001, Agilent Technologies⁶) eingelassen. Diese dienen der Erzeugung des hochfrequenten Modulationsfeldes am Probenort zur phasenempfindlichen Detektion des ESR-Signals (siehe dazu Kapitel 4). Die Berücksichtigung dieser Komponente ist der Grund dafür, das Zwischenstück aus der Glaskeramik Macor und nicht aus Metall anzufertigen. Letzteres würde das hochfrequente Modulationsfeld abschirmen. Der robuste Kunststoff Vespel⁷ wäre an dieser Stelle ebenso geeignet, erwies sich aber als abträglich für das Ultrahochvakuum. Die nötigen Dichtungen zwischen den einzelnen Elementen sowohl auf der Fein- als auch auf der Ultrahochvakuumseite, d.h. zwischen Quarzfenster, Spiegelhalterung, den Zwischenstücken und dem Titanrohr, werden in Form verschieden dimensionierter O-Ringe aus Viton⁸ vorgenommen.

7.8 CHARAKTERISTIKA DES GETEILTEN RESONATORS

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit umfasst die Untersuchung und Optimierung der Resonatoreigenschaften. Hierzu gehört sowohl der Einsatz von Hilfsmitteln, welche die ESR-Messung erst ermöglichen als auch das Aufstellen von Routinen, die den Umgang mit der Apparatur erleichtern. Die Erfahrungen und Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in diesem Abschnitt zusammengefasst.

Der Einsatz des im vorigen Abschnitt beschriebenen, dünnen Quarzfensters erfordert nicht nur die Installation eines Feinvakuums auf

⁶ Agilent Technologies Deutschland GmbH, Herrenberger Str. 130, 71034 Böblingen, Germany

⁷ eingetragenes Warenzeichen der E. I. du Pont de Nemours and Company

⁸ eingetragenes Warenzeichen der E. I. du Pont de Nemours and Company

der Nicht-UHV-Seite, sondern legt dem Evakuieren und Belüften der Analysenkammer die Befolgung einer strikten Prozedur auf (ausführlich beschrieben in [117]). Das Einführen des Titanrohrs in den auf Schienen gelagerten Magneten erfordert die Installation einer langen Pumpleitung (längs des gesamten Magneten parallel zum Hohlwellenleiter), welche den Feinvakuumbereich des Resonators mit den Pumpen des Vorvakuumsystems verbindet. Aufgrund der räumlichen Limitation dient als Pumpleitung ein langes 6 mm Kupferrohr (Innendurchmesser 4 mm) längs der Bohrung des Magneten. Um ein Zerbrechen des Fensters infolge einer zu hohen Druckdifferenz zwischen den beiden Vakuumsseiten des Resonators zu verhindern, muss das Evakuieren bzw. Belüften des Fein- und UHV-Bereichs parallel erfolgen. Zu diesem Zweck ist das Feinvakuum über das Kupferrohr (und weiteren KF-Rohrelementen) während des Evakuierens und Belüftens mit der Analysenkammer verbunden. Wegen des geringen Pumpquerschnitts des Kupferrohrs und der sich daraus ergebenden unterschiedlichen Pumpleistungen für den Feinvakuumbereich des Resonators einerseits und der Analysenkammer andererseits, muss das Evakuieren und Belüften langsam erfolgen. Hierzu werden Ventile eingesetzt, die die Pumpleistung bzw. die Belüftungsrate drosseln. Nach Einstellung des Feinvakuums beim Evakuierungsvorgang wird die Analysenkammer mit Hilfe eines Plattenventils (auf der Oberseite der Analysenkammer) vom Feinvakuum getrennt und mit Hilfe der Turbomolekularpumpe das Ultrahochvakuum in der Analysenkammer aufgebaut.

Eine Vielzahl an Antennen wurde in verschiedenen Resonatoraufbauten eingesetzt, die Mode äquivalenter und verschiedener Aufbauten verglichen. Zweifelsfrei erwies sich, dass die Mikrowelleneinkopplung tatsächlich mittels der Antenne geschieht. Ohne eingesetzte Antenne konnte keine Mode detektiert werden und auch eine Beschädigung der Antenne, beispielsweise in Form einer Unterbrechung eines Kontaktarms zur Hohlleiterwand führt zur sofortigen Auslöschung der Mode. Auch in dem Fall, dass die Antennenschleife nicht durch den Schlitz hindurch in den Resonator ragt, kann keine signifikante Mode detektiert werden. All diese Beobachtungen sind ein starker Hinweis darauf, dass die Antenne gemäß der in Abschnitt 7.6 erläuterten Wirkungsweise funktioniert.

Die qualitativ ausgezeichneten Moden, das heißt diejenigen, welche mit der höchsten Güte und Intensität aufwarten, wurden mit Antennen erreicht, deren Schleife etwa 2 mm in den Resonator ragen. Dies weicht etwa eine halbe Wellenlänge von dem Design ab, welches sich aus der strikten Adaption des zugrundeliegenden Designs ergeben würde. Die naheliegende Begründung für dieses Verhalten besteht wohl darin, dass für das stehende Wellenfeld im Resonator die Verschiebung der Einkopplungsposition um eine halbe Wellenlänge nicht zu einer wesentlichen Änderung der Feldverteilung führt und sich sogar positiv auf das Kopplungsverhalten der Antenne auswirkt.

Während die Größe der Schleife, genauer die Eindringtiefe in den Resonator, merklich die Eigenschaften der Antenne prägen, zeigen Variationen bezüglich der genauen Form (beispielsweise Einhaltung

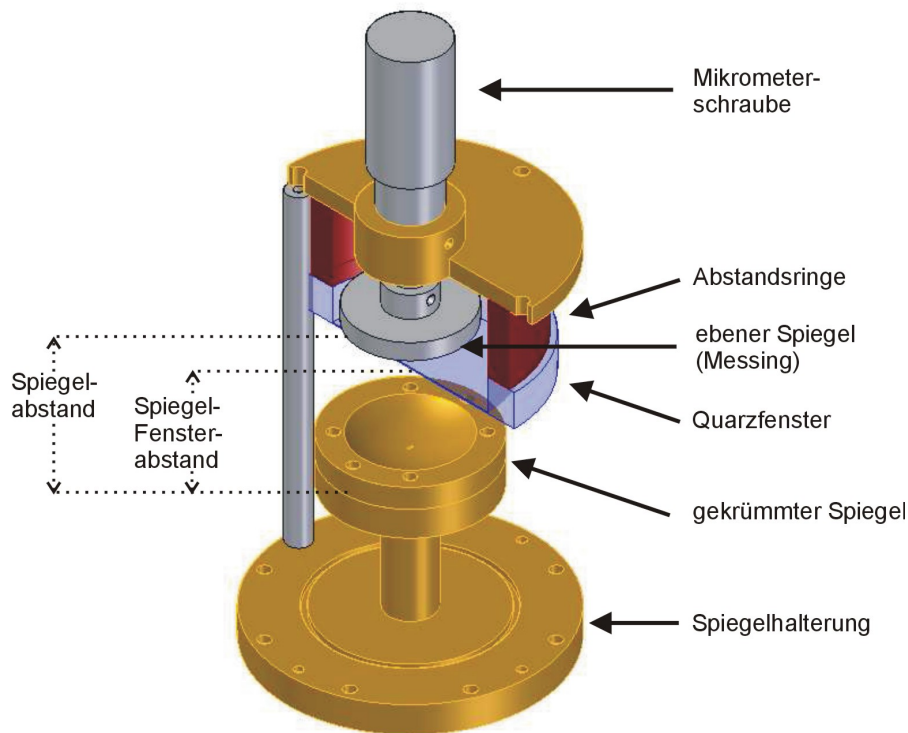


Abbildung 24: Aufbau zur Untersuchung des Einflusses der Fensterposition

der Symmetrie) keinen signifikanten Einfluss auf die Kopplungseigenschaften. Im Allgemeinen wiesen gleichartige Resonatoren, bestehend aus einem ebenen Spiegel und einem nominell gleichen gekrümmten Spiegel mit verschiedenen Antennen, deren Schlaufen aber ähnlich weit in den Resonator ragten, Moden ähnlicher Güte auf. Auch das Verhalten bezüglich verschiedener Spiegelabstände, also der Vergleich der verschiedenen Moden gemäß der Zahl der Halbwellenlängen zwischen den Spiegeln, folgte einem vergleichbaren Muster. Hierzu wird mit Hilfe des Manipulators der Spiegelabstand verändert. Beim Annähern des ebenen Spiegels (der Probe) in Richtung des gekrümmten Spiegels werden die Moden des stehenden Wellenfeldes durchlaufen. In Abständen der halben Wellenlänge der eingesetzten Mikrowelle zeigen sich die Moden des Resonators. In Abhängigkeit von den Abmessungen der verwendeten Spiegel, speziell ihres Krümmungsradius, im Wesentlichen aber unabhängig von der genauen Ausgestaltung der Antenne, wurde bei bestimmten Spiegelabständen (entspricht etwa 10 bzw. 11 Halbwellen) ein Maximum in der Modenintensität bzw. Güte durchlaufen.

Für verschiedene Abstände des ebenen Spiegels vom gekrümmten Spiegel, d.h. für verschiedene Moden, welche im Abstand von Halbwellen auftreten, wurde der Einfluss der Fensterposition auf die Intensität der Mode untersucht. Hierzu wurde die Spiegelhalterung samt Spiegel inklusive eingeklemmter Antenne in einen separaten (*ex-situ*) Resonatoraufbau eingesetzt (siehe Abbildung 24). Statt des Probenaufbaus wird eine 12 mm Messingscheibe verwendet, welche auf einer Mikrometerschraube festgemacht ist. Mit Hilfe der Mikrometerschraube lassen sich die verschiedenen Spiegelabstände mit ausrei-

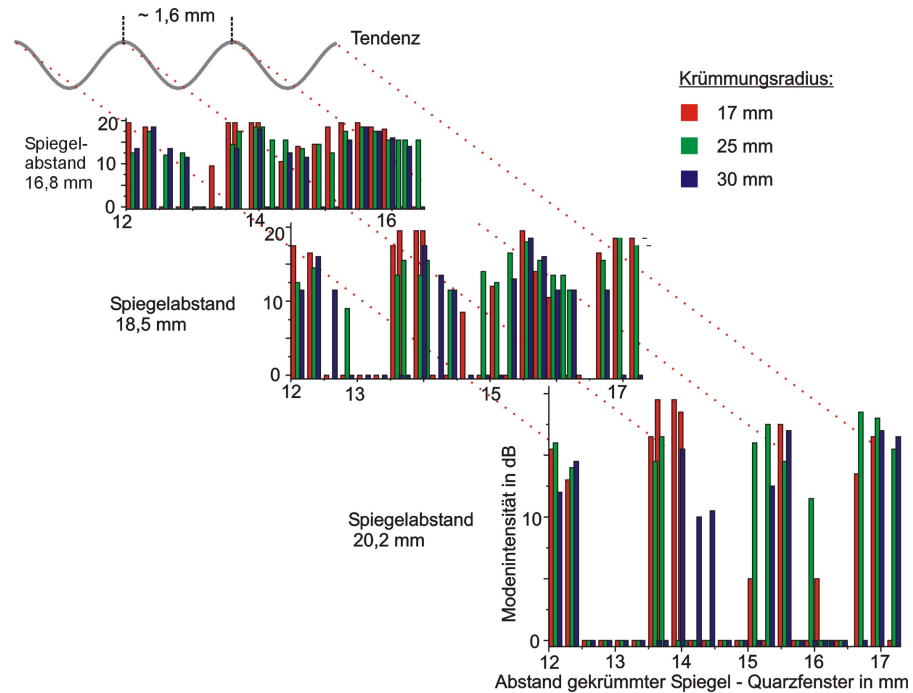


Abbildung 25: Der Einfluss der Fensterposition auf die Modenintensität

chender Genauigkeit einstellen. Die Position des Quarzfensters zwischen den beiden Spiegeln wurde anhand einer geeigneten Kombination verschieden dimensionierter Abstandsringe vorgenommen, auf denen das Quarzfenster auflag (siehe Abbildung 24). Für Spiegel mit unterschiedlichen Krümmungsradien, wurde der Einfluss der Fensterposition auf die Mode des Resonators bei verschiedenen Spiegelabständen untersucht.

Die Abbildung 25 zeigt die ermittelte Abhängigkeit der Modenintensität von der Fensterposition. Unabhängig vom Krümmungsradius der benutzten Spiegel zeichnen sich im periodischen Abstand Positionen aus, bei denen das Fenster nur einen geringen bis kaum messbaren Einfluss auf die Güte der Mode im Vergleich zum analogen Resonator ohne eingesetztes Fenster hatte. An anderen, dazwischen liegenden Positionen führte das Einsetzen des Fensters zu einer starken Beeinträchtigung bis hin zum völligen Unterdrücken der Mode. Die Periodizität, d.h. die Distanz zwischen zwei aufeinander folgende, äquivalente Positionen, bei denen nur ein geringer Einfluss des Fensters erkennbar ist, entspricht etwa der halben Wellenlänge (1,6 mm) der eingesetzten Mikrowellenfrequenz (siehe Tendenz in Abbildung 25).

Ein weiterer wichtiger Parameter, welcher die Resonatoreigenschaften bestimmt, stellt die Geometrie des gekrümmten Spiegels dar. Spiegel gleichen Durchmessers aber verschiedener Krümmungsradien (17 mm, 20 mm, 25 mm, 30 mm, 35 mm) wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einer Antenne ausgestattet. Gemäß der Relation 40 führt der Einsatz eines höheren Krümmungsradius zu einer Aufweitung der Strahlbreite des stehenden Wellenfeldes. Infolge der Aufweitung wird das Probenfläche (bzw. -volumen) im Mikrowellenfeld vergrößert und damit (eine homogene Verteilung vorausgesetzt) die Zahl

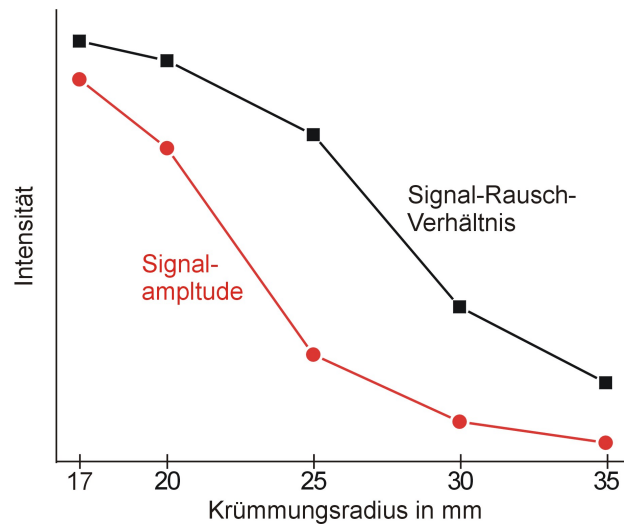


Abbildung 26: Die Sensitivität des Resonators beim Einsatz verschiedener Krümmungsradien

der paramagnetischen Teilchen, die von der Messung erfasst werden, erhöht. Auf der anderen Seite führt die Vergrößerung der Strahlenbreite beim Gebrauch von den im Durchmesser begrenzten Spiegeln (insbesondere auf der Seite des nur 12 mm großen Probenkristalls) zu höheren Verlusten, da ein größerer Anteil der Mikrowellenstrahlung den Resonator verlässt. Über die Sensitivität des Aufbaus entscheidet demnach das Verhältnis zwischen der mit dem Einsatz größerer Krümmungsradien verbundenen Steigerung des effektiven Probenvolumens und der damit einhergehenden Reduzierung der Güte. Um den Einfluss des eingesetzten Krümmungsradius auf die Sensitivität des Resonators beurteilen zu können, müssen Messungen an einer Referenzprobe vorgenommen werden.

Ein auf dem Gebiet der Elektronenspinresonanz vielfach verwendetes, einfaches Probensystem stellt das stabile, freie Radikal DPPH (Diphenyl-Pikryl-Hydrazyl) dar. Als ebener Spiegel diente statt des Einkristallsubstrats eine Aluminiumscheibe in einem einfachen Probenaufbau. Auf diese wurde eine dafür angesetzte DPPH-Lösung (DPPH-Pulver Sigma-Aldrich⁹ D9312 gelöst in Toluol) gegeben und anschließend das Lösungsmittel verdampft.

Das auskristallisierte DPPH ergibt eine Lorentz-Linie als ESR Signal, deren g-Wert in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur [137] angegebenen g-Wert von $g = 2,0036 \pm 0,0002$ stand. Um eine möglichst homogene Verteilung des DPPHs auf der Probe zu erreichen, wurde die Lösung während des Abdampfungsprozesses stetig über die Probe verteilt oder in einem aufwendigeren Verfahren die DPPH-Lösung auf die schnell rotierende (2000-2500 U/min) Aluminiumscheibe unter Ausnutzung der Zentrifugalkraft gegeben (in einer einfachen Variante des *Spincoating*-Verfahrens, Details in [117]).

In der Abbildung 26 ist die gemessene Signalstärke von den in dieser Weise präparierten DPPH-Proben für Resonatoren, welche mit

⁹ Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Germany

Spiegeln verschiedener Krümmungsradien ausgestattet wurden, aufgetragen. Die Messungen erfolgten in der gleichen Mode (Spiegelabstand) und mit eingesetztem Quarzfenster. Die ermittelten Werte zeigen, dass mit zunehmendem Krümmungsradius die Signalstärke sowie das für die Bewertung der Sensitivität entscheidende Signal-Rauschverhältnis abnimmt. Diese Tendenz spiegelt die vom Spektrometer angezeigte Güte der Moden bei der Verwendung der verschiedenen Spiegel wider. Dieses Resultat steht allerdings im Widerspruch zum Verhalten einer vorangegangenen Messreihe, welche in [117] aufgeführt und diskutiert wird. Diese wies hinsichtlich des Signal-Rausch-Verhältnisses eine gegenläufige Tendenz aus. Bei dieser wurde die höchste Sensitivität unter Verwendung des größten (im Rahmen dieser Messreihe eingesetzten) Krümmungsradius von 30 mm erzielt. Dieses Verhalten resultierte jedoch in erster Linie aus dem Umstand, dass bei größeren Krümmungsradien die Rauschintensität stärker abnahm als die gemessene Signalintensität. Während bei der hier aufgeführten Messreihe die Rauschintensität im Wesentlichen konstant blieb und das ermittelte Verhalten des Signal-Rausch-Verhältnisses für die verschiedenen Spiegel direkt aus der Abnahme der Signalintensität resultiert. Aufgrund der Vielzahl an Parametern, die eine Messung beeinflussen können, kann die Diskrepanz zwischen den beiden Messreihen nicht eindeutig aufgeklärt werden. Auf die Problematik der Unterscheidung des Einflusses einzelner Parameter auf die Messung wird später in diesem Abschnitt gesondert eingegangen. Die hier präsentierte Messreihe wurde im Unterschied zur vorangegangenen Messreihe nach der oben beschriebenen Optimierung der Fensterposition erstellt. Darüber hinaus kann keine offensichtliche physikalische Erklärung für ein unterschiedliches Rauschverhalten beim Einsatz verschiedener Krümmungsradien angeführt werden. Diese Einschätzung sowie das stimmige Verhalten der Sensitivität gemäß der angezeigten Güte der Resonatoren und das verständlichere Verhalten des Signal-Rausch-Verhältnisses geben den Ausschlag, das hier gezeigte Verhalten gegenüber der vorangegangenen Messreihe zu präferieren und für gültig zu erachten.

Aus den Untersuchungen des Einflusses des Krümmungsradius und der Fensterposition auf die Sensitivität des Resonators geht die Verwendung eines Spiegels mit 17 mm Krümmungsradius und einem Abstand des Quarzfensters vom gekrümmten Spiegel von 13,8 mm als optimale Konfiguration hervor. In den beiden bevorzugten und gleichwertigen Messpositionen steht die Probe nur wenige Millimeter, d.h. lediglich eine halbe (1,6 mm) bzw. ganze Wellenlänge (3,2 mm) entfernt vom Quarzfenster.

Neben diesen beiden Parametern, die den Gegenstand einer gezielten Untersuchung bildeten, gibt es eine Vielzahl weiterer Faktoren, die Einfluss auf die Resonatoreigenschaften haben. Von essentieller Bedeutung ist zunächst die parallele Anordnung der beiden Spiegel. Bereits eine Abweichung in der parallelen Ausrichtung von etwa 2° beeinträchtigt bereits die Mode, bei einer Abweichung von mehr als 3° ist kaum noch eine signifikante Mode sichtbar. Dies legt allen am Aufbau des Resonators beteiligten Elementen hohe Anforderungen

hinsichtlich der präzisen Auslegung auf. Insbesondere die Parallelität von Titanrohr und Manipulator muss sichergestellt werden (die dazugehörigen gegenüberliegenden Flansche an der Analysenkammer weisen eine Abweichung von weniger als 1° aus). Demzufolge darf die Summe der Abweichungen der übrigen beteiligten Elemente, d.h. Kryostat, Probenhalter, Probenaufbau, Zwischenstücke und Spiegelhalterung nicht deutlich mehr als 1° betragen, um eine Messung der Elektronenspinresonanz überhaupt zu ermöglichen.

Der Einfluss weiterer Parameter lässt sich nur schwer untersuchen. In besonderem Maße betrifft dies die Antenne. Diese wird für jeden Spiegel individuell angefertigt und bildet mit diesem ein gemeinsames System. Ihre geringe mechanische Belastbarkeit macht eine Überführung unmöglich. In enger Beziehung zur Antenne und deren Eigenschaft als Kopplungselement steht die Anpassung des Resonators mit Hilfe des Drei-Schrauben-Kopplers. Die Qualität der Anpassung, die nicht immer in gleichem Maße erreicht werden konnte, stellt einen weiteren Faktor dar, der den Vergleich verschiedener Messungen erschwert. Auch der Einfluss der Kühlung unter Benutzung des He-Kryostaten lässt sich nur schwer quantifizieren. Dies betrifft zum einen die mechanische Stabilität des Resonators im Allgemeinen. Aber auch das Einkoppeln von störenden Schwingungen, beispielsweise aufgrund der Verdampfung des flüssigen Heliums im primären Wärmetauscher des Durchfluss-Kryostaten. Zum anderen verhält sich die Signalintensität proportional zum Kehrwert der Proben temperatur. Ein Vergleich der Signalintensitäten wird durch die Unzulänglichkeiten des Thermopaars Typ C im Tieftemperaturbereich (siehe Abschnitt 6.4) erschwert; oder im Fall des Fehlens eines Thermopaars ohnehin nur eine Schätzung der Proben temperatur möglich ist.

Einen weiteren Faktor, der sich auf die Qualität der Messung auswirkt, stellt das Modulationsfeld zur phasenempfindlichen Detektion des ESR-Signals dar. Dieses wird von den Modulationsspulen erzeugt, die mit Hilfe des Keramikklebers fest mit dem Macor-Zwischenstück verbunden sind. Ein Austausch des Zwischenstücks beinhaltet daher stets auch eine Ersetzung des Spulenpaars und macht eine neue Kalibration erforderlich. Zur Einstellung des jeweiligen hochfrequenten Wechselstroms zur Aufbringung der erforderlichen Modulationsfeldstärke am Probenort wurden ESR-Messungen am oben beschriebenen Referenzsystem (DPPH auf Aluminiumscheibe) im belüfteten Zustand der Kammer vorgenommen und anhand der detektierten Linienbreite und Phase des erhaltenen Signals die Kalibration vorgenommen (Zusammenhang zwischen detektierter Linienbreite und Modulationsfeld dargestellt in [47]). Die in dieser Weise kalibrierte Modulationsamplitude, genauer das magnetische Wechselfeld an der Probe bestimmt einerseits maßgeblich die detektierte Signalintensität. Andererseits ruft das Modulationsfeld (bzw. die Spulen) oft Instabilitäten hervor, welche sich gewöhnlich in einer erhöhten Rauschamplitude manifestieren. Dieser Effekt ist in der Regel abhängig von der Größe und Frequenz des Modulationsfeldes und wird als Mikrofonie bezeichnet. Allgemein wurde über verschiedene Resonatorkonfigurationen hinweg festgestellt, dass höhere Modulationsamplituden

stets zu sichtbaren Mikrofonie-Effekten während der Messung führten. Diese traten jedoch, selbst innerhalb einer Messreihe, nicht konstant bei den gleichen Einstellungen auf. Ein eindeutiger Hinweis darauf, dass ein Austausch der Modulationsspulen zu einer Änderung der Resonatoreigenschaften führte, konnte nicht ausgemacht werden. Angesichts des oft wahrgenommenen Zusammenhangs zwischen der eingestellten Modulationsamplitude und der Rauschintensität ist jedoch von einer Änderung der Resonatoreigenschaften bzw. seiner Anfälligkeit für Mikrofonie-Effekte infolge eines Wechsels der Modulationsspulen auszugehen.

Die Vielzahl der beteiligten Komponenten, die Grenzen der Kontrolle im Hinblick auf eine zuverlässige, präzise Anordnung der einzelnen Elemente und vor dem Hintergrund, dass kleinste geometrische Abweichungen die Resonatoreigenschaften ändern (Fensterposition und Anordnung der Spiegel) erschwert die gezielte Untersuchung des Einflusses eines einzelnen Parameters auf die Qualität der Messanordnung. Darüber hinaus erlaubt die vom Spektrometer angezeigte Güte des Resonators, die das Verhältnis der Bandbreite zur Tiefe der Mode ausdrückt, lediglich eine Einschätzung der Sensitivität. Zur Beurteilung der Qualität des Aufbaus reicht dies nicht aus, da der störende Einfluss von Instabilitäten in der Messanordnung wie auch das effektive Probenvolumen, in welchem überhaupt die Elektronenspinresonanz stattfindet, nicht berücksichtigt werden. Die Einbeziehung dieser Parameter in einer abschließenden Bewertung erfordern tatsächliche Messungen der Elektronenspinresonanz an einem Referenzsystem.

Die Rolle einer verlässlichen Referenz ist von immenser Bedeutung. Im Idealfall wäre dies ein Probenkristall, der sowohl als Aufbauelement des Fabry-Perot Resonators fungiert und ein reproduzierbares oder über einen langen Zeitraum stabiles System mit einer definierten Zahl bzw. Dichte paramagnetischer Zentren enthält. Die nach der oben beschriebenen Weise präparierten DPPH-Proben erfüllen diese Voraussetzung im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit einer homogen verteilten und definierten Zahl an paramagnetischen Zentren nur unzureichend. Ein anderes Probensystem, dass diesen Zweck erfüllen sollte, die *in-situ* Adsorption des paramagnetischen Moleküls DTBN (Di-Tert-Butyl-Nitroxid) auf einem Aluminiumoxidfilms auf Basis der Resultate in [138] (Rezept für die Oxidation des NiAl-Kristalls nach [139]), erwies sich aufgrund nicht reproduzierbarer Resultate auch nicht als brauchbare Referenz.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Erfahrungen mit den verschiedenen, realisierten Resonatoraufbauten, insbesondere der deutliche Einfluss der Fensterposition und die damit verbundene und aus dem Zusammenspiel mit den zahlreichen anderen Komponenten (Spiegelhalterung, Zwischenstücke, Quarzglas, Dichtungen etc.) hervorgehende hohe Anforderung an die mechanische Präzision, erwiesen sich als fundamentale Schwachstelle des Versuchsaufbaus. Die Fragilität des Resonators, insbesondere des Quarzfensters aber auch der Zwischenstücke und die Vielzahl der benötigten Dichtungen verursachte stetig wiederkehrende Schwierigkeiten bereits in der Instal-

lation des Feinvakuums. Weitaus vereinzelter, aber meist mit größerem Aufwand verbunden, führten bereits kleinste Beschädigungen zu undichten Stellen auf der Ultrahochvakuumseite. Die notwendige Reparatur, welche oft nur in Form der Ersetzung der jeweiligen Komponenten möglich war, beanspruchte eine hohe Sorgfalt und entsprechenden Zeitaufwand. Wegen der erforderlichen Präzision führte der Austausch einzelner Komponenten nicht selten zu einem kompletten Neuaufbau des gesamten Systems. Dieser beinhaltete häufig eine Überprüfung sowohl der einzelnen Elemente auf ihre Funktionalität (z.B. der Antenne) als auch der Einhaltung der korrekten geometrischen Ausrichtung und Abstände. Zudem barg jeder Umbau das Risiko, ein Leck in der Fein- oder Ultrahochvakuumdichtung zu erzeugen, insbesondere zwischen Macor-Zwischenstück und Fenster. Der Austausch des Macor-Zwischenstücks machte wiederum eine neue Kalibration der Modulationsspulen erforderlich.

Die Mannigfaltigkeit an möglichen Komplikationen, die häufigen Umbauten, das damit verbundene häufige Ausheizen, das eine zusätzliche mechanische Belastung darstellt und zur Abnutzung der Dichtungen (insbesondere der Flexibilität der Vitondichtungen) beiträgt, Unachtsamkeiten während des Evakuierens und Belüftens der UHV-Kammer und diverse andere Vorkommnisse erschwerten das kontinuierliche Arbeiten mit dem Resonator.

Den Ausschlag für eine grundlegende Veränderung des Designs beruhte jedoch auf der Beobachtung, dass über verschiedene Aufbauten hinweg, die jeweiligen Resonatoren keine reproduzierbaren Ergebnisse hervorbrachten. Selbst ohne direkte oder nachvollziehbare Änderung des Resonatoraufbaus wies dieser über verschiedene Messungen hinweg ein verändertes Hintergrundspektrum aus. Der Grund dafür wurde in kleinsten und damit nicht kontrollierbaren Änderungen in der geometrischen Anordnung vermutet. Diese Schlussfolgerung wurde von der Erfahrung unterstützt, dass ein Um- bzw. Neubau häufig eine deutliche Änderung des Hintergrundspektrums nach sich zog. Der Vergleich von Hintergrundspektren nach verschiedenen Umbauten deutete außerdem darauf hin, dass einige in ihrer Linienbreite auffällig schmale Signale an festen Resonanzpositionen (bei einer bestimmten Magnetfeldstärke je nach Mikrowellenfrequenz) ihren Ursprung im Quarzfenster haben. Deren Zahl und Lage zeigte sich nämlich abhängig von der Wahl des Fensters. Der Ursprung anderer beobachteter, teilweise sehr breiter, Strukturen im Hintergrundspektrum blieb unklar. Die Nicht-Reproduzierbarkeit von Ergebnissen, zum Teil bedingt durch stetig ändernde Hintergrundspektren, vor allem aber die mangelnde Verlässlichkeit in der Messung anderer, mitunter ESR-Absorptionskurven nicht unähnlichen Strukturen erwies sich als entscheidender Makel des geteilten Resonators. Seine Komplexität, die hohen Anforderungen an dessen Präzision und seine hohe Schadensanfälligkeit erschwerten die Handhabung und nahmen viel Zeit in Anspruch. Darüber hinaus offenbarte selbst der optimierte Aufbau ein hohes Maß an Rauschen, welches die Nachweisempfindlichkeit der ESR-Messung beeinträchtigt. Als mögliche Ursachen für das starke Rauschen und als Ansatzpunkte zur Verbesserung

des Resonators im Hinblick auf seine Sensitivität, insbesondere aber der Reproduzierbarkeit von Messergebnissen, wurden verschiedene Maßnahmen ergriffen. Im Fokus dieser Bemühungen standen drei Faktoren: Die Fensterposition bzw. allgemeiner der Ultrahochvakuum-Mikrowellenkomponenten-Übergang, die verwendeten Modulationsspulen und die mechanische Stabilität des Resonators.

Die detektierte Rauschamplitude zeigte sich oft proportional zur eingestellten Modulationsamplitude. Zu höheren Modulationsfeldern verstärkte sich dieser Effekt oder es wurde ein zusätzliches stufenartiges Verhalten beobachtet, mit unregelmäßig auftretenden abrupten Änderungen der Basislinie. Von ähnlichen Schwierigkeiten, die auf Mikrofonie-Effekte zurückgeführt wurden, wird auch in anderen W-Band ESR-Aufbauten berichtet [128]. Das fundamentale Problem besteht in der Anforderung, ein möglichst starkes homogenes Modulationsfeld am Probenort aufzubauen und gleichzeitig die auf die Modulationsspulen einwirkenden Kräfte gering zu halten oder zumindest vom Resonator zu entkoppeln. Die auf die Modulationsspulen wirkenden Kräfte des statischen Magnetfeldes sind abhängig vom Strom in den Spulen zum Aufbau des Modulationsfeldes. Um ein homogenes Magnetfeld zwischen den Spulen zu errichten, sollte als Faustregel deren Abstand viel kleiner als deren Durchmesser sein. Um die wirkenden Kräfte gering zu halten und trotzdem ein homogenes Feld an der Probe genügender Stärke aufzubauen, sollten die Modulationsspulen möglichst klein aber in unmittelbarer Nähe zur Probe stehen. Wegen der UHV-Auslegung des Resonators und der damit einhergehenden technischen Anforderungen ist dies nur schwer zu bewerkstelligen. Bei dem beschriebenen Design (7.7) befinden sich die Modulationsspulen im Macor-Zwischenstück und sind wegen räumlicher und technischer Restriktionen (aufgrund der Abmessungen innerhalb des Magneten) kleiner als deren Abstand. Des Weiteren sind sie mechanisch direkt an die Spiegelhalterung und damit an den Resonator gekoppelt. Eine signifikante Verkleinerung des Abstandes der Modulationsspulen ist auf der Basis des beschriebenen Aufbaus nur in Form einer Verlegung der Modulationsspulen in das Ultrahochvakuum möglich. Dies wirft eine Vielzahl an zusätzlichen technischen Schwierigkeiten auf. Eine Installation der Modulationsspulen am Probenhalter birgt außerdem die Gefahr der Einkopplung zusätzlicher Vibrationen, da der Probenhalter in Bezug auf seine Halterung im Vergleich zur Spiegelhalterung des gekrümmten Spiegels weit weniger fixiert ist. Die Halterung ist nämlich an den Kryostaten geknüpft, der wiederum (wegen der zu vermeidenden thermischen Ankopplung) nur in geringem Maß an das Aluminiumführungsrohr gebunden ist, welches im Manipulator auf einem Rolllager aufliegt. Das nicht zu vermeidende Spiel wirkt sich direkt auf die mechanische Stabilität des Resonators aus. Die destabilisierende Wirkung wird durch die langen und über weite Strecken getrennten (Hebel-)Arme verstärkt. Die Länge des Titanrohrs als Halterung des gekrümmten Spiegels stellt einen Arm dar. Der Andere ergibt sich aus der Länge des Kryostaten, der den ebenen Spiegel in Form der Probe trägt (siehe dazu Abbildung 27).

7.9 DIE KOMPENSATION DER THERMISCHEN DRIFT

Im Zusammenhang mit den langen, separaten Armen, welche die beiden Spiegel des Resonators halten, muss bei der Anwendung der ESR-Spektroskopie noch ein weiterer Aspekt berücksichtigt werden. Wie schon im letzten Abschnitt dargelegt, sind die zu den beiden Spiegeln gehörenden Halterungen weitestgehend getrennt (siehe auch Abbildung 27). Der Abstand der beiden Spiegel, das heißt die Wahl der Mode bei einer fixen Mikrowellenfrequenz, wird durch eine entsprechende Positionierung des Manipulators realisiert. Wegen der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten führen aber Temperaturveränderungen der am Resonator beteiligten Elemente zu Längenänderungen, in deren Folge sich der Spiegelabstand ändern kann. Aus einer Variation der Temperatur des 50 cm langen Titanrohrs um lediglich 0,1 K (Ausdehnungskoeffizient $8,5 \mu\text{m} / \text{m}\cdot\text{K}$) folgt beispielsweise eine Verschiebung des gekrümmten Spiegels um 425 nm relativ zur Ausgangsposition bzw. zum ebenen Spiegel. Für den oben beschriebenen Resonator mit einem Spiegelabstand von etwa 20 mm würde zum Erhalt eines analogen stehenden Wellenfeldes dies einer Änderung der Mikrowellenfrequenz um etwa 2 MHz entsprechen. Diese Größe entspricht etwa dem Regelbereich der automatischen Frequenzkontrolle der Mikrowellenbrücke (AFC). Der Einfluss der Temperatur auf die Resonatorabmessungen würde für die Akkumulation von Daten über lange Zeiträume hinweg eine Kontrolle der Temperatur mit einer Abweichung von weniger als 0,1 K erfordern. Dies ist zwar für den Kryostaten möglich, eine derartig präzise Kontrolle bzw. Steuerung der Raumtemperatur wäre aber mit einem enormen technischen Aufwand verbunden. Eine Alternative dazu ermöglicht jedoch das von der Mikrowelle ausgegebene AFC-Signal (*automatic frequency control*, siehe dazu Kapitel 4), das die Frequenzabweichung von der zur eingestellten Mode gehörenden Frequenz angibt. Das ausgelesene Signal kann zur Korrektur des Spiegelabstandes verwendet werden. Hierfür gab es in der Vergangenheit unterschiedliche Konzepte. Eines beruhte auf der aus dem AFC-Signal abgeleiteten Ansteuerung eines Piezos am Probenhalter zur Erhaltung des Spiegelabstandes und zur Kompensation der Temperaturdrifts. Dieses Konzept erwies sich jedoch aufgrund seiner hohen Fehleranfälligkeit sowie wegen der starken Beeinträchtigung der thermischen Anbindung zwischen Probe und Kryostaten als nicht tauglich (ausführlich beschrieben in [117]).

Das aktuelle Konzept kompensiert die Auswirkungen von Temperaturänderungen, indem es aktiv die Temperatur des Titanrohrs beeinflusst. Hierzu wird ein Peltierelement verwendet, welches zwischen einer Aluminiummanschette und einer Kupferplatte eingesetzt ist (siehe Abbildung 27). Letztere wird mittels einer Wasserkühlung auf einer konstanten Temperatur gehalten. Mit Hilfe eines PID-Reglers (*proportional-integral-derivative controller*) wird das von der Mikrowelle ausgegebene Spannungssignal der AFC-Kontrolle zur Steuerung des jeweiligen Stromflusses durch das Peltierelement genutzt. Je nach Stromrichtung ändert sich der Wärmeübertrag und das Titanrohr wird erwärmt oder gekühlt. Diese Methode, die auf dem kontinuier-

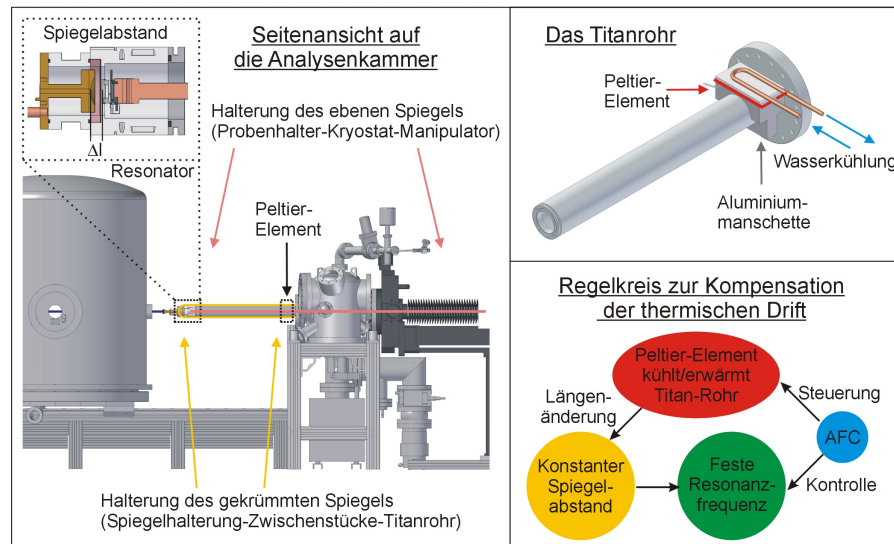


Abbildung 27: Kompensation der thermischen Drift

lichen Einbringen kleiner Temperaturgradienten an das Titanrohr be- ruht, erlaubt eine feine Regulierung des Spiegelabstandes auf Grund- lage des AFC-Signals der Mikrowelle. Ohne störenden Einfluss auf Kryostaten oder Probe (Wärmeübertrag) kann in dieser Weise der Spiegelabstand über einen unbeschränkten Zeitraum konstant ge- halten werden.

7.10 DER UHV-RESONATOR

Die Erfahrungen, die auf Grundlage der verschiedenen Aufbauten des geteilten Resonators gesammelt wurden, insbesondere der Ein- bau des Quarzfensters und die mit dessen Einbau verbundene Kom- plexität, seine hohe Fehleranfälligkeit, vor allem die mangelnde Ver- lässlichkeit der Messresultate gaben den Ausschlag für eine Neukon- zeption des Resonatordesigns. Hierbei wurde am Grundprinzip eines semisphärischen Fabry-Perot Resonators festgehalten und auch die Einkopplung der Mikrowelle nicht grundlegend verändert. Im Fokus und als Ansatz für eine Modifikation des Resonators steht das Quarz- fenster. Da eine weitere Optimierung, beispielsweise der Einsatz eines noch dünneren Fensters nicht möglich schien und eine Optimierung der Position unter den gegebenen Voraussetzungen bereits vollzogen wurde, stand die Versetzung des Fensters aus dem Resonator und damit aus dem stehenden Wellenfeld heraus im Zentrum der Über- legungen. Da eine Verlegung des Fensters in den Hohlwellenleiter hinein aufgrund der kleinen Öffnung im gekrümmten Spiegel jedoch ein internes Leck verursachen würde (siehe Abschnitt 7.7), bleibt als möglicher Ort nur die Spiegelrückseite. Hier befindet sich allerdings die Antenne, welche für die Einkopplung der Mikrowelle in den Re- sonator sorgt. Die Schwierigkeit bei der Neukonzeption des Resona- tors besteht also in einer für das Ultrahochvakuum tauglichen, d.h. abdichtenden Installation eines Fensters an der Spiegelrückseite, oh-

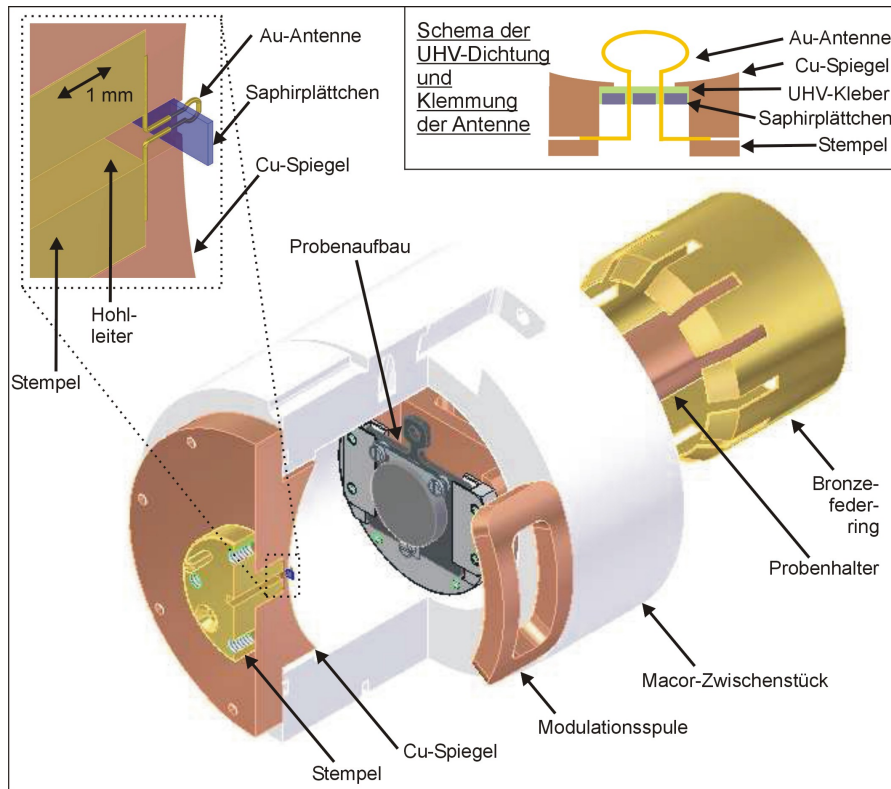


Abbildung 28: Der UHV-Resonator: Vergrößerte Darstellung der Einkopplung (links) und Schema zur UHV-Dichtung (rechts)

ne die Fähigkeit der Antenne zur Einkopplung der Mikrowellen zu beeinträchtigen.

Statt des Quarzfensters wird beim neuen Design ein kleines Saphirplättchen verwendet (Maße: $1,1 \times 2,3 \text{ mm}^2$, $150 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke). In diesem befinden sich in einem Abstand von $0,3 \text{ mm}$ zwei kleine Löcher (Durchmesser von $0,3 \text{ mm}$) zur Durchführung der Antenne. Das Saphirplättchen wird rückseitig in den Hohlwellenleiter eingesetzt, bis es auf der Spiegelrückseite aufliegt und mittels UHV-Klebers (Varian Torr Seal, Part #9530001, Agilent Technologies¹⁰) auf der Unterseite bzw. am Rand verklebt und abgedichtet (siehe Schema in Abbildung 28). Im zweiten Schritt wird die Antenne durch die beiden Löcher eingefädelt und anschließend mit selbigem UHV-Kleber die beiden Löcher verschlossen und zur Aushärtung in einen Ofen gegeben. Die Anpressung der Antennenenden an die Hohlleiterwand zwischen dem Teilstück des W-Band Rechteckhohlwellenleiters auf der Spiegelrückseite, in dessen Mitte sich der Schlitz in den Resonator befindet, erfolgt mit Hilfe eines Stempels, in welchen der Rechteckhohlwellenleiter eingearbeitet ist (siehe Abbildung 28). Um den Aufwand der Prozedur zur Vorbereitung eines gekrümmten Spiegels inklusive Dichtung und Antenne richtig bewerten zu können, sind die kleinen Dimensionen der beteiligten Teile, speziell der Antenne und des Saphirs wie auch der hohe Anspruch eines ultrahochvakuumdichten Verschlusses zu bedenken. Insbesondere die Abdichtung erwies sich

¹⁰ Agilent Technologies Deutschland GmbH, Herrenberger Str. 130, 71034 Böblingen, Germany

als heikel, da sich bei den ersten Aufbauten dieser Art zeigte, dass eine geringe Bedeckung der Seitenwände des Hohlwellenleiters mit dem UHV-Kleber die Intensität der Mode deutlich schmälerte und bereits eine minimale Bedeckung genügte, um die Mode vollständig zu unterdrücken. blieb der UHV-Kleber hingegen auf die Spiegelrückseite beschränkt, unterschied sich der Aufbau hinsichtlich der detektierten Mode nicht gegenüber einem analogen Aufbau ohne Fenster. Es ist keineswegs selbstverständlich, einen derartigen Aufbau für die Bedürfnisse des Ultrahochvakuum auszulegen, d.h. eine verlässliche stabile Ultrahochvakuumdichtung, die auch den Belastungen infolge des Ausheizens standhält. Bislang wurden keine Anzeichen für Komplikationen festgestellt, die UHV Dichtung erweist sich als stabil.

Aufgrund der kleinen Ausmaße des Saphirplättchens bzw. des winzigen Schlitzes, der den UHV-Übergang darstellt, wirken im Vergleich zu dem im geteilten Resonator eingesetzten Quarzfenster eine entsprechend der Fläche kleinere Kräfte auf den Saphir. Trotz seiner geringen Stärke ist das Saphirplättchen in der Lage, der Druckdifferenz zwischen Ultrahochvakuum und Normaldruck zu widerstehen und macht somit die Installation eines Feinvakuums auf der Gegenseite hinfällig. Hierdurch vereinfacht sich der Resonator und dessen Handhabung erheblich. Ein weiterer Vorteil der Herausnahme des Quarzfensters besteht in der Möglichkeit, in weiteren Moden bei kleinerem Spiegelabständen und demzufolge bei größeren Füllfaktoren ESR-Messungen vorzunehmen. Infolge des Verzichts auf das Feinvakuum wird die Komplexität und die Zahl der beteiligten Elemente des Resonators drastisch reduziert. Dies umfasst einerseits die Pumpleitung zur Aufrechterhaltung des Feinvakuums, welche entfällt. Andererseits wird durch die Versetzung des Fensters nur noch ein Zwischenstück benötigt und die Zahl der benötigten Dichtungen gesenkt. Auch die Gefahr eines Brechens des Fensters aufgrund einer Druckdifferenz oder einer mechanischen Belastung besteht nicht länger.

Die qualitativ beste Mode, d.h. diejenige mit der höchsten Sensitivität, zeigt sich bei einem Spiegelabstand von ca. 9,5 mm. Bei diesem deutlich kleineren, im geteilten Resonator nicht realisierbaren Spiegelabstand, bildet sich die als TEM_{006} -Mode identifizierte aus. Das Spektrometer gibt zu dieser Mode eine Güte von etwa $Q = 3000$ an. Die nächstgelegenen Moden verschlechtern sich ausgehend von dieser Position in beide Richtungen. In verschiedenen Moden wurden zur Beurteilung der Sensitivität Messungen vorgenommen. Als Referenz diente wiederum die auf einer Aluminiumscheibe verteilte DPPH-Lösung. Die Resultate dieser Messungen wiesen eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener Signalintensität und Qualität der Mode auf. Die Signalamplitude zeigte sich bei gleicher vom Spektrometer angezeigter Güte proportional zur Intensität der Mode. Die im folgenden Kapitel diskutierten ESR-Messungen wurden anhand der ausgezeichneten Mode mittels des neuen Resonatordesign angefertigt.

Die Dichtung in Form der Einklebung des Saphirfensters erwies sich zwar als außerordentlich beständig, jedoch stellte sich nach wenigen Monaten Betriebszeit wiederholt eine massive Verschlechterung der Modenintensität ein. Dieser Effekt wurde zwar noch nicht abschließend aufgeklärt. Es gibt aber deutliche Anzeichen dafür, dass die Ursache für dieses Phänomen in der Oxidation der Kontaktflächen zwischen Antenne und Hohlleiterwand des Spiegels liegt. Dies würde auch erklären, warum dieser Effekt nicht beim geteilten Resonator auftrat. Im Unterschied zum UHV-Resonator liegen bei diesem die Kontaktstellen im Feinvakuum und sind damit vor einer Oxidation weitestgehend geschützt. Außerdem waren die Spiegel aus Messing gefertigt worden. Messing zeichnet sich zwar durch eine gute Leitfähigkeit und einfache Bearbeitung aus, ist jedoch nicht UHV-tauglich. Deswegen wurden die Spiegel im neuen Design (UHV-Resonator) aus Kupfer gefertigt. Kupfer verfügt über eine ausgezeichnete Leitfähigkeit, im Unterschied zu Messing zeigt es jedoch die Tendenz, unter Atmosphäre zu oxidieren, ebenso wie die Antenne aus dem gleichen Material. Zur Abhilfe wurde die Kupferantenne zunächst gegen eine analoge Goldantenne ausgetauscht, um eine Oxidation auf der Antennenseite zu verhindern. Als weitere Maßnahme wird während des Ausheizens, welches vermutlich zur Oxidation der Hohlleiterwände maßgeblich beiträgt, auf der Spiegelrückseite ein Feinvakuum installiert. Nach Einführung dieser beiden Maßnahmen wurde keine Verschlechterung der Modenintensität wahrgenommen.

Parallel zur Installation des neuen Resonatordesigns wurden weitere Komponenten des Messaufbaus optimiert. Vordringliches Ziel dieser Bemühungen stellte eine Reduzierung der Rauschintensität dar, um die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers zu steigern. Statt der zuvor selbstgewickelten Modulationsspulen wurden passend für die dafür vorgesehenen Einbuchtungen kommerziell produzierte Modulationsspulen eingesetzt. Bei deren Herstellung sorgt ein dafür ausgelegter Stromimpuls dazu, den drahtumhüllenden Lack zu schmelzen. Hierdurch werden die einzelnen Windungen miteinander großflächig verklebt. Dieses Verfahren versprach eine höhere mechanische Stabilität der Modulationsspulen und damit eine geringere Anfälligkeit für Mikrophonieeffekte. Die Helmholtzspulenpaare wurden in das, durch Wegfall des Quarzfensters vereinfachte, Macor-Zwischenstück auf Höhe der Messposition eingelassen und mittels eines Keramikklebers fixiert.

Ein weiterer Ansatzpunkt für eine Verbesserung der Messanordnung liegt in der, als mögliche Ursache für die hohe Rauschintensität ausgemachte, mechanische Instabilität des Resonators, welche aus der Länge der spiegeltragenden Arme herrührt (siehe hierzu auch Abschnitt 7.9). Diese sind im Hinblick auf die vielfältigen Anforderungen des ESR-Experiments und den Abmessungen des Magneten nicht kürzer auszulegen. Die Möglichkeiten zu einer Verbesserung der mechanischen Fixierung des Kryostaten bzw. des Manipulators sind beschränkt, da neben seiner Rotation auch die Vermeidung von Wärmebrücken berücksichtigt werden muss. Zur mechanischen Stabilisierung des von diesen Bauteilen gehaltenen ebenen Spiegels wur-

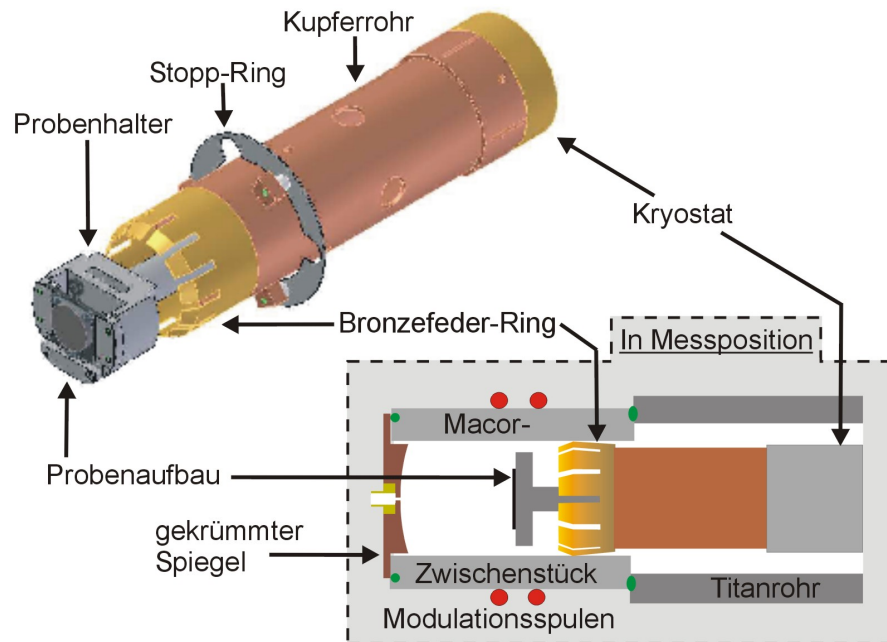


Abbildung 29: Der Bronzefeder-Ring am Probenhalter der Analysenkammer

de auf das Konzept eines weiteren Ankerpunktes in Probennähe zurückgegriffen. Ein Ring aus konzentrisch angeordneten Bronzefedern am Ende eines am Analysenkammer-Kryostaten angebrachten Kupferrohres wird bei der Einführung des Probenhalters in das Macor-Zwischenstück gespannt (siehe Abbildung 29). Durch diese mechanische Anbindung der Federn und damit des Kryostaten an das Zwischenstück am Titanrohr wird der Probenhalter und damit der ebene Spiegel im Resonator zentrisch fixiert. Die neu eingebrachte Verankerung in direkter Probennähe liegt am selben Bauteil an, welches auch den gekrümmten Spiegel trägt. Das Kupferrohr, angebracht am sekundären Wärmetauscher des Kryostaten, wirkt zudem als Strahlungsschild für den Probenhalter und trägt weiterhin den Stopp-Ring zur Vermeidung einer Kollision des Aluminium-Führungsrohres mit dem Titanrohr (siehe Abschnitt 7.5).

Teil III

ELEKTRONENSPINRESONANZMESSUNGEN UND DEREN INTERPRETATION

AUFNAHME UND ANALYSE DER ESR-SPEKTREN VON MAGNESIUMOXID AUF SILBER

8.1 PRÄPARATION DES MgO-FILMS, ELEKTRONENBESCHUSS UND AUFNAHME DER ESR-SPEKTREN

Gegenstand dieses Abschnitts bilden Elektronenspinresonanzmessungen an einkristallinen Magnesiumoxid-Filmen. Als Substrat zum Aufwachsen des Magnesiumoxids diente ein Silber-Einkristall (Ag[100]). Er wurde gemäß den Spezifikationen des (vereinfachten) Probenaufbaus aus Kapitel 6 vom Kristall-Labor des Fritz-Haber-Instituts¹ aus einem Einkristall-Stab geschnitten. Um die Parallelität der Oberfläche zur Probenplatte zu gewährleisten, wurde er beidseitig mit einer Genauigkeit von $0,1^\circ$ bezüglich der [001]-Ebene poliert. Bis auf einzelne kleinere Kratzer, die im Rahmen verschiedener Neuaufbauten der Probe verursacht worden sind, zeigt er nahezu perfekte optische Qualität. Nach Einführung des Probenaufbaus in die UHV-Kammer wurde zur Säuberung des Substrats eine Vielzahl an Zyklen, bestehend aus dem Beschuss mit Argon-Ionen (*sputtering*) und anschließendem Heizen vollzogen. Der Basisdruck der Präparationskammer betrug dabei weniger als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Für den 20 minütigen Argon-Beschuss wurde durch das an der Sputter-Gun befindliche Dosierventil ein Partialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Argon eingelassen. Die Beschleunigungsspannung wurde ausgehend von 600 V zwischen den Zyklen schrittweise auf 250 V reduziert. Über die Erdung der Probe (mittels des Kontaktes, welcher zum Anlegen der Potentialdifferenz für den Betrieb der Elektronenstoßheizung genutzt wird) wurde für den Ionenbeschuss ein Strom von etwa $15 \mu\text{A}$ gemessen. Beim nachfolgenden Heizen wurde das Substrat 15 Minuten auf 600 K gehalten. Die in diesem Abschnitt diskutierten ESR-Spektren wurden anhand des vereinfachten Probenaufbaus aufgenommen, also ohne die Möglichkeit einer direkten Bestimmung der Proben temperatur. Die Temperatur von 600 K zum Ausheilen des Substrats stellt daher nur eine Schätzung dar, basierend auf erworbenen Erfahrungswerten für verwandte Probenaufbauten und Probenhalterdesigns. Die chemische Qualität der Substratoberfläche wurde mittels Auger, die langreichweitige Ordnung mittels LEED überprüft, welche die typische 1×1 -Struktur zeigte. Auch die Orientierung der Substratoberfläche bzw. des Films wurde auf diese Weise überprüft.

Die im Folgenden präsentierten Elektronenspinresonanzmessungen wurden auf Magnesiumoxid-Filmen vorgenommen, die in der Präparationskammer (siehe Abschnitt 5.2) bei Raumtemperatur aufgewachsen wurden. Hierzu wurde auf das gesäuberte Silber-Substrat Magnesium mit Hilfe eines Metallverdampfers in einer Sauerstoff-

¹ Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

Atmosphäre (Partialdruck $5 \cdot 10^{-7}$ mbar) aufgebracht. Das Magnesium befindet sich in einem Graphit-Tiegel und wird mittels Elektronenstoß erhitzt. Mit Hilfe einer Schwingquarzwaage wurde eine Rate von etwa 1,5 ML/min MgO eingestellt und Filme einer nominellen Dicke von 30 ML auf dem Silbersubstrat präpariert. Dieses Rezept folgt im Wesentlichen einer bewährten und in der Literatur beschriebenen Vorgehensweise [62, 63, 140], die zu einem epitaktisch aufwachsenden Magnesiumoxid-Film mit definierter Stöchiometrie führt. Das Aufwachsen des Films auf Molybdän (Mo[001]) unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der Präparation auf Silber, häufig wird beim Gebrauch von Molybdän als Trägermaterial der aufgewachsene Film abschließend auf 1100 K geheizt (*annealing*). Hierdurch wird der Film ausgeheilt, die Zahl der Defekte reduziert und größere Terrassen gebildet [76, 141, 142]. Beim Aufwachsen des Magnesiumoxids auf Silber wird der Film auch oft erhitzt, jedoch nur auf 600-700 K, oder bereits bei erhöhten Temperaturen (zwischen 450-700 K) aufgewachsen, um im Zuge der gesteigerten Mobilität die Regelmäßigkeit beim Aufwuchsprozess zu erhöhen und damit die Zahl der Defekte zu reduzieren [52, 68, 74]. Eine höhere Ausheiltemperatur lässt die Verwendung von Silber (Ag [001]) als Trägermaterial nicht zu, da die [001]-Schnittebene nicht die thermodynamisch stabilste Oberflächenstruktur darstellt. Als Folge hiervon treten bei höheren Temperaturen [111]-Facetten hervor [143]. Bei den im Folgenden präsentierten ESR-Messungen wurde angesichts ihres prototypischen Charakters und aus der Überlegung heraus, dass ein mit Defekten angereicherter Film eine höhere Signalstärke verspricht, auf eine abschließende Ausheilung des Magnesiumoxid-Films verzichtet. Auch wurde bei den Proben, welche mittels der ESR-Spektroskopie untersucht wurden, von einer Überprüfung des präparierten Magnesiumoxid-Films mittels LEED oder anderer Methoden im Vorfeld des Experiments abgesehen, um keine zusätzlichen, von der Präparation unabhängigen Defekte zu erzeugen. Ein nach der ESR-Messung angefertigtes LEED-Bild unterschied sich nicht von demjenigen eines frisch präparierten Magnesiumoxid-Films.

Für die ESR-Messungen musste die in der Präparationskammer erstellte Probe mit Hilfe der Transferstange auf den Probenhalter der Analysenkammer übergeben werden. In den meisten Fällen wurden mit Blick auf ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis die ESR-Messungen an einer gekühlten Probe vorgenommen. Hierfür wurde für den Kryostat der Analysenkammer eine Temperatur von 20 K gewählt und mittels passender Parameter für das in der Rückleitung eingebaute Helium-Ventil konstant gehalten. Für den Aufbau des Resonators und zum Aufstellen der anvisierten Mode wird der ESR-Manipulator bis in die entsprechende Position vorgefahren und das statische Magnetfeld des supraleitenden Magneten aufgebaut. Das Peltier-Element zur Kompensierung der Temperaturdrifts (siehe Abschnitt 7.9) wird in Betrieb genommen und die Parameter zur Aufnahme der Spektren an der ESR-Einheit eingestellt (siehe Tabelle 1). Für die nachfolgend diskutierten Spektren wurde zunächst ein Hintergrundspektrum aufgenommen, bestehend aus einer Messung des

Mikrowellenleistung	0.04 mW
Modulationsamplitude	3 Gauss
Modulationsfrequenz	100 kHz
Signalverstärkung	40 dB
Statisches Feld	≈ 3350 mT
Messbereich	± 200 Gauss
Zahl der Messpunkte	512
Zeitkonstante	5,12 ms
Konversionszeit	20,48 ms

Tabelle 1: Typische Parameter einer ESR-Messung

nicht weiter behandelten Magnesiumoxid-Films auf dem Silbersubstrat. Der nächste Schritt sah die Erzeugung zusätzlicher Defekte durch den Beschuss der Probe mit Elektronen vor. Die Versuchsausrüstung beherbergt zwei Vorrichtungen für den frontalen Beschuss der Probe mit Elektronen. Entweder wird der Manipulator, welcher die Probe für die ESR-Messung hält, in die Analysenkammer zurückgeführt und das an einem Bügel aufgehängte Wolfram-Filament weißglühend einige Millimeter vor der Probe positioniert. Durch das Anlegen eines attraktiven Potentials von 100 V an die Probe werden die vom Filament emittierten Elektronen auf die Probe beschleunigt. Anhand der Positionierung kann der Strom über die Probe reguliert werden, im Rahmen dieser Arbeit wurde für den Elektronenbeschuss ein konstanter Strom von 5 mA eingestellt. Die Präparationskammer beinhaltet ein weiteres Filament für den Elektronenbeschuss. Während in der Analysenkammer der Beschuss mit Elektronen auf die (für die ESR-Messung gewöhnlich) gekühlte Probe erfolgt (Proben-temperatur etwa 60 K), gestattet das in der Präparationskammer an einem Lineartranslator installierte Filament gleichen Typs einen Elektronenbeschuss bei Raumtemperatur. Die Verwendung dieses Filaments für einen Elektronenbeschuss bei Raumtemperatur ist im Rahmen einer ESR-Messreihe mit größerem Aufwand verbunden, da in diesem Fall die Probe zurück in die Präparationskammer transferiert werden muss. Trotzdem wurde letzteres für die nachfolgenden Untersuchungen in der Regel genutzt, u.a. da dieses weniger Komplikationen während des Betriebs des supraleitenden Magneten birgt.

Die beschriebene Methode zur Erzeugung von Defekten per Elektronenbeschuss und die Wahl der Parameter für diesen orientiert sich an vergleichbaren Arbeiten, die die Untersuchung von Defekten, speziell Sauerstoff-Fehlstellen im Magnesiumoxid zum Gegenstand haben [33, 140, 144]. Nach erfolgtem Beschuss wurde die Probe zurück in die Messposition zur Aufnahme weiterer ESR-Spektren geführt.

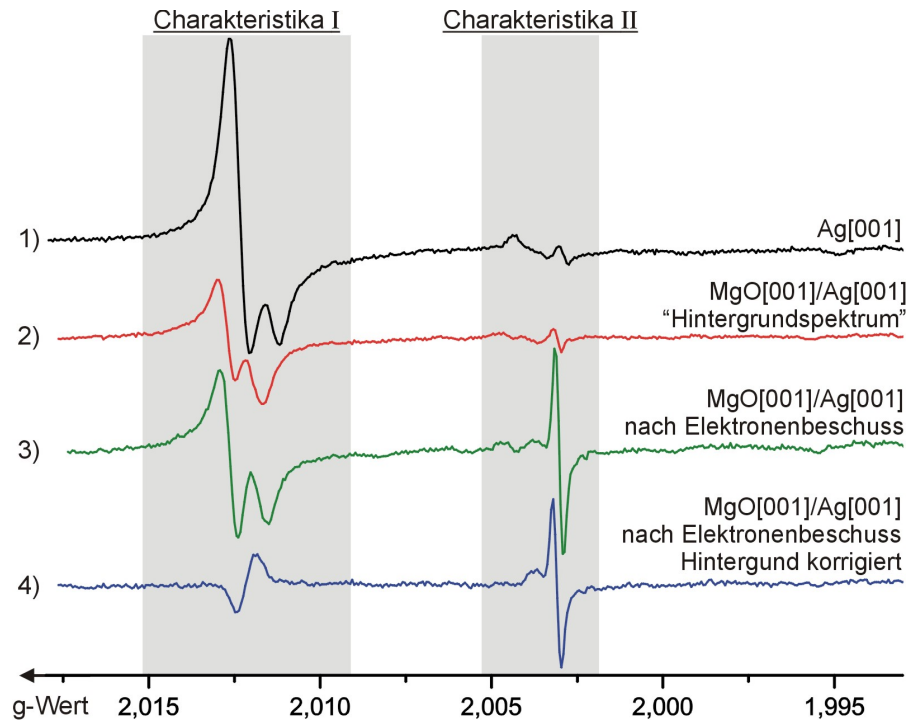
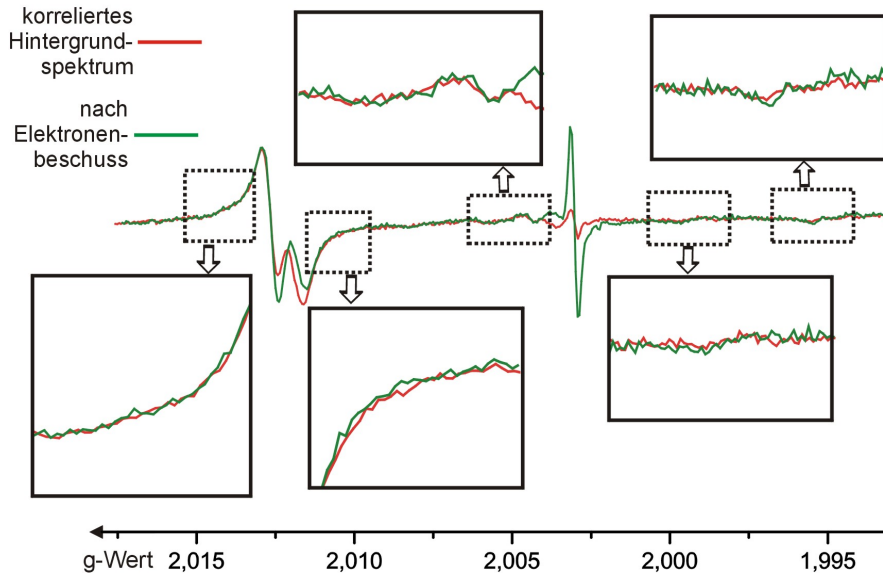


Abbildung 30: ESR-Spektren vom Silber-Substrat und dem aufgewachsenen Magnesiumoxid-Film vor und nach Elektronenbeschuss

Die in diesem Abschnitt präsentierten Spektren geben das Resultat der Akkumulation und anschließenden Selektion vieler Einzelspektren wieder. Kriterien für die Selektion sind sowohl das Rauschniveau einer Messung als auch das Vorkommen einzelner Artefakte. Je nach Messreihe führt die Selektion zu teilweise stark voneinander abweichenden Ausschussraten zwischen 0 bis zu 50%. Die Aufnahme eines typischen Spektrums, basierend auf ca. 1000 Einzelmessungen, mit den in Tabelle 1 aufgeführten Einstellungen nimmt eine Messzeit von etwa 8-10 Stunden in Anspruch.

8.2 DIE HINTERGRUNDKORREKTUR UND DIE BESTIMMUNG DER PARAMETER

In Abbildung 30 ist eine Messreihe an bei Raumtemperatur, auf Silber gewachsenen Magnesiumoxid-Filmen unter Verwendung von Parametern gemäß der Tabelle 1 zusammen mit dem Referenzspektrum (nach Abzug einer linearen Funktion als Basislinienkorrektur) des Silberkristalls dargestellt. Zwei separate Bereiche (Charakteristika I und II in der Abbildung) zeichnen sich durch signifikante Signale aus. Sowohl der gesäuberte Silberkristall wie auch die Probe mit aufgewachsenem Magnesiumoxidfilm (30 ML) weisen eine große Signalformation bei g-Werten zwischen 2,010 und 2,015 auf. Diese Signalformation wurde bei allen Messungen an diesem System detektiert, wobei die Größe und Form des Signals insbesondere im Hinblick auf die Phase stark variierte (vergleiche hierzu die Messreihen aus der Abbildungen 30 mit der analogen Messung aus Abbildung 36 auf Seite 102). Da dieses auffällige Phasenverhalten auf den Bereich der Charakteristika



Abbildungung 31: Vorgehensweise zum Abzug des Hintergrundspektrums anhand analoger Merkmale

I beschränkt ist, während die Signale im Bereich der Charakteristika II keine signifikante Phasenänderung aufweisen und die Tatsache, dass das Signal bereits beim blanken Silber-Kristall vorliegt, lassen darauf schließen, dass die Ursache für diese Signalgruppe in Rückständen der Politur (beispielsweise Aluminiumoxid) zu suchen ist, welche für den Silberkristall verwendet wurde. Paramagnetische Zentren, eingebettet in leitfähigen Materialien, wie hier die ausgemachten Politurpartikel im Silbersubstrat, führen zu ESR-Signalen, die das Resultat einer Mischung von Absorptions- und Dispersionsanteilen darstellen und aus diesem Grund ein ungewöhnliches Phasenverhalten aufweisen. Ursache für dieses Verhalten stellt der Skin-Effekt dar [145, 146]. Die Eindringtiefe (δ) eines elektromagnetischen Wechselfeldes wie der Mikrowelle, ist abhängig von deren Frequenz (ν), der elektrischen Leitfähigkeit (σ), sowie der Permeabilität (μ) des Mediums.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma\mu\nu}} \quad (44)$$

Für Mikrowellen einer Frequenz von 94 GHz in Silber ergibt sich eine Eindringtiefe von etwa 200 nm, also nur einem winzigen Bruchteil der Abmessungen des Silbersubstrats. Für das Magnesiumoxid als Isolator und der damit verbundenen, um viele Größenordnungen kleineren Leitfähigkeit, spielt der Skin-Effekt keine Rolle. Mit der begrenzten Eindringtiefe geht ein Gradient für das elektromagnetische Wechselfeld einher. Die Verteilung der im Silbersubstrat eingebetteten Politurpartikel bzw. deren vertikale Lage entscheidet über das einwirkende Mikrowellenfeld und bestimmt maßgeblich die Gestalt des Spektrums. Häufig schlägt sich dies in einer veränderten Phase des detektierten Signals nieder [147].

Trotz der Größe des Signals wird davon ausgegangen, dass diese als Rückstände der Politur erachteten Partikel, nur einen kleinen Teil

der Substratoberfläche einnehmen. Zumindest treten diese in oberflächensensitiven Untersuchungstechniken (wie LEED, Auger-Spektroskopie oder Rastertunnelmikroskopie) an analogen, d.h. in gleicher oder ähnlicher Weise behandelten Silbersubstraten nicht in Erscheinung. Wobei eingeräumt werden muss, dass die genannten Techniken zum Nachweis von Aluminiumoxid-Partikeln nicht geeignet sind. Untersuchungen mittels eines Elektronenmikroskops oder anderer abbildender Methoden könnte hier zur Aufklärung und Quantifizierung beitragen.

Ein weiteres Argument für das Zurückführen dieser Signalformation auf Politurpartikel, welche zwar nur in geringer Zahl vorliegen, jedoch von beträchtlicher Größe sein können, liefern zurückliegende ESR-Messungen, die unter Verwendung des geteilten Resonators (siehe Abschnitt 7.7) angefertigt wurden. Auch hier zeigten sich bei ähnlichen g -Werten Signale mit auffälligem Phasenverhalten. Im Unterschied zu den hier präsentierten Messungen wurde bei diesen jedoch Molybdän als Trägermaterial verwendet, allerdings unter Gebrauch der gleichen Politurmittel [117]. Das Auftreten derartiger Signale scheint somit nicht substratspezifisch zu sein. Der geringe Einfluss des Magnesiumoxid-Films auf Größe und Form des Signals, sowie die ausbleibende Wirkung des Elektronenbeschusses stehen im Einklang mit der Deutung der Signalformation der Charakteristika I als Politurrückstand. Es handelt sich demnach um keine Eigenschaft des Magnesiumoxids oder um ein Charakteristikum der Grenzfläche zwischen Substrat und Metalloxid-Film, sondern ist lediglich Ausdruck unerwünschter Partikel auf der Kristalloberseite. Im Rahmen der weiteren Untersuchungen an diesem Modellsystem muss dieser Punkt zwar berücksichtigt und eine Optimierung der Substrateigenschaften vorangetrieben werden, eine eingehende Analyse dieser Signalgruppe, steht jedoch nicht im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Aus diesem Grund wird im Folgenden ausschließlich die Signalformation der Charakteristika II näher untersucht und diskutiert.

Dieser zweite Bereich, der Signale offenbart (Charakteristika II in Abbildung 30) und der im Zentrum der weiteren Betrachtungen steht, liegt um den g -Wert des freien Elektrons. Auch hier zeigt bereits der Silber-Kristall eine Reihe kleinerer Signale. Hierbei könnte es sich gleichfalls um Rückstände an Politurpartikeln handeln. Da im Unterschied zu den zuvor genannten, diese Signale jedoch keine auffällige Phasenvariation über die verschiedenen Messreihen hinweg zeigen, könnte es sich andererseits um Resonatorsignale handeln, deren Ursprünge nicht auf der Probenseite liegen, sondern zur Einheit des gekrümmten Spiegel gehören. Kandidaten hierfür wären beispielsweise das eingesetzte Saphirplättchen oder Bestandteile des UHV-Klebers. Im Unterschied zum Bereich mit den höheren g -Werten (Charakteristika I) führt in diesem Bereich der 10 minütige Elektronenbeschuss des Magnesiumoxidfilms (Stromstärke 5 mA bei einer Potentialdifferenz von 100 V) zu einer deutlichen Veränderung des ESR-Spektrums. Ein schmales Signal hoher Amplitude tritt hervor. Eine genauere Betrachtung des in Folge des Elektronenbeschusses auftre-

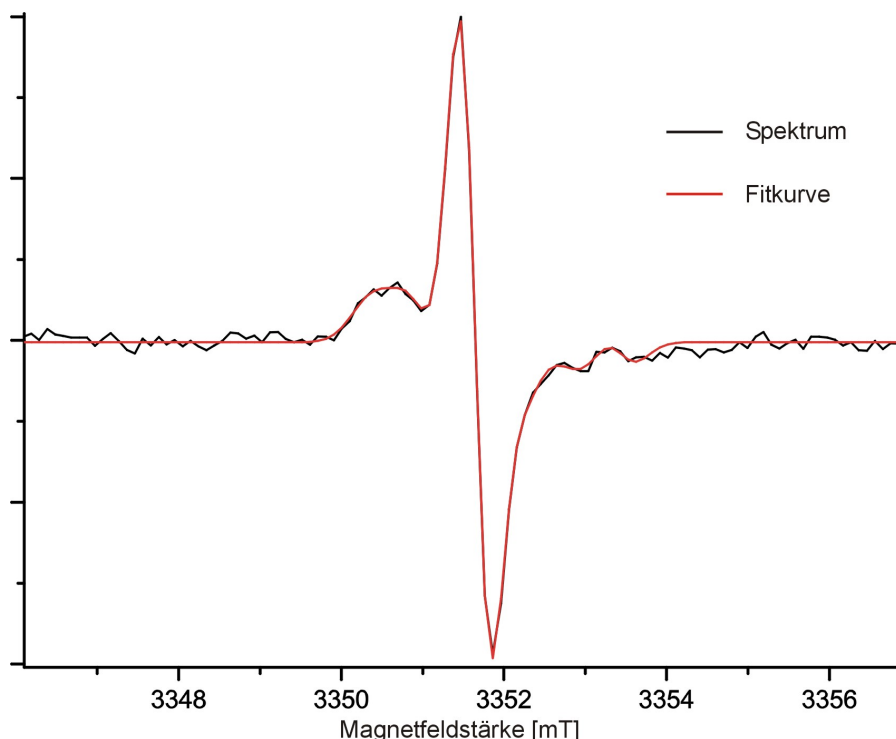


Abbildung 32: Das Hintergrund korrigierte ESR-Spektrum nach Elektronenbeschuss und eine mögliche Anpassungskurve

tenden Signals macht deutlich, dass es sich nicht um eine einzelne Linie handelt. Insbesondere die Form der Flanken weist auf die Existenz mehrerer Komponenten hin. Zur Analyse der Signalform und zur Bestimmung der einzelnen Komponenten ist eine Hintergrundkorrektur erforderlich. Die Kurve 4 in Abbildung 30 zeigt das vom Hintergrund bereinigte Spektrum des mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films. Hierfür wurde von dem nach dem Elektronenbeschuss aufgenommenen Spektrum dasjenige des unbehandelten Magnesiumoxids abgezogen. Abbildung 31 zeigt exemplarisch das Vorgehen für die Hintergrundkorrektur. Anhand analoger Merkmale in den beiden Spektren, in Gestalt von kleineren Strukturen zwischen den ausgezeichneten Bereichen und den Flanken der Charakteristika I, wird die Intensität angepasst und sofern erforderlich eine lineare Basislinienkorrektur vorgenommen. Das Ziel besteht darin, die beiden Spektren, speziell die Bereiche, die nur kleine Unterschiede aufweisen, bestmöglich zur Deckung zu bringen. Die in Abbildung 31 gesondert dargestellten Bereiche zeigen die hervorragende Reproduktion selbst kleinster Strukturen. Dieser außerordentliche Grad an Übereinstimmung belegt die durch die neue Resonatorkonfiguration erlangte Reproduzierbarkeit experimenteller Resultate und gestattet damit eine Analyse selbst kleinster Änderungen der Signalform.

Das aus der Hintergrundkorrektur hervorgehende Spektrum (Abbildung 30) ist außerhalb der beiden ausgezeichneten Bereiche, welche die größeren Signalformationen enthalten, abgesehen vom Grundrauschen absolut flach. Im Bereich der Charakteristika I verbleibt eine große, breite, auffällig symmetrische, an eine abgeleitete Lorentzkurve erinnernde Struktur, allerdings mit entgegengesetzter Phase. Inner-

halb der Charakteristika II tritt eine schmale Linie bei $g \approx 2,003$ hervor. Die nähere Betrachtung der Signalform im erhaltenen Spektrum führt vor Augen, dass diese umgeben ist von weiteren, nahe gelegenen, in der Signalamplitude aber deutlich kleineren Linien, welche die Form der Flanken prägen.

Abbildung 32 stellt diesen Bereich gesondert dar. Auf beiden Seiten der schmalen, zentralen Linie treten weitere Elemente hervor. Ein vorgelagertes Maximum zeichnet sich bei kleineren magnetischen Flussdichten ab, während die verbreiterte Flanke auf der Hochfeldseite der Hauptlinie auf weitere Strukturen schließen lässt. Um eine derartige Signalform als Summe von einzelnen ESR-Linien wiederzugeben, müssen bereits nach Augenschein neben der klar erkennbaren Hauptlinie noch mindestens drei weitere Linien postuliert werden. Das Anpassen einer geeigneten Fitkurve mit Hilfe der *MATLAB*-Umgebung *Easyspin* [44] führt zu dem Ergebnis, dass auch vier Linien nicht genügen, sondern erst mit fünf abgeleiteten Lorentz-Linien das Spektrum angemessen, jedoch mit weiterbestehenden kleineren Abweichungen beschrieben werden kann. In Abbildung 32 ist eine Anpassungskurve, welche der Summe von sechs verschiedenen Einzellinien entspricht, dargestellt. Diese beschreibt das gemessene und Hintergrund korrigierte ESR-Spektrum nahezu perfekt. Abbildung 33 führt die zugehörigen Einzellinien separat auf, die in ihrer Summe die Anpassungskurve ergeben. Die Parameter der einzelnen Komponenten, d.h. g -Wert, Linienbreite (ΔB) und relative Gewichtung (ρ_{Gew}) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Zur Einordnung der ermittelten Parameter gilt es zu betonen, dass lediglich die schmale Hauptlinie eine direkte Bestimmung ihrer Parameter zulässt. Die übrigen Linien treten nicht deutlich genug hervor bzw. weisen eine zu breite Überlagerung auf, um sie direkt und eindeutig aus den Spektren zu bestimmen. Andere Anpassungskurven mit nur leicht veränderten g -Werten, jedoch größeren Abweichungen hinsichtlich der Linienbreite und Gewichtung geben das erhaltene Spektrum in vergleichbarer Qualität wieder. Natürlich bieten Anpassungskurven, basierend auf mehr Einzellinien, beispielsweise sieben oder acht, ebenso die Möglichkeit das erhaltene Spektrum in gleicher oder sogar besserer Qualität zu simulieren. Betrachtet man anhand der Tabelle 2 den gewonnenen Satz an Anpassungsparametern, wird deutlich, dass die einzelnen Linien in ihrer Gewichtung und Linienbreite stark variieren.

Linie	1	2	3	4	5	6
g -Wert	2,00282	2,00312	2,00259	2,00218	2,00353	2,00175
ΔB [Gauss]	4,0	7,4	6,0	7,2	5,1	4,4
ρ_{Gew} in %	100	68	52	27	9	5

Tabelle 2: Parameter der Anpassungskurve

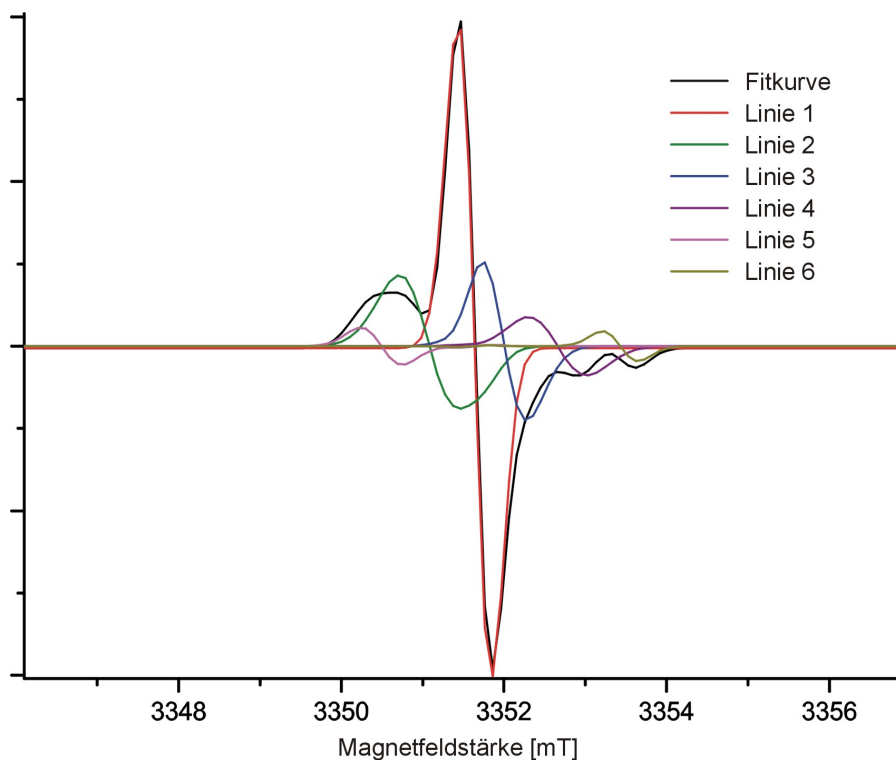


Abbildung 33: Die Anpassungskurve als Summe ihrer Komponenten

Die weitere Analyse der Spektren, welche eine gezieltere Bestimmung der einzelnen Parameter erfordert, bedarf zusätzlicher Randbedingungen. Hiefür müssen Überlegungen auf Grundlage der Symmetrieeigenschaften der Probe angestellt werden, welche zur Bewertung der möglichen, aus den Spektren ableitbaren Parametersätze herangezogen werden können und eine Rechtfertigung des abschließenden, ermittelten Parametersatzes darstellen.

8.3 AUS DER KRISTALLSYMMETRIE ABGELEITETE ZAHL DER ERWARTBAREN LINIEN

Das detektierte Signal aus Abbildung 32 zeigt keinerlei Wechselwirkung mit Adsorbaten wie N_2O oder Wasserstoff. Insbesondere das Anbieten von Sauerstoff, selbst bei hohen Temperaturen, bleibt ohne erkennbaren Effekt auf Größe und Form des erhaltenen Spektrums (dargelegt in Abschnitt 9.1 ab Seite 105). Dieses Verhalten wird als eindeutiger Hinweis darauf gewertet, dass die für das erhaltene Spektrum verantwortlichen Defekte nicht an der Oberfläche, sondern im Volumen des Magnesiumoxids zu verorten sind. Ein aussichtsreicher Kandidat ist das Farbzentrum F^+ . Dieser durch den Einfang eines Elektrons aus einer Sauerstoff-Fehlstelle hervorgehende Punktdefekt liefert in der oktaedrischen Symmetrie im Volumen des Magnesiumoxids eine einzelne isotrope ESR-Linie. Das Vorliegen dieser Defektart würde somit eine mögliche Erklärung für die schmale Zentrallinie bieten, kann aber nicht als Ursache für die umgebende Struktur gewertet werden. Hierfür müssen andere Defekte in Betracht gezogen

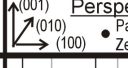
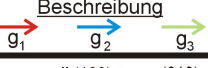
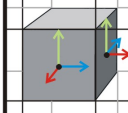
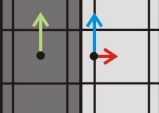
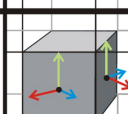
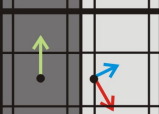
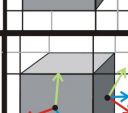
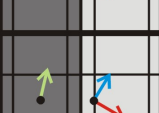
Fall	Perspektive 	Projektionen 	Beschreibung 	Orientierung des Magnetfeldes	Linienanzahl
1			$g_1, g_2 \parallel (100) \text{ bzw. } (010)$	a) $\vec{B} \parallel (100)$	2
			$g_3 \parallel (001) ; g_2 = g_3$	b) $\vec{B} \parallel (110)$	1
			g_1 beliebig	c) $(100) \nparallel \vec{B} \nparallel (110)$	2
2			$\angle(g_1, (100)) = \angle(g_2, (010))$	a) $\vec{B} \parallel (100)$	2
			$\angle(g_1, (010)) = \angle(g_2, (100))$	b) $\vec{B} \parallel (110)$	2
			$g_1 \neq g_2 ; g_3 \parallel (001) \text{ sonst beliebig}$	c) $(100) \nparallel \vec{B} \nparallel (110)$	2
3			$\angle(g_1, (100)) \neq \angle(g_2, (010))$	a) $\vec{B} \parallel (100)$	2
			$\angle(g_1, (010)) \neq \angle(g_2, (100))$	b) $\vec{B} \parallel (110)$	2
			$g_1 \neq g_2 ; g_3 \nparallel (001)$	c) $(100) \nparallel \vec{B} \nparallel (110)$	2

Tabelle 3: Aus verschiedenen Orientierungen des g-Tensors eines auf den Kantenflächen verteilten paramagnetischen Defekts abgeleitete Zahl der erwartbaren ESR-Linien

werden, beispielsweise Fehlstellen an Liniendefekten, da dort die oktaedrische Symmetrie der Umgebung nicht mehr gegeben ist.

In Kapitel 2 wurde bereits das Modellsystem Magnesiumoxid eingeführt, welches auf dem verwendeten Silbersubstrat ($\text{Ag}[001]$) epitaktisch aufwächst. Im Zuge des lagenweisen erfolgenden Wachstums bilden sich Terrassen aus, deren Kanten bevorzugt entlang der (100)- bzw. (010)-Richtung verlaufen. Die Kanten der Terrassen stellen die präferierte Ausrichtung von Liniendefekten dar und beinhalten niedrig koordinierte Gitterplätze. Diese repräsentieren bevorzugte Orte für die Ausbildung von Defekten, da im Vergleich zum Volumen, eine geringere Bildungsenergie aufgewendet werden muss. Somit stellen die Liniendefekte des Magnesiumoxids, die Domänengrenzen der Terrassen, präferierte Orte für Punktdefekte dar.

Die Erzeugung der Defekte, sei es während des Aufwuchsprozesses oder infolge des in Abschnitt 8.1 beschriebenen Elektronenbeschusses, beinhaltet keine präferierte Ausrichtung. Demzufolge wird von einer rein statistischen Verteilung der Defekte, lediglich abhängig von der Struktur und den Symmetrieeigenschaften des Films ausgegangen. Die Ausbildung der Terrassen entlang der präferierten (100)- bzw. (010)-Richtung führt eine vierzählige Symmetrie ein. Bezüglich eines spezifischen Defekts, der an einer solchen Terrassenkante liegt, ist somit von einer gleichmäßigen Verteilung auf die vier Seitenflächen auszugehen. Die Orientierung des g-Tensors ergibt sich aus der Art des Defekts und seiner Umgebung. Für die Ausrichtung des g-Tensors von zwei auf Grundlage der vierzähligen Symmetrie gegenüberliegenden spezifischen Defekte ist von einem spiegelbildlichen Verhalten auszugehen. Je nach Ausrichtung des Magnetfeldes gegenüber der Probe und damit gegenüber den vier analogen g-Tensoren ergibt sich eine bestimmte Anzahl erwartbarer Linien im Spektrum (sofern das spektrale Auflösungsvermögen genügt).

Die Tabelle 3 gibt das Ergebnis dieser Betrachtung für einen Defekt, welcher jeweils auf die vier Kantenflächen des Systems verteilt ist, für ausgezeichnete Spezialfälle wieder. Im Fall 1 stimmen die

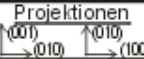
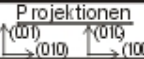
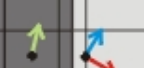
Fall		Perspektive Paramagn. Zentrum	Projektionen 	Fall		Perspektive Paramagn. Zentrum	Projektionen 	Linien- anzahl
3a				3b				4
3c				3d				8

Tabelle 4: Die verschiedenen Varianten eines spezifischen Defektes, bei die Komponenten des g -Tensors nicht entlang der fundamentalen Kristallrichtungen orientiert sind

Orientierungen der Hauptachsen des g -Tensors mit den fundamentalen Gitterrichtungen überein. Die Größe der Komponenten des g -Tensors entlang der Kantenfläche (g_2 und g_3) müssen aufgrund der C_{4v} -Symmetrie gleich sein, unterscheiden sich jedoch im Allgemeinen von der senkrecht auf der Kantenfläche stehenden Komponente (g_1).

Liegt dieser hohe Grad an Symmetrie aufgrund eines weiteren, der Kantenfläche innewohnenden Strukturmerkmals nicht vor, verlaufen die g -Tensorkomponenten nicht entlang der fundamentalen Gitterrichtungen und unterscheiden sich im Allgemeinen. In der zweiten Zeile der Tabelle 3 ist zunächst der Fall aufgeführt, bei dem alle drei Tensorkomponenten verschieden sind, eine Tensorkomponente jedoch immer noch entlang der (001) -Richtung des Films orientiert ist. Die Konstellation bei der aufgrund der Umgebung des Defektes keine der Tensorkomponenten mit den fundamentalen Gitterrichtungen übereinstimmt, beschreibt der Fall 3 in der Tabelle 3.

Anhand der Tabelle 3 wird deutlich, dass außer im Fall 1 bei dem eine Ausrichtung des Magnetfeldes entlang der (110) -Richtung dazu führt, dass die vier auf die Kantenfläche verteilten, analogen Defekte eine einzelnen Linie im Spektrum hervorrufen, in den anderen Fällen zwei Linien auftreten. Aufgrund der gleichen Natur des Defektes und seiner gleichmäßigen Verteilung gemäß der vierzähligen Symmetrie bilden die beiden Linien ein Linienpaar. Das konstituierende Dublett, setzt sich aus Signalen gleicher Gewichtung zusammen, welche eine ähnliche Linienbreite besitzen.

Die angestellten Betrachtungen sind bezüglich des Falls 3 in Tabelle 3 jedoch nicht vollständig. Bei diesem stimmt keine Tensorkomponente mit den Hochsymmetrierichtungen des Gitters überein. Da die Ausrichtung des g -Tensors bzw. eine Abweichung von den fundamentalen Gitterrichtungen durch die Symmetrie der Umgebung des Defektes bzw. deren Störung bedingt ist, muss auch die dazu spiegelbildliche Variante existieren. Durch Berücksichtigung der möglichen Varianten wird die Zahl der erwartbaren Linien im Spektrum erhöht. Die Tabelle 4 führt alle spiegelbildlichen Varianten des Falls 3 aus Tabelle 3 separat auf und gibt die daraus resultierende Gesamtzahl

Fall	(001) (010) (100)	Perspektive Paramagn. Zentrum	Projektionen (001) (010) (100)	Beschreibung g_1 g_2 g_3	Orientierung des Magnetfeldes	Linien- anzahl
4				$g_1, g_2 \parallel (110) \text{ bzw. } (1\bar{1}0)$	a) $\vec{B} \parallel (100)$	1
				$g_1 \neq g_2$;	b) $\vec{B} \parallel (110)$	2
				$g_3 \parallel (001) \text{ sonst beliebig}$	c) $(100) \nparallel \vec{B} \nparallel (110)$	2
5				$g_1, g_2 \nparallel (110) \text{ bzw. } (1\bar{1}0)$	a) $\vec{B} \parallel (100)$	2
				$g_1 \neq g_2$;	b) $\vec{B} \parallel (110)$	2
				$g_3 \nparallel (001)$	c) $(100) \nparallel \vec{B} \nparallel (110)$	2

Tabelle 5: Zahl der erwartbaren Linien für an den Ecken verteilten paramagnetischen Defekten

der zu erwartenden Linien im Spektrum bei den unterschiedlichen Stellungen des Magnetfeldes an.

Diese Betrachtung bezüglich eines spezifischen Defektes auf einer Kantenfläche lässt sich ohne weiteres auf analoge Szenarien übertragen, beispielsweise auf einen Defekt an einer Ecke, dem Schnittpunkt zweier Kanten. Die Tabelle 5 gibt dieses Szenario wieder. Im Fall 4 liegt eine C_{2v} -Symmetrie vor. Hieraus folgt, dass zwar die einzelnen Tensorkomponenten unterschiedlich sein können, eine Tensorkomponente jedoch entlang der C_2 -Achse verlaufen muss, also parallel bzw. senkrecht zur (110) -Richtung. Wird die Symmetrie gebrochen, liegen gemeinhin unterschiedliche Tensorkomponenten vor, und die einzelnen Tensorkomponenten verlaufen nicht entlang der Kanten. Diese Konstellation ist in der Tabelle 5 als Fall 5 aufgeführt. Abgesehen vom Fall 4, bei dem eine Ausrichtung des Magnetfeldes entlang der (100) -Richtung analog zum Fall 1 aus Tabelle 3 nur zu einer einzigen Linie führt, kommt es in den übrigen Konstellationen zur Ausbildung eines Linienpaares bzw. bei Berücksichtigung der dazugehörigen (in der Tabelle vernachlässigten) spiegelbildlichen Varianten zu einer Mehrzahl an Linien.

Aus den angestellten Symmetriebetrachtungen ergeben sich mehrere wichtige Konsequenzen für die folgende Analyse und Interpretation der aufgenommenen Spektren. Die ausgeführten Überlegungen bezüglich eines gemäß der Symmetrie des Systems verteilten, spezifischen Defekts, hier die gleichmäßige Verteilung auf die Domänengrenzen, entweder in Form der Kantenflächen oder Ecken, machen deutlich, dass nur in wenigen ausgezeichneten Fällen, bei denen eine spezielle Orientierung des g -Tensors und eine bestimmten Orientierung des magnetischen Feldes vorliegt, eine einzelne Linie im Spektrum auftritt. In der überwiegenden Zahl der Fälle folgt aus der gleichmäßigen Anordnung von Defekten an morphologischen Charakteristika, wie Kantenflächen oder Ecken ein paarweises (oder einer höheren Gruppierung) Auftreten von Signalen im Spektrum.

Offensichtlich setzt sich das detektierte Spektrum des mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films aus Abbildung 32 aus mehreren Komponenten zusammen, welche jedoch aufgrund ihrer gegenseitigen Überlagerung kaum voneinander getrennt werden können. Als wichtige Erkenntnis aus den obigen Überlegungen geht für die

Bestimmung einer adäquaten Anpassungskurve die Erwartung bzw. Annahme hervor, dass diese sich teilweise aus Linienpaaren zusammensetzt. Es gilt daher, aus der Mannigfaltigkeit an möglichen Beschreibungen des detektierten Spektrums, diejenigen herauszufinden, welche das Spektrum anhand von Linienpaaren oder höherwertigen Gruppierungen simulieren und nicht einfach mit einer Vielzahl verschiedener Einzelkomponenten beschreiben.

Darüber hinaus legen die Symmetriebetrachtungen dar, dass bereits das Auftreten von Linienpaaren, einen Hinweis auf die für das Signal verantwortlichen Defekte bzw. deren Lage gibt. Mittels einer Untersuchung der Winkelabhängigkeit der ESR-Signale lassen sich die Komponenten der g-Tensoren und deren Orientierung bestimmen. Hieraus ergeben sich für die Interpretation wertvolle Rückschlüsse auf die zugehörigen paramagnetischen Defekte und deren Lage.

8.4 DIE ANPASSUNGSKURVEN AUF GRUNDLAGE DER SYMMETRIEBETRACHTUNG

Auf Basis der im vorangegangenen Abschnitt angestellten Symmetriebetrachtungen besteht die Aufgabe nun darin, eine adäquate Anpassungskurve für die detektierte Signalform zu erstellen. Im Hintergrund korrigierten Spektrum lässt sich innerhalb Charakteristika II nur die zentrale Linie direkt bestimmen. Offensichtlich enthält das Spektrum zu diesem schmalen, mit hoher Amplitude ausgestatteten Signal kein Pendant. Auch die Linienform gibt keinen Hinweis darauf, dass dieses Signal sich aus mehr als einer Linie zusammensetzt. Somit wird die zentrale Linie für die nachfolgende Analyse als Einzelkomponente betrachtet. Die angestellten Symmetriebetrachtungen legen nahe, die nach Abzug der Zentrallinie verbleibende Struktur, nicht mittels einzelner Linien anzupassen, sondern zumindest teilweise durch das Auftreten von Linienpaaren zu erklären. Das Ziel besteht darin, das erhaltene Spektrum durch die Zentrallinie und paarweise auftretenden Linien gleicher Gewichtung und ähnlicher Linienbreite wiederzugeben. Nur wenn es unbedingt erforderlich ist, werden weitere Einzellinien hinzugefügt. Das Ergebnis der Bemühungen, das erhaltene Spektrum unter Anwendung der *Easy-spin*-Anpassungsprozedur mit möglichst wenigen, jedoch paarweise auftretenden Linien zu beschreiben, führte zu der in [Abbildung 34](#) dargestellten Anpassungskurve. Für diese wurden iterativ die Ausgangswerte und der Variationsrahmen der einzelnen Parameter angepasst. Für den abschließenden Parametersatz mussten nur für einige wenige Komponenten der Variationsrahmen restriktiv eingeschränkt werden.

Die [Abbildung 35](#) zeigt die sechs Komponenten, die in ihrer Summe die Anpassungskurve ergeben. [Tabelle 6](#) gibt die dazugehörigen Parameter an. Ein Vergleich dieser Anpassungskurve ([Abbildung 34](#)) mit der in [Abschnitt 8.2](#) erstellten Anpassung (vergleiche [Abbildung 32](#)) weist zu ähnlichen g-Werten, deutliche Unterschiede bezüglich der Linienbreiten und relativen Gewichtungen auf. Dieses Beispiel

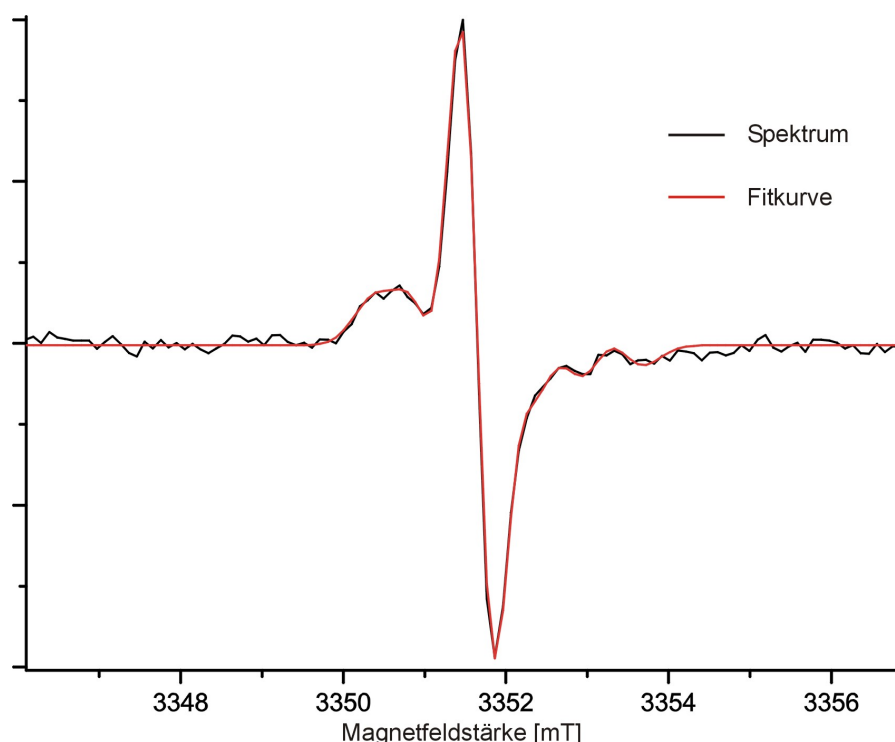


Abbildung 34: Das ESR-Spektrum und die auf Grundlage der Symmetriebetrachtung ermittelte Anpassungskurve

führt zudem vor, dass unter der Anwendung verschiedener Anpassungsparameter (vergleiche hierzu Tabelle 2 mit 6), in der Summe eine sehr ähnliche Anpassungskurve resultieren kann.

Im Unterschied zu der in Abschnitt 8.2 gezeigten Anpassungskurve, zeichnen sich bei der unter Berücksichtigung der Symmetriebetrachtung erstellten Anpassungskurve aus Abbildung 34 bzw. mit Blick auf den Parametersatz neben der schmalen Hauptlinie zwei signifikante Paare von Linien ab (das Paar aus Linie 2 und 3 und das Paar aus Linie 4 und 5).

Die zu einem Paar gehörenden Linien weisen im Rahmen der Mess- und Anpassungsgenauigkeit eine übereinstimmende relative Gewichtung mit 30 bzw. 15% zur normierten, schmalen Hauptlinie auf. Alle vier Linien und die weitere einzelne Linie 6, welche mit lediglich 7% den kleinsten Anteil zum Spektrum beiträgt, stimmen zudem in ihrer Linienbreite (etwa 5,5 Gauss) überein.

Linie	1	2	3	4	5	6
g-Wert	2,00282	2,00318	2,00248	2,00347	2,00215	2,00176
ΔB [Gauss]	4,5	5,3	5,4	5,5	5,5	5,5
ρ_{Gew} in %	100	31	29	15	15	7

Tabelle 6: Parameter der auf Grundlage der Symmetriebetrachtung ermittelten Anpassungskurve

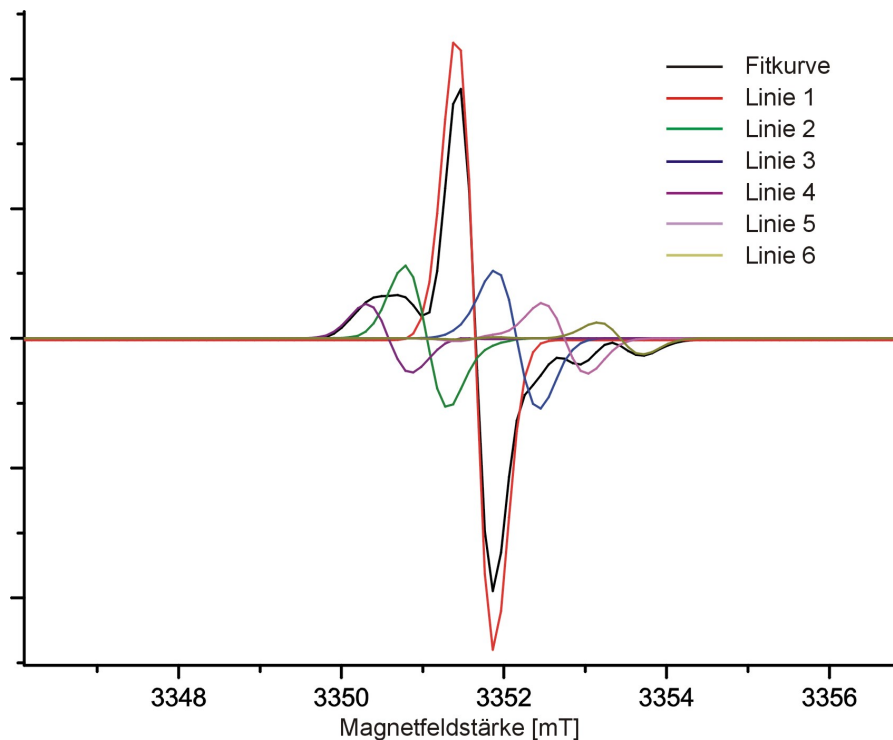


Abbildung 35: Auf Grundlage der Symmetriebetrachtung ermittelte Anpassungskurve als Summe ihrer Komponenten

Zur Messgenauigkeit, insbesondere zur Bestimmung der Linienbreite ist zu berücksichtigen, dass die etwa 40 Gauss breite Signalformation (anhand der in Tabelle 1 aufgeführten Einstellungen) durch lediglich etwa 50 Messpunkte wiedergegeben wird. Aus den Erfahrungen mit der Anpassungsprozedur wird die Unsicherheit bezüglich der Linienbreite auf etwa 0,3 Gauss geschätzt, der Fehlerrahmen für die relative Gewichtung ist ähnlich, die Bestimmung der g-Werte zeigte fast keine Abweichung von den in der Tabelle aufgeführten Werten.

Ein weiterer Schritt zur Legitimation des ermittelten Parametersatzes und zur Bestätigung der angestellten Symmetriebetrachtungen stellt die Anpassung der Signalform anhand ähnlicher Parameter in einer analogen Messreihe dar. Da die g-Tensoren defektspezifisch sind, sollte eine analoge Messreihe mit einer Anpassungskurve aus sechs Linien, basierend auf gleichen g-Werten und ähnlichen Linienbreiten, zu beschreiben sein. Lediglich eine Variation der relativen Gewichtungen, sowohl zwischen den Paaren wie auch gegenüber der zentralen Hauptlinie wäre nachvollziehbar, da im Zuge der nicht spezifizierten Erzeugung der Defekte beim Aufwuchsprozess oder durch den Elektronenbeschuss eine veränderte Verteilung der relativen Anteile, welche jeweils einen bestimmten Defekttyp repräsentieren, zu erwarten wäre.

Abbildung 36 zeigt eine solche analoge Messreihe. Darin gibt das Spektrum 1 die Elektronenspinresonanzmessung an einem bei Raumtemperatur präparierten, 30 Monolagen dicken MgO-Films wieder. Das Spektrum 2 stellt die Messung nach dem Elektronenbeschuss dar. Die Differenz dieser beiden, welches die ESR-Signale nach erfolgtem

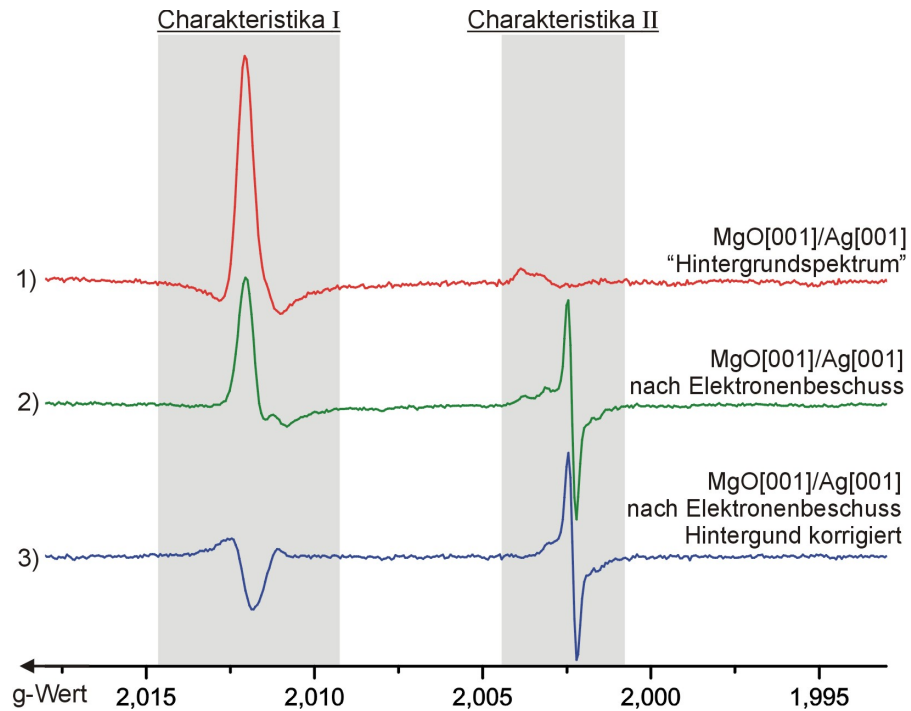


Abbildung 36: ESR-Spektren des nominell gleichen Magnesiumoxid-Films vor und nach Elektronenbeschuss

Elektronenbeschuss und nach Abzug des Hintergrundes zeigt, stellt das Spektrum 3 dar.

Die Hintergrundkorrektur wurde gemäß der in Abschnitt 8.1 erläuterten Vorgehensweise vorgenommen. Beim Vergleich der Signalform der Charakteristika I zwischen den beiden Messreihen (Abbildung 30 und 36) an den nominell gleich präparierten Proben wird das in Abschnitt 8.1 beschriebene, unterschiedliche Phasenverhalten dieser Signalformation erkennbar.

Der Beschuss mit Elektronen (mit nominell gleichen Parametern, d.h. 10 min, 100 V, 5 mA bei Raumtemperatur in der Präparationskammer) führt auch in dieser Messung zu einer deutlichen Veränderung der Signalform innerhalb der Charakteristika II. Als Folge des Beschusses manifestiert sich erneut eine schmale Linie mit weiteren Strukturen an den Flanken. Abbildung 37 zeigt diesen Bereich des Spektrums separat.

Ein Vergleich der aus dieser Messreihe erhaltenen und vom Hintergrund befreiten Signalkurve aus Abbildung 37 mit der analogen Kurve aus Abbildung 32 auf Seite 93 zeigt grundsätzlich eine ähnliche Form. Allerdings sind auch einige Abweichungen erkennbar, beispielsweise in der Ausprägung des vorgelagerten Maximums. Die Anpassungskurve in Abbildung 37 wurde ausgehend von dem aus der Elektronenspinresonanzmessung des nominell gleichen Magnesiumoxidfilms erhaltenen und in Tabelle 6 aufgeführten Parametersatzes erstellt. Die darauf basierende Anpassungskurve, bestehend aus der Hauptlinie, zwei Linienpaaren und einer weiteren Linie, beschreibt das erhaltene Spektrum (abgesehen von einer kleinen Abweichung bei $B \approx 3363,4$ mT) nahezu perfekt.

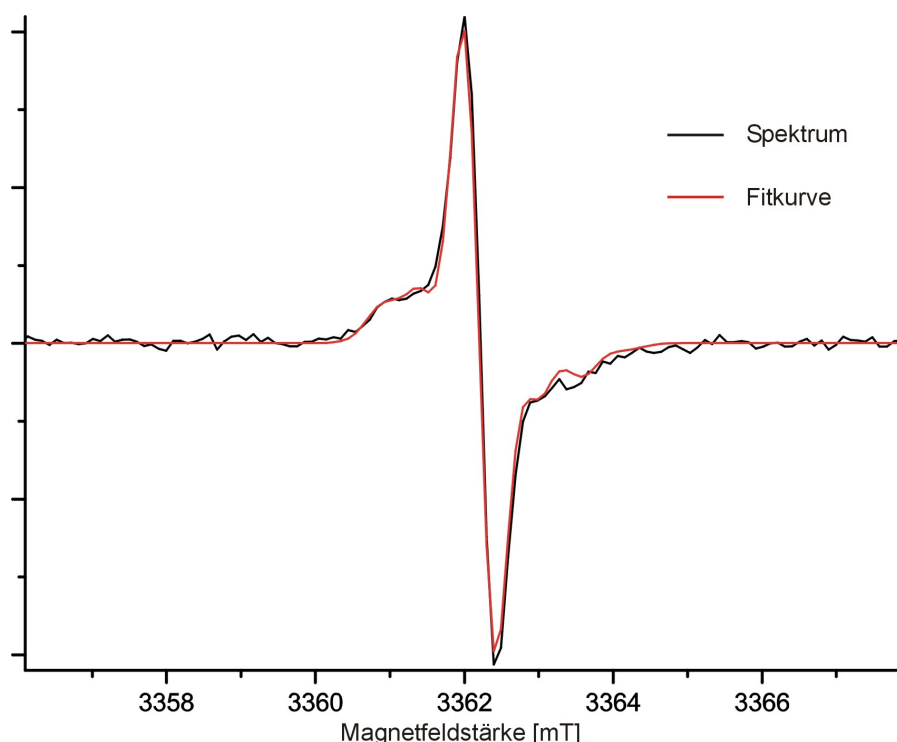


Abbildung 37: ESR-Spektrum und Anpassungskurve des nominell gleichen Magnesiumoxid-Films nach Elektronenbeschuss

Die Abbildung 38 zeigt die Beiträge der einzelnen Linien zur Anpassungskurve, in Tabelle 7 sind die dazugehörigen Parameter aufgeführt. Die Ausgangsbasis für die Anpassung bildeten die ermittelten Parameter der analogen Messung. Diese wurden iterativ angepasst, wobei auch hier nur einzelne Parameter, durch restriktive Einschränkungen des Variationsrahmens konstant gehalten wurden. Der Vergleich dieses Parametersatzes (Tabelle 7) mit dem der analogen Messreihe (6) weist übereinstimmende g -Werte und im Rahmen der Genauigkeit übereinstimmende Linienbreiten für alle sechs Linien der Anpassungskurve auf. Auch hier treten neben der schmalen Hauptlinie (bei $g = 2,00282$) zwei Linienpaare auf, bestehend aus Signalen gleicher Linienbreite (ca. 5,5 Gauss) und übereinstimmender relativer Gewichtung (ca. 27% bzw. 10%). Die Beiträge der Linienpaare zum Gesamtspektrum unterscheidet sich nur geringfügig, nur um wenige Prozentpunkte (3 bzw. 5%), von den relativen Gewichtungen (30 bzw. 15 %) dieser beiden Paare in der Vergleichsmessung.

Linie	1	2	3	4	5	6
g -Wert	2,00282	2,00318	2,00248	2,00347	2,00215	2,00176
ΔB [Gauss]	4,8	5,3	5,5	5,3	5,3	5,3
ρ_{Gew} in %	100	26	28	10	11	2

Tabelle 7: Parameter der Anpassungskurve des nominell gleichen mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films

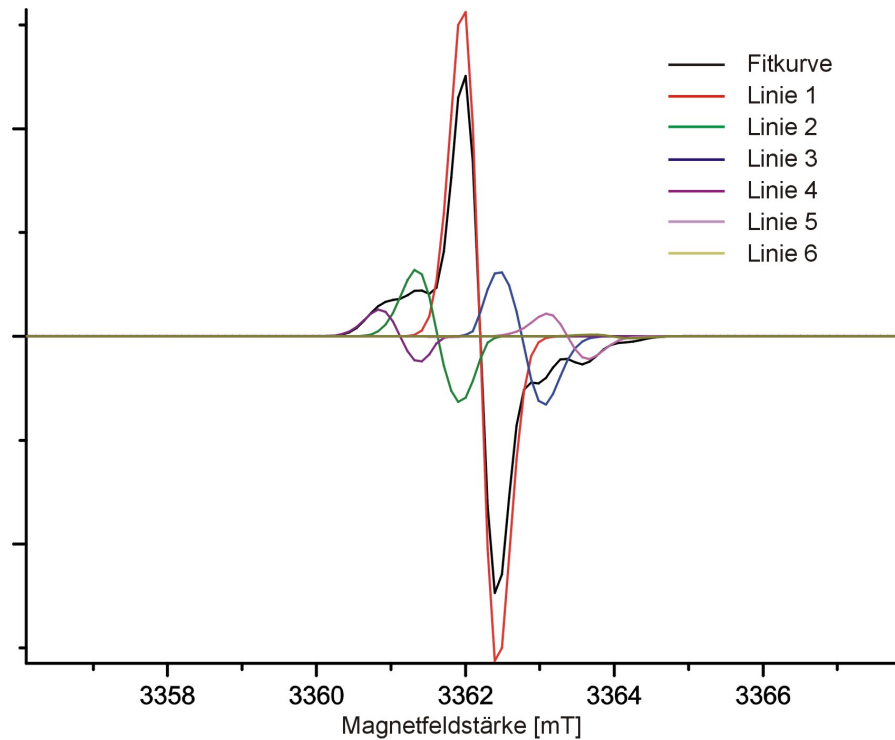


Abbildung 38: Die Anpassungskurve des nominell gleichen Magnesiumoxid-Films nach Elektronenbeschuss als Summe ihrer Komponenten

Die letzte Linie, die bei der analogen Messreihe mit 7% die geringste relative Gewichtung aufwies, trägt hier nur noch zu einem vernachlässigbaren Teil (mit einer relativen Gewichtung von 2%) zur Anpassungskurve aus Abbildung 37 bei. Die erkennbare Abweichung zwischen Anpassungskurve und erhaltenem Spektrum fällt gemessen an der Rauschintensität des Spektrums nicht übermäßig ins Gewicht und lässt sich im Rahmen kleiner Änderungen der Parameter nicht beheben.

Betrachtet man die unter Berücksichtigung der Symmetrieargumente angefertigten Anpassungskurven, so ist deren gute Wiedergabe der Spektren in Kombination mit den übereinstimmenden g -Werten und im Rahmen der Genauigkeit gleicher Linienbreiten in den beiden analogen Messreihen ein gewichtiges Argument für die Gültigkeit der ermittelten Parametersätze. Das Auftreten von analogen Linienpaaren neben der zentralen Hauptlinie in den beiden Vergleichsmessungen, deren jeweilige Gewichtungen sich in den Messreihen nicht wesentlich voneinander unterscheiden und die einen vergleichbaren Beitrag zur Gesamtintensität stellen, trägt nicht nur zur Legitimation der ermittelten Parametersätze bei, sondern stützt die aus der Symmetriebetrachtung gezogenen Schlussfolgerungen und die darauf fundierte Simulation der detektierten Spektren.

INTERPRETATION UND DISKUSSION DER ESR-SPEKTREN

9.1 DIE WINKELABHÄNGIGKEIT UND DER EINFLUSS DES HEIZENS UND DER ELEKTRONENDOSIERUNG

Im vorangegangenen Abschnitt 8.4 wurde ausgehend von Symmetrieargumenten ein Parametersatz ermittelt, der das erhaltene Spektrum des mit Elektronen beschossenen, 30 Monolagen umfassenden Magnesiumoxid-Films beschreibt. Dieser wird nun im Zusammenhang mit weiteren im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen diskutiert werden. Anschließend werden diese Ergebnisse mit Resultaten aus der Literatur verglichen. Abweichend zu den in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden letztere allerdings mit Hilfe eines X-Band ESR-Spektrometers, also unter Verwendung einer vielfach geringeren Mikrowellenfrequenz, angefertigt.

Die ermittelten Parametersätze für die beiden analogen Messreihen (aus den Tabellen 6 und 7) stimmen bis auf eine geringfügig andere Gewichtung der einzelnen Komponenten überein und geben qualitativ das gleiche Ergebnis wieder. Im Folgenden wird daher nur noch auf den Parametersatz aus Tabelle 6 Bezug genommen. Dieser ist nochmals in Tabelle 8 aufgeführt, wobei die relative Gewichtung durch den absoluten Beitrag zur Intensität des Spektrums ersetzt wurde.

Die zentrale Linie bei $g = 2,00282$ steuert trotz ihrer im Vergleich zu den übrigen Komponenten etwas geringeren Linienbreite von 4,5 Gauss die Hälfte zur Intensität des Spektrums bei. Sie wird umgeben von zwei Linienpaaren. Ein Linienpaar, bestehend aus den Signalen bei $g = 2,00318$ bzw. $g = 2,00248$ mit übereinstimmender Linienbreite (5,3 bzw. 5,4 Gauss) und gleicher Gewichtung (16 bzw. 15%), trägt gemeinsam etwa ein Drittel zur Gesamtintensität bei. An beiden Seiten, d.h. zu niedrigeren und höheren Magnetfeldern hin, schließt sich das zweite Linienpaar an. Dessen Signale liegen bei $g = 2,00347$ bzw. $g = 2,00215$, die Linienbreite von 5,5 Gauss stimmt im Rahmen der Genauigkeit mit der des anderen Paares überein. Das äußere Linienpaar steuert in der Summe nur noch etwa ein Sechstel zur Gesamtin-

Linie	1	2	3	4	5	6
g-Wert	2,00282	2,00318	2,00248	2,00347	2,00215	2,00176
ΔB [Gauss]	4,5	5,3	5,4	5,5	5,5	5,5
Int in %	50	16	15	8	8	3

Tabelle 8: Als Referenz gewählter Parametersatz

tensität bei. Eine weitere Linie liegt bei $g = 2,00176$, tritt allerdings nur in einer Messreihe signifikant auf, in der analogen Messreihe ist der Beitrag zur Anpassungskurve vernachlässigbar klein. Die Linienbreite dieses Signals (5,5 Gauss) stimmt überein mit den Linienbreiten der Signale, welche die Linienpaare bilden. Auf Grundlage der Daten ist nicht eindeutig zu entscheiden, ob es sich um ein tatsächliches Signal, möglicherweise um einen Teil eines weiteren Linienpaares, handelt oder nur ein Artefakt in der Messreihe darstellt. Die nachfolgende Interpretation und Diskussion der Ergebnisse konzentriert sich auf das zentrale Signal und die beiden Linienpaare.

Ein wichtiges Instrument zur Interpretation eines ESR-Spektrums und zur Identifikation der dafür verantwortlichen Defekte kann deren Wechselwirkung mit Adsorbaten und das Verhalten bezüglich verschiedener Temperaturen darstellen. So reagiert N_2O mit an der Oberfläche liegenden paramagnetischen Farbzentren unter Bildung eines O^- -Ions und des Stickstoff-Moleküls [148, 149]. Auch Wasserstoffatome reagieren mit Farbzentren unter Bildung des $F_S^+(H)$ -Zentrums [83]. Die im Kapitel 8 aufgeführten Spektren der mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Filme zeigten nach der Zugabe von N_2O keine signifikante Änderung. Auch eine Dosierung von Deuterium, während in Probennähe das Filament zur Spaltung der Wasserstoff-Moleküle weiß glühte, blieb ohne Wirkung auf Größe und Form des erhaltenen Signals. Diese beiden Beobachtungen geben einen deutlichen Hinweis darauf, dass die für das Signal verantwortlichen Defekte nicht an der Oberfläche, sondern im Volumen liegen und aus diesem Grund nicht in Wechselwirkung mit den Adsorbaten treten. Diese Schlussfolgerung wird auch von der Beobachtung unterstützt, dass das detektierte Signal keinerlei Veränderungen über die langen Zeiträume, die das Aufzeichnen der Messungen beanspruchte, unterlag. Eine Zuordnung der für das Spektrum verantwortlichen Defekte in das Volumen wird auch durch die Messung nach dem Heizen der Probe in einer Sauerstoff-Atmosphäre unterstützt.

Die Abbildung 39 zeigt das Spektrum eines mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films vor und nach dem Heizen der Probe auf etwa 600 K in einer Sauerstoff-Atmosphäre ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar), wobei allerdings auf die Aufzeichnung eines Hintergrundspektrums (in Gestalt des unbehandelten Magnesiumoxid-Films) verzichtet wurde. Diese Einschränkung und das vergleichsweise hohe Rauschniveau des Spektrums nach dem Heizen verhindern eine präzise Auswertung in Form eines quantitativen Parametersatzes. Angesichts der erlangten und in Abschnitt dargelegten 8.2 Reproduzierbarkeit von Messergebnissen, lässt sich jedoch ein unterschiedliches Verhalten der Komponenten ausmachen. Während das zentrale Signal keinerlei Änderung infolge des Heizens erfährt, zeigen sich die übrigen Komponenten, die im Parametersatz als Linienpaare auftreten, reduziert. Vornehmlich ist dies an den Flanken zu erkennen, aber auch an der schmalen zentralen Linie im geheizten Spektrum, woraus in der Summe eine deutlich verminderte Gesamtintensität resultiert. Die Form der Flanken weist darauf hin, dass die zu den Linienpaaren gehörenden Komponenten zwar deutlich an Intensität einbüßen, jedoch

nicht zur Gänze verschwinden. Diese Beobachtung ist unabhängig von der Zugabe von Sauerstoff. Das Spektrum der in der Sauerstoff-Atmosphäre geheizten Probe (Annealing) unterscheidet sich nicht signifikant vom Spektrum, für welches die Probe im Ultrahochvakuum geheizt wurde. Die Änderungen in der Gewichtung, also die Reduktion der zu den Linienpaaren zugerechneten Komponenten sind folglich allein auf die Einwirkung des Heizens zurückzuführen und nicht als Resultat der Zugabe von Sauerstoff zu bewerten. Dies ist von Bedeutung, da beim Heizen in der Sauerstoff-Atmosphäre mit einer Reaktion von an der Oberfläche befindlichen Sauerstoff-Fehlstellen zu rechnen ist, wobei diese ausgelöscht bzw. aufgefüllt werden und ihren paramagnetischen Charakter verlieren. Das Ausbleiben dieser Reaktion im Hinblick auf Größe und Form der zentralen Linie ist somit als weiterer Hinweis darauf zu werten, dass die für diese Komponente verantwortlichen Defekte im Volumen liegen.

Zur Bewertung der hier vorgetragenen Ergebnisse aus der Untersuchung des Einflusses des Heizens auf das Spektrum, sowie den weiteren, im Anschluss aufgeführten Untersuchungen, bei denen auf die Aufnahme einer Hintergrundmessung verzichtet wurde und eine quantitative Auswertung ausscheidet, gilt es auf zwei Punkte hinzuweisen.

Nur die mit dem neuen Resonatordesign erlangte Verlässlichkeit, die im Rahmen der Hintergrundkorrektur gezeigt werden konnte (siehe Abschnitt 8.2), erlaubt Schlussfolgerungen aus dem Vergleich von Messungen zu ziehen, auch wenn infolge des Fehlens einer Hintergrundmessung eine quantitative Analyse ausscheidet. Innerhalb einer Messreihe und ohne Veränderung der Probenpositionierung auf dem Probenhalter ist (so zeigen die Erfahrungen) von einer nahezu perfekten Reproduktion der Ergebnisse auszugehen.

Das Heizen der Probe, zumindest in der gegenwärtigen Konfiguration (siehe Abschnitt 6.3 und 7.5), ist nur innerhalb der Präparationskammer möglich und macht einen Probentransfer erforderlich. Hierbei besteht die Gefahr, dass kleinste, nicht wahrnehmbare Änderungen bezüglich der Probenpositionierung die Gestalt des Spektrums beeinflussen. Ein Maß für die Verlässlichkeit stellt die Wiedergabe der kleineren Strukturen in den Spektren dar (siehe Abschnitt 8.2). Treten Letztere nicht deutlich in Erscheinung, können die Spektren verschiedener Messreihen im Rahmen eines Vergleichs nicht in ihrer Amplitude angeglichen werden. Die Unsicherheit bezüglich der Intensität von Spektren vor und nach einem Probentransfer wird ausgehend von Erfahrungswerten, beispielsweise beim Abzug der Hintergrundspektren, auf etwa 10 % der Gesamtintensität geschätzt. Kleinere Abweichungen zwischen verschiedenen Spektren sind somit der Unsicherheit der Messung zuzurechnen. Nur deutliche Änderungen können als Indiz für einen physikalischen Effekt gewertet werden.

Neben dem Einfluss des Heizens auf das Spektrum des mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films wurde dessen Winkelabhängigkeit untersucht. Bei den bisher gezeigten ESR-Messungen verläuft das statische Magnetfeld entlang der (110)-Richtung des Magne-

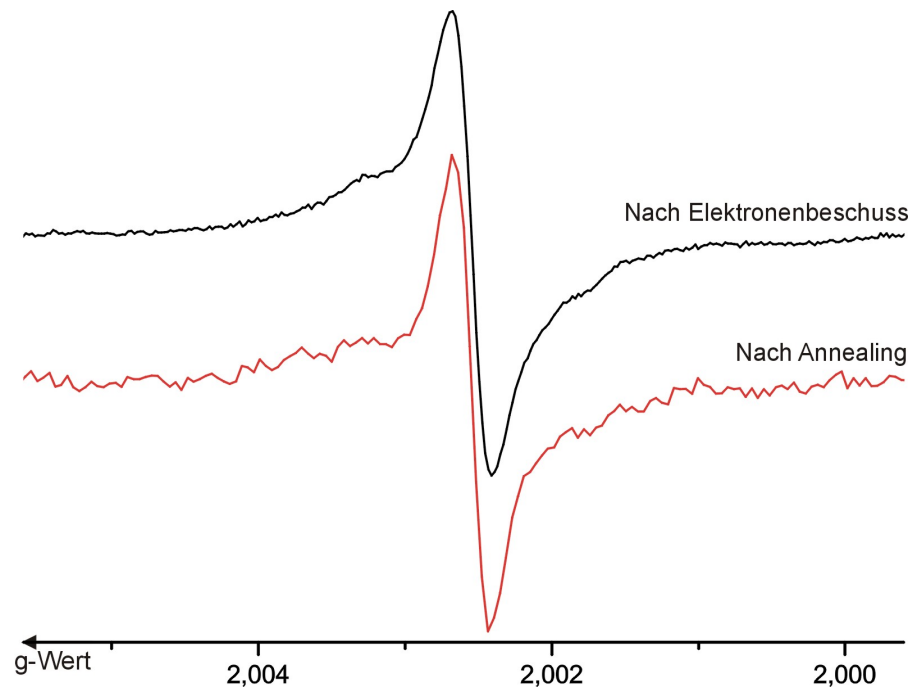


Abbildung 39: Vergleich eines mit Elektronen beschossenen MgO-Films vor und nach Annealing

siumoxid-Films¹. Zur Untersuchung der Winkelabhängigkeit wurde die Richtung des Magnetfeldes schrittweise von der (110)- in die (1-10)-Richtung des Probensystems gedreht. Die dabei aufgezeichneten Spektren in Abbildung 40 weisen kein Anzeichen für das Vorliegen eines anisotropen Verhaltens der Zentrallinie auf. Diese Schlussfolgerung lässt sich trotz der Rauschintensität einzelner Spektren und trotz des Umstandes, dass diese nicht Hintergrund korrigiert sind, treffen. Die unterschiedliche Qualität der Spektren in Bezug auf das Rauschniveau ist lediglich durch die verschiedene Zahl der zur Verfügung stehenden bzw. akkumulierten Einzelmessungen bedingt und stellt keine Eigenschaft des Resonators dar. Während die zentrale Linie keine Änderungen im Hinblick auf deren Größe und Position bezüglich der verschiedenen Winkeleinstellungen zeigt, deutet ein Vergleich der Flanken darauf hin, dass einzelne bzw. die Mehrzahl der übrigen Komponenten des Parametersatzes winkelabhängig sind. Auch hier scheidet wegen der nicht vorhandenen Hintergrundmessung eine quantitative Analyse aus. Der dafür notwendige Aufwand ist außerordentlich, da die Erfahrungen im Umgang mit dem W-Band Spektrometer zeigten, dass das Hintergrundspektrum für verschiedene Winkel nicht identisch ist. Folglich müsste für jede Winkeleinstellung eine separate Hintergrundmessung erstellt werden. Die in Abbildung 40 gezeigten Spektren lassen auf ein isotropes Verhalten der zentralen Linie schließen. Die übrigen Komponenten, welche im Pa-

¹ Hierbei hatte allerdings die Einstellung der gleichen Probenorientierung über die verschiedenen Messreihen Vorrang gegenüber einer präzisen Ausrichtung der Probenorientierung zum magnetischen Feld. Die systematische Abweichung der Orientierung des Magnesiumoxid-Films gegenüber dem magnetischen Feld beträgt für die W-Band Messungen unter Verwendung von Silber als Substrat etwa 10°

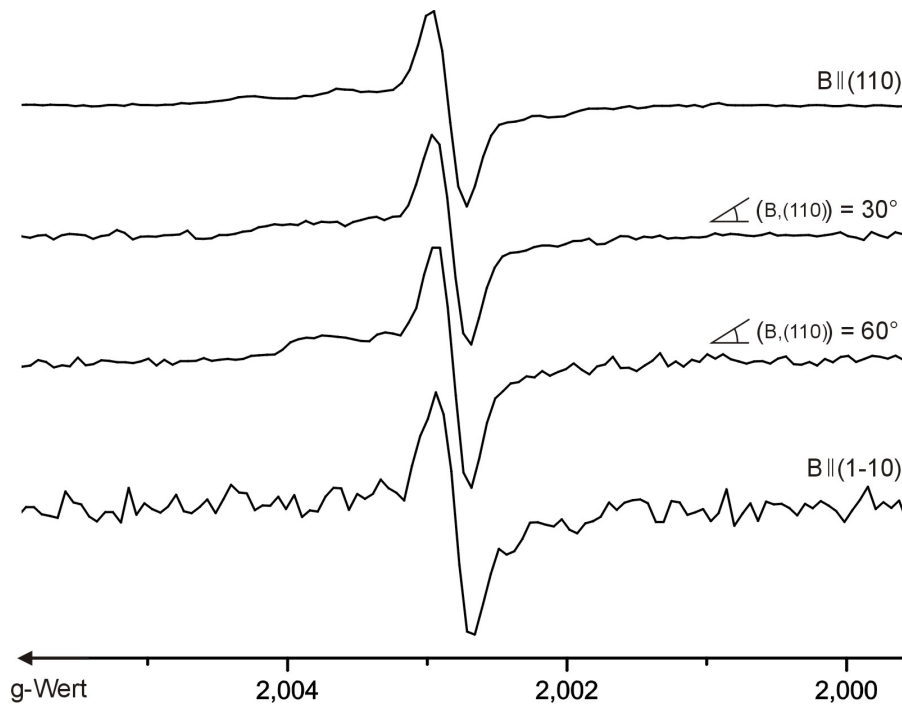


Abbildung 40: Winkelabhängige Messungen am mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Film

rametersatz als Linienpaare auftreten, deuten auf das Vorliegen einer Anisotropie hin. Auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Daten kann diese aber nicht quantifiziert werden.

Neben der Winkelabhängigkeit und der Wirkung eines nachfolgenden Heizens wurde noch der Einfluss der Dosis des Elektronenbeschusses untersucht. Hierfür wurde die Dauer des Elektronenbeschusses zwischen drei und 20 Minuten (statt der zehn Minuten in den gezeigten Messreihen) variiert. Das erhaltene Signal zeigte keine Abhängigkeit von der Dosierung. Bereits der dreiminütige Elektronenbeschuss ruft die gleiche Signalförm hervor und erfährt durch weiteren Beschuss keine erkennbare Veränderung.

Die bisher gezeigten Messreihen wurden im Hinblick auf ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis allesamt an der gekühlten Probe vorgenommen. Die erhöhte Signalstärke bei tiefen Temperaturen ist eine direkte Konsequenz aus der veränderten Besetzung, welche sich aus der Boltzmann-Verteilung ergibt. Auch bei Raumtemperatur lässt sich am mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Film ein signifikantes ESR-Signal detektieren (siehe Abbildung 41). Ein Kühlen der Probe bewirkt eine deutliche Zunahme der Signalstärke. Im gekühlten Zustand, bei dem die Kryostatentemperatur auf 20 K festgehalten wird, ist die Intensität des Signals um einen Faktor 5 bis 6 höher. Legt man das Curie Gesetz (siehe Abschnitt 1.7) für das Verhalten der Signalstärke zugrunde, lässt dies auf eine Probentemperatur von etwa 50 K schließen. Dieser Wert stimmt mit Probentemperaturen überein, die man für analoge, mit einem Thermopaar versehene Probenaufbauten erhielt.

Die Gesamtheit der erstellten ESR-Messungen bestätigen die Abhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses zur Wurzel aus der An-

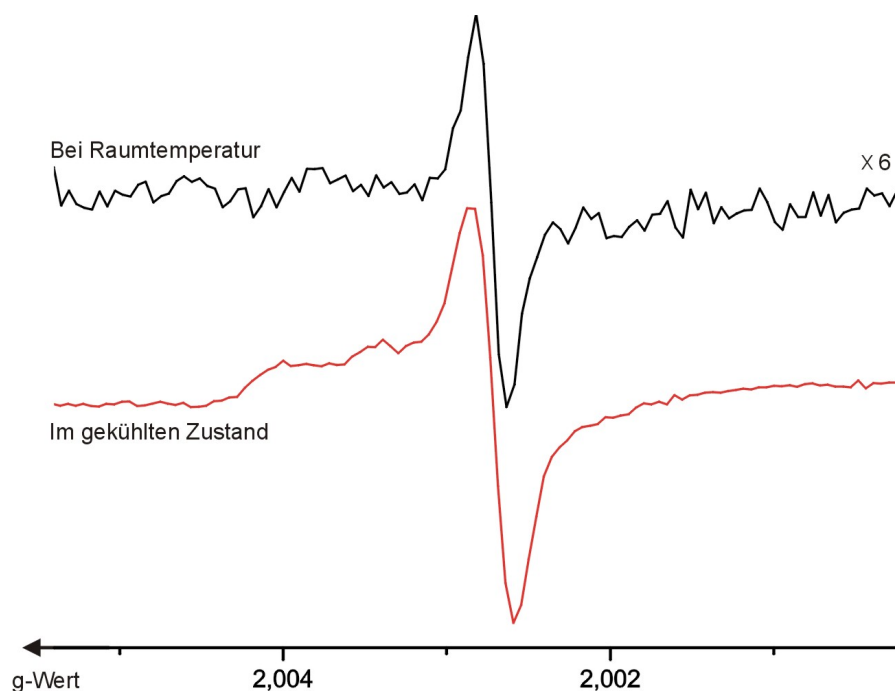


Abbildung 41: Vergleich des ESR-Signals bei Raumtemperatur und im gekühlten Zustand

zahl der akkumulierten Einzelmessungen. Anhand des Signal-Rausch-Verhältnisses der beiden dargestellten Messungen in Abbildung 41, die aus einer ähnlichen Zahl akkumulierter Einzelmessungen resultieren und etwa die gleiche Messzeit beanspruchten, wird die herausragende Bedeutung einer tiefen Temperatur für die Nachweisempfindlichkeit des ESR-Spektrometers deutlich.

Die Betrachtung der bei Raumtemperatur und im gekühlten Zustand detektierten Signale in Abbildung 41 verdeutlicht erneut ein unterschiedliches Verhalten für die zentrale Linie einerseits und die umgebenden Linienpaare andererseits. Während die zentrale Linie in Amplitude und Form nahezu unverändert auftritt (abgesehen von der temperaturabhängigen Intensität gemäß dem Curie-Gesetz), sind die zu den Linienpaaren zählenden Komponenten in der Messung bei Raumtemperatur kaum wahrnehmbar. Eine mögliche Erklärung würde eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur liefern. Eine deutliche Zunahme der Linienbreite infolge einer Temperaturerhöhung würde die Amplitude dieser Signale deutlich reduzieren.

9.2 VERGLEICH DER W-BAND SPEKTREN MIT DEN ERGEBNISSEN DER X-BAND SPEKTROSKOPIE

Die untersuchte und zumindest im Hinblick auf die Zentrallinie nicht vorhandene Winkelabhängigkeit, der verschwindende Einfluss einer Annealing-Prozedur, sowie der Dauer des Elektronenbeschusses auf Form und Größe des detektierten Signals sollen nun mit Ergebnissen verglichen werden, die mittels der Elektronenspinresonanz an einer anderen Versuchsanlage erzielt worden sind. Diese UHV-Apparatur ist im Unterschied zu dem in dieser Arbeit beschriebenen Aufbau,

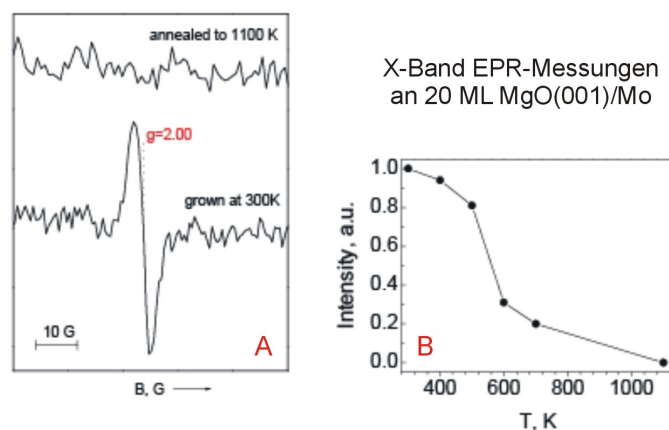


Abbildung 42: ESR-Signal (A) und dessen Abnahme nach erfolgreichem Heizen (B) aus X-Band EPR-Messungen an 20 ML MgO(001)/Mo aus [149]

mit einem X-Band ESR-Spektrometer ausgestattet. Statt der 94 GHz, arbeitet dieses Spektrometer mit Mikrowellen von etwa 9 GHz, also einer etwa zehnmal kleineren Frequenz und einem dementsprechend verringerten Auflösungsvermögen. Ein weiterer Unterschied liegt in der Wahl des Trägermaterials. Bei den gezeigten W-Band Spektren wurde der Magnesiumoxid-Film auf Silber als Substrat aufgewachsen. Bei den im Folgenden präsentierten X-Band Messungen wurde Molybdän als Trägermaterial verwendet. Dieses weist bezüglich des Magnesiumoxids eine deutlich höhere Fehlanpassung als Silber auf, gestattet aber auch den Einsatz höherer Temperaturen zum Ausheilen der präparierten Filme.

Ein bei Raumtemperatur aufgewachsener Magnesiumoxid-Film auf Molybdän zeigt im X-Band Spektrum bereits ohne anschließenden Elektronenbeschuss ein ESR-Signal nahe dem g -Wert des freien Elektrons (siehe Abbildung 42A). Ein Heizen der Probe führt zu einer merklichen Reduktion der Signalamplitude. Die stetige, jedoch nicht lineare Abnahme der Signalintensität als Resultat von nacheinander ausgeführten Heizschritten ist in Darstellung 42B abgebildet. Bereits nach einem Erwärmen auf 600 K büßt das Signal über die Hälfte seiner Intensität ein, nach der Erhitzung auf 1100 K wird kein Signal mehr detektiert.

Ein nach dem Annealing auf 1100 K ausgeführter Elektronenbeschuss (unter Anlegung der gleichen Potentialdifferenz von 100 V, die auch bei den auf Silber präparierten Magnesiumoxid-Filmen angewendet wurde) führt zur Bildung eines veränderten ESR-Signals an nahezu gleicher Position. Die Intensität dieses Signals ist gegenüber dem bei Raumtemperatur gewachsenen und nicht mit Elektronen beschossenen Film um etwa eine Größenordnung höher. Das mit dem Elektronenbeschuss induzierte Signal weist zudem eine größere Linienbreite auf (7 statt 5,5 Gauss). Neben der veränderten Linienbreite zeigt dieses Signal eine leicht asymmetrische Form (siehe Abbildung 43A) und kann durch ein erneutes Heizen auf 1100 K gelöscht werden.

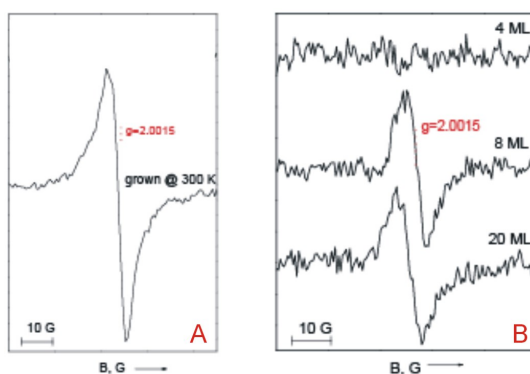


Abbildung 43: X-Band ESR-Signal nach Elektronenbeschuss des bei Raumtemperatur gewachsenen Magnesiumoxid-Films (A) bei verschiedener Filmdicke (B) aus [149]

Beide Linien, also sowohl das Signal, welches bereits der bei Raumtemperatur aufgewachsene Magnesiumoxid-Film offenbart, als auch das Signal, welches nach dem Elektronenbeschuss erscheint, zeigen (zumindest im X-Band) keine Form der Anisotropie beim Ändern der Magnetfeldorientierung senkrecht zur Filmebene. Auch vereinzelte Messungen bezüglich einer Änderung der Magnetfeldorientierung entlang der Filmebene zeigten keine signifikante Anisotropie. Die Größe des Signals, dargestellt in Abbildung 43, zeigt sich unabhängig sowohl von der Dauer des Elektronenbeschusses als auch von der Filmdicke (sieht man vom Ausbleiben des Signals bei nur aus wenigen Lagen bestehenden Filmen ab, was auf den Einfluss des Substrats zurückgeführt wird [150]).

Das spektroskopische Verhalten dieser Signale unterscheidet sich signifikant von denen, in einem anderen Rahmen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz untersuchten und als Farbzentren an der Oberfläche identifizierten Signalen [33, 54]. Insbesondere der geringe Einfluss von adsorbiertem Sauerstoff auf das Signal liefert das entscheidende Argument dafür, die Ursache für das hier diskutierte ESR-Spektrum nicht auf paramagnetischen Zentren an der Oberfläche, sondern im Volumen zu vermuten. Aus der Anreicherung des gewachsenen Magnesiumoxid-Films mit dem Sauerstoff-Isotop ^{17}O und der damit verbundenen Hyperfeinwechselwirkung wurde aus den Veränderungen der Signalform auf die Zahl der umliegenden Sauerstoffatome geschlossen [149]. Für das EPR-Signal des aufgewachsenen Magnesiumoxid-Films ergab dies 4-6, für das nach dem Elektronenbeschuss erhaltene Signal eine Wechselwirkung mit 10 bis 12 Sauerstoff-Atomen, also über die Zahl der nächstkoordinierten Anionen hinaus.

Obwohl die Gesamtheit der Ergebnisse darauf hinweisen, dass es sich um keinen Oberflächendefekt, sondern um einen Defekt im Volumen handelt, weist die Unabhängigkeit von der Filmdicke auf eine nicht homogene Verteilung hin. Präpariert man den Film bei 600 K bleibt das ESR-Signal des bei Raumtemperatur aufgewachsenen Films aus. Jedoch trägt ein weiterer bei Raumtemperatur gewachsener auf den bei hohen Temperaturen präparierten Film das gleiche

Signal wie beim Aufwachsen auf Molybdän. Somit scheidet die Gitterfehlanpassung als Ursache für die nicht homogene Verteilung aus. Die Zahl der mittels des Elektronenbeschuss induzierten paramagnetischen Defekte ist zwar deutlich größer, hängt jedoch ebenfalls nicht von der Dicke des Films ab. Allerdings weisen sehr dünne Filme (bis zu vier Monolagen) kein Signal auf (siehe Abbildung 43), wahrscheinlich können hier die Elektronen nicht in den als Elektronenfallen wirkenden Defekten gehalten werden und gelangen in das Substrat. Das nach dem Elektronenbeschuss detektierte Signal wird auf paramagnetische Zentren an den Domänengrenzen des Magnesiumoxids [142] mit dem Verweis auf analoge Untersuchungen mittels der Rastertunnelmikroskopie zurückgeführt [150].

Diese Interpretation basiert darauf, dass die Domänengrenzen bzw. dort verortete Defekte als Elektronenfallen fungieren [151]. Insbesondere inverse Ecken an den Domänengrenzen, aber auch dort verortete Sauerstoff-Fehlstellen weisen ein attraktives Potential für Elektronen auf. Mittels des Elektronenbeschusses werden in die Domänengrenzen bzw. in die Schraubenversetzungen Elektronen eingeführt. Durch den Einfang von Elektronen der erwähnten Defekte können diese in paramagnetische Zentren umgewandelt werden. Das nachfolgende Heizen führt zu einer Neustrukturierung des Films, was mit einer Löschung der paramagnetischen Defekte einher geht. Ohne anschließenden Elektronenbeschuss wurde keine Ausbildung paramagnetischer Defekte beobachtet.

Ein Vergleich der im X-Band vorgenommenen Messungen mit den in dieser Arbeit gezeigten W-Band Spektren weist eine Reihe an Übereinstimmungen auf. An beiden Systemen, sowohl den 20 Monolagen Magnesiumoxid-Filmen auf Molybdän (X-Band) wie auch den bei Raumtemperatur aufgetragenen 30 Monolagen auf Silber (W-Band), erscheint nach einem Elektronenbeschuss ein großes ESR-Signal nahe dem g-Wert des freien Elektrons. Die Größe dieses Signals ist in beiden Systemen unabhängig von der Dauer des Elektronenbeschusses bzw. zeigt sich nach minimaler Dosierung bereits als gesättigt. Eine Winkelabhängigkeit tritt in den beiden Untersuchungen nicht deutlich hervor. Sowohl das X-Band Spektrum als auch die zentrale Linie, die das W-Band Spektrum dominiert, zeigen sich isotrop. Das Verhalten der übrigen, nur im W-Band Spektrum erscheinenden Komponenten lässt sich auf Basis der erlangten Daten nicht abschließend beurteilen. In der Tendenz deutet ein Vergleich zwischen den Winkeleinstellungen aber auf das Vorliegen eines anisotropen Verhaltens der im Parametersatz den Linienpaaren zugerechneten Komponenten hin.

Im Unterschied zu der Verwendung von Molybdän als Trägermaterial zeigen die auf Silber aufgewachsenen Filme, ohne dass auf diesen ein Elektronenbeschuss verübt worden ist, kein erkennbares ESR-Signal (auch ein um eine Größenordnung kleineres Signal sollte sich in den W-Band Spektren deutlich genug abzeichnen). Da, wie bereits erläutert, dieses Signal nicht direkt auf die Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Film zurückzuführen ist, muss die Ursache für

die Ausbildung dieser Defekte mit einer anderen Eigenschaft des Substrats in Verbindung stehen.

Ein weiterer Unterschied wurde hinsichtlich des Verhaltens beim Erwärmen der Probe zwischen den beiden Substraten beobachtet. Das Spektrum des auf Silber aufgewachsenen Films zeigt nach dem Heizen keine signifikante Veränderung. Die Wahl des Substrats lässt zwar ein Heizen bis zu den Temperaturen, die zum Verschwinden der Defekte (1100 K) bei den auf Molybdän gewachsenen Filme führt, nicht zu. In Anbetracht des temperaturabhängigen Verhaltens der auf Molybdän gewachsenen Filme wäre nach dem Erwärmen auf 600 K zumindest aber mit einer erkennbaren Abnahme zu rechnen. Zur Einordnung und Bewertung dieser Diskrepanz muss allerdings die Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung berücksichtigt werden. Das Heizen auf 600 K der auf Silber präparierten Filme wurde allein auf der Grundlage von Erfahrungswerten ausgeführt, ohne die Möglichkeit einer direkten Bestimmung der Probentemperatur. Eine Abweichung von 50 K gegenüber der anvisierten Temperatur ist nicht auszuschließen. Betrachtet man die Abhängigkeit der Signalintensität von der eingesetzten Temperatur (siehe Abbildung 42B), wird deutlich, dass aufgrund der steilen Steigung in diesem Bereich beim Erhitzen der Probe auf 550 K fast 80% der Signalstärke des Ausgangssignals erhalten bleiben. Berücksichtigt man ferner die Unsicherheit, die aus der fehlenden Hintergrundkorrektur resultiert, wird der beobachtete Unterschied zwischen den Untersuchungen unter Verwendung der beiden Trägermaterialien im Hinblick auf das Verhalten nach erfolgtem Heizen relativiert.

In der Summe sprechen die Untersuchungen dafür, dass die nach dem Elektronenbeschuss der Filme auf den jeweiligen Trägermaterialien erhaltenen Signale auf analoge Defekte zurückzuführen sind. Die Bildung dieser Defekte beruht auf der gleichen Methode und unter Anwendung analoger Parameter. In beiden Fällen weist die ausbleibende Wechselwirkung mit Adsorbaten darauf hin, dass es sich um Defekte im Volumen handelt. Die Unabhängigkeit des detektierten Signals von der Dauer des Elektronenbeschusses, die Anisotropie im X-Band Spektrum, sowie der zentralen Linie im W-Band Spektrum, während die zu den Linienpaaren zugerechneten Komponenten nur auf eine kleine Winkelabhängigkeit (W-Band) hindeuten, stellen weitere Analogien zwischen den beiden Untersuchungen dar.

In den X-Band Messungen zeichnet sich nur eine Linie nahe dem g -Wert des freien Elektrons ab. Die W-Band Messungen zeigen unter dem Einsatz einer um den Faktor zehn gesteigerten Frequenz und dem damit verbundenen erhöhten Auflösungsvermögen eine komplexe Struktur des Spektrums. Zwar verhindert die gegenseitige Überlagerung eine direkte Separierung der einzelnen Komponenten. Unter Zuhilfenahme von Symmetrieargumenten ließ sich aus den Spektren ein durch Vergleich analoger Messungen legitimer Parameteratz ableiten, der die Struktur im Wesentlichen aus der Kombination einer Zentrallinie und zweier Linienpaare wiedergibt. Im Folgenden wird der aus den W-Band Spektren gewonnene Parameteratz den Signalen der X-Band ESR-Spektroskopie gegenüber gestellt.

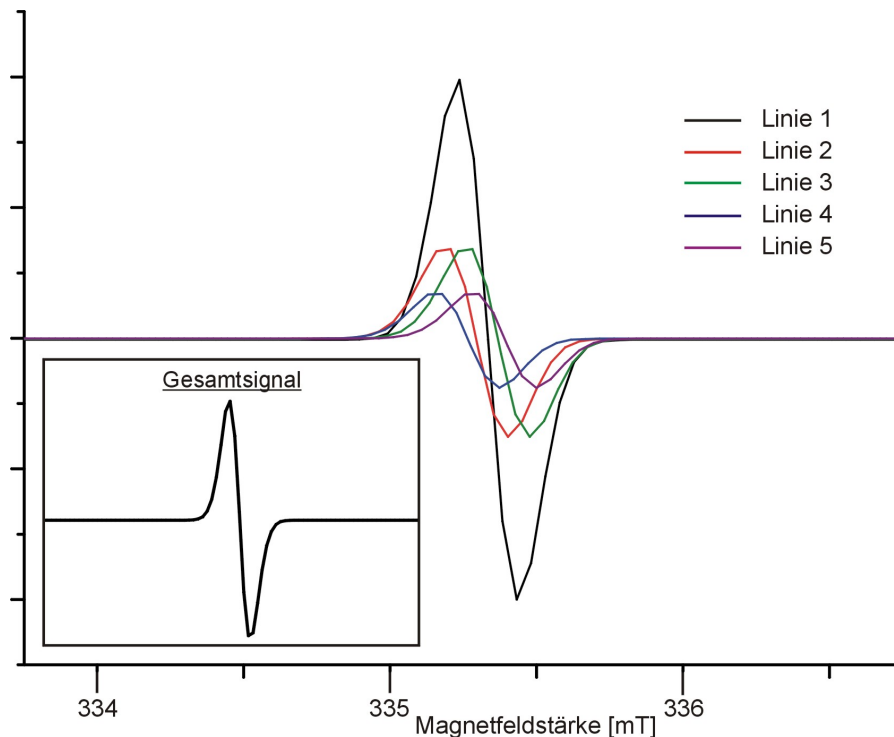


Abbildung 44: Simulation der Hauptlinie und der beiden Linienpaare gemäß des ermittelten Parametersatzes, sowie dem aufsummierten Gesamtsignal im X-Band

Im X-Band Spektrum weist lediglich die leichte Asymmetrie in der Linienform des detektierten Signals auf das Vorhandensein mehrerer Komponenten hin (siehe Abbildung 43A). Dies kann jedoch keineswegs als Beleg gewertet werden, dass die im Parametersatz den Linienpaaren zugeordneten Komponenten hier nicht oder mit verringerter Gewichtung vertreten sind. Die Abbildung 44 zeigt die Simulation eines X-Band Spektrums auf Grundlage der unter Anwendung des W-Band Spektrometers ermittelten g -Werte, Linienbreiten und relativer Gewichtungen der zentralen Linie und der beiden Linienpaare. Anhand der Darstellung wird deutlich, dass auf Grundlage der im X-Band detektierten Signalform kaum zwischen den einzelnen Komponenten und ihrer jeweiligen Gewichtung unterschieden werden kann. Das aufsummierte Spektrum (siehe Einschub in Abbildung 44) ist in der Regel nahezu symmetrisch und weicht in seiner Form nur marginal von einer einzelnen abgeleiteten Lorentzkurve ab. Grundsätzlich sind die X-Band Spektren mit den Ergebnissen der W-Band Spektroskopie und dem darauf beruhenden Parametersatz vereinbar.

Die X-Band Spektren von dem auf Molybdän gewachsenen Magnesiumoxid-Film und dem geheizten und mit Elektronen beschossenen Film sind nicht gleich. Die Unterscheidung beruht in erster Linie nicht auf verschiedenen Resonanzpositionen (g -Werten), sondern ist vornehmlich in der unterschiedlichen Intensität und Linienbreite gegeben. Die Linienbreite des leicht asymmetrischen Signals, welches nach dem Elektronenbeschuss erscheint (Abbildung 43A), beträgt etwa 7 Gauss, während das Signal des aufgewachsenen Magnesiumoxidfilms nur eine Linienbreite von 5,5 Gauss bei einer um eine

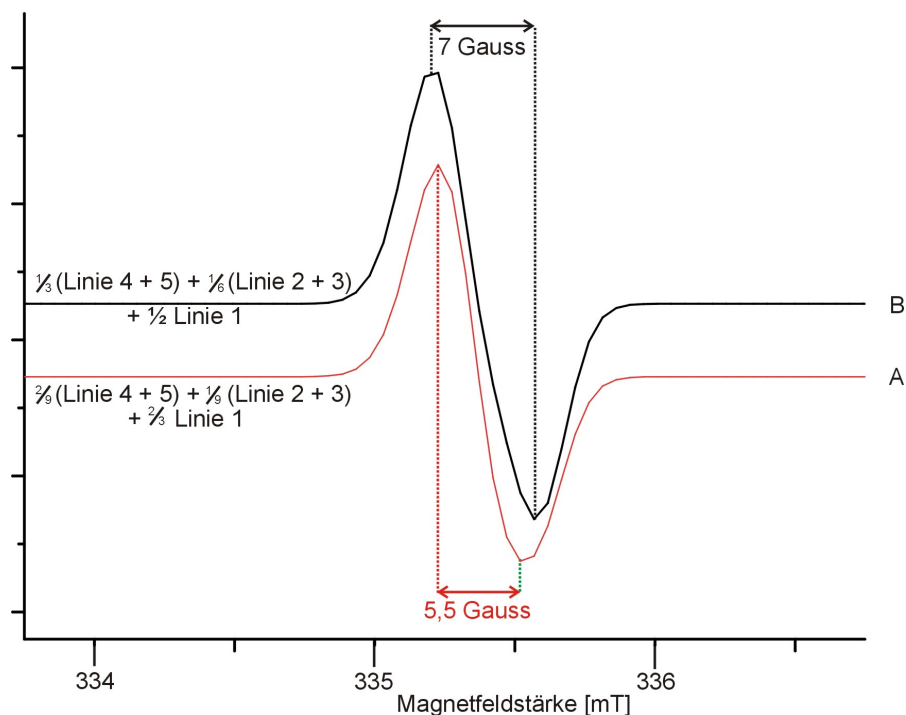


Abbildung 45: Simulation der beiden Spektren im X-Band auf Grundlage des Parametersatzes

Größenordnung kleineren Intensität aufweist (Abbildung 42A). Die ähnliche Resonanzposition der beiden auf Defekte im Volumen zurückgeführten Signale, die Möglichkeit, die Intensität durch ein Heizen der Probe zu reduzieren, und das Ausbleiben einer Winkelabhängigkeit legen den Schluss nahe, dass beide Signale grundsätzlich auf die gleichen (in Abschnitt 2.2 beschriebenen) Punkt- und Liniendefekte zurückzuführen sind. Die unterschiedliche Intensität und Linienbreite müsste dann aus einer veränderten Gewichtung und Gesamtkonzentration hervorgehen. Setzt man nun den mit Hilfe des W-Band Spektrometers ermittelten Parametersatz in einen Zusammenhang zu den im X-Band aufgezeichneten Spektren, so würde angesichts des in der Abbildung 44 illustrierten geringeren Auflösungsvermögens, eine andere Gewichtung der Komponenten sich vornehmlich in einer veränderten Linienbreite niederschlagen.

Die Kurve A in Abbildung 45 simuliert auf Basis des ermittelten Parametersatzes ein Spektrum, das in seiner Form nur geringfügig von einer idealen abgeleiteten Lorentz-Linie abweicht und dessen Linienbreite (5,5 Gauss) dem Signal des bei Raumtemperatur gewachsenen Films entspricht. Es ist geprägt von der Zentrallinie, die beiden Linienpaare tragen gemeinsam nur etwa ein Drittel zur Gesamtintensität bei. Das Spektrum B in Abbildung 45 beschreibt in analoger Weise in guter Näherung die Form des im X-Band detektierten Signals des auf 1100 K geheizten und mit Elektronen beschossenen Films. Die zentrale Linie steuert zu diesem nur noch etwa die Hälfte der Gesamtintensität bei. Die beiden Linienpaare treten stärker hervor und führen in der Summe zu einem Signal mit einer vergrößerten Linienbreite von 7 Gauss. Die in Abbildung 45 präsentierten Simulationen

stellen zwar nur eine grobe Näherung an die X-Band Resultate dar und können keineswegs als Beleg für das Vorhandensein der im W-Band identifizierten Komponenten in den X-Band Spektren gewertet werden. Trotzdem unterstreichen sie die Konsistenz zwischen den im X- und W-Band erlangten Resultaten. Die Spektren sind mittels eines Parametersatzes, bestehend aus gleichen g-Werten, darstellbar. Letztere sind spezifisch für einen Defekttyp. Somit unterstützen diese Simulationen die Annahme, dass es sich in den beiden untersuchten Probensystemen um analoge Defekte handelt. Die gewählten Gewichtungen in Abbildung 45 zwischen der zentralen Linie und dem Anteil der Linienpaare sind nicht grundsätzlich verschieden von der anhand der W-Band Spektren ermittelten Gewichtung aus Tabelle 8.

Darüber hinaus liefert die Übertragung des Parametersatzes einen möglichen Erklärungsansatz für die veränderte Linienbreite des geheizten und mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films gegenüber dem bei Raumtemperatur präparierten Film. Demnach resultiert die Zunahme der Linienbreite beim geheizten Film aus einer höheren Gewichtung der zu den Linienpaaren gehörenden Komponenten gegenüber der zentralen Linie. Eine weitergehende, d.h. genauere Quantifizierung der Gewichtungen bezüglich der einzelnen Komponenten im X-Band Spektrum über die grobe Näherung in Form der Abbildung 45 hinaus erscheint wenig sinnvoll, da die Linienbreiten im Allgemeinen abhängig von der eingesetzten Mikrowellenfrequenz ist. Die Ähnlichkeit der im X- und W-Band detektierten Spektren im Hinblick auf die detektierten Linienbreite deutet aber darauf hin, dass die Frequenz keinen übermäßigen Einfluss ausübt.

9.3 DEUTUNG DER ERGEBNISSE IM LICHT NEUER MESSUNGEN AN $\text{MgO}(001)/\text{MO}$

Das in den X-Band Spektren per Elektronenbeschuss auf die bei Raumtemperatur präparierten Magnesiumoxid-Filme induzierte Signal wurde auf die Einführung von Elektronen in die Domänengrenzen bzw. in dort befindliche Defekte in Form von Fehlstellen oder niedrig koordinierten Plätzen mit Verweis auf entsprechende Ergebnisse aus der Rastertunnelmikroskopie [150] zurückgeführt [149].

Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten W-Band Spektren und der daraus abgeleitete Parametersatz unterstützen grundsätzlich diese Interpretation. Das bessere Auflösungsvermögen gestattet darüber hinaus, zwischen den Signalen einzelner Defekttypen unterscheiden zu können. Das Spektrum setzt sich demnach aus einer einzelnen zentralen Linie umgeben von zwei Linienpaaren zusammen. Die beiden Linienpaare werden unter Zuhilfenahme der Symmetrieargumentation aus Abschnitt 8.3 als das Resultat von zwei paramagnetischen Defekttypen gedeutet, die gleichmäßig auf die Domänengrenzen entlang der präferierten (100)- bzw. (010)-Richtung des Magnesiumoxids verteilt sind. Es lässt sich auf Grundlage der erlangten Daten nicht entscheiden, um welche Art von Defekten es sich handelt. Aussichts-

reiche Kandidaten wären sowohl inverse Ecken an den Domänengrenzen, als auch dort befindliche Sauerstoff-Fehlstellen.

Die Untersuchung der Winkelabhängigkeit, die im Gegensatz zur Zentrallinie auf ein anisotropes Verhalten der zu den Linienpaaren zugerechneten Komponenten schließen ließ, unterstützt die Zuordnung der für die Linienpaare verantwortlichen Defekte an die Domänengrenzen. Eine analoge Ausrichtung der g-Tensoren an den Domänengrenzen würde in der Regel ein winkelabhängiges Verhalten der paarweise auftretenden Komponenten beinhalten.

Neben der Winkelabhängigkeit offenbart auch der Vergleich zwischen den bei tiefen Temperaturen und bei Raumtemperatur aufgezeichneten Spektren signifikante Unterschiede bezüglich des Verhaltens der zu den Linienpaaren gehörenden Komponenten einerseits, und der zentralen Linie andererseits. Dies ist gemeinsam mit dem unterschiedlichen winkelabhängigen Verhalten als Hinweis darauf zu werten, dass die zentrale Linie und die Linienpaare auf verschiedene Defekttypen zurückzuführen sind.

Das zentrale Signal stellt etwa die Hälfte der Intensität des W-Band Spektrums. Die Untersuchung der Winkelabhängigkeit zeigte ein isotropes Verhalten dieser Komponente. Die Linienbreite ist im Vergleich zu den Signalen der Linienpaare schmaler. Diese Eigenschaften legen, gemeinsam mit der ausbleibenden Wechselwirkung mit Adsorbaten, eine Zuordnung dieser Komponente zu Farbzentren im Volumen des Magnesiumoxids nahe, da F^+ -Zentren in der oktaedrischen Symmetrie des Systems zu einer einzelnen, isotropen ESR-Linie nahe dem g-Wert des freien Elektrons führen [152, 153].

Bei den auf Silber gewachsenen Filmen treten die Signale, die den Farbzentren im Volumen und an den Domänengrenzen zugeordnet werden, erst nach dem Elektronenbeschuss auf. Die Zahl der Defekte erwies sich, übereinstimmend mit den Ergebnissen aus der X-Band Spektroskopie, unabhängig von der Dosis, d.h. von der Dauer der Elektronenbestrahlung. Dies wird als Hinweis darauf gewertet, dass nicht der Elektronenbeschuss für die Bildung der Defekte verantwortlich ist, sondern diese bereits während der Präparation kreiert werden. Die Elektronenaffinität der Defekte sorgt dafür, die mit dem Elektronenbeschuss eingeführten Elektronen zu lokalisieren. Mit dem Einfang eines Elektrons wird der Charakter der Sauerstoff-Fehlstellen verändert und diese treten als paramagnetische F^+ -Farbzentren hervor. Auch inverse Ecken an den Domänengrenzen wirken als Elektronenfallen [77], welche durch den Einfang eines Elektrons in paramagnetische Zentren verwandelt werden.

Durch das Heizen des bei Raumtemperatur gewachsenen Magnesiumoxid-Films wird dessen langreichweitige Ordnung erhöht. Größere Terrassen mit Domänengrenzen entlang der präferierten (100)- bzw. (010)-Richtung werden gebildet. An diesen Grenzen befinden sich niedrig koordinierte Plätze in Form von Ecken und Kanten. Inverse Ecken können als Elektronenfallen fungieren und durch den Einfang eines Elektrons als paramagnetische Defekte hervortreten [77]. Daneben kann das Heizen dazu beitragen, dass Sauerstoff-Fehlstellen aus dem Volumen zu den energetisch präferierten Grenzflächen wan-

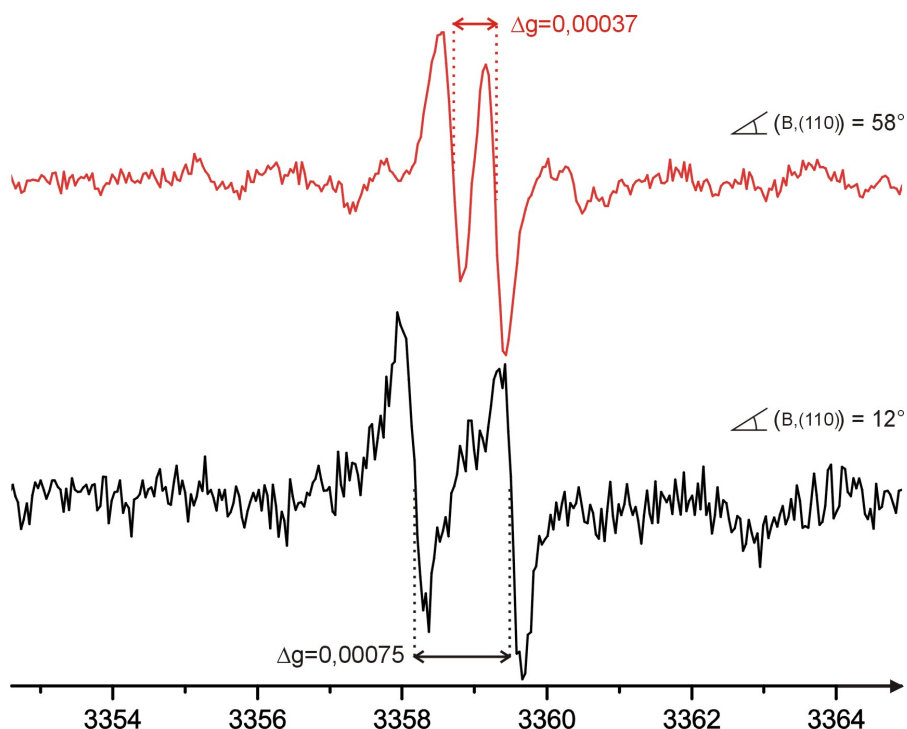


Abbildung 46: W-Band ESR-Spektren eines Magnesiumoxid-Films (30 ML) auf Molybdän

dern [102, 110, 111, 112, 113, 114]. Beide Effekte würden der Interpretation des ermittelten Parametersatzes folgend, zu einer stärkeren Gewichtung der zu den Linienpaaren zählenden Komponenten führen. Aufgrund der ähnlichen g-Werte würde sich dies im X-Band Spektrum als eine Superposition niederschlagen, welche sich als Einzellinie mit vergrößerter Linienbreite manifestiert.

In dieser Interpretation und Zuordnung der Defekte, bleibt allerdings die im Rahmen der X-Band Untersuchungen ausgemachte Unabhängigkeit der Anzahl der Defekte von der Filmdicke unverständlich. Die nicht homogene Verteilung der Defekte, die im Rahmen der gemachten Untersuchungen nicht direkt auf die Gitterfehlانpassung zurückgeführt werden konnte, lässt auf den Einfluss eines weiteren Faktors schließen. Eine Untersuchung, ob ein ähnliches Verhalten auch bei den auf Silber gewachsenen Magnesiumoxid-Filmen vorliegt, steht allerdings aus.

Im Folgenden wird Bezug auf neuere Untersuchungen genommen, welche mittels des W-Band ESR-Spektrometers erstellt worden sind und Molybdän als Trägermaterial für die Magnesiumoxid-Filme verwenden.

Ermöglicht wurden diese Messungen durch den in Abschnitt 6.5 neu designeden Probenhalter, der eine adäquate Präparation eines Magnesiumoxid-Films auf Molybdän gestattet. Die in Abschnitt 9.2 aufgeführten Resultate aus der ESR-Spektroskopie im X-Band an MgO -Filmen, die bei Raumtemperatur auf $\text{Mo}(001)$ gewachsen wurden, zeigten, dass diese bereits direkt nach der Präparation paramagnetische Signale aufweisen [149]. Abbildung 46 zeigt die vom Hintergrund (Spektrum des geheizten Films) korrigierten W-Band Spektren

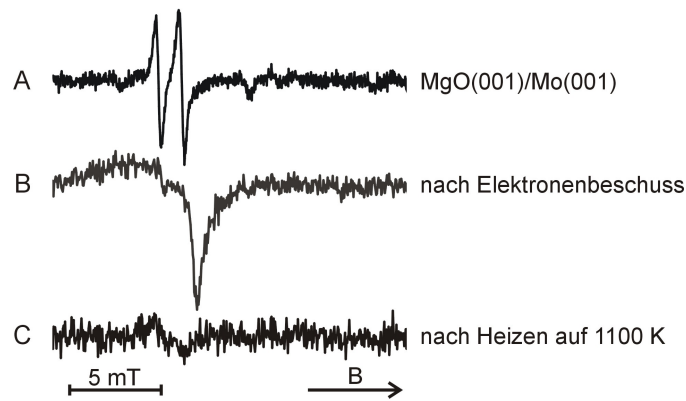


Abbildung 47: W-Band ESR-Spektren von MgO(001)/Mo(001) nach Elektronenbeschuss und Heizen

eines 30 ML dicken, bei Raumtemperatur gewachsenen MgO-Films. Diese weisen ein Linienpaar auf, dessen Aufspaltung eine Funktion des Winkels in der Kristallebene ist. Darüber hinaus sind weitere kleinere Strukturen erkennbar (möglicherweise ein weiteres umgebendes Linienpaar wie im ermittelten Parametersatz), welche jedoch mittels zusätzlicher Messungen äquivalenter Proben verifiziert werden müssen. Ein Heizen des Films auf 1100 K (siehe Abbildung 47) löscht diese Defekte aus, wie bereits im Rahmen der X-Band Untersuchungen gezeigt wurde. Die Spektren des geheizten Films, die nur noch ein kleines Signal in dem gezeigten Bereich aufweisen, wurden zur Hintergrundkorrektur der gezeigten Spektren benutzt. Beim Vergleich dieses Spektrums mit den elektroneninduzierten Spektren von Magnesiumoxid-Filmen auf Silber fällt vor allem das Fehlen der zentralen isotropen Linie auf. Beschießt man den auf Molybdän gewachsenen Magnesiumoxid-Film mit Elektronen, so tritt ein stark asymmetrisches Signal hervor, das im tieferen Feldbereich stark verbreitert ist und eine um fast eine Größenordnung höhere Intensität aufweist, als das Signal des unbehandelten Films (siehe Abbildung 47). Die Form des Spektrums wird als Superposition von einer Vielzahl an Komponenten angesehen, was darauf hindeutet, dass beim Elektronenbeschuss eine größere Zahl verschiedener paramagnetischer Spezies gebildet werden, als dies bei der Verwendung von Silber als Substrat der Fall ist.

Die Abbildung 48 gibt weitere Messungen mit verschiedenen Orientierungen des statischen Magnetfelds entlang der Filmebene des Magnesiumoxids MgO(001) Films wieder. Die beiden beobachteten Signale kollabieren zu einer Linie, wenn das magnetische Feld entlang der [100]-Richtung des MgO-Films ausgerichtet ist, also das Feld einen Winkel von $\phi = 45^\circ$ zur [110]-Richtung des Films einschließt. Bei allen anderen Orientierungen treten genau zwei scharfe Signale hervor. Aus dieser Messreihe ergibt sich, dass eine Komponente des zugrundeliegenden g-Tensors entlang der [110] oder einer äquivalenten Richtung ausgerichtet sein muss. Zwei Szenarien können zur Erklärung herangezogen werden. Falls die Defekte an den entlang der

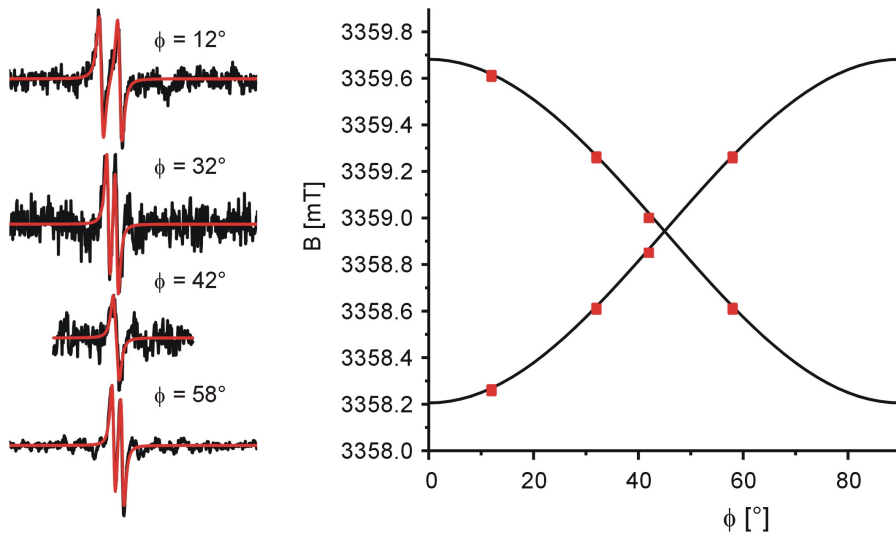


Abbildung 48: Die Winkelabhängigkeit des Linienpaares in den W-Band Spektren von $\text{MgO}(001)/\text{Mo}(001)$

[100]-Richtung orientierten Domänengrenzen lokalisiert sind, worauf auch STM-Untersuchungen an dicken MgO -Filmen hinweisen [150, 76], so würden die Kanten, an denen die orthogonale Domänengrenzen aufeinander stoßen, den Symmetrieüberlegungen aus Abschnitt 8.3 folgend, zu g-Tensoren führen, bei denen eine Komponente entlang der [110]-Richtung verläuft. Dieses Szenario, welches zu der ermittelte Winkelabhängigkeit aus Abbildung 48 führen würde, ist in Abbildung 49 dargestellt.

Strukturelle Untersuchungen an diesem System haben daneben gezeigt, dass der Magnesiumoxid-Film in den ersten Lagen (<10 ML) die hohe Gitterfehlانpassung zwischen Film und Molybdänsubstrat durch ein Netzwerk von Liniendislokationen abbaut. Diese verlaufen entlang der [110]-Richtung des Kristalls [142]. Die hier gemessenen Daten sind daher auch konsistent mit der Annahme, dass das Spektrum von Elektronen herrührt, die in diesen Dislokationslinien gebunden sind und eine g-Tensorkomponente entlang der Symmetrieachse, der [110]-Richtung aufweisen. Eine Aufklärung, welches Szenario die korrekte Interpretation der ermittelten Winkelabhängigkeit darstellt, können weitere Untersuchungen liefern, welche den Einfluss der Filmdicke auf die Signalintensität zum Gegenstand haben.

Vergleicht man die Anisotropie der g-Werte des Linienpaares aus der Abbildung 46 bzw. 48 für die Orientierung des Magnetfelds entlang der (110)-Richtung, so stimmt diese gut mit dem stärker gewichteten Linienpaar (bestehend aus den Linien 2 und 3), das auf Silber in eben dieser Richtung gemessen wurde überein. Die absoluten g-Werte sind für diesen Vergleich wenig hilfreich, da diese sich (ebenso wie im Rahmen der Ermittlung der Parametersätze) abhängig vom eingestellten statischen Magnetfeld zeigten, wodurch eine Ungenauigkeit bei der Bestimmung der absoluten g-Werte in der Größenord-

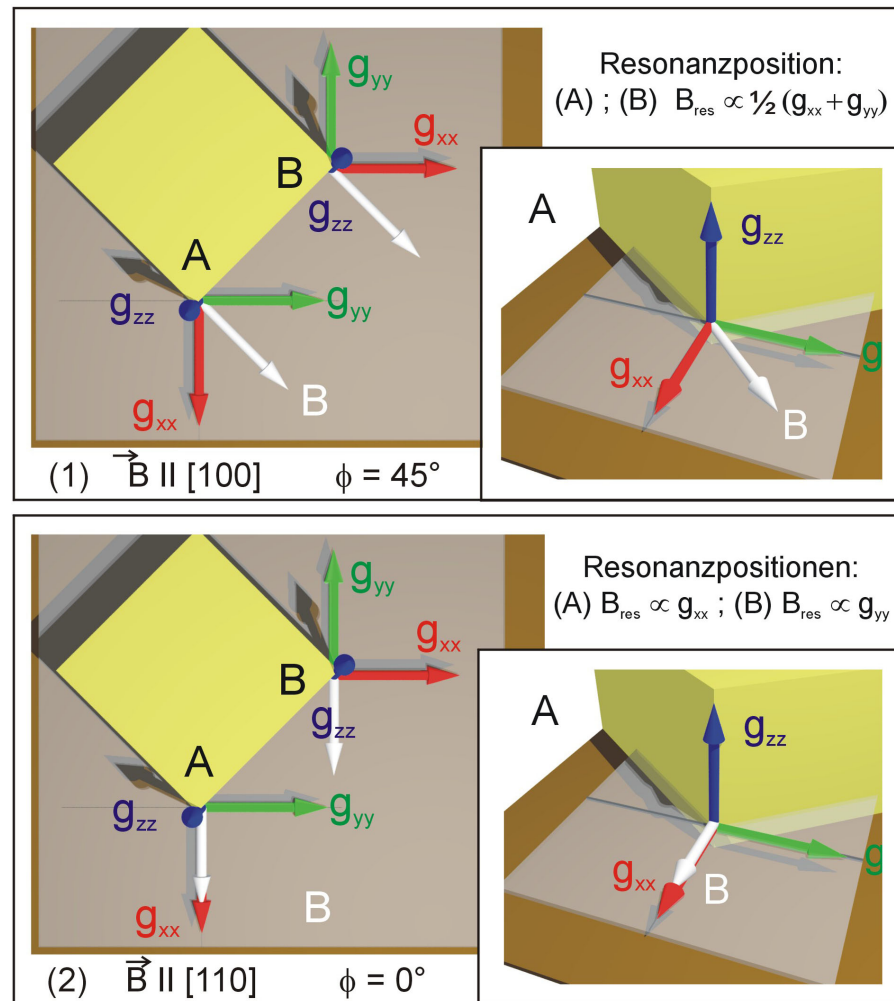


Abbildung 49: Modell für ein paramagnetisches Zentrum (A bzw. B) am Schnittpunkt zweier Domänengrenzen, dessen g-Tensor eine Komponente entlang der [110]-Richtung aufweist

nung von 10^{-4} einhergeht². Die Unterschiede in den Resonanzposition liegen innerhalb des Fehlerintervalls.

Es sei darauf hingewiesen, dass das Signalpaar der auf Molybdän gewachsenen Filme im Vergleich zu Silber als Substrat, eine nur etwa halb so große Linienbreite besitzt. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass der Elektronenbeschuss, bei den auf Silber gemessenen Filmen einer größeren strukturellen Inhomogenität zur Folge hat, wodurch eine Mannigfaltigkeit verwandter Defektstrukturen gebildet wird. Das breite Spektrum des mit Elektronen beschossenen Films auf Molybdän lässt ebenso eine Vielzahl an Komponenten erah-

² Bei der Ermittlung der Parametersätze wurde aus diesem Grund, die Mikrowellenfrequenz zweier Messreihen so angepasst, dass im Parametersatz der gleiche g-Wert für die zentrale Linie auftrat. Die Bestimmung der relativen g-Werte basiert (bei festem statischen Magnetfeld) auf dem Feld der Raumtemperaturspulen. Hier wurden keine merklichen Abweichungen verzeichnet und die Genauigkeit der relativen g-Werte sind aus der Analyse der Spektren gegeben. Die absoluten g-Werte wurden mit Hilfe des hierzu typischerweise verwendeten Standards DPPH vorgenommen, mit dem der absolute g-Wert (für ein spezifisches statisches Magnetfeld) kalibriert wurde. Eine präzise Eichung der absoluten g-Werte für verschiedene Einstellungen des statischen Feldes ist nicht einfach und erfordert eine gesonderte Untersuchung.

nen. Die Winkelabhängigkeit des auf Silber beobachteten Dubletts, lässt sich wegen der dominierenden Zentrallinie weitaus schwieriger bestimmen, als auf Molybdän, wo letztere fehlt. Die übereinstimmende Aufspaltung des Linienpaares bei den Messungen entlang der $[110]$ -Richtung des Films bei Verwendung der unterschiedlichen Substrate kann aber als Indiz dafür gewertet werden, dass es sich um einen analogen Defekt handelt, dessen g -Tensorhauptachse entlang der $[110]$ -Richtung orientiert ist. Da die Winkelabhängigkeit und damit die Orientierung des Tensors auf Silber nicht quantifiziert wurde, kann dies jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Trotzdem verdeutlicht, sowohl der ermittelte Parametersatz auf Silber (aus Abschnitt 8.4), als auch die in diesem Abschnitt analysierte Winkelabhängigkeit auf Molybdän und insbesondere der Vergleich der Messungen, das Potential der W-Band Spektroskopie. Nur mit dem Einsatz der höheren Mikrowellenfrequenz können die einzelnen Linien in den betrachteten Systemen voneinander unterschieden werden, wodurch eine separate Analyse von Spezies mit sehr ähnlichen g -Tensorkomponenten ermöglicht wird. Diese neuerworbene Möglichkeit der Trennung von Signalen bietet im Vergleich zu analogen X-Band neue Einblicke in die Defektstruktur und erlaubt durch eine Bestimmung der Orientierung des g -Tensors, eine erweiterte, fundierte Zuordnung der Signale zu spezifischen Defekten.

9.4 FAZIT DER INSTRUMENTELLEN VERBESSERUNGEN UND ERZIELTEN RESULTATE

Die primäre Aufgabe dieser Arbeit bestand im Aufbau einer Versuchsanordnung zur Messung der Elektronenspinresonanz an epitaktischen Metalloxid-Filmen im Ultrahochvakuum mit einer Mikrowellenfrequenz von 94 GHz. Im Fokus der Untersuchungen an den bei Raumtemperatur aufgewachsenen Magnesiumoxid-Filmen auf Silber stand das Hervorbringen reproduzierbarer Messergebnisse. Diesem vorrangigen Ziel wurde die gezielte Erforschung des Einflusses einzelner Parameter auf die Filmcharakteristika untergeordnet, so wurde etwa der Einfluss der Filmdicke auf die Defektstruktur nicht untersucht.

Die entscheidende Herausforderung lag in der Konstruktion eines adäquaten Resonatordesigns. Verschiedene Resonatorkonfigurationen wurden getestet und auf ihre Charakteristika hin untersucht. Die Versetzung des Fensters aus der Mitte des von Probe und Spiegel gebildeten Resonators an das Ende des Hohlwellenleiters markiert den Wendepunkt in der Entwicklung eines Resonatordesigns, welcher das Erstellen verlässlicher Resultate zulässt. Das neue Resonatordesign zeigte sich gegenüber den Vorläufermodellen weitaus weniger anfällig gegenüber kleinsten Änderungen der Geometrie. Die Herausforderung einer stabilen UHV-Abdichtung am Ort der Mikrowelleneinkopplung, ohne die dafür verantwortliche Antenne und deren Eigenschaften zu beeinträchtigen, konnte zufriedenstellend gelöst werden. Das neue Resonatordesign erwies sich infolge der herabge-

setzten Komplexität deutlich robuster und in der Handhabung stark verbessert. Die wichtigste Eigenschaft der neuen Resonatorkonfiguration liegt jedoch im hohen Grad an Reproduzierbarkeit, welcher vor allem beim Abzug der Hintergrundspektren zum Ausdruck kommt.

Neben dem Resonatordesign wurden weitere Elemente des Versuchsaufbaus modifiziert. Der anfänglich genutzte komplexe, jedoch fragile Probenaufbau wurde schrittweise, auch unter Verzicht einer Möglichkeit zur Temperaturbestimmung vereinfacht. Der Probenhalter für das ESR-Experiment wurde um einen Federmechanismus erweitert, der Schutz vor der Einkopplung äußerer Vibrationen bietet und damit die Nachweisempfindlichkeit der Versuchsanordnung erhöht. Der in der Präparationskammer neuimplementierte Probenhalter gestattet ein höheres Heizen der Probe und eröffnet damit die Möglichkeit auch Magnesiumoxid-Filme auf Molybdän adäquat zu präparieren. Auch die Handhabung und Zuverlässigkeit des Transfers konnte erheblich gesteigert werden. Darüber hinaus wurde beim neuen Probenhalter ein anderer Ansatz zur Messung der Proben temperatur unter Anwendung eines Thermopaars verfolgt. Ob mit diesem tatsächlich eine verlässliche Bestimmung der Proben temperatur über den gesamten Bereich möglich ist, muss noch überprüft werden. Erste Erfahrungen mit der neugestalteten Temperaturbestimmung mittels des Thermopaars vom Typ C sind jedoch erfolgversprechend. Eine präzise Kalibration, speziell des Tieftemperaturbereiches, steht allerdings noch aus.

Das durch den Einsatz der höheren Mikrowellenfrequenz gesteigerte Auflösungsvermögen gegenüber vergleichbaren Versuchsaufbauten ermöglicht erstmals die Identifikation mehrerer Signalkomponenten im Spektrum eines mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-Films, präpariert auf einem Silber Substrat. Das Ausbleiben von Wechselwirkungen mit Adsorbaten ist ein deutlicher Beleg dafür, die für das Spektrum verantwortlichen Defekte im Volumen zu verorten. Mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen gelang es, einen Parametersatz zu extrahieren, der das erhaltene Spektrum beschreibt. Die Übertragbarkeit des Parametersatzes auf Resultate analoger Messungen mit leicht variierenden Linienformen unterstreicht nicht nur die Verlässlichkeit des Messaufbaus, sondern untermauert die Legitimation des ermittelten Parametersatzes. Die Symmetriebetrachtungen legen in Kombination mit weiteren Untersuchungen eine Zuordnung der einzelnen Komponenten und eine Deutung hinsichtlich der vorliegenden Defekttypen nahe. Die darauf basierende Interpretation ordnet der isotropen zentralen Linie, welche etwa die Hälfte der Intensität des Spektrums stellt, Farbzentren im Volumen des Magnesiumoxids zu. Der übrige Teil des Spektrums wird zwei der Zentrallinie umgebenden Linienpaaren, d.h. Signalen gleicher Linienbreite und Gewichtung an verschiedenen Resonanzpositionen zugeschrieben. Das Auftreten der Linienpaare wird im Rahmen der Symmetrieüberlegungen auf Defekte an den Domänengrenzen des Magnesiumoxids zurückgeführt, welche sich präferiert entlang der [100]-Richtung erstrecken. Die Resultate der mit Hilfe des W-Band Spektrometers angefertigten Untersuchungen an den mit Elektronen beschossenen Magnesiumoxid-

Filmen stehen grundsätzlich in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen, die unter Anwendung eines X-Band Spektrometers an diesen Filmen, allerdings unter Verwendung von Molybdän als Trägermaterial, erzielt worden sind.

Messungen der Elektronenspinresonanz mittels des W-Band Spektrometers an bei Raumtemperatur präparierten Magnesiumoxid-Filmen auf Molybdän gewähren einen detaillierten Einblick in die vorliegende Defektstruktur und erlauben eine weitergehende Interpretation, als dies im Rahmen der X-Band Untersuchungen möglich war. Der Vergleich der W-Band Messungen weisen zudem auf signifikante Unterschiede in der Defektstruktur der Filme bei der Verwendung der verschiedenen Trägermaterialien hin.

Zunächst weisen die auf Molybdän gewachsenen Filme, übereinstimmend mit den Resultaten aus der X-Band Spektroskopie, bereits vor dem Elektronenbeschuss ein ESR-Signal auf. Während dieses Signal im X-Band als einzelne Linie auftritt, verhilft das höhere Auflösungsvermögen dieses nun als Linienpaar zu identifizieren, welches außerdem eine signifikante Winkelabhängigkeit offenbart. Aus dieser geht hervor, dass eine Tensorkomponente entlang der $[110]$ -Richtung des Films verlaufen muss. Die g-Wert Anisotropie in dieser Richtung stimmt mit einem Linienpaar der auf Silber gewachsenen Filme überein. Zwar konnte bei letzteren die Winkelabhängigkeit nicht quantitativ ermittelt werden, die Ähnlichkeit der ESR-Signale spricht aber dafür, dass es sich um analoge Defekte handelt.

Dagegen findet das isotrope Signal, das bei den auf Silber gewachsenen Filmen nach dem Elektronenbeschuss auftritt, keine Entsprechung bei den auf Molybdän gewachsenen Filmen. Sowohl vor, als auch nach Elektronenbeschuss zeigen die auf Molybdän gewachsenen Filme keine Signale, die auf eine größere Konzentration dieser Spezies schließen lässt. Der Zuordnung dieses Signals folgend, bedeutet dies, dass F^+ -Zentren im Volumen von Magnesiumoxid-Kristalliten auf Molybdän Einkristallen nicht in nennenswerter Zahl gebildet werden.

Sowohl die Ermittlung des Parametersatzes aus den ESR-Signalen der auf Silber gewachsenen und mit Elektronen beschossenen Filmen, als auch die Identifikation und Winkelabhängigkeit des Dubletts bei den auf Molybdän gewachsenen Filmen wurde allein durch die hohe spektrale Auflösung der W-Band Spektroskopie ermöglicht. Nur anhand dieser gelingt es, die verschiedenen Defekte in den einkristallinen Proben voneinander zu trennen und die Orientierung der mit diesen Spezies verknüpften g-Tensoren zu bestimmen. Die angeführten Resultate liefern damit einen Eindruck von den Möglichkeiten, die diese neuartige Versuchsanordnung im Hinblick auf die Charakterisierung von paramagnetischen Defekten zu leisten vermag.

Teil IV

ZUSAMMENFASSUNG

ZUSAMMENFASSUNG

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtete sich auf den Aufbau und der Inbetriebnahme einer Ultrahochvakuum-Apparatur, die es gestattet unter wohldefinierten Bedingungen Proben zu präparieren und *in-situ* Elektronenspinresonanzmessungen im Hochfeldbereich, im sogenannten W-Band vorzunehmen. Die ESR-Spektroskopie ist ein einzigartiges, da besonders empfindliches Instrument zur Untersuchung paramagnetischer Spezies. Neben der Sensitivität ist für die Analyse das Auflösungsvermögen des Spektrometers, welches in erster Linie durch die eingesetzte Mikrowellenfrequenz bestimmt wird, entscheidend. Vergleichbare Apparaturen, welche die Methode der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie an Probensystemen im Ultrahochvakuum anwenden, nutzen Mikrowellen einer Frequenz von etwa 9 GHz, dem sogenannten X-Band. Das in dieser Arbeit verwendete ESR-Spektrometer operiert im W-Band mit einer Mikrowellenfrequenz von 94 GHz. Der Einsatz einer zehnmal höheren Frequenz verspricht ein um eine Größenordnung verbessertes Auflösungsvermögen, da die magnetfeldabhängigen Anteile des Spektrums stärker aufgespalten werden. Hierdurch können einerseits die Charakteristika paramagnetischer Defekte präziser bestimmt werden. Andererseits und ausschlaggebend für den Aufbau dieser neuartigen Versuchsanordnung ist aber vor allem die Möglichkeit, Spezies mit ähnlichen g-Tensorkomponenten voneinander unterscheiden zu können. Für eine umfassende Ermittlung der Probeneigenschaften kombiniert die Versuchsanordnung die im Fokus stehende, auf paramagnetische Zentren spezialisierte ESR-Spektroskopie mit dazu komplementären Untersuchungsmethoden, die im Bereich der Oberflächenphysik und der Untersuchung dünner Filme im Ultrahochvakuum häufige Anwendung finden. So beinhaltet die Apparatur Vorrichtungen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), zur Auger- und Infrarot-Spektroskopie, sowie ein kommerzielles Rastertunnelmikroskop. Darüber hinaus bietet das eingebaute Massenspektrometer die Möglichkeit zur Aufnahme von Temperatur-programmierten Desorptionsspektren (TPD).

Die zentrale Herausforderung zur Adaption des kommerziellen W-Band ESR-Spektrometers an die UHV-Apparatur liegt in der Konzeption und Realisierung eines adäquaten Resonators, da dieser den Übergang zwischen Ultrahochvakuum und den dafür nicht tauglichen Mikrowellenkomponenten darstellt. Der Einsatz von Mikrowellen einer Frequenz von 94 GHz setzt zur Erfüllung der Resonanzbedingung ein homogenes Magnetfeld an der Probe mit einer Flußdichte in der Größenordnung von 3 Tesla voraus, wofür die Probe in das Zentrum eines supraleitenden Magneten positioniert werden muss. Hieraus ergeben sich eine Vielzahl an Rahmenbedingungen, welche beim Aufbau des UHV-Experiments berücksichtigt werden müssen. Insbesondere die Dimensionierung des Resonators unterliegt strik-

ten Grenzen. Da die Verwendung eines monomodalen Resonators in Form einer Kavität unvereinbar mit dem Anforderungsprofil der Versuchsanordnung ist, wird stattdessen ein multimodaler Fabry-Perot Resonator eingesetzt. Aus der Überlegung heraus, die Probe selbst als Teil des Resonators zu nutzen, wurde eine halbsphärische Geometrie gewählt. Der Resonator wird aufgebaut von einem gekrümmten Spiegel, durch welchen die Mikrowellen eingekoppelt werden und dem Trägermaterial der Probe, dem Metall-Einkristall, als ebener Widerpart.

Die erste Realisierung dieses Konzepts sah die Einführung eines dünnen Quarzglasfensters zwischen Probe und sphärischem Spiegel zur Abtrennung des Ultrahochvakuumbereichs vor. Hieraus erwuchs eine enorme Steigerung der Komplexität, da ein Feinvakuum auf der Nicht-UHV-Seite des Fensters installiert werden musste. Verschiedene Untersuchungen der Resonatorcharakteristika legten die hohen Präzisionsansprüche bezüglich der relativen Orientierung der Spiegel und des Fensters offen, welche in Kombination mit der Fragilität des Resonators und seiner schwierigen Handhabung letztlich das Aufnehmen reproduzierbarer Messergebnisse verhinderten. Diese mangelnde Verlässlichkeit gab den Ausschlag für eine grundlegende Veränderung des Resonatordesigns.

Der aktuelle Resonator behält das grundlegende Konzept des semi-sphärischen Fabry-Perot Resonators bei. Anstelle des Quarzglasfensters wird jedoch zur Abdichtung des Ultrahochvakuaums ein kleines Saphirplättchen am Übergang zwischen Hohlwellenleiter und sphärischem Spiegel eingesetzt. Dies stellt keine handwerklich einfach zu meisternde Herausforderung dar, da einerseits die Dichtung den Ansprüchen des Ultrahochvakuaums genügen muss. Andererseits die dort installierte, winzige Antenne in ihrer Funktion zur Einkopplung der Mikrowellen, nicht beeinträchtigt werden darf. Als wichtige Konsequenz geht aus dieser Verlagerung und Umgestaltung der UHV-Dichtung der Verzicht auf das Feinvakuum hervor, wodurch die Komplexität des Resonators gegenüber vorangegangenen Designs drastisch reduziert wird. Hieraus erwächst nicht nur eine verbesserte Handhabung, sondern vor allem eine massive Verbesserung im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen. Neben der Ersetzung des Quarzglasfensters durch das Saphirplättchen wurden auch andere Elemente der Versuchsanordnung verändert, um die Resonatoreigenschaften zu optimieren. Für eine höhere Stabilität in der Messposition wurde der Probenhalter um einen Federmechanismus erweitert und der transferierbare Probenaufbau schrittweise vereinfacht.

Die mit dem neuen Resonatordesign erworbene und durch Messungen verifizierte Reproduzierbarkeit ermöglicht es, paramagnetische Zentren, welche bereits mittels der ESR-Spektroskopie im X-Band untersucht worden sind, nun unter Anwendung des W-Band Spektrometers eingehender zu studieren. Als Prototyp für künftige Messungen wurde ein bei Raumtemperatur gewachsener Magnesiumoxid-Film auf einem Silbersubstrat gewählt. Ein auf dieser Probe vollzogener Elektronenbeschuss führt zur Manifestation einer Signalformation im

Bereich des g -Wertes des freien Elektrons. Eine auf Basis von Symmetriebetrachtungen vorgenommene Analyse der erhaltenen Signalform beschreibt diese als Summe von mindestens fünf Komponenten. Die isotrope Zentrallinie wird im Rahmen weiterer Untersuchungen, wie der Winkelabhängigkeit und der Wechselwirkung mit Adsorbaten, auf Sauerstoff-Fehlstellen im Volumen zurückgeführt. Diese fungieren als Elektronenfallen und treten infolge des Elektronenbeschusses als paramagnetische Farbzentren hervor. Die übrigen Komponenten des Spektrums werden als zwei Linienpaare identifiziert, welche das zentrale Signal umgeben. Anhand der angestellten Symmetriebetrachtungen werden diese Defekten zugeordnet, die an den Domängengrenzen des Magnesiumoxids liegen. Sowohl Sauerstoff-Fehlstellen als auch inverse Ecken, welche ebenso als Elektronenfallen fungieren können, sind hierfür aussichtsreiche Kandidaten. Eine gleichmäßige Verteilung dieser Defekte auf die Domängengrenzen bietet eine Erklärung für das Auftreten von Linienpaaren im Spektrum.

Neuere Messungen welche Molybdän, das gleiche Trägermaterial, welches auch bei ESR-Untersuchungen im X-Band verwendet wurde, nutzen, liefern weitere Erkenntnisse über die Defekte in Magnesiumoxid-Filmen und zeigen signifikante Einflüsse des Trägermaterials auf die Defektstruktur. Das gesteigerte Auflösungsvermögen des W-Band Spektrometers, ermöglicht es erstmals, das ESR-Signal des auf Molybdän gewachsenen, unbehandelten Films, welche sich im X-Band noch als Einzellinie manifestiert, als Linienpaar zu identifizieren, welches zudem eine Winkelabhängigkeit offenbart. Aus dieser geht hervor, dass eine Komponente des zugehörigen g -Tensors entlang der (110)-Richtung des Films ausgerichtet ist. Entlang dieser Richtung stimmt die Aufspaltung des Dubletts mit derjenigen des stärker gewichteten Linienpaares im ermittelten Parametersatz der auf Silber gewachsenen Filme überein und legt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich um den gleichen Defekt handelt.

Dagegen findet das nach dem Elektronenbeschuss der auf Silber gewachsenen Filme, hervortretende zentrale Signal keine Entsprechung bei den auf Molybdän gewachsenen Filmen, auch nach einem Beschuss mit Elektronen. Die Bildung dieses spezifischen Defektes, der bei den auf Silber präparierten Filmen die dominante paramagnetische Spezies darstellt, tritt bei der Verwendung von Molybdän als Trägermaterial nicht in Erscheinung.

Die Analyse der ESR-Spektren von den auf Silber gewachsenen und mit Elektronen beschossenen Filmen, aus welcher der Parametersatz resultiert, als auch die Bestimmung des g -Tensors aus der Winkelabhängigkeit des Dubletts bei den auf Molybdän gewachsenen Filmen, wurde allein durch den Einsatz der höheren Mikrowellenfrequenz ermöglicht. Nur mit Hilfe des gesteigerten Auflösungsvermögens gelingt es, die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Defektstruktur von Magnesiumoxid-Filmen bei der Verwendung der verschiedenen Trägermaterialien aufzuzeigen. Die mit dem Einsatz der höheren Mikrowellenfrequenz erworbene Fähigkeit zwischen den einzelnen Defekten unterscheiden zu können, ist essentiell für die Ermittlung der zugehörigen g -Tensoren und deren Winkelabhängigkeit,

woraus sich wertvolle Hinweise für deren Identifikation ergeben. Die aufgeführten Resultate gewähren einen genaueren Einblick in die Defektstruktur der Filme, als dies anhand bestehender Versuchsaapparaturen möglich war. Somit lassen bereits diese ersten Ergebnisse das Potential der hochauflösenden ESR-Spektroskopie an einkristallinen Proben erkennen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BONZEL, H. P. ; KREBS, H. J.: Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis: CO Hydrogenation on transition metals. In: *Surf. Sci* 117 (1981), S. 639–658
- [2] THOMAS, J. M. (Hrsg.) ; THOMAS, W. J. (Hrsg.): *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [3] SCHÜTH, F.: Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. In: *Chemie in unserer Zeit* 40-2 (2006), S. 92–103
- [4] ERTL, G. ; KNÖZINGER, H. ; SCHÜTH, F. ; WEITKAMP, J. (Hrsg.): *Handbook of Heterogeneous Catalysis, 8 Volumes, 2nd Edition*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [5] HARRIMAN, A. ; PICKERING, I. J. ; THOMAS, J. M. ; CHRISTENSEN, P. A.: Metal oxides as heterogeneous catalysts for oxygen evolution under photochemical conditions. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 84 (1988), S. 2795–2806
- [6] HENRICH, V. E. ; COX, P. A.: *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1994
- [7] BANARES, M.A.: Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review. In: *Catal. Today* 51 (1999), Nr. 2, S. 319 – 348
- [8] WECKHUYSEN, B. M. ; KELLER, D. E.: Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. In: *Catal. Today* 78 (2003), S. 25 – 46
- [9] GATES, B. C.: Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), Nr. 3, S. 511–522
- [10] CAMPBELL, C. T.: Ultrathin Metal Films and Particles on Oxide Surfaces: Structural, Electronic and Chemisorptive Properties. In: *Surf. Sci. Rep.* 27 (1997), Nr. 1-3, S. 1–111
- [11] RAINER, D. R. ; GOODMAN, D. W.: Metal clusters on ultrathin oxide films: model catalysts for surface science studies. In: *J. Mol. Catal. A: Chem.* 131 (1998), S. 259–283
- [12] CHUSUEI, C.C. ; LAI, X. ; LUO, K. ; GOODMAN, D.W.: Modeling heterogeneous catalysts: metal clusters on planar oxide supports. In: *Top. Catal.* 14 (2000), S. 71–83
- [13] BELL, A. T.: The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. In: *Science* 299 (2003), S. 1688–1691

- [14] FREUND, H.-J. ; BÄUMER, M. ; LIBUDA, J. ; RISSE, T. ; RUPPRECHTER, G. ; SHAIKHUTDINOV, S.: Preparation and Characterization of Model Catalysts: From Ultrahigh Vacuum to in Situ Conditions at the Atomic Dimension. In: *J. Catal.* 216 (2003), Nr. 1-2, S. 223–235
- [15] FREUND, H.-J. ; PACCHIONI, G.: Oxide Ultra-Thin Films on Metals: New Materials for the Design of Supported Metal Catalysts. In: *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008), Nr. 10, S. 2224–2242
- [16] MEYER, R. ; LEMIRE, C. ; SHAIKHUTDINOV, Sh.K. ; FREUND, H.-J.: Surface chemistry of catalysis by gold. In: *Gold Bull.* 37 (2004), Nr. 1-2, S. 72–124
- [17] SANTRA, A. K. ; GOODMAN, D. W.: Oxide-supported metal clusters: models for heterogeneous catalysts. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), Nr. 2, S. R31
- [18] FREUND, H.-J.: Metal-Supported Ultrathin Oxide Film Systems as Designable Catalysts and Catalyst Supports. In: *Surf. Sci.* 601 (2007), Nr. 6, S. 1438–1442
- [19] RAINER, D. R. ; GOODMAN, D. W.: Thin Films as Model Catalysts. In: LAMBERT, R. M. (Hrsg.) ; PACCHIONI, G. (Hrsg.): *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films* Bd. 331. Springer Netherlands, 1997, S. 27–59
- [20] FREUND, H. J. ; LIBUDA, J. ; BAUMER, M. ; RISSE, T. ; CARLSSON, A.: Cluster, Facets, and Edges: Site-Dependent Selective Chemistry on Model Catalysts. In: *Chem. Rec.* 3 (2003), Nr. 3, S. 181–200
- [21] KRESSE, G. ; SCHMID, M. ; NAPETSCHNIG, E. ; SHISHKIN, M. ; KÖHLER, L. ; VARGA, P.: Structure of the Ultrathin Aluminum Oxide Film on NiAl(110). In: *Science* 308 (2005), S. 1440–1442
- [22] CHEN, M. S. ; GOODMAN, D. W.: Ultrathin, Ordered Oxide Films on Metal Surfaces. In: *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008), Nr. 26, S. 264013
- [23] LEE, M. B. ; YANG, Q. Y. ; CEYER, S. T.: Dynamics of the activated dissociative chemisorption of CH₄ and implication for the pressure gap in catalysis. In: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), Nr. 5, S. 2724–2741
- [24] FREUND, H.-J. ; KUHLENBECK, H. ; LIBUDA, J. ; RUPPRECHTER, G. ; BAUMER, M. ; HAMANN, H.: Bridging the Pressure and Materials Gaps between Catalysis and Surface Science: Clean and Modified Oxide Surfaces. In: *Top. Catal.* 15 (2001), Nr. 2-4, S. 201–209
- [25] RESSLER, T. ; KNIEP, B. L. ; KASATKIN, I. ; SCHLÖGL, R.: The Microstructure of Copper Zinc Oxide Catalysts: Bridging the Materials Gap. In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005), Nr. 30, S. 4704–4707

- [26] BAERNS, M. ; IMBIHL, R. ; KONDRATENKO, V. A. ; KRAEHNERT, R. ; OFFERMANS, W. K. ; SANTEN, R. A. ; SCHEIBE, A.: Bridging the pressure and material gap in the catalytic ammonia oxidation: structural and catalytic properties of different platinum catalysts. In: *J. Catal.* 232 (2005), Nr. 1, S. 226 – 238
- [27] MABBS, F. E. ; COLLISON, D.: *Electron Paramagnetic Resonance of d-Transition Metal Compounds*. Amsterdam : Elsevier, 1992
- [28] EATON, G. R. (Hrsg.) ; EATON, S. S. (Hrsg.) ; M., Salikhow K. (Hrsg.): *Foundations of modern EPR*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1998
- [29] KEVAN, L. ; BOWMAN, M. K.: *Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance*. New York : John Wiley & Sons, 1990
- [30] GERSON, F. ; HUBER, W.: *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [31] FARLE, M. ; ZOMACK, M. ; BABERSCHKE, K.: ESR of adsorbates on single crystal metal surfaces under UHV conditions. In: *Surf. Sci.* 160 (1985), S. 205
- [32] HUZIMURA, R. ; KURISU, H. ; OKUDA, T.: Interaction of CO with Surface Defects of MgO: A High Vacuum ESR Study. In: *Surf. Sci.* 197 (1988), S. 444–456
- [33] STERRER, M. ; FISCHBACH, E. ; RISSE, T. ; FREUND, H. J.: Geometric Characterization of a Singly Charged Oxygen Vacancy on a Single-Crystalline MgO(001) Film by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 18, S. 186101
- [34] GONCHAR, A. ; RISSE, T. ; FREUND, H.-J. ; GIORDANO, L. ; DI VALENTIN, C. C. Valentin ; PACCHIONI, G.: Activation of Oxygen on MgO: O₂[−] Radical Ion Formation on Thin, Metal-Supported MgO(001) Films. In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011), Nr. 11, S. 2635–2638
- [35] SOMMERFIELD, C. M.: Magnetic Dipole Moment of the Electron. In: *Phys. Rev.* 107 (1957), S. 328–329
- [36] KOSE, V. ; WÖGER, W.: Neue empfohlene Werte von Fundamentalkonstanten. In: *Phys. Bl.* 43 (1987), S. 397
- [37] ZEEMAN, P.: On the Influence of Magnetism on the Nature of the Light Emitted by a Substance. In: *Phil. Mag.* 43 (1897), S. 226
- [38] ATHERTON, N. M.: *Principles of Electron Spin Resonance*. New York : Ellis Horwood and Prentice Hall, 1993
- [39] GORDY, W.: *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*. New York : John Wiley & Sons, 1980

- [40] LANDAU, L. D. ; LIFSCHITZ, E. M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Bd. 3: *Quantenmechanik*. 6. ed. Berlin : Akademie-Verlag, 1979
- [41] ATKINS, P. W.: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford : Oxford University Press, 1997
- [42] BECKENDORF, M. ; KATTER, U. J. ; SCHLIENZ, H. ; FREUND, H.-J.: UHV-ESR Investigation of NO₂/Au(111). In: *J. Phys.-Condens. Matter* 5 (1993), Nr. 31, S. 5471–5480
- [43] BECKENDORF, M.: *Simulation und Experimente zur Elektronenspinresonanz von kondensiertem Stickstoffdioxid auf Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 1994
- [44] STOLL, S. ; SCHWEIGER, A.: Easyspin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. In: *J. Magn. Reson.* 178 (2006), Nr. 1, S. 42–55
- [45] SLICHTER, C. P.: *Solid-State Sciences*. Bd. 1: *Principles of Magnetic Resonance*. New York : Springer, 1990
- [46] GERLOCH, M.: *Magnetism and Ligand-Field Analysis*. Cambridge : Cambridge University Press, 1983
- [47] POOLE, C. P.: *Electron Spin Resonance*. 2. ed. New York : John Wiley & Sons, 1983
- [48] WYCKOFF, R. W. G.: *Crystal Structures*. Wiley, New York, 1963
- [49] DUBROVINSKI, L.S. ; SAXENA, S.K.: Thermal Expansion of Periclase (MgO) and Tungsten (W) to Melting Temperatures. In: *Phys. Chem. Min.*, 24 (1997), S. 547–550
- [50] ROESSLER, D. M. ; WALKER, W.C.: Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO. In: *Phys. Rev.* 159 (1967), S. 733–738
- [51] DAUDE, N. ; JOUANIN, C. ; GOUT, C.: Electronic band structure of magnesium and calcium oxides. In: *Phys. Rev. B* 15 (1977), S. 2399–2405
- [52] SCHINTKE, S. ; MESSERLI, S. ; PIVETTA, M. ; PATTHEY, F. ; LIBIOULLE, L. ; STENGEL, M. ; DE VITA, A. ; SCHNEIDER, W. D.: Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001). In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Nr. 27, S. 276801
- [53] VALERI, S. ; ALTIERI, S. ; PENNINO, U. del ; BONA, A. di ; LUCHES, P. ; ROTA, A.: Scanning Tunnelling Microscopy of MgO Ultrathin Films on Ag(001). In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), Nr. 24, S. 245410–245414
- [54] STERRER, M. ; HEYDE, M. ; NOVICKI, M. ; NILIUS, N. ; RISSE, T. ; RUST, H. P. ; PACCHIONI, G. ; FREUND, H.-J.: Identification of Color Centers on MgO(001) Thin Films with Scanning Tunneling Microscopy. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 1, S. 46–49

- [55] GALLAGHER, M. C. ; FYFIELD, M. S. ; BUMM, L. A. ; COWIN, J. P. ; JOYCE, S. A.: Structure of Ultrathin MgO Films on Mo(001). In: *Thin Solid Films* 445 (2003), Nr. 1, S. 90–95
- [56] WU, M. C. ; CORNEILLE, J. S. ; ESTRADA, C. A. ; HE, J. W. ; GOODMAN, D. W.: Synthesis and Characterization of Ultra-Thin MgO Films on Mo(100). In: *Chem. Phys. Lett.* 182 (1991), Nr. 5, S. 472–478
- [57] KLAUA, M. ; ULLMANN, D. ; BARTHEL, J. ; WULFHEKEL, W. ; KIRSCHNER, J.: Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 134411
- [58] DYNNA, M. ; VASSENT, J. L. ; MATRITY, A. ; GILLES, B.: A low energy electron diffraction investigation of the surface deformation induced by misfit dislocations in thin MgO films grown on Fe(001). In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 2650–2657
- [59] MEYERHEIM, H. L. ; POPESCU, R. ; KIRSCHNER, J. ; JEDRECY, N. ; SAUVAGE-SIMKIN, M. ; HEINRICH, B. ; PINCHAUX, R.: Geometrical and compositional structure at metal-oxide interfaces: MgO on Fe(001). In: *Phys. Rev. Lett.* 87-7 (2001), S. 0761021–0761024
- [60] WU, M. C. ; CORNEILLE, J. S. ; HE, J. W. ; ESTRADA, C. A. ; GOODMAN, D. W.: Preparation, Characterization, and Chemical Properties of Ultrathin MgO Films on Mo(100). In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992), Nr. 4, S. 1467–1471
- [61] PARK, Y. ; FULLERTON, E. E. ; BADER, S. D.: Epitaxial growth of ultrathin MgO films on an Fe(001) seed layers. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995), S. 301–304
- [62] WOLLSCHLÄGER, J. ; ERDÖS, D. ; SCHRÖDER, K.-M.: The formation of mosaics during the reactive growth of MgO films on Ag(100). In: *Surf. Sci.* 402-404 (1998), S. 272–276
- [63] WOLLSCHLÄGER, J. ; VIERNOW, J. ; TEGENKAMP, C. ; ERDÖS, D. ; SCHRÖDER, K.-M. ; PFNÜR, H.: Stoichiometry and Morphology of MgO Films Grown Reactively on Ag(100). In: *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999), Nr. 1-4, S. 129–134
- [64] CHAMBERS, S. A. ; GAO, Y. ; LIANG, Y.: The early stages of MgO epitaxy on lattice-matched Cr_{0.7} Mo_{0.3}(001). In: *Surf. Sci.* 339 (1995), S. 297–309
- [65] WOLLSCHLÄGER, J. ; ERDÖS, D. ; GOLDBACH, H. ; HÖPKEN, R. ; SCHRÖDER, K. M.: Growth of NiO and MgO Films on Ag(100). In: *Thin Solid Films* 400 (2001), Nr. 1-2, S. 1–8
- [66] BUTTL, G. ; TRIONI, M. I. ; ISHIDA, H.: Electronic properties calculation of MgO thin films adsorbed on semi-infinite Ag(001). In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 195425

- [67] VALERI, S. ; ALTIERI, S. ; BONA, A. di ; GIOVANARDI, C. ; MOIA, T. S.: Structural Study of Thin MgO Layers on Ag(001) Prepared by Either MBE or Sputter Deposition. In: *Thin Solid Films* 400 (2001), Nr. 1-2, S. 16–21
- [68] VALERI, S. ; ALTIERI, S. ; BONA, A. di ; LUCHES, P. ; GIOVANARDI, C. ; MOIA, T. S.: Thickness-Dependent Strain in Epitaxial MgO Layers on Ag(001). In: *Surf. Sci.* 507 (2002), S. 311–317
- [69] LOPEZ, N. ; VALERI, S.: MgO/Ag(001) interface structure and STM images from first principles. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 125428
- [70] CORNEILLE, J.S. ; HE, D.W. J.-W. G. J.-W. Goodman: XPS characterization of ultra-thin MgO films on a Mo(100) surface. In: *Surf. Sci.* 306 (1994), S. 269–278
- [71] BURKE, M.L. ; GOODMAN, D.W.: Epitaxial growth of ultrathin layered MgO on NiO/Mo(100). In: *Surf. Sci.* 311 (1994), S. 17–23
- [72] OCHS, D. ; MAUS-FRIEDRICHS, W. ; BRAUSE, M. ; GTINSTER, V. J. and K. J. and Kempter ; PUCHIN, V. ; SHLUGER, A. ; KANTOROVICH, L.: Study of the surface electronic structure of MgO bulk crystals and thin films. In: *Surf. Sci.* 365 (1996), S. 557–571
- [73] TEGENKAMP, C. ; PFNÜR, H. ; ERNST, W. ; MALASKE, U. ; WOLL-SCHLÄGER, J. ; PETERKA, D. ; SCHRÖDER, K.-M. ; ZIELASEK, V. ; HENZLER, M.: Defects in epitaxial insulating thin films. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999), S. 9943–9954
- [74] KIGUCHI, M. ; GOTO, T. ; SAIKI, K. ; SASAKI, T. ; IWASAWA, Y. ; KOMA, A.: Atomic and electronic structures of MgO/Ag(001) heterointerface. In: *Surf. Sci.* 512 (2002), S. 97–106
- [75] FERRARI, A.M. ; CASASSA, S. ; PISANI, C. ; ALTIERI, S. ; ROTA, A. ; VALERI, S.: Polar and non-polar domain borders in MgO ultrathin films on Ag(001). In: *Surf. Sci.* 588 (2005), S. 160–166
- [76] BENEDETTI, S. ; NILIUS, N. ; MYRACH, P. ; VALENTI, I. ; FREUND, H.-J. ; VALERI, S.: Spontaneous Oxidation of Mg Atoms at Defect Sites in an MgO Surface. In: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), S. 3684–3687
- [77] PACCHIONI, G.: Theory of point defects at the MgO surface, chapter 3. In: *The Chemical Physics of Solid Surfaces*. Elsevier, 2001
- [78] KANTOROVICH, L. N. ; HOLENDER, J. M. ; GILLAN, M. J.: The energetics and electronic structure of defective and irregular surfaces on MgO. In: *Surf. Sci.* 343 (1995), S. 221–239
- [79] ORLANDO, R. ; MILLINI, R. ; PEREGO, G. ; DOVESI, R.: Catalytic Properties of F-Centres at the Magnesium Oxide Surface: Hydrogen Abstraction from Methane. In: *J. Molec. Catal. A*, 119 (1997), S. 253–262

- [80] NEYMAN, K. M. ; INNTAM, C. ; MATVEEV, A. V. ; NASLUZOV, V. A. ; RÖSCH, N.: Single d-Metal Atoms on F_S and F_S^+ Defects of $MgO(001)$: A Theoretical Study across the Periodic Table. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 11652–11660
- [81] PACCHIONI, G.: Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces. In: *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003), S. 1041–1047
- [82] GIORDANO, L. ; MARTINEZ, U. ; PACCHIONI, G. ; WATKINS, M. ; SHLUGER, A. L.: F and F^+ Centers on $MgO/Ag(100)$ or $MgO/Mo(100)$ Ultrathin Films: Are They Stable? In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), Nr. 10, S. 3857–3865
- [83] GIAMELLO, E. ; PAGANINI, M. C. ; MURPHY, D. M. ; FERRARI, A. M. ; PACCHIONI, G.: A Combined EPR and Quantum Chemical Approach to the Structure of Surface $F_S^+(H)$ Centers on MgO . In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), Nr. 6, S. 971–982
- [84] CHIESA, M. ; PAGANINI, M. C. ; SPOTO, G. ; GIAMELLO, E. ; DI VALENTIN, C. ; DEL VITTO, A. ; PACCHIONI, G.: Single Electron Traps at the Surface of Polycrystalline MgO : Assignment of the Main Trapping Sites. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), Nr. 15, S. 7314–7322
- [85] STERRER, M. ; FISCHBACH, E. ; HEYDE, M. ; NILIUS, N. ; RUST, H. P. ; RISSE, T. ; FREUND, H.-J.: Electron Paramagnetic Resonance and Scanning Tunneling Microscopy Investigations on the Formation of F^+ and F^0 Color Centers on the Surface of Thin $MgO(001)$ Films. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 17, S. 8665–8669
- [86] GIORDANO, L. ; DI VALENTIN, C. ; GONIAKOWSKI, J. ; PACCHIONI, G.: Nucleation of Pd Dimers at Defect Sites of the $MgO(100)$ Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 096105
- [87] MATVEEV, A. V. ; NEYMAN, K. M. ; YUDANOV, I. V. ; RÖSCH, N.: Adsorption of transition metal atoms on oxygen vacancies and regular sites of the $MgO(001)$ surface. In: *Surf. Sci.* 426 (1999), S. 123–139
- [88] YOON, B. ; HAKKINEN, H. ; LANDMAN, U. ; WÖRZ, A. S. ; ANTONIETTI, J. M. ; ABBET, S. ; JUDAI, K. ; HEIZ, U.: Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au_8 Clusters on MgO . In: *Science* 307 (2005), Nr. 5708, S. 403–407
- [89] MOLINA, L.M. ; HAMMER, B.: The activity of the tetrahedral Au_{20} cluster: charging and impurity effects. In: *J. Catal.* 233 (2005), S. 399–404
- [90] STAVALE, F. ; SHAO, X. ; NILIUS, N. ; FREUND, H.-J. ; PRADA, S. ; GIORDANO, L. ; PACCHIONI, G.: Donor Characteristics of Transition-Metal-Doped Oxides: Cr-Doped MgO versus Mo-Doped CaO . In: *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012), S. 11380–11383

- [91] WANG, J.G. ; HAMMER, B.: Oxidation state of oxide supported nanometric gold. In: *Top. Catal.* 44 (2007), Nr. 1-2, S. 49–56. – ISSN 1022–5528
- [92] CHIESA, M. ; GIAMELLO, E. ; MURPHY, D. M. ; PACCHIONI, G. ; PAGANINI, M. C. ; SOAVE, R. ; SOJKA, Z.: Reductive Activation of the Nitrogen Molecule at the Surface of “Electron-Rich” MgO and CaO. The N_2^- - Surface Adsorbed Radical Ion. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), Nr. 2, S. 497–505
- [93] TILLEY, R. J. D.: *Principles and Applications of Chemical Defects*. CRC Press; New Ed edition, 1998
- [94] PACCHIONI, G.: Quantum Chemistry of Oxide Surfaces: From Co Chemisorption to the Identification of the Structure and Nature of Point Defects on MgO. In: *Surf. Rev. Lett.* 7 (2000), Nr. 3, S. 277–306
- [95] PACCHIONI, G.: Theory of Metal clusters on the MgO Surface: The Role of Point Defects. In: HEIZ, U. (Hrsg.) ; LANDMANN, U. (Hrsg.): *Nanocatalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, S. 193–243
- [96] CARRASCO, E. ; BROWN, M. A. ; STERRER, M. ; FREUND, H.-J. ; KWAPIEN, K. ; SIERKA, M. ; SAUER, J.: Thickness-Dependent Hydroxylation of MgO(001) Thin Films. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), Nr. 42, S. 18207–18214
- [97] BARTH, C. ; HENRY, C. R.: Atomic Resolution Imaging of the (001) Surface of UHV Cleaved MgO by Dynamic Scanning Force Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 196102
- [98] MYRACH, P. ; NILIUS, N. ; LEVCHENKO, S. V. ; GONCHAR, A. ; RISSE, T. ; DINSE, K.-P. ; BOATNER, L. A. ; FRANDSEN, W. ; HORN, R. ; FREUND, H.-J. ; SCHLÖGL, R. ; SCHEFFLER, M.: Temperature-Dependent Morphology, Magnetic and Optical Properties of Li-Doped MgO. In: *Chem. Cat. Chem.* 2 (2010), Nr. 7, S. 854–862
- [99] GIBSON, A. ; HAYDOCK, R. ; LAFEMINA, J.P.: Stability of vacancy defects in MgO: The role of charge neutrality. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), S. 2582–2592
- [100] BARANEK, P. ; PINARELLO, G. ; PISANI, C. ; DOVESI, R.: Ab initio study of the cation vacancy at the surface and in bulk MgO. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 3893–3901
- [101] RICCI, D. ; ; PACCHIONI, G. ; SUSHKO, P. V. ; SHLUGER, A.L.: Electron trapping at neutral divacancy sites on the MgO surface. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 2844–2851
- [102] PACCHIONI, G. ; PESCARMONA, P.: Structure and Stability of Oxygen Vacancies on Sub-Surface, Terraces, and Low-Coordinated Surface Sites of MgO: An Ab Initio Study. In: *Surf. Sci.* 413 (1998), S. 657–671

- [103] OJAMÄE, L. ; PISANI, C.: Theoretical characterization of divacancies at the surface and in bulk MgO. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), S. 10984–10995
- [104] GIORDANO, L. ; CINQUINI, F. ; PACCHIONI, G.: Tuning the Surface Metal Work Function by Deposition of Ultrathin Oxide Films: Density Functional Calculations. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), Nr. 4
- [105] EGLITIS, R. I. ; KOTOMIN, E. A. ; BORSTEL, G.: Semi-Empirical Calculations of Hole Polarons in MgO and KNbO₃ Crystals. In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 208-15 (1998), S. 15–20
- [106] CHEN, Y. ; ABRAHAM, M. M. ; TEMPLETON, L. C. ; UNRUH, W. P.: Role of hydrogen and deuterium on the V-center formation in MgO. In: *Phys. Rev. B* 11-2 (1975), S. 881–890
- [107] HALLIBURTON, L. E. ; COWAN, D. L. ; BLAKE, W. B. J. ; WERTZ, J. E.: Magnesium-25 Hyperfine Confirmation of the Localized-Ground-State Model of the V[−] Center in MgO. In: *Phys. Rev. B* 8-4 (1973), S. 1610–1616
- [108] TENCH, A. J. ; DUCK, M. J.: Radiation damage in oxides. I. Defect formation in MgO. In: *J. Phys. C* 6 (1973), Nr. 7, S. 1134
- [109] ABRAHAM, M. M. ; CHEN, Y. ; UNRUH, W. P.: Formation and stability of V[−] and V_{Al} centers in MgO. In: *Phys. Rev. B* 9-4 (1974), S. 1842–1852
- [110] HARRIS, D. J. ; WATSON, G. W. ; PARKER, S. C.: Vacancy migration at the 410/[001] symmetric tilt grain boundary of MgO: An atomistic simulation study. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 11477–11484
- [111] POPOV, A. I. ; KOTOMIN, E. A. ; KUKLJA, M. M.: Quantum chemical calculations of the electron center diffusion in MgO crystals. In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 195 (1996), S. 61–66
- [112] CARRASCO, J. ; LOPEZ, N. ; ILLAS, F.: First Principles Analysis of the Stability and Diffusion of Oxygen Vacancies in Metal Oxides. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 225502
- [113] CARRASCO, J. ; LOPEZ, N. ; ILLAS, F. ; FREUND, H.-J.: Bulk and surface oxygen vacancy formation and diffusion in single crystals, ultrathin films, and metal grown oxide structures. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 074711
- [114] BELLAROSA, L. ; LOPEZ, N. ; HONKALA, K.: Adsorbate-Induced Oxygen Vacancy Mobility in Ultrathin Oxide Films. In: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), S. 23806–23811
- [115] JESCHKE, G.: *Kurze Einführung in die elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie.* http://www.epr.ethz.ch/education/BasicConceptsofEPR/Litterature_EPR. Version: Februar 2008

- [116] FRANK, M.: *Vom Atom zum Kristallit: Struktur und Reaktivität oxid-getragener Metallpartikel*, Humboldt Universität Berlin, Diss., 2000
- [117] KIESERITZKY, E.: *Adaption of a W-Band EPR Spectrometer to UHV Conditions*, Freie Universität Berlin, Diss., 2010
- [118] SCHLICHTING, H. ; MENZEL, D.: Techniques for Attainment, Control, and Calibration of Cryogenic Temperatures at Small Single-Crystal Samples under Ultrahigh-Vacuum. In: *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993), Nr. 7, S. 2013–2022
- [119] DINSE, K.-P. ; TOL, J. van ; OZAROWSKI, A. ; CORZILIUS, B.: Multi-Frequency EPR and DC Conductivity of Itinerant Spins in Single-Wall Carbon Nanotubes. In: *Appl. Magn. Reson.* 37 (2010), Nr. 1, S. 595–603
- [120] MONTGOMERY, C. G. ; DICKE, R. H. ; PURCELL, E. M. ; MONTGOMERY, C. G. (Hrsg.) ; MONTGOMERY, D. D. (Hrsg.): *M. I. T. Radiation Laboratory Series Volume 8: Principles of Microwave Circuits*. McGraw Hill Book Company, 1948
- [121] HAMILTON, D. R. ; KNIPP, J. K. ; HORNER KUPER, J.B. ; COLLINS, G. B. (Hrsg.) ; HILL, A. G. (Hrsg.) ; McCULLOCH (Hrsg.): *M. I. T. Radiation Laboratory Series Volume 7: Klystrons and Microwave Triodes*. McGraw Hill Book Company, 1948
- [122] SCHNEIDER, F. ; PLATO, M. ; HANLE, W. (Hrsg.) ; POLLERMANN, M. (Hrsg.): *Elektronenspinresonanz*. Verlag Karl Thieme KG, 1971
- [123] SCHLIENZ, H. ; BECKENDORF, M. ; KATTER, U. J. ; RISSE, T. ; FREUND, H. J.: Electron-Spin-Resonance Investigations of the Molecular-Motion of NO₂ on Al₂O₃(111) under Ultrahigh-Vacuum Conditions. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 5, S. 761–764
- [124] WEBER, R. T. ; DISSELHORST, J. A. J. M. ; PREVO, L. J. ; SCHMIDT, J. ; WENCKEBACH, W. T.: Electron Spin-Echo Spectroscopy at 95 GHz. In: *J. Magn. Reson.* 81 (1989), Nr. 1, S. 129–144
- [125] MEER, H.J. et a. d.: A low-temperature insert for a 95 GHz electron-spin-echo spectrometer. In: *Meas. Sci. Technol.* 1 (1990), S. 396–400
- [126] BURGHHAUS, O.: *Hochfeld EPR und ENDOR bei 3 mm Wellenlänge*, Freie Universität Berlin, Diss., 1991
- [127] FUHS, M.: *Strukturuntersuchung mit zeitaufgelöster Elektronenspinresonanz an Modellsystemen der Photosynthese und Stochastische Elektronenspinresonanz bei 95 GHz*, Freie Universität Berlin, Diss., 1999
- [128] KÜMMERER, H.-J.: *Hochfeld-ESR und Doppelresonanz an austauschgekoppelten Systemen*, Universität Stuttgart, Diss., 2004

- [129] TKACH, I. et al.: W-band Fabry-Perot microwave resonators for optical detected electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance of paramagnetic defects in solids. In: *Rev. Sci. Instrum.* 75, Number 11 (2004), S. 4781–4788
- [130] KOGELNIK, H. ; LI, T.: Laser Beams and Resonators. In: *Appl. Opt.* 5 (1966), Nr. 10, S. 1550–1567
- [131] WEAST, Robert C. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Publishing Company, 1990
- [132] RAGAN, G. L. (Hrsg.): *M. I. T. Radiation Laboratory Series Volume 9: Microwave Transmission Circuits*. McGraw Hill Book Company, 1948
- [133] BURGHAS, O. ; ROHRER, M. ; GÖTZINGER, T. ; PLATO, M. ; MÖBIUS, K.: A Novel High-Field High-Frequency EPR and ENDOR Spectrometer Operating at 3 mm Wavelength. In: *Meas. Sci. Technol.* 3 (1992), Nr. 8, S. 765–774
- [134] SILVER, S. (Hrsg.): *M. I. T. Radiation Laboratory Series Volume 12: Microwave Antenna Theory and Design*. McGraw Hill Book Company, 1949
- [135] HARBARTH, U. ; KOWALSKI, J. ; NEUMANN, R. ; NOEHTE, S. ; SCHEFFZEK, K. ; PUTLITZ, G. Z.: Confocal Fabry-Perot Microwave Resonator at 48 GHz for High-Resolution Spectroscopy. In: *J. Phys. E* 20 (1987), Nr. 4, S. 409–412
- [136] COLLIN, R. E.: *Grundlagen der Mikrowellentechnik*. Berlin : Technik Verlag, 1973
- [137] YORDANOV, N. D.: Is Our Knowledge About the Chemical and Physical Properties of DPPH Enough to Consider It as a Primary Standard for Quantitative EPR Spectrometry. In: *Appl. Magn. Reson.* 10 (1996), Nr. 1-3, S. 339–350
- [138] KATTER, U. J. ; HILL, T. ; RISSE, T. ; SCHLIENZ, H. ; BECKENDORF, M. ; KLUNER, T. ; HAMANN, H. ; FREUND, H. J.: Adsorption of the Stable Radical Di-Tert-Butyl Nitroxide (DTBN) on an Epitaxially Grown Al₂O₃ Film. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), Nr. 4, S. 552–560
- [139] JÄGER, H. R. M. and K. R. M. and Kühlenbeck ; FREUND, H.-J ; WUTTIG, M. ; HOFFMANN, W. ; FRANCHY, R. ; IBACH, H.: Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110). In: *Surf. Sci.* 259 (1991), S. 235–252
- [140] PETERKA, D. ; TEGENKAMP, C. ; SCHRÖDER, K. M. ; ERNST, W. ; PFENÜR, H.: Oxygen Surplus and Oxygen Vacancies on the Surface of Epitaxial MgO Layers Grown on Ag(100). In: *Surf. Sci.* 431 (1999), Nr. 1-3, S. 146–155

- [141] BENEDETTI, S. ; BENIA, H. M. ; NILIUS, N. ; VALERI, S. ; FREUND, H.-J.: Morphology and Optical Properties of MgO Thin Films on Mo(001). In: *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006), Nr. 4-6, S. 330-335
- [142] BENEDETTI, S. ; TORELLI, P. ; VALERI, S. ; BENIA, H. M. ; NILIUS, N. ; RENAUD, G.: Structure and Morphology of Thin MgO Films on Mo(001). In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Nr. 19, S. 195411
- [143] YU, B. D. ; SCHEFFLER, M.: Ab Initio Study of Step Formation and Self-Diffusion Ion Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Nr. 20, S. 13916-13924
- [144] KRAMER, J. ; TEGENKAMP, C. ; PFENÜR, H.: Formation of Surface Color Centers at Differently Coordinated Sites: MgO/Ag(1,1,19). In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Nr. 23, S. –
- [145] DYSON, F. J.: Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. In: *Phys. Rev.* 98-2 (1955), S. 349-359
- [146] RAITH, W. ; RAITH, W. (Hrsg.): *Bergmann-Schaefer Lehrbuch der Experimentperimentalphysik, Band 2 Elektromagnetismus*. Walter de Gruyter, 2006
- [147] TSEITLIN, M. P. ; AMINOV, K. L. ; SALIKHOV, K. M.: Magnetic Resonance Spectrum of Localized Spins in Conductive Materials in a Linear Field Gradient. In: *Appl. Magn. Reson.* 16 (1999), S. 325-340
- [148] WILLIAMSON, W. B. ; LUNSFORD, J. H. ; NACCACHE, C.: The EPR spectrum of O⁻ on magnesium oxide. In: *Chem. Phys. Lett.* 9-1 (1971), S. 33-34
- [149] GONCHAR, A.: *Defect Chemistry of single crystalline MgO(001) films*, Freie Universität Berlin, Diss., 2011
- [150] BENIA, H.-M. ; MYRACH, P. ; GONCHAR, A. ; RISSE, T. ; NILIUS, N. ; FREUND, H.-J.: Electron Trapping in Misfit Dislocations on MgO Thin Films. In: *Phys. Rev. B* 81 (2010), S. 241415
- [151] MCKENNA, K. P. ; SHLUGER, A. L.: Electron-Trapping Polycrystalline Materials with Negative Electron Affinity. In: *Nat. Mater.* 7 (2008), Nr. 11, S. 859-862
- [152] WERTZ, J. E. ; AUZINS, P. ; WEEKS, R. A. ; SILSBEE, R. H.: Electron Spin Resonance of F Centers in Magnesium Oxide - Confirmation of the Spin of Magnesium-25. In: *Phys. Rev.* 107 (1957), Nr. 6, S. 1535-1537
- [153] WERTZ, J. E. ; ORTON, J. W. ; AUZINS, P.: Electron Spin Resonance studies of radiation effects in inorganic solids. In: *Discuss. Faraday Soc.* 31 (1961), S. 140-150