

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Steffen Wetzel
aus Freiburg im Breisgau

Tag der mündlichen Prüfung: 07. November 2012

Infrarotspektroskopische
Untersuchung von
Siliziumoxiden, Silikaten, deren
Wechselwirkung mit
Metallinseln sowie
Dampfdruckmessungen an
Siliziummonoxid

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

Infrarotspektroskopische Untersuchung von Siliziumoxiden, Silikaten, deren Wechselwirkung mit Metallinseln sowie Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid - Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften verschiedener astrophysikalisch relevanter Materialien (SiO_2 , SiO , Fe , Mg , $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) mittels Infrarotspektroskopie an dünnen Filmen auf Siliziumsubstraten bestimmt. Die dielektrische Funktion der amorphen Siliziumoxide und Silikate konnte anhand eines einheitlichen Modells aus Brendel-Oszillatoren für die Vibrationsbanden beschrieben werden. Zusätzlich wurde für SiO auf $\text{Si}(111)$ der Einfluss der Temperatur und der Oberflächenstruktur des Substrates untersucht. Für beide Parameter konnte eine Abhängigkeit der Position der stärksten Absorptionsbande beobachtet werden, deren jeweilige Ursache diskutiert wird. Für Eisen wurde das Filmwachstum auf $\text{Si}(111)$ und dessen Temperaturabhängigkeit sowie das Wachstum auf unterschiedlichen Siliziumoxidschichten untersucht. Es konnten verschiedene Phasen in Abhängigkeit der Schichtdicke und des verwendeten Substrates beobachtet werden. Für Magnesium- und Eiseninseln auf Siliziumoxidschichten tritt aufgrund der Wechselwirkung zwischen der plasmonischen und phononischen Anregung eine Fano-artige Bande auf. Ergänzend zu den infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurde der Gleichgewichtsdampfdruck und Verdampfungskoeffizient von SiO gemessen. Hierzu wurde ein Aufbau zur Bestimmung von Dampfdrücken nach der Knudsenmethode weiterentwickelt und verbessert.

Infrared spectroscopic investigation of silicon oxides, silicates and their interaction with metal island films and vapour pressure measurements of silicon monoxide - The optical properties of various astrophysical relevant materials (SiO_2 , SiO , Fe , Mg , $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) were determined by means of infrared spectroscopy of thin films on silicon substrates. A uniform dielectric function model consisting of Brendel-oscillators for vibrational bands was successfully applied to describe the experimental spectra of amorphous silicon oxides and silicates. The effect of temperature and of surface structure was studied for the condensation of SiO on $\text{Si}(111)$. The position of the main vibrational band turned out to be a function of both parameters which is discussed in detail. The dependence on temperature and the influence of an oxidized substrate was investigated for the growth of Fe on $\text{Si}(111)$. Depending on film thickness and the type of substrate used, different phases could be identified. A peak with a Fano-type line shape was observed in spectra of Fe and Mg island films on silicon oxide substrates and can be attributed to the interaction of the plasmonic and phonon-like excitations in the two layers. Additionally, the vapour pressure and evaporation coefficient of SiO was measured. For this purpose a setup based on the Knudsen method was improved.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dampfdruckmessungen	3
2.1	Theoretische Grundlagen	5
2.1.1	Thermodynamik der Dampfdruckmessungen	5
2.1.2	Knudsenmethode	6
2.1.3	Clausingfaktor	8
2.2	Experimentelle Grundlagen	11
2.2.1	Experimenteller Aufbau	11
2.2.2	Berechnung der Daten	14
2.2.3	Temperatureichung	16
2.2.4	Durchführung der Messungen	19
2.2.5	Messungenauigkeiten	20
2.3	Ergebnisse und Diskussion der Dampfdruckmessungen	21
2.3.1	Kupfer	21
2.3.2	Siliziummonoxid	24
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	27
3	Infrarotspektroskopie	29
3.1	Theoretische Grundlagen	29
3.1.1	Optische Eigenschaften von Festkörpern	29
3.1.1.1	Dielektrika	31
3.1.1.2	Dünne Filme	34
3.1.1.3	Drude-Modell für Metallfilme	38
3.1.1.4	Dünnschichtkorrekturen zum Drude-Modell	38
3.1.1.5	Effektiv-Medien-Modelle	39
3.1.2	Modellierung	40
3.1.3	Filmwachstum	40
3.2	Experimentelle Grundlagen	42
3.2.1	FTIR-Spektroskopie	42
3.2.2	UHV-Komponenten	47
3.2.2.1	UHV-Kammern und Probenhalter	47
3.2.2.2	Dreifachverdampfer und Quarzwaage	52

Inhaltsverzeichnis

3.2.3	Präparation der Si(111)-Substrate	53
3.2.3.1	Präparation von Si(111)-(7 x 7)	54
3.2.3.2	Präparation von Si(111):H	56
3.2.4	Durchführung der Messungen und Herstellung der Proben	57
3.2.4.1	Pulsed Laser Deposition	59
3.3	Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen	61
3.3.1	Silizium und Siliziumdioxid	61
3.3.2	Siliziummonoxid	66
3.3.2.1	SiO-Kondensation	68
3.3.2.2	Temperaturabhängigkeit der SiO-Kondensation	71
3.3.2.3	Einfluss der Grenzfläche auf die Kondensation	77
3.3.3	Eisen	81
3.3.3.1	Fe auf Si(111)	81
3.3.3.2	Fe auf Si(111) - Temperaturabhängigkeit . . .	91
3.3.3.3	Fe auf Siliziumoxidsubstraten	95
3.3.3.4	Wechselwirkung von Metallpartikeln mit Siliziumdioxid	102
3.3.4	Magnesium	110
3.3.4.1	Mg auf Si(111)	110
3.3.4.2	Mg auf Siliziumoxidsubstraten	113
3.3.5	Olivine (Fe-Mg-Silikate)	118
3.3.5.1	Einfluss der Materialzusammensetzung auf die Schwingungsbanden	118
3.3.5.2	Vergleich mit Mischsystemen aus SiO und Mg	127
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	130
4	Zusammenfassung	133
	Literaturverzeichnis	135
	Anhang	155
A	Dampfdruckmessungen	157
A.1	Wärmekapazitäten	157
A.1.1	Kupfer	157
A.1.2	SiO	158

B Infrarotspektroskopie	159
B.1 Siliziumsubstrat und ungewollte Doppelmodulation durch Reflexion an der Probe	159
B.2 Temperaturabhängige Fitparameter für Siliziummonoxid	162
B.3 Einfluß der bulk-Daten auf die Modellierung von Metallspektren	163
B.4 Fitparameter für Olivine	165
Publikationsliste	167

1 Einleitung

Die in dieser Arbeit untersuchten Siliziumoxide und Eisen-Magnesiumsilikate sind aufgrund ihres hohen Vorkommens von besonderem Interesse in der Astronomie und Mineralogie [1–6]. So bilden die Silikate beispielsweise einen Großteil der Erdkruste und des Erdmantels [1] und spielen entsprechend auch eine Schlüsselrolle beim Verständnis der Planetenentstehung [5]. Neben der Untersuchung von Meteoriten [2, 3] oder Materialien von Weltraummissionen wie STARDUST [7, 8], die alleine aufgrund der geringen Menge an verfügbarem Material nur eingeschränkte Rückschlüsse zulässt, wird ein Großteil der Informationen von den Beobachtungen durch Teleskope geliefert. Die modernen Geräte ermöglichen es mittlerweile orts aufgelöste Infrarotspektren mit zunehmend besserer Auflösung aufzunehmen. Die Analyse dieser Spektren ist ein wichtiger Schritt, um weitere Erkenntnisse über die vorherrschenden Bedingungen und grundlegenden chemischen Prozesse zu erhalten. Eine starke Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von $10\ \mu\text{m}$, die einer Schwingung in Siliziumoxiden und Silikaten zugeordnet werden kann [5], steht hierbei im Mittelpunkt der Betrachtungen. Die Position und Form dieser Bande hängt stark von der exakten chemischen Zusammensetzung und der atomaren Struktur des Materials ab. So unterscheidet sich beispielsweise die spektrale Signatur von amorphem Material deutlich von der kristallinen Phase [5]. Für eine genaue Analyse sind zum einen die optischen Daten möglichst vieler unterschiedlicher Materialzusammensetzungen und zum anderen die Berücksichtigung von Effekten durch Grenzflächen oder Einschlüsse notwendig. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die optischen Eigenschaften verschiedener Materialien wie Siliziummonoxid, Siliziumdioxid, Eisen, Magnesium und Olivin im Labor mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Neben den einzelnen Materialien wurden auch Schicht- und Mischsysteme sowie der Einfluss der Temperatur untersucht, um mögliche Wechselwirkungen besser zu verstehen. Ergänzend zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurde auch ein Aufbau zur Bestimmung von Dampfdrücken weiterentwickelt, der es ermöglicht die Dampfdrücke der entsprechenden Materialien zu messen und damit einen Einblick in die Thermodynamik des Verdampfungsprozesses zu erhalten. Die genaue Kenntnis dieser thermodynamischen Größen und der relevanten Temperaturbereiche stellt neben den optischen Eigenschaften einen wichtigen Baustein

1 Einleitung

für aussagekräftige Modellrechnungen dar.

Neben der grundlegenden Bedeutung in der Astronomie sind insbesondere die Siliziumoxide und Metallfilme auf Silizium in der technischen Anwendung von Interesse. So können die Siliziumoxide nicht nur als optisch funktionale Beschichtungen dienen [9–11], sondern werden in Form von Siliziummonoxid auch in der organischen Elektronik in Feld-Effekt-Transistoren und Leuchtdioden eingesetzt [12, 13]. Das Wachstum von Eisenfilmen auf Silizium spielt insbesondere in der Halbleitertechnologie und Optoelektronik eine Rolle [14–20]. Da sich mit Infrarotspektroskopie die dynamische Leitfähigkeit der Metallfilme bestimmen lässt, sind die Ergebnisse dieser Arbeit auch im Hinblick auf die eben diskutierte technische Anwendung interessant.

Die vorliegende Arbeit ist in zwei, weitestgehend eigenständige, Hauptkapitel gegliedert. In Kapitel 2, dem ersten Teil dieser Arbeit, werden die Dampfdruckmessungen vorgestellt. Hier werden die theoretischen Grundlagen zum Verdampfungsprozess und zur Bestimmung des Dampfdruckes anhand der Knudensmethode sowie die Details des verwendeten Aufbaus vorgestellt. In Abschnitt 2.3 werden die Ergebnisse zur Messung des Dampfdruckes von Kupfer als Referenzsystem und von Siliziummonoxid diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit (Kapitel 3) geht es um die infrarotspektroskopischen Messungen. Hier werden zu Beginn wieder die theoretischen Grundlagen zum späteren Verständnis der Messungen gelegt, bevor in Abschnitt 3.2 die Details des experimentellen Aufbaus und der Probenherstellung und Probenpräparation vorgestellt werden. In Abschnitt 3.3 werden die Messungen und Resultate präsentiert und kritisch diskutiert. Dieser Abschnitt ist dabei jeweils in eigene Unterabschnitte für die verschiedenen Materialien unterteilt.

Neben den jeweiligen kurzen Zusammenfassungen und Ausblicken der beiden Hauptkapitel in den Abschnitten 2.4 und 3.4 findet sich in Kapitel 4 nochmals eine Zusammenfassung der gesamten Arbeit.

Teile der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden bereits publiziert und die entsprechenden Arbeiten [21–25] sind im Anhang in Abschnitt B.4 separat aufgeführt.

2 Dampfdruckmessungen

In diesem Kapitel werden die Messungen des Gleichgewichtsdampfdruckes von Kupfer (Cu) und Siliziummonoxid (SiO) sowie des Verdampfungskoeffizienten von SiO vorgestellt. Teile der hier präsentierten Ergebnisse wurden bereits in Wetzal *et. al.* 2012 [21] veröffentlicht.

Neben den theoretischen Grundlagen werden zunächst die Besonderheiten des verwendeten experimentellen Aufbaus erläutert, um eine Grundlage zum Verständnis der Messungen zu schaffen. Die eingesetzte Apparatur basiert auf der Knudsenmethode und zum Heizen der Knudsenzelle wird ein Elektronenstoßverdampfer verwendet und der Massenverlust wird mit einer Quarzwaage (*Quartz-Crystal-Microbalance*, QCM) [26–28] bestimmt. Der Ansatz, eine Quarzwaage zur Bestimmung von Dampfdrücken zu nutzen, ist nicht völlig neu, die entsprechenden Aufbauten [29–31] sind jedoch für den Einsatz bei relativ niedrigen Temperaturen konzipiert. Strebt man die Untersuchung von Materialien mit niedrigerem Dampfdruck an, so erfordert dies entsprechend höhere Temperaturen, die durch den Einsatz des Elektronenstoßverdampfers erreicht werden können. In ersten Messungen gelang jedoch zunächst keine Reproduktion von Literaturdaten [32, 33], was vermutlich im Zusammenhang mit Problemen durch Temperaturgradienten in der Knudsenzelle stand. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Aufbau im Hinblick auf eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Knudsenzelle weiterentwickelt und es kam eine veränderte Filamentanordnung zum Einsatz. Erste Testmessungen mit dem neuen Aufbau im Rahmen einer Bachelorarbeit [34] zeigten deutlich verbesserte Ergebnisse. Darauf aufbauend wurden die Messungen an Kupfer und SiO durchgeführt, die dieser Arbeit zugrunde liegen und auch in [21] publiziert sind.

Mit Kupfer wurde zunächst ein Material mit wohlbekannten Eigenschaften als Referenzsystem untersucht, für das neben den Dampfdruckdaten [35, 36] sowohl Werte für die Wärmekapazitäten [37, 38] als auch zahlreiche Zusammenstellungen der thermodynamischen Größen [38–41] existieren. Zusätzlich liegt der Schmelzpunkt mit 1358 K [38] innerhalb des zugänglichen Messbereiches, damit ist Kupfer nicht nur ein geeignetes Testmaterial für die Funktionsfähigkeit des Aufbaus, sondern eignet sich auch zur Überprüfung der Temperatureichung, wie später noch genauer erläutert wird.

2 Dampfdruckmessungen

Anschließend wurden Messungen an SiO durchgeführt, einem Material, das seit seiner Entdeckung durch N.P. Potter [42] Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist. Hierbei stehen die Struktur und Stabilität des Materials im Mittelpunkt [43–48]. Nach wie vor ist es schwierig, diesbezüglich eine gesicherte Aussage zu treffen, es scheint jedoch gerechtfertigt, SiO nicht als klassische Mischung aus Si und SiO₂ zu betrachten, sondern als Material mit spezifischen Eigenschaften [21, 48]. Neben der technischen Bedeutung als optisch funktionale Beschichtung [9–11], ist SiO in der Astrophysik aufgrund seines häufigen Vorkommens, zum Beispiel in der Gasphase in protoplanetaren Scheiben, von besonderem Interesse [49, 50]. Man geht davon aus, dass es eine Schlüsselrolle bei der Bildung von Silikaten einnimmt [51–57]. Trotz dieser Relevanz für die Staubentstehung, bei der die thermodynamischen Eigenschaften entscheidend sind, gibt es nur wenige experimentelle Daten zum Dampfdruck [54, 57–62], die teilweise große Abweichungen aufweisen. Gleiches gilt für entsprechende Aufbereitungen thermodynamischer Daten [48, 63]. Zusätzlich ist bekannt, dass der Verdampfungskoeffizient für SiO sehr klein ist und deshalb berücksichtigt werden muss, dennoch existieren hierzu nur wenige Messungen [61, 62]. Aufgrund der Diskrepanzen in den Literaturdaten und der astrophysikalischen Bedeutung ist eine Untersuchung dieses Materials von besonderem Interesse.

2.1 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Thermodynamik der Dampfdruckmessungen

Zu Beginn sollen zunächst die Zusammenhänge zwischen Gleichgewichtsdampfdrücken und den thermodynamischen Größen erläutert werden. Da sich diese in den meisten Lehrbüchern der statistischen Physik und chemischen Thermodynamik [35, 37, 64] wiederfinden und in [33] bereits ausführlich dargestellt sind, sollen die entsprechenden Überlegungen hier nur kurz wiedergegeben werden.

Ausgehend von einem thermisch isolierten Zweiphasensystem (fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig), wie man es später idealisiert auch in der Knudsenzelle vorfindet, gilt im Gleichgewicht

$$\mu_{\text{fest}}(T, p) = \mu_{\text{gasförmig}}(T, p) \quad \text{bzw.} \quad \mu_{\text{flüssig}}(T, p) = \mu_{\text{gasförmig}}(T, p), \quad (2.1)$$

wobei $\mu(T, p)$ das chemische Potenzial in Abhängigkeit vom Druck p und Temperatur T ist und die notwendige Energie angibt, um dem System ein Teilchen hinzuzufügen. Die Gleichgewichtsbedingung in Gleichung (2.1) gibt eine Kurve im pT -Diagramm vor, die gerade dem Gleichgewichtsdampfdruck entspricht. Bildet man das totale Differenzial von Ausdruck (2.1) und nutzt die Gibbs-Duhem-Relation und die daraus resultierenden Maxwell-Relationen aus [33], so erhält man die Claypeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (2.2)$$

die einen Zusammenhang zwischen der Änderung des Drucks mit der Temperatur und der molaren Umwandelungsenthalpie ΔH sowie der Volumenänderung ΔV im Gleichgewicht herstellt [64]. Da bei den hier betrachteten Phasenübergängen das Volumen der festen bzw. flüssigen Phase vernachlässigt werden kann, lässt sich Gleichung (2.2) unter Verwendung des idealen Gasgesetzes weiter zur Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT} \frac{dT}{T} \quad (2.3)$$

vereinfachen. Für kleine Temperaturintervalle, für die ΔH als konstant angenommen werden kann, erhält man durch Integration den Zusammenhang

2 Dampfdruckmessungen

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} + \text{const}, \quad (2.4)$$

der zur Auswertung der Dampfdruckdaten benutzt werden kann. Hierzu trägt man $\ln p$ über $1/T$ auf und bestimmt die Steigung der sich ergebenden Geraden, aus der sich die Enthalpieänderung ΔH berechnen lässt. Um die Werte mit Literaturdaten vergleichen zu können, muss noch die Änderung der Wärmekapazität $\Delta c_p(T) = c_p^{\text{gasförmig}}(T) - c_p^{\text{fest/flüssig}}(T)$ berücksichtigt werden

$$\Delta H_{\text{Ref}} = \Delta H_T - \int_{\text{Ref}}^T \Delta c_p(T) dT, \quad (2.5)$$

um die Enthalpieänderung ΔH_{Ref} bei der gewünschten Referenztemperatur berechnen zu können. Die Werte für $\Delta c_p(T)$ sind der Literatur zu entnehmen, viele davon lassen sich in Tabellen der chemischen Thermodynamik des NIST-JANAF [38] finden. Dieses Verfahren wird in der Literatur oft als Second-law Test bezeichnet [64].

Alternativ gibt es noch die Third-Law-Methode, die allerdings Kenntnis der freien Energie voraussetzt [64] und hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll.

2.1.2 Knudsenmethode

Die Methode ist nach Martin Knudsen benannt, der sich Anfang des 20. Jahrhunderts mit der Molekularströmung von Gasen durch Öffnungen und den Verdampfungseigenschaften von Materialien beschäftigt hat [65–67]. Eine schematische Darstellung der hierbei verwendeten Knudsenzelle findet sich in Abbildung 2.1. Es handelt sich um einen Container, der teilweise mit dem zu untersuchenden Material gefüllt ist und sich in einem isothermen Zustand befindet. Im Idealfall einer geschlossenen Zelle (Abb. 2.1a) bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den Raten der verdampfenden Teilchen N_{verd} und der kondensierenden Teilchen N_{kond} aus. Der in der Zelle herrschende Druck entspricht dem Gleichgewichtsdampfdruck p_{GG} des untersuchten Materials. Um eine Messung durchzuführen, muss die Knudsenzelle mit einer Öffnung versehen sein (Abb. 2.1b). In der Ratengleichung

$$N_{\text{verd}} = N_{\text{kond}} + N_{\text{aus}}, \quad (2.6)$$

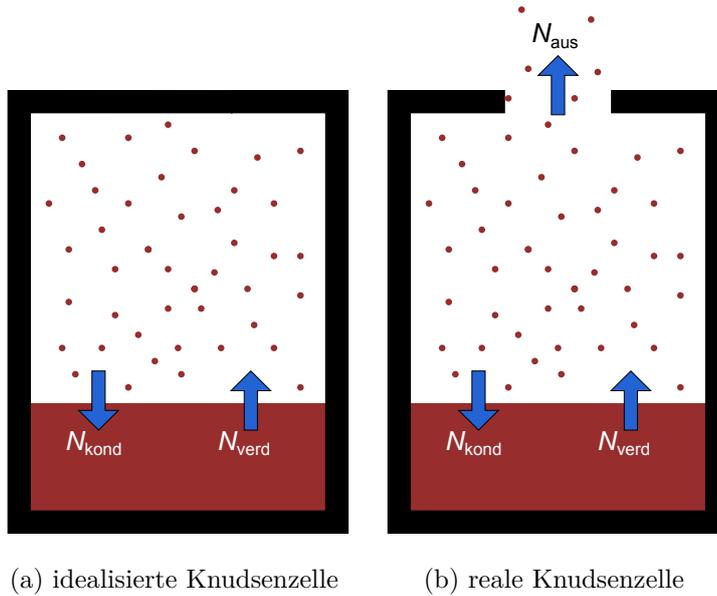


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Knudsenzelle. In (a) ist der idealisierte Fall einer geschlossenen Zelle und in (b) der reale Fall mit Öffnung dargestellt.

muss nun auch die Zahl der austretenden Teilchen N_{aus} berücksichtigt werden und der Druck in der Zelle p_{Knudsen} entspricht nicht mehr dem Gleichgewichtsdampfdruck. Der tatsächlich herrschende Druck in der Zelle lässt sich jedoch innerhalb der kinetischen Gastheorie berechnen zu [68]

$$p_{\text{knudsen}}(T) = \frac{1}{A_{\text{O}}W_{\text{O}}} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{Knudsen}} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (2.7)$$

mit der Fläche der Öffnung A_{O} , dem Clausingfaktor der Öffnung W_{O} , dem Massenverlust der Knudsenzelle $(dm/dt)_{\text{Knudsen}}$, der idealen Gaskonstante R , der molekularen Masse M und der Temperatur T . Der Clausingfaktor gibt hierbei die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen an, die Öffnung zu passieren, und wird später noch genauer erläutert.

Dieser messbare Dampfdruck p_{Knudsen} lässt sich mit dem Gleichgewichtsdampfdruck p_{GG} anhand der Whitman-Motzfeld-Beziehung in Verbindung

2 Dampfdruckmessungen

setzen [69, 70]

$$p_{\text{GG}}(T) = \left[1 + \frac{A_0 W_0}{A} \left(\frac{1}{\alpha(T)} + \frac{1}{W_{\text{Zelle}}} - 2 \right) \right] p_{\text{Knudsen}}, \quad (2.8)$$

mit dem Verdampfungskoeffizienten $\alpha(T)$, dem Clausingfaktor der Zelle W_{Zelle} und der Probenoberfläche A . Der Verdampfungskoeffizient $\alpha(T)$ ($0 \leq \alpha \leq 1$) wurde erstmals von Langmuir [71] eingeführt und bezeichnet das Verhältnis zwischen der theoretisch zu erwartenden und der tatsächlichen Zahl der Moleküle, die die Grenzfläche (fest-gas, flüssig-gas) passieren [72]. Werte von $\alpha(T) \leq 1$ können somit als eine kinetische Barriere für das Verdampfen beziehungsweise die Sublimation angesehen werden [73]. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses ist im Einklang mit Literaturdaten zur Sublimation von Keramik [73] und SiO [61, 62]. Für Metalle kann der Verdampfungskoeffizient durch eins genähert werden [74]. Gleichung (2.8) enthält mit $\alpha(T)$ und $p_{\text{GG}}(T)$ zwei unbekannte Größen, die sich jedoch bei Durchführung von zwei Messungen mit unterschiedlichen Öffnungen i und j der Knudsenzelle bestimmen lassen. Aus zwei Messungen bei der Temperatur T_1 lässt sich $\alpha(T_1)$ berechnen als

$$\begin{aligned} \alpha(T_1) = & \left[\frac{W_{0i} A_{0i}}{A_i} p_{\text{Knudsen},i}(T_1) - \frac{W_{0j} A_{0j}}{A_j} p_{\text{Knudsen},j}(T_1) \right] \\ & \cdot \left[\left[1 + \frac{A_{0j} W_{0j}}{A_j} \left(\frac{1}{W_{\text{Zelle},j}} - 2 \right) \right] p_{\text{Knudsen},j}(T_1) \right. \\ & \left. - \left[1 + \frac{A_{0i} W_{0i}}{A_i} \left(\frac{1}{W_{\text{Zelle},i}} - 2 \right) \right] p_{\text{Knudsen},i}(T_1) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Und mit diesem Ergebnis kann nun wiederum der Gleichgewichtsdampfdruck $p_{\text{GG}}(T_1)$ nach Gleichung (2.8) bestimmt werden.

2.1.3 Clausingfaktor

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt wurde, gibt der Clausingfaktor die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teilchen, bei Eintritt in eine zylindrische Röhre mit Länge L und Radius r , diese auch passiert. Die entsprechende Theorie zur Berechnung lieferte Clausing 1932 [75]. Unter der Annahme, dass ein auf die Wand treffendes Teilchen nach dem Cosinusetz [66] gestreut

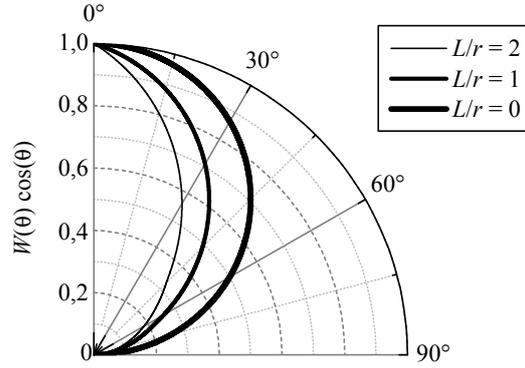


Abbildung 2.2: Winkelabhängiger Clausingfaktor $W(\theta) \cos \theta$ für verschiedene Verhältnisse von L/r , entnommen aus [21]

wird, lässt sich der Clausingfaktor berechnen als

$$W = \frac{1 - 2\beta}{3r^2L} \left[4r^3 + (L^2 - 2r^2) \sqrt{L^2 + 4r^2 - L^3} \right] + \beta + \frac{1 - \beta}{2r^2} \left[L^2 - L\sqrt{L^2 + 4r^2} + 2r^2 \right]. \quad (2.10)$$

Dabei entspricht β [76]

$$\beta = \frac{\left[u(u^2 + 1)^{\frac{1}{2}} - u^2 \right] - \left[v(v^2 + 1)^{\frac{1}{2}} - v^2 \right]}{\frac{u(2v^2 + 1) - v}{(v^2 + 1)^{\frac{1}{2}}} - \frac{v(2u^2 + 1) - u}{(u^2 + 1)^{\frac{1}{2}}}}, \quad (2.11)$$

mit

$$v = \frac{L\sqrt{7}}{3L + 2\sqrt{7}} \quad \text{und} \quad u = \frac{L}{2r} - v.$$

Bei einer genaueren Betrachtung lässt sich nicht nur die Durchgangswahrscheinlichkeit als solche berechnen, sondern man kann auch eine Aussage darüber treffen, in welchen Raumwinkel die Teilchen nach Verlassen der Röhre gestreut werden [76, 77]. Damit lässt sich unter Verwendung von Polarkoordinaten ein winkelabhängiger Clausingfaktor $W(\theta) \cos \theta$ bestimmen, aus dem

2 Dampfdruckmessungen

sich durch Integration wieder der gesamte Clausingfaktor berechnen lässt:

$$W = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} W(\theta) \cos \theta \sin \theta \, d\theta. \quad (2.12)$$

Für eine detaillierte Darstellung sei an dieser Stelle auf die Literatur [32, 33, 76] verwiesen. In Abbildung 2.2 ist $W(\theta) \cos \theta$ für verschiedene Verhältnisse von L/r dargestellt. Für große Werte für L/r wird das Strahlprofil zunehmend kollimiert.

Da bei den Betrachtungen dieses Kapitels Stöße zwischen den Teilchen vernachlässigt wurden, ist davon auszugehen, dass die Theorie für höhere Drücke ihre Gültigkeit verliert, was sich typischerweise in einer Abweichung der Dampfdruckdaten vom erwarteten Verlauf zeigt [73].

2.2 Experimentelle Grundlagen

2.2.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau basiert auf der Verwendung eines Elektronenstoßverdampfers zum Heizen der Knudsenzelle und einer Quarzwaage zur Bestimmung des Massenverlustes. Integriert in einer UHV¹-Kammer stellen diese zwei Geräte aus der Oberflächenphysik und Molekularstrahlepitaxie bereits die wesentlichen Komponenten der Messapparatur dar. In Abbildung 2.3 ist der gesamte Aufbau schematisch dargestellt. Die zylindrische UHV-Kammer, die von einer Turbomolekularpumpe gepumpt wird, ist neben der Quarzwaage und dem Elektronenstoßverdampfer mit einer Druckmessröhre und einer Thermoelementdurchführung ausgestattet. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, sind Quarzwaage und Verdampfer diametral angeordnet und der Abstand d vom Tiegel zur Quarzwaage beträgt 9,7 cm. Der Basisdruck in der Kammer betrug nach dem Ausheizen $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Funktionsweise und Besonderheiten der einzelnen Komponenten werden im Folgenden genauer erläutert.

Quarzwaage: Eine Quarzwaage besteht aus einer dünnen Quarzplatte, der Dichte ρ_Q und Oberfläche F_Q , mit Metallelektroden auf beiden Seiten. Legt man an diese Elektroden eine Wechselfspannung an, so führt der Kristall eine Dickenscheerschwingung aus mit einer Resonanzfrequenz f , die proportional zur Dicke d_Q der Platte ist [26]

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d_Q}{d_Q} = -\frac{\Delta m}{\rho_Q F_Q d_Q}. \quad (2.13)$$

Gleichung (2.13) behält ihre Gültigkeit ebenfalls, wenn eine dünne Schicht eines anderen Materials aufgebracht wird. Die Änderung der Resonanzfrequenz Δf kann benutzt werden, um die geänderte Massenbelegung $\varphi = \Delta m/F_Q$ zu bestimmen aus

$$\Delta f = -\frac{\Delta m f}{\rho_Q F_Q d_Q} = \frac{f}{\rho_Q d_Q} \varphi. \quad (2.14)$$

Der Vorfaktor $f/\rho_Q d_Q$ ist hierbei eine Materialkonstante, die vom verwendeten Schwingquarz abhängt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten 6 MHz Quarzen entspricht eine Frequenzänderung von 1 Hz einer Änderung der Massenbelegung von $12,3 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2$. Eine umfangreiche Beschreibung über Quarzwaagen findet sich in [27].

¹Ultra-Hoch-Vakuum

2 Dampfdruckmessungen

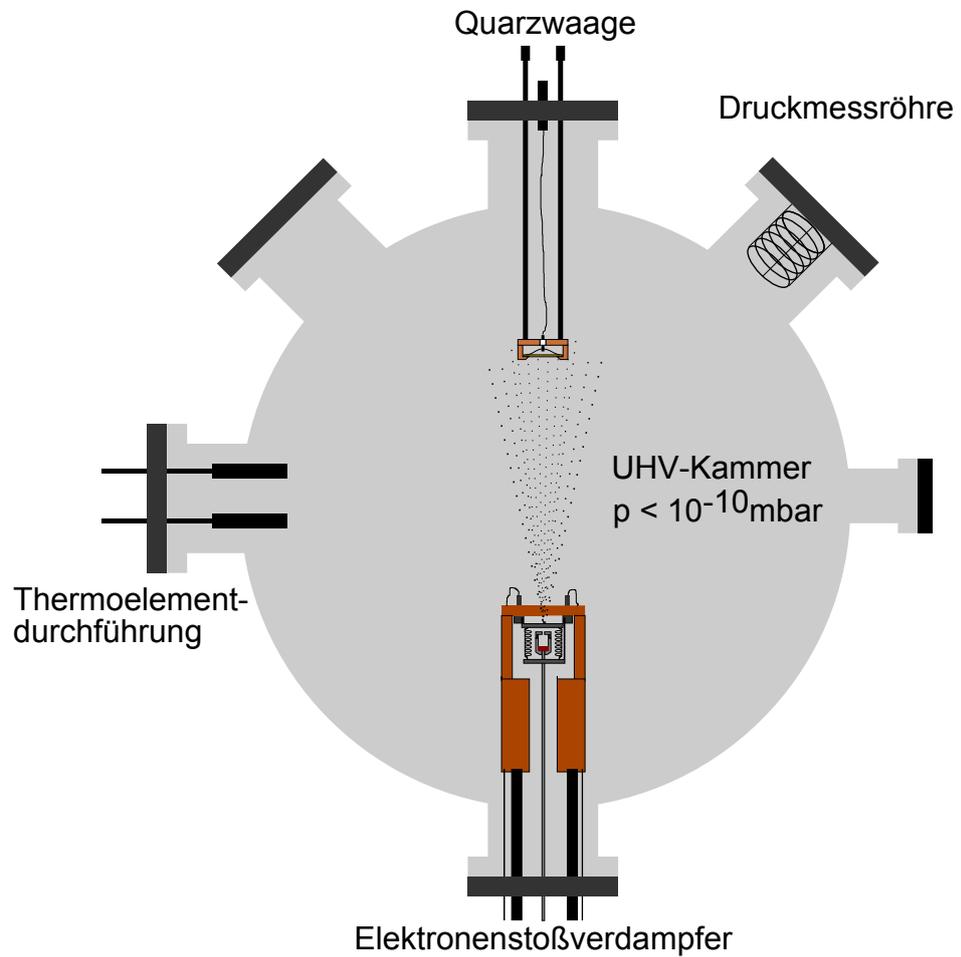


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Dampfdrucks und des Verdampfungskoeffizienten. Die UHV-Kammer ist mit einer Quarzwaage, einem Elektronenstoßverdampfer, einer Thermoelementdurchführung und einer Druckmessröhre ausgestattet.

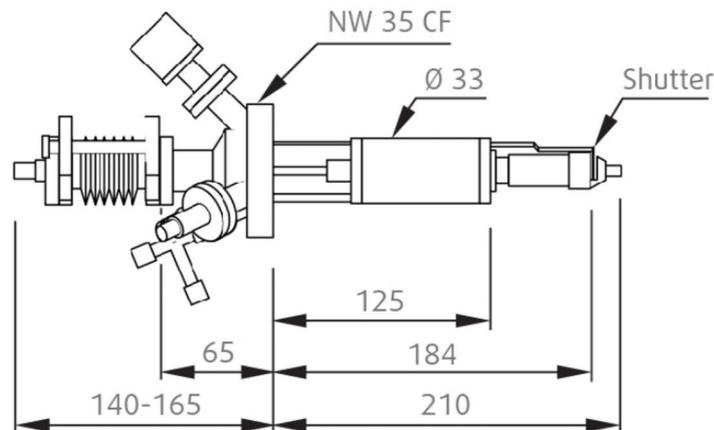


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des EFM 3 der Firma Omicron, entnommen aus der Produktbeschreibung des Herstellers. Die Längen sind in Millimeter angegeben.

Elektronenstoßverdampfer: Zum Heizen der Knudsenzelle wurde ein Elektronenstoßverdampfer der Firma Omicron (EFM 3) verwendet, wie er in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist. Das Funktionsprinzip eines solchen Verdampfers basiert im Wesentlichen auf einem Filament, durch das ein Strom I_{Fil} fließt und dieses zum Glühen bringt, sowie einem metallischen Tiegel, an den eine Hochspannung U_{HV} angelegt werden kann. Bei gleichem Massebezug werden aus dem Filament austretende Elektronen auf den Tiegel beschleunigt und es fließt ein Emissionsstrom I_{Em} zwischen Filament und Tiegel. Durch den Elektronenbeschuss wird der Tiegel geheizt und die Temperatur ist abhängig von der Heizleistung

$$P_{\text{Heiz}} = U_{\text{HV}} I_{\text{Em}}. \quad (2.15)$$

Für die speziellen Anforderungen des Experimentes wurde der Fluxmonitor entfernt und das Filament samt Halterung durch einen Eigenbau ersetzt, da der Betrieb mit einem normalen Filament zu einem Temperaturgradienten im Tiegel führt und eine korrekte Bestimmung von Dampfdrücken damit nicht möglich ist [33]. Das einzelne Filament wurde hierbei durch vier Filamente ersetzt, die symmetrisch um den Tiegel angeordnet sind und mit einer Länge von ungefähr 17 mm diesen auf gesamter Länge heizen. In Abbildung 2.5 ist diese neue Filamentkonstruktion sowohl schematisch als auch in einer

2 Dampfdruckmessungen

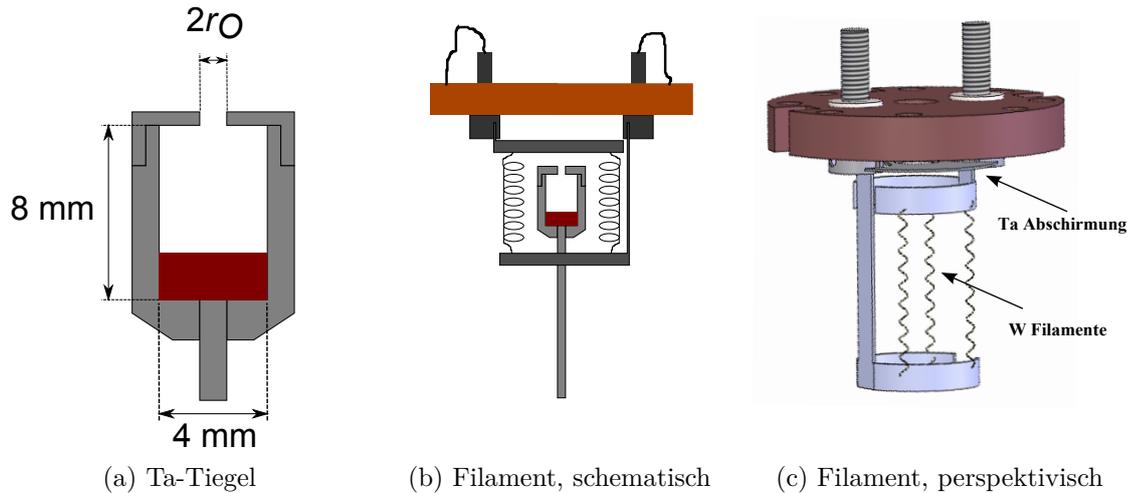


Abbildung 2.5: Darstellung des verwendeten Ta-Tiegels (a) und einer schematischen (b) und perspektivischen (c) Darstellung der neuen Filamentkonstruktion. Das einzelne um den Tiegel gewundene Filament wurde durch vier Filamente entlang des Tiegels ersetzt und mit zusätzlichen Tantal-Abschirmungen ausgestattet.

perspektivischen 3D-Ansicht dargestellt.

Der verwendete Tiegel wurde aus Tantal gefertigt, und verfügt über austauschbare Kappen, was Messungen mit verschiedenen Öffnungsradien r_0 ermöglicht und das Befüllen erleichtert. In Abbildung 2.5a ist eine Zeichnung des Tiegels mit seinen Abmessungen dargestellt. Da die Größe der Öffnung ein wichtiger Wert ist, der in die Berechnung der Clausingfaktoren eingeht und somit den bestimmten Dampfdruck nachhaltig beeinflusst, wurden die Kappen mit einem kalibrierten Rasterelektronenmikroskop (*Scanning Electron Microscope*, SEM) vermessen. Exemplarisch ist die Aufnahme eines Deckels mit $2r_0 = 790 \pm 60\ \mu\text{m}$ in Abbildung 2.6 gezeigt.

2.2.2 Berechnung der Daten

Betrachtet man den experimentellen Aufbau und die Überlegungen zum Strahlprofil in Abschnitt 2.1.2, so ist es offensichtlich, dass nur ein Teil der austretenden Teilchen auf der Quarzwaage kondensiert und deshalb die Gleichungen aus Abschnitt 2.1.2 entsprechend anzupassen sind, um aus dem gemessenen Massenzuwachs auf der Quarzwaage den Massenverlust des Tiegels zu berechnen.

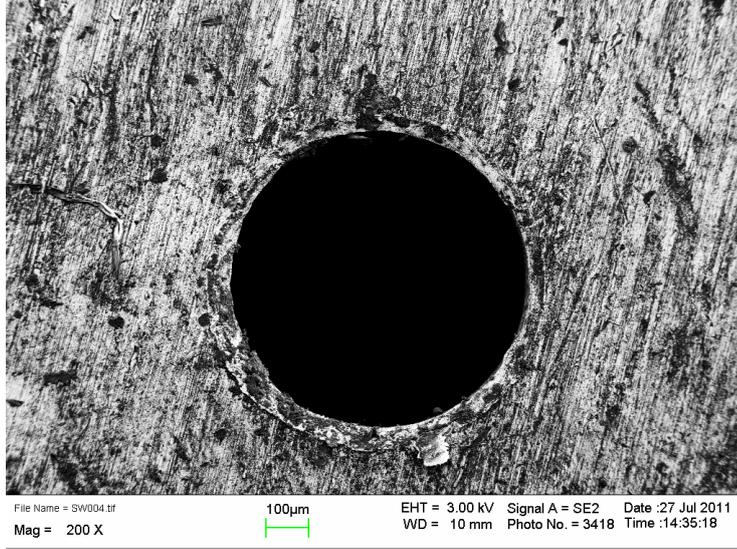


Abbildung 2.6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Kappe mit $r_0 = 395 \mu\text{m}$. Anhand dieser Aufnahmen wurden die Abmessungen der Öffnung bestimmt.

Die von der Quarzwaage gemessene Änderung der Massenbelegung $d\rho(0)/dt$ lässt sich über den winkelabhängigen Clausingfaktor aus Gleichung (2.12) mit dem Massenverlust des Tiegels $(dm/dt)_{\text{Knudsen}}$ aus Gleichung (2.7) in Verbindung bringen. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{Knudsen}} &= \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} d^2 \frac{d\rho(0)}{dt} W(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi \\
 &= \pi d^2 \frac{d\rho(0)}{dt} \left[2 \int_0^{\pi/2} W(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \right] \\
 &= \pi d^2 \frac{d\rho(0)}{dt} W_O.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Es ist intuitiv klar, dass die Quarzwaage aufgrund ihrer endlichen Ausdehnung nicht exakt $d\rho(0)$ misst, sondern einen Wert um $\theta = 0$. Ein leicht schiefer Einbau der Knudsenzelle oder ein Fehler im Abstand d zwischen Quarzwaage und Tiegel können Ursache systematischer Fehler sein. Um dies zu korrigieren, kann eine alternative Bestimmung des Gesamtmassenverlusts m_{Fuellung} durchgeführt werden, indem der Tiegel vor und nach Beendigung aller Experimente mit einer Mikrowaage gewogen wird. Setzt man diese Größe in Verbindung

2 Dampfdruckmessungen

mit der Gesamtzunahme $\rho_{\text{QCM,total}}$ auf der Quarzwaage, so erhält man einen Korrekturfaktor

$$K = \frac{\pi d^2 \rho_{\text{QCM,total}} W_{\text{O}}}{m_{\text{Fuellung}}}, \quad (2.17)$$

der all diese erwähnten Fehler berücksichtigt und korrigiert. Gleichung (2.16) lässt sich somit schreiben als

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{Knudsen}} = \frac{m_{\text{Fuellung}}}{\rho_{\text{QCM,total}}} \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{QCM}}. \quad (2.18)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (2.7) ein, so erhält man den Zusammenhang zwischen p_{Knudsen} und den Messgrößen zu

$$p_{\text{Knudsen}} = \frac{1}{A_{\text{O}} W_{\text{O}}} \frac{m_{\text{Fuellung}}}{\rho_{\text{QCM,total}}} \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{QCM}} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (2.19)$$

Und damit aus Gleichung (2.8) das Endergebnis zur Berechnung des Gleichgewichtsdampfdruckes p_{GG} .

$$\begin{aligned} p_{\text{GG}}(T) &= \left[1 + \frac{A_{\text{O}} W_{\text{O}}}{A} \left(\frac{1}{\alpha(T)} + \frac{1}{W_{\text{Zelle}}} - 2 \right) \right] p_{\text{knudsen}} \\ &= \left[1 + \frac{A_{\text{O}} W_{\text{O}}}{A} \left(\frac{1}{\alpha(T)} + \frac{1}{W_{\text{Zelle}}} - 2 \right) \right] \\ &\quad \cdot \frac{1}{A_{\text{O}} W_{\text{O}}} \frac{m_{\text{Fuellung}}}{\rho_{\text{QCM,total}}} \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{QCM}} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Der Verdampfkoeffizient $\alpha(T)$ lässt sich, bei Durchführung von mindestens zwei Messungen mit verschiedenen Lochgrößen, gemäß Gleichung (2.9) berechnen. Die Berechnung selbst erfolgte mit einem Matlab-Programm, in dem auch die Clausingfaktoren berechnet wurden und die Werte für W_{Zelle} entsprechend des Füllstands des Tiegels angepasst wurden.

2.2.3 Temperatureichung

In diesem Abschnitt soll die Temperaturmessung genauer beschrieben werden. Da eine direkte Messung der Tiegeltemperatur mit einem Thermoelement problematisch ist, weil dies eine zusätzliche Wärmebrücke darstellt und nicht die relevante Temperatur im Inneren des Tiegels gemessen werden kann, wurde

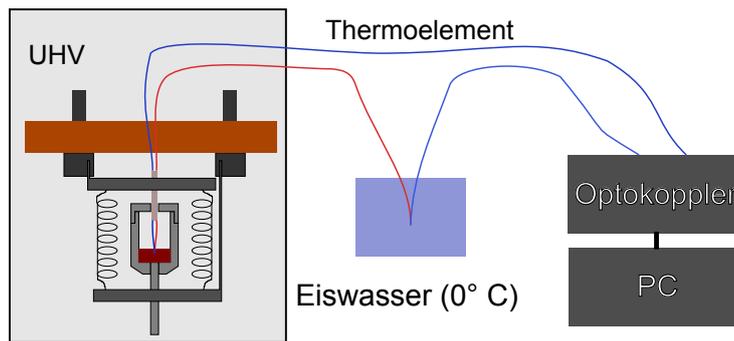


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Temperatureichung. Im Tiegel und im Eiswasser (Temperaturreferenz) befindet sich je ein Thermoelement, deren Thermospannungsdifferenz über einen Optokoppler und eine DA-Karte vom PC ausgelesen wird.

eine Temperatureichung durchgeführt.

Der hierzu verwendete Aufbau ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Der Tiegel wurde zunächst mit Wolfram-Pulver als Dummy-Material gefüllt und ein Thermoelement als Temperatursonde eingebracht. Über die Thermoelementdurchführung an der UHV-Kammer wurde die Thermospannung nach außen geführt, wo ein zweites Thermoelement in Eiswasser als Referenzmessung dient. Da beim Anlegen der Hochspannung an den Tiegel ebenfalls die gesamte Thermoelementkonstruktion samt Temperaturreferenz auf Hochspannung liegt, befand sich dieser Teil in einem faradayschen Käfig und das Signal wurde mit einem Optokoppler von der Hochspannung entkoppelt. Letzterer diente auch zur Verstärkung des Signals, das mit einer DA-Karte vom PC ausgelesen wurde. Erhöht man nun bei konstantem Filamentstrom schrittweise die am Tiegel anliegende Hochspannung und damit die Heizleistung aus Gleichung (2.15), so lässt sich ein Zusammenhang zwischen der auf den Tiegel gegebenen Leistung und der Temperatur im Inneren des Tiegels ableiten.

In Abbildung 2.8 ist die aufgenommene Eichkurve dargestellt, die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus der Genauigkeit der Thermoelemente, die mit 1% angegeben ist. Dies ergibt einen Fehler für die Temperatureichung von 1,4%. Die Kurve gibt auch gleichzeitig den Messbereich der Apparatur an.

Zur Überprüfung der Eichung wurde ausgenutzt, dass der Schmelzpunkt von Kupfer im Messbereich liegt. Hierzu wurde der Tiegel mit Kupferpulver gefüllt und ein kleiner Kupferdraht hineingesteckt, wie es in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Die Quarzwaage ist durch ein UHV-Fenster zu ersetzen, das

2 Dampfdruckmessungen

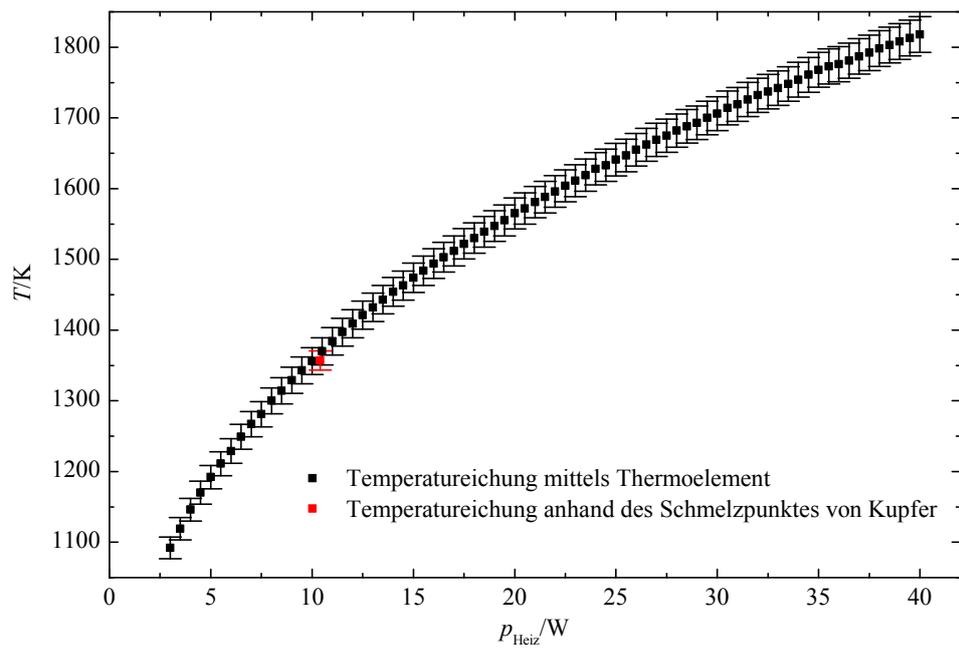


Abbildung 2.8: Temperatureichkurve aus der im Text beschriebenen Temperatureichung. Zusätzlich ist noch der Punkt, an dem das Schmelzen von Kupfer beobachtet wurde, eingezeichnet.

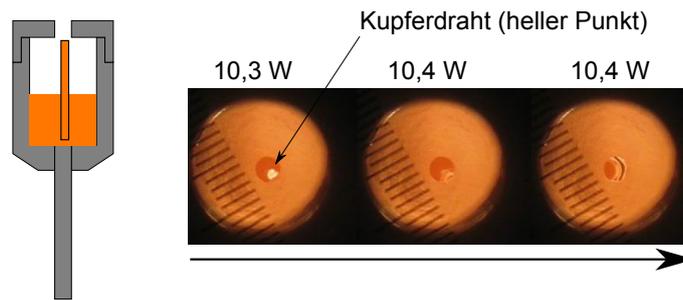


Abbildung 2.9: Mit Kupferpulver und Kupferstab bestückter Tiegel und Sequenzen aus einem Video, vom Einsetzen des Schmelzens des Kupfers im Tiegel.

einen direkten Blick auf den Tiegel und dessen Inhalt erlaubt. Insbesondere der Draht ist so gut sichtbar und dadurch lässt sich auch der Schmelzprozess beim Erreichen der entsprechenden Temperatur gut beobachten. In Abbildung 2.9 sind Sequenzen von einer entsprechenden Videoaufnahme zu sehen. Man erkennt deutlich, wie der Draht kurz nach Erhöhung der Heizleistung von 10,3 auf 10,4 Watt verschwindet. Der Messpunkt für den Schmelzpunkt ist ebenfalls in Abbildung 2.8 eingezeichnet und bestätigt die Temperatureichung mit dem Thermoelement.

2.2.4 Durchführung der Messungen

Vor der eigentlichen Durchführung der Messung wurde zunächst die Füllmenge m_{Start} des Tiegels mit einer Mikrowaage bestimmt. Nach Einbau des Verdampfers, wurde die Kammer ausgeheizt und die Resonanzfrequenz f_{Start} der Quarzwaage ausgelesen. Anschließend wurde die Heizleistung langsam erhöht, bis auf der Quarzwaage eine Rate messbar war. Für die Messung selbst wurden nun mehrere Leistungsrampen durchgeführt und das Signal der Quarzwaage aufgezeichnet. Für die einzelnen Abschnitte konstanter Heizleistung wurde durch Anfitzen einer Geraden an die Messpunkte die Änderung der Massenbelegung $(d\rho/dt)_{\text{QCM}}$ bestimmt. Nach Abschluss aller Messungen wurde die Frequenz f_{Ende} der Quarzwaage erneut bestimmt und nach Ausschleusen des Tiegels wurde die Masse von verbliebenem Material m_{Ende} gewogen, falls der Tiegel nicht vollständig leer gedampft wurde. Aus diesen Werten, für die Frequenzen und der insgesamt verdampften Masse, lässt sich nun leicht der Korrekturfaktor K berechnen.

Für Metalle kann der Verdampfkoeffizient $\alpha(T)$ mit eins genähert werden [74], weshalb hier nur eine Messung durchgeführt werden muss und

2 Dampfdruckmessungen

der Gleichgewichtsdampfdruck anschließend nach Gleichung (2.20) berechnet werden kann. Bei anderen Materialien müssen zwei Messungen mit unterschiedlichen Tiegelöffnungen durchgeführt werden. In diesem Fall wurde zunächst $\alpha(T)$ bestimmt und die Daten gefittet, um anschließend auch hier die Gleichgewichtsdampfdrücke nach Gleichung (2.20) zu bestimmen.

2.2.5 Messungengenauigkeiten

Für die Berechnung von $\alpha(T)$ nach Gleichung (2.9) wird über mehrere Messreihen gemittelt und der angegebene Fehler ist die statistische Abweichung des Mittelwertes, die im Fall von SiO etwa bei 0,02 liegt. Bei der Berechnung des Gleichgewichtsdampfdruckes nach Gleichung (2.20) wurde der Fehler Δp_{eq} mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung folgender Fehler berechnet:

$$\begin{aligned} \Delta p_{\text{eq}} = & \left[\left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial A_{\text{O}}} \Delta A_{\text{O}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial W_{\text{O}}} \Delta W_{\text{O}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial A} \Delta A \right)^2 \right. \\ & + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial \alpha(T)} \Delta \alpha(T) \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial m_{\text{Fuellung}}} \Delta m_{\text{Fuellung}} \right)^2 \\ & + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial W_{\text{Zelle}}} \Delta W_{\text{Zelle}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial \rho_{\text{QCM,total}}} \Delta \rho_{\text{QCM,total}} \right)^2 \\ & \left. + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{QCM}}} \Delta \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{QCM}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\text{eq}}}{\partial T} \Delta T \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Die Unsicherheiten liegen hierbei hauptsächlich in der Messung der geometrischen Größen der Öffnung sowie der Bestimmung von Temperatur und der Änderung der Massenbelegung $(d\rho/dt)_{\text{QCM}}$. Für die Fläche der Öffnung und der Probenoberfläche wurde ein relativer Fehler von 10% angenommen. Das Verhältnis von L/r liegt ebenfalls in dieser Größenordnung, was zu einem relativen Fehler von 4% für die Clausiusfaktoren führt. Für die Änderung der Massenbelegung wird ebenfalls ein Fehler von 10% abgeschätzt. Für die Temperatureichung, die einen Fehler von 1,4% aufweist, wurde ein etwas größerer Wert von 2% verwendet, um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Messung nicht *in situ* erfolgt. Für den Verdampfungskoeffizienten wurde für Kupfer wie für die anderen hier nicht aufgeführten Werte ein relativer Fehler von 1% angenommen und im Falle von SiO ein $\Delta \alpha(T)$ von 0,02.

2.3 Ergebnisse und Diskussion der Dampfdruckmessungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt. Zuerst wurde der wohlbekannte Dampfdruck von Kupfer gemessen, um die Funktionsfähigkeit der hier vorgestellten Messmethode zu überprüfen. Im Anschluss wurden der Verdampfungskoeffizient und der Gleichgewichtsdampfdruck von SiO bestimmt. Die Messungen wurden hierbei wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben durchgeführt.

2.3.1 Kupfer

Die Messungen an Kupfer wurden mit einer Tiegelöffnung mit einem Durchmesser von $0,79 \pm 0,06$ mm durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurde Kupferpulver der Firma Alfa Aesar (100 mesh, CAS 7440-50-8) mit einer Reinheit von 99,999% (metals basis) verwendet. In Abbildung 2.10 ist der Logarithmus der gemessenen Gleichgewichtsdampfdrücke zusammen mit Literaturdaten [35] über der reziproken Temperatur aufgetragen. Hierbei sind die Ergebnisse in Sublimation aus der festen Phase unterhalb des Schmelzpunktes bei 1358 K und in Verdampfen aus der flüssigen Phase unterteilt. Die Literaturdaten, die hier zum Vergleich herangezogen werden, stellen bereits eine Mittelung über verschiedene experimentelle Daten dar [35]. Über den kompletten Temperaturbereich zeigen die gemessenen Dampfdrücke den erwarteten linearen Verlauf, was für die Gültigkeit der zugrunde liegenden Theorie im Messbereich spricht. Es ist deutlich zu sehen, dass die Werte dieser Arbeit für hohe Temperaturen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten aufweisen und nur im niedrigeren Temperaturbereich leicht abweichen und beginnen zu streuen. Letzteres ist auf die Genauigkeit der Quarzwaage zurückzuführen, die bei den geringen Aufdampfraten zum Tragen kommt. Diese Ergebnisse stellen eine deutliche Verbesserung gegenüber den Messungen in früheren Arbeiten [32, 33] dar, die noch mit einem einfachen Filament durchgeführt wurden und eine deutliche Abweichung von den Literaturdaten zeigten. Diese neuen Messungen demonstrieren damit erstmals die Funktionsfähigkeit des Aufbaus und zeigen, dass der Einsatz der neuen Filamentanordnung die Probleme mit dem Temperaturgradienten beheben konnte. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten, um die Abweichungen zu reduzieren, werden in Abschnitt 2.4 diskutiert.

Die Anpassung einer Funktion des Typs $\ln p_{GG} = -A/T + B$ an die Messda-

2 Dampfdruckmessungen

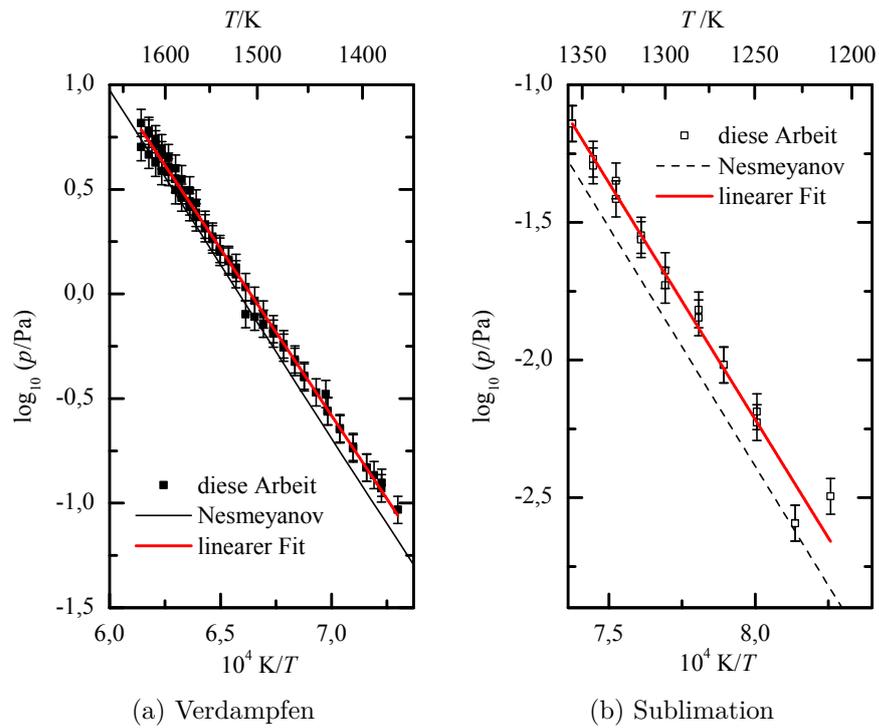


Abbildung 2.10: Der Gleichgewichtsdampfdruck von Kupfer gemessen für die feste (b) und flüssige (a) Phase zusammen mit Literaturdaten [35] und einem linearen Fit. Für hohe Temperaturen stimmen die hier bestimmten Werte sehr gut mit den Literaturdaten überein, lediglich für niedrigere Temperaturen finden sich kleine Abweichungen.

2.3 Ergebnisse und Diskussion der Dampfdruckmessungen

ten für die feste und flüssige Phase führt zu folgenden Gleichungen:

$$\ln \left(\frac{p_{\text{GG, fest}}}{\text{Pa}} \right) = (-39,6 \pm 1,3) \frac{10^3}{T/\text{K}} + (26,5 \pm 1,1), \quad (2.22)$$

$$\ln \left(\frac{p_{\text{GG, flüssig}}}{\text{Pa}} \right) = (-36,95 \pm 0,26) \frac{10^3}{T/\text{K}} + (24,53 \pm 0,17). \quad (2.23)$$

Mit Hilfe von Gleichung (2.4) lässt sich hieraus die Änderung der Verdampfungsbeziehungweise Sublimationsenthalpie bestimmen, die sich zu $\Delta H_{1284 \text{ K}}^{\text{sublimation}} = 329 \pm 11 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H_{1500 \text{ K}}^{\text{verdampfen}} = 307 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ ergeben. Um beide Größen auf die gewünschten Temperaturwerte zu referenzieren, um zum Beispiel die Standardenthalpie $\Delta H_{298 \text{ K}}$ zu bestimmen, muss die Änderung der Wärmekapazität berücksichtigt werden. Diese lässt sich aus Literaturwerten für die verschiedenen Phasen entnehmen. In diesem Fall wurden die Werte für die feste und flüssige Phase aus [38] entnommen und für die Gasphase aus [37]. Die entsprechenden Funktionen sind im Anhang A.1 zu finden. Anhand dieser Werte lässt sich das Integral in Gleichung (2.5) für den erforderlichen Temperaturbereich berechnen. Im Folgenden wurden die Werte sowohl auf den Schmelzpunkt zur Berechnung der Schmelzenthalpie [39, 40]

$$\Delta H_{1358 \text{ K}}^{\text{schmelzen}} = \Delta H_{1358 \text{ K}}^{\text{sublimation}} - \Delta H_{1358 \text{ K}}^{\text{verdampfen}}, \quad (2.24)$$

als auch auf Normalbedingungen zur Berechnung der Standardenthalpie $\Delta H_{298 \text{ K}}$, referenziert. Die hierzu benötigten Integralwerte finden sich ebenfalls im Anhang A.1. Die Werte für die Enthalpien sind in Tabelle 2.1 zusammen mit entsprechenden Literaturdaten aufgelistet. Wie sich zeigt, stimmt dieser für die Standardenthalpie $\Delta H_{298 \text{ K}}$ sehr gut mit den Literaturdaten überein, und auch alle anderen Werte weisen eine zufriedenstellende Übereinstimmung auf, was als Beweis für die Funktionsfähigkeit des Aufbaus angesehen werden kann.

2 Dampfdruckmessungen

Tabelle 2.1: Vergleich der Verdampfungsenthalpien mit Literaturdaten (alle Werte in kJ/mol)

	diese Arbeit	[39]	[40]	[38]	[41]
$\Delta H_{1284\text{ K}}^{\text{sublimation}}$	329 ± 11	332			
$\Delta H_{1358\text{ K}}^{\text{sublimation}}$	328 ± 11	331			
$\Delta H_{1500\text{ K}}^{\text{verdampfen}}$	307 ± 2	316			
$\Delta H_{1358\text{ K}}^{\text{verdampfen}}$	309 ± 2	318			
$\Delta H_{1358\text{ K}}^{\text{schmelzen}}$	20 ± 11	13			13,14
$\Delta H_{298\text{ K}}$	336 ± 11	339	337	337,6	337,6

2.3.2 Siliziummonoxid

Nach den erfolgreichen Kupfermessungen wurden Messungen an SiO durchgeführt. Da in diesem Fall zusätzlich der Verdampfungskoeffizient $\alpha(T)$ zu bestimmen ist, wurden Messungen mit Tiegelöffnungen unterschiedlicher Öffnungsdurchmesser ($0,79 \pm 0,06$ mm und $0,5 \pm 0,04$ mm) durchgeführt. Als Ausgangsmaterial kam amorphes SiO Pulver (325 mesh) mit einer Massen-Reinheit von 99,99% der Firma Mateck zum Einsatz. Anhand der beiden Messreihen wurde der Verdampfungskoeffizient $\alpha(T)$ nach Gleichung (2.9) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.11a im Vergleich mit Literaturdaten [61, 62] dargestellt. Die Datenpunkte stimmen sehr gut mit den Werten von Ferguson & Nuth [62] überein und liegen nur leicht über der von Rocabois *et. al.* [61] angegebene Kurve ($\alpha(T) = 0,1687 - 2,909 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,373 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$). Das Anpassen eines Polynoms zweiten Grades lieferte

$$\alpha(T) = 0,20821 - 3,12269 \cdot 10^{-4} \cdot T/\text{K} + 1,35599 \cdot 10^{-7} \cdot T^2/\text{K}^2. \quad (2.25)$$

Mit diesem Ergebnis wurden die Gleichgewichtsdampfdrücke mittels Gleichung (2.20) berechnet. Diese sind in Abbildung 2.11b mit entsprechenden Literaturdaten [58, 60–62] dargestellt. Wie bei der Kupfermessung zeigt sich der lineare Verlauf über den kompletten Bereich, der die Selbstkonsistenz der Messung und die Gültigkeit der Theorie bis hin zu den höheren Drücken zeigt. Vermutlich sind die Wirkungsquerschnitte für Stöße zwischen den Molekülen in der Gasphase relativ klein. Es ist direkt erkennbar, dass die in dieser Arbeit bestimmten Dampfdrücke von den bisherigen Messungen abweichen und sowohl niedriger sind, als auch eine andere Steigung aufweisen. Letztere scheint den Messungen von Günther [60] zu entsprechen. Zur genaueren Auswertung, wur-

2.3 Ergebnisse und Diskussion der Dampfdruckmessungen

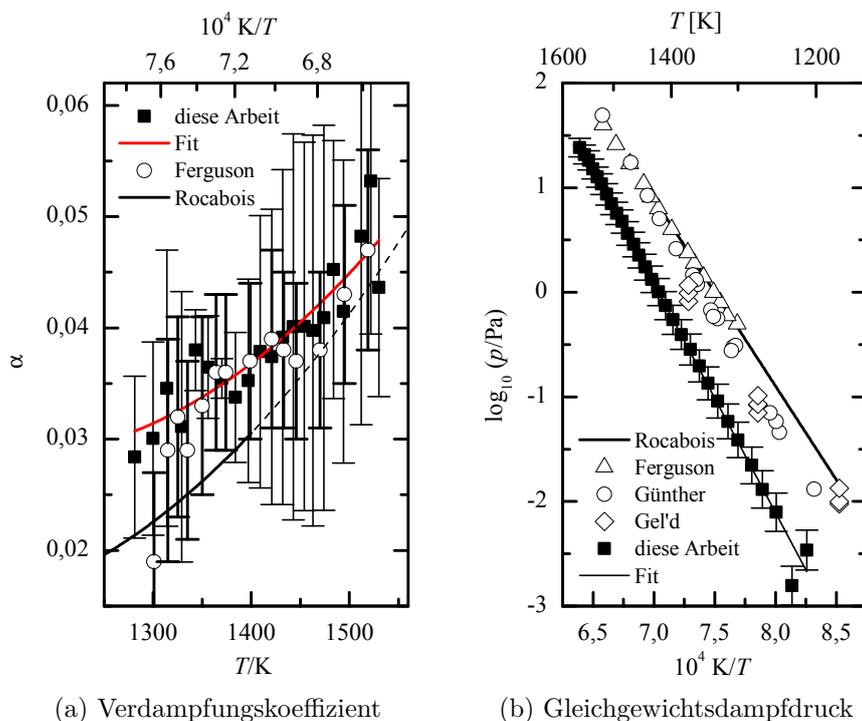


Abbildung 2.11: In (a) sind die Werte für den Verdampfungskoeffizienten $\alpha(T)$ im Vergleich mit Literaturdaten [61, 62] dargestellt. Die Daten weisen eine gute Übereinstimmung auf. Zur Bestimmung wurden zwei Messungen mit Öffnungsdurchmessern der Knudsenzelle von 0,79 mm und 0,5 mm durchgeführt. In (b) werden die Gleichgewichtsdampfdrücke für SiO mit Literaturdaten [58, 60–62] verglichen. Die Messungen dieser Arbeit zeigen niedrigere Dampfdrücke, mögliche Ursachen für die Diskrepanzen werden im Text diskutiert.

2 Dampfdruckmessungen

Tabelle 2.2: Werte für die Sublimationsenthalpie ΔH_T und die berechnete Standardenthalpie $\Delta H_{298\text{ K}}$ aus verschiedenen Arbeiten (alle Werte in kJ/mol).

	diese Arbeit	[58]	[60]	[61]	[62]
$\Delta H_{1400\text{ K}}^{\text{sublimation}}$	419 ± 4				
$\Delta H_{298\text{ K}}$	432 ± 4	321	410	360 ± 4	351 ± 11

den die Dampfdruckdaten mit einer Gleichung der Form $\ln p_{\text{GG}} = -A/T + B$ beschrieben:

$$\ln \left(\frac{p_{\text{GG, fest}}}{\text{Pa}} \right) = (-50,4 \pm 0,5) \frac{10^3}{T/\text{K}} + (35,5 \pm 0,4), \quad (2.26)$$

woraus nach Gleichung (2.4) die Sublimationsenthalpie $\Delta H_{1400\text{ K}}^{\text{sublimation}} = 419 \pm 4$ kJ/mol bestimmt wurde, die unter Berücksichtigung der Wärmekapazitäten wieder auf Normalbedingungen umgerechnet werden kann. Für die feste Phase wurden hierzu die Werte aus [48] entnommen und für die Gasphase aus [38]. Die entsprechenden Gleichungen finden sich zusammen mit dem verwendeten Integralwert im Anhang A.1. Die Standardenthalpie $\Delta H_{298\text{ K}}$ ergibt sich zu:

$$\Delta H_{298\text{ K}}^{\text{sublimation}} = 432 \pm 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (2.27)$$

In Tabelle 2.2 wird dieser Wert mit entsprechenden Literaturdaten [58, 60–62] verglichen. Die in dieser Arbeit bestimmte Verdampfungsenthalpie liegt über den bisherigen Literaturdaten und zeigt lediglich eine grobe Übereinstimmung mit dem von Günther [60] bestimmten Wert.

Aufgrund der Kupfermessungen in Übereinstimmung mit Literaturdaten, siehe Abschnitt 2.3.1, ist nicht von einer grundsätzlichen Fehlfunktion des verwendeten Aufbaus auszugehen. Mögliche Ursachen für die unterschiedlichen Werte könnten in dem verwendeten Ausgangsmaterial im Zusammenspiel mit der zur Bestimmung der Dampfdrücke verwendeten Methode liegen. Während bei Ferguson *et. al.* [62] direkt der Massenverlust der Zelle bestimmt wurde, wird bei dem hier verwendeten Ansatz, wie auch in der Arbeit von Günther [60], das Gewicht des Kondensates auf einem Kollektor beziehungsweise der Quarzwaage gemessen. Von spektroskopischen Untersuchungen weiss man, dass unter UHV-Bedingungen beim Verdampfen von SiO_2 auf einem Substrat bei Raumtemperatur nur SiO kondensiert und der Sauerstoff nicht eingebaut

wird [24]. Falls nun das verwendete Ausgangsmaterial eine leicht veränderte Stöchiometrie aufweist und überschüssigen Sauerstoff enthält, so würde dieser in dem hier verwendeten Aufbau nicht direkt gemessen, sondern lediglich in den Korrekturfaktor (Gleichung (2.17)) eingehen. Während zum Beispiel Verkippungen des Tiegels immer zu einem $K < 1$ führen, sollten zusätzliche Komponenten des Ausgangsmaterials, die nicht mit der Quarzwaage gemessen werden können, zu einem $K > 1$ führen. Dies konnte für keine der Messungen beobachtet werden. Die Untersuchung identischen Ausgangsmaterials mit verschiedenen Apparaturen und experimentellen Ansätzen könnte dazu beitragen die Widersprüche in den verschiedenen Datensätzen aufzulösen.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte mit einem Versuchsaufbau, basierend auf einem Elektronenstoßverdampfer und einer Quarzwaage, der Dampfdruck von Kupfer mit zufriedenstellender Genauigkeit reproduziert werden. Damit konnte erstmals auch die Funktionsfähigkeit dieses experimentellen Ansatzes gezeigt werden. Wesentlich war hierzu die Veränderung der Filamentanordnung zum Heizen der Knudsenzelle im Vergleich zu früheren Arbeiten [32, 33]. Damit konnte eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Zelle erreicht werden, wie sie für eine korrekte Bestimmung der Dampfdrücke erforderlich ist.

Ausgehend hiervon wurden der Verdampfungskoeffizient und der Gleichgewichtsdampfdruck von SiO bestimmt. Während ersterer eine sehr gute Übereinstimmung mit existierenden Literaturdaten aufweist, sind die bestimmten Gleichgewichtsdampfdrücke niedriger; mögliche Ursachen wurden bereits in Abschnitt 2.3.2 diskutiert. Diese niedrigeren Dampfdrücke haben jedoch weitreichende Auswirkungen für astrophysikalische Anwendungen und die Kondensation von Staubteilchen [56]. Während mit wesentlich höheren Dampfdruckdaten von Schick [63] gezeigt wurde, dass die Kondensationstemperatur in der Größenordnung von 500 K liegt [53], deuten neuere Messungen bereits auf einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck hin und damit auf eine höhere Kondensationstemperatur [54, 62]. Mit den hier gemessenen Daten nähert sich diese weiter dem Temperaturbereich an, in dem die Bildung von Silikaten tatsächlich erfolgt. Entsprechende Modellrechnungen mit den Dampfdruckdaten dieser Arbeit müssen zeigen, ob dies bereits ausreichend ist, um die Rolle von SiO als möglichen Kandidaten für die Staubkondensation zu bestätigen.

Für den Aufbau selbst sind weitere Verbesserungen denkbar, die es ermöglichen, den Messbereich zu erweitern und präzisere Messungen durchzuführen. Hier ist zunächst die Temperatureichung zu nennen, die anhand weiterer

2 Dampfdruckmessungen

Schmelzpunkte in ihrem Verlauf bestätigt und mit der Möglichkeit einer *in situ* Temperaturmessung während der Messung kontrolliert werden könnte. Das größte Optimierungspotenzial besteht sicherlich bei der verwendeten Quarzwaage; während es sich in dieser Arbeit um einen sehr einfachen Eigenbau handelt, gibt es auch die Möglichkeit, eine kühlbare Quarzwaage zu verwenden und damit den Haftkoeffizienten zu beeinflussen und beispielsweise sicherzustellen, dass alle Teilchen tatsächlich kondensieren. Des Weiteren gibt es Quarzwaagen, die einen zweiten Kristall als Referenz verwenden, der selbst nicht bedampft wird. Hierdurch lassen sich Temperatureinflüsse eliminieren, die im bestehenden Aufbau den Messbereich zu niedrigen Dampfdrücken hin limitieren.

3 Infrarotspektroskopie

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen (Abschnitt 3.1) sowie die experimentellen Grundlagen (Abschnitt 3.2) der infrarotspektroskopischen Untersuchung dünner Filme im UHV erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse zu den Messungen an verschiedenen Materialien, wie Siliziumdioxid, Siliziummonoxid, Eisen und Magnesium sowie Messungen zur Wechselwirkung von Metallpartikeln mit den Schwingungsbanden von Siliziumoxiden und Messungen an amorphen Silikatschichten mit unterschiedlichem Eisengehalt vorgestellt.

3.1 Theoretische Grundlagen

Zum Verständnis der infrarotspektroskopischen Messungen ist es wichtig, die Wechselwirkung zwischen einem Festkörper und einer elektromagnetischen (EM) Welle genauer zu verstehen. Ziel ist es, die Reaktion der Materie auf das eingestrahlte Licht, beschrieben durch die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$, mit mikroskopischen Größen im Festkörper in Verbindung zu bringen und mit einem geeigneten Modell zu beschreiben. Im Fall dünner Filme gilt es, hierbei zusätzliche Effekte durch die Grenzflächen und Dimension des Systems zu berücksichtigen. Entsprechende Darstellungen finden sich in den meisten Büchern der Festkörperphysik [78, 79] sowie in der entsprechenden Spezialliteratur (z.B. [80]), weshalb sie hier nur relativ kurz wiedergegeben werden sollen.

Nach der Beschreibung der optischen Eigenschaften von Festkörpern, bei der das Drude-Modell zur Beschreibung von Metallen, mit den Korrekturen, die im Fall dünner Filme anzuwenden sind sowie ein Oszillatormodell für amorphe Dielektrika im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen, folgt eine Einführung in die verschiedenen Wachstumsarten dünner Filme.

3.1.1 Optische Eigenschaften von Festkörpern

In der klassischen Behandlung erfolgt die Beschreibung des elektrischen Feldes durch die Maxwell-Gleichungen. Unter der Annahme eines isotropen, nicht magnetischen Mediums lässt sich das E-Feld im Medium als fortlaufende Welle

3 Infrarotspektroskopie

in z-Richtung mit Dämpfungsterm durch die Gleichung

$$E(z, t) = E_0 \exp \left[-\Im \left(\sqrt{\epsilon(\omega)} \right) \frac{\omega z}{c} \right] \exp \left[-i \left(\omega t - \Re \left(\sqrt{\epsilon(\omega)} \right) \frac{\omega z}{c} \right) \right] \quad (3.1)$$

beschreiben, mit der Amplitude des elektrischen Feldes E_0 , der Lichtgeschwindigkeit c , der Kreisfrequenz ω und der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$. Die Dispersionsrelation für diese Welle lautet

$$k^2 = \frac{\epsilon \omega^2}{c^2}. \quad (3.2)$$

Die dielektrische Funktion ist hierbei eine frequenzabhängige, komplexe Funktion

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (3.3)$$

mit dem Realteil ϵ' und dem Imaginärteil ϵ'' . Der Realteil von $\sqrt{\epsilon}$ wird als Brechzahl n und der Imaginärteil als Extinktionskoeffizient K bezeichnet. Zusammen ergeben sie den komplexen Brechungsindex eines Mediums

$$\hat{n} = n + iK = \sqrt{\epsilon}. \quad (3.4)$$

Die dielektrische Funktion kann demnach aus spektroskopischen Messungen bestimmt werden, da sie die Transmissions- und Reflexionseigenschaften des Festkörpers beschreibt. Welche Beiträge hierbei im Fall der Untersuchung dünner Filme eine Rolle spielen, wird in Abschnitt 3.1.1.2 genauer erläutert.

Da dem Experiment typischerweise die Intensität

$$I \propto EE^* = |E_0|^2 \exp(-2\omega K z/c) \quad (3.5)$$

zugänglich ist, soll noch kurz der Zusammenhang zum Lambert-Beerschen-Gesetz erwähnt werden, nach dem die Intensität einer EM-Welle in Materie exponentiell abklingt [81]

$$I = I_0 \exp(-\alpha z). \quad (3.6)$$

Daraus erhält man den Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten α und dem Extinktionskoeffizienten K zu $\alpha = 2\omega K/c$.

In der Spektroskopie wird anstelle der Kreisfrequenz ω häufig die Wellenzahl

ν verwendet, die gerade der inversen Wellenlänge

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc} \quad (3.7)$$

entspricht [82]. Nachfolgend wird auch bei Verwendung der Wellenzahl von ω gesprochen.

3.1.1.1 Dielektrika

Legt man an ein Dielektrikum ein äußeres elektrisches Feld E an, so führt dieses zu einer Polarisierung P , die über

$$P = (\epsilon - 1)E \quad (3.8)$$

mit der dielektrischen Funktion verknüpft ist. Dabei werden verschiedene Beiträge durch dipolare, elektronische und ionische Polarisierung unterschieden [79], die jeweils in einem charakteristischen Frequenzbereich dominieren und für niedrigere Frequenzen nur noch einen konstanten Beitrag liefern. Im Infraroten ist der ionische Beitrag, also die Interaktion mit optischen Phononen relevant, die nachfolgend etwas genauer erläutert werden soll. Die Ausführungen dieses Abschnittes orientieren sich dabei weitestgehend an der Darstellung in [79].

Zunächst gilt es, sich zu überlegen, welchem elektrischen Feld E_{lok} ein Atom ausgesetzt ist. Dieses lokale Feld setzt sich aus dem externen Feld und dem durch die Polarisierung hervorgerufenen Gegenfeld der restlichen Atome zusammen. In der Lorentz-Näherung lässt sich das lokale Feld E_{lok} für eine kubische Anordnung der Atome als Summe des externen Feldes E_{ext} , eines Depolarisationsfeldes E_{D} und des Lorentzfeldes E_{L} schreiben:

$$E_{\text{lok}} = E_{\text{ext}} + E_{\text{D}} + E_{\text{L}} = E_{\text{ext}} - f \frac{P}{\epsilon_0} + E_{\text{L}}, \quad (3.9)$$

wobei der Beitrag des Depolarisationsfeldes durch $-f(P/\epsilon_0)$ beschrieben wird und der Faktor f von der Probengeometrie abhängt. Das Lorentzfeld ergibt sich zu

$$E_{\text{L}} = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (3.10)$$

Betrachtet man nun einen Ionenkristall mit zweiatomiger Basis, so lässt sich die Bewegung der Untergitter unter dem Einfluss des elektrischen Feldes durch

3 Infrarotspektroskopie

die Differenzialgleichung

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} u + \mu \gamma \frac{d}{dt} u + \mu \omega_0^2 u = -e E_{\text{lok}} \quad (3.11)$$

mit der reduzierten Masse μ , dem Dämpfungsterm γ und der relativen Verschiebung u beschreiben. Die Lösung dieser Gleichung ist gegeben durch

$$u(t) = -\frac{q}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_{\text{lok}}(t). \quad (3.12)$$

Die Gesamtpolarisation der Probe lässt sich nun als Summe der elektronischen und ionischen Beiträge mit der Dichte der Ionenpaare n schreiben als

$$P(t) = nqu(t) + n\epsilon_0\alpha E_{\text{lok}}(t). \quad (3.13)$$

Das lokale elektrische Feld variiert, je nachdem ob man longitudinal optische (LO) ($f = 1$) oder transversal optische (TO) ($f = 0$) Schwingungen des Gitters betrachtet. Unter Vernachlässigung der Dämpfung lässt sich aus den Gleichungen 3.12 und 3.13 die Schwindung der TO- und LO-Phononen am Γ -Punkt [79] berechnen zu

$$\omega_t^2 = \omega_0^2 - \frac{nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \quad (3.14)$$

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 + \frac{2nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{1 - \frac{2n\alpha}{3}}. \quad (3.15)$$

Aus Gleichung (3.12) lässt sich nun die dielektrische Funktion berechnen zu

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) = & 1 + \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \\ & + \frac{nq^2}{3\epsilon_0\mu} \left(\frac{1}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \right)^2 \left[\omega_0^2 - \frac{nq^2}{3\epsilon_0\mu \left(1 - \frac{n\alpha}{3} \right)} - \omega^2 - i\gamma\omega \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Vergleicht man das Ergebnis mit Gleichung (3.14), so erkennt man, dass die Resonanz bei der transversal optischen Gitterschwingung auftritt. In etwas übersichtlicher Form lässt sich die dielektrische Funktion schreiben als

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_t^2(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (3.17)$$

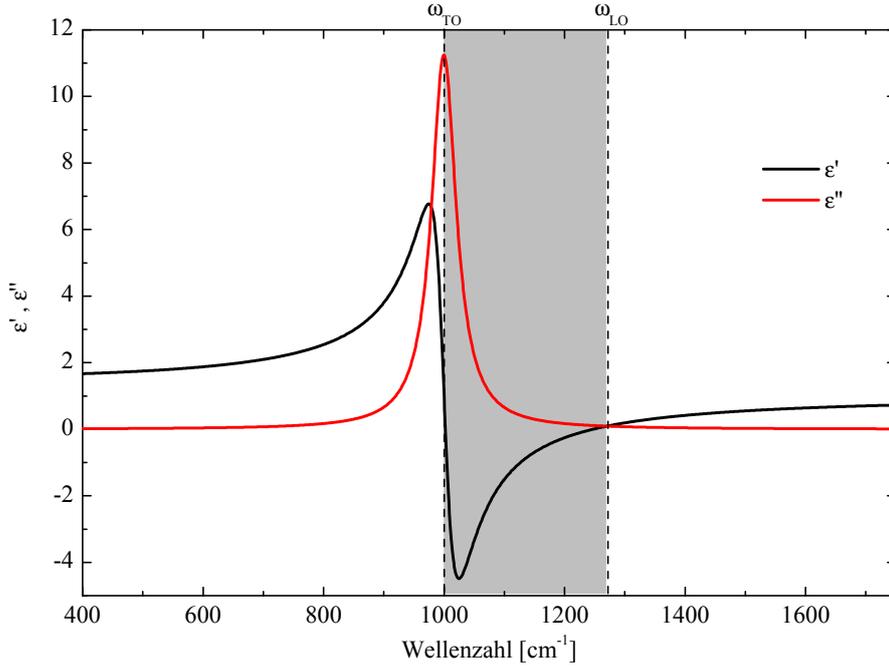


Abbildung 3.1: Darstellung des Real- und Imaginärteils für die dielektrische Funktion gemäß Gleichung (3.18) mit $\epsilon_\infty = 1$, $\Omega = 750 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{TO}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Grau hinterlegt ist die Reststrahlenbande dargestellt, die sich zwischen der TO- und LO-Phononfrequenz befindet.

wobei ϵ_{st} den Beitrag zur dielektrischen Funktion im Grenzfall $\omega \ll \omega_t$ beschreibt und ϵ_∞ entsprechend den langwelligen Grenzfall ($\omega \gg \omega_t$).

Geht man zu mehreren Schwingungen über, so lässt sich diese dielektrische Funktion als Überlagerung von Lorentz-Oszillatoren beschreiben [79, 80]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{m=1}^N \frac{\Omega_m^2}{\omega_{\text{TO},m}^2 - \omega^2 - i\gamma_m\omega}, \quad (3.18)$$

wobei Ω_m die Oszillatorstärke, γ_m die Dämpfung und $\omega_{\text{TO},m}$ die Resonanzfrequenz des transversal optischen Phonons angibt. Der elektronische Beitrag liefert einen konstanten Anteil ϵ_∞ zur dielektrischen Funktion. In Abbildung 3.1 ist der Frequenzgang des Real- und Imaginärteils für dieses Oszillatormodell gezeigt. Die Frequenzen des TO- und LO-Phonons sind ebenfalls eingezeichnet. Den Bereich dazwischen, der in der Abbildung grau hinterlegt ist, bezeichnet

3 Infrarotspektroskopie

man als Reststrahlenbande. In diesem Frequenzbereich wird der Realteil der dielektrischen Funktion negativ und EM-Strahlung dieser Frequenzen wird vom Festkörper reflektiert. Aus diesem Grund werden zur Bestimmung der Phononenfrequenzen von Festkörpern hauptsächlich Reflexionsmessungen verwendet [83]. Außerhalb der Reststrahlenbande können TO-Phononen an die EM-Strahlung koppeln und es bilden sich Mischzustände, sogenannte Phonon-Polaritonen. Eine Alternative zu den Reflexionsmessungen stellen Messungen an dünnen Filmen dar, die aufgrund der Randbedingungen ebenfalls Informationen zu den TO- und LO-Frequenzen liefern können [83], wie im nächsten Abschnitt noch genauer besprochen wird.

Zunächst soll aber noch ein Oszillatormodell vorgestellt werden, das insbesondere zur Beschreibung amorpher Substanzen geeignet ist. Auch wenn die bisherigen Überlegungen strenggenommen nicht für amorphe Substanzen gelten, da die Periodizität der Atomanordnung fehlt, so lassen sich dennoch auch dort entsprechende Anregungen beobachten [79]. Für amorphe Substanzen variieren die Bindungsparameter [24, 25, 79], und um dies zu berücksichtigen, setzt man statt eines Lorentzoszillators eine Überlagerung von gedämpften Lorentzoszillatoren an, die um die Resonanzfrequenz mit einer Standardabweichung σ_j gaußverteilt sind. Nach diesem auf Brendel [84, 85] zurückgehenden Ansatz lässt sich die dielektrische Funktion wie folgt darstellen:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2\pi\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\omega_{j,\text{TO}})^2}{2\sigma_j^2}} \frac{\Omega_j}{x^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} dx. \quad (3.19)$$

Da in dieser Arbeit ausschließlich amorphe Dielektrika untersucht wurden, wird später dieses Modell von Brendel zur Beschreibung der Spektren verwendet.

3.1.1.2 Dünne Filme

Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt wurde, stellt die Messung an dünnen Filmen eine Möglichkeit dar, Informationen über die Phononen eines Materials zu erhalten. Dies ist auf Besonderheiten aufgrund der Randbedingungen zurückzuführen, die im letzten Abschnitt nicht berücksichtigt wurden. Eine solche Transmissionsmessung an einem dünnen Film auf einem halbbunendlichen Substrat ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Für den s- und p-polarisierten Anteil des Lichtes ergeben sich die reflektierten und transmittierten Anteile an den jeweiligen Grenzschichten, die mit i und j bezeichnet

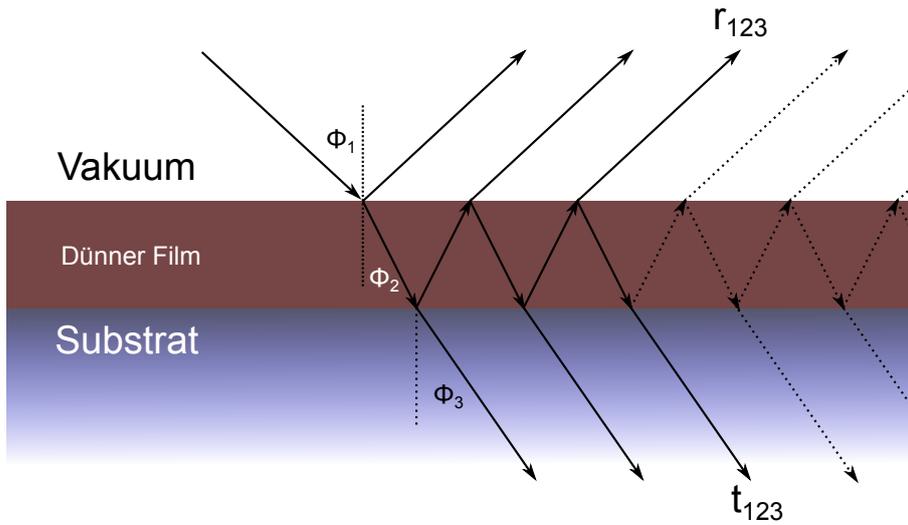


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Transmission und Reflexion an einem Dreischichtsystem mit einem halbunendlichen Substrat

sind, nach den Fresnelgleichungen zu:

$$r_{ij,p} = \frac{n_j \cos \phi_i - n_i \cos \phi_j}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j}; \quad t_{ij,p} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j}; \quad (3.20)$$

$$r_{ij,s} = \frac{n_i \cos \phi_i - n_j \cos \phi_j}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j}; \quad t_{ij,s} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j}. \quad (3.21)$$

Und damit folgen die Koeffizienten für den reflektierten und transmittierten Anteil zu [80]

$$\begin{aligned} r_{123} &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\beta} \left[1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + (r_{21}r_{23}e^{2i\beta})^2 + \dots \right] \\ &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}} \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} t_{123} &= t_{12}e^{i\beta}t_{23} \left[1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + (r_{21}r_{23}e^{2i\beta})^2 + \dots \right] \\ &= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

3 Infrarotspektroskopie

Die Phasenänderung im dünnen Film wird hierbei durch den Faktor $e^{i\beta}$ berücksichtigt, der gegeben ist durch [86]

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\epsilon'' - \epsilon' \sin^2 \phi_1}. \quad (3.24)$$

Das Transmissions- und Reflexionsvermögen ergibt sich für einen dünnen Film auf einem halbumendlichen Substrat hiermit zu [80]:

$$R = |r_{123}|^2 \quad \text{und} \quad T = \frac{n_3 \cos \phi_3}{n_1 \cos \phi_1} |t_{123}|^2. \quad (3.25)$$

Für den Fall, dass die Schichtdicke viel kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist ($d \ll \lambda$), können Näherungsformeln angegeben werden, die erstmals von Berreman [87] für dünne kristalline Filme in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ und der Polarisation des Lichtes angegeben wurden:

$$T_s \approx 1 - \delta \frac{\epsilon''}{\cos \theta}, \quad (3.26)$$

$$T_p \approx 1 - \delta \left[\epsilon'' \cos \theta + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right) \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} \right], \quad (3.27)$$

$$R_s \approx 1, \quad (3.28)$$

$$R_p \approx 1 - 4\delta \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right) \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta}. \quad (3.29)$$

Zur Veranschaulichung sind die verschiedenen Beiträge der dielektrischen Funktion, die in den Gleichungen (3.26)–3.29 auftreten, in Abbildung 3.3 für den Fall eines Lorentzoszillators gemäß Gleichung (3.18) dargestellt. Interessant ist hierbei, dass durch die Randbedingungen nicht nur Absorptionen im Bereich der TO-Phononen auftreten können, wie man es aufgrund der Transversalität des Lichtes vermuten könnte, sondern dass bei schrägem Lichteinfall und in Reflexion auch Banden bei $\left(\epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2) \right)$ auftreten. Diese sogenannten Berreman-Moden liegen für starke Oszillatoren gerade bei der Frequenz der LO Phononen [33]. Für Schichtsysteme auf einem Substrat und amorphe Substanzen sind diese Überlegungen entsprechend zu erweitern, wie es in [33, 86, 88] gemacht wurde.

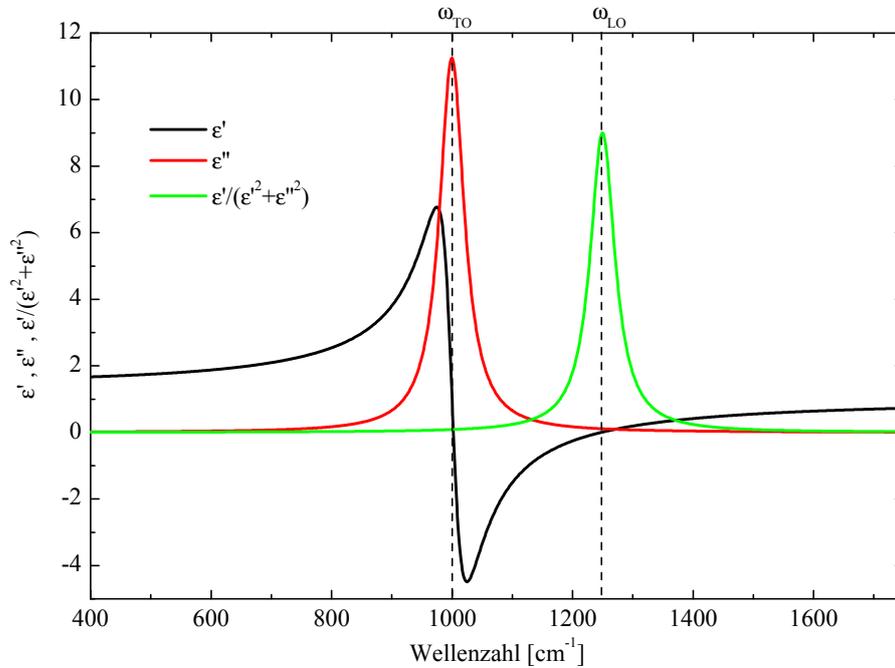


Abbildung 3.3: Darstellung für die verschiedenen Beiträge der dielektrischen Funktion, die in den verschiedenen Messgeometrien, beschrieben durch die Gleichungen (3.26)–(3.29), auftreten. Als dielektrische Funktion wurde ein Oszillatormodell gemäß Gleichung (3.18) verwendet, mit $\epsilon_{\infty} = 1$, $\Omega = 750 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{TO}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Man erkennt, dass neben den Beiträgen am Maximum des Imaginärteils bei senkrechtem Lichteinfall, in Reflexion auch eine Bande beim Maximum von $(\epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2))$ beobachtet werden kann. Diese sogenannte Berreman-Mode entspricht für starke Oszillatoren in etwa der Frequenz des LO-Phonons.

3.1.1.3 Drude-Modell für Metallfilme

Bei Metallen werden die optischen Eigenschaften durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem einfallenden Licht bestimmt. Hierbei führt ein äußeres Feld zu einem Strom $j = \sigma E$. Über einen weiten Frequenzbereich lassen sich die optischen Eigenschaften anhand des Drude-Modells [89, 90] beschreiben, das in der quantenmechanischen Beschreibung der Leitfähigkeit nach Sommerfeld [91] nur durch Einführung einer effektiven Masse modifiziert werden muss, die dem Einfluss des Kristallpotentials Rechnung trägt. Löst man die Bewegungsgleichung für Elektronen mit Ladung e und der effektiven Masse m_{eff} im äußeren Feld E und nimmt an, dass die Wechselwirkung der Elektronen über Stöße verläuft, so erhält man die dielektrische Funktion der Form

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 - i\omega\omega_{\tau}}, \quad (3.30)$$

mit den beiden Drude-Parametern, der Stoßrate ω_{τ} und der Plasmafrequenz

$$\omega_{\text{p}} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_{\text{eff}}}}. \quad (3.31)$$

Der Beitrag $\epsilon(\infty)$ steht für die Hintergrundpolarisation und berücksichtigt den Beitrag der Ionenrümpfe. Im Infraroten kann $\epsilon(\infty) = 1$ gesetzt werden [92]. Aufgrund der Näherungen, die dem Drude-Modell zu Grunde liegen (siehe [78]), muss in einigen Fällen eine Frequenzabhängigkeit der Drude-Parameter berücksichtigt werden [93–97], da zusätzliche Beiträge durch Elektron-Elektron-, Elektron-Defekt- und Elektron-Phonon-Streuung eine Frequenzabhängigkeit der Stoßrate der Form [93, 98, 99]

$$\omega_{\tau}(\omega) = \omega_{\tau 0} + \gamma\omega^2 \quad (3.32)$$

verursachen.

3.1.1.4 Dünnschichtkorrekturen zum Drude-Modell

Da im Rahmen dieser Arbeit dünne Metallfilme untersucht wurden, deren Schichtdicke sich im Bereich der freien Weglänge der Elektronen bewegt, sind weitere Korrekturen am Drude-Modell notwendig, um sowohl klassische als auch quantenmechanische Korrekturen zu berücksichtigen. Nach der Mathiessenschen-Regel [78, 100] lassen sich diese Beiträge als einzelne Korrekturterme schreiben, über die zur Berechnung der Gesamtstreurate summiert wird. Zunächst muss die Streuung der Elektronen an der Oberfläche, die

auch als *Classical-Size-Effect* (CSE) bezeichnet wird, berücksichtigt werden [93, 95, 101–104]. Dies geschieht durch einen Beitrag der Form

$$\omega_{\tau}^s(d) = \alpha(d) \frac{v_F}{2d} \propto \frac{1}{d} \quad (3.33)$$

mit der Dicke des Films d , der Fermigeschwindigkeit v_F und dem Parameter α , der ursprünglich als Wahrscheinlichkeit für eine nicht-spekulare Streuung an der Oberfläche eingeführt [99, 105], aber in neueren Arbeiten auch verwendet wurde, um Beiträge durch die Oberflächenbeschaffenheit und Topographie des Filmes zu berücksichtigen [93]. In diesem Fall kann α auch Werte größer eins annehmen. Die Gesamtstreurate für einen dünnen Film $\omega_{\tau\text{TF}}$ ergibt sich demnach zu [93]

$$\omega_{\tau\text{TF}} = \omega_{\tau 0} + \gamma\omega^2 + \omega_{\tau}^s(d). \quad (3.34)$$

Um auch *Quantum-Size-Effects* (QSE) [106, 107], Oberflächenzustände [97] und Depolarisationseffekte [108–110] empirisch zu berücksichtigen, kann eine dickenabhängige Plasmafrequenz

$$\omega_{\text{pTF}} = \beta(d)\omega_{\text{p}}(\omega) \quad (3.35)$$

eingeführt werden [93, 111]. Dieses hier beschriebene Modell versagt bei Insel-filmen und auch bei Filmen mit einer zu großen Dicke, sollte aber bei dünnen Metallfilmen nach der Perkolation vernünftige Werte liefern. Für eine genauere Beschreibung der Theorie sei auf die entsprechende Literatur [93, 94, 97, 99] und die dortigen Referenzen verwiesen.

3.1.1.5 Effektiv-Medien-Modelle

Zur Beschreibung von Mischsystemen und Einschlüssen von Partikeln in einem Matrixmaterial kann auf Effektiv-Medien-Modelle zurückgegriffen werden. In dieser Arbeit wurde für diesen Fall ein von Bruggeman entwickeltes Modell verwendet [112, 113]. Hierbei wird eine effektive dielektrische Funktion ϵ_{eff} für eine Schicht, bestehend aus einem Matrixmaterial (ϵ_o) mit Einschlüssen (ϵ_m) bestimmt. Dies geschieht durch Lösen der Gleichung

$$F \frac{\epsilon_m - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_m + (D - 1)\epsilon_{\text{eff}}} = (F - 1) \frac{\epsilon_o - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_o + (D - 1)\epsilon_{\text{eff}}}, \quad (3.36)$$

wobei F den Füllfaktor und D die Dimension angibt. In dieser Arbeit wurden sowohl 2D- als auch 3D-Bruggeman-Modelle verwendet.

3.1.2 Modellierung

Um die Spektren zu modellieren, wurde auf das Software-Paket SCOUT [114] zurückgegriffen. Dieses bietet die Möglichkeit, die Messung eines dünnen Filmes auf einem Substrat nachzubilden und die Mehrfachreflexion an den Grenzschichten und deren Überlagerung zu berücksichtigen [115]. Die Berechnung erfolgt hierbei unter Berücksichtigung der Dünnschicht-Optik [116] und basiert nicht auf den Näherungsformeln, die in den letzten Abschnitten zum grundsätzlichen Verständnis angegeben wurden. Typischerweise wurde zunächst das Substrat alleine gemessen und mit einem entsprechenden Modell beschrieben, bevor das gesamte Schichtsystem modelliert wurde. Neben dem hier vorgestellten Drude-Modell und den Brendeloszillatoren können auch weitere Parameter wie Oberflächenrauigkeit berücksichtigt werden. Die Details des verwendeten Modells werden im Verlauf dieser Arbeit an den entsprechenden Stellen jeweils angegeben.

3.1.3 Filmwachstum

Für das Wachstum dünner Filme lassen sich drei Wachstumsarten unterscheiden [117, 118], die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt sind. Welches Wachstumsverhalten auftritt, hängt hierbei von der Bindungsenergie zwischen den Atomen des Films und des Substrats sowie der Temperatur ab.

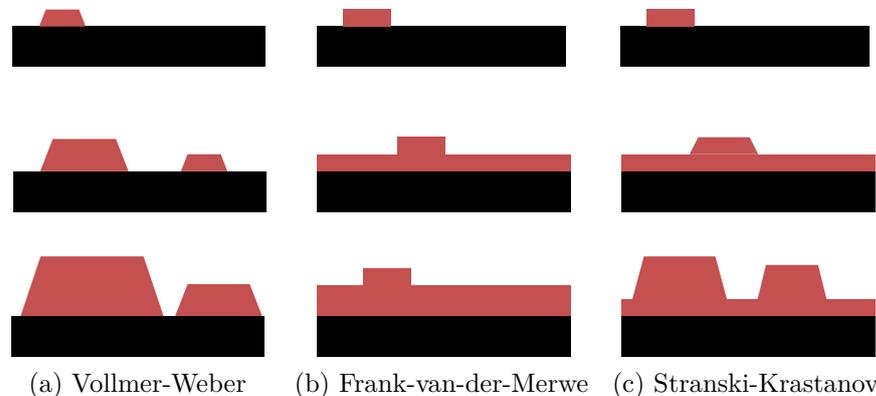


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsarten. In (a) ist das Vollmer-Weber-Wachstum dargestellt, bei dem einzelne Inseln wachsen, in (b) ist das lagenweise Frank-van-der-Merwe-Wachstum gezeigt und in (c) eine Mischform der beiden ersten, das sogenannte Stranski-Krastanov-Wachstum.

3.1 Theoretische Grundlagen

Beim Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Abb. 3.4b) erfolgt das Wachstum lagenweise, während es beim Vollmer-Weber-Wachstum (Abb. 3.4a) zur Bildung von Inseln kommt. Das Stranski-Krastanov-Wachstum stellt eine Mischform dar, hier wachsen zunächst eine oder mehrere Monolagen, bevor sich Inseln ausbilden. Wie genau die Morphologie eines Filmes aussieht und welches Wachstumsverhalten auftritt, hängt neben den Materialeigenschaften von vielen weiteren Faktoren ab, wie der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats, der Temperatur und der Rate des Filmwachstums. Für eine genauere Betrachtung des Filmwachstums sei auf [118] und die dortigen Referenzen verwiesen. Wie in den späteren Messungen deutlich wird, kann das Wachstumsverhalten und damit die Morphologie auch die optischen Eigenschaften beeinflussen. So tritt bei vielen Metallen Inselwachstum auf und die optische Eigenschaften eines solchen Inselfilms unterscheiden sich stark von geschlossenen Metallfilmen.

3.2 Experimentelle Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Grundlagen der infrarotspektroskopischen Untersuchung dünner Filme beschrieben. Neben der Funktionsweise des verwendeten *Fourrier-Transform-Infrared*-Spektrometers (FTIR-Spektrometers) und der UHV-Kammer, in der die Experimente durchgeführt wurden, ist dies insbesondere der Dreifachverdampfer, der im Rahmen dieser Arbeit neu in den Aufbau integriert wurde. Des Weiteren werden die Durchführung der Versuche sowie die Probenpräparation genau beschrieben. Letztere spielt insbesondere bei ultradünnen Filmen eine wichtige Rolle [25].

3.2.1 FTIR-Spektroskopie

Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 dargelegt wurde, lassen sich mit IR-Spektroskopie unter anderem Phononen untersuchen. Ebenso liegen viele charakteristische Molekülschwingungsbanden in diesem Bereich, weshalb insbesondere die FTIR-Spektroskopie ein weitverbreitetes Analysewerkzeug in der Physik, der physikalischen Chemie und der Biochemie ist [82, 119]. Gegenüber dispersiven Spektrometern bietet die Fourier-Transform-Technik einige Vorteile, weshalb deren Funktionsweise kurz erläutert werden soll.

Das polychromatische Licht der Strahlquelle (Global) durchläuft ein Michelson-Interferometer, wie es in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt ist. Am Strahlteiler wird das Licht zunächst in zwei Teilstrahlen aufgeteilt, die an einem festen und einem beweglichen Spiegel reflektiert werden. Die Position des beweglichen Spiegels wird mithilfe eines Helium-Neon-Lasers bestimmt. Anschließend interferieren die beiden Teilstrahlen, wobei der Gangunterschied Δx durch die Spiegelposition bestimmt ist. Der Strahl, der das Interferometer verlässt und letztlich auf die Probe trifft, lässt sich beschreiben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x,t) &= \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i(kx-wt)} + \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i(k(x+\Delta x)-wt)} \\ &= \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i(kx-wt)} (1 + e^{ik\Delta x}). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Am Detektor wird die Intensität

$$I(\Delta x) = |E|^2 = \frac{\mathbf{E}_0^2}{2} (1 + \cos(\Delta x)) = I_0 (1 + \cos(\Delta x)) \quad (3.38)$$

gemessen. Da die verwendete Strahlquelle polychromatisch ist, muss über alle

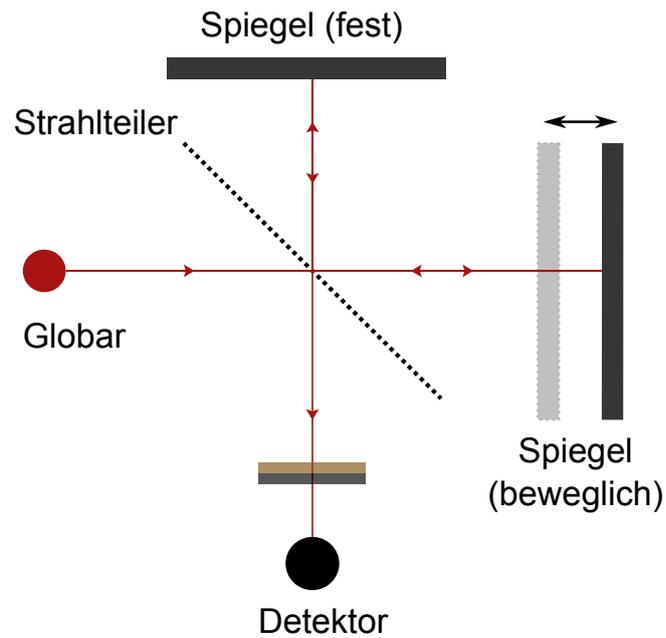


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Michelson-Interferometers eines FTIR-Spektrometers. Ausgehend von der Strahlquelle (Globar) wird das Licht am Strahlteiler geteilt und die beiden Teilstrahlen werden jeweils an einem festen und einem beweglichen Spiegel reflektiert. Die Überlagerung dieser beiden Teilstrahlen trifft auf die Probe und der transmittierte Anteil wird detektiert.

3 Infrarotspektroskopie

auftretenden Werte für den Wellenvektor k integriert werden:

$$\begin{aligned} I(\Delta x) &= \int_0^{\infty} I_0(k)(1 + \cos(k\Delta x))dk \\ &= \text{const} + \int_0^{\infty} I_0(k) \cos(k\Delta x)dk. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Die Fourier-Transformation dieser Intensität ergibt dann gerade das frequenzabhängige Spektrum

$$I(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\Delta x} I(\Delta x) d\Delta x. \quad (3.40)$$

Dieses Spektrum ist in erster Linie abhängig von der verwendeten Quelle sowie der Art des Detektors und von allen weiteren Bauteilen, wie Strahlteiler, Spiegel oder Vakuum-Fenster, die sich im Strahlengang befinden. Um diese ungewünschten Informationen zu eliminieren, werden immer Relativspektren der Form

$$T_{\text{rel}} = \frac{\text{Probenspektrum}}{\text{Referenzspektrum}} \quad (3.41)$$

betrachtet. Als Referenzspektrum dient typischerweise eine Messung ohne Probe im Strahlengang, die als Leerkanalmessung bezeichnet wird oder eine Messung des Substrats. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3.6a die Spektren für eine Leerkanalmessung im Spektrometer und die Messung eines Siliziumwafers dargestellt. Teilt man diese beiden Messungen durcheinander, so erhält man das Relativspektrum (siehe Abb. 3.6b), das die Transmission des Siliziumwafers zeigt. Häufig wird anstelle der relativen Transmission auch die Absorbanz gezeigt, diese hängt über

$$\text{Absorbanz} = -\log(T_{\text{rel}}) \quad (3.42)$$

mit der relativen Transmission zusammen und erleichtert den Vergleich der Messergebnisse mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz, das in Abschnitt 3.1.1 eingeführt wurde.

Für die Messungen im mittleren Infrarot (MIR) standen zwei Spektrometer der Firma Bruker zur Verfügung. Hierbei handelte es sich um ein Bruker

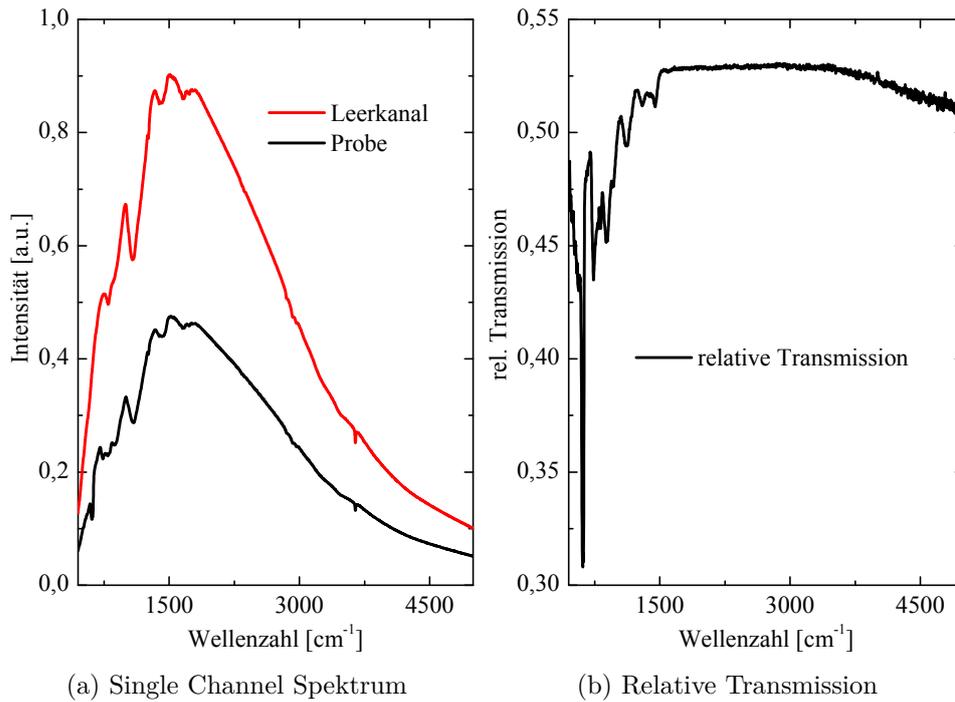


Abbildung 3.6: In (a) sind die Intensitätsspektren für eine Messung mit Si-Wafer und ohne Probe im Strahlengang (Leerkanal) gezeigt. Teilt man diese beiden Spektren durcheinander, so erhält man das in (b) dargestellte Relativspektrum der Transmission des Siliziumwafers.

3 Infrarotspektroskopie

IFS66v/S und ein Bruker Tensor27, die jeweils mit einem KBr^1 -Strahlteiler ausgestattet waren. Als Lichtquelle fungierte in allen Fällen ein sogenannter Global, dies ist ein Siliziumkarbid-Stab, der durch Widerstandsheizung zum Glühen gebracht wird. Während der Messungen wurde der Strahlengang des IFS66v/S auf 4 mbar evakuiert, um störende Einflüsse atmosphärischer Gase zu unterdrücken. Beim Tensor27 kann der Strahlengang nicht evakuiert werden, sondern wurde mit Stickstoff gespült. Dieses Verfahren ist jedoch nicht ganz so effektiv und kann zu zusätzlichen Banden aufgrund von Schwankungen in der CO_2 - und Wasserkonzentration führen. Beide Spektrometer sind mit einer UHV-Kammer verbunden, in der die Proben für die *in situ* Messungen hergestellt wurden und die Ausheilexperimente erfolgten. Die Kammern und auch die Probenherstellung werden in den nachfolgenden Abschnitten genauer erklärt. Einzelne Proben wurden auch *ex situ* im Fern-Infraroten (FIR) (100 cm^{-1} – 500 cm^{-1}) mit einem Bruker Vertex 80v mit Mylar-Strahlteiler und einem speziellem FIR-DTGS Detektor vermessen. Für eine genauere Beschreibung dieses Spektrometers sei auf [120] verwiesen.

Als Detektoren standen mehrere MCT^2 - sowie DTGS^3 -Detektoren zur Verfügung. Bei den MCT-Detektoren handelt es sich um Halbleiterdetektoren, deren Bandlücke von der chemischen Zusammensetzung abhängt und sich in der Größenordnung von 100 meV bewegt. Die auftreffenden Photonen führen zu Interbandübergängen (photoelektrischer Effekt) und die damit einhergehende Änderung der Leitfähigkeit wird gemessen. Diese Detektoren zeichnen sich durch ihre hohe Sensitivität und damit durch ein gutes Signal zu Rauschverhältnis sowie ihr schnelles Ansprechverhalten aus. Bei starken Änderungen des Signals weisen diese Detektoren jedoch eine Nichtlinearität des Signals auf [121–123], die sie für die Charakterisierung stark absorbierender Proben (z.B. eines Si-Wafers) ungeeignet machen. Wesentlich besser sind hierzu die DTGS-Detektoren geeignet, die auf dem pyroelektrischen Effekt beruhen und aus einem ferroelektrischen Kristall mit permanenter Polarisation bestehen, die eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Somit führt auftreffende Strahlung zu einer Erwärmung und die damit verbundene Änderung der Polarisation lässt sich als elektrisches Signal abgreifen. Diese Art von Detektoren sind sehr stabil und eignen sich auch für Langzeitmessungen, da sie nicht gekühlt werden müssen.

¹Kaliumbromid

²Mercury-Cadmium-Telluride

³Deuterium-Tryglycine-Sulfate

3.2.2 UHV-Komponenten

Die Herstellung dünner Filme mittels Molekularstrahlepitaxie (*Molecular-Beam-Epitaxy*, MBE) muss unter wohldefinierten Bedingungen erfolgen, um Verunreinigungen durch Restgasmoleküle zu vermeiden und um Filme mit wohldefinierter Stöchiometrie zu erhalten. Deshalb wurden alle *in situ* Experimente dieser Arbeit unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erwähnt wurde, sind die verwendeten Spektrometer an UHV-Kammern gekoppelt, die einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichen. Beide Aufbauten sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden, wobei sie von ihrer Funktionsweise her weitestgehend identisch sind.

3.2.2.1 UHV-Kammern und Probenhalter

Der erste Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.7 in einer schematischen Draufsicht dargestellt. Die Ein- und Auskopplung des Infrarotstrahls erfolgt mittels einer Spiegelkonstruktion über KBr-Fenster. Im Inneren der UHV-Kammer sind Teile dieser Spiegelkonstruktion drehbar, so dass sowohl Messungen in Transmissions- als auch in Reflexionsgeometrie unter verschiedenen Winkeln durchgeführt werden können. Die Detektion erfolgt in einer separaten Detektorbox, die wie das Spektrometer auf 4 mbar evakuiert ist. Neben den für die Molekularstrahlepitaxie notwendigen Komponenten, die später noch genauer erläutert werden, ist die Kammer mit einem Helium-Kryostaten ausgestattet, der über einen xyz-Manipulator und einen Drehflansch mit der Kammer verbunden ist.

Die Substrate selbst werden auf einem Probenhalter montiert, der in Abbildung 3.8 dargestellt ist und sich an den Kryostaten ankoppeln lässt. Hierzu befindet sich in der Mitte des Kupferkonus' ein Gewinde, das es ermöglicht, den Probenhalter an den Kryostaten zu schrauben, der eine Aufnahme für den Konus besitzt. Ebenso gibt es entsprechende Buchsen für die 4 Pins, von denen zwei zur Messung der Proben temperatur mittels eines Thermoelementes verwendet werden. Über einen weiteren Pin wird die Tantal-Halterung elektrisch kontaktiert. Das Substrat selbst wird in die quadratische Vertiefung gelegt und mittels zweier Tantal-Plättchen (nicht dargestellt) und den vier Schrauben über der Messblende fixiert. Die Tantal-Halterung ist durch eine Saphir-Platte vom Kupferkonus elektrisch isoliert, aber insbesondere bei tiefen Temperaturen thermisch gut an diesen gekoppelt. Am Kryostaten selbst sind seitlich 2 Filamente angebracht, so dass es nicht nur möglich ist die Probe über den Kryostaten zu kühlen, sondern auch sie zu heizen. Dies geschieht ganz ähnlich wie beim Elektronenstoßverdampfer (siehe Abschnitt 2.2.1), indem die

3 Infrarotspektroskopie

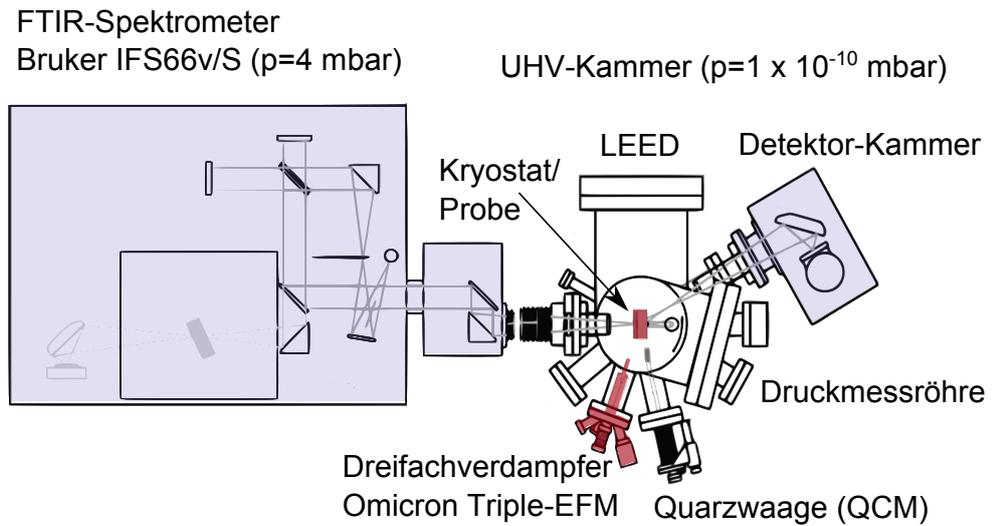


Abbildung 3.7: Gesamter Versuchsaufbau mit Spektrometer und UHV-Kammer in der Draufsicht. Darstellung modifiziert aus [99].

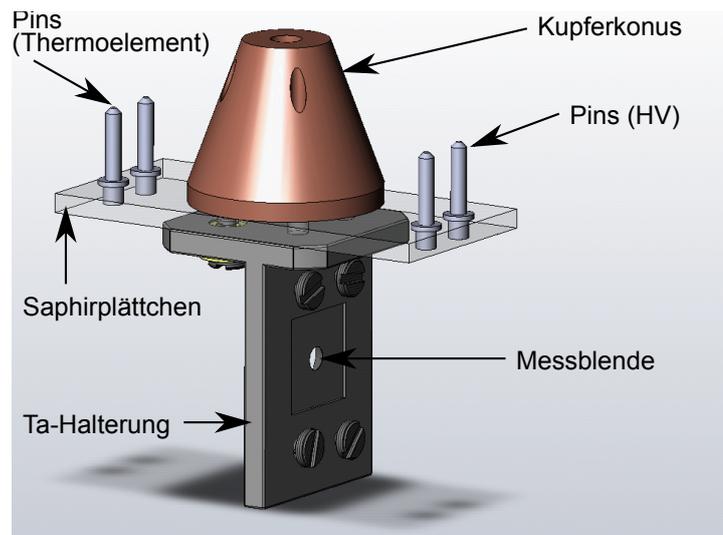


Abbildung 3.8: 3D-Ansicht des verwendeten Probenhalters für die Transmissionsmessungen. Der Tantal-Block ist über einen der Pins elektrisch kontaktiert und die Temperatur kann über ein Thermoelement gemessen werden. Die Probe selbst wird über der Messblende angebracht.

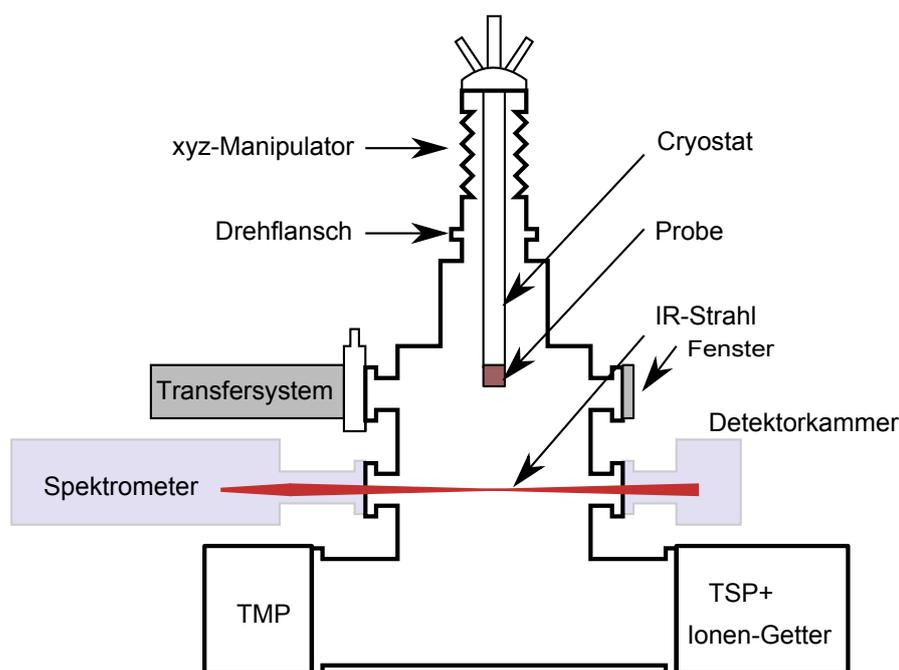


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von der Seite. Der Kryostat lässt sich über den xyz-Manipulator in der Kammer verfahren. In der oberen Ebene erfolgt der Proben-transfer sowie die Ausrichtung der Probe in die Kammermitte mittels Laserdioden. In der zweiten Ebene befinden sich die Messposition sowie alle für die Aufdampfexperimente notwendigen Komponenten.

beiden Filamente zum Glühen gebracht werden und eine Hochspannung an den Tantal-Halter angelegt wird, so dass dieser durch Elektronenstoß geheizt wird und Temperaturen von bis zu 1300 K erreicht werden können. Beim Kühlen mit flüssigem Helium wurden am Kryostaten Temperaturen von 20 K und an der Probe von 40 K gemessen.

In Abbildung 3.9 ist nochmals eine schematische Seitenansicht des Versuchsaufbaus gezeigt, der sich in 2 Ebenen unterteilen lässt, zwischen denen die Probe mit dem z-Manipulator verfahren werden kann. In der oberen Ebene befindet sich ein Transfersystem, das den Proben-transfer ohne Brechen des Vakuums in der Hauptkammer ermöglicht und durch ein Plattenventil von dieser abgetrennt ist und von einer Turbomolekularpumpe (TMP) gepumpt wird. In derselben Ebene befinden sich außerdem zahlreiche Fenster, die zur Justage der Probe mittels extern angebrachten Laserdioden dienen. In der unteren Ebene

3 Infrarotspektroskopie

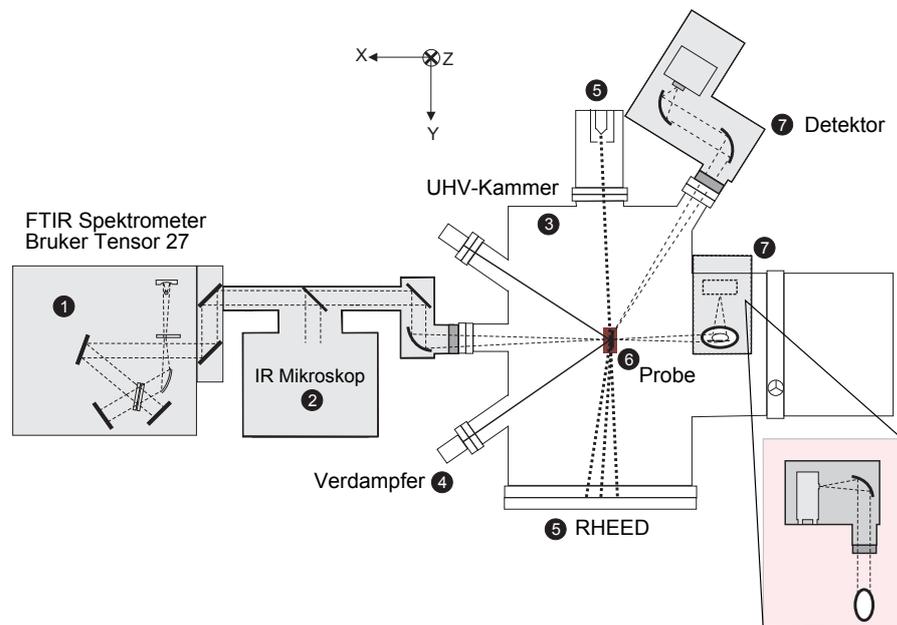


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Der Kryostat lässt sich über einen xyz-Manipulator in der Kammer verfahren. Der Proben transfer erfolgt von unten in der Kammermitte. Die Verbindung zwischen UHV und Spektrometer ist durch KBr-Fenster realisiert. Darstellung modifiziert aus [33]

wird der IR-Strahl in die Kammer eingekoppelt und alle für die *in situ* Messungen notwendigen Komponenten, wie Elektronenstoßverdampfer, Quarzwaage, und *Low-Energy-Electron-Diffraction*-System (LEED), sind in dieser Ebene angebracht. Weiter darunter befinden sich die Pumpen für die Hauptkammer. Neben einer Turbomolekularpumpe ist dies eine Titan-Sublimationspumpe (TSP) und eine Ionengetterpumpe. Letztere wurde im Rahmen dieser Arbeit an die Kammer angebaut und das gesamte Vorvakuum-System überarbeitet.

Um den gewünschten Druckbereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar zu erreichen ist es notwendig, die Kammer für ca. 48 Stunden bei 150°C auszuheizen, damit Wasser desorbieren und abgepumpt werden kann. Hierzu wurde eigens eine Ausheizkiste konstruiert, da dies im Vergleich zur Verwendung von Heizbändern eine homogenere Temperaturverteilung ermöglicht und die Gefahr von Schäden durch Überhitzung reduziert.

Der zweite Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt.

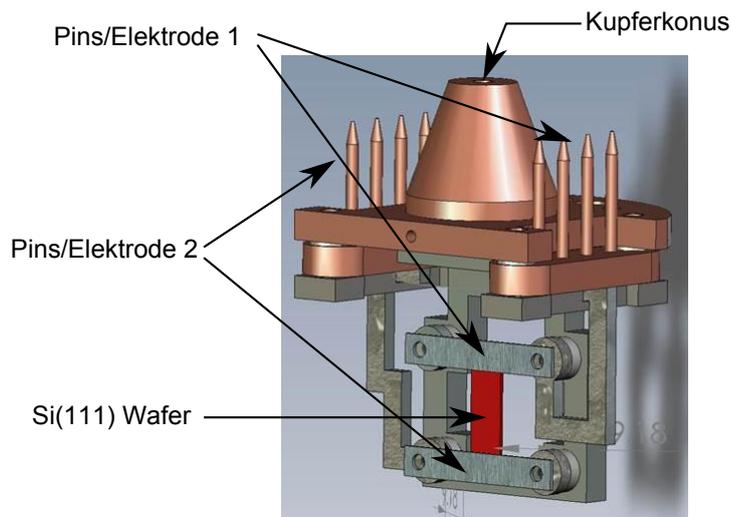


Abbildung 3.11: 3D-Ansicht des Probenhalters zur Präparation von Si(111)-(7 × 7) (siehe Abschnitt 3.2.3.1). Der Si-Wafer kann bei diesem Probenhalter durch direkten Stromfluß geheizt werden. Modifiziert aus [124].

Im Unterschied zu dem ersten Versuchsaufbau besteht hier zusätzlich die Möglichkeit, mit einem IR-Mikroskop zu messen, von der in dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht wurde. Bei diesem Aufbau gibt es je eine separate Detektorkammer für die Detektion des Signals für Transmissions- und Reflexionsmessungen, letztere erfolgen unter einem festen Winkel von $72,5^\circ$. Zur Untersuchung von kristallinen Oberflächen ist hier ein *Refractive-High-Energy-Electron-Diffraction*-System (RHEED) eingebaut. Die Kammer selbst wird von einer Ionengetterpumpe und einer TSP gepumpt, das Transfersystem, wie beim ersten Versuchsaufbau, nur mit einer Turbomolekularpumpe. Da sich die Funktionsweise kaum von der bereits vorgestellten Kammer unterscheidet, sei für eine detailliertere Beschreibung auf [24, 25, 32, 33] verwiesen. Ein wichtiger Unterschied zur ersten Kammer besteht jedoch bei den Probenhaltern, der hier noch kurz ausgeführt werden soll, da er für die Probenpräparation wichtig ist. Die Probenhalter ähneln sich zwar im Design, allerdings gibt es beim zweiten Versuchsaufbau anstelle der zwei elektrischen Kontaktierungen insgesamt acht Kontakte. Am Kryostaten selbst sind dafür jedoch keine Filamente angebracht, diese müssen ebenfalls am Probenhalter montiert werden, falls man mit Elektronenstoß heizen möchte. Dieses Design ermöglicht es nicht nur, die Filamente zu erneuern ohne die Hauptkammer belüften zu müssen, sondern gibt auch die Möglichkeit, auf die Filamente zu verzichten und den Siliziumwafer mit

3 Infrarotspektroskopie

direktem Stromfluss zu heizen. Der hierzu verwendete Probenhalter ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Das Heizen mit direktem Stromfluss bietet den Vorteil, dass nicht der gesamte Tantal-Block mitgeheizt werden muss, was zu einem Druckanstieg und damit zu Schwierigkeiten bei der Probenpräparation führt. Dieser Probenhalter wurde beispielsweise verwendet, um eine Si(111)-(7 × 7)-Rekonstruktion (siehe Abschnitt 3.2.3.1) zu präparieren. Für eine detailliertere Beschreibung des Probenhalters sei auf [124] verwiesen.

3.2.2.2 Dreifachverdampfer und Quarzwaage

Um nicht nur Filme eines Materials untersuchen, sondern auch Messungen an Mehrschichtsystemen und Materialmischungen durchführen zu können, wurde ein Dreifachverdampfer (*Triple EFM*) der Firma Omicron verwendet und neu in den Aufbau integriert. Es handelt sich hierbei um einen Elektronenstoßverdampfer, dessen Funktionsprinzip bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde. Dieser Verdampfer verfügt jedoch über drei Zellen, die sich unabhängig voneinander ansteuern lassen und auch jeweils über einen eigenen Fluxmonitor verfügen. Die Molekularstrahlen sind leicht kollimiert, so dass man auch mehrere Materialien zeitgleich aufdampfen und auf der Probe mischen kann. Ein Foto des Verdampfers ist Abbildung 3.12 gezeigt.

Aufgrund der Kollimation der Molekularstrahlen ist es wichtig, den festgelegten Arbeitsabstand zur Probe einzuhalten. Die hierzu verwendete Verlängerung ermöglicht zusätzlich eine Korrektur der Ausrichtung des Verdampfers. Die Gegebenheiten des Versuchsaufbaus machten eine Verwendung des Shutters unmöglich, da sich dieser in der Einbauposition des Verdampfers nicht bewegen ließ. Dies erforderte die Konstruktion eines neuen Shutters und einer Verlängerung der Blenden, die es ermöglichten, den Shutter weiter nach vorne



Abbildung 3.12: Foto des Triple EFM von Omicron aus der Produktbeschreibung des Herstellers. Der Verdampfer verfügt über drei Zellen, die sich unabhängig voneinander ansteuern lassen.

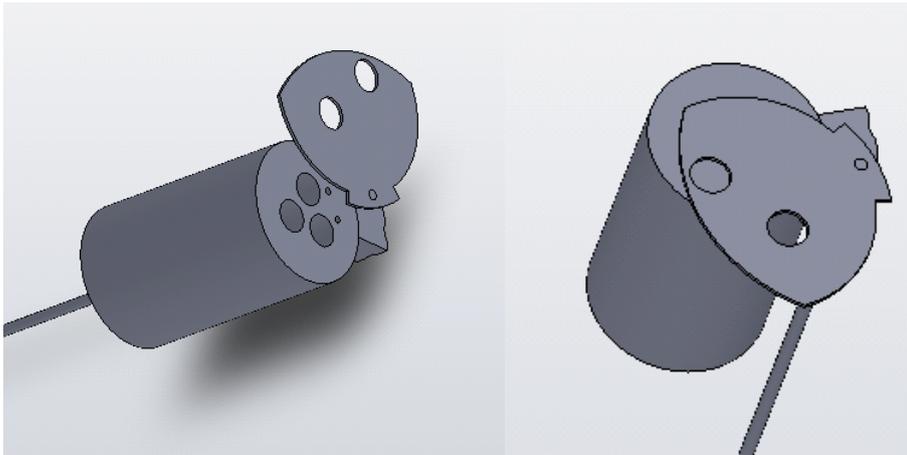


Abbildung 3.13: Neue Shutter-Konstruktion für den Triple EFM mit verlängerten Blenden. Hierdurch wurde es möglich den Shutter weiter nach vorne zu versetzen und den Verdampfer im bestehenden Aufbau mit vollem Funktionsumfang zu nutzen.

zu verlegen. Somit konnte der Verdampfer unter Erhalt der vollen Funktionsfähigkeit verwendet werden. Die neue Konstruktion ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Sie ermöglicht es, jede Zelle einzeln, beziehungsweise Kombinationen von zwei Zellen oder allen drei Zellen gleichzeitig zu öffnen. Lediglich die Zelle gegenüber dem Drehpunkt kann nicht einzeln geschlossen werden, dies ist aber auch in der originalen Ausführung des Herstellers der Fall. Für Transmissionsmessungen unter senkrechtem Lichteinfall beträgt der Winkel zwischen der Flächennormalen des Substrats und dem Molekularstrahl $37,5^\circ$.

Zur Bestimmung der Aufdampfrate ist in beiden Versuchsaufbauten eine Quarzwaage in die Kammer integriert, deren Funktionsweise bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde. Aus der Änderung der Massenbelegung lässt sich unter Annahme einer Dichte die zugehörige Schichtdicke bestimmen. Der Winkel zwischen den Flächennormalen der QCM und dem Substrat (senkrechter Lichteinfall) sowie eventuelle Unterschiede im Abstand sind durch eine entsprechenden Korrekturfaktor zu berücksichtigen (siehe z.B. [32]).

3.2.3 Präparation der Si(111)-Substrate

Als Substrate wurden für diese Arbeit ausschließlich Si(111)-Wafer mit Dicken von $740\ \mu\text{m}$ und $525\ \mu\text{m}$ verwendet. Bei Silizium handelt es sich um einen indirekten Halbleiter, dessen Oberfläche an Luft aufgrund der hohen Affinität zu Sauerstoff von einer ungefähr 3 nm dicken Siliziumdioxidschicht überzogen

ist [125]. Der Einfluss dieser Oxidschicht auf das Wachstumsverhalten von dünnen Filmen wurde für verschiedene Materialien ebenfalls untersucht. Im Falle von SiO wurde gezeigt, dass lediglich für Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer eine Beeinflussung durch das Substrat besteht [25], weshalb für die meisten Messungen die natürliche Oxidschicht nicht entfernt wurde.

Standardmäßig wurden die verwendeten Wafer zunächst im Ultraschallbad in Aceton und Ethanol gereinigt und anschließend im UHV bei ca. 600 K für einige Stunden geheizt, um Verunreinigungen zu entfernen. Sollte das natürliche Oxid entfernt werden, so wurde der Wafer bis auf 1300 K geheizt. Durch diesen Vorgang verdampft die dünne Oxidschicht und die Bindungen zum Substrat werden aufgebrochen. Diese offenen Bindungen können zu einer Rekonstruktion der Oberfläche führen, die der Minimierung der freien Energie dient [126] und die Zahl der offenen Bindungen reduziert. Welche Rekonstruktion sich ausbildet, hängt von der Temperatur ab, da gegebenenfalls zusätzliche Energie notwendig ist um die Atome in die energetisch günstigste Anordnung zu bringen [126]. Eine stabile Anordnung der Si(111)-Oberfläche stellt die wohlbekannte (7×7) -Rekonstruktion [127] dar. Durch das reine Heizen des Wafers konnte diese jedoch nicht erreicht, beziehungsweise aufgrund eines defekten LEEDs nicht eindeutig nachgewiesen werden. Aufgrund des ansteigenden Drucks bei der Elektronenstoßheizung ist es auch denkbar, dass dies die Ausbildung einer sauberen Oberflächenrekonstruktion verhindert hat. Messungen an solchen wohldefinierten Oberflächen sind aber insbesondere im Hinblick auf die Untersuchungen ultra-dünner Filme von großer Bedeutung [25]. Aus diesem Grund wurden für diese Arbeit auch wasserstoffterminierte Si(111)-Oberflächen (Si(111):H) sowie Si(111)- (7×7) -Oberflächen hergestellt. Beide Präparationen sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

3.2.3.1 Präparation von Si(111)- (7×7)

Die Präparation der Si(111)- (7×7) -Oberfläche [127] erfolgte unter Verwendung des in Abbildung 3.11 dargestellten Probenhalters durch Heizen des Si-Wafers mit direktem Stromfluß. Diese Methode bietet den großen Vorteil, dass im Wesentlichen der Wafer geheizt wird und die Möglichkeit besteht, die Temperatur des Wafers sehr schnell zu ändern durch eine kurzzeitige Erhöhung des Stromflusses. Dieses sogenannte *flashen* ist wichtig für die saubere Probenpräparation. Das nachfolgend beschriebene Vorgehen wurde aus [124] entnommen. Da es sich bei Silizium um einen Halbleiter handelt, muss zu Beginn eine hohe Spannung angelegt werden, bis sich der Wafer erwärmt und zunehmend mehr freie Elektronen für den Ladungstransport zur Verfügung stehen. Es ist deshalb wichtig, darauf zu achten, die Strombegrenzung ent-

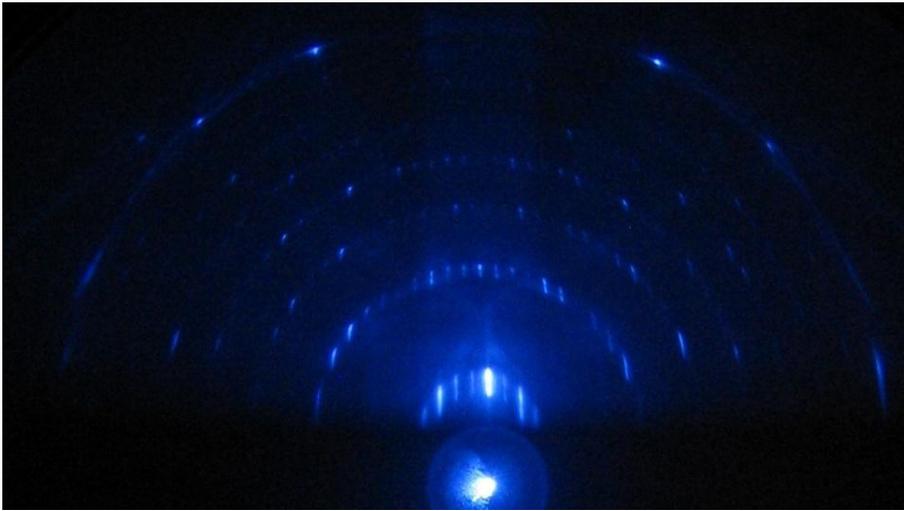


Abbildung 3.14: RHEED Bild einer Si(111)- (7×7) -Rekonstruktion. Die Präparation erfolgte gemäß der im Text beschriebenen Methode.

sprechend zu wählen, damit der Wafer zu Beginn nicht zu schnell geheizt wird, um Schäden durch auftretende mechanische Spannungen zu vermeiden. Vor der eigentlichen Herstellung der (7×7) -Rekonstruktion wurde der Wafer auf diese Weise zunächst für etwa 24 Stunden bei 600°C ausgegast und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, bis der Basisdruck der Kammer erreicht wurde. Anschließend wurde der Strom durch den Wafer so eingestellt, dass dessen Temperatur gerade bei 830°C lag, der Übergangstemperatur von der (1×1) - zur (7×7) -Rekonstruktion [128, 129]. Dieser Strom konnte durch ein zweites Netzteil weiter erhöht werden. Auf diese Weise wurde der Wafer nun mehrfach für einige Sekunden auf 1200°C erhitzt, wobei darauf geachtet wurde, dass der Kammerdruck sich immer im Bereich von unter 1×10^{-9} mbar bewegte. Diese Heizpulse dienen zur Entfernung der natürlichen Oxidschicht. Im Anschluss wurde der Wafer zügig auf 830°C abgekühlt und dort für 10-15 Minuten ausgeheilt. Dies dient zur Vervollständigung des Übergangs zur (7×7) -Rekonstruktion und sorgt für größere Domänen [130]. Besonders kritisch ist das Abkühlen unterhalb von 1060°C bis 900°C , da hier Siliziumcarbid auf der Oberfläche gebildet werden kann [124]. Der Übergang zwischen den Rekonstruktionen der Oberfläche konnte mittels RHEED *in situ* beobachtet werden und ist in [124] genauer beschrieben. Die RHEED Messungen ermöglichen es auch, die Qualität der Oberflächenrekonstruktion zu beurteilen. In Abbildung 3.14 ist eine Aufnahme des RHEED Bildes einer Si(111)- (7×7) -Probe zu sehen, auf der man das typische Muster mit seinen

Ringen erkennt.

3.2.3.2 Präparation von Si(111):H

Die Präparation der wasserstoffterminierten Si(111):H-Oberfläche erfolgte am Physikalisch-Chemischen Institut unter Anleitung von Dr. Nils Salingue. Bei dieser Modifikation der Siliziumoberfläche werden die freien Bindungen durch Wasserstoff abgesättigt. Die einzelnen Schritte der Herstellung sollen kurz wiedergegeben werden, für eine detailliertere Darstellung sei auf [131, 132] verwiesen.

- Zunächst wird der Wafer für fünf Stunden bei 900° C an Luft geglüht, um eine ca. 200-300 nm dicke Oxidschicht zu erzeugen.
- Zwischen jedem der folgenden Schritte muss der Wafer in Wasser gereinigt werden.
- Zum Entfernen organischer Verunreinigungen wird der Wafer zweimal für je 10 Minuten in einer 80° C heißen Oxidationslösung, bestehend aus NH₄OH, H₂O₂ und H₂O im Verhältnis (1:1:4) gereinigt
- Anschließend wurde die Probe in ein Quarzbecherglas mit einer 80° C warmen Lösung aus H₂O und H₂O₂ gegeben
- Nach Zugabe von 4 Teilen rauchender Salzsäure wurde die Probe für 5 Minuten in der Lösung belassen, um metallische Verunreinigungen zu entfernen.
- Im nächsten Schritt wurde das thermische Oxid durch fünfminütiges Ätzen in gepufferter Ammoniumfluorid-Lösung wieder entfernt, um anschließend die Probe in einer Oxidationslösung aus HCl, H₂O₂ und H₂O (Mischverhältnis: 1:1:4) wieder bei 80° C zu oxidieren.
- Die im vorherigen Schritt entstandene 1-3 nm starke Oxidschicht wird im letzten Schritt nun in ungepufferter Ammoniumfluorid-Lösung entfernt und die Oberfläche wasserstoffterminiert.

Nach der Präparation wurde der Wafer innerhalb weniger Minuten auf dem Probenhalter montiert und ins Transfersystem gesetzt, das anschließend abgepumpt wurde. Durch Heizen im UHV konnte der Wasserstoff bei Bedarf wieder entfernt werden, um eine saubere Si(111)-Oberfläche zu erhalten.

3.2.4 Durchführung der Messungen und Herstellung der Proben

Vor den Messungen wurden die Substrate je nach Anforderung, wie es in Abschnitt 3.2.3 beschrieben ist, vorbereitet, um anschließend dünne Filme durch Aufdampfen herzustellen. Hierzu wurde die Probe zunächst aus der Messebene gefahren, um die gewünschte Rate des Elektronenstoßverdampfers einzustellen und mit der Quarzwaage zu bestimmen. Je nach Material erfolgte das Verdampfen aus offenen Al_2O_3 Tiegeln (Mg), einer Ta-Knudsenzelle (SiO) oder direkt vom Stab (Fe). Anschließend wurde der Shutter des Verdampfers geschlossen, der Wafer in die Messposition gebracht und ein Spektrum des unbedampften Wafers mit typischerweise 1000 Scans als Referenz aufgenommen. Direkt im Anschluss wurde begonnen die Probenspektren mit 100-200 Scans aufzunehmen, wobei zunächst 2-3 Spektren zur Überprüfung der Stabilität abgewartet wurden, bevor der Shutter des Verdampfers geöffnet wurde und die eigentliche Aufdampfmessung begann. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erwähnt wurde, werden die Probenspektren immer relativ zur Referenzmessung dargestellt:

$$T_{\text{rel, Film}} = \frac{T_{\text{Substrat+Film}}}{T_{\text{Substrat}}}. \quad (3.43)$$

Die Gründe hierfür wurden ebenfalls bereits in Abschnitt 3.2.1 dargelegt. In Abbildung 3.15 ist diese Messsequenz mit der Referenz- und Probenmessung nochmals schematisch dargestellt.

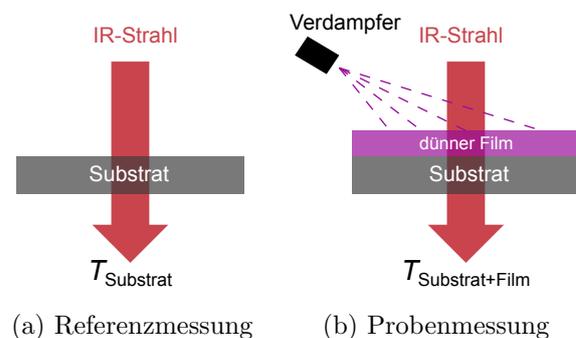


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Proben- und Referenzmessung für die Aufnahme relativer Transmissionsspektren während der Deposition eines dünnen Filmes. Das Relativspektrum ergibt sich durch Division dieser beiden Spektren.

3 Infrarotspektroskopie

Um die Messung zu beenden, wird der Shutter des Verdampfers geschlossen und wie zu Beginn werden einige Spektren zur Beurteilung der Stabilität aufgenommen. Nachdem die Probe aus der Messebene gefahren wurde, wird erneut mit der Quarzwaage die Aufdampfrate bestimmt. Die Schichtdicken für die einzelnen Spektren ergeben sich aus dem Mittelwert der beiden Aufdampfraten, die mittels linearer Regression bestimmt werden.

An einigen dieser deponierten Filme wurden anschließend Ausheilexperimente durchgeführt. Hierzu wurden die Wafer für eine bestimmte Zeit bei der gewünschten Temperatur ausgeheilt und zum Messen wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Somit liegen zwangsläufig längere Zeitspannen zwischen den einzelnen Messungen. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, nicht mit derselben Referenz zu arbeiten, um den Einfluss zeitlicher Schwankungen zu minimieren. Dies erreicht man, indem man die Spektren entweder relativ zum Leerkanal (siehe Abschnitt 3.2.1) misst oder einen zweiten Wafer als Referenz verwendet, da man so immer wieder eine neue Referenz aufnehmen kann. Entscheidet man sich für die Messung relativ zum Leerkanal, so muss man eine solche Messung am unbedampften Wafer vor dem Aufdampfen des Filmes durchführen:

$$T_{\text{rel,a}} = \frac{T_{\text{Substrat}}}{T_{\text{Leerkanal}}}. \quad (3.44)$$

Nachdem der Film aufgebracht ist, beziehungsweise nach jedem Ausheilschritt misst man den Wafer samt Film nochmals relativ zum Leerkanal:

$$T_{\text{rel,b}} = \frac{T_{\text{Substrat+Film}}}{T_{\text{Leerkanal}}}. \quad (3.45)$$

Durch Division dieser beiden Spektren erhält man wieder $T_{\text{rel, Film}}$ aus Gleichung (3.43):

$$T_{\text{rel, Film}} = \frac{T_{\text{rel,a}}}{T_{\text{rel,b}}} = \frac{T_{\text{Substrat+Film}}}{T_{\text{Substrat}}}. \quad (3.46)$$

In Abbildung 3.16 ist dieses Messverfahren nochmals schematisch dargestellt. Für *ex situ* hergestellte Proben, wie die durch *Pulsed-Laser-Deposition* (PLD) hergestellten Silikatfilme (siehe Abschnitt 3.2.4.1), erfolgte die Messung im Spektrometer und ein Si-Wafer der gleichen Charge wurde als Referenz verwendet.

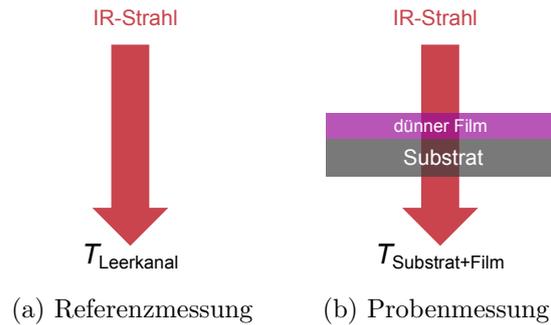


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Referenz- und Probenmessung für die Aufnahme relativer Transmissionsmessungen für die Ausheilexperimente.

3.2.4.1 Pulsed Laser Deposition

Da bei der Präparation von Proben mittels Molekularstrahlepitaxie zwar die Möglichkeit besteht, die Kondensation *in situ* zu beobachten, aber nicht alle gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzungen ohne weiteres hergestellt werden können, wurden auch Proben mittels *Pulsed-Laser-Deposition* (PLD) von unserem Kooperationspartner Ralf Dohmen an der Ruhr-Universität Bochum beschichtet und in Heidelberg *ex situ* vermessen. Dieses Herstellungsverfahren, das in [133] ausführlich beschrieben ist, ermöglicht es, amorphe Schichten gewünschter Zusammensetzung herzustellen, und soll nachfolgend kurz erläutert werden.

In Abbildung 3.17 ist das Funktionsprinzip der Herstellung dünner Schichten mittels PLD schematisch dargestellt. Ausgangspunkt ist das sogenannte Target, das die Zusammensetzung des zu deponierenden Materials aufweist, zum Beispiel Mg_2SiO_4 . Auf dieses Target wird ein gepulster, energiereicher Laser gerichtet, der beim Auftreffen das feste Material in ein Plasma umwandelt, was bei geeigneter Wahl der Wellenlänge des Lasers eine stöchiometrische Umsetzung des Targetmaterials gewährleistet [133]. Das Substrat, auf dem der dünne Film abgeschieden werden soll, wird in den Plasmastrahl gebracht, so dass das Material darauf kondensiert. Für die Proben dieser Arbeit wurden Si(111)-Wafer mit natürlicher Oxidschicht als Substrat verwendet, wie sie auch für die *in situ* Messungen an MBE-Schichten verwendet wurden.

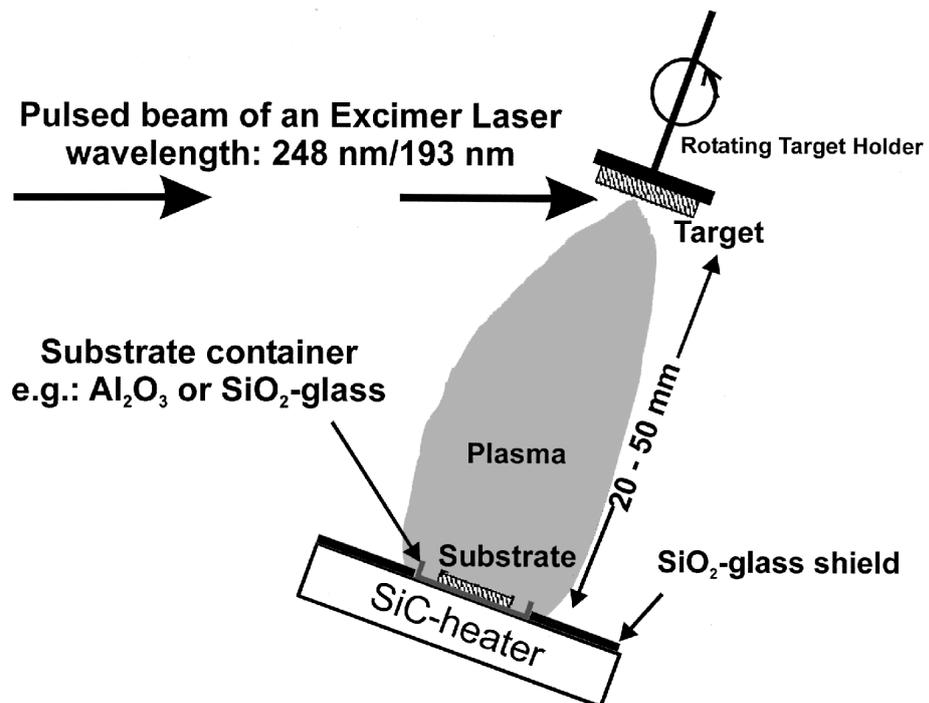


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Beschichtung eines Substrats mit einem dünnen Film durch PLD, entnommen aus [133]. Das Ausgangsmaterial (Target) wird mit einem Laser beschossen, das entstehende Plasma kondensiert auf dem Substrat und bildet eine amorphe Schicht mit der chemischen Zusammensetzung des Targets.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Infrarotmessungen an dünnen Filmen vorgestellt und diskutiert. Die Herstellung der Filme erfolgte für die meisten untersuchten Materialien durch thermisches Verdampfen, wie im Fall von Siliziummonoxid (SiO), Eisen (Fe) und Magnesium (Mg). Die Siliziumdioxid-Schichten (SiO₂) hingegen wurden durch thermische Oxidation von Silizium-Wafern hergestellt, und im Fall der amorphen Silikatfilme erfolgte die Präparation mittels *Pulsed-Laser-Deposition*. Neben der Charakterisierung der einzelnen Materialien stellte die Untersuchung des Einflusses von Metallpartikeln auf die Schwingungsbanden der Siliziumoxide einen weiteren Aspekt dieser Arbeit dar. Der Fokus liegt hierbei auf der Analyse der Absorptionsbande im Bereich von 10 μm , die der Si-O Streckschwingung in den Siliziumoxiden und Silikaten zugeordnet werden kann. Diese Bande ist auch für die Analyse von IR-Spektren in der Astronomie besonders interessant [5], da sie je nach Zusammensetzung eine etwas andere Position und Form aufweist. Am Anfang dieses Abschnitts steht die Untersuchung der Siliziumoxide, im Anschluss erfolgt die Behandlung der Metallfilme und der Wechselwirkung von Metallinseln mit der Streckschwingung in Siliziumoxiden, bevor zum Abschluss die Messungen an amorphen Silikatfilmen mit unterschiedlichen Eisengehalt behandelt werden.

3.3.1 Silizium und Siliziumdioxid

Wie bereits erwähnt wurde, kamen als Substrate bei den Messungen dieser Arbeit ausschließlich Si(111)-Wafer zum Einsatz, die je nach Anforderung der jeweiligen Messung gemäß den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Verfahren präpariert wurden. Die Ausführungen in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.4 haben deutlich gemacht, dass durch die Aufzeichnung von relativen Transmissionspektren eigentlich keine Siliziumbanden mehr im gemessenen Spektrum zu erwarten sind. Aufgrund der Grenzfläche kann es jedoch zu einer Beeinflussung kommen, da die Fresnelkoeffizienten auch durch die dielektrische Funktion des Substrats bestimmt werden, wie es später am Beispiel der Metallfilme in Abschnitt 3.3.3.4 deutlich wird. In jedem Fall sollte das Spektrum des Siliziumwafers zur späteren Modellierung der Messungen gut charakterisiert sein, weshalb zunächst die Messungen am Substrat selbst vorgestellt werden.

In Abbildung 3.18a ist die relative Transmission eines Si(111)-Wafers mit einer Dicke von 740 μm bei 300 K gezeigt. Unterhalb von 1500 cm^{-1} sind

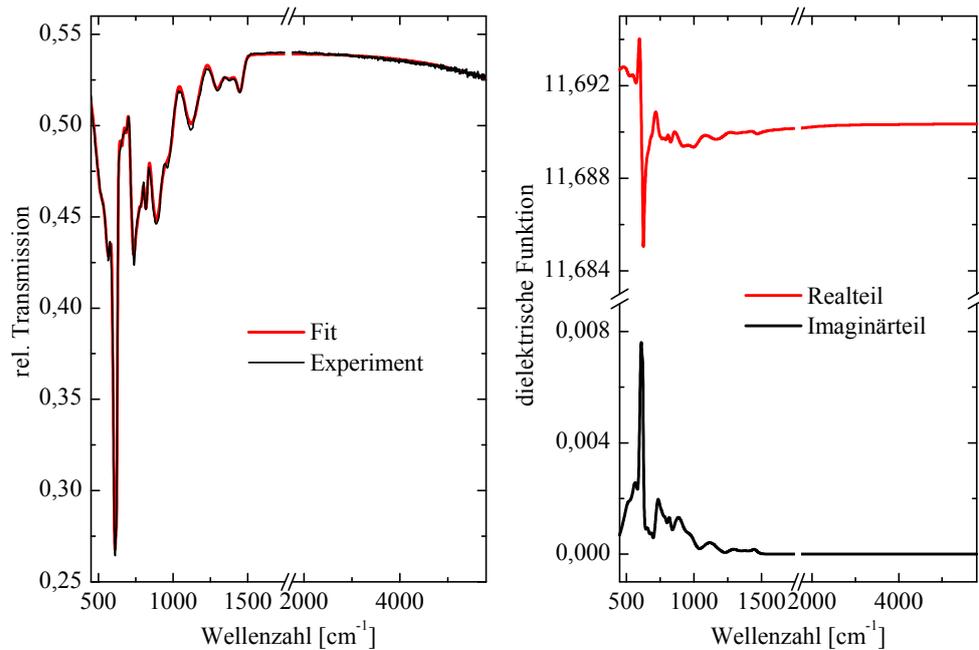
3 Infrarotspektroskopie

die Absorptionsbanden aufgrund von Zwei- und Drei-Phononen-Prozessen [134, 135] zu erkennen und bei höheren Wellenzahlen ein Abfall der Transmission aufgrund der Rauigkeit des Wafers. Zur Beschreibung des Spektrums wurde ein Modell, bestehend aus einem dielektrischen Hintergrund $\epsilon_\infty = 11,69$ [136], einer rauen Oberfläche sowie mehreren Brendel-Oszillatoren (siehe Abschnitt 3.1.1.1) für die Zwei- und Drei-Phononen Absorptionen mithilfe der Software Scout [114] an die Messung angepasst. Das Ergebnis des Fits ist ebenfalls in Abbildung 3.18a dargestellt. Da zu erwarten ist, dass die Dämpfung der Brendeloszillatoren im Vergleich zur experimentellen Auflösung klein ist, wurde diese auf 4 cm^{-1} gesetzt. Ähnliche Vorgehensweisen finden sich in der Literatur zur Modellierung von IR-Spektren [22, 24, 137–140]. Die Rauigkeit wird durch die zwei Variablen, $C1$ und $C2$, in einem Beitrag der Form $C1 / (1 + (\omega/1000)^{4/C2})$ beschrieben. Es wurde auf beiden Seiten des Wafers eine raue Grenzfläche mit identischen Parametern angenommen. Die Werte für die Parameter des besten Fits sind im Anhang in Tabelle B.1 zusammengefasst, und in Abbildung 3.18b ist die dielektrische Funktion, die sich aus dem Modell ergibt, dargestellt.

Grundsätzlich gilt es, bei solchen Messungen darauf zu achten, dass es zu keiner Doppelmodulation des rückgestreuten Lichtes kommt. Diese tritt bei der Vermessung von hochreflektierenden Proben auf, wenn der reflektierte Anteil des einfallenden Lichtes zurück ins Interferometer gestreut wird. Die Doppelmodulation kann zu einer Verfälschung der Messung von beträchtlichem Ausmaß führen. Neben dem Einsatz spezieller Spektrometer, die mit gewinkelten Spiegeln und Halbblenden das rückgestreute Licht wegnehmen, lässt sich dies auch einfach vermeiden, indem die Probe nicht direkt im Fokus platziert oder relativ zum IR-Strahl leicht gedreht wird. In B.1 sind zwei Spektren eines Siliziumwafers dargestellt, die den Effekt verdeutlichen. Die Doppelmodulation führt hier zu einer erhöhten Transmission des Siliziumspektrums sowie zu einem Anstieg bei hohen Wellenzahlen. Des Weiteren ist in diesem Abschnitt auch die Temperaturabhängigkeit der Phononen-Banden genauer beschrieben, die für ein gekühltes Substrat eine geringere Intensität aufweisen.

Ohne besondere Behandlung verfügt der Wafer über eine dünne natürliche Siliziumdioxidschicht von etwa 2-3 nm [141], die sich allerdings in Transmissionsmessungen aufgrund der geringen Signalstärke nur schwer charakterisieren lässt. Zur Bestimmung der Schwingungsbanden von SiO_2 wurde deshalb ein Wafer untersucht, der bei ca. 900°C für 5 Stunden gegläht wurde. Dies führt zu einer dicken amorphen Oxidschicht auf beiden Seiten des Wafers. Es handelt sich hierbei um den ersten Präparationsschritt für die nass-chemische Herstellung von wasserstoffterminiertem Si(111) (siehe Abschnitt 3.2.3.1). Die entsprechende Messung im FIR und MIR Bereich ist in Abbildung 3.19a zu-

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen



(a) Rel. Transmission eines Si Wafers (b) Dielektrische Funktion des Siliziumwafers

Abbildung 3.18: In (a) ist die relative Transmissionsmessung eines Si(111)-Wafers bei Raumtemperatur gezeigt und in (b) ist die zugehörige dielektrische Funktion dargestellt, die sich aus der im Text beschriebenen Modellierung der Messung ergibt. Für das Modell wurden Brendel-Oszillatoren für die Phonon-Banden, ein dielektrischer Hintergrund und eine raue Oberfläche angenommen.

3 Infrarotspektroskopie

sammen mit einem berechneten Spektrum mit optischen Daten für amorphes SiO_2 [142] gezeigt. Das Zusammenfügen der FIR und MIR Messung ist in Abschnitt 3.3.5 für einen Silikatfilm genauer erläutert. Zur Berechnung wurde ein Si(111) Wafer mit je einer 140 nm dicken Schicht SiO_2 auf beiden Seiten des Wafers verwendet. Beide Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die Position der Schwingungsbanden und deren Form.

Die Schwingungsbanden von amorphem SiO_2 lassen sich anhand verschiedener Modelle, die in Abschnitt 3.3.2 für SiO noch genauer erläutert werden, auf Schwingungen innerhalb einer Si-O-Si-Brücke zurückführen. Man unterscheidet insgesamt vier Schwingungsbanden, wobei die stärkste Bande der asymmetrischen Streckschwingung (AS) des Sauerstoffatoms zugeordnet wird und sich in zwei Schwingungen unterteilt, bei der benachbarte Sauerstoffatome entweder in Phase (AS1) oder gegenphasig (AS2) schwingen [142–145]. Die zwei weiteren Banden werden der Silizium-Streckschwingung (SS) (bei etwa 800cm^{-1}) und der Rocking-Mode (R) zugeordnet [145]. Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion wurde an das gemessene Spektrum ein Modell, wie es in Abschnitt 3.1.1.1 beschrieben wird, bestehend aus vier Brendeloszillatoren und einem dielektrischen Hintergrund, mithilfe der Software Scout [114] angepasst. Wie bereits bei der Beschreibung des Si-Substrats wurde die Dämpfung auf die spektrale Auflösung der Messung von 4cm^{-1} gesetzt. Als Schichtdicke wurde der Wert verwendet, der sich aus dem Vergleich mit dem berechneten Spektrum aus den Daten von Gunde [142] ergeben hat und ϵ_∞ der Literatur [142] entnommen. Eine Anpassung der Rauigkeit durch das Ausheilen des Wafers wurde berücksichtigt und die Rauigkeitsparameter entsprechend angepasst. In Abbildung 3.19b ist ein Vergleich der Messung mit dem besten Fit dieses Modells gezeigt, und die entsprechenden Fitparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die dielektrische Funktion, die sich aus diesem Modell ergibt, ist im Vergleich mit Literaturdaten [142] in Abbildung 3.19c und 3.19d gezeigt. Die Position der Banden zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, lediglich die Intensitäten weichen leicht voneinander ab. Der Messbereich dieser Arbeit ist wesentlich größer als in der Arbeit von Gunde [142], zumal hier nur der interessante Ausschnitt bis 1500cm^{-1} gezeigt ist, die Messung jedoch bis 5000cm^{-1} reicht.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

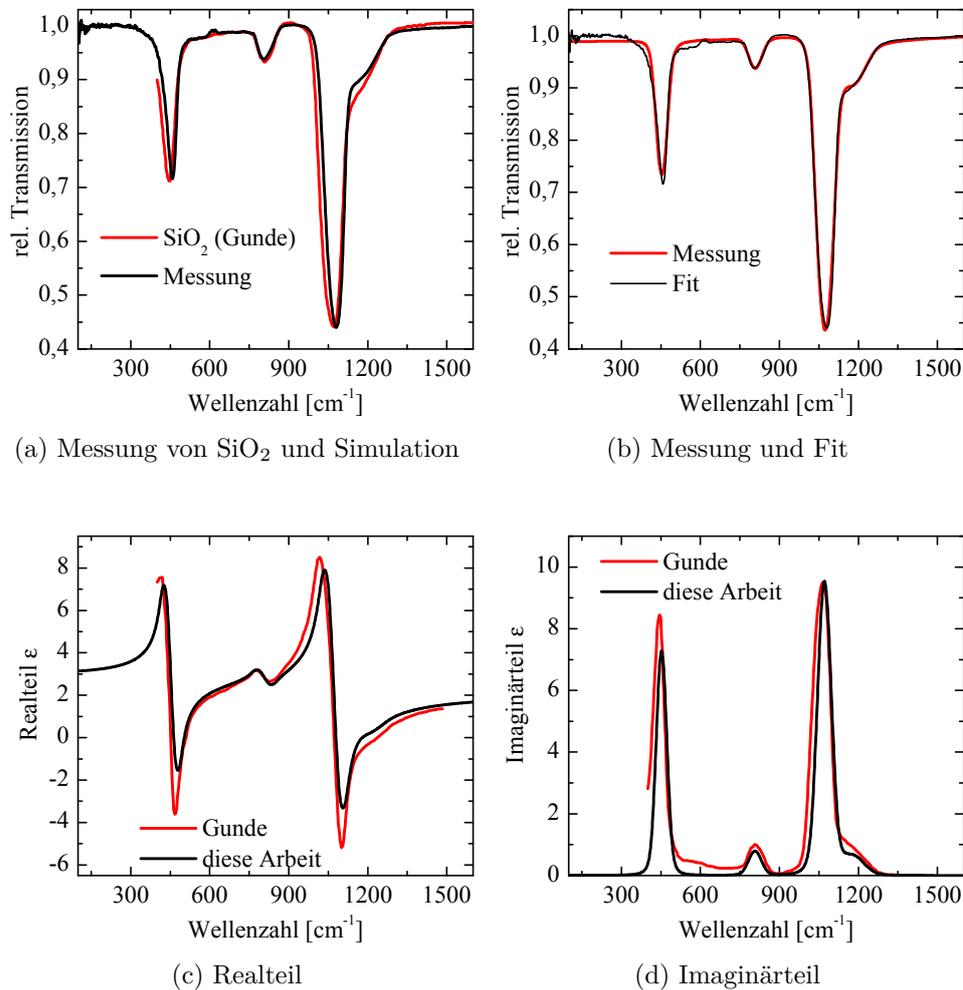


Abbildung 3.19: In (a) ist die relative Transmission eines SiO₂-Filmes eines thermisch oxidierten Si(111)-Wafers im Vergleich zu einer Simulation mit optischen Daten von Gunde [142] für einen Si(111)-Wafer mit jeweils einer SiO₂-Schicht von 140 nm auf beiden Seiten dargestellt. In (b) ist die Messung mit dem besten Fit des im Text beschriebenen Modells verglichen und in (c) und (d) ist jeweils der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von SiO₂ im Vergleich mit Literaturdaten [142] dargestellt.

Tabelle 3.1: Fitparameter zur Beschreibung des thermischen SiO₂-Films bei Raumtemperatur (300 K) gemäß des im Text beschriebenen Modells. Alle Oszillatorparameter sind in [cm⁻¹] angegeben.

Brendeloszillatoren				
Mode	Resonanzfrequenz	Oszillatorstärke	Dämpfung	Breite
R	453	331	4	19
SS	808	159	4	24
AS1	1071	662	4	26
AS2	1180	222	4	42
Dielektrischer Hintergrund				
Realteil: 2,1 Imaginärteil: 0 [142]				

3.3.2 Siliziummonoxid

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu Siliziummonoxid (SiO) vorgestellt, dessen Bedeutung für die Astrophysik [49–54] ebenso wie für die technische Anwendung [9–13] bereits in Kapitel 2 und der Einleitung angesprochen wurde. Neben den thermodynamischen sind auch die optischen Eigenschaften im Infraroten von großem Interesse. Diese werden nachfolgend bestimmt, und auch der Einfluss der Temperatur wird genauer untersucht. Hierzu werden zunächst nochmals die Informationen zur Struktur und den verschiedenen Schwingungsbanden zusammengefasst.

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 2 kurz angesprochen, ist die exakte Struktur von SiO seit seiner Entdeckung im Jahre 1907 durch N.P. Potter [42] Gegenstand der Forschung. Potter stellte SiO durch Erhitzen einer Mischung aus Si und SiO₂ gemäß



und anschließender Kondensation des Dampfes her. Die Umkehrung dieser Reaktion wird als Disproportionierung von SiO bezeichnet [47, 146, 147], die sich anhand der verschiedenen Strukturmodelle genauer verstehen lässt. In Schnurre *et. al.* [48] findet sich eine Übersicht der Literatur zur Bestimmung der Struktur von SiO und den verschiedenen Modellen. Drei der gängigsten

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

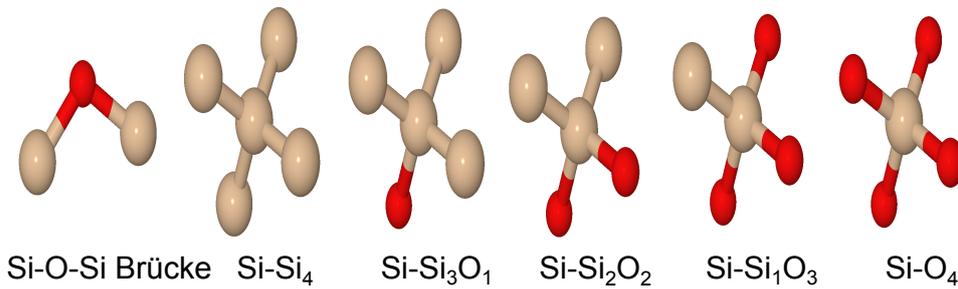


Abbildung 3.20: Die vier Bindungskonfigurationen des Siliziums im Random-Mixture-Modell sowie die sich ergebende Si-O-Si-Brücke sind in der Abbildung schematisch dargestellt. Die Darstellung wurde aus [22] entnommen und modifiziert.

Modelle sollen hier kurz vorgestellt werden. Das auf Temkin [45] zurückgehende Random-Mixture Modell (RMM) beschreibt SiO als Mischung aus Si und SiO₂. Da sich innerhalb dieses Modells jedoch die optischen Eigenschaften von SiO nicht beschreiben lassen, entwickelte Philipp [44, 148] das Random-Bonding Modell (RBM), in dem SiO als Mischung verschiedener Si-Si_yO_{4-y} ($0 \leq y \leq 4$) Einheiten beschrieben wird. Hierbei geht man von der tetraedrischen Struktur des Si-Atoms mit seinen vier Bindungen aus, die jeweils an ein weiteres Si-Atom oder ein Sauerstoff-Atom gebunden sein können. Das Sauerstoff-Atom ist immer an zwei Siliziumatome gebunden und befindet sich innerhalb einer Si-O-Si-Brücke. In Abbildung 3.20 ist diese gemeinsam mit den verschiedenen Tetraedern dargestellt. Dieses Modell berücksichtigt jedoch nicht, dass SiO eine große Zahl freier Bindungen enthalten kann [149]. Eine Weiterentwicklung stellt das in Hohl *et. al.* [150] vorgestellte Interface-Cluster-Mixture-Modell (ICMM) dar. Dort wird SiO als Einschluss von nanometergroßen Si- und SiO₂-Clustern in einer SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) Matrix beschrieben. Die Größe dieser Cluster hängt nun stark vom Grad der Disproportionierung und damit wiederum von der thermischen Vorgeschichte des Materials ab. Wie sich dies auf die optischen Eigenschaften auswirkt, wird in Abschnitt 3.3.2.2 genauer untersucht.

Zunächst sollen jedoch noch die optischen Eigenschaften im IR genauer beschrieben werden. Die ersten Messungen gehen hierbei auf Hass [9–11] zurück, dessen Ergebnisse im Wesentlichen auch von neueren Arbeiten [24, 151, 152] bestätigt werden. Im FIR- und MIR-Bereich befinden sich drei breite Absorptionsbanden, welche sich, wie beim SiO₂, verschiedenen Schwingungen der Atome innerhalb der Si-O-Si-Brücke zuordnen lassen und mithilfe von vier Oszillatoren beschrieben werden können [22, 24]. Die stärkste Bande, bei etwa

3 Infrarotspektroskopie

980 cm^{-1} , wird der asymmetrischen Streckschwingung (AS) des Sauerstoffatoms in der Si-O-Si-Brücke zugeordnet [44, 153–157]. Diese Bande setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, die einer gleichphasigen (AS1) und gegenphasigen (AS2) Schwingung benachbarter Sauerstoffatome zugeordnet werden [24, 156]. Die AS2-Mode führt zu der deutlich erkennbaren Asymmetrie der Bande bei ungefähr 1100 cm^{-1} . Die schwächste Bande, bei 715 cm^{-1} , wird der Silizium-Streckschwingung (SS) und die Bande bei 380 cm^{-1} der sogenannten Rocking (R)-Mode zugeordnet [24, 156, 157], analog zu der von Kirk [145] vorgeschlagenen Zuordnung für SiO_2 . Die dielektrische Funktion lässt sich somit anhand eines dielektrischen Modells gemäß Gleichung (3.19) unter Verwendung von vier Oszillatoren beschreiben [22, 24], wie es auch für SiO_2 im vorherigen Abschnitt verwendet wurde. Insbesondere die AS1-Mode ist sensitiv auf verschiedene Bindungsparameter, wie in Abschnitt 3.3.2.2 für die thermisch bedingte Disproportionierung und in Abschnitt 3.3.2.3 für die Grenzfläche zwischen Silizium und SiO gezeigt wird. Zunächst werden jedoch die Ergebnisse zur Kondensation dünner SiO-Filme mit einer Dicke von mehreren Nanometern vorgestellt. Zur Berechnung der jeweiligen Schichtdicke aus den mit der QCM gemessenen Aufdampfraten wurde für SiO eine Dichte von $2,18\text{ gcm}^{-3}$ [10] angenommen.

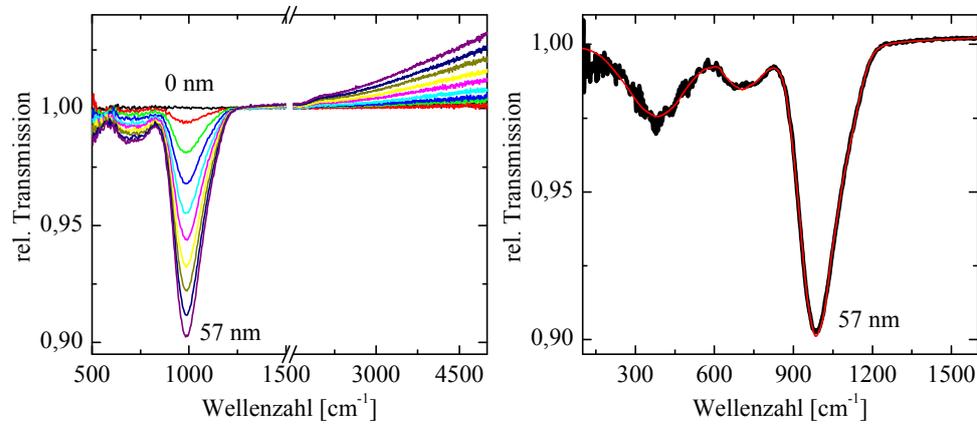
3.3.2.1 SiO-Kondensation

Zur Herstellung der SiO-Filme wurde kommerziell erhältlichliches SiO-Pulver verschiedener Hersteller¹ aus einer Tantal-Knudsenzelle verdampft und die Kondensation auf einem Siliziumsubstrat mittels *in situ* IR-Spektroskopie untersucht. Teile der Ergebnisse zur Kondensation von SiO wurden bereits in [24] veröffentlicht. Bei den hier vorgestellten Messungen erfolgte jedoch zusätzlich zu den *in situ* Messungen noch eine Charakterisierung im FIR-Bereich. Außerdem wurde Ausgangsmaterial von zwei Herstellern untersucht für die jedoch keine Unterschiede beobachtet werden konnten.

In Abbildung 3.21a ist die relative Transmission eines SiO-Films für verschiedene Schichtdicken bis zu einer Schichtdicke von 58 nm gezeigt. Deutlich sichtbar bilden sich die verschiedenen Schwingungsbanden aus, wobei die R-Mode außerhalb des Messbereiches der *in situ* Messung liegt und lediglich als Schulter am Rand des Spektrums erkennbar ist. Im Bereich höherer Wellenzahlen setzt eine Antireflexionswirkung ein, aus der sich der Anstieg der Transmission über 1,0 erklärt.

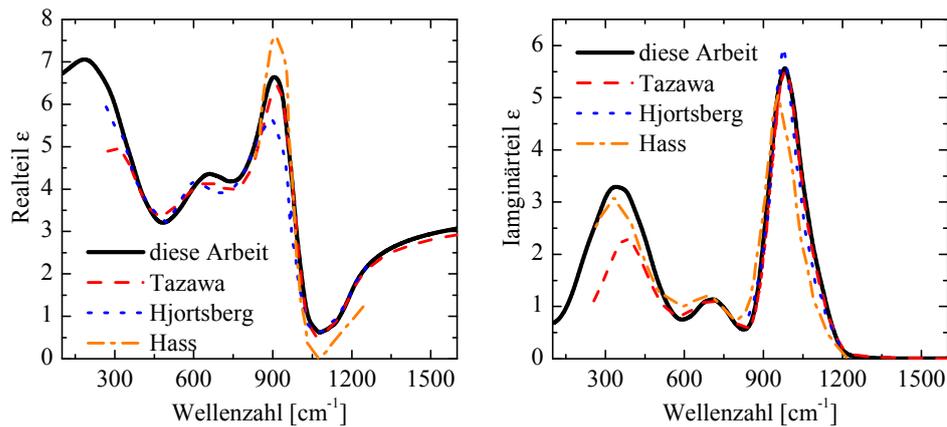
¹Noah Technologies Corporation, SiO, 99,99%, -325 mesh und Mateck, SiO, 99,9%, -325 mesh

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen



(a) *In situ* Messung der SiO-Kondensation

(b) FIR + MIR Messung und Fit



(c) Realteil

(d) Imaginärteil

Abbildung 3.21: In (a) ist die relative Transmission eines SiO-Filmes bis zu einer Schichtdicke von 58 nm gezeigt. In (b) ist der 58 nm dicke Film zusätzlich noch im FIR-Bereich charakterisiert worden und neben dem zusammengesetzten Spektrum ist der beste Fit mit dem im Text beschriebenen Modell gezeigt. In (c) und (d) ist jeweils der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von SiO im Vergleich mit Literaturdaten [10, 151, 152] dargestellt.

3 Infrarotspektroskopie

Tabelle 3.2: Fitparameter zur Beschreibung eines SiO-Films bei Raumtemperatur (300 K) gemäß des im Text beschriebenen Modells für den besten Fit an die in Abbildung 3.21b gezeigte Messung. Alle Oszillatorparameter sind in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

Brendeloszillatoren				
Mode	Resonanzfrequenz	Oszillatorstärke	Dämpfung	Breite
R	384	469	4	113
SS	715	305	4	76
AS1	983	709	4	57
AS2	1100	329	4	47
Dielektrischer Hintergrund[151]				
Realteil: 3,61 Imaginärteil: 0				

Im Anschluss wurde die SiO-Schicht *ex situ* im FIR-Bereich vermessen, um das Spektrum unterhalb von 500 cm^{-1} zu komplettieren. Das Zusammenfügen der FIR- und MIR-Messungen wird an geeigneterer Stelle in Abschnitt 3.3.5 am Beispiel eines Silikatfilmes genauer demonstriert. In Abbildung 3.21b ist das zusammengesetzte Spektrum beider Messungen dargestellt, in dem nun alle drei Banden klar erkennbar sind. Aufgrund der geringen Intensität des FIR-Detektors ist das Rauschen unterhalb von 500 cm^{-1} wesentlich stärker als für den Rest des Spektrums.

Um die dielektrische Funktion von SiO zu erhalten, wurde an dieses Spektrum das beschriebene Modell, bestehend aus vier Brendel-Oszillatoren und einem dielektrischen Hintergrund, wie es auch in [22, 24] verwendet wird, mit Hilfe der Software Scout [114] angepasst. Das Ergebnis des besten Fits ist ebenfalls in Abbildung 3.21b gezeigt, und die entsprechenden Fitparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Auch hier wurde die Dämpfung wieder auf die spektrale Auflösung der Messung von 4 cm^{-1} gesetzt und die Daten für den dielektrischen Hintergrund der Literatur [151] entnommen. Der Fit zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, und in Abbildung 3.21c und 3.21d ist die dielektrische Funktion, die sich aus der Modellierung ergibt, zusammen mit vorhandenen Literaturdaten [10, 151, 152] dargestellt. Die Ergebnisse zeigen oberhalb von 500 cm^{-1} eine gute Übereinstim-

mung mit den neuesten Daten von Tazawa *et. al.* [152], ergänzen die vorhandenen Messungen zusätzlich im Ferninfraroten. Auch hier ist das Modell wieder bis 5000 cm^{-1} gültig, auch wenn dieser Bereich in den Abbildungen 3.21c und 3.21d nicht dargestellt ist, da die dielektrische Funktion hier keine Strukturen aufweist.

3.3.2.2 Temperaturabhängigkeit der SiO-Kondensation

Neben der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Kondensation bei Raumtemperatur wurde auch die Temperaturabhängigkeit der SiO-Kondensation genauer untersucht. Hierzu wurden einerseits SiO-Filme bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgebracht und zum anderen ein bei Raumtemperatur aufgebrachter Film im Anschluss ausgeheilt. Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Wetzl *et. al.* 2012 [22] veröffentlicht. Zur Auswertung wurden auch Messdaten aus [32, 33] herangezogen.

In Abbildung 3.22a–3.22e sind ausgewählte relative Transmissionsmessungen der asymmetrischen Streckschwingung für die Kondensation von SiO bei Substrattemperaturen von 40 K, 93 K, 300 K, 373 K und 473 K gezeigt. Die Breite der Bande sowie deren Position weisen eine Temperaturabhängigkeit auf, die im Folgenden genauer untersucht wird. Zunächst wurde für alle Messreihen die Peakfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bestimmt, deren Verlauf in Abbildung 3.22f dargestellt ist. Die Peakflächen steigen linear mit der Schichtdicke an und weisen innerhalb der experimentellen Genauigkeit keine Abhängigkeit von der Temperatur auf. Dies bedeutet, dass die Zahl der SiO-Bindungen konstant ist und nur von der Zahl der aufgetragenen Moleküle abhängt.

Zu einer genaueren Untersuchung wurden die Spektren für eine Filmdicke von ungefähr 40 nm mit dem in 3.3.2.1 vorgestellten Modell beschrieben. In Abbildung 3.23a ist exemplarisch die Messung bei 93 K mit dem besten Fit für dieses Modell gezeigt. Die experimentellen Spektren lassen sich anhand des verwendeten Modells sehr gut beschreiben. Die Fitparameter sind im Anhang in Tabelle B.2 zusammengefasst, wobei für die weitere Auswertung auf die Werte für die SS-Mode verzichtet wurde, da weder eine Änderung der R-Mode noch eine mögliche Aufspaltung, wie sie später noch diskutiert wird, berücksichtigt wurde. Die weitere Interpretation beschränkt sich deshalb zunächst auf die AS1- und AS2-Moden, deren Fitparameter in Abbildung 3.23 grafisch dargestellt sind. Die Peakposition der AS1 und AS2 Bande wandern mit steigender Temperatur linear zu höheren Wellenzahlen, während die Summe der Gauß-Breiten abnimmt. Die Summe der Oszillatorstärken in Abbildung 3.23e zeigt keinen Trend mit der Temperatur, was die Ergebnisse für die integrierte

3 Infrarotspektroskopie

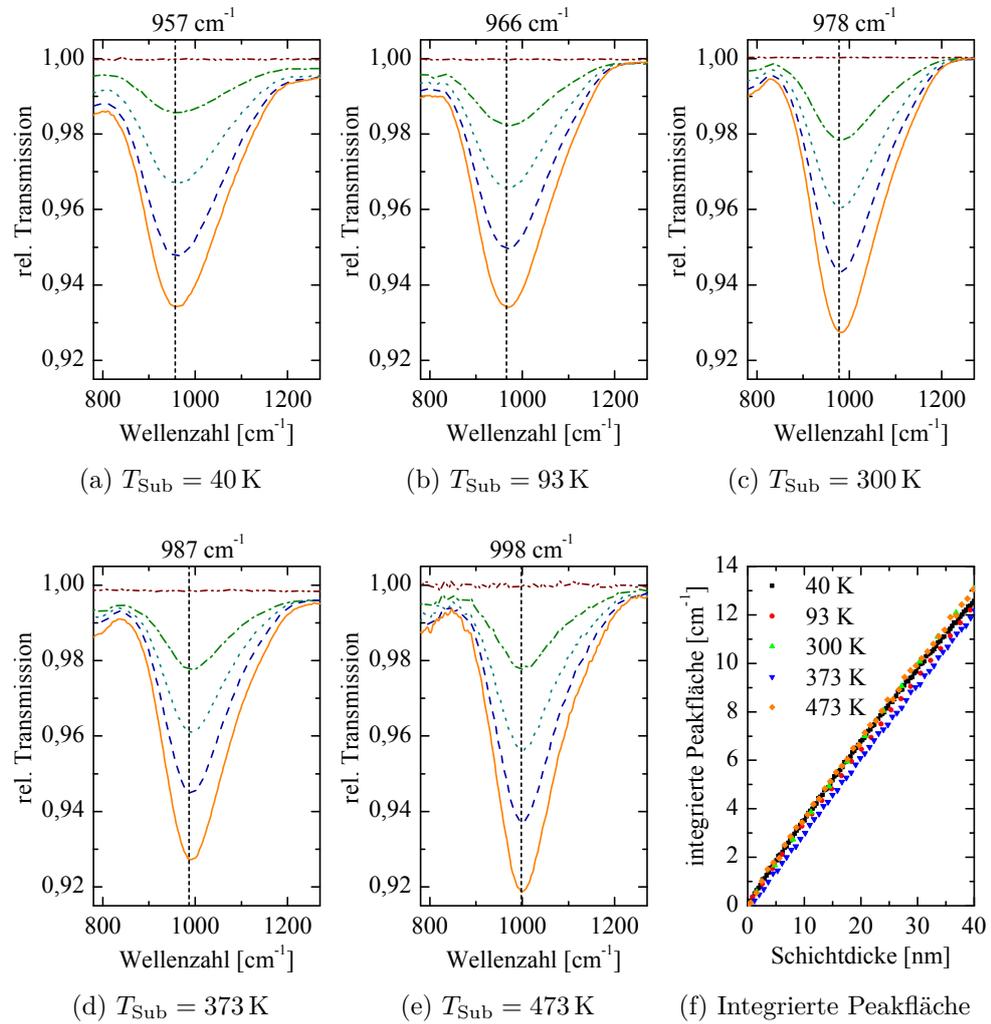


Abbildung 3.22: In (a)-(e) sind ausgewählte relative Transmissionsspektren der Kondensation von SiO bei verschiedenen Substrattemperaturen T_{Sub} gezeigt. Die gezeigten Spektren entsprechen jeweils einer Schichtdicke von 0 nm, 10 nm, 20 nm, 30 nm und 40 nm und die Aufdampfraten lagen bei 0,5 nm/min in (a), 1,2 nm/min in (b), 0,8 nm/min in (c), 0,6 nm/min in (d) und 0,7 nm/min in (e). In (f) ist die integrierte Peakfläche für die verschiedenen Messungen über der Schichtdicke dargestellt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

Peakfläche bestätigt.

Transmissionsmessungen können bei höheren Temperaturen auf einem Siliziumsubstrat nicht mehr durchgeführt werden, da die Zahl der freien Ladungsträger zunimmt und das Substrat dadurch intransparent wird. Aus diesem Grund wurden neben den gerade beschriebenen Kondensationsexperimenten auch Ausheilexperimente durchgeführt. Hierzu wurde ein bei Raumtemperatur aufgedampfter Film schrittweise bei steigenden Temperaturen getempert und nach jedem Schritt bei Raumtemperatur erneut spektroskopiert. In Abbildung 3.24 werden ausgewählte Spektren eines solchen Experimentes gezeigt. Der SiO-Film hatte hierbei eine Dicke von 100 nm und wurde für jeweils 100 min getempert. Abbildung 3.24a zeigt im oberen Abschnitt die gemessenen Spektren für Ausheiltemperaturen von 573 K, 873 K und 1073 K im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur. Mit steigender Temperatur wandert auch hier die AS1-Mode zu höheren Wellenzahlen, bevor oberhalb von 873 K die Sublimation einsetzt und der Film bei 1073 K komplett abgedampft ist. Im unteren Abschnitt ist nochmals ein Vergleich der Messungen bei 300 K und 873 K mit einem berechneten Spektrum für eine 100 nm starke SiO₂-Schicht mit optischen Daten von Gunde [142] gezeigt. Vergleicht man die Daten, so erkennt man, dass die Frequenz für die Messung bei 873 K immer noch deutlich unterhalb der von SiO₂ liegt und der Peak auch noch wesentlich breiter ist. Dies deutet darauf hin, dass nach wie vor Si-Si_yO_{4-y}-Tetraeder mit $y > 0$ vorhanden sind und die Disproportionierung nicht vollständig abläuft. Hinweise darauf, dass diese grundsätzlich stattfindet, erhält man auch, wenn man sich den Bereich der SS-Bande genauer anschaut. In Abbildung 3.24b wird diese Bande für das Kondensationsexperiment bei 40 K sowie verschiedene Ausheilexperimente mit den SiO₂ Daten verglichen. Man erkennt, dass sich die SS-Bande, die von der Schwingung des Siliziums in den verschiedenen Si-Si_yO_{4-y} Tetraedern mit $y < 4$ abhängt [157], mit zunehmender Temperatur zu höheren Wellenzahlen verschiebt und für Messungen oberhalb der Raumtemperatur eine Aufspaltung in zwei Peaks zeigt. Ein Vergleich mit den Daten von Gunde [142] zeigt eine Ähnlichkeit mit der Bande von SiO₂ bei 800 cm⁻¹ und ist somit ein Indiz für die Bildung von Si-O₄ Tetraedern durch die Disproportionierung von SiO.

Vergleicht man die Ergebnisse für die Kondensations- und Ausheilexperimente für dieselbe maximale Temperatur, wie in Abbildung 3.25a für die Messungen bei 473 K, so erkennt man eine gute Übereinstimmung beider Ansätze. Ebenso wie die Kondensationsexperimente wurden auch die Ausheilmessungen modelliert, um die Position der AS1- und AS2-Mode zu bestimmen. In Abbildung 3.25b und 3.25c sind die Resultate für die Peakposition aller Messungen in Abhängigkeit der Substrattemperatur, beziehungsweise der Ausheiltemperatur dargestellt. Beide Banden zeigen eine lineare Verschiebung mit

3 Infrarotspektroskopie

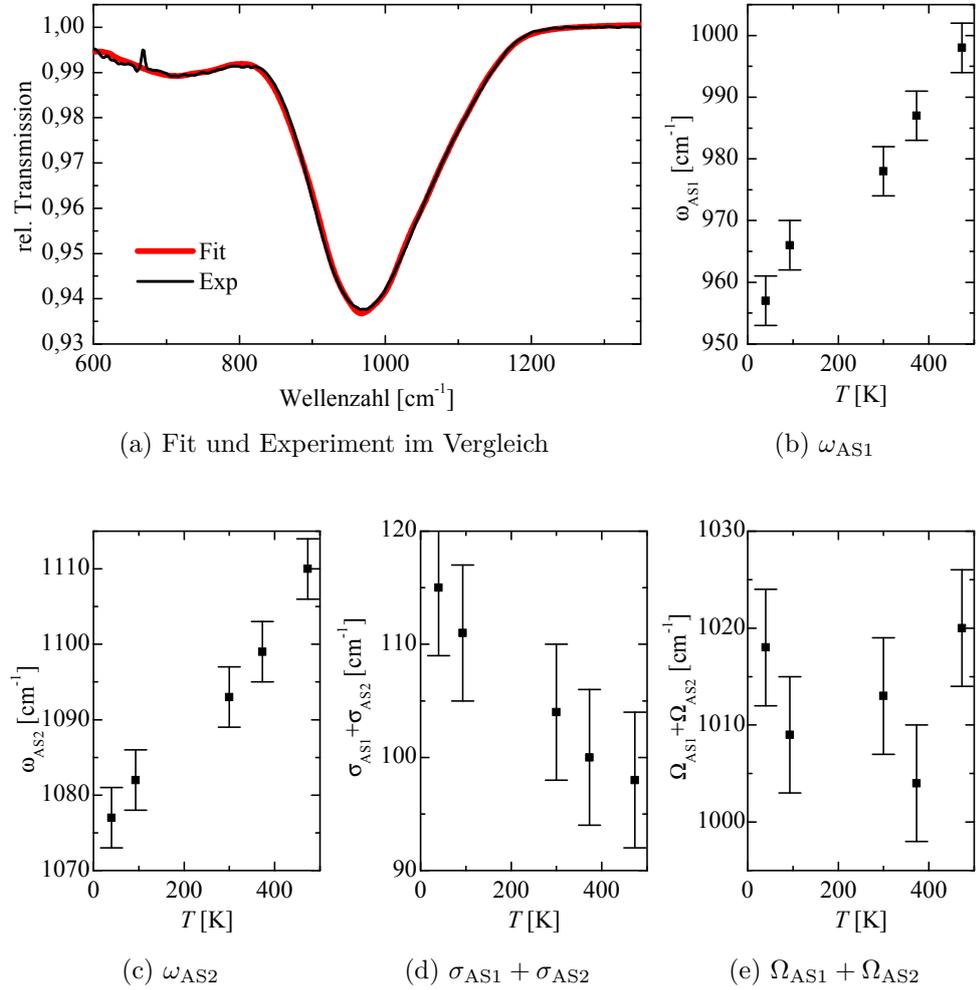


Abbildung 3.23: In (a) ist die Messung der Kondensation von SiO bei 93 K exemplarisch mit dem besten Fit des im Text beschriebenen Modells für die dielektrische Funktion verglichen. In (b)-(e) sind die Fitparameter für die AS1- und AS2-Mode in Abhängigkeit der Substrattemperatur gezeigt. In (b) und (c) erkennt man, dass sich die Position der Banden linear mit der Temperatur verschiebt, während die Summe der Breiten in (d) abnimmt. Die Summe der Oszillatorstärke in (e) zeigt dagegen keinen eindeutigen Trend mit der Temperatur.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

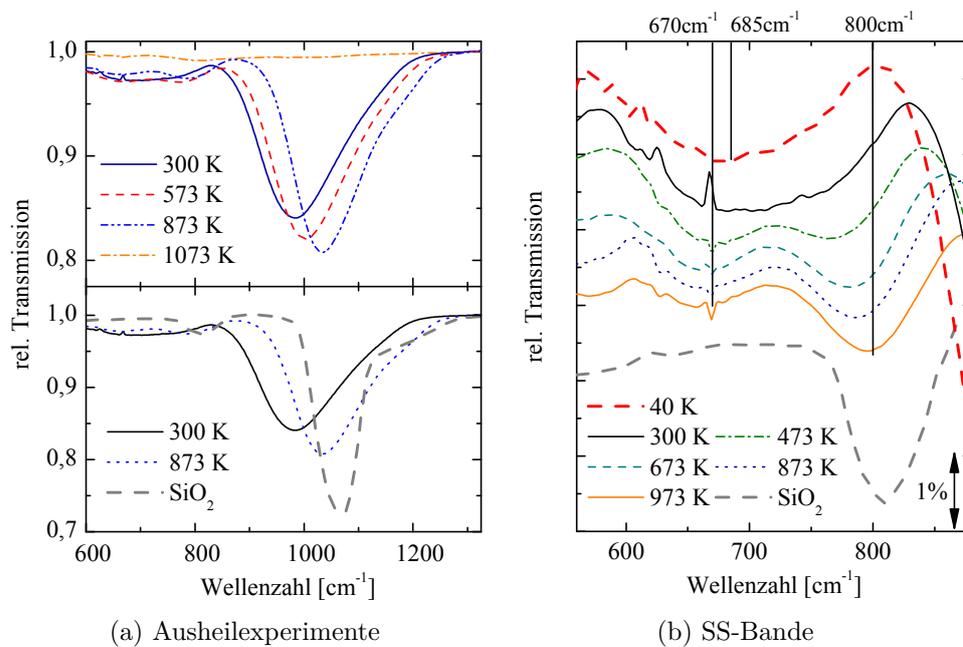


Abbildung 3.24: In (a) sind im oberen Teil ausgewählte Transmissionsspektren eines bei Raumtemperatur aufgetragenen, 100 nm dicken SiO-Films für verschiedene Ausheiltemperaturen gezeigt. Im unteren Teil werden diese Messungen mit einem berechneten Spektrum für einen 100 nm dicken SiO₂-Film mit den optischen Daten von Gundé [142] verglichen. In (b) ist die Region der SS-Bande für die Messungen aus (a) sowie für die Kondensationsmessung bei 40 K und die Simulation des SiO₂-Films nochmals genauer dargestellt.

3 Infrarotspektroskopie

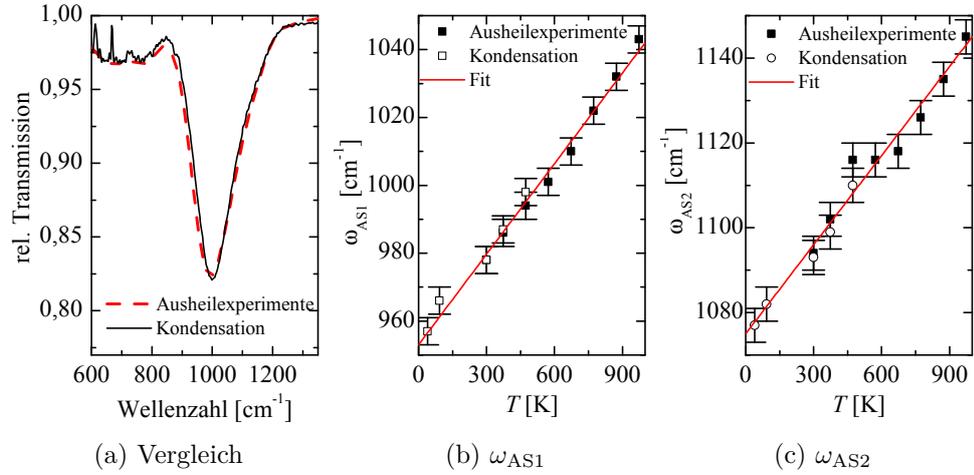


Abbildung 3.25: In (a) ist der Vergleich des Kondensationsexperimentes bei einer Substrattemperatur von 473 K mit dem Ausheilexperiment bei 473 K gezeigt, wobei ersteres skaliert wurde, um den Effekt der unterschiedlichen Schichtdicke auszugleichen. In (b) und (c) ist die Position der AS1- und AS2-Bande für beide Arten von Experiment dargestellt und linear gefittet.

steigender Temperatur zu höheren Wellenzahlen, die sich durch die linearen Gleichungen

$$\omega_{AS1}/\text{cm}^{-1} = (0,089 \pm 0,003) \cdot T/\text{K} + (953 \pm 2) \quad (3.48)$$

und

$$\omega_{AS2}/\text{cm}^{-1} = (0,070 \pm 0,004) \cdot T/\text{K} + (1075 \pm 2) \quad (3.49)$$

beschreiben lassen. Eine Extrapolation für $T \rightarrow 0$ K ergibt eine Frequenz für die stärkste TO-Mode von 953 cm^{-1} für SiO gemäß des Random-Bonding-Modells, wie man es bei 0 K erwarten würde [21].

Insgesamt deuten die Ergebnisse dieses Abschnittes darauf hin, dass die Struktur von SiO selbst bei niedrigen Temperaturen eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Man muss zu sehr niedrigen Substrattemperaturen gehen, um SiO mit einer statistischen Verteilung aller $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ -Tetraeder zu erhalten (im Bild des Random-Mixture-Modells). Für höhere Temperaturen findet eine Verschiebung zugunsten der Si-O_4 -Tetraeder statt.

3.3.2.3 Einfluss der Grenzfläche auf die Kondensation

Während bisher nur Messungen an Filmen mit einer Dicke von mehreren Nanometern vorgestellt wurden, ist es auch von Interesse, sich den Beginn der SiO-Kondensation und deren Abhängigkeit von der verwendeten Oberfläche anzuschauen. Während solche Untersuchungen für SiO₂ bereits durchgeführt wurden [139, 143, 158–161] und auch entsprechende Berechnungen vorhanden sind [162], ist dies für SiO bisher kaum untersucht. Auf Silizium ist die Ausbildung von Si-O-Si-Brücken vorhergesagt [163], und wie bereits in Abschnitt 3.3.2.2 gezeigt wurde, ist insbesondere die Sauerstoffschwingung innerhalb dieser Brücke sehr sensitiv für Bindungsparameter. Neben den bereits veröffentlichten Ergebnissen zur Kondensation von SiO auf Si(111) ohne thermisches Oxid [25], werden in diesem Abschnitt auch Messungen zur Kondensation auf definierten 77-Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche sowie auf wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen (Si(111):H) vorgestellt.

In Abbildung 3.26a sind die Ergebnisse zur Kondensation von SiO auf Si(111) ohne natürliches Oxid zu sehen. Hierbei handelt es sich um eine nicht näher definierte Si(111)-Oberfläche ohne saubere Rekonstruktion, bei der das natürliche Oxid durch Heizen des Substrats entfernt wurde. In Abbildung 3.26b sind relative Transmissionsspektren für die Kondensation von SiO auf einer definierten Si(111)-(7 × 7)-Oberfläche gezeigt. Die Präparation der Probenoberfläche erfolgte hierbei durch Heizen des Wafers mit direktem Stromfluß, wie in Abschnitt 3.2.3.1 beschrieben, mit anschließender Überprüfung des RHEED-Musters. Für die Messung in Abbildung 3.26c wurde eine Si(111):H-Oberfläche verwendet, bei der der Wasserstoff vor der Messung durch Heizen der Probe auf 673 K entfernt wurde. Diese Desorption lässt sich mittels IR-Spektroskopie bei schrägem Lichteinfall anhand der Schwingungsbande bei 2083 cm⁻¹ überprüfen, die der Streckschwingung des H-Atoms der Si(111):H-Oberfläche zugeordnet werden kann [164, 165]. Bei der in Abbildung 3.26d dargestellten Messung erfolgte die Kondensation direkt auf der Si(111):H-Oberfläche, ohne dass der Wasserstoff zuvor entfernt wurde.

Bis auf die Messung auf Si(111):H zeigen alle anderen Messungen eine deutliche Verschiebung der AS1 Bande zu höheren Wellenzahlen mit steigender Schichtdicke bis hin zu der Position, wie sie auch für die dickeren Filme in Abschnitt 3.3.2.1 beobachtet wurde. Bei der Messung auf Si(111):H kann dagegen keine Verschiebung der Bande beobachtet werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die unterschiedlichen Frequenzen auf die Bindung der Si-O-Si-Brücke an das Substrat zurückzuführen sind. Während bei Si(111):H alle freien Bindungen der Si(111)-Oberfläche durch Wasserstoff gesättigt sind, wird die Bindung des SiO auf allen anderen betrachteten Oberflächen durch

3 Infrarotspektroskopie

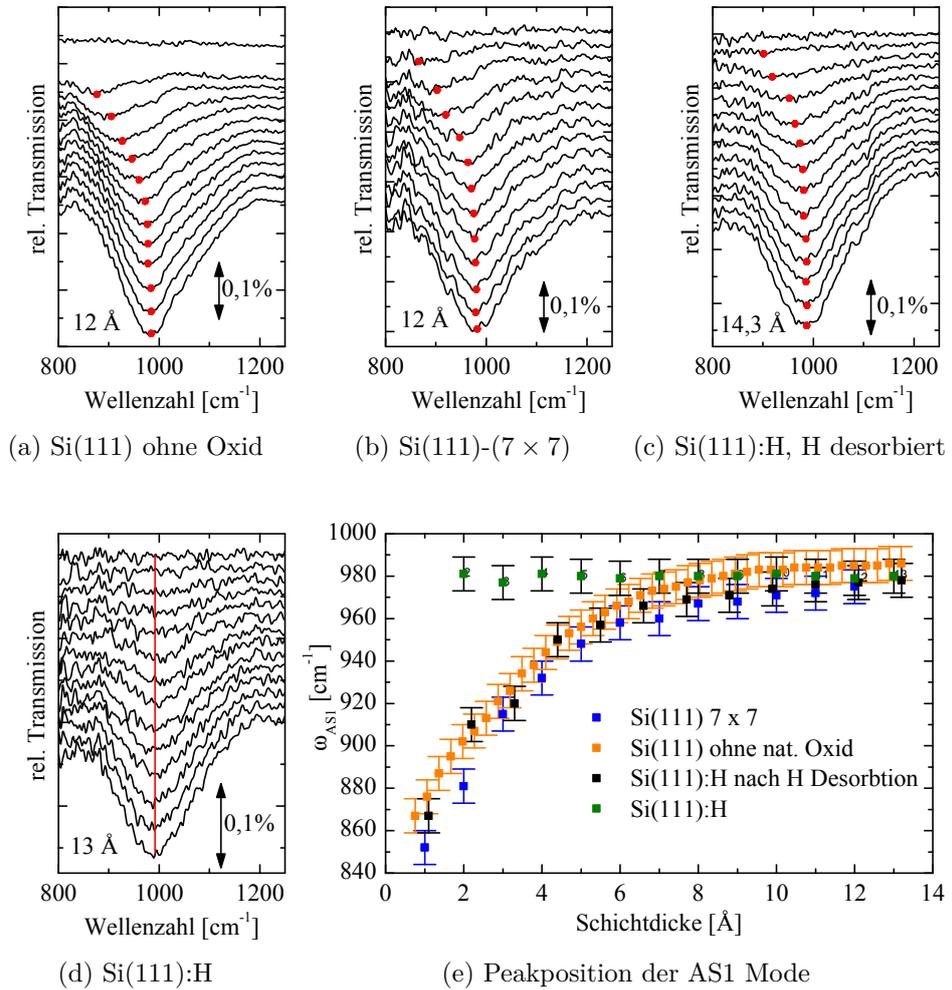


Abbildung 3.26: In (a)–(e) sind ausgewählte relative Transmissionsspektren der Kondensation von SiO auf verschiedenen Si(111)-Oberflächen gezeigt, die Schichtdicke des letzten Spektrums ist jeweils angegeben. In (a) sind Messungen aus [25] gezeigt, bei denen das natürliche Oxid des Si(111) durch Heizen entfernt wurde. In (b) wurde eine Si(111)-(7 × 7)-Rekonstruktion verwendet und in (c) und (d) eine wasserstoffterminierte Si(111):H-Oberfläche, wobei in (c) der Wasserstoff vor dem Experiment durch Heizen wieder entfernt wurde. In (e) ist die Peakposition der AS1-Bande über der Schichtdicke für die gezeigten Messungen aufgetragen.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

die offensichtlich nach wie vor vorhandenen freien Bindungen des Substrats beeinflusst. Die Schwingungsfrequenzen einzelner Si-O-Bindungen, wie sie beim freien SiO-Molekül [166] oder bei Silanonen [167] auftreten und die man bei wesentlich höheren Frequenzen erwarten würde, konnten hier wie auch in [25] nicht beobachtet werden.

Mögliche Ursachen für die Verschiebung der Resonanzfrequenz sind im Fall solch dünner Filme in der tatsächlichen Bindungsgeometrie zu suchen, da eine makroskopische Beschreibung ihre Gültigkeit verliert, wie es für andere Systeme [168–170] bereits gezeigt wurde. Eine Beschreibung der Schwingungsbanden von SiO anhand mikroskopischer Bindungsparameter findet sich in [156, 157]. Unter Vernachlässigung der Auslenkung der Si-Atome lässt sich die Frequenz der AS1-Mode in einer Si-O-Si-Brücke in einem vereinfachten Zentralkraftmodell berechnen als

$$\omega_{\text{bare}} = \left[\frac{2}{M_{\text{O}}} \alpha(d) \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.50)$$

mit der Zentralkraftkonstanten $\alpha(d)$ in Abhängigkeit der Bindungslänge d , der Masse des Sauerstoffatoms M_{O} und dem Bindungswinkel θ [25]. Der Zusatz *bare* steht hierbei für die Vernachlässigung von lokalen Feldeffekten, die zu einer Verschiebung der *bare*-Mode hin zu den tatsächlich beobachteten TO- und LO-Schwingungsfrequenzen führen. Bei der *bare*-Mode handelt es sich also um die Schwingung einer einzelnen Si-O-Si-Brücke, wobei das Substrat keine starke Polarisierbarkeit aufweisen darf, damit eine Wechselwirkung mit Spiegel Ladungen vernachlässigt werden kann [171]. In diesem einfachen Modell lassen sich die Verschiebungen der Schwingungsfrequenz entweder einer Änderung des Bindungswinkels am Sauerstoffatom oder einer Änderung der Bindungslänge und damit der Kraftkonstanten zuordnen. Der Bindungswinkel am Sauerstoff ist aufgrund der Abstoßung der Si-Atome jedoch limitiert. In Rechnungen für die Grenzfläche zwischen SiO₂ und Si [162] konnte die Verschiebung der Resonanzfrequenz in Zusammenhang mit einer Änderung der Bindungslänge gesetzt werden. Hierbei nimmt die Bindungslänge zu, je größer der Anteil der Si-Atome bei der rückwärtigen Bindung der Si-O-Si-Brücke an das Substrat ist [25]. Ausgehend von diesen Ergebnissen können die beobachteten Schwingungsfrequenzen einer Änderung der Bindungslänge zugeordnet werden. Um die Schwingungsfrequenz einer einzelnen Si-O-Si-Brücke, wie sie durch Gleichung (3.50) beschrieben wird zu erhalten, muss man die Werte für eine Schichtdicke von 0 nm extrapolieren. Zur Bestimmung dieser Peakposition und zur weiteren Auswertung wurden die Spektren aus Abbildung 3.26a–3.26d mit einem Oszillatormodell, wie es auch in den beiden vorherigen Abschnitten

3 Infrarotspektroskopie

Tabelle 3.3: *Bare-Mode* für die verschiedenen Messreihen aus Abbildung 3.26 aus einer linearen Extrapolation für $d \rightarrow 0$ unter Berücksichtigung der Werte für Schichtdicken kleiner als 5\AA .

Substrat	ω_{bare} [cm^{-1}]
Si(111) ohne Oxid	855 ± 2
Si(111)-(7 × 7)	826 ± 7
Si(111):H, desorbiert	847 ± 11
Durchschnitt	843 ± 13

Anwendung gefunden hat, beschrieben. In Abbildung 3.26e ist die jeweilige Peakposition der AS1-Mode über der Schichtdicke aufgetragen. Die Experimente auf unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen von Silizium (siehe Abschnitt 3.2.3) und noch ungesättigten Bindungen zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit identisches Verhalten. Nach einem linearen Anstieg der Frequenz mit der Schichtdicke für die ersten Angström nähert sich die Frequenz den in Abschnitt 3.3.2.1 beschriebenen Werten an. Für alle Messreihen wurden die Werte unterhalb von 5\AA linear gefittet, um durch Extrapolation für $d \rightarrow 0$ die Position der *bare-Mode* zu bestimmen. Während sich für die Si(111):H Oberfläche ungefähr der Wert von 980 cm^{-1} aus Abschnitt 3.3.2.1 ergibt, zeigen die in Tabelle 3.3 zusammengefassten Ergebnisse für die restlichen Messungen einen mittleren Wert von

$$\omega_{\text{bare}} = 847 \pm 13. \quad (3.51)$$

Diese Frequenz stimmt sehr gut mit theoretischen Werten überein, die sich aus Berechnungen für die Adsorption von Si-O-Si-Brücken auf der Si(100)-Oberfläche ergeben haben [163]. Hier wurden für die beiden wahrscheinlichsten Adsorptionsgemetrien Schwingungsfrequenzen von 842 cm^{-1} und 860 cm^{-1} berechnet [25, 163].

3.3.3 Eisen

Außer den Siliziumoxiden spielen auch Metalle eine wichtige Rolle bei der Bildung von Staub in protoplanetaren Scheiben. So beinhalten beispielsweise die Silikate der Olivengruppe neben Silizium und Sauerstoff unter anderem auch Eisen (Fe) und Magnesium (Mg). Des Weiteren können diese aber auch in metallischer Form vorkommen. Beide Materialien sollen in diesem und dem nachfolgenden Abschnitt genauer untersucht werden, da deren optische Eigenschaften und Wachstumsverhalten aus den eben genannten Gründen für die Astronomie von großer Bedeutung sind. Wie in der Einleitung bereits ausgeführt wurde, beschränkt sich das Interesse jedoch nicht auf die Astrophysik, sondern gilt für Eisen auf Silizium insbesondere auch für die Halbleitertechnologie, Optoelektronik und Spintronik [14–20]. Des Weiteren kann die Wechselwirkung mit Metallpartikeln in Form von Metallinseln zu verstärkten Signalen der Substratschwingungen führen, ähnlich wie sie auch bei Nanoantennen [141, 172] beobachtet wurde und ebenfalls für Adsorbate [173] auftritt.

Die Eignung von IR-Spektroskopie zur Untersuchung des Wachstums dünner Metallfilme sowie zur Untersuchung der Adsorption von Gasmolekülen auf Metallfilmen wurde in zahlreichen Studien [93–97, 111, 116, 174–190] gezeigt und ist eine etablierte Methode zur kontaktlosen Bestimmung der Leitfähigkeit. In dieser Arbeit wurde das Wachstum von Fe auf Si(111) bei verschiedenen Temperaturen sowie auf Siliziumwafern mit unterschiedlichen Oxidschichten auf der Oberfläche bei Raumtemperatur genauer untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt, bevor es in Abschnitt 3.3.4 um das Wachstum von Magnesiumfilmen geht.

Die Präparation der Eisenfilme erfolgte durch Verdampfen von einem hochreinen Eisenstab der Firma Alfa Aesar mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Reinheit von 99,995% (metals basis) (CAS: 7439-89-6). Diese Methode bietet den Vorteil, dass chemische Reaktionen vom Verdampfungsmaterial mit dem Tiegelmaterial ausgeschlossen werden können, und da keine Kollimierung durch eine Tiegelöffnung wie bei der in Kapitel 2 besprochenen Knudsenzelle erfolgt, ist von einem Filmwachstum homogener Dicke auszugehen. Die Aufdampfrate lag bei allen Experimenten in der Größenordnung von 0,1 nm/min.

3.3.3.1 Fe auf Si(111)

Das Wachstum von Eisenfilmen auf unterschiedlichen Siliziumsubstraten wurde in zahlreichen Arbeiten [14–20, 191–197] untersucht, aber insbesondere

3 Infrarotspektroskopie

der Beginn des Filmwachstums ist nach wie vor nicht genau verstanden [17]. Dementsprechend finden sich auch für das Wachstum auf Si(111) unterschiedliche Ergebnisse in der Literatur. Es wird sowohl vom epitaktischen Wachstum eines Fe(111)-Films ab der ersten Monolage [15] mit anschließender Relaxation zur Anpassung der Gitterkonstanten oberhalb einer Schichtdicke von 1 nm [97, 194] berichtet als auch von der Bildung einer Eisensilizid-Schicht (FeSi) [14, 16] mit CsCl-Struktur [17], deren Dicke für gekühltes Substrat reduziert ist [19]. Pronin *et. al.* haben neben der FeSi-Phase auch eine feste Fe-Si-Lösung als Zwischenschritt identifiziert [17]. Allein gesichert scheint, dass für Schichtdicken oberhalb von 1 nm die Orientierung des Substrats beibehalten wird und sich ein geordneter bcc-Fe(111)-Film¹ bildet [15, 16, 19]. Das Wachstum der ersten Lagen hingegen zeigt eine starke Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen, wie der exakten Präparation der Probe, der Aufdampftrate und der Substrattemperatur [17, 19].

In der Literatur finden sich nur wenige Arbeiten zur Untersuchung des Filmwachstums von Eisen und zur Silizidbildung auf Si(111) mittels IR-Spektroskopie [97, 115]. Diese zeigen, dass für dickere Schichten im Bereich einiger Nanometer die Bildung von Eisensilizid erst bei Temperaturen deutlich oberhalb der Raumtemperatur auftritt [115]. Die Ergebnisse des Wachstums von Eisenfilmen auf Si(111)-(7 × 7) zeigen eine erhöhte Leitfähigkeit für den Beginn des Filmwachstums, die sich auf die Dimensions- und Oberflächenabhängigkeit der Bandstruktur zurückführen lässt und zu einer erhöhten Plasmafrequenz und damit einer erhöhten Leitfähigkeit dünner Filme führt [97] und sich damit wesentlich von dem Ergebnis der Näherung freier Elektronen [106] unterscheidet. Bei der Interpretation der Messergebnisse in [97] wurde vom Wachstum eines Eisenfilms ab der ersten Monolage ausgegangen, wie es in [15] vorgeschlagen wird. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit fehlen hingegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Filmwachstum von Eisen auf Si-Substraten, bei denen das Oxid durch Heizen des Wafers auf 1300 K entfernt wurde, und dessen Temperaturabhängigkeit infrarotspektroskopisch untersucht.

In Abbildung 3.27a sind ausgewählte Spektren einer Messung der Kondensation von Fe bei einer Substrattemperatur von 110 K auf Si(111) gezeigt. Zu Beginn nimmt die Transmission stark ab, und die Spektren weisen nur eine sehr geringe Frequenzabhängigkeit auf. Im weiteren Verlauf zeigt sich ein Drude-ähnliches Verhalten mit starker Frequenzabhängigkeit. Betrachtet man

¹Für die Bezeichnung der verschiedenen Kristallstrukturen wie *body-centered-cubic* (bcc) oder *face-centered-cubic* (fcc) sei auf die Lehrbücher der Festkörperphysik [78, 79] oder entsprechende Fachbücher der Kristallographie [198] verwiesen.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

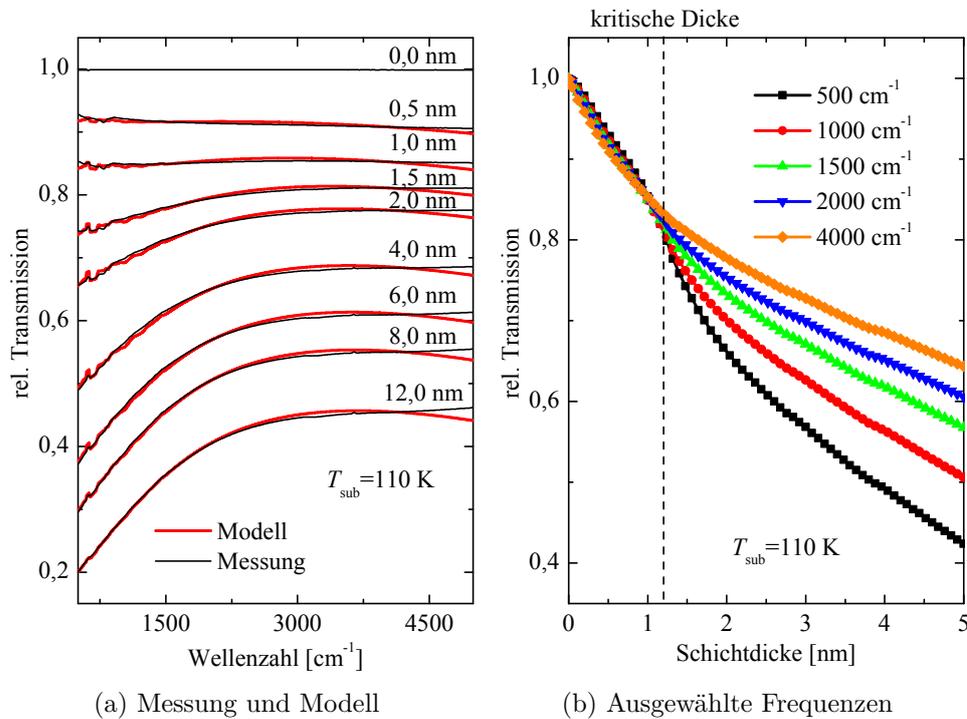


Abbildung 3.27: In (a) sind ausgewählte Spektren der Kondensation von Fe auf Si(111) bei einer Substrattemperatur von 110 K bis zu einer Schichtdicke von 12 nm gezeigt. Das natürliche Oxid des Siliziums wurde vor der Messung durch Heizen auf 1300 K entfernt. Zusätzlich sind noch die besten Fits des im Text beschriebenen Modells dargestellt. Des Weiteren ist in (b) für diese Messung die relative Transmission für ausgewählte Frequenzen über der Schichtdicke aufgetragen.

3 Infrarotspektroskopie

die relative Transmission für ausgewählte Frequenzen über der Schichtdicke in Abbildung 3.27b, so sieht man, dass das Filmwachstum im Wesentlichen zwei verschiedene Phasen aufweist; bis zu einer kritischen Dicke von 1,2 nm nimmt die Transmission über den gesamten Frequenzbereich gleichermaßen ab, erst danach laufen die Kurven für die verschiedenen Frequenzen auseinander und weisen eine metallische Dispersion auf. Die lineare Abnahme der relativen Transmission mit der Schichtdicke und die fehlende Frequenzabhängigkeit deuten auf eine konstante Leitfähigkeit hin. Dies unterscheidet sich deutlich vom Verhalten von kristallinen Metallen [111] und ist typisch für die Bildung von Nanokristalliten und amorphen Metallfilmen [111, 116]. Auffällig ist auch, dass die Abnahme direkt (für Schichtdicken von 1 Å) einsetzt und sich kein Plateau ausbildet, wie es für die Bildung eines Wetting-Layers oder für Inselwachstum beobachtet wird. Dies lässt darauf schließen, dass sich von Beginn an eine zusammenhängende Schicht bildet. Die Messung zeigt keine Hinweise auf Silizidbildung, da dieses im Vergleich zu Eisen eine geringere Leitfähigkeit aufweist [115], was sich im Verlauf der Transmission niederschlagen müsste. Die erste Ableitung der relativen Transmission nach der Schichtdicke ist für verschiedene Frequenzen in Abbildung 3.28 dargestellt. Diese weist ein scharfes Minimum im Bereich der kritischen Dicke auf, das die grundlegende Änderung der Leitfähigkeit an diesem Punkt beschreibt. Ein solcher Verlauf wurde auch für Chrom-Filme auf Diamantsubstraten gefunden und konnte dort einer Änderung der Morphologie bei der kritischen Dicke durch einen Phasenübergang von fcc-Clustern zu einer kristallinen bcc-Struktur zugeordnet werden [111]. Besonders ausgeprägt sieht man dieses Verhalten in den Ableitungen für niedrige Wellenzahlen, da sich hier die Transmission stärker ändert als für hohe Frequenzen. Die Analyse der relativen Transmission in Abhängigkeit der Schichtdicke liefert also Hinweise auf mindestens zwei unterschiedliche Phasen beim Wachstum von Fe auf Si(111). Nachfolgend sollen nun auch die Drude-Parameter genauer untersucht werden.

Zur Modellierung der Spektren wurde das in den Abschnitten 3.1.1.3 und 3.1.1.4 beschriebene Drude-Modell mit frequenz- und schichtdickenabhängigen Drude-Parametern verwendet, wie es sich auch in der Literatur [94, 97] wiederfindet. Die dielektrische Funktion ist gegeben durch

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{pTF}}^2}{\omega^2 - i\omega\omega_{\tau\text{TF}}}, \quad (3.52)$$

mit der Stoßrate

$$\omega_{\tau\text{TF}}(\omega, d) = \omega_{\tau}^{\text{bulk}}(\omega) + \omega_{\tau}^{\text{s}}(d) \quad (3.53)$$

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

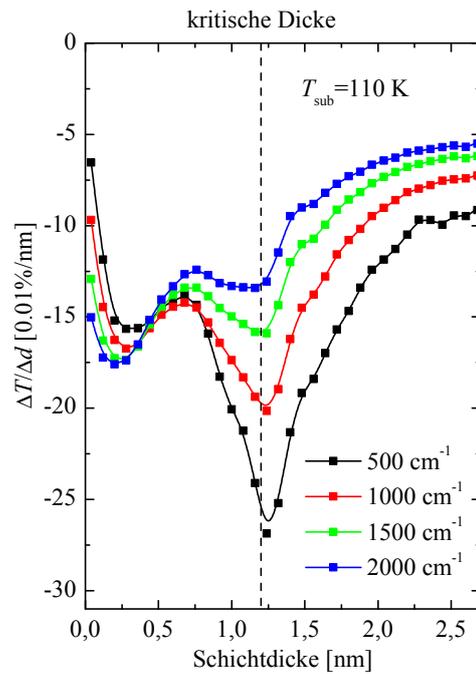


Abbildung 3.28: Erste Ableitung für den Verlauf der relativen Transmission bei 500 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} nach der Schichtdicke d für die Messung der Kondensation von Fe auf Si(111) bei einer Substrattemperatur von 110 K aus Abbildung 3.27. Bei den Linien durch die Messpunkte handelt es sich um einen Spline, der lediglich zur Orientierung dient.

3 Infrarotspektroskopie

Tabelle 3.4: Bulk-Werte für den besten Fit eines frequenzabhängiges Drude-Modells an die optischen Daten aus Ordal *et. al.* [92] im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} .

$\omega_{\tau_0} [\text{cm}^{-1}]$	$\gamma [\text{cm}^{-1}]$	$c_0 [\text{cm}^{-1}]$	c_1	$c_2 [\text{cm}^{-1}]$
98	$2,94 \cdot 10^{-4}$	30922	0,215	$9,91 \cdot 10^{-4}$

und der Plasmafrequenz

$$\omega_{\text{pTF}}(\omega, d) = \beta(d)\omega_{\text{p}}^{\text{bulk}}(\omega). \quad (3.54)$$

Die Beiträge des ausgedehnten Festkörpers, hier mit dem Zusatz Bulk gekennzeichnet, wurden aus Fits an die optischen Daten aus Ordal *et. al.* [92] ermittelt. Hierzu wurde die frequenzabhängige Plasmafrequenz $\omega_{\text{p}}^{\text{bulk}}(\omega)$ durch das Polynom

$$\omega_{\text{p}}^{\text{bulk}}(\omega) = c_0 + c_1\omega + c_2\omega^2 \quad (3.55)$$

genähert und für die Stoßrate $\omega_{\tau}^{\text{bulk}}(\omega)$ eine quadratische Abhängigkeit von der Frequenz in der Form

$$\omega_{\tau}^{\text{bulk}}(\omega) = \omega_{\tau_0} + \gamma_2\omega^2 \quad (3.56)$$

angenommen. In Abbildung 3.29 ist der beste Fit dieses Modells an die Bulk-Werte im relevanten Messbereich ($500\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$) gezeigt. Die entsprechenden Fitparameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Eine Abschätzung zum Einfluss der Qualität des Fits auf die Modellierung der Spektren findet sich im Anhang in Abschnitt B.3. Diese zeigt, dass der Fit nachhaltigen Einfluss auf die simulierten Spektren hat und deshalb besonders sorgfältig für den richtigen Frequenzbereich durchgeführt werden muss. Das durch die Gleichungen (3.52)-(3.54) beschriebene Modell wurde in Scout [114] implementiert und unter Verwendung der dickenabhängigen Fitparameter $\beta(d)$ und $\omega_{\tau}^s(d)$ an die gemessenen Spektren angepasst. Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit wurde der Wert von ω_{τ_0} , gemäß der Änderung der Gleichstromleitfähigkeit abgeschätzt und angepasst, wie es in [94] beschrieben ist und einen um Faktor acht kleineren Wert ergibt ($\omega_{\tau_0} = 12,25 \text{ cm}^{-1}$). Die Ergebnisse des jeweils besten Fits mit diesem Modell sind ebenfalls in Abbildung 3.27a gezeigt. Die Spektren lassen sich über nahezu den kompletten Schichtdickenbereich mit

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

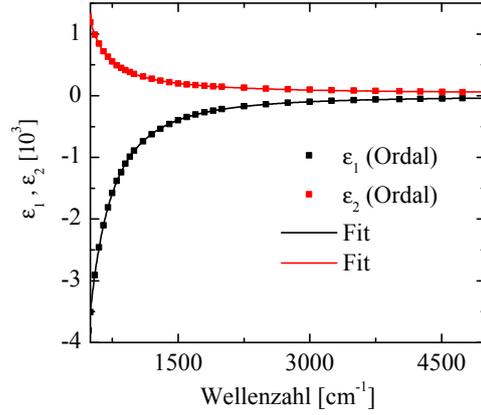


Abbildung 3.29: Die dielektrische Funktion für die Bulk-Werte aus Ordal *et al.* [92] ist gemeinsam mit dem besten Fit eines frequenzabhängigen Drude-Modells gezeigt.

zufriedenstellender Genauigkeit beschreiben.

Die Fitparameter in Abhängigkeit der Schichtdicke sind in Abbildung 3.30a dargestellt. Für große Schichtdicken nehmen beide Fitparameter wie erwartet konstante Werte an, wobei der Wert für β nahe bei eins liegt, die zusätzliche Streurrate klein wird und sich das Modell dadurch den Bulk-Werten annähert. Unterhalb einer Schichtdicke von 2-3 nm weisen beide Parameter einen Anstieg auf. Trägt man die Stoßrate $\omega_\tau^s(d)$ über der inversen Schichtdicke auf, wie in Abbildung 3.30b, so findet man für große Schichtdicken, oberhalb der kritischen Dicke ($1/d \leq 1$), einen linearen Verlauf. Dies ist vom *Classical-Size-Effect*, gemäß Gleichung (3.33), zu erwarten, sobald sich die Morphologie des Filmes nicht mehr ändert [111]. Der Verlauf lässt sich durch die Gleichung

$$\omega_\tau^s [\text{cm}^{-1}] = (2700 \pm 100) \cdot \frac{1}{d [\text{nm}]} + (700 \pm 50) \quad (3.57)$$

beschreiben. Eine Extrapolation für $1/d \rightarrow 0$ liefert $\omega_\tau^s = (700 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert größer Null ist typisch für polykristalline Filme oder Defekte und beschreibt die dadurch zusätzlich bedingte Streuung der Elektronen [190]. Unterhalb der kritischen Dicke liegen die Werte für die Stoßrate unterhalb der linearen Extrapolation, was neben dem Anstieg der Plasmafrequenz zu einer erhöhten Leitfähigkeit im Vergleich zur Vorhersage des verwendeten Modells beiträgt.

In Abbildung 3.31a ist die bereits erwähnte Vergleichsmessung aus der

3 Infrarotspektroskopie

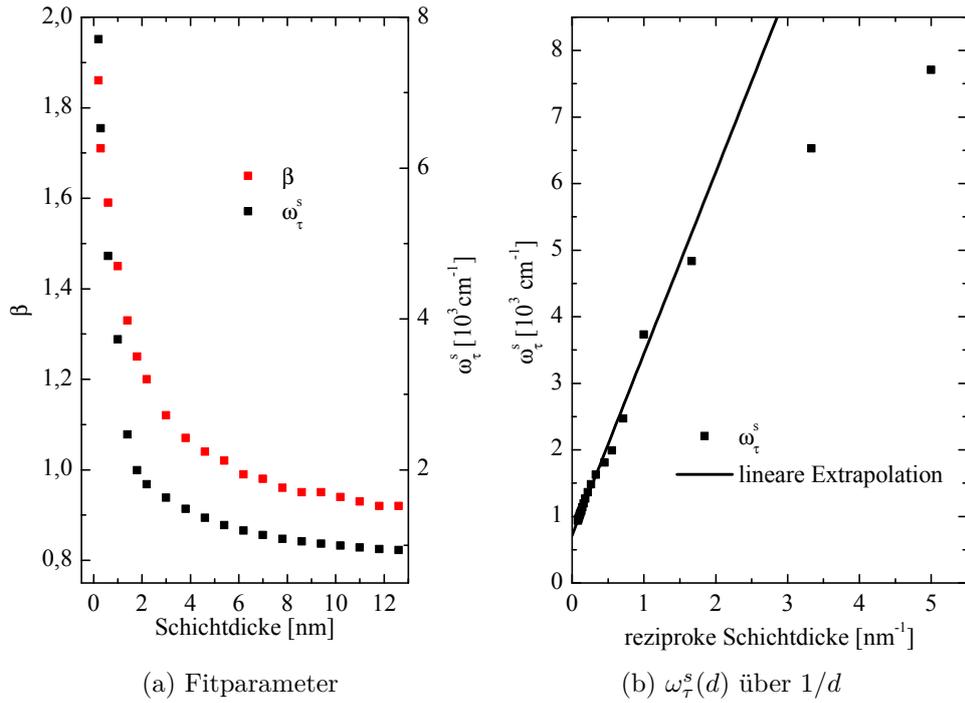


Abbildung 3.30: Die Fitparameter für die Modellierung der Messung von Fe auf Si(111) bei 110 K aus Abbildung 3.27a mit dem im Text beschriebenen Drude-Modell sind in (a) über der Schichtdicke aufgetragen. In (b) sind die Werte für die Stoßrate $\omega_{\tau}^s(d)$ über $1/d$ gezeigt. Für große Dicken zeigt sich in (b) ein lineares Verhalten.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

Literatur [97] für die Kondensation von Fe auf einer (7×7) -Rekonstruktion der Si(111) Oberfläche bei 120 K gezeigt. Diese zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messung in Abbildung 3.27. Lediglich für größere Schichtdicken weist die Messung dieser Arbeit eine etwas geringere Abnahme der Transmission auf. In der Arbeit von Fedorov *et. al.* [97] wurden die gemessenen Daten ebenfalls anhand des hier verwendeten Modells ausgewertet, und zusätzlich wurden auch *ab initio* Rechnungen für die Plasmafrequenz für das System Fe/Si(111) durchgeführt. Die Werte für β^2 aus der Modellierung sowie aus den *ab initio* Rechnungen aus [97] sind in Abbildung 3.31b im Vergleich zu den Resultaten dieser Arbeit dargestellt. Der auf den Einfluss von Oberflächenzuständen und Oberflächenresonanzen zurückgeführte Anstieg der Plasmafrequenz [97] wird qualitativ von den Messungen bestätigt, setzt jedoch in den Messungen schon bei etwas größeren Dicken ein und fällt nicht ganz so scharf aus. Die theoretisch vorhergesagten Oszillationen weisen eine zu geringe Periode auf, um in den experimentellen Daten wiedergegeben zu werden, da hierfür eine bessere Dickenauflösung notwendig wäre.

Insgesamt deuten die Ergebnisse dieses Abschnittes darauf hin, dass das polykristalline Eisenwachstum erst ab einer Schichtdicke im Bereich oberhalb von 1 nm einsetzt. Insbesondere der Verlauf der relativen Transmission in Abbildung 3.27b sowie das Auftreten des Minimums bei der kritischen Dicke in der Ableitung in Abbildung 3.28 legen im Vergleich mit den Ergebnissen für andere Systeme aus der Literatur [99, 111, 116] nahe, dass an der kritischen Dicke ein Phasenübergang auftritt und sich zunächst eine amorphe Schicht oder Nanokristallite bilden, bevor das Wachstum eines polykristallinen Films einsetzt. Das Auftreten dieser unterschiedlichen Phasen könnte auch das frühere Ansteigen der Plasmafrequenz im Vergleich zu den Rechnungen aus [97] erklären. Um weitere Aufschlüsse zu erhalten, wird nachfolgend der Einfluss der Temperatur auf das Filmwachstum genauer untersucht.

3 Infrarotspektroskopie

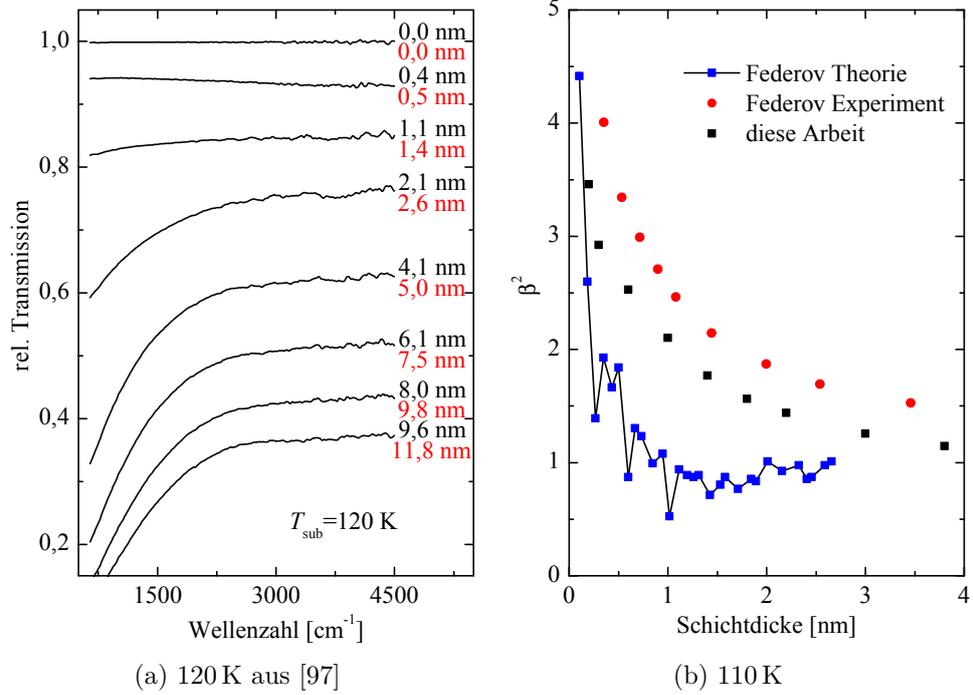


Abbildung 3.31: In (a) ist eine Messung der Kondensation von Fe aus der Literatur [97] bei einer Substrattemperatur von 120 K auf einer Si(111)-(7 × 7)-Oberfläche gezeigt. Die jeweilige Schichtdicke aus der Veröffentlichung (schwarz), wurde korrigiert (rot), da ein falsch kalibrierter Schichtdickenmonitor verwendet wurde. In (b) sind die Werte für β^2 aus Federov *et. al.* [97] mit den Werten dieser Arbeit gemeinsam dargestellt.

3.3.3.2 Fe auf Si(111) - Temperaturabhängigkeit

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Substrattemperatur auf das Filmwachstum hat, wurde die Messung der Kondensation von Fe auf Si(111) aus Abschnitt 3.3.3.1 bei Raumtemperatur auf gleichem Substrat wiederholt. Die Beschreibung der Spektren erfolgte mit dem im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Modell. Für die Stoßrate ω_{τ_0} wurde nun der Wert für Raumtemperatur von 98 cm^{-1} verwendet. In Abbildung 3.32a sind ausgewählte Spektren der entsprechenden Messung gemeinsam mit den berechneten Spektren gezeigt, und in Abbildung 3.32b ist die Transmission ausgewählter Frequenzen über der Schichtdicke aufgetragen. Die Transmission zeigt zu Beginn des Filmwachstums wieder den frequenzunabhängigen, linearen Abfall mit der Schichtdicke, der auch hier direkt einsetzt. Die kritische Schichtdicke liegt bei $1,15 \text{ nm}$ und weist damit im Vergleich zur Messung auf gekühltem Substrat nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Im weiteren Verlauf nimmt die Transmission des bei Raumtemperatur aufgetragenen Filmes jedoch wesentlich schneller mit ansteigender Schichtdicke ab als auf gekühltem Substrat.

Des Weiteren weist die Messung bei Raumtemperatur in Abbildung 3.32a kleine Banden unterhalb von 1000 cm^{-1} auf. Besonders ausgeprägt ist ein Peak bei 610 cm^{-1} , der mit dem Multiphononenpeak im Silizium übereinstimmt (siehe Abschnitt 3.3.1). Bei genauer Betrachtung findet man diese Banden auch in der Messung bei gekühltem Substrat (Abb. 3.27a), wo sie jedoch nur abgeschwächt in Erscheinung treten. Die Position und die Temperaturabhängigkeit dieser Banden legen nahe, dass sie dem Einfluss des Substrats zuzuordnen sind, wenn man sich die temperaturabhängige Transmission des Siliziumsubstrats in Erinnerung ruft, die im Anhang in Abschnitt B.1 genauer beschrieben ist. Die Tatsache, dass sie in den Messungen aus [97] nicht zu sehen sind, ist auf die niedrige Auflösung von 32 cm^{-1} zurückzuführen, die dort verwendet wurde, während in dieser Arbeit mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen wurde. Eine genauere Untersuchung dieses Effektes erfolgt in den nachfolgenden beiden Abschnitten und soll zunächst nicht Gegenstand der Betrachtungen sein.

Zur Auswertung der Ableitung wurde der Bereich bei 1000 cm^{-1} gewählt, da dieser nicht durch die Siliziumbanden beeinflusst wird. In Abbildung 3.33a sind die Ableitungen für die Messungen bei 300 K und 110 K gemeinsam aufgetragen. Die Messung bei Raumtemperatur zeigt ebenso wie die auf gekühltem Substrat einen direkten Abfall der Transmission zu Beginn der Messung, der durch den negativen Wert der Ableitung beschrieben wird. Das Minimum im Bereich der kritischen Dicke ist nicht so stark ausgeprägt wie bei der Messung auf gekühltem Substrat, was auf einen kontinuierlicheren Übergang hindeutet und durch die erhöhte Mobilität der Eisenatome bei Raumtemperatur bedingt sein

3 Infrarotspektroskopie

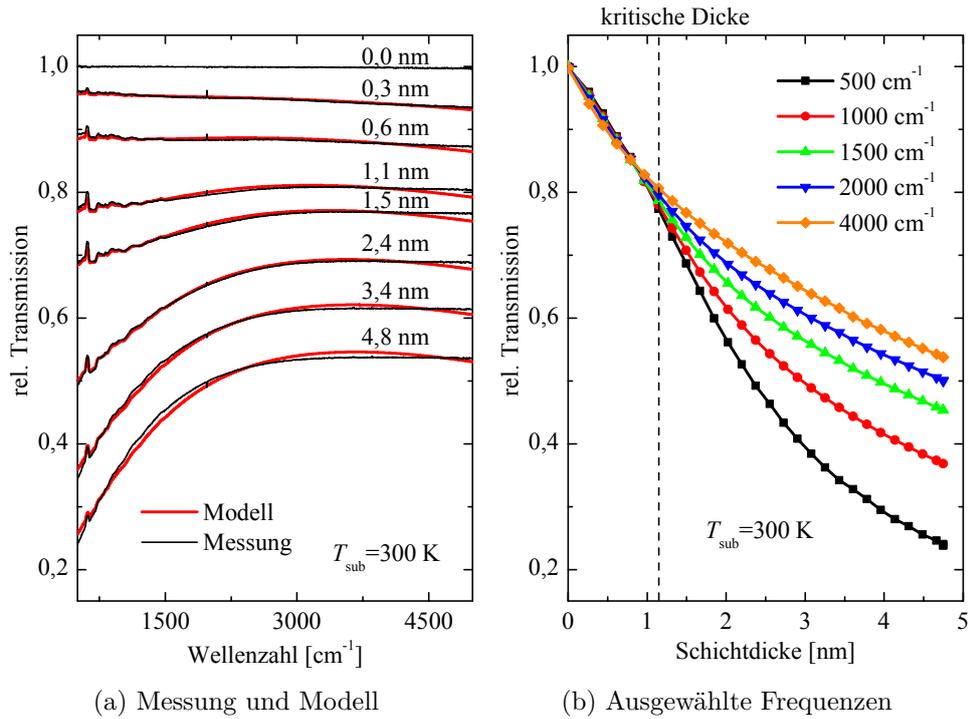


Abbildung 3.32: In (a) ist eine Messung des Eisenfilmwachstums auf oxidfreiem Si(111) bei Raumtemperatur (300 K) bis zu einer Schichtdicke von 4,8 nm gezeigt. Neben der Messung sind auch die besten Fits des im Text beschriebenen Modells gezeigt. In (b) ist für ausgewählte Frequenzen die relative Transmission über der Schichtdicke aufgetragen.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

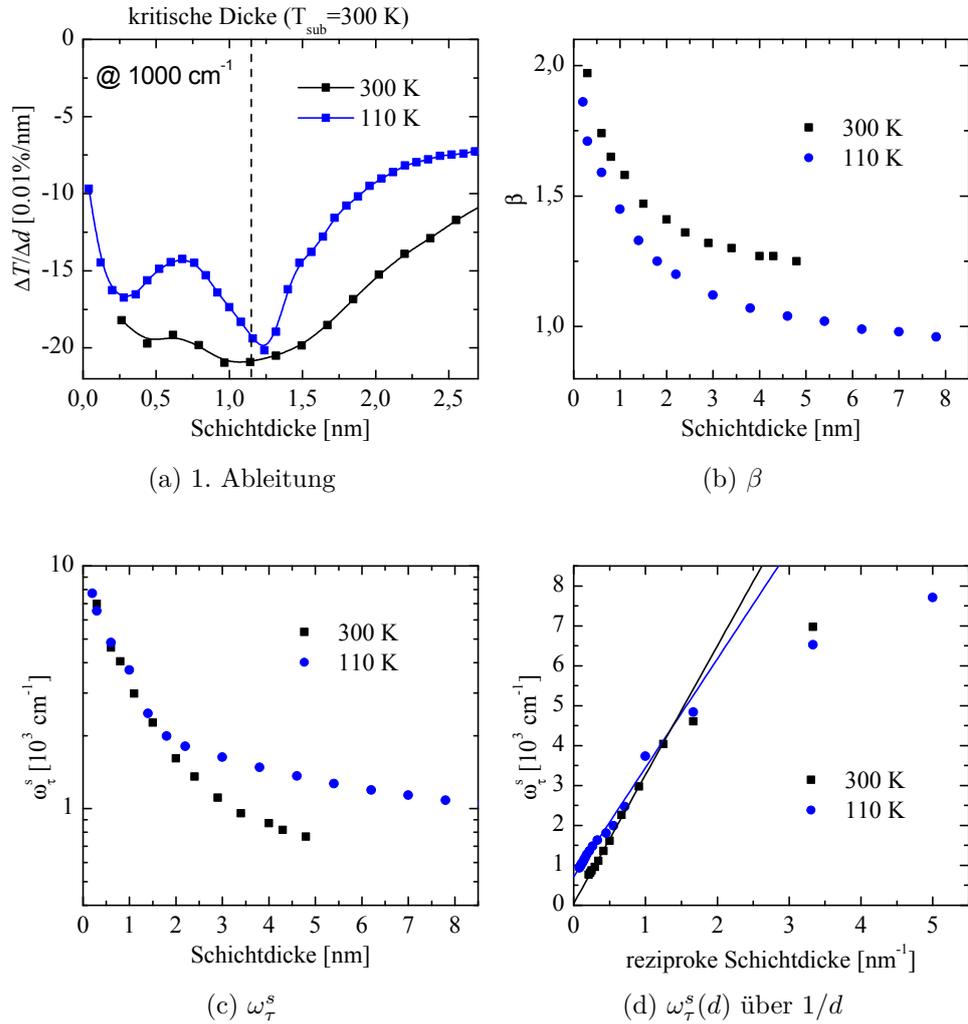


Abbildung 3.33: In (a) ist die erste Ableitung für den Verlauf der relativen Transmission bei 1000 cm^{-1} nach der Schichtdicke d für die Messung der Kondensation von Fe auf Si(111) bei 110 K aus Abbildung 3.27 und bei 300 K aus Abbildung 3.32 dargestellt. Bei den Verbindungslinien zwischen den Punkten handelt es sich um Splines, die lediglich zur Orientierung dienen. In (b) und (c) werden die Fitparameter des Drude-Modells (siehe Text) für die Messungen bei 300 K und 110 K verglichen, und in (d) ist die Stoßrate über der reziproken Schichtdicke aufgetragen.

3 Infrarotspektroskopie

kann.

In Abbildung 3.33b und 3.33c sind die Fitparameter für die Messungen bei einer Substrattemperatur von 110 K und 300 K zum Vergleich über der Schichtdicke aufgetragen. Auch hier zeigt sich unabhängig von der Temperatur der monotone Anstieg beider Parameter mit geringer werdender Schichtdicke. Für große Schichtdicken nimmt β einen konstanten Wert oberhalb des Bulk-Wertes an, der im Bereich von $\beta = 1,25$ liegt. Vergleichbare Werte finden sich auch für dickere Eisenfilme [115] sowie für Messungen von Eisenfilmen auf MgO [93]. Aber auch für Goldfilme [109] wurde eine erhöhte Plasmafrequenz beobachtet, wobei die Ursache für die beobachteten Werte von $\beta \geq 1$ nicht abschließend geklärt ist [93]. Es ist jedoch denkbar, dass die verwendeten Bulk-Werte aus [92] für diesen Bereich eine zu niedrige Plasmafrequenz aufweisen. Betrachtet man die Werte für die Stoßrate, so findet man unabhängig von der Temperatur für Schichtdicken unterhalb der kritischen Dicke einen sehr starken Anstieg auf Werte von über 3000 cm^{-1} . Mit wachsender Schichtdicke nimmt ω_τ^s für die Messung bei Raumtemperatur jedoch kleinere Werte an. Trägt man ω_τ^s über der reziproken Schichtdicke auf, so findet man wieder das lineare Verhalten oberhalb der kritischen Schichtdicke, das sich für die Messung bei 300 K durch

$$\omega_\tau^s/\text{cm}^{-1} = (3230 \pm 70) \cdot \frac{1}{d/\text{nm}} + (40 \pm 30) \quad (3.58)$$

beschreiben lässt. Die Extrapolation für große Schichtdicken ($1/d \rightarrow 0$) ergibt in diesem Fall $\omega_\tau^s = (40 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$, was nahezu dem Bulk-Wert entspricht und im Vergleich zu den Werten auf gekühltem Substrat auf eine verminderte Zahl an Defekten schließen lässt. Dies führt für größere Dicken zu einer erhöhten Leitfähigkeit der bei Raumtemperatur präparierten Filme im Vergleich zu dem kryokondensierten Filmen aus Abschnitt 3.3.3.1.

Die Ergebnisse der letzten beiden Abschnitte deuten darauf hin, dass beim Wachstum von Eisenfilmen sowohl für die Präparation bei Raumtemperatur als auch für die Kondensation auf einem gekühlten Substrat ein Phasenübergang bei einer Schichtdicke im Bereich von 1,2 nm auftritt. Der direkt einsetzende frequenzunabhängige Abfall der Transmission in den Abbildungen 3.27b und 3.32b deutet auf das Wachstum einer amorphen Schicht beziehungsweise von Nanoclustern hin, wie es für Blei auf Si(111)-(7 × 7) [116] und für Chrom auf Diamant [111] beobachtet wurde. In den IR-Spektren finden sich keine Hinweise auf die Bildung eines Silizids, zumindest nicht über einen Bereich mehrerer Monolagen, wie es teilweise vorhergesagt wurde [16, 17]. Oberhalb der kritischen Dicke deutet die Übereinstimmung der Fitparameter mit Literaturdaten [93,

115] auf das Wachstum eines polykristallinen Eisenfilmes hin, wie er mit verschiedenen Messmethoden beobachtet wird [15–17, 19].

3.3.3.3 Fe auf Siliziumoxidsubstraten

Im nächsten Schritt wurde die Abhängigkeit vom Substrat für die Kondensation und das Wachstum von Eisenfilmen untersucht. Hierzu wurden auch Eisenfilme auf Si(111)-Substraten mit natürlichem Oxid sowie auf dickeren SiO und SiO₂-Filmen aufgebracht. Zu diesem Thema wurde auch eine Bachelor- und eine Diplomarbeit angeleitet und durchgeführt. Teile der hier gezeigten Messdaten finden sich auch in den entsprechenden Abschlussarbeiten [199, 200] wieder.

Die Messungen erfolgten jeweils bei Raumtemperatur und wurden zur weiteren Untersuchung anhand des bereits vorgestellten Modells für Eisenfilme modelliert, um den Einfluss des Substrats genauer zu bestimmen. Für das Fe/SiO₂/Si(111)-System ist bekannt, dass die SiO₂-Schicht durch das aufgebrachte Eisen nicht zerstört wird [192, 195] und sich ein polykristalliner bcc-Fe-Film bildet [196].

In Abbildung 3.34 ist die Messung für das Wachstum eines Eisenfilms auf einem Si(111)-Substrat mit natürlicher Oxidschicht gezeigt. Bei dieser Oxidschicht handelt es sich um eine 2–3 nm dicke amorphe SiO₂-Schicht [141], die sich natürlicherweise auf dem Siliziumwafer bildet. In Abbildung 3.34a sind neben ausgewählten Spektren auch die zugehörigen modellierten Spektren dargestellt und in Abbildung 3.34b die relative Transmission für ausgewählte Frequenzen in Abhängigkeit der Schichtdicke. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Messungen auf dem Si(111)-Substrat aus Abschnitt 3.3.3.2, so erkennt man, dass sich das Wachstumsverhalten insbesondere zu Beginn des Aufdampfprozesses stark unterscheidet. Während bei der Messung in Abbildung 3.32b der Abfall der Transmission direkt zu Beginn des Filmwachstums einsetzt und die Spektren keine starke Frequenzabhängigkeit aufweisen, findet man für die Messung auf der natürlichen Oxidschicht zunächst ein Plateau für Schichtdicken unterhalb von 0,6 nm. Danach zeigt der spektrale Verlauf einen Abfall zu höheren Frequenzen, wie er typisch ist für das Wachstum von 3-D Metallinseln [96, 111] und als Ausläufer von Oberflächen-Plasmon-Polariton-Anregungen verstanden werden kann [189], wie man sie zum Beispiel für Kupfer beobachtet hat [96]. Der Schnittpunkt der Kurven bei einer Schichtdicke von ungefähr 1,8 nm beschreibt einen frequenzunabhängigen Verlauf des Spektrums und ist verbunden mit dem Zusammenwachsen der Inseln. Nachfolgend wird dieser Punkt als Perkolation [109] bezeichnet, der gleichzeitig das Einsetzen der Gleichstromleitfähigkeit markiert. Nach der Perkolation zeigen die Filme ein Drude-ähnliches Verhalten, wie es für Metallfilme typisch ist und

3 Infrarotspektroskopie

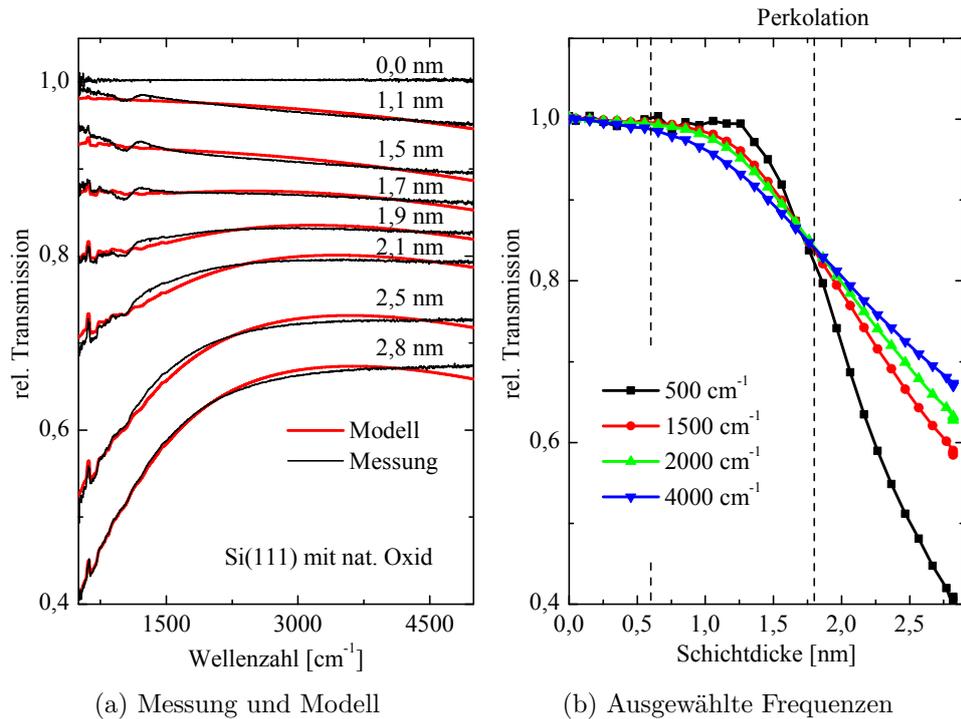


Abbildung 3.34: In (a) sind ausgewählte Spektren der Kondensation von Fe auf Si(111) mit natürlicher Oxidschicht (2–3 nm SiO_2 [141]) bei Raumtemperatur bis zu einer Schichtdicke von 2,8 nm gezeigt. Die besten Fits des im Text beschriebenen Modells sind ebenfalls dargestellt. In (b) ist die relative Transmission für verschiedene Frequenzen in Abhängigkeit der Schichtdicke gezeigt.

auch bei den Messungen auf Si(111) aus den Abschnitten 3.3.3.1 und 3.3.3.2 oberhalb der kritischen Dicke zu beobachten ist.

Neben den positiven Siliziumpeaks weisen die Spektren noch zusätzliche Strukturen im Bereich der Si-O-Si-Streckschwingung von SiO_2 (siehe Abschnitt 3.3.1) bei 1071 cm^{-1} auf. Diese sind insbesondere vor der Perkolationsdeutlich erkennbar und zeigen dort einen Fano-artigen Linienverlauf [201–203]. Um einen Einfluss durch diese zusätzlichen Banden zu vermeiden, wird in Abbildung 3.35 die erste Ableitung der relativen Transmission nach der Schichtdicke bei 1500 cm^{-1} betrachtet. Diese bestätigt das bereits diskutierte Verhalten und ist zu Beginn nahezu konstant Null, bevor sie im Bereich der Perkolations ein breites Minimum aufweist und damit die Änderung der Leitfähigkeit durch

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

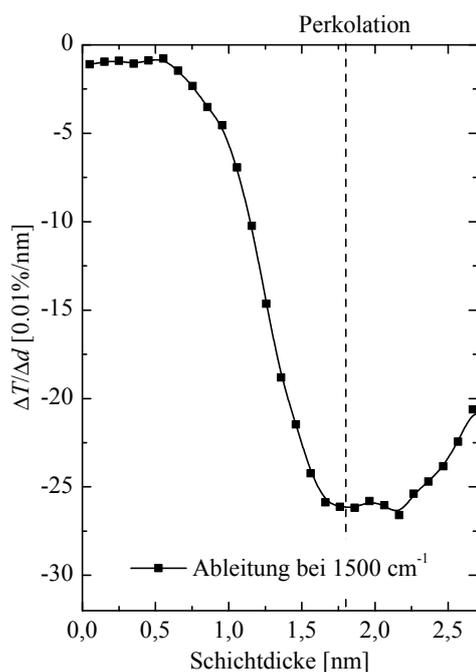


Abbildung 3.35: Erste Ableitung für den Verlauf der relativen Transmission bei 1500 cm^{-1} nach der Schichtdicke d für die Messung von Fe auf Si(111) mit natürlichem Oxid aus Abbildung 3.34. Die Verbindungsline zwischen den Punkten dient lediglich zur Orientierung.

die Perkolation beschreibt. Der Verlauf entspricht den Ergebnissen für die Kondensation von Aluminium auf Diamantsubstraten, für die ein Inselwachstum beobachtet wurde [99, 190, 204].

Besonders deutlich treten die zusätzlichen Strukturen bei der in Abbildung 3.36 gezeigten Messung eines Eisenfilms auf einem thermisch oxidierten Si-Wafer auf. Das Substrat entspricht den in Abschnitt 3.3.1 verwendeten Proben zur Bestimmung der SiO_2 -Schwingungsbanden und weist eine ungefähr 140 nm dicke SiO_2 -Schicht auf. Bei der Modellierung der Spektren traten größere Abweichungen im Bereich hoher Frequenzen auf, weshalb der Fit in diesem Fall nur im Bereich bis 3000 cm^{-1} gezeigt ist. Der Abfall der Transmission setzt für diese Messung erst oberhalb von 1 nm ein und auch die Perkolation ist zu einer Schichtdicke von 2,25 nm verschoben. Auffällig ist der positive Peak im Bereich der AS-Mode von SiO_2 nach der Perkolation, der anhand des Modells ebenso wie die Peaks des Siliziums sehr gut beschrieben wird. Dies gilt allerdings nicht für den Fano-artigen Linientyp vor der Perkolation. Die Erklärung

3 Infrarotspektroskopie

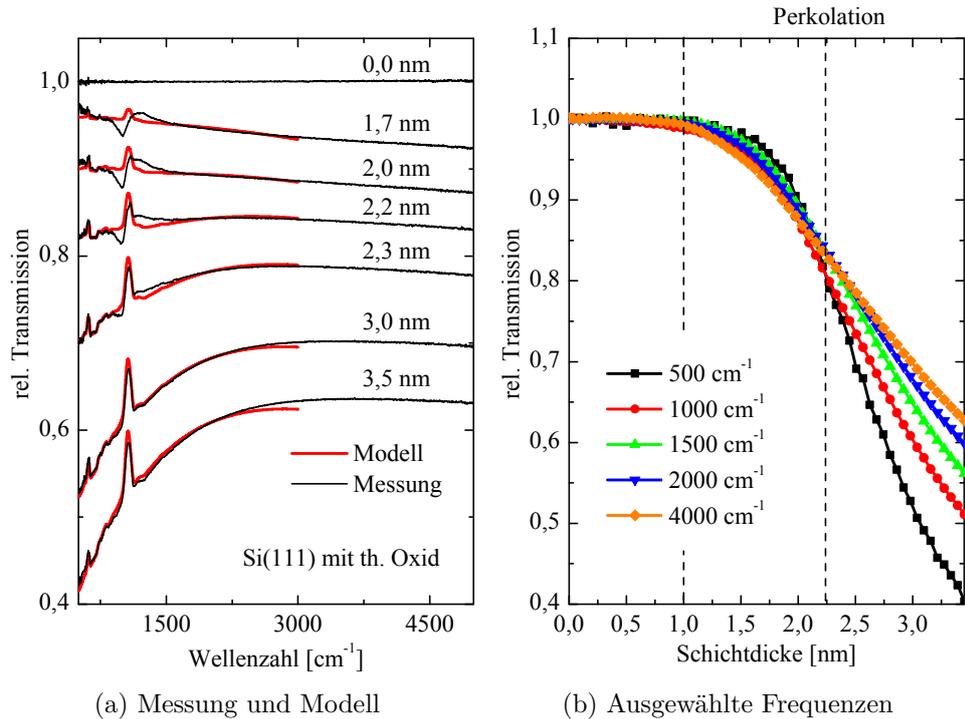


Abbildung 3.36: In (a) sind ausgewählte Spektren der Kondensation von Fe auf Si(111) mit einer dicken Oxidschicht (ca. 140 nm SiO_2) bei Raumtemperatur bis zu einer Schichtdicke von 3,5 nm gemeinsam mit modellierten Spektren gezeigt. In (b) ist die relative Transmission für verschiedene Frequenzen in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen.

für die positiven Peaks ist demnach in der Änderung der Fresnelkoeffizienten an der Grenzfläche des Metallfilmes und des Substrats zu suchen. Weist dieses eine starke Schwingungsbande, wie den Multiphononen-Peak im Silizium oder die AS-Mode in SiO_2 auf, so ändert sich in diesem Bereich entsprechend auch die dielektrische Funktion (siehe Abschnitt 3.3.1). Damit geht eine Änderung der Fresnelkoeffizienten einher, die den geminderten Abfall der Transmission in diesem Bereich bedingen. Die Effekte, die vor der Perkolation auftreten, lassen sich hiermit jedoch nicht erklären, da es sich um die Wechselwirkung mit einem Partikel-Plasmon-Polariton [111, 189] in den Eiseninseln handelt. Eine genauere Untersuchung dieser Wechselwirkung erfolgt in Abschnitt 3.3.3.4.

Das Wachstumsverhalten von Eisen auf einem 33 nm dicken SiO -Film auf einem Si(111)-Wafer ist in Abbildung 3.37 dargestellt. Der aufgedampfte

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

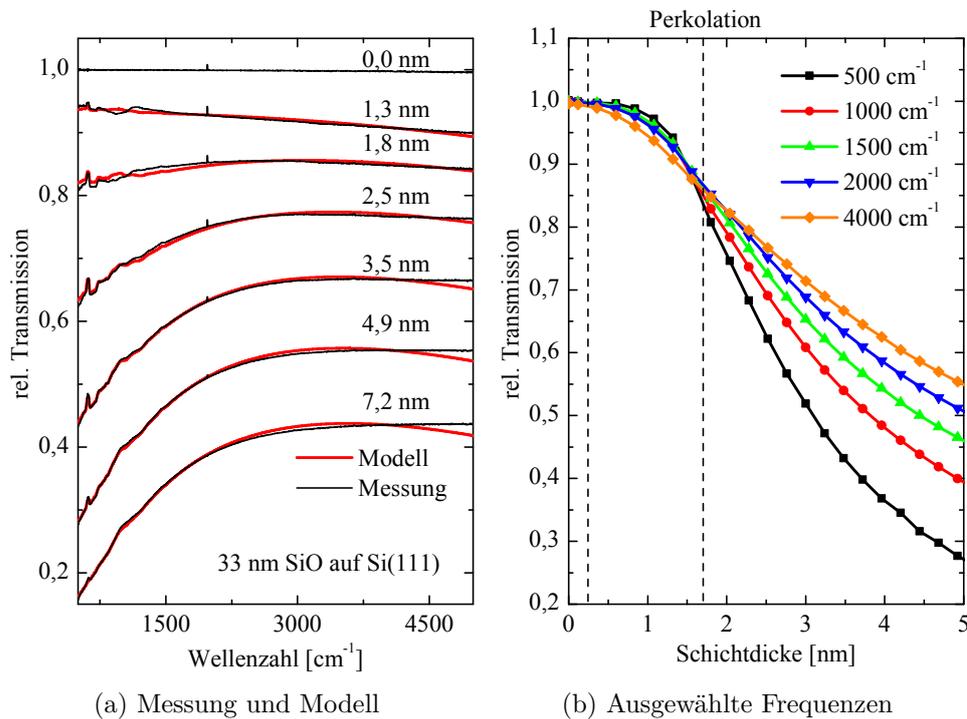


Abbildung 3.37: In (a) sind ausgewählte Spektren der Kondensation von Fe auf einer 33 nm SiO-Schicht auf einem Si(111)-Wafer bei Raumtemperatur bis zu einer Schichtdicke von 7,2 nm gemeinsam mit modellierten Spektren gezeigt. In (b) ist die relative Transmission für verschiedene Frequenzen in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt.

SiO-Film entspricht den in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Messungen zur Kondensation von SiO. Die Perkolation liegt hier, ähnlich wie bei der Messung auf dem natürlichen Oxid, im Bereich von 1,7 nm. Der Abfall der Transmission setzt, wenn auch nur langsam, hier allerdings auch schon zu Beginn des Filmwachstums ein und unterscheidet sich damit vom Wachstum auf den SiO₂-Schichten. Vor der Perkolation tritt aber auch hier eine Fano-artige Bande im Bereich der SiO-Streckschwingung des Substrats in Erscheinung.

Zum Vergleich der Ergebnisse zum Eisenfilmwachstum auf unterschiedlichen Substraten bei Raumtemperatur sind die Drude-Parameter der entsprechenden Messungen in den Abbildungen 3.38a und 3.38b über der Schichtdicke aufgetragen. Während die Messung auf kristallinem Substrat einen monotonen Anstieg der Plasmafrequenz mit abnehmender Schichtdicke aufweist, zeigen

3 Infrarotspektroskopie

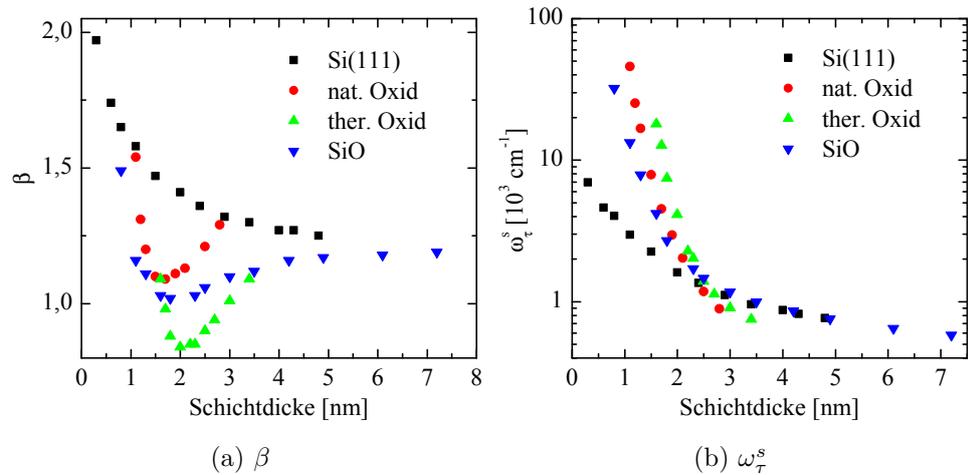


Abbildung 3.38: In (a) und (b) sind die Drude-Parameter für die Messungen der Fe-Kondensation bei Raumtemperatur auf unterschiedlichen Substraten aus den Abschnitten 3.3.3.2 und 3.3.3.3 aufgetragen.

alle Messungen auf amorphem Substrat zunächst einen Abfall für β im Bereich der Perkolations, bevor es hin zu noch kleineren Schichtdicken ebenfalls ansteigt. Eine physikalische Interpretation dieses Anstieges erscheint nicht sinnvoll, da das verwendete Modell zur Beschreibung von Inseln nicht geeignet ist, auch wenn sich die Spektren kurz vor der Perkolations damit beschreiben lassen. Das beobachtete Verhalten findet sich auch in der Literatur für das Filmwachstum von Eisen auf MgO-Substraten [93] und die Abnahme von β im Bereich der Perkolations kann als Zunahme von Depolarisationseffekten interpretiert werden, die mit der Ausbildung von schrägen Flächen des Inseln verbunden sind [93]. Die Tiefe dieses Minimums ist hierbei für SiO am geringsten. Die unterschiedlichen Werte für die Messung auf der dünnen und der dicken SiO₂-Schicht sind unklar und bedürfen weiterer Überprüfung. Die Werte für die Streuraten steigen für die Filme auf amorphem Substrat wesentlich schneller und stärker an als auf kristallinem Silizium. Dies deutet auf eine höhere Rauigkeit hin [93], die durch das Wachstum der Inseln beeinflusst ist [96].

Trägt man die Streuraten über der reziproken Schichtdicke auf (siehe Abbildung 3.39), so findet man bei ausreichend dicken Filmen den erwarteten linearen Trend, wobei dieser, wie zu erwarten ist, erst oberhalb der Perkolations und damit einer Schichtdicke von ungefähr 2 nm auftritt. Eine Extrapolation

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

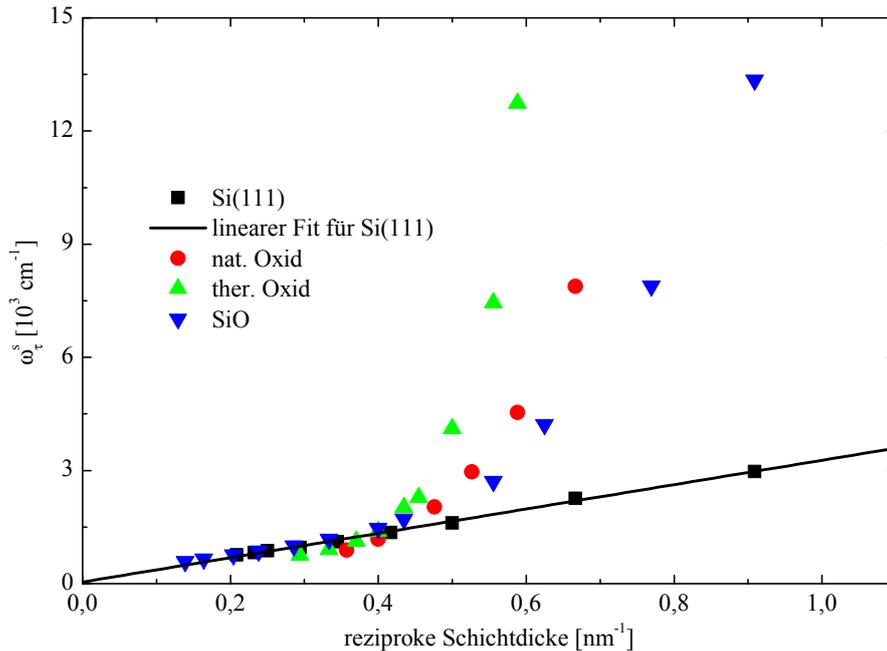


Abbildung 3.39: Die Stoßrate für die Messungen aus den Abschnitten 3.3.3.2 und 3.3.3.3 ist über der reziproken Schichtdicke aufgetragen. Zusätzlich ist ein linearer Fit für die Werte der Kondensation auf Si(111) und große Schichtdicken eingezeichnet.

für große Schichtdicken liefert auch hier sehr kleine Werte für ω_{τ}^s , wie die Daten für die Kondensation auf SiO und dem dicken SiO₂-Film andeuten. Im Unterschied zu den Messungen auf kristallinem Substrat liegen die Werte für kleine Schichtdicken ($1/d \geq 0,5$) jedoch bei sehr großen Werten und deutlich oberhalb des linearen Verlaufs, der exemplarisch für die Messung auf Si(111) ebenfalls in Abbildung 3.39 eingetragen ist. Dieser Anstieg deutet auf die verminderte Leitfähigkeit des Films vor der Perkolationsgrenze hin, wie es von einzelnen Inseln zu erwarten ist.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieses Abschnitts zur Kondensation von Fe auf SiO₂/Si klare Anzeichen für ein Inselwachstum mit einer Perkolationsgrenze im Bereich einer Schichtdicke von 1,7–2,3 nm, je nach Beschaffenheit des Substrats. Für dickere Filme deuten die Resultate wieder auf eine Plasmafrequenz oberhalb der Bulk-Werte hin, wie sie auch bei der Messung in Abschnitt 3.3.3.2 gefunden wurde. Die zusätzliche Streurrate ω_{τ}^s verschwindet hingegen für $1/d \rightarrow 0$. Das Wachstumsverhalten auf SiO weist zwar Charakteristika des Inselwachstums auf, der Abfall der Transmission setzt jedoch

schon zu Beginn ein. Dies könnte durch den Einfluss von Defekten und der Porosität des aufgedampften Films bedingt sein, die das Wachstumsverhalten beeinflussen. Für alle Messungen traten vor der Perkolation Banden im Bereich der AS-Streckschwingungen des jeweiligen Substrats (SiO_2 , SiO) auf. Diese beobachtete Wechselwirkung der Metallinselfilme mit den Schwingungen im Substrat werden im nächsten Abschnitt genauer untersucht. Aufgrund der unklaren Situation für SiO beschränkt sich die Betrachtung auf die beiden Messungen auf unterschiedlich dicken SiO_2 -Schichten.

3.3.3.4 Wechselwirkung von Metallpartikeln mit Siliziumdioxid

Wie bereits in den Abschnitten 3.3.3.2 und 3.3.3.3 angesprochen, treten in den Spektren der Metallfilme Schwingungsbanden des Substrats auf. Die ansteigenden Peaks der Siliziumbanden und des SiO_2 bei dicken Metallfilmen nach der Perkolation konnten hierbei auf die Änderung der Fresnelkoeffizienten an der Grenzschicht zurückgeführt werden, die auch in den berechneten Spektren korrekt erscheinen, wie es zum Beispiel in Abbildung 3.36a gut erkennbar ist. Das Auftreten der Fano-artigen Linien vor der Perkolation lässt sich hierdurch jedoch nicht erklären, wie sich in dieser Abbildung ebenfalls deutlich erkennen lässt. Ziel dieses Abschnittes ist es, das Auftreten dieser Banden und ihre Linienform vor der Perkolation genauer zu untersuchen.

In Abbildung 3.40 sind nochmals ausgewählte Spektren für die Messungen auf den beiden SiO_2 -Substraten vor der Perkolation gezeigt. Zur Orientierung ist die Position der AS1-Schwingung von SiO_2 (siehe Abschnitt 3.3.1) eingezeichnet. Man erkennt deutlich den asymmetrischen Fano-Peak, der für beide Substrate in diesem Bereich auftritt.

Betrachtet man die Situation vor der Perkolation, so handelt es sich um einen metallischen Inselfilm, der auf dem jeweiligen Substrat aufwächst. In den einzelnen Inseln können Oberflächen-Plasmon-Polariton-Schwingungen angeregt werden, die ihre Resonanz im sichtbaren Spektralbereich haben [111, 189] und deren Resonanzfrequenz sich je nach Abstand und Größe der Inseln verschiebt [205]. Diese Plasmon-Polariton-Schwingungen in den Partikeln können an Phonon-Polariton-Schwingungen koppeln und zu einem verstärkten Signal führen [83]. Aus diesem Grund werden solche Metallinselfilme zur oberflächenverstärkten Infrarotspektroskopie (*Surface-Enhanced-Infrared-Spectroscopy*, SEIRS) von Adsorbaten genutzt, und auch dort konnten asymmetrische Linienformen beobachtet werden [173].

In sehr definierter Form macht man sich die Feldverstärkung durch Metallpartikel beim Einsatz von Nanoantennen zu Nutze [172, 206], mit deren Hilfe auch die Schwingungen in der natürlichen Oxidschicht des Siliziums

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

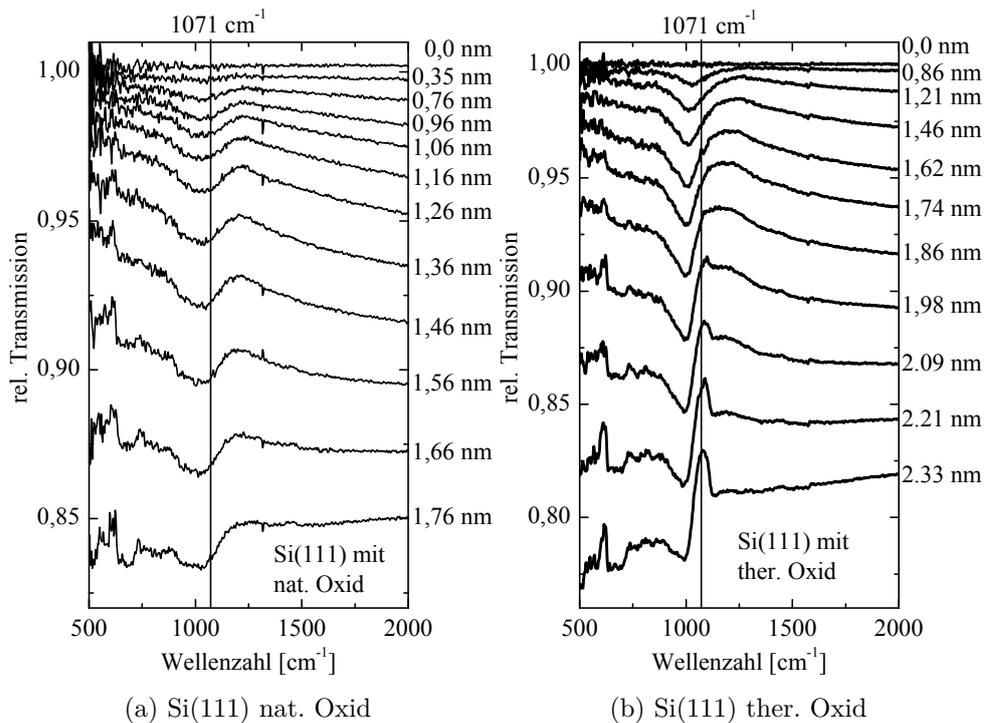


Abbildung 3.40: Es sind ausgewählte Spektren für das Wachstum von Eisenfilmen vor der Perkolation auf unterschiedlich dicken SiO₂-Schichten dargestellt. In (a) handelt es sich um die natürliche Oxidschicht (2–3 nm), in (b) um eine dicke SiO₂-Schicht (140 nm). Zur Orientierung ist jeweils die AS1-Schwingungsbande von SiO₂ eingezeichnet.

3 Infrarotspektroskopie

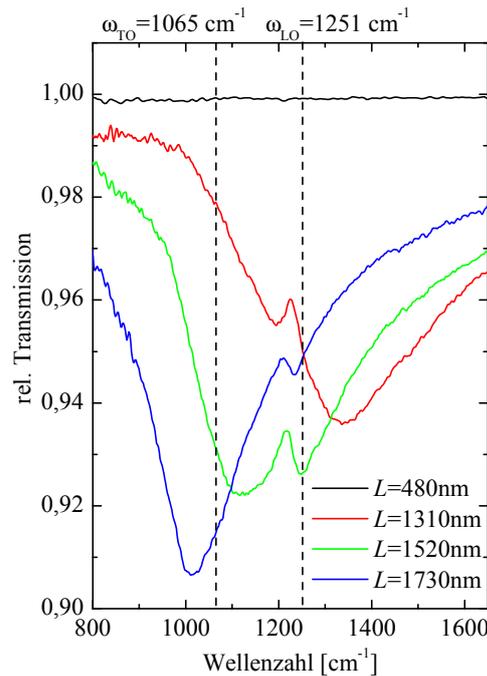


Abbildung 3.41: Gemessene Antennenresonanzen für Gold-Nanoantennen unterschiedlicher Länge auf Silizium mit natürlichem Oxid aus [141]. Des Weiteren sind die Positionen der TO- und LO-Schwingung von SiO₂ aus [142] eingezeichnet, wie sie in [141] verwendet wurden und die gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit aus Abschnitt 3.3.1 übereinstimmen.

untersucht wurden und ein entsprechend verstärktes Signal beobachtet wurde [141]. Diese Messungen mit Gold-Nanoantennen aus [141] sollen hier zum Vergleich herangezogen werden. In Abbildung 3.41 sind die angesprochenen Messungen an Gold-Nanoantennen-Arrays auf einem Siliziumsubstrat mit natürlicher Oxidschicht aus [141] gezeigt. Die Abstände zwischen den Antennen sind hierbei groß genug gewählt, um eine Wechselwirkung [207, 208] zu minimieren. Man beobachtet ein Fano-artiges Signal im Bereich der longitudinal-optischen Schwingung von SiO₂, wenn die Antennenresonanz in diesem Bereich liegt. Die Linienform hängt hierbei von der Phasenverschiebung zwischen der Schwingungsbande und der plasmonischen Anregung ab [141]. Die Position der Schwingungsbande unterscheidet sich damit wesentlich von den Ergebnissen für die Metallinseln in Abbildung 3.40, bei denen das Signal im Bereich der transversal-optischen Schwingung von SiO₂ auftritt. Mögliche Ursachen für diesen Unterschied sollen nachfolgend diskutiert werden.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

Betrachtet man die Probengeometrien der Messungen an Nanoantennen und an Inselfilmen, die in Abbildung 3.42 schematisch dargestellt sind, so erkennt man, dass die auftretenden Abstände zwischen den Metallstrukturen sehr unterschiedlich sind. Im Gegensatz zu der wohldefinierten Anordnung der Antennen mit ihren vorgegebenen Dimensionen und Abständen zueinander stellt sich die Situation bei einem Inselfilm wesentlich komplizierter dar. Hier handelt es sich um Inseln unterschiedlicher Größe, die unterschiedliche Abstände und damit auch keine Fernordnung aufweisen. Leider sind keine AFM¹- oder SEM²-Aufnahmen der Inselfilme dieser Arbeit verfügbar, in Abbildung 3.43 ist jedoch ein Beispiel aus der Literatur [209] für einen Eisenfilm auf MgO gezeigt. Hier erkennt man deutlich, dass die tatsächliche Struktur noch wesentlich komplizierter ist, als es die schematische Darstellung andeutet. Mit wachsender Schichtdicke findet ein Übergang von einzelnen Inseln hin zu einer zusammenhängenden Struktur statt. Dies zeigt, dass sich die Anordnung und Geometrie je nach Bedeckung und Schichtdicke stark ändern. Die Abstände sind in jedem Fall aber wesentlich geringer als für die Nanoantennen und insbesondere für Schichtdicken im Bereich der Perkolation sehr klein [83]. Dies hat Auswirkungen auf die beobachtete Verstärkung [83].

Betrachtet man zunächst die Situation im Fall der Nanoantennen, so handelt es sich um die Anregung eines Fuchs-Kliewer-Oberflächen-Phonon-Polaritons [210, 211], dessen Frequenz sich im langwelligen Grenzfall und einem Wellenvektor parallel zur Oberfläche der Berreman-Mode [87] bei der Frequenz des LO-Phonons annähert [141]. Der zur Anregung notwendige Impuls wird hierbei durch gestreutes Licht an der Nanoantenne bereitgestellt [83], da das Feld an deren Ende einen Beitrag in z-Richtung hat, wie es in Abbildung 3.44a durch den Verlauf der Feldlinien schematisch dargestellt ist. Ohne diesen Wellenvektor parallel zur Probenoberfläche könnte kein Signal im Bereich der LO-Frequenz beobachtet werden [83].

Anders stellt sich die Situation im Falle des Inselfilms dar. Hier sind die Abstände klein, weshalb das Feld zwischen den Partikeln gleichsam gefangen wird und sich keine Komponente senkrecht zur Oberfläche ausbildet, wie es in Abbildung 3.44b illustriert ist. Während im Fall der Antenne also hauptsächlich Streuung zum verstärkten Signal beiträgt, ist es im Falle des Inselfilms die Absorption [83]. Hier wird das verstärkte Signal entsprechend im Bereich der TO-Mode beobachtet. Diese Überlegungen geben eine mögliche Erklärung, weshalb sich die beobachtete Frequenz des verstärkten Signals für Nanoantennen und Inselfilme unterscheidet. Zusätzlich ist ein Einfluss des Materials denkbar,

¹ *Atomic-Force-Microscope*

² *Scanning-Electron-Microscope*

3 Infrarotspektroskopie

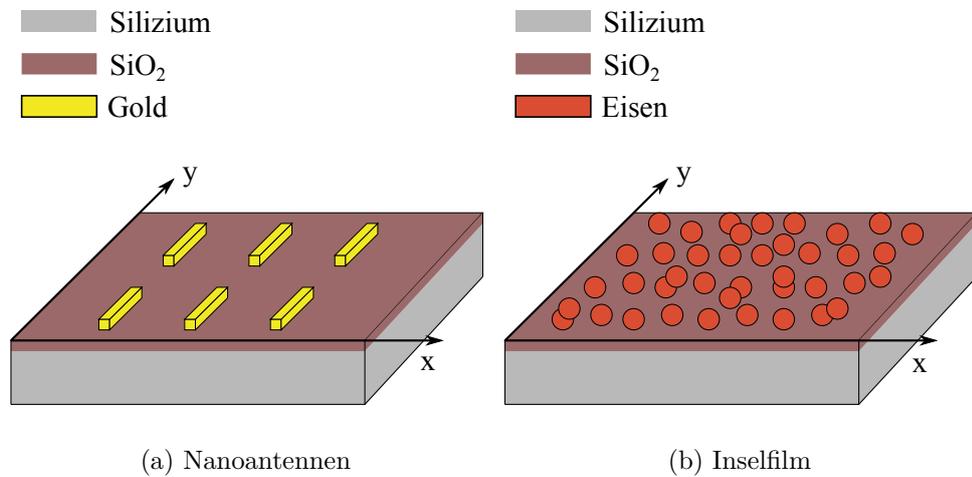


Abbildung 3.42: Schematische Darstellung der Messung mit Gold-Nanoantennen (a) und einem Eiseninselfilm (b). Die Inseln sind idealisiert als Kreise dargestellt, dies entspricht nicht der tatsächlichen Geometrie, und auch die gewählten Abstände spiegeln nicht die Situation des Experimentes wider, sondern dienen lediglich der Veranschaulichung.

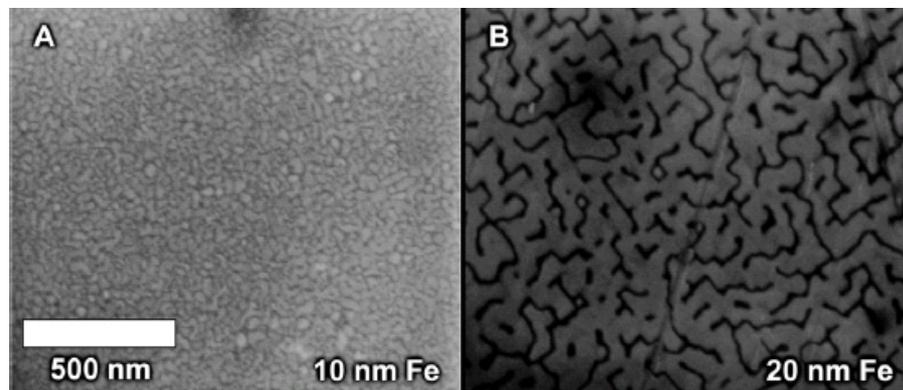


Abbildung 3.43: SEM-Messungen für das Wachstum eines Eisenfilmes auf MgO, entnommen aus [209]. Es ist der Übergang von einzelnen Inseln (A) zu einer zusammengewachsenen Struktur (B) zu erkennen.

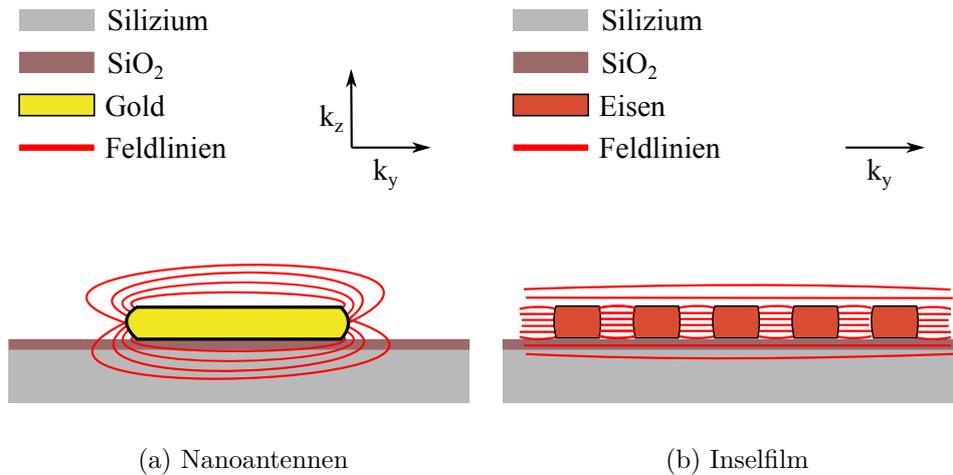


Abbildung 3.44: Schematische Darstellung der Feldlinien für eine nicht wechselwirkende Antenne (a) und einen Inselfilm (a). Während es im Fall der Antenne eine Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche gibt, fehlt dieser Beitrag für die Inseln, da diese entsprechend dicht beieinander liegen.

da sich die Anteile an absorbiertem und gestreutem Licht für verschiedene Materialien unterscheiden. Zusätzliche Informationen zur Überprüfung dieser Hypothese könnte die Untersuchung von wechselwirkenden Nanonantennen mit sehr kleinen Lücken zwischen den Enden bringen. In dieser Anordnung sollten gemäß den vorherigen Überlegungen Beiträge im Bereich der TO-Schwingung auftreten, während der Beitrag bei der Berreman-Mode abgeschwächt wird, da das Feld zwischen den Antennen für kleine Abstände keine Komponente senkrecht zum Substrat hat.

Zur Modellierung des Verstärkungseffektes wurde auf Effektiv-Medien-Modelle zurückgegriffen, wie sie auch erfolgreich zur Beschreibung der Wechselwirkung von Metallinseln mit Adsorbaten [173] verwendet und in Abschnitt 3.1.1.5 beschrieben wurden. Zunächst wurde eine 2 nm dicke Schicht eines 3D-Bruggeman-Modells aus SiO₂ und Fe auf einem Silizium-Substrat simuliert. Der Einfachheit halber wurde das Siliziumsubstrat durch den dielektrischen Hintergrund $\epsilon_{\infty} = 11,69$ beschrieben und für SiO₂ nur der AS1-Oszillator und $\epsilon_{\infty} = 2,1$ verwendet. Für Fe wurde die dielektrische Funktion aus dem Fit an die Bulk-Werte aus Abschnitt 3.3.3.1 eingesetzt. In Abbildung 3.45a sind die Spektren für verschiedene Füllfaktoren im Bereich der Perkolation ($F = 0,33$) dargestellt. Um die Linienform besser erkennen zu können, wurde hier als

3 Infrarotspektroskopie

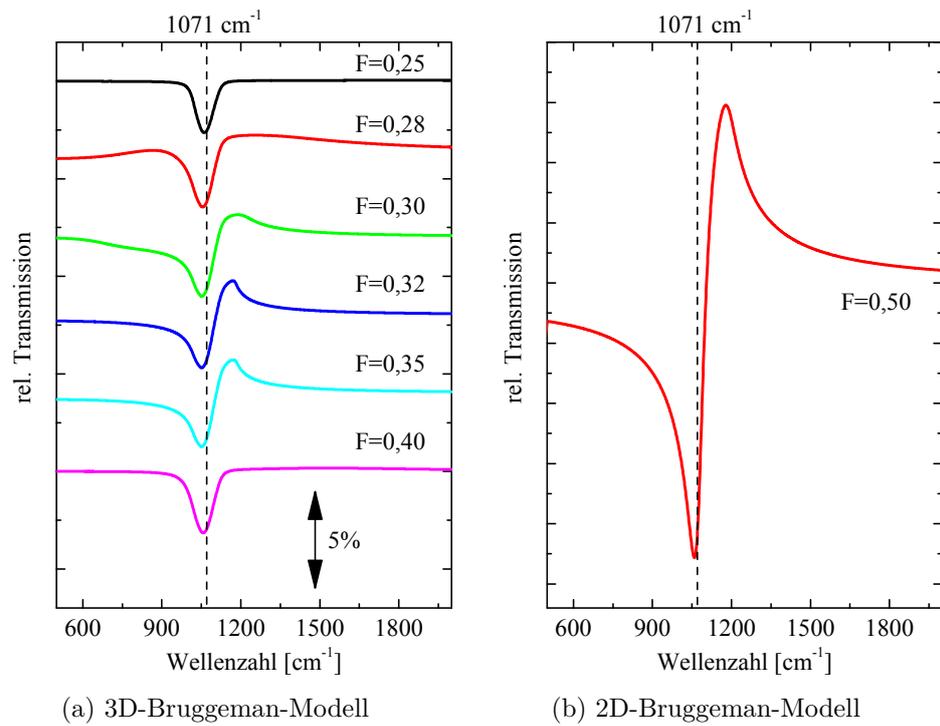


Abbildung 3.45: In (a) sind berechnete Spektren für eine 2 nm dicke Schicht des im Text beschriebenen 3D-Bruggeman-Modells aus SiO_2 und Fe auf einem Siliziumsubstrat für verschiedene Füllfaktoren F dargestellt. Die Perkolation entspricht für dieses Modell $F = 0,33$. In (b) ist eine entsprechende Rechnung an der Perkolation ($F = 0,5$) für ein 2D-Bruggeman-Modell gezeigt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

Referenz ein entsprechendes 3D-Bruggeman-Modell mit einem SiO_2 -Modell ohne Oszillator und $\epsilon_\infty = 2,1$ gewählt. In dieser Darstellung lässt sich gut erkennen, dass im Bereich der Perkolationsgrenze eine Linienform auftritt, wie sie auch in den experimentellen Spektren beobachtet wird. Auch die Signalstärke des Fano-Peaks wird von der Größenordnung her korrekt beschrieben und zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung mit den Messungen auf der natürlichen Oxidschicht des Siliziums in Abbildung 3.40a.

Neben dem 3D Bruggeman-Modell wurde auch das in [173] verwendete 2D-Bruggemann-Modell in Matlab implementiert und analog zu dem Vorgehen für das 3D-Bruggeman-Modell die relative Transmission bei der Perkolationsgrenze berechnet. Die AS1-Mode wurde hier durch einen Lorentzoszillator ($\Omega = 750 \text{ cm}^{-1}$, $\omega = 1071 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$) beschrieben. Das Ergebnis in Abbildung 3.45b stimmt vom Verlauf her qualitativ mit den Ergebnissen des 3D-Bruggeman-Modells überein, die Signalstärke ist hier jedoch zu stark.

Insgesamt ist es aber kaum möglich, den tatsächlichen Spektrenverlauf anhand dieses Modells zu beschreiben. Auch der Ansatz eines solchen Modells mit Metallpartikeln in einer Oxidmatrix hat wenig mit den tatsächlichen Gegebenheiten zu tun. Aussichtsreicher scheint es, zur Berechnung der Spektren auf *Finite-Difference-Time-Domain*-Rechnungen (FDTD-Rechnungen) zurückzugreifen, wie es erfolgreich für Nanoantennen umgesetzt wurde [212, 213]. Erste Rechnungen zu Inselfilmen werden aktuell durchgeführt, für eine genaue Berechnung müsste vor der Simulation noch die tatsächliche Struktur des Inselfilms durch AFM- oder SEM-Messungen bestimmt werden. Des Weiteren gibt es auch Ansätze, solche Inselfilme mittels einer speziellen Anpassung der Fresnel-Koeffizienten zu beschreiben, wie es für Gold-Nanodisks [203] erfolgreich durchgeführt wurde. Dieser Weg zur Modellierung scheint ebenfalls vielversprechend.

3.3.4 Magnesium

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts 3.3.3 erwähnt wurde, sind neben den Eisenmessungen auch Messungen an Magnesium (Mg) durchgeführt worden. Für Magnesium, das auch in Silikaten wie Forsterit (Mg_2SiO_4) vorkommt, sind nur relativ wenige Arbeiten zu dessen optischen Eigenschaften [214–216] verfügbar. Insbesondere im mittleren Infrarotbereich fehlen entsprechende Messungen. Im Rahmen dieser Arbeit und einer entsprechend angeleiteten Bachelorarbeit [199] wurde die Kondensation von Magnesium auf unterschiedlichen Siliziumsubstraten untersucht. Alle Messungen erfolgten hierbei bei Raumtemperatur und das Magnesium wurde aus einem Al_2O_3 -Tiegeleinsatz verdampft. Das Verdampfungsmaterial der Firma MaTeck mit einer Reinheit von 99,99% lag hierbei in Stücken von 1-5 mm vor.

Nachfolgend werden zuerst die Messungen zur Kondensation von Magnesium auf Si(111) und anschließend die Messungen auf unterschiedlichen Oxidschichten vorgestellt.

3.3.4.1 Mg auf Si(111)

In Abbildung 3.46a sind ausgewählte Spektren einer Messung der Kondensation von Magnesium auf Si(111) gezeigt. Bei diesem Substrat wurde das natürliche Oxid durch Heizen entfernt, wie es auch in Abschnitt 3.3.3.2 für die Kondensation von Eisen gemacht wurde. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur, und es wurden insgesamt 4,6 nm Mg aufgedampft. Zu Beginn des Filmwachstums ist ein Abfall der Transmission zu höheren Frequenzen zu beobachten. Für große Schichtdicken und niedrige Frequenzen findet man ein Drude-ähnliches Verhalten. Oberhalb von 4500 cm^{-1} ist auch für große Schichtdicken ein Abfall der Transmission zu beobachten. Dieser kann durch das Einsetzen von Interbandübergängen bedingt sein [97]. Dies bedeutet auch, dass eine Beschreibung mit einem Drude-Modell nur für niedrigere Frequenzen möglich ist [93]. Unterhalb von 1000 cm^{-1} treten die Banden des Siliziums als positive Peaks in Erscheinung, wie es auch in Abschnitt 3.3.3.2 und 3.3.3.3 für die Eisenfilme beobachtet wurde. In Abbildung 3.46b ist die relative Transmission für ausgewählte Frequenzen aufgetragen. In dieser Darstellung erkennt man, dass beim Wachstum drei Phasen unterschieden werden können. Bis zu einer Schichtdicke von 0,5 nm ändert sich die Transmission nicht, danach setzt das für Inselwachstum typische Verhalten mit dem bereits beschriebenen Abfall zu hohen Frequenzen ein, der durch die Anregung eines Partikel-Plasmon-Polaritons in den Inseln bedingt ist [111, 189]. Bei einer kritischen Dicke von 2,8 nm findet man einen Schnittpunkt der dargestellten Frequenzbereiche, der

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

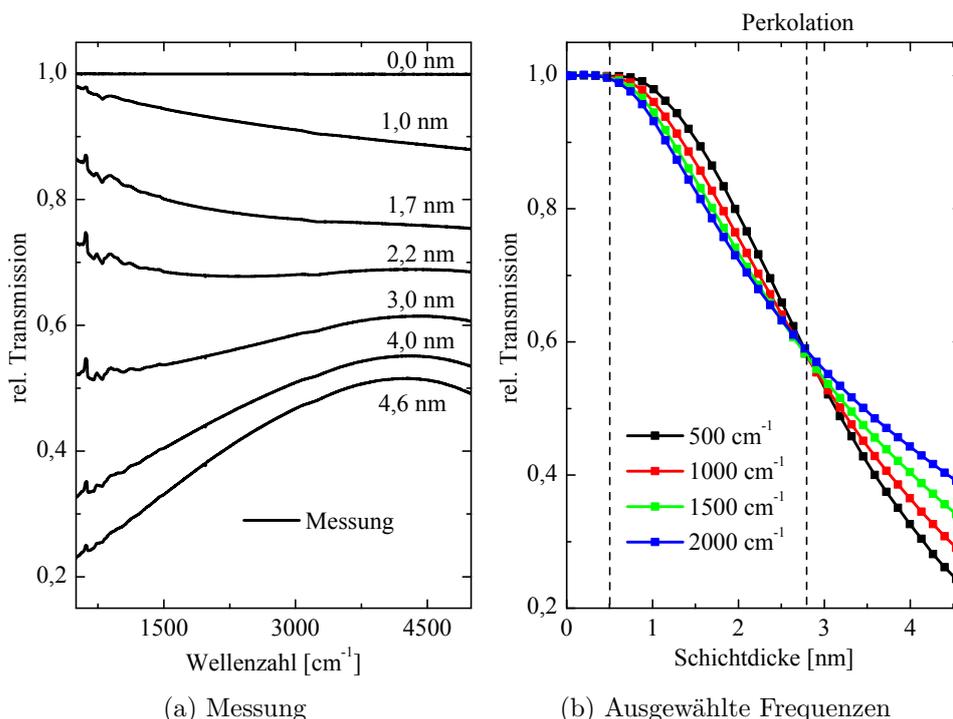


Abbildung 3.46: Es ist eine Messung der Kondensation von Mg auf Si(111) bei Raumtemperatur gezeigt. Das natürliche Oxid wurde vor der Messung durch Heizen auf 1300 K vom Si-Wafer entfernt. In (a) sind ausgewählte Spektren dargestellt, die jeweilige Schichtdicke der Spektren ist angegeben. In (b) ist die relative Transmission für ausgewählte Frequenzen über der Schichtdicke aufgetragen.

das Zusammenwachsen der einzelnen Inseln und damit die Perkolationsgrenze markiert. Das Verhalten entspricht damit qualitativ dem Wachstumsverhalten von Eisen auf den unterschiedlichen Oxiden in Abschnitt 3.3.3.3. Die Perkolationsgrenze setzt jedoch bei einer größeren Schichtdicke und wesentlich geringerer relativen Transmission ein.

Zur Modellierung der Magnesium-Spektren musste aufgrund der fehlenden Literaturdaten für die Bulk-Werte eine andere Herangehensweise gewählt werden, als sie für die Beschreibung der Eisenfilme in Abschnitt 3.3.3.1 verwendet wurde. Wegen der einsetzenden Interbandübergänge beschränkt sich die Modellierung auf den Bereich von 500-1500 cm⁻¹. Hier lässt sich ein einfaches Drude-Modell gemäß Gleichung (3.30) an die experimentellen Spektren nach

3 Infrarotspektroskopie

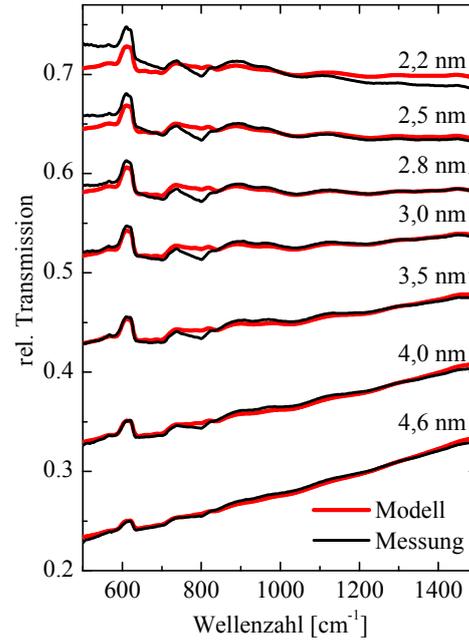


Abbildung 3.47: Es sind ausgewählte Spektren des Experiments zur Kondensation von Mg auf Si(111) bei Raumtemperatur aus Abbildung 3.46 und der beste Fit des im Text beschriebenen Drude-Modells dargestellt.

der Perkolation, das heißt für größere Schichtdicken, anpassen. Der Beitrag ϵ_∞ wurde eins gesetzt [92]. Somit ist die dielektrische Funktion gegeben durch

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\omega_\tau}, \quad (3.59)$$

mit den beiden Drude-Parametern Plasmafrequenz (ω_p) und Stoßrate (ω_τ) als Fitparameter.

In Abbildung 3.47 sind ausgewählte Spektren gemeinsam mit den modellierten Spektren dargestellt. Man erkennt, dass nach der Perkolation eine sehr gute Übereinstimmung erreicht wird und auch die Siliziumbanden in den modellierten Spektren korrekt wiedergegeben werden. In Abbildung 3.48 sind die entsprechenden Drude-Parameter dargestellt. Vor der Perkolation nehmen sowohl die Plasmafrequenz als auch die Stoßrate extrem große Werte an, die darauf hindeuten, dass das Modell für Inselfilme seine Gültigkeit verliert, wie es bereits in Abschnitt 3.3.3.3 angesprochen wurde. Im Bereich oberhalb

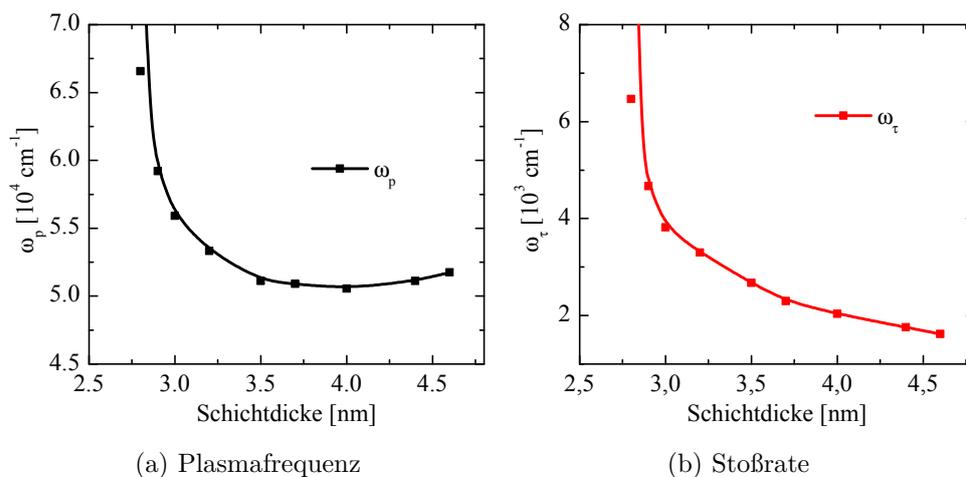


Abbildung 3.48: In dieser Abbildung sind die Drude-Parameter für die Magnesiumfilme auf Si(111) der Messung aus Abbildung 3.46 gezeigt. Die Verbindungslinien zwischen den Punkten dienen lediglich der Orientierung.

der Perkolation lassen sich die Spektren mit vernünftigen Drude-Parametern beschreiben, für größere Schichtdicken nimmt die Plasmafrequenz konstante Werte im Bereich von 51500 cm^{-1} an. Die Stoßrate nimmt mit steigender Schichtdicke ab. Zur Bestimmung der Bulk-Werte von Magnesium wäre eine Messung an einer noch dickeren Schicht hilfreich, aber zumindest die Plasmafrequenz gibt einen ersten Anhaltspunkt, in welchem Bereich sich der Bulk-Wert befinden könnte.

3.3.4.2 Mg auf Siliziumoxidsubstraten

Neben der Kondensation auf Si(111) wurde auch die Kondensation auf natürlichem Oxid (SiO_2) sowie auf einer SiO-Schicht untersucht. Die Ergebnisse der entsprechenden Messungen werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

In Abbildung 3.49a sind ausgewählte Spektren einer Messung von Magnesium auf der natürlichen Oxidschicht eines Siliziumwafers gezeigt. Die relative Transmission für ausgewählte Frequenzen ist in Abbildung 3.49b über der Schichtdicke aufgetragen. Grundsätzlich weist diese Messung ebenso wie die Messung im letzten Abschnitt drei klar unterscheidbare Wachstumsphasen auf. Man erkennt, dass eine Abnahme der Transmission erst ab einer Schichtdicke von 3 nm einsetzt und die Perkolation bei etwa 8 nm erfolgt. Die relative

3 Infrarotspektroskopie

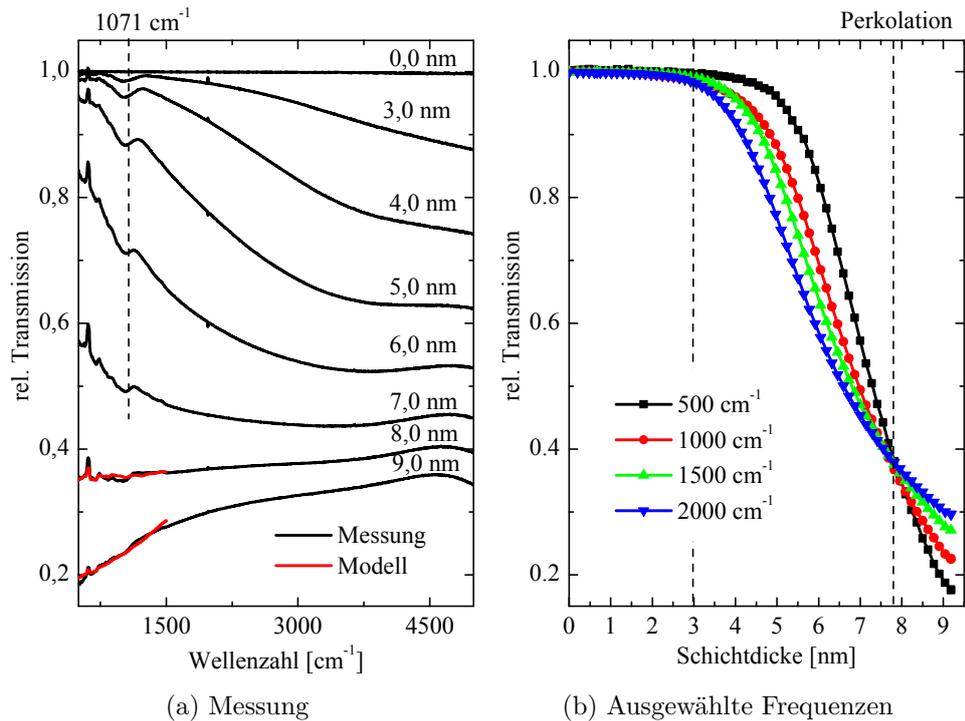


Abbildung 3.49: In (a) sind ausgewählte Spektren einer Messung der Kondensation von Mg auf Si(111) mit natürlicher Oxidschicht bei Raumtemperatur zusammen mit dem besten Fit des im Text beschriebenen Modells gezeigt. In (b) ist die relative Transmission dieser Messung für ausgewählte Frequenzen über der Schichtdicke aufgetragen.

Transmission ist bei der Perkolationsgrenze bereits auf unter 0,4 abgesunken. Das späte Einsetzen des Transmissionsabfalls und der Perkolationsgrenze deuten auf ausgeprägtes Inselwachstum hin. Dieses fällt wesentlich deutlicher aus als auf dem Si(111)-Substrat im vorigen Abschnitt. Wie schon bei den Messungen an Eisenfilmen in Abschnitt 3.3.3.3 tritt eine zusätzliche Struktur im Bereich der Streckerschwingung von SiO_2 zu Tage. Die Position der AS1-Mode von SiO_2 (siehe Abschnitt 3.3.1) bei 1071 cm^{-1} ist zur Orientierung ebenfalls eingezeichnet. Ein Vergleich mit der Messung an Eisen in Abschnitt 3.3.3.4 auf gleichem Substrat zeigt, dass die Lage der Bande bei beiden Messungen übereinstimmt. Der beobachtete Effekt scheint damit zumindest für Fe und Mg keine starke Abhängigkeit von den Materialparametern der Metallinseln zu zeigen.

Die Spektren nach der Perkolationsgrenze wurden wiederum im Bereich zwischen

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

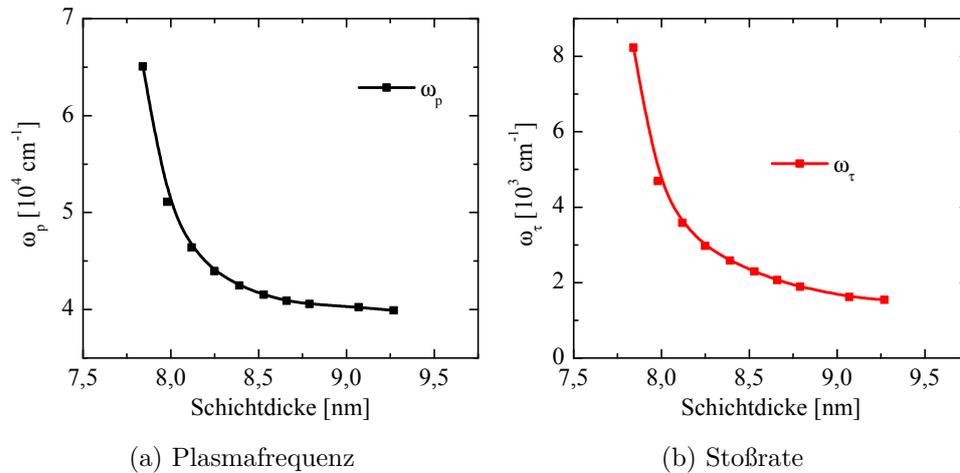


Abbildung 3.50: In dieser Abbildung sind die Drude-Parameter für die Magnesiumfilme auf der natürlichen Oxidschicht von Si(111) aus Abbildung 3.49 gezeigt. Die Linien dienen lediglich der Orientierung.

500-1500 cm^{-1} mit einem Drude-Modell beschrieben. Die entsprechenden berechneten Spektren aus den besten Fits sind ebenfalls in Abbildung 3.49a eingezeichnet, und in Abbildung 3.50 sind die Fitparameter für diese Messung dargestellt. Man findet, wie schon in Abschnitt 3.3.4.1, einen starken Anstieg beider Parameter im Bereich vor der Perkolation. Die Werte für die Plasmafrequenz liegen nun im Bereich von 40000 cm^{-1} und damit unterhalb der Werte, die für den Mg-Film auf der Si(111)-Oberfläche bestimmt wurden. Allerdings wurde bei der Messung hier auch nur wenig Material nach der Perkolation aufgebracht, so dass es schwierig ist, eine gesicherte Aussage zu treffen, ob nochmals ein Anstieg der Plasmafrequenz erfolgt, wie er zum Beispiel für Eisen auf den Oxidsubstraten (Abschnitt 3.3.3.3) beobachtet wurde.

Neben der Messung auf der natürlichen Oxidschicht wurde auch noch eine Messung auf einer aufgedampften SiO-Schicht mit einer Dicke von 18 nm durchgeführt. In Abbildung 3.51 sind die entsprechenden Spektren sowie die relative Transmission für ausgewählte Frequenzen über der Schichtdicke aufgetragen. Wie schon bei den bereits vorgestellten Messungen von Magnesiumfilmen lassen sich die drei bekannten Wachstumsphasen klar identifizieren. Die Perkolation erfolgt wesentlich früher als für die Messung auf der natürlichen Oxidschicht bei einer Schichtdicke von 4,5 nm und einer relativen Transmission im Bereich von 0,6. Vor der Perkolation treten wieder zusätzliche Banden im Bereich der

3 Infrarotspektroskopie

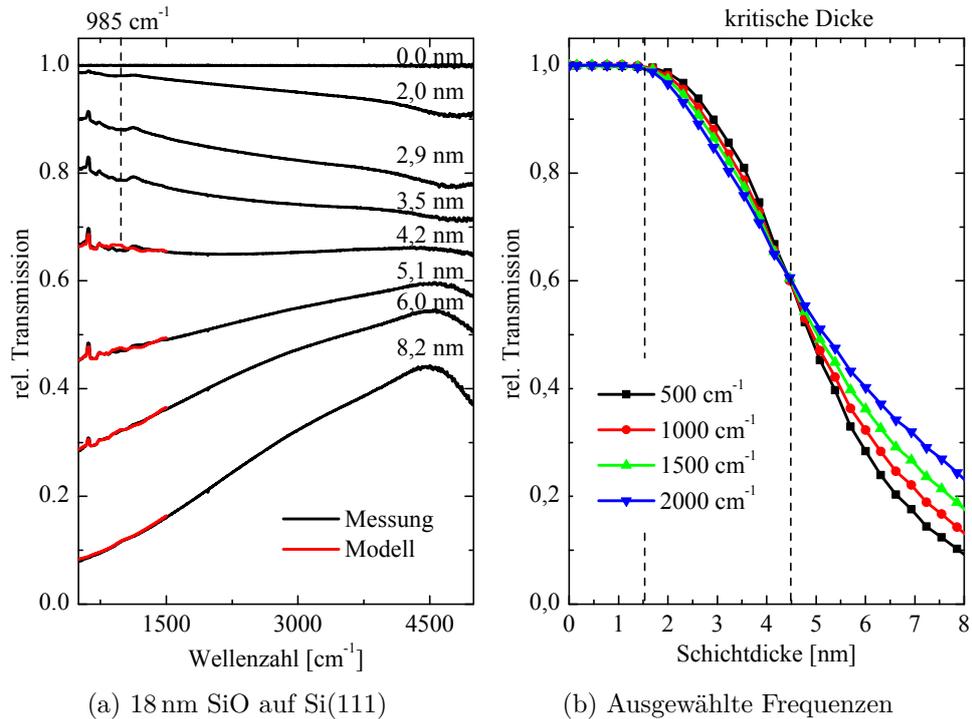


Abbildung 3.51: Es ist eine Messung zur Kondensation von Mg auf einer 18 nm dicken SiO-Schicht auf Silizium bei Raumtemperatur gezeigt. In (a) sind ausgewählte Spektren zusammen mit dem besten Fit des im Text beschriebenen Modells dargestellt und in (b) die relative Transmission für verschiedene Frequenzen über der Schichtdicke aufgetragen.

Streckschwingung von SiO auf (siehe Abschnitt 3.3.2), deren Frequenz zur Orientierung eingezeichnet ist.

Die Spektren nach der Perkolationswurde wurden auch für diese Messung anhand eines Drude-Modells beschrieben, und die berechneten Spektren sind ebenfalls in Abbildung 3.51a eingezeichnet. Die entsprechenden Fitparameter sind in Abbildung 3.52 dargestellt. Neben dem bereits bekannten Anstieg vor der Perkolationswurde weist die Plasmafrequenz ein Minimum im Bereich der Perkolationswurde auf. Danach steigt sie mit größeren Dicken in einen Bereich von knapp über 50000 cm^{-1} an, der auch für die Messung auf Si(111) in Abschnitt 3.3.4.1 beobachtet wurde. Das Verhalten entspricht damit den Beobachtungen bei den Eisenfilmen. Die Tatsache, dass ein Minimum im Verlauf der Plasmafrequenz bei der Messung auf SiO_2 nicht beobachtet werden konnte, ist vermutlich

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

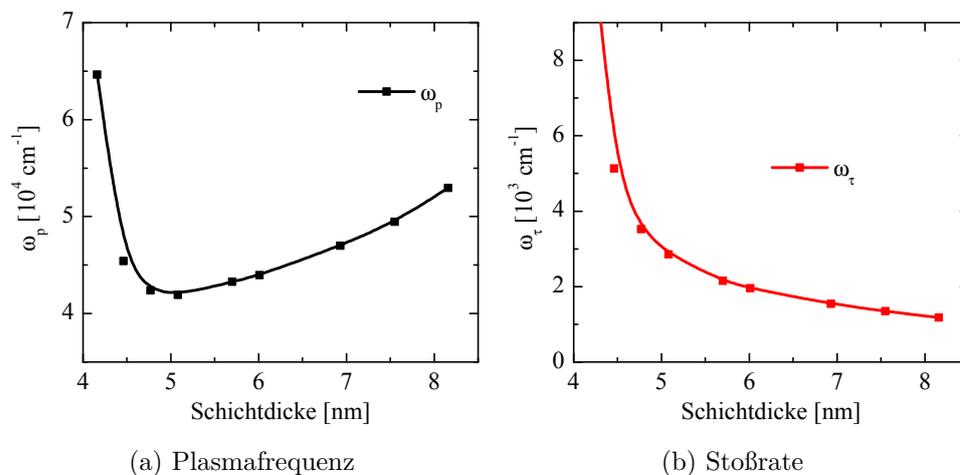


Abbildung 3.52: In dieser Abbildung sind die Drude-Parameter für die Magnesiumfilme auf einer 18 nm dicken SiO-Schicht aus Abbildung 3.51 gezeigt. Die Linien dienen lediglich der Orientierung.

darauf zurückzuführen, dass für diese Messung keine ausreichend dicke Schicht nach der Perkolations aufgebracht wurde, um diesen Effekt zu beobachten.

Zusammenfassend konnte bei den Messungen an Magnesium ein klares Inselwachstum für alle Substrate beobachtet werden, wobei die Schichtdicke, bei der die Perkolations erfolgt, vom Substrat abhängt, im Vergleich zu Eisenfilmen später erfolgt und bereits ein starker Abfall der Transmission stattgefunden hat. Für Frequenzen unterhalb von 1500 cm^{-1} konnten die Spektren nach der Perkolations mit einem Drude-Modell beschrieben werden. Die Ergebnisse deuten auf Werte für die Plasmafrequenz knapp über 50000 cm^{-1} hin, wobei Messungen an noch dickeren Schichten hilfreich wären, um eine gesicherte Aussage treffen zu können. Aus solchen Messungen könnte man auch versuchen, die Bulk-Stoßrate durch Extrapolation für große Schichtdicken zu bestimmen, wie es zum Beispiel in Abbildung 3.30b für Eisen gemacht wurde.

3.3.5 Olivine (Fe-Mg-Silikate)

Silikate haben eine große Bedeutung in den Geowissenschaften sowie in der Astronomie [217, 218], weshalb zahlreiche Studien zu deren optischen Eigenschaften durchgeführt wurden [219–230]. In Teilen dieser Arbeiten wurde auch der Einfluss der Silikatzusammensetzung auf die Schwingungsbanden genauer untersucht, wobei sich nur wenige Arbeiten mit der Untersuchung amorpher Proben befassen, da diese schwer herzustellen sind. Die Messungen an amorphen Mg-Fe-Silikaten der Olivinreihe stellen damit eine wichtige Ergänzung zu den vorhandenen Literaturdaten [220, 231] dar.

3.3.5.1 Einfluss der Materialzusammensetzung auf die Schwingungsbanden

Die untersuchten amorphen Silikatfilme wurden mittels *Pulsed-Laser-Deposition* (siehe Abschnitt 3.2.4.1) an der Ruhr-Universität Bochum hergestellt. Es wurden verschiedene Mischverhältnisse von Forsterit (Mg_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4) verwendet, so dass die Filme unterschiedliche Zusammensetzungen der Form $(\text{Mg}_z\text{Fe}_{1-z})_2\text{SiO}_4$ mit $0 \leq z \leq 1$ aufweisen. Zur Bezeichnung der verschiedenen Proben wird der Mg-Anteil bzw. Forsteritanteil verwendet und in Kurzform als $\text{Fo}_\#$ mit $\# = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) \cdot 100$ benannt [217]. Eine Probe mit der Zusammensetzung $(\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{SiO}_4$ wird in dieser Nomenklatur beispielsweise als Fo_{40} bezeichnet.

Die Proben wurden jeweils im mittleren Infrarot (MIR) und fernen Infrarot (FIR) in zwei unterschiedlichen Spektrometern vermessen. In Abbildung 3.53a sind beide Messungen für eine Fo_{40} -Schicht gezeigt. Die in rot dargestellte MIR-Messung reicht hierbei bis etwa 400 cm^{-1} , weist aber bereits unterhalb von 500 cm^{-1} ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf. Die in schwarz dargestellte FIR-Messung deckt den Bereich von $100\text{--}675 \text{ cm}^{-1}$ ab, bevor der Strahlteiler intransparente Bereiche ($675\text{--}775 \text{ cm}^{-1}$ und $850\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$) aufweist; dazwischen erhält man jedoch wieder ein Signal, das es ermöglicht, beim Zusammenfügen beider Messungen die Übereinstimmung der Intensitäten zu überprüfen und gegebenenfalls entsprechend anzupassen. Dies kann notwendig werden, wenn die Schichtdicke bei den beiden Messflecken unterschiedlich ist. Bei der dargestellten Messung wurde aber weder eine Verschiebung noch eine Skalierung vorgenommen. Das zusammengesetzte Spektrum zeigt zwei breite Absorptionsbanden bei 930 cm^{-1} und 500 cm^{-1} und einen kleinen Peak auf dem Plateau bei 710 cm^{-1} . Die stärkste Absorptionsbande weist wie die AS-Mode der SiO-Filme eine Asymmetrie auf und der Peak bei 500 cm^{-1} zeigt eine deutliche Schulter bei 380 cm^{-1} .

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

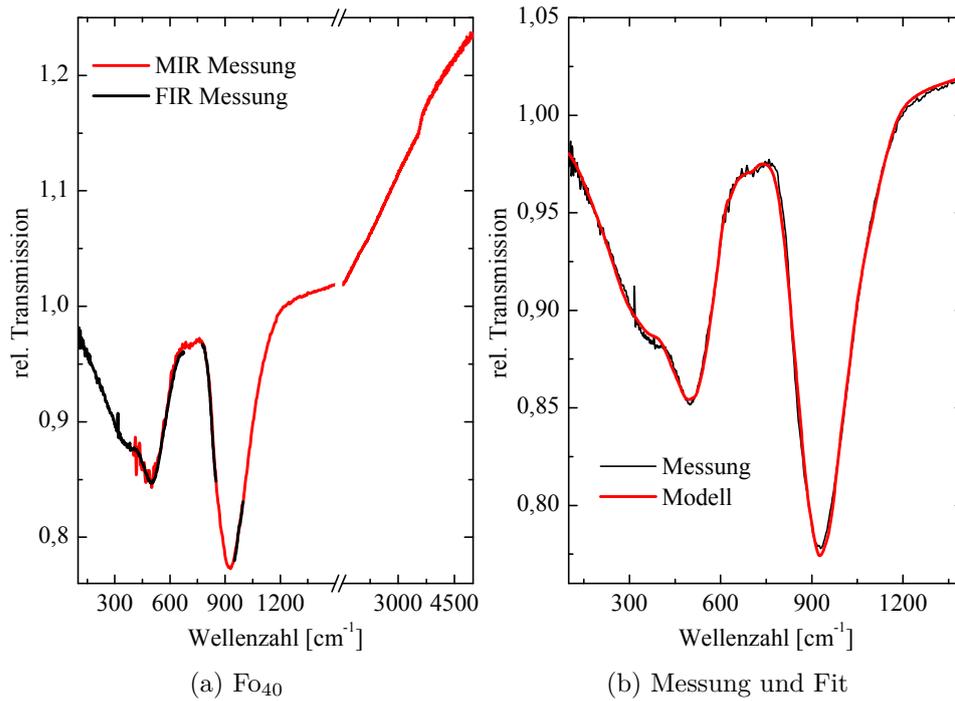


Abbildung 3.53: In (a) ist je eine Messung im MIR und FIR an derselben Fo_{40} -Probe dargestellt und in (b) ist das zusammengesetzte Spektrum gemeinsam mit dem besten Fit des im Text beschriebenen Oszillator-Modells gezeigt.

3 Infrarotspektroskopie

Betrachtet man die Schwingungsbanden von kristallinem Mg_2SiO_4 , so lassen sich die unterschiedlichen Bereiche verschiedenen Schwingungstypen zuordnen. Der Bereich von $1050\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ wird den verschiedenen Streckschwingungen der SiO_4 -Gruppe zugeordnet und das Intervall von $650\text{-}475\text{ cm}^{-1}$ den entsprechenden Biegeschwingungen [224, 232]. Schwingungen unterhalb dieser Frequenz werden durch Translationsschwingungen der Eisen- und Magnesiumatome hervorgerufen, die wiederum von deren Anordnung abhängen [224, 231]. Für amorphes Forsterit unterscheidet man grundsätzlich zwischen den Schwingungen des SiO_4 -Tetraeders und von Mg^{2+} Ionen in oktaedrischer Koordination [231].

Zur Modellierung der Spektren wurde ein Modell aus Brendel-Oszillatoren angesetzt, wie es bereits für SiO_2 und SiO Verwendung fand. Hierbei wurden insgesamt drei Oszillatoren zur Beschreibung der Schwingungen des SiO_4 -Tetraeders verwendet. Zwei für die Streckschwingung bei $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ und einer für die Biegeschwingung im Bereich von 500 cm^{-1} . Des Weiteren wurde ein Oszillator für die Schwingung der Metallatome im Bereich von 400 cm^{-1} dem Modell hinzugefügt, ebenso wie ein weiterer Oszillator für den kleinen Peak auf dem Plateau bei 710 cm^{-1} . Die Banden sind hierbei zur leichteren Unterscheidung mit $\nu_1\text{-}\nu_5$ benannt, wobei ν_1 die niedrigste und ν_5 die höchste Schwingungsfrequenz aufweist.

Die Schichtdicke für den Film wurde aus einer *Rutherford-Backscattering-Spectrometry*-(RBS-) Messung zu 200 nm bestimmt. Diese Messung wurde wie auch die Probenherstellung an der Ruhr-Universität Bochum durch Ralf Dohmen durchgeführt und diente zusätzlich zur Überprüfung der Stöchiometrie der Probe, die hierdurch bestätigt werden konnte. Die Messung ist gemeinsam mit dem besten Fit des beschriebenen Modells in Abbildung 3.53b dargestellt. Wie man erkennt, lässt sich mit dem Modell, wie schon bei den Messungen an den Siliziumoxiden, eine sehr gute Beschreibung der gemessenen Spektren erreichen. Die entsprechenden Fitparameter sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst und in Abbildung 3.54 ist die dielektrische Funktion von Fo_{40} dargestellt.

Neben Fo_{40} wurden auch noch vier weitere Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zwischen reinem Forsterit (Fo_{100}) und reinem Fayalit (Fa_{100}) untersucht. Die entsprechenden Messungen an Fo_{100} , Fo_{80} , Fo_{30} und Fa_{100} sind in Abbildung 3.55 dargestellt. Man erkennt, dass die grobe Struktur im Wesentlichen unverändert bleibt und für alle Zusammensetzungen zwei starke Absorptionsbanden auftreten. Die Peakposition der stärksten Absorptionsbande zwischen $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ verschiebt sich jedoch zu kleineren Wellenzahlen mit steigendem Eisengehalt, und die schwächere Bande bei $450\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ bildet eine Schulter zwischen 300 und 400 cm^{-1} aus, deren Form in einen stufenartigen Verlauf übergeht. Zum besseren Vergleich wurden alle

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

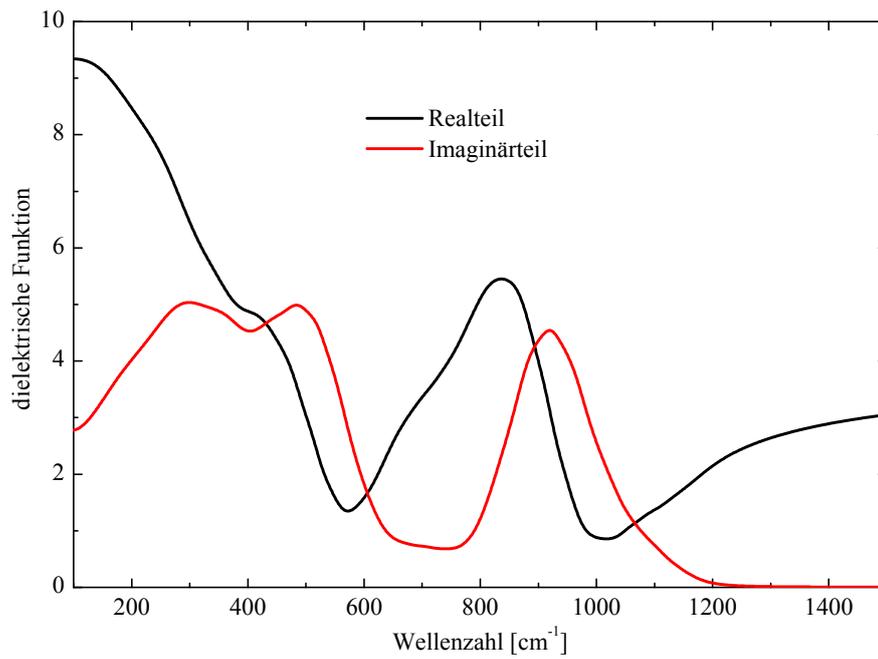


Abbildung 3.54: Die dielektrische Funktion für Fo_{40} ist dargestellt. Diese wurde aus dem besten Fit des im Text beschriebenen Modells an die Messung aus Abbildung 3.53b ermittelt.

3 Infrarotspektroskopie

Tabelle 3.5: Fitparameter zur Beschreibung des 200 nm dicken Fe_{40} -Films durch fünf Brendel-Oszillatoren und einen dielektrischen Hintergrund. Die Dämpfung wurde auf die experimentelle Auflösung von 4 cm^{-1} gesetzt. Alle Oszillatorparameter sind in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

Brendeloszillatoren				
Mode	Resonanzfrequenz	Oszillatorstärke	Dämpfung	Breite
ν_1	366	600	4	135
ν_2	520	387	4	61
ν_3	708	168	4	50
ν_4	921	670	4	67
ν_5	1064	268	4	58
Dielektrischer Hintergrund				
Realteil: 3,72 Imaginärteil: 0				

Messungen auf eine Signalstärke skaliert und nochmals gemeinsam in Abbildung 3.56 dargestellt. Hier wurde auch die Messung aus Abbildung 3.53 mit einbezogen. In dieser Darstellung lässt sich sowohl die Verschiebung der Bande von 980 cm^{-1} zu ungefähr 920 cm^{-1} als auch die Entwicklung der Schulter zu einem stufenartigen Verlauf mit steigendem Eisengehalt sehr gut erkennen. Die Peakverschiebung scheint besonders stark im Bereich mit weniger als 50% Eisenanteil, während die Ausbildung der stufenartigen Struktur bei hohen Eisenanteilen am deutlichsten zu Tage tritt.

Zur genaueren Analyse wurden alle Messungen anhand des bereits vorgestellten Modells beschrieben. Da nur für die Fe_{40} Probe eine RBS-Messung durchgeführt wurde, musste die Schichtdicke ebenfalls als Fitparameter freigegeben werden. Zu Beginn des Fitprozesses wurde die Schichtdicke so angepasst, dass die Intensität der Peaks zwischen Simulation und Experiment in etwa übereinstimmt. Dieses Vorgehen bringt den Nachteil mit sich, dass keine Rückschlüsse auf eine Abhängigkeit der Peakstärken von der Materialzusammensetzung gezogen werden können, sondern lediglich eine gesicherte Aussage über die Position der jeweiligen Bande getroffen werden kann. Die berechneten Spektren des jeweils besten Fits sind ebenfalls in Abbildung 3.55 gemeinsam mit den Messungen gezeigt, und die Fitparameter für die Oszillatoren sind im

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

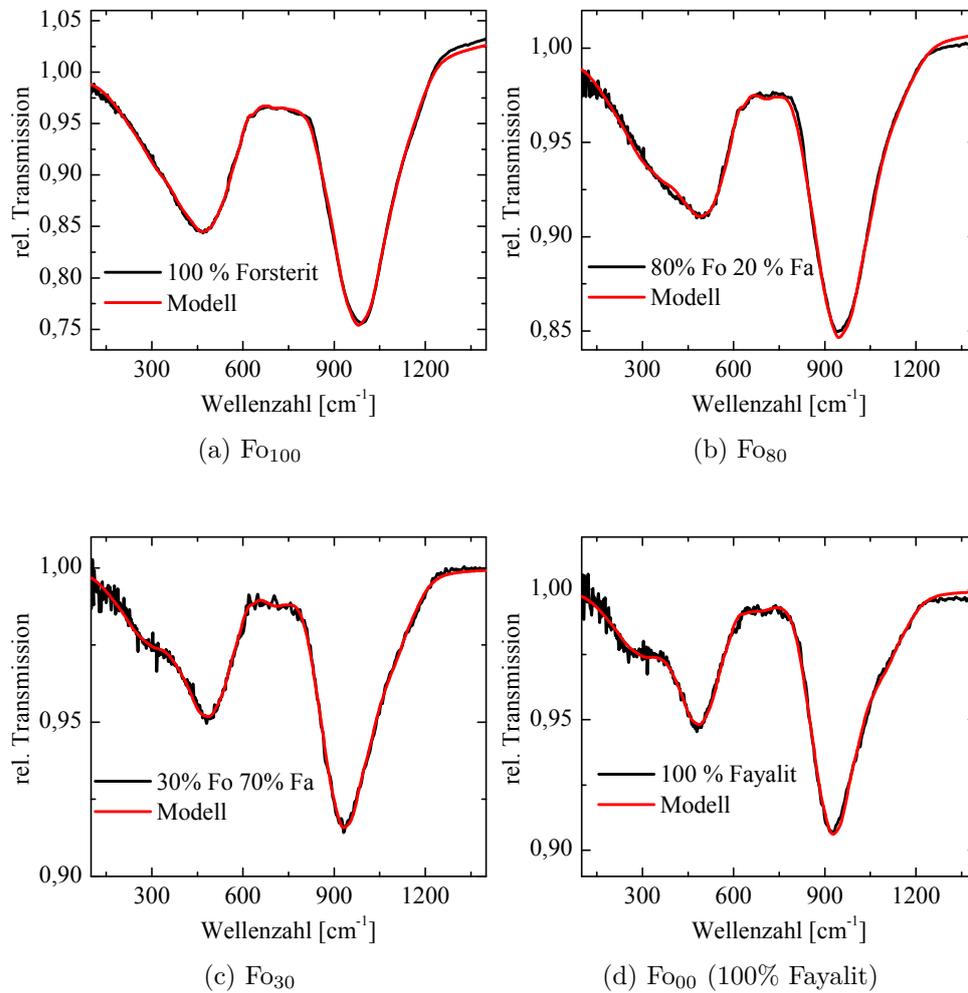


Abbildung 3.55: In (a)–(d) sind die Spektren amorpher Silikate mit unterschiedlicher Zusammensetzung gezeigt. Im Einzelnen handelt es sich hierbei um Fo₁₀₀, Fo₈₀, Fo₃₀ und Fa₁₀₀. Neben den Messungen sind noch die besten Fits des im Text beschriebenen Modells gezeigt.

3 Infrarotspektroskopie

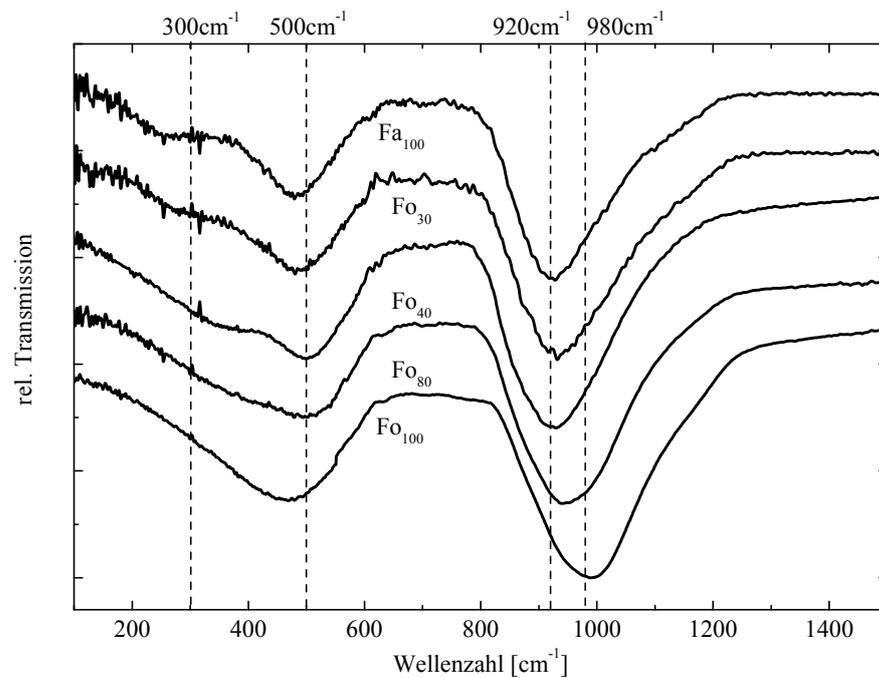


Abbildung 3.56: Die Messungen an Fo₁₀₀, Fo₈₀, Fo₄₀, Fo₃₀ und Fa₁₀₀ wurden auf vergleichbare Größe der Absorptionsbanden skaliert und sind gemeinsam dargestellt. Die Spektren wurden hierzu gegeneinander verschoben. Man erkennt deutlich die Verschiebung der Bande im Bereich 900–1000 cm⁻¹ sowie die Schulter bei 380 cm⁻¹.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

Anhang in Tabelle B.4 zusammengefasst.

Zur weiteren Diskussion sind die Peakpositionen der ν_4 , ν_5 , ν_2 und ν_1 -Moden in Abhängigkeit des Eisengehaltes¹ in Abbildung 3.57 dargestellt. Für die beiden Schwingungsbanden ν_4 und ν_5 im Bereich der Streckschwingung in den Abbildungen 3.57a und 3.57b erkennt man für großen Eisengehalt nur eine geringe Verschiebung der Position, erst bei sehr niedrigen Eisenanteilen findet eine starke Verschiebung der Schwingungsbande statt. Die beobachtete Frequenz für Forsterit (Mg_2SiO_4) ist im Einklang mit Literaturdaten, und auch eine entsprechende Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen wurde für den Übergang von reinem Magnesiumsilikat zu einem Mangansilikat (Mn_2SiO_4) beobachtet [231]. Die Verschiebung beschreibt den Einfluss der schwereren Eisen-Ionen auf die Schwingungsfrequenz des SiO_4 -Tetraeders. Die beiden Bereiche unterschiedlich starker Peakverschiebung sind durch lineare Fits für die Punkte mit mehr und weniger als 50% Eisen in der Abbildung veranschaulicht. Zur Beschreibung der Peakposition in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung wurde beispielhaft die Funktion

$$\omega [\text{cm}^{-1}] = \omega_0 + c_1 \cdot \exp\left(-\frac{\text{Eisengehalt} [\%]}{c_2}\right) \quad (3.60)$$

an die Datenpunkte angepasst. Die Auswahl der Funktion hat hierbei keine physikalische Bedeutung, sondern dient lediglich zur Beschreibung der Abhängigkeit der Fitparameter vom Eisengehalt. Die entsprechenden Fits sind ebenfalls in den Abbildungen eingezeichnet, und für die beiden Moden ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\omega_{\nu_4} [\text{cm}^{-1}] = (920 \pm 1) + (56 \pm 2) \cdot \exp\left(-\frac{\text{Eisengehalt} [\%]}{21 \pm 2}\right) \quad (3.61)$$

$$\omega_{\nu_5} [\text{cm}^{-1}] = (1057 \pm 3) + (81 \pm 4) \cdot \exp\left(-\frac{\text{Eisengehalt} [\%]}{27 \pm 4}\right) \quad (3.62)$$

Betrachtet man die Peakpositionen der ν_2 und ν_1 -Mode in den Abbildungen 3.57c und 3.57d, so findet man für die Position der Biegeschwingung des SiO_4 -Tetraeders ν_2 nur eine geringe Abhängigkeit vom Eisengehalt. Die Schwingung der Metallatome ν_1 zeigt hingegen eine deutliche Änderung. Hier

¹Der angegebene Eisengehalt bezieht sich auf die Gesamtzahl der Mg und Fe Atome. Ein Eisengehalt von 70% entspricht damit beispielsweise einer Materialzusammensetzung von $(\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{SiO}_4$.

3 Infrarotspektroskopie

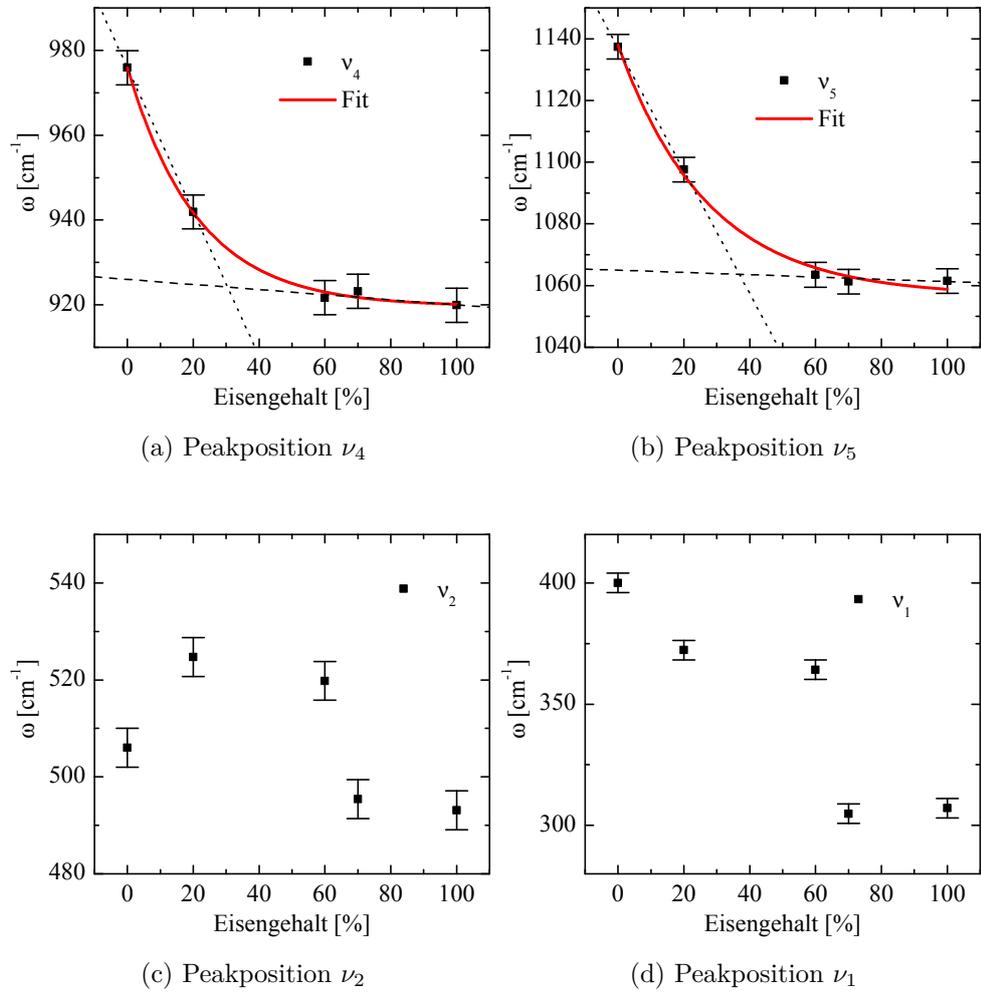


Abbildung 3.57: In (a)–(d) sind die Peakpositionen aus den Fits für die ν_4 , ν_5 , ν_2 und ν_1 -Mode in Abhängigkeit des Eisengehaltes ($1 - z$) für die $(\text{Mg}_z\text{Fe}_{1-z})_2\text{SiO}_4$ -Silikate mit $0 \leq z \leq 1$ dargestellt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

verschiebt sich die Position um fast 100 cm^{-1} . Dies ist auf die höhere Masse der Eisenatome zurückzuführen, die die Schwingungsfrequenz erniedrigen und die Ausbildung des stufenartigen Verlaufs bei 300 cm^{-1} (siehe Abbildung 3.56) bedingen. Die Frequenz der ν_1 -Mode bei Forsterit stimmt hierbei ebenfalls gut mit Literaturdaten [231] überein. Auch hier tritt der Übergang wie bei der Peakverschiebung relativ abrupt auf, was bedeuten könnte, dass sich die Koordination der Magnesium- und Eisenatome mit der Zusammensetzung ändert und der zu beobachtende Effekt nicht nur auf das reine Verhältnis zwischen Mg und Fe zurückzuführen ist.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich bereits kleine Mengen an Eisen sehr stark auf den Bereich der Streckschwingungen auswirken und zu einer Verschiebung der stärksten Bande von über 50 cm^{-1} führt. Dagegen ist der stufenartige Verlauf im Bereich von 300 cm^{-1} charakteristisch für einen hohen Eisengehalt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Daten zu Mg-Mn-Silikaten [231], wo ähnliche Effekte beobachtet wurden. Für eine genauere Analyse und eine Auswertung der Peakintensitäten ist zunächst die Bestimmung der Schichtdicke mit einer unabhängigen Messmethode erforderlich. Dies könnte wie bei der Fe_{40} -Probe mittels RBS erfolgen. Des Weiteren wäre es sinnvoll, Messungen im sichtbaren Spektralbereich durchzuführen, um eine Information über den Beitrag ϵ_∞ zur dielektrischen Funktion zu bekommen, da dieser nicht zuverlässig aus Infrarotmessungen bestimmt werden kann und entsprechende Literaturdaten fehlen.

3.3.5.2 Vergleich mit Mischsystemen aus SiO und Mg

Wie in Abschnitt 3.2.2.2 ausgeführt wurde, ermöglicht es der Dreifachverdampfer verschiedene Materialien zeitgleich aufzudampfen und Mischsysteme auf atomarem Niveau zu erzeugen. Die Messung an einem Film, der durch das zeitgleiche Aufdampfen von Mg und SiO hergestellt wurde, ist in Abbildung 3.58 zu sehen. Das Verhältnis zwischen Mg und SiO lag bei dieser Messung bei zwei SiO-Molekülen auf ein Magnesiumatom und entspricht damit der Zusammensetzung von $\text{Mg}(\text{SiO})_2$. Das Spektrum weist analog zu den amorphen Silikatfilmen zwei breite Schwingungsbanden auf. Diese liegen bei ungefähr 980 cm^{-1} und 480 cm^{-1} , was im wesentlichen den Positionen von Fayalit entspricht. Man sollte bedenken, dass der Film zwar kein Eisen enthält, die Stöchiometrie jedoch deutlich verschieden ist von Forsterit, insbesondere das Verhältnis von Mg zu Si beträgt hier 1:1 anstelle von 2:1. Dieser Sachverhalt lässt sich auch nicht ohne weiteres umgehen, da nicht alle Materialien zum Verdampfen geeignet sind. Zusätzlich ist es möglich, dass die Stöchiometrie beim Aufdampfen nicht erhalten bleibt. So wurde im Fall von SiO_2 gezeigt,

3 Infrarotspektroskopie

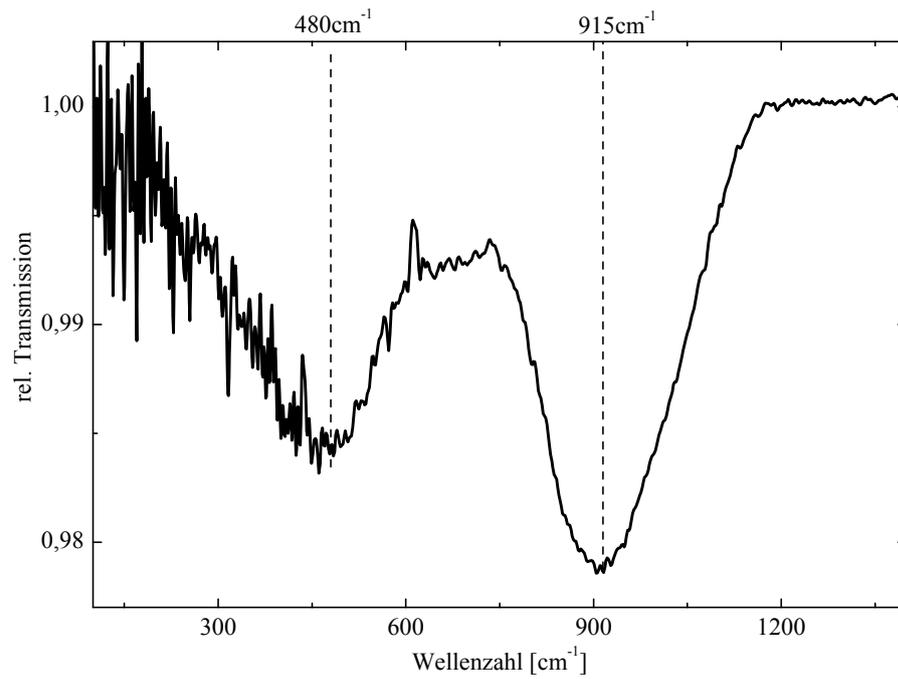


Abbildung 3.58: IR-Spektrum eines dünnen Filmes, der durch zeitgleiches Aufdampfen von SiO und Mg hergestellt wurde. Das Verhältnis von SiO und Mg lag hierbei bei 2:1, und der Film weist demnach eine Zusammensetzung von $\text{Mg}(\text{SiO})_2$ auf.

3.3 Ergebnisse und Diskussion der IR-Messungen

dass dieses zu SiO und O₂ verdampft, aber nur das SiO bei Raumtemperatur kondensiert [24]. Weitere mögliche Ausgangsmaterialien wären zum Beispiel MgO, das aus einem Al₂O₃ Tiegeleinsatz verdampft werden kann. Aber auch hiermit lassen sich keine Stöchiometrien von Forsterit (Mg₂SiO₄) oder Enstatit (MgSiO₃) erzeugen, wie sie in der Natur vorkommen, da zusätzlicher Sauerstoff fehlt. Liegt dieser in Form von O₂ vor, so wird er bei Raumtemperatur nicht unbedingt in den Film eingebaut, wie in [24] gezeigt wurde. Somit bieten auch Kondensationsexperimente unter partiellem Sauerstoffdruck, zumindest bei Raumtemperatur, keine Lösung für dieses Problem. Vielleicht wäre es möglich, durch eine zusätzliche atomare Sauerstoffquelle die gewünschte Stöchiometrie einzustellen, um realistische Silikatzusammensetzungen zu erhalten. Solche Geräte sind zwar erhältlich, standen aber für diese Arbeit nicht zur Verfügung. Dennoch scheint es interessant, weitere Experimente durchzuführen, bei denen unterschiedliche Materialien zeitgleich verdampft werden, um den Einfluss des Metallanteils auf die Schwingungen des SiO₄-Tetraeders systematisch zu untersuchen.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Infrarotmessungen vorgestellt und diskutiert. Zunächst wurden die theoretischen und experimentellen Grundlagen zum Verständnis der Messungen gelegt, bevor die Messungen der verschiedenen Materialien präsentiert wurden, deren Ergebnisse hier nochmals kurz zusammengefasst werden.

Mit den Messungen an SiO_2 und SiO (Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2.1) konnte der Messbereich vorhandener Literaturdaten erweitert und die dielektrische Funktion der beiden Materialien bestimmt werden. Hierzu wurde ein Modell aus Brendel-Oszillatoren an die gemessenen Spektren angepasst. Dieses hat sich sowohl für die Beschreibung der breiten Absorptionsbanden von SiO als auch für die Banden von SiO_2 als hervorragend geeignet herausgestellt.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kondensation von SiO (Abschnitt 3.3.2.2) konnte sowohl für Kondensationsexperimente bei unterschiedlichen Substrattemperaturen als auch für Ausheilexperimente eine Verschiebung der stärksten Absorptionsbande zu höheren Wellenzahlen mit steigender Temperatur beobachtet werden. Diese Verschiebung konnte einer Disproportionierung von SiO zu Si und SiO_2 zugeordnet werden, die bereits bei Raumtemperatur auftritt und sich für hohe Temperaturen zusätzlich in einer Aufspaltung der Siliziumstretschwingung in zwei Banden bemerkbar macht. Die Ergebnisse der Ausheilexperimente zeigen, dass die Position der Schwingungsbanden einen Rückschluss auf die höchste Temperatur zulässt, der das Material zu einem früheren Zeitpunkt ausgesetzt war.

Die Experimente zu Beginn der Kondensation auf unterschiedlichen Oberflächenstrukturen von $\text{Si}(111)$ (Abschnitt 3.3.2.3) zeigten ebenfalls eine starke Frequenzverschiebung der stärksten Absorptionsbande für die ersten 10\AA des Filmwachstums. Diese konnte auf die geänderte Geometrie der Si-O-Si-Brücke aufgrund der Bindungen zum Substrat zurückgeführt werden. Die Verschiebung tritt nicht auf, wenn man die offenen Bindungen des Substrats vor Beginn des Aufdampfprozesses sättigt, wie die Messungen an wasserstoffterminiertem Silizium gezeigt haben.

Bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Eisenfilme konnten für das System $\text{Fe}/\text{Si}(111)$ (Abschnitt 3.3.3.1 und 3.3.3.2) zwei unterschiedliche Wachstumsphasen identifiziert werden. Zu Beginn bildet sich eine amorphe Schicht, die eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist, bevor das Wachstum eines polykristallinen Eisenfilms oberhalb von 1 nm einsetzt. Die Messungen konnten mit einem frequenzabhängigen Drude-Modell beschrieben werden. Für Experimente bei Raumtemperatur wurde eine erhöhte Plasmafrequenz im Vergleich zu Bulk-Daten beobachtet, während die Zahl der Defekte im Vergleich zu

kryokondensierten Filmen erwartungsgemäß reduziert ist und eine kleinere Stoßrate bedingt.

Auf den unterschiedlichen Siliziumoxidsubstraten zeigt Eisen ein Inselwachstum (Abschnitt 3.3.3.3). Im Bereich der Streckschwingung des jeweiligen Substrats wurden zusätzliche Banden in den Eisenspektren beobachtet. Bei dicken, bereits perkolierten Filmen handelt es sich um positive Peaks, die auch in den modellierten Spektren korrekt wiedergegeben und entsprechend auf die Änderung der Fresnelkoeffizienten an der Grenzfläche zurückgeführt werden können. Für Inselfilme weist die Bande einen Fano-artigen Verlauf auf, der qualitativ durch Effektiv-Medien-Modelle beschrieben werden kann (Abschnitt 3.3.3.4). Für ein genaueres Verständnis sind hier jedoch noch weitere Rechnungen erforderlich. So ist geplant FDTD-Simulationen für Inselfilme durchzuführen, um zu sehen, ob sich damit die beobachteten Schwingungsbanden berechnen lassen sowie den Einfluss der Materialparameter genauer zu untersuchen.

Experimentell konnte auch für Messungen an Magnesiumschichten auf Siliziumoxidsubstraten in Abschnitt 3.3.4.2 gezeigt werden, dass diese zusätzliche Bande in gleicher Form auch für Magnesiuminselfilme auftreten. Für Magnesium wurde auch auf Si(111) Inselwachstum beobachtet. Die Spektren nach der Perkolation konnten im Bereich $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ mit einem einfachen Drude-Modell beschrieben sowie die Abhängigkeit der Parameter von der Schichtdicke bestimmt werden. Um die Daten im Hinblick auf mögliche Bulk-Werte zu extrapolieren, erscheint es sinnvoll, weitere Messungen an dickeren Schichten durchzuführen, da in den Messungen dieser Arbeit oftmals nur wenig Magnesium nach der Perkolation aufgedampft wurde und die Morphologie die Spektren noch stark beeinflussen kann.

Bei den Messungen an amorphen Mg-Fe-Silikaten in Abschnitt 3.3.5 konnte der Einfluss der Materialzusammensetzung auf die Schwingungsbanden bestimmt werden. Hierzu wurde ein Modell, wie es auch schon für die Siliziumoxide verwendet wurde, an die Spektren angepasst und die Positionen der Schwingungsbanden bestimmt. Die Streckschwingung zeigt eine Verschiebung von 920 cm^{-1} für reines Fayalit zu 976 cm^{-1} für reines Forsterit. Dies zeigt, dass die Streckschwingung im SiO_4 -Tetraeder durch die unterschiedliche Masse der Metallatome beeinflusst wird. Unterhalb von 400 cm^{-1} bildet sich für hohen Eisengehalt eine stufenartige Schulter aus, die einer Schwingung des Eisens zugeordnet werden kann. Für eine genauere Auswertung ist hier zunächst die Bestimmung der Schichtdicken aller Proben erforderlich, was nach einer erneuten Modellierung auch eine Betrachtung der Peakintensitäten erlaubt und möglicherweise weitere Rückschlüsse zulässt. Dies sollte auch die Erstellung eines Modells für die dielektrische Funktion der Mg-Fe-Silikate mit funktionalen

3 Infrarotspektroskopie

Zusammenhängen der verschiedenen Parameter in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung, wie sie für die Peakpositionen bereits hergeleitet wurden, ermöglichen. Zusätzlich wäre auch die Untersuchung weiterer Proben mit einer $(\text{Mg}_z\text{Fe}_{1-z})_2\text{SiO}_4$ -Zusammensetzung im Bereich von $z \approx 1$ hilfreich, um den Verlauf der Parameter besser zu charakterisieren. Ergänzt durch Messungen im sichtbaren Spektralbereich könnten so wertvolle Daten für die Interpretation von Beobachtungen und für Simulationen in der Astrophysik bereitgestellt werden. Des Weiteren ist es denkbar, Ausheilexperimente an diesen Proben durchzuführen und damit den Übergang von amorphem zu kristallinem Material und die damit verbundene Änderung der Infrarotspektren zu messen. Diese Ausheilexperimente könnten sowohl direkt in der UHV-Kammer als auch in einem externen Ofen unter kontrollierter Sauerstoff-Fugazität erfolgen.

Die durch zeitgleiches Aufdampfen hergestellten Proben (Abschnitt 3.3.5.2) könnten ebenfalls als Ausgangsmaterial für Ausheilexperimente und als Vergleichssystem für die amorphen Silikatfilme dienen.

Neben den bereits untersuchten Materialien gibt es noch weitere Mineralien, auf die man die Messungen ausweiten könnte. Ein Beispiel hierfür ist Korund (Al_2O_3), für das ebenfalls nur wenige optische Daten vorhanden sind und das aufgrund seiner hohen Kondensationstemperatur insbesondere für den Beginn der Staubbildung in der Astronomie bedeutsam ist.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die thermodynamischen und optischen Eigenschaften von Siliziumoxiden, Metallen und Silikaten untersucht. Die zentralen Ergebnisse sollen in diesem Kapitel nochmals kurz zusammengefasst werden.

Zur Untersuchung des Verdampfungsprozesses wurde eine Apparatur, basierend auf der Knudsenmethode, erfolgreich weiterentwickelt. Hierbei konnte das Problem von Temperaturgradienten in der Zelle gelöst werden, und Messungen für den Dampfdruck von Kupfer zeigten eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. Dadurch gelang es erstmals die grundlegende Funktionsfähigkeit des Aufbaus zu zeigen. Das Besondere des experimentellen Ansatzes ist, dass die Bestimmung des Massenverlusts der Knudsenzelle nicht direkt erfolgt, sondern die Masse der austretenden Teilchen über eine Quarzwaage gemessen wird. Dies ermöglicht aufgrund der hohen Präzision einer solchen Waage relativ kurze Messzeiten trotz des verhältnismäßig einfachen experimentellen Aufbaus. Des Weiteren konnten Messungen für den Verdampfungskoeffizienten und Dampfdruck von Siliziummonoxid durchgeführt werden. Während die Literaturdaten für den Verdampfungskoeffizienten bestätigt werden konnten, deuten die Ergebnisse dieser Arbeit auf einen niedrigeren Dampfdruck hin. Dies bedeutet, dass Siliziummonoxid bei wesentlich höheren Temperaturen kondensieren kann, was gerade aufgrund seines hohen Vorkommens in der Gasphase für die Bildung von Staubteilchen in protoplanetaren Scheiben von Bedeutung ist.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften erfolgte mittels Infrarotspektroskopie an dünnen Filmen. Diese wurden in der Regel in einer UHV-Kammer durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt und während des Filmwachstums *in situ* im Bereich von $500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ spektroskopiert. Im Anschluss an die Messung im UHV wurden einige Proben noch im Ferninfraroten ($100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) charakterisiert. Durch entsprechende Modellierung der Spektren konnten die dielektrischen Funktionen der jeweiligen Materialien bestimmt werden. Für die Siliziumoxide (SiO_2 , SiO) und die Silikate konnte hierbei ein einheitliches Modell, bestehend aus Brendeloszillatoren, verwendet werden. Dabei wurde nicht nur der Messbereich im Vergleich zu bestehenden Literaturdaten erweitert, sondern es konnten auch funktionale Zusammenhänge für die Modellparameter

4 Zusammenfassung

bestimmt werden, die die Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung (Silikate) oder der Temperatur (SiO) beschreiben. Der Schritt von tabellierten Messdaten hin zu einer funktionalen Beschreibung ist insbesondere im Hinblick auf die weitere Verwendung der Daten in Modellrechnungen sinnvoll.

Die Kondensation von Eisen zeigte verschiedene Phasen des Filmwachstums, und zusätzlich wurde der Einfluss der Temperatur und des Substrates untersucht. Das kristalline Wachstum setzt hierbei erst oberhalb einer Schichtdicke von 1–2 nm ein, der Beginn des Filmwachstums hängt vom jeweiligen Substrat ab. Während sich auf Si(111) eine amorphe Schicht bildet, wachsen auf Oxidoberflächen zunächst Inseln. Alle Messungen konnten erfolgreich mit einem frequenzabhängigen Drude-Modell beschrieben werden. Bei Raumtemperatur aufgebraute Filme zeigten eine erhöhte Plasmafrequenz im Vergleich zu Bulk-Daten.

Für Magnesium konnte im Bereich von 500–1500 cm^{-1} ein einfaches Drude-Modell zur Beschreibung der Spektren verwendet und damit auch die dielektrische Funktion in diesem Bereich bestimmt werden. Für Magnesium tritt für alle untersuchten Substrate ausgeprägtes Inselwachstum auf.

Bei beiden Metallen konnte für Inselfilme auf SiO- oder SiO₂-Schichten eine Wechselwirkung mit der Streckschwingung des jeweiligen Substrates beobachtet werden. Diese ruft eine zusätzliche Fano-artige Bande in den Metallspektren hervor, die sich qualitativ durch ein Bruggemann-Modell beschreiben lässt. Für ein besseres Verständnis, insbesondere zu den Unterschieden im Vergleich zu den Messungen mit Nanoantennen, sind noch weitere Rechnungen notwendig, die die exakte Geometrie der Inselfilme berücksichtigen. Grundsätzlich konnte jedoch durch die Messungen gezeigt werden, dass es zu dieser Verstärkung der Bande im Substrat kommt. Die Lage der zusätzlichen Bande zeigt für Fe und Mg keine starke Abhängigkeit vom Material und liegt in beiden Fällen bei der Frequenz des TO-Phonons.

Bei der systematischen Untersuchung des Einflusses vom Eisengehalt auf die Schwingungsbanden amorpher Olivine konnten sowohl eine Verschiebung der stärksten Schwingungsbande als auch die klare Ausbildung einer Schulter bei der schwächeren Bande mit steigendem Eisengehalt beobachtet werden. Systematische Untersuchungen an amorphen Silikaten fehlen bisher weitestgehend in der Literatur, da sie schwierig zu präparieren sind. Die Herstellung dünner Filme durch PLD und anschließende Transmissionsmessungen scheinen geeignet diese Lücke zu schließen. Ebenso stellen diese Proben eine gute Basis für Ausheilexperimente dar, um den Übergang von der amorphen zur kristallinen Phase genauer zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [1] McDONOUGH, W.F. und S. S. SUN: *The composition of the Earth*. Chemical Geology, 120(3-4):223 – 253, 1995.
- [2] AMELIN, Y., A. N. KROT, I. D. HUTCHEON und A. A. ULYANOV: *Lead Isotopic Ages of Chondrules and Calcium-Aluminum-Rich Inclusions*. Science, 297(5587):1678–1683, 2002.
- [3] SIMON, J. I., I. D. HUTCHEON, S. B. SIMON, J. E. P. MATZEL, E. C. RAMON, P. K. WEBER, L. GROSSMAN und D. J. DEPAOLO: *Oxygen Isotope Variations at the Margin of a CAI Records Circulation Within the Solar Nebula*. Science, 331(6021):1175–1178, 2011.
- [4] NUTH, III, J. A.: *How Were the Comets Made?* American Scientist, 89:228, 2001.
- [5] BOEKEL, R. VAN, M. MIN, C. LEINERT, L. B. F. M. WATERS, A. RICHICHI, O. CHESNEAU, C. DOMINIK, W. JAFFE, A. DUTREY, U. GRASER, T. HENNING, J. DE JONG, R. KÖHLER, A. DE KOTER, B. LOPEZ, F. MALBET, S. MOREL, F. PARESCE, G. PERRIN, T. PREIBISCH, F. PRZYGODDA, M. SCHÖLLER und M. WITTKOWSKI: *The building blocks of planets within the ‘terrestrial’ region of protoplanetary disks*. Nature, 432:479–482, 2004.
- [6] MIN, M., L. B. F. M. WATERS, A. DE KOTER, J. W. HOVENIER, L. P. KELLER und F. MARKWICK-KEMPER: *The shape and composition of interstellar silicate grains*. Astron. Astrophys., 462:667–676, 2007.
- [7] FLYNN, G. J., P. BLEUET, J. BORG, J. P. BRADLEY, F. E. BRENKER, S. BRENNAN, J. BRIDGES, D. E. BROWNLEE, E. S. BULLOCK, M. BURGHAMMER, B. C. CLARK, Z. R. DAI, C. P. DAGHLIAN, Z. DJOUADI, S. FAKRA, T. FERROIR, C. FLOSS, I. A. FRANCHI, Z. GAINSFORTH, J.-P. GALLIEN, P. GILLET, P. G. GRANT, G. A. GRAHAM, S. F. GREEN, F. GROSSEMY, P. R. HECK, G. F. HERZOG, P. HOPPE, F. HÖRZ, J. HUTH, K. IGNATYEV, HOPE A. ISHII, K. JANSSENS, D. JOSWIAK, A. T. KEARSLEY, H. KHODJA, A. LANZIROTTI, J. LEITNER, L. LEMELLE, H. LEROUX, K. LUENING, G. J. MACPHERSON, K. K. MARHAS, M. A. MARCUS, G. MATRAJT, T. NAKAMURA, K. NAKAMURA-MESSENGER, T. NAKANO, M. NEWVILLE, D. A. PAPANASTASSIOU, P. PIANETTA, W. RAO, C. RIEKEL, F. J. M. RIETMEIJER,

- D. ROST, C. S. SCHWANDT, T. H. SEE, J. SHEFFIELD-PARKER, A. SIMIONOVICI, I. SITNITSKY, C. J. SNEAD, F. J. STADERMANN, T. STEPHAN, R. M. STROUD, J. SUSINI, Y. SUZUKI, S. R. SUTTON, S. TAYLOR, N. TESLICH, D. TROADEC, P. TSOU, A. TSUCHIYAMA, K. UESUGI, B. VEKEMANS, E. P. VICENZI, L. VINCZE, A. J. WESTPHAL, P. WOZNAKIEWICZ, E. ZINNER und M. E. ZOLENSKY: *Elemental Compositions of Comet 81P/Wild 2 Samples Collected by Stardust*. Science, 314(5806):1731–1735, 2006.
- [8] ROTUNDI, A., G. A. BARATTA, J. BORG, J. R. BRUCATO, H. BUSEMANN, L. COLANGELI, L. D’HENDECOURT, Z. DJOUADI, G. FERRINI, I. A. FRANCHI, M. FRIES, F. GROSEMY, L. P. KELLER, V. MENNELLA, K. NAKAMURA, L. R. NITTLER, M. E. PALUMBO, S. A. SANDFORD, A. STEELE und B. WOPENKA: *Combined micro-Raman, micro-infrared, and field emission scanning electron microscope analyses of comet 81P/Wild 2 particles collected by Stardust*. Meteorit. Planet. Sci., 43(1-2):367–397, 2008.
- [9] HASS, G.: *Preparation, Structure, and Applications of Thin Films of Silicon Monoxide and Titanium Dioxide*. J. Am. Ceram. Soc., 33(12):353–360, 1950.
- [10] HASS, G. und C. D. SALZBERG: *Optical properties of silicon monoxide in the wavelength region from 0.24 to 14.0 microns*. J. Opt. Soc. Am., 44:181, 1954.
- [11] HASS, G., H. H. SCHROEDER und A. F. TURNER: *Mirror Coatings for Low Visible and High Infrared Reflectance*. J. Opt. Soc. Am., 46(1):31–35, 1956.
- [12] HAN, S., D. GROZEA, C. HUANG, Z. H. LU, R. WOOD und W. Y. KIM: *Al:SiO thin films for organic light-emitting diodes*. J. Appl. Phys., 96(1):709–714, 2004.
- [13] CHEN, C.-Y., Y.-C. CHAO, H.-F. MENG und S.-F. HORNG: *Light-emitting polymer space-charge-limited transistor*. Appl. Phys. Lett., 93(22):223301, 2008.
- [14] ALVAREZ, J., A. L. VÁZQUEZ DE PARGA, J. J. HINAREJOS, J. DE LA FIGUERA, E. G. MICHEL, C. OCAL und R. MIRANDA: *Initial stages of the growth of Fe on Si(111)7×7*. Phys. Rev. B, 47:16048–16051, 1993.
- [15] TSUSHIMA, R., Y. MICHISHITA, S. FUJII, H. OKADO, K. UMEZAWA, Y. MAEDA, Y. TERAJ, K. OURA und M. KATAYAMA: *Growth process and structure of Fe/Si(111) ultrathin film: Transition from single-domain Fe(111)/Si(111) to β -FeSi₂*. Surf. Sci, 579(1):73 – 79, 2005.
- [16] KATAOKA, K., K. HATTORI, Y. MIYATAKE und H. DAIMON: *Iron silicides grown by solid phase epitaxy on a Si(111) surface: Schematic phase diagram*. Phys. Rev. B, 74:155406, 2006.

- [17] PRONIN, I. I., M. V. GOMOYUNOVA, D. E. MALYGIN, D. V. VYALIKH, YU. S. DEDKOV und S. L. MOLODTSOV: *Magnetic ordering of the Fe/Si interface and its initial formation*. J. Appl. Phys., 104(10):104914, 2008.
- [18] PRONIN, I., M. GOMOYUNOVA, D. MALYGIN, D. VYALIKH, Y. DEDKOV und S. MOLODTSOV: *Magnetic-dichroism study of iron silicides formed at the Fe/Si(111) interface*. Appl. Phys. A: Mat. Sci. Process., 94:467–471, 2009.
- [19] TU, W.-T., C.-H. WANG, Y.-Y. HUANG und W.-C. LIN: *Growth and magnetism of low-temperature deposited Fe/Si(111) films as an intermediate layer for suppression of silicide formation*. J. Appl. Phys., 109(2):023908, 2011.
- [20] GOURALNIK, A.S., N.G. GALKIN, V.A. IVANOV, A.I. CHEREDNICHENKO, V.S. PLOTNIKOV und E.V. PUSTOVALOV: *Effect of deposition rate and a-Si precursor or cap layer on structure and magnetic properties of iron films on silicon substrates*. Thin Solid Films, 519(24):8520 – 8523, 2011.
- [21] WETZEL, S., A. PUCCI und H.-P. GAIL: *Vapor Pressure and Evaporation Coefficient Measurements at Elevated Temperatures with a Knudsen Cell and a Quartz Crystal Microbalance: New Data for SiO*. J. Chem. Eng. Data, 57(5):1594–1601, 2012.
- [22] WETZEL, S., M. KLEVENZ, A. PUCCI und H.-P. GAIL: *The temperature dependent decomposition of SiO studied by infrared vibrational spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 66(9):1061–1066, 2012.
- [23] WETZEL, S., A. TAMANAI und A. PUCCI: *Vibrational spectroscopy of SiO and Mg silicate system*. in press Proceedings of the Grain formation workshop 2011, Kobe, Japan.
- [24] KLEVENZ, M., S. WETZEL, M. MÖLLER und A. PUCCI: *Evaporation and Condensation of SiO and SiO₂ Studied by Infrared Spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 64(3):298–303, 2010.
- [25] KLEVENZ, M., S. WETZEL, M. TRIELOFF, H.-P. GAIL und A. PUCCI: *Vibrational spectroscopy of SiO on Si(111)*. Phys. Status Solidi B, 247(9):2179–2184, 2010.
- [26] SAUERBREY, G.: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik, 155:206–222, 1959.
- [27] LU, C.: *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances*. Elsevier, 1984.

- [28] O’SULLIVAN, C. K. und G. G. GUILBAULT: *Commercial quartz crystal microbalances - Theory and applications*. Biosens. Bioelectron., 14:663–670, 1999.
- [29] FREEDMAN, A., P. L. KEBABIAN, Z. LI, W. A. ROBINSON und J. C. WORMHOUDT: *Apparatus for determination of vapor pressures at ambient temperatures employing a Knudsen effusion cell and quartz crystal microbalance*. Meas. Sci. Technol., 19(12):125102, 2008.
- [30] GUTZLER, R., W. M. HECKL und M. LACKINGER: *Combination of a Knudsen effusion cell with a quartz crystal microbalance: In situ measurement of molecular evaporation rates with a fully functional deposition source*. Rev. Sci. Instrum., 81(1):015108, 2010.
- [31] SANTOS, L. M.N.B.F., L. M. S. S. LIMA, C. F.R.A.C. LIMA, F. D. MAGALHÃES, M. C. TORRES, B. SCHRÖDER und M. A.V. R. DA SILVA: *New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 43(6):834 – 843, 2011.
- [32] WETZEL, S.: *Dampfdruckmessungen und infrarotspektroskopische Untersuchung der Kondensation und des Temperns von Siliziummonoxid*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2008.
- [33] KLEVENZ, M.: *Infrarot-Spektroskopie und Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [34] KRANTZ, M.: *Dampfdruckmessungen von Siliziummonoxid*. Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [35] NESMEYANOV, A. N.: *Vapour pressure of the chemical elements*. Elsevier Publishing Company, 1963.
- [36] MCCORMACK, J. M., J. R. MYERS und R. K. SAXER: *Vapor Pressure of Liquid Copper*. J. Chem. Eng. Data, 10(4):319–321, 1965.
- [37] KUBASCHEWSKI, O., C.B. ALCOCK und P.J. SPENCER: *Materials Thermochemistry*. Pergamon Press Ltd., 1993.
- [38] CHASE, M.W., JR.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998.
- [39] HULTGREN, R.: *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973.

- [40] HONIG, R. E.: *Vapor Pressure Data for the Elements*. In: MARGRAVE, J. L. (Herausgeber): *The Characterization of High Temperature Vapors*, Seiten 475–494. John Wiley, 1967.
- [41] COX, J. D., D. D. WAGMAN und V. A. MEDVEDEV: *CODATA Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
- [42] POTTER, N. P.: *Silicon monoxide*. Ber. Chem. Ges., 23:191–214, 1907.
- [43] BONHOEFFER, K.F.: *Über die Existenz von gasförmigem Siliciummonoxyd*. Z. Physik. Chem., 131(131):363–365, 1928.
- [44] PHILIPP, H.: *Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂*. J. Phys. Chem. Solids, 32:1935–1945, 1971.
- [45] TEMKIN, R.: *An analysis of the radial distribution function of SiO_x*. J. Non-Cryst. Solids, 17:215–230, 1975.
- [46] PLISKIN, W. A. und H. S. LEHMANN: *Structural evaluation of silicon oxide films*. J. Electrochem. Soc., 112:1013–1019, 1985.
- [47] HOHL, A., T. WIEDER, P. A. VAN AKEN, T. E. WEIRICH, G. DENNINGER, M. VIDAL, S. OSWALD, C. DENEKE, J. MAYER und H. FUESS: *An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)*. J. Non-Cryst. Solids, 320(1-3):255 – 280, 2003.
- [48] SCHNURRE, S. M., J. GROEBNER und R. SCHMID-FETZER: *Thermodynamics and phase stability in the Si-O system*. J. Non-Cryst. Solids, 336:1–25, 2004.
- [49] GAIL, H.-P. und E. SEDLMAYR: *Mineral formation in stellar winds. I. Condensation sequence of silicate and iron grains in stationary oxygen rich outflows*. Astron. Astrophys., 347:594–616, 1999.
- [50] GAIL, H. P.: *Radial mixing in protoplanetary accretion disks. IV. Metamorphosis of the silicate dust complex*. Astron. Astrophys., 413:571–591, 2004.
- [51] NUTH, J. A. und B. DONN: *Experimental studies of the vapor phase nucleation of refractory compounds. I. The condensation of SiO*. J. Chem. Phys., 77(5):2639–2646, 1982.
- [52] NUTH, J. A. und B. DONN: *Experimental studies of the vapor phase nucleation of refractory compounds. II. The condensation of an amorphous magnesium silicate*. J. Chem. Phys., 78(3):1618–1620, 1983.
- [53] GAIL, H. P. und E. SEDLMAYR: *The primary condensation process for dust around late M-type stars*. Astron. Astrophys., 166:225–236, 1986.

Literaturverzeichnis

- [54] NUTH III, J. A. und F. T. FERGUSON: *Silicates Do Nucleate in Oxygen-rich Circumstellar Outflows: New Vapor Pressure Data for SiO*. *Astrophys. J.*, 649(2):1178, 2006.
- [55] GOMEZ M., J. C., M. A. BLITZ und J. M. C. PLANE: *Kinetic studies of atmospherically relevant silicon chemistry. Part II: Silicon monoxide reactions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:10945–10954, 2009.
- [56] PAQUETTE, J. A., F. T. FERGUSON und J. A. NUTH III: *A Model of Silicate Grain Nucleation and Growth in Circumstellar Outflows*. *Astrophys. J.*, 732(2):62, 2011.
- [57] FERGUSON, F. T. und J. A. NUTH: *Vapor Pressure and Evaporation Coefficient of Silicon Monoxide over a Mixture of Silicon and Silica*. *J. Chem. Eng. Data*, 57(3):721–728, 2012.
- [58] GEL'D, P.V. und M.K. KOCHNEV: *Equilibria of Systems Involving Silicon Monoxide*. *Zh. Prikl. Khim.*, 21:1249–1260, 1948.
- [59] GEL'D, P.V. und M.K. KOCHNEV: *Vapor pressure of silicon monoxide*. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 61:649–652, 1949.
- [60] GÜNTHER, K. G.: *On the measurement of the vapor pressure and evaporation rate of glass-forming substances*. *Glastech. Ber.*, 31:9–15, 1958.
- [61] ROCABOIS, P., C. CHATILLON und C. BERNARD: *Vapour pressure and evaporation coefficient of SiO (amorphous) and SiO₂(s) + Si(s) mixtures by the multiple Knudsen cell mass spectrometric method*. *Revue internationale des hautes temperatures et des refractaires*, 28:37–48, 1992.
- [62] FERGUSON, F. T. und J. A. NUTH: *Vapor Pressure of Silicon Monoxide*. *J. Chem. Eng. Data*, 53(12):2824–2832, 2008.
- [63] SCHICK, H. L.: *A thermodynamic analysis of the high-temperature vaporization properties of silica*. *Chem. Rev.*, 60(4):331–362, 1960.
- [64] STULL, D. und H. PROPHE: *The calculation of thermodynamic properties of materials over wide temperature ranges*. In: MARGRAVE, J. L. (Herausgeber): *The Characterization of High Temperature Vapors*, Seiten 359–424. John Wiley, 1967.
- [65] KNUDSEN, M.: *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion*. *Ann. Phys.*, 333:999–1016, 1909.
- [66] KNUDSEN, M.: *Das Cosinusetz in der kinetischen Gastheorie*. *Ann. Phys.*, 353:1113–1121, 1915.

- [67] KNUDSEN, M.: *Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers*. Ann. Phys., 352(13):697–708, 1915.
- [68] MARGRAVE, J. L.: *The Characterization of High-Temperature Vapors*. John Wiley and Sons, 1967.
- [69] WHITMAN, CHARLES I.: *On the Measurement of Vapor Pressures by Effusion*. J. Chem. Phys., 20(1):161–164, 1952.
- [70] MOTZFELDT, K.: *The Thermal Decomposition of Sodium Carbonate by the Effusion Method*. J. Phys. Chem., 59(2):139–147, 1955.
- [71] LANGMUIR, I.: *The Vapor Pressure of Metallic Tungsten*. Phys. Rev., 2:329–342, 1913.
- [72] HICKMAN, K.: *Reviewing the evaporation coefficient*. Desalination, 1(1):13 – 29, 1966.
- [73] BAUD, S., F. THÉVENOT und C. CHATILLON: *High temperature sintering of SiC with oxide additives: III. Quantitative vaporization of SiC-Al₂O₃ powder beds as revealed by mass spectrometry*. J. Eur. Ceram. Soc., 23(1):19 – 27, 2003.
- [74] LITTLEWOOD, R. und E. RIDEAL: *On the evaporation coefficient*. Trans. Faraday Soc., 52:1598–1608, 1956.
- [75] CLAUSING, P.: *Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge*. Ann. Phys., 404:961–989, 1932.
- [76] DAYTON, B. B.: *Gas Flow at Entrance and Exit of Cylindrical Tubes*. Vacuum Symposium Transactions, Seiten 5–11, 1956.
- [77] CLAUSING, P.: *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 66:471–476, 1930.
- [78] ASHCROFT, N. W. und D. N. MERMIN: *Solid State Physics*. Thomson Learning, Toronto, 1976.
- [79] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2009.
- [80] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag, 1996.
- [81] SWINEHART, D. F.: *The Beer-Lambert Law*. J Chem. Educ., 39(7):333, 1962.
- [82] GÜNZLER, H. und H.U. GREMLICH: *IR spectroscopy - An introduction*. Wiley-VCH, 2002.

Literaturverzeichnis

- [83] NEUBRECH, F. und A. PUCCI: *Plasmonic enhancement of vibrational excitations in the infrared. submitted to IEEE J. Sel. Quantum Electron.*, 2012.
- [84] BRENDDEL, R.: *Quantitative infrared study of ultrathin MIS structures by grazing internal reflection.* Appl. Phys. A: Mat. Sci. Process., 50(6):587–593, 1990.
- [85] BRENDDEL, R. und D. BORMANN: *An infrared dielectric function model for amorphous solids.* J. Appl. Phys., 71:1–6, 1992.
- [86] TESCHNER, U. und K. HÜBNER: *IR-Spectroscopy of Thin Insulating Films on Semiconductors.* Phys. Status Solidi B, 159:917, 1990.
- [87] BERREMAN, D. W.: *Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films.* Phys. Rev., 130:2193–2198, 1963.
- [88] LEHMANN, A.: *Theory of Infrared Transmission Spectra of Thin Insulating Films.* Phys. Status Solidi B, 148(1):401–405, 1988.
- [89] DRUDE, P.: *Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen.* Ann. Phys., 287:77–104, 1894.
- [90] DRUDE, P.: *Zur Elektronentheorie der Metalle.* Ann. Phys., 306:566–613, 1900.
- [91] SOMMERFELD, A. und H. BETHE: *Elektronentheorie der Metalle.* In: GEIGER, H. und K. SCHEEL (Herausgeber): *Handbuch der Physik.* Springer-Verlag, Berlin, 1933.
- [92] ORDAL, M. A., ROBERT J. BELL, JR R. W. ALEXANDER, L. L. LONG und M. R. QUERRY: *Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W.* Appl. Opt., 24(24):4493–4499, 1985.
- [93] FAHSOLD, G., A. BARTEL, O. KRAUTH, N. MAGG und A. PUCCI: *Infrared optical properties of ultrathin Fe films on MgO(001) beyond the percolation threshold.* Phys. Rev. B, 61(20):14108–14113, 2000.
- [94] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Adsorbate-induced changes in the broadband infrared transmission of ultrathin metal films.* Phys. Rev. B, 65(23):235408, 2002.
- [95] FAHSOLD, G. und A. PUCCI: *Advances in Solid State Physics*, Band 43, Kapitel Non-contact Measurement of Thin-Film Conductivity by ir Spectroscopy, Seiten 833–847. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 2003.

- [96] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Influence of morphology on adsorbate-induced changes in thin-film dynamic conductivity*. Phys. Rev. B, 70(11):115406, 2004.
- [97] FEDOROV, D. V., G. FAHSOLD, A. PUCCI, P. ZAHN und I. MERTIG: *Mobility of conduction electrons in ultrathin Fe and Cu films on Si(111)*. Phys. Rev. B, 75(24):245427, 2007.
- [98] SMITH, J. B. und H. EHRENREICH: *Frequency dependence of the optical relaxation time in metals*. Phys. Rev. B, 25:923–930, 1982.
- [99] LOVRINČIĆ, R.: *Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (1 0 0)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [100] MATTHIESSEN, A. und M. VON BOSE: *Ueber den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle*. Ann. Phys., 191(3):353–397, 1862.
- [101] SONDHEIMER, E. H.: *The mean free path of electrons in metals*. Adv. Phys., 1(1):1, 1952.
- [102] LENK, R. und A. KNABCHEN: *The roughness-induced classical size effect in thin films*. J. Phys.: Condens. Matter, 5(36):6563, 1993.
- [103] ISHIDA, H.: *Microscopic theory of surface resistivity*. Phys. Rev. B, 52:10819–10822, 1995.
- [104] HOFFMANN, H. und J. VANCEA: *Critical assessment of thickness-dependent conductivity of thin metal films*. Thin Solid Films, 85:147, 1981.
- [105] FUCHS, K.: *The Conductivity Of Thin Metallic Films According To The Electron Theory Of Metals*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 34:100, 1938.
- [106] TRIVEDI, N. und N. W. ASHCROFT: *Quantum size effects in transport properties of metallic films*. Phys. Rev. B, 38:12298–12309, 1988.
- [107] FEIBELMAN, P. J.: *Static quantum-size effects in thin crystalline, simple-metal films*. Phys. Rev. B, 27:1991–1996, 1983.
- [108] BITTAR, A., S. BERTHIER und J. LAFAIT: *Non metal-metal transition in Bruggeman optical theory for inhomogeneous media*. J. Phys. France, 45(3):623–631, 1984.
- [109] BERTHIER, S., J. PEIRO, S. FAGNENT und P. GADENNE: *Infrared absorption of granular metal films in the percolation range*. Phys A (Amsterdam, Neth.), 241(1–2):1 – 5, 1997.

Literaturverzeichnis

- [110] GENZEL, L. und U. KREIBIG: *Dielectric function and infrared absorption of small metal particles*. Z. Phys. B: Condens. Matter, 37:93–101, 1980.
- [111] LOVRINČIĆ, R. und A. PUCCI: *Infrared optical properties of chromium nanoscale films with a phase transition*. Physical Review B, 80(20):205404, 2009.
- [112] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Ann. Phys., 416:665–679, 1935.
- [113] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. II. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Vielkristallen der nichtregulären Systeme*. Ann. Phys., 417:645–672, 1936.
- [114] THEISS, M.: *SCOUT - software package for optical spectroscopy*.
- [115] FAHSOLD, G., K. SINGER und A. PUCCI: *In situ infrared-transmission study of vibrational and electronic properties during the formation of thin-film β -FeSi₂*. J. Appl. Phys., 91(1):145–149, 2002.
- [116] PUCCI, A., F. KOST, G. FAHSOLD und M. JALOCZOWSKI: *Infrared spectroscopy of Pb layer growth on Si(111)*. Phys. Rev. B, 74(12):125428, 2006.
- [117] LÜTH, HANS: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Berlin, 4. Auflage, 2001.
- [118] KAISER, NORBERT: *Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth*. Appl. Opt., 41(16):3053–3060, 2002.
- [119] BEEKES, M., P. LASCH und D. NAUMANN: *Analytical applications of Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy in microbiology and prion research*. Vet. Microbiol., 123(4):305 – 319, 2007.
- [120] BECK, S.: *Infrarotspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [121] BARTOLI, F., R. ALLEN, L. ESTEROWITZ und M. KRUEER: *Auger-limited carrier lifetimes in HgCdTe at high excess carrier concentrations*. J. Appl. Phys., 45(5):2150–2154, 1974.
- [122] RICHARDSON, R. L., H. YANG und P. R. GRIFFITHS: *Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers*. Appl. Spectrosc., 52:572–578, 1 April 1998.

- [123] FIEDLER, L., S. NEWMAN und S. BAKAN: *Correction of detector nonlinearity in Fourier transform spectroscopy with a low-temperature blackbody*. Appl. Opt., 44(25):5332–5340, 2005.
- [124] VU HOANG, C.: *Infrared Spectroscopy of One-dimensional Metallic Nanostructures on Silicon Vicinal Surfaces*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
- [125] MABOUDIAN, R. und C. CARRARO: *SURFACE CHEMISTRY AND TRIBOLOGY OF MEMS*. Ann. Rev. Phys. Chem., 55(1):35–54, 2004.
- [126] ZANGWILL, ANDREW: *Physics At Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [127] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO, M. TAKAHASHI und S. TAKAHASHI: *Structural analysis of Si(111)-7 x 7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*. J. Vac. Sci. Technol., A, 3(3):1502–1506, 1985.
- [128] BENNETT, P.A. und M.W. WEBB: *The Si(111) 7 x 7 TO “1 x 1” transition*. Surf. Sci., 104(1):74 – 104, 1981.
- [129] TELIEPS, W. und E. BAUER: *The (7 x 7) ↔ (1 x 1) phase transition on Si(111)*. Surf. Sci., 162(1–3):163 – 168, 1985.
- [130] XU, Y.-C. und B.-G. LIU: *Two-Speed Phase Dynamics in the Si(111) (7 x 7)-(1 x 1) Phase Transition*. Phys. Rev. Lett., 100:056103, 2008.
- [131] SALINGUE, N.: *Chemie, Spektroskopie und Massenspektrometrie von silylierten, halogenierten und methylierten Siliziumoberflächen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [132] KNOBLOCH, J.: *In situ Untersuchung der laserinduzierten Abscheidung von amorphem, wasserstoffhaltigem Silizium durch FTIR-Transmissionsspektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 1997.
- [133] DOHMEN, R., H.-W. BECKER, E. MEISSNER, T. ETZEL und S. CHAKRABORTY: *Production of silicate thin films using pulsed laser deposition (PLD) and applications to studies in mineral kinetics*. Eur. J. Mineral., 14(6):1155–1168, 2002.
- [134] JOHNSON, F. A.: *Lattice Absorption Bands in Silicon*. Proc. Phys. Soc., 73(2):265–272, 1959.
- [135] SHIRLEY, E. L. und H. M. LAWLER: *Two-phonon infrared spectra of Si and Ge: Calculating and assigning features*. Phys. Rev. B, 76(5):054116, 2007.

Literaturverzeichnis

- [136] PALIK, E. D. (Herausgeber): *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press Handbook Series, New York: Academic Press, 1985.
- [137] LEHMANN, A.: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der IR-Absorption dünner Schichten*. Habilitation, Friedrich Schiller University of Jena, 1993.
- [138] NAIMAN, M. L., C. T. KIRK, B. L. EMERSON, J. B. TAITEL und STEPHEN D. SENTURIA: *The constitution of nitrated oxides and reoxidized nitrated oxides on silicon*. J. Appl. Phys., 58(2):779–792, 1985.
- [139] GROSSE, P., B. HARBECKE, B. HEINZ und R. MEYER: *Infrared Spectroscopy of Oxide Layers on Technical Si Wafers*. Appl. Phys. A, 39:257–268, 1986.
- [140] ISHIKAWA, KENJI, KUNIHIRO SUZUKI und SHIGERU OKAMURA: *Asymmetric peak line shape of infrared dielectric function spectra for thermally grown silicon dioxide films*. J. Appl. Phys., 88(12):7150–7156, 2000.
- [141] NEUBRECH, F., D. WEBER, D. ENDERS, T. NAGAO und A. PUCCI: *Antenna Sensing of Surface Phonon Polaritons*. The Journal of Physical Chemistry C, 114:7299–7301, 2010.
- [142] GUNDE, M. K.: *Vibrational modes in amorphous silicon dioxide*. Physica B, 292(3–4):286 – 295, 2000.
- [143] PAI, P. G., S. S. CHAO, Y. TAKAGI und G. LUCOVSKY: *Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*. J. Vac. Sci. Technol., 4(3):689–694, 1986.
- [144] LANGE, P.: *Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO_2 films*. J. Appl. Phys., 66(1):201 –204, 1989.
- [145] KIRK, C. T.: *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*. Phys. Rev. B, 38(2):1255–1273, 1988.
- [146] NESBIT, L. A.: *Annealing characteristics of Si-rich SiO_2 films*. Appl. Phys. Lett., 46(1):38–40, 1985.
- [147] FRIEDE, B. und M. JANSEN: *Some comments on so-called ‘silicon monoxide’*. J. Non-Cryst. Solids, 204(2):202 – 203, 1996.
- [148] PHILIPP, H.: *Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials*. J. Non-Cryst. Solids, 8:627–632, 1972.

- [149] BRATUS', V. Y., V. A. YUKHIMCHUK, L. I. BEREZHINSKY, M. Y. VALAKH, I. P. VORONA, I. Z. INDUTNYI, T. T. PETRENKO, P. E. SHEPELIAVYI und I. B. YANCHUK: *Structural Transformations and Silicon Nanocrystallite Formation in SiO_x Films*. Semiconductors, 35:821–826, 2001.
- [150] HOHL, A., T. WIEDER, P. A. VAN AKEN, T. E. WEIRICH, G. DENNINGER, M. VIDAL, S. OSWALD, C. DENEKE, J. MAYER und H. FUESS: *An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)*. J. Non-Cryst. Solids, 320(1-3):255 – 280, 2003.
- [151] HJORTSBERG, A. und C. G. GRANQVIST: *Infrared optical properties of silicon monoxide films*. Appl. Opt., 19(10):1694–1696, 1980.
- [152] TAZAWA, M., H. KAKIUCHIDA, G. XU, P. JIN und H. ARWIN: *Optical constants of vacuum evaporated SiO film and an application*. J. Electroceram., 16(4):511–515, 2006.
- [153] CACHARD, A., J. A. ROGER, J. PIVOT und C. H. S. DUPUY: *Analysis of evaporated silicon oxide films by means of (d, p) nuclear reactions and infrared spectrophotometry*. Phys. Status Solidi A, 5(3):637–644, 1971.
- [154] CHABAL, Y. J., K. RAGHAVACHARI, X. ZHANG und E. GARFUNKEL: *Silanone (Si=O) on Si(100): intermediate for initial silicon oxidation*. Phys. Rev. B, 66(16):161315, 2002.
- [155] QUEENEY, K. T., N. HERBOTS, J. M. SHAW, V. ATLURI und Y. J. CHABAL: *Infrared spectroscopic analysis of an ordered Si/SiO₂ interface*. Appl. Phys. Lett., 84:493, 2004.
- [156] LEHMANN, A., L. SCHUMANN und K. HÜBNER: *Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. I. Calculation of the Density of States and Interpretation of Lo-To Splittings of Amorphous SiO₂*. Phys. Status Solidi B, 117(2):689–698, 1983.
- [157] LEHMANN, A., L. SCHUMANN und K. HÜBNER: *Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. II. Calculation of Phonon Spectra and Interpretation of the IR Transmission of SiO_x*. Phys. Status Solidi B, 121(2):505–511, 1984.
- [158] ONO, H., T. IKARASHI, K. ANDO und T. KITANO: *Infrared studies of transition layers at SiO₂/Si interface*. J. Appl. Phys., 84:6064–6069, 1998.
- [159] LUCOVSKY, G., S. Y. LIN, P. D. RICHARD, S. S. CHAO, Y. TAKAGI, P. PAI, J. E. KEEMM und J. E. TYLER: *Local atomic structure of silicon suboxides (SiO_x, x ≤ 2)*. J. Non-Cryst. Solids, 75:429–434, 1985.

Literaturverzeichnis

- [160] SHABALOV, A. L. und M. S. FELDMAN: *Optical properties and structure of thin SiO_x films*. Thin Solid Films, 151(3):317–323, 1987.
- [161] CHABAL, Y. J. (Herausgeber): *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*. Springer, 2001.
- [162] GIUSTINO, F. und A. PASQUARELLO: *Infrared Spectra at Surfaces and Interfaces from First Principles: Evolution of the Spectra across the $\text{Si}(100)$ - SiO_2 Interface*. Phys. Rev. Lett., 95(18):187402, 2005.
- [163] VIOLANDA, M. L. und H. RUDOLPH: *SiO adsorption on a $p(2 \times 2)$ reconstructed $\text{Si}(100)$ surface*. Surf. Sci, 603(6):901 – 906, 2009.
- [164] RIVILLON, S., F. AMY, Y. J. CHABAL und M. M. FRANK: *Gas phase chlorination of hydrogen-passivated silicon surfaces*. Appl. Phys. Lett., 85(13):2583–2585, 2004.
- [165] RIVILLON, S., D. J. MICHALAK, Y. J. CHABAL, L. WIELUNSKI, P. T. HURLEY und N. S. LEWIS: *Investigation of the Reactions during Alkylation of Chlorine-Terminated Silicon (111) Surfaces*. J. Phys. Chem. C, 111(35):13053–13061, 2007.
- [166] LOVAS, F. J., A. G. MAKI und W. B. OLSON: *The infrared spectrum of SiO near 1240 cm^{-1} and its relation to the circumstellar SiO maser*. J. Mol. Spectrosc., 87:449–458, 1981.
- [167] WITHNALL, R. und L. ANDREWS: *Matrix reactions of silane and oxygen atoms. Infrared spectroscopic evidence for the silanol, silanone, and silanoic and silicic acid molecules*. J. Phys. Chem., 89(15):3261–3268, 1985.
- [168] LAMBIN, PH., P. SENET und A. A. LUCAS: *Validity of the dielectric approximation in describing electron-energy-loss spectra of surface and interface phonons in thin films of ionic crystals*. Phys. Rev. B, 44(12):6416–6428, 1991.
- [169] SENET, P., PH. LAMBIN und A. A. LUCAS: *Standing-Wave Optical Phonons Confined in Ultrathin Overlayers of Ionic Materials*. Phys. Rev. Lett., 74(4):570–573, 1995.
- [170] PERSSON, B. N. J. und R. RYBERG: *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*. Phys. Rev. B, 24(12):6954–6970, 1981.
- [171] HOFFMANN, F. M.: *Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules*. Surf. Sci. Rep., 3(2-3):107 – 107, 1983.

- [172] NEUBRECH, F., A. PUCCI, T. W. CORNELIUS, S. KARIM, A. GARCÍA-ETXARRI und J. AIZPURUA: *Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in a Tailored Nanoantenna for Infrared Detection*. Physical Review Letters, 101:157403, 2008.
- [173] PRIEBE, A., M. SINTHER, G. FAHSOLD und A. PUCCI: *The correlation between film thickness and adsorbate line shape in surface enhanced infrared absorption*. J. Chem. Phys., 119(9):4887–4890, 2003.
- [174] FAHSOLD, G., W.-G KELLER, O. KRAUTH und A. LEHMANN: *Infrared absorption of Fe ultrathin films on ionic crystals*. Surf. Sci, 402-404:790–793, 1998.
- [175] KRAUTH, O., G. FAHSOLD und A. PUCCI-LEHMANN: *IR-spectroscopy of CO on iron ultrathin films*. J. Mol. Struct., 482-483:237–240, 1999.
- [176] KRAUTH, O., G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Asymmetric line shapes and surface enhanced infrared absorption of CO adsorbed on thin iron films on MgO(001)*. J. Chem. Phys., 110(6):3113–3117, 1999.
- [177] KRAUTH, O., G. FAHSOLD und A. LEHMANN: *Surface-enhanced infrared absorption?* Surf. Sci., 433–435:79–82, 1999.
- [178] FAHSOLD, G., A. BARTEL, O. KRAUTH und A. LEHMANN: *In-situ investigation of Fe ultrathin film growth by infrared transmission spectroscopy*. Surf. Sci., 433–435:162–166, 1999.
- [179] FAHSOLD, G., J. SOLBRIG, O. KRAUTH und A. LEHMANN: *Adsorbate induced surface resistivity from IR-transmission spectroscopy: oxygen on Fe/MgO(001)*. Appl. Surf. Sci., 142(1–4):253–256, 1999.
- [180] KRAUTH, O., G. FAHSOLD, N. MAGG und A. PUCCI: *Anomalous infrared transmission of adsorbates on ultrathin metal films: Fano effect near the percolation threshold*. J. Chem. Phys., 113(15):6330–6333, 2000.
- [181] FAHSOLD, G., A. PRIEBE, N. MAGG und A. PUCCI: *An IR-transmission spectroscopical study of the influence of substrate surface defects on the morphology and the electronic structure of ultrathin Fe grown on MgO(001)*. Thin Solid Films, 364:177–180, 2000.
- [182] FAHSOLD, G., A. PRIEBE und A. PUCCI: *Preparation of smooth Fe(001) on MgO(001)*. Appl. Phys. A, 73:39–43, 2001.
- [183] LUST, M., A. PRIEBE, G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Infrared spectroscopic study of the CO-mediated decrease of the percolation threshold during the*

Literaturverzeichnis

- growth of ultrathin metal films on MgO(001)*. Surf. Interface Anal., 33(6):487–490, 2002.
- [184] PRIEBE, A., G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Surface enhanced infrared absorption of CO on smooth iron ultrathin films*. Surf. Sci, 482-485:90–95, 2001.
- [185] FAHSOLD, G., A. PRIEBE, N. MAGG und A. PUCCI: *Non-contact measurement of conductivity during growth of metal ultrathin films*. Thin Solid Films, 428(1–2):107–110, 2003.
- [186] PRIEBE, A., G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Strong Pyramidal Growth of Metal Films Studied with IR Transmittance and Surface Enhanced IR Absorption of CO*. J. Phys. Chem. B, 108(47):18174–18178, 2004.
- [187] PUCCI, A.: *IR spectroscopy of adsorbates on ultrathin metal films*. Phys. Status Solidi B, 242(13):2704–2713, 2005.
- [188] MENG, F., G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Growth of silver on MgO(001) and IR optical properties*. physica status solidi (c), 2(12):3963–3967, 2005.
- [189] MENG, F. und A. PUCCI: *Growth of silver on MgO(001) and infrared optical properties*. Phys. Status Solidi B, 244:3739, 2007.
- [190] LOVRINCIC, R., S. NOEBEL und A. PUCCI: *Infrared Monitoring of Diamond Metalization*. Applied Spectroscopy, 65:105–107(3), 2011.
- [191] GALLEGO, J. M., J. M. GARCIA, J. ALVAREZ und R. MIRANDA: *Metallization-induced spontaneous silicide formation at room temperature: The Fe/Si case*. Phys. Rev. B, 46:13339–13344, 1992.
- [192] CHEMELLI, C., D. D'ANGELO, G. GIRARDI und S. PIZZINI: *Effects of the presence of native silicon oxide at the Fe/Si interface on the formation of silicides studied by Auger spectroscopy*. Applied Surface Science, 68(2):173 – 177, 1993.
- [193] WEISS, W., M. KUTSCHERA, U. STARKE, M. MOZAFFARI, K. RESHÖFT, U. KÖHLER und K. HEINZ: *Development of structural phases of iron silicide films on Si(111) studied by LEED, AES and STM*. Surf. Sci, 377–379(0):861 – 865, 1997.
- [194] KIM, H. J., D. Y. NOH, J. H. JE und Y. HWU: *Evolution of surface morphology during Fe/Si(111) and Fe/Si(001) heteroepitaxy*. Phys. Rev. B, 59:4650–4653, 1999.

- [195] KOROBTSOV, V. V., V. V. BALASHEV, T. A. PISARENKO, E. A. CHUSOVITIN und E. V. MARKIDONOV: *Fe interaction with native SiO₂ on Si(001) studied by RHEED*. e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., 5:45–50, 2007.
- [196] BALASHEV, V., V. KOROBTSOV, T. PISARENKO und E. CHUSOVITIN: *Influence of defects in a silicon dioxide thin layer on the processes of silicidation in the Fe/SiO₂/Si(001) system*. Phys. Solid State, 51:601–607, 2009.
- [197] GOMOYUNOVA, M., G. GREBENYUK, I. PRONIN, S. SOLOV'EV, D. MARCHENKO und D. VYALIKH: *Formation of ultrathin iron magnetic films on the silicon vicinal surface*. Phys. Solid State, 53:606–611, 2011.
- [198] KLEBER, W., H.J. BAUTSCH und J. BOHM: *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, 1998.
- [199] BRUDER, M.: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen dünner Schicht- und Mischsysteme aus Siliziummonoxid, Magnesium und Eisen auf Siliziumoberflächen*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2011.
- [200] WUNDER, M.: *unpublished*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2012.
- [201] FANO, U.: *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Phys. Rev., 124:1866–1878, 1961.
- [202] MIROSHNICHENKO, A. E., S. FLACH und Y. S. KIVSHAR: *Fano resonances in nanoscale structures*. Rev. Mod. Phys., 82:2257–2298, 2010.
- [203] SVEDENDAHL, M. und M. KÄLL: *Fano Interference between Localized Plasmons and Interface Reflections*. ACS Nano, 0(0):null, 0.
- [204] NOEBEL, S.: *Untersuchung des Wachstums dünner Aluminiumfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2008.
- [205] LIEBSCH, A und B N J PERSSON: *Optical properties of small metallic particles in a continuous dielectric medium*. J. Phys. C: Solid State Phys., 16(27):5375, 1983.
- [206] NEUBRECH, F., M. KLEVENZ, F. MENG und A. PUCCI: *Nanoantennas for Surface Enhanced Infrared Spectroscopy*. In: CAT, D. T., A. PUCCI und K. WANDEL (Herausgeber): *Physics and Engineering of New Materials*, Band 127 der Reihe *Springer Proceedings in Physics*, Seiten 321–325. Springer Berlin Heidelberg, 2009.

Literaturverzeichnis

- [207] WEBER, D., P. ALBELLA, P. ALONSO-GONZÁLEZ, F. NEUBRECH, H. GUI, T. NAGAO, R. HILLENBRAND, J. AIZPURUA und A. PUCCI: *Longitudinal and transverse coupling in infrared gold nanoantenna arrays: long range versus short range interaction regimes*. Opt. Express, 19(16):15047–15061, 2011.
- [208] WEBER, D., J. KATZMANN, F. NEUBRECH, T. HÄRTLING und A. PUCCI: *Spectral tuning of IR-resonant nanoantennas by nanogap engineering*. Opt. Mater. Express, 1(7):1301–1306, 2011.
- [209] S, . R. SPURGEON, J. D. SLOPPY, R. TAO, R. F. KLIE, S. E. LOFLAND, J. K. BALDWIN, A. MISRA und M. L. TAHERI: *A study of the effect of iron island morphology and interface oxidation on the magnetic hysteresis of Fe-MgO (001) thin film composites*. J. Appl. Phys., 112(1):013905, 2012.
- [210] KLIEWER, K. L. und RONALD FUCHS: *Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab Including Retardation. I. Nonradiative Region*. Phys. Rev., 144:495–503, 1966.
- [211] FUCHS, R., K. L. KLIEWER und W. J. PARDEE: *Optical Properties of an Ionic Crystal Slab*. Phys. Rev., 150:589–596, 1966.
- [212] BEERWERTH, R.: *FDTD Simulation infrarot-optischer Eigenschaften von Nanoantennen*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2011.
- [213] HUCK, C.: *Kleine Lücken zwischen Nanoantennen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2012.
- [214] O'BRYAN, H. M.: *The Optical Constants of Several Metals in Vacuum*. J. Opt. Soc. Am., 26(3):122–127, 1936.
- [215] HAGEMANN, H.-J., W. GUDAT und C. KUNZ: *Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃*. J. Opt. Soc. Am., 65(6):742–744, 1975.
- [216] MACHORRO, R., J. M. SIQUEIROS und S. WANG: *Optical properties of Mg, from UV to IR, using ellipsometry and reflectometry*. Thin Solid Films, 269(1–2):1 – 5, 1995.
- [217] HAMILTON, V. E.: *Thermal infrared (vibrational) spectroscopy of Mg–Fe olivines: A review and applications to determining the composition of planetary surfaces*. Chemie der Erde - Geochemistry, 70(1):7 – 33, 2010.
- [218] KOHARA, S., J. AKOLA, H. MORITA, K. SUZUYA, J. K. R. WEBER, M. C. WILDING und C. J. BENMORE: *Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(36):14780–14785, 2011.

- [219] JAEGER, C., H. MUTSCHKE, B. BEGEMANN, J. DORSCHNER und T. HENNING: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. 1: Laboratory results of a silicate glass of mean cosmic composition.* Astron. Astrophys., 292:641–655, 1994.
- [220] DORSCHNER, J., B. BEGEMANN, T. HENNING, C. JAEGER und H. MUTSCHKE: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. II. Study of Mg-Fe-silicate glasses of variable composition.* Astron. Astrophys., 300:503, 1995.
- [221] MUTSCHKE, H., B. BEGEMANN, J. DORSCHNER, J. GUERTLER, B. GUSTAFSON, T. HENNING und R. STOJNIENKO: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. III. The role of aluminium in circumstellar amorphous silicates.* Astron. Astrophys., 333:188–198, 1998.
- [222] JAEGER, C., F. J. MOLSTER, J. DORSCHNER, T. HENNING, H. MUTSCHKE und L. B. F. M. WATERS: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. IV. The crystalline revolution.* Astron. Astrophys., 339:904–916, 1998.
- [223] FABIAN, D., C. JÄGER, T. HENNING, J. DORSCHNER und H. MUTSCHKE: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. V. Thermal Evolution of Amorphous Magnesium Silicates and Silica.* Astron. Astrophys., 364:282–292, 2000.
- [224] FABIAN, D., T. HENNING, C. JÄGER, H. MUTSCHKE, J. DORSCHNER und O. WEHRHAN: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. VI. Dependence of crystalline olivine IR spectra on iron content and particle shape.* Astron. Astrophys., 378:228–238, 2001.
- [225] JÄGER, C., J. DORSCHNER, H. MUTSCHKE, T. POSCH und T. HENNING: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. VII. Spectral properties and crystallization behaviour of magnesium silicates produced by the sol-gel method.* Astron. Astrophys., 408:193–204, 2003.
- [226] CHIHARA, H., C. KOIKE, A. TSUCHIYAMA, S. TACHIBANA und D. SAKAMOTO: *Compositional dependence of infrared absorption spectra of crystalline silicates. I. Mg-Fe pyroxenes.* Astron. Astrophys., 391:267–273, 2002.
- [227] KOIKE, C., H. CHIHARA, A. TSUCHIYAMA, H. SUTO, H. SOGAWA und H. OKUDA: *Compositional dependence of infrared absorption spectra of crystalline silicate. II. Natural and synthetic olivines.* Astron. Astrophys., 399:1101–1107, 2003.
- [228] CHIHARA, H., C. KOIKE und A. TSUCHIYAMA: *Compositional dependence of infrared absorption spectra of crystalline silicates. III. Melilite solid solution.* Astron. Astrophys., 464:229–234, 2007.

Literaturverzeichnis

- [229] HOFMEISTER, A. M.: *Infrared reflectance spectra of fayalite, and absorption data from assorted olivines, including pressure and isotope effects*. Phys. Chem. Miner., 24:535–546, 1997.
- [230] HOFMEISTER, A. und K. PITMAN: *Evidence for kinks in structural and thermodynamic properties across the forsterite–fayalite binary from thin-film IR absorption spectra*. Phys. Chem. Miner., 34:319–333, 2007.
- [231] WILLIAMS, Q. und T. F. COONEY: *Cation field effects on orthosilicate glass vibrations*. Am. Mineral., 77(1-2):1–7, 1992.
- [232] PAQUES-LEDENT, M. TH. und P. TARTE: *Vibrational studies of olivine-type compounds - I. The i.r. and Raman spectra of the isotopic species of Mg₂SiO₄*. Spectrochim. Acta, Part A, 29(6):1007 – 1016, 1973.

Anhang

A Dampfdruckmessungen

A.1 Wärmekapazitäten

A.1.1 Kupfer

Wärmekapazität für die feste und flüssige Phase[38]:

$$c_p^{\text{flüssig}}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] = 32,84450 - 0,000084 \cdot 10^{-3}T + 0,000032 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,000004 \cdot 10^{-9}T^3 - 0,000028 \cdot 10^6T^{-2}, \quad (\text{A.1})$$

$$c_p^{\text{fest}}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] = 17,72891 + 28,09870 \cdot 10^{-3}T - 31,25289 \cdot 10^{-6}T^2 + 13,97243 \cdot 10^{-9}T^3 + 0,068611 \cdot 10^6T^{-2}. \quad (\text{A.2})$$

Wärmekapazität für die Gasphase:[37]:

$$c_p^{\text{gas}}(T < 1300 \text{ K}) \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] = 20,79 \quad (\text{A.3})$$

$$c_p^{\text{gas}}(T > 1300 \text{ K}) \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] = 23,97 - 4,6 \cdot 10^{-3}T + 1,67 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (\text{A.4})$$

Daraus resultierende hier benötigte Integralwerte:

$$\int_{298K}^{1284} \Delta c_p(T) dT = -6,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \quad (\text{A.5})$$

$$\int_{1358}^{1500} \Delta c_p(T) dT = -1,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \quad (\text{A.6})$$

A Dampfdruckmessungen

$$\int_{1358}^{1284} \Delta c_p(T) dT = +0,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \quad (\text{A.7})$$

A.1.2 SiO

Wärmekapazität für die feste Phase[48]:

$$c_p^{\text{solid}}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] = 44.35 + 4.946 \cdot 10^{-3} T - 7.2 \cdot 10^{-8} T^2 - 11.68 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (\text{A.8})$$

Wärmekapazität für die Gasphase:[38]:

$$c_p^{\text{gas}}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] = 35.69893 + 1.731252 \cdot 10^{-3} T - 0.509348 \cdot 10^{-6} T^2 + 59.404 \cdot 10^{-6} T^3 - 1.248055 \cdot 10^6 T^{-2}, \quad (\text{A.9})$$

Daraus resultierende hier benötigte Integralwerte:

$$\int_{298K}^{1400} \Delta c_p(T) dT = -12,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \quad (\text{A.10})$$

B Infrarotspektroskopie

B.1 Siliziumsubstrat und ungewollte Doppelmodulation durch Reflektion an der Probe

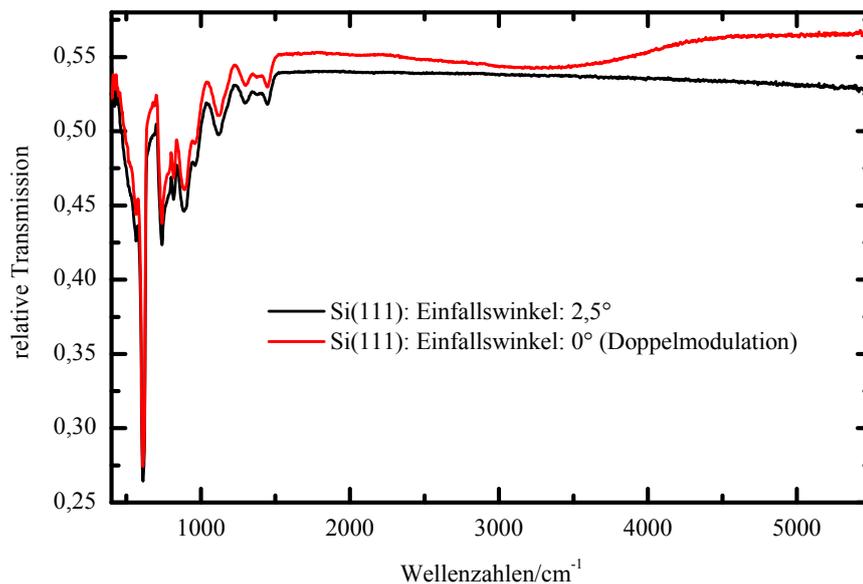


Abbildung B.1: Relative Transmissionsmessung eines Si(111) Wafers bei senkrechtem und leicht schrägem Lichteinfall.

In Abbildung B.1 ist die relative Transmission eines Siliziumwafers unter senkrechtem Lichteinfall sowie unter leicht schrägem Lichteinfall gezeigt. Während letzterer den erwarteten spektralen Verlauf zeigt, weist der unter senkrechtem Lichteinfall gemessene Wafer eine erhöhte Transmission sowie einen Anstieg oberhalb von 3500 cm⁻¹ auf. Dies beruht auf einem Effekt, der durch das an der Probe reflektierte und ins Interferometer zurückgestreute Licht hervorgerufen wird. Um diese sogenannte Doppelmodulation zu vermeiden, gibt es spezielle Spektrometer, die mit gewinkelten Spiegeln und Halbblenden,

B Infrarotspektroskopie

Tabelle B.1: Fitparameter zur Beschreibung des Siliziumsubstrates bei Raumtemperatur (300 K).

Brenndeloszillatoren			
Resonanzfrequenz	Oszillatorstärke [cm ⁻¹]	Dämpfung	Breite
502	6,5	4	45,954
519,9	3,8	4	22,107
568,6	6,2	4	20,062
610,5	9,1	4	10,314
622,0	3,1	4	2,536
657,1	3,6	4	14,624
686,3	2,2	4	8,277
734,5	6,5	4	17,609
7663	3,7	4	11,738
787,8	3,6	4	10,186
815,8	4,1	4	12,675
886,0	8,5	4	38,323
974,3	5,5	4	31,359
1120,7	6,0	4	49,146
1291,9	3,1	4	29,625
1379,3	3,1	4	39,281
1449,2	2,7	4	20,343
Dielektrischer Hintergrund			
Realteil: 11,69		Imaginärteil: 0	
Rauhigkeit			
C1=1,0001		C2=200152	

das rückgestreute Licht blocken oder man behilft sich, indem man die Probe außerhalb des Fokus platziert bzw. leicht zum einfallenden Strahl dreht. Diese Problematik tritt bei allen Proben mit hoher Reflektivität auf.

In Abbildung B.2 ist die relative Transmission eines Si(111) Wafers mit einer Dicke von 740 μm bei 300 K und bei 40 K gezeigt. Die Phononen-Banden weisen, wie zu erwarten ist, eine starke Temperaturabhängigkeit auf, im Bereich oberhalb von 1500 cm^{-1} zeigt das Spektrum jedoch keine Unterschiede. Für den

B.1 Siliziumsubstrat und ungewollte Doppelmodulation durch Reflektion an der Probe

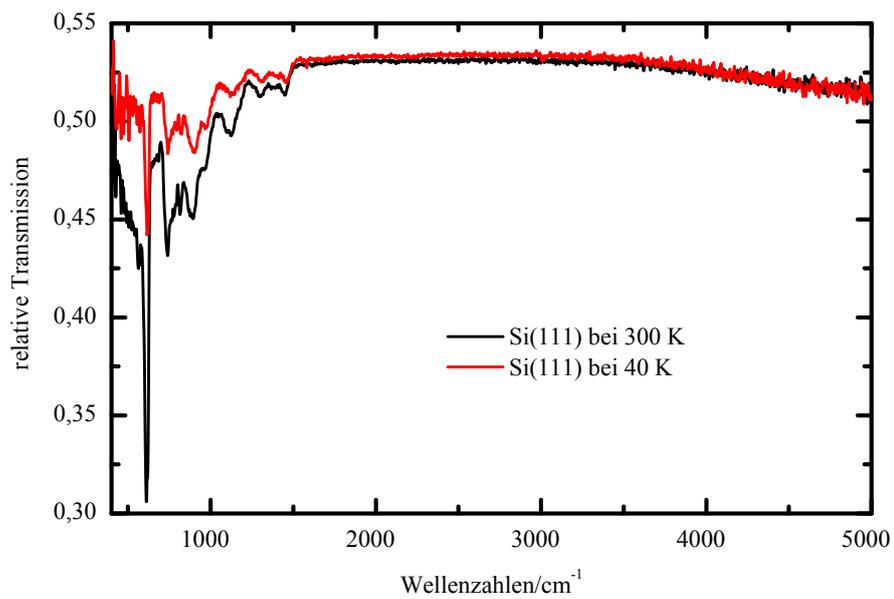


Abbildung B.2: Relative Transmissionsmessung eines Si(111) Wafers bei 300 K und 40 K

hier nicht gezeigten Fall höherer Temperaturen erhält man freie Ladungsträger und damit einen Abfall der Transmission im Bereich kleiner Wellenzahlen.

B.2 Temperaturabhängige Fitparameter für Siliziummonoxid

Tabelle B.2: Fitparameter für die dielektrische Funktion bei verschiedenen Substrattemperaturen T_{Sub} . Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben, und die Dämpfung wurde auf die spektrale Auflösung der Messung von 4 cm^{-1} gesetzt.

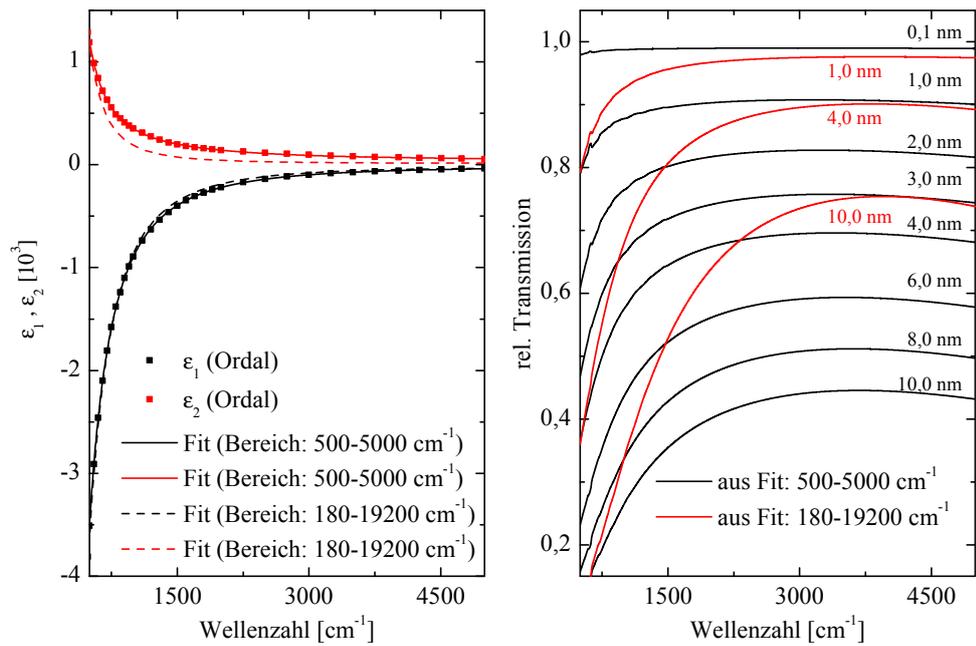
Resonanzfrequenzen			
T_{Sub} [K]	$\omega_{0,\text{AS1}}$	$\omega_{0,\text{AS2}}$	$\omega_{0,\text{SS}}$
40	957	1077	693
93	966	1082	726
300	978	1093	717
373	987	1099	724
473	998	1110	730
Oszillatorstärken			
T[K]	Ω_{AS1}	Ω_{AS2}	Ω_{SS}
40	682	336	366
93	685	324	296
300	679	334	313
373	677	327	282
473	686	334	303
Verteilungsbreiten			
T[K]	σ_{AS1}	σ_{AS2}	σ_{SS}
40	63	52	85
93	61	49	73
300	56	48	77
373	54	46	71
473	52	46	73
Dielektrischer Hintergrund[151]			
$\epsilon_{\infty} = 3.61$			
Schichtdicke			
$d = 40 \text{ nm}$			

B.3 Einfluß der bulk-Daten auf die Modellierung von Metallspektren

Um den Einfluß der bulk-Daten und der Qualität des Fits auf die Simulation der Spektren nach dem in Abschnitt 3.3.3.1 verwendeten Modell abschätzen zu können, wurden die Ordal-Daten [92] für verschiedene Frequenzbereiche gefittet. Der entsprechende Fit ist in Abbildung B.3a gezeigt und die Fitparameter in Tabelle B.3 zusammengefasst. Anhand dieser beiden Datensätze wurden einige Spektren für verschiedene Schichtdicken berechnet. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung B.3b dargestellt. Wie sich deutlich erkennen lässt, führen die Abweichungen beim Fit zu erheblichen Unterschieden bei den berechneten Spektren und machen deutlich, dass für die in dieser Arbeit verwendete Herangehensweise die Qualität des Fits an die bulk-Werte essentiell ist. Die Verwendung höherer Polynome ergab keine signifikante Verbesserung, weshalb die Funktion aus dem Fit an den Bereich zwischen $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ verwendet wurde. Für große Schichtdicken zeigen die berechneten Spektren qualitativ bereits den in den Messungen beobachteten Verlauf; da es sich bei der Simulation jedoch um einen geschlossenen Film handelt, kann er die Inselfilme für kleine Schichtdicken, wie erwartet, durch die bulk-Werte nicht beschreiben.

Tabelle B.3: Bulk-Werte für den besten Fit eines frequenzabhängiges Drude-modells an die optischen Daten aus Ordal *et. al.*[92] im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} sowie über den gesamten Frequenzbereich ($180\text{-}19200\text{ cm}^{-1}$).

Fitbereich	ω_{τ_0} [cm^{-1}]	γ [cm^1]	c_0 [cm^{-1}]	c_1	c_2 [cm^1]
$500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$	98	$2,94 \cdot 10^{-4}$	30922	0,215	$9,91 \cdot 10^{-4}$
$180\text{-}19200\text{ cm}^{-1}$	140	$7,8 \cdot 10^{-5}$	33686	-4,471	$8,55 \cdot 10^{-4}$



(a) Daten von Ordal [92] mit Fit (b) Simulierte Spektren mit bulk-Daten

Abbildung B.3: In a) ist die dielektrische Funktion für die bulk-Werte aus Ordal *et. al.* [92] mit dem besten Fit des frequenzabhängigen Drude-Modells für verschiedene Frequenzbereiche gezeigt. In b) sind berechnete Spektren aus diesen Daten für verschiedene Schichtdicken veranschaulicht ($\beta(d) = 1; \omega_\tau^s(d) = 0$).

B.4 Fitparameter für Olivine

Tabelle B.4: Fitparameter für die verschiedenen Silikatfilme, die Dämpfung wurde auf die experimentelle Auflösung von 4 cm^{-1} gesetzt.

Probe	Fa ₁₀₀	FO ₃₀	FO ₄₀	FO ₈₀	FO ₁₀₀
Resonanzfrequenz	307,1	304,8	364,2	372,3	400
Oszillatorstärke	415,5	423	598,2	586,6	584,4
Breite	96,429	99,576	133,017	135,382	129,74
Resonanzfrequenz	506,1	495,4	519,8	524,7	500,2
Oszillatorstärke	339,2	509,2	386,1	375,3	379,3
Breite	65,421	72,767	59,413	66,063	70,195
Resonanzfrequenz	686,9	716,7	706,1	720,5	744
Oszillatorstärke	173,3	206,3	185,8	207	237,8
Breite	63,22	54,108	63,119	53,107	71,795
Resonanzfrequenz	919,9	923,2	921,7	941,9	975,9
Oszillatorstärke	666	661,2	670,6	711,9	741,8
Breite	62,123	66,365	67,145	77,382	79,484
Resonanzfrequenz	1061,5	1061,3	1063,5	1097,6	1137,4
Oszillatorstärke	420,1	419,2	275	301,6	216,8
Breite	78,094	75,26	59,68	73,464	50,834

Publikationsliste

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden folgende Publikationen:

Publikationen in Journals (*peer-reviewed*)

Wetzel, Steffen, Markus Klevenz, Annemarie Pucci und Hans- Peter Gail: *The temperature dependent decomposition of SiO studied by infrared vibrational spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 66(9):1061-1066, 2012.

Wetzel, Steffen, Annemarie Pucci und Hans-Peter Gail: *Vapor Pressure and Evaporation Coefficient Measurements at Elevated Temperatures with a Knudsen Cell and a Quartz Crystal Microbalance: New Data for SiO*. J. Chem. Eng. Data, 57(5):1594–1601, 2012.

Klevenz, Markus, **Steffen Wetzel**, Michael Möller und Annemarie Pucci: *Evaporation and Con- densation of SiO and SiO₂ Studied by Infrared Spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 64(3):298–303, 2010.

Klevenz, Markus, **Steffen Wetzel**, Mario Trieloff, Hans-Peter Gail und Annemarie Pucci: *Vibrational spectroscopy of SiO on Si(111)*. Phys. Status Solidi B, 247(9):2179–2184, 2010.

Weitere Publikationen (nicht *peer-reviewed*)

Wetzel, Steffen, Akemi Tamanai und Annemarie Pucci: *Vibrational spectroscopy of SiO and Mg silicate system*. (in press) Proceedings of the Grain formation workshop 2011, Kobe, Japan.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. A. Pucci für die Bereitstellung des interessanten Themas und die hervorragende Betreuung während der gesamten Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Winnacker für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. H.-P. Gail und Dr. M. Klevenz für die Unterstützung beim Schreiben von Anträgen für neue Projekte und Veröffentlichungen.

allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Pucci für die gute Arbeitsatmosphäre und vielfältige Unterstützung. Besonderer Dank gebührt Dr. Olaf Skibbe der mir mit seinem Rat immer hilfreich zur Seite stand. Des Weiteren möchte ich mich bei Jörg Bochterle bedanken, der nicht nur durch hilfreiche Diskussionen zu einer hervorragenden Atmosphäre in und außerhalb des Büros beigetragen hat.

meinen langjährigen Studienfreunden Daniel Weber, Daniel Rothfuß, Marius Hempel, Leo Pöttinger und Sebastian Noebel, die mich während meines gesamten Studiums und meiner Promotion begleitet haben.

Dr. O. Skibbe und Herbert Kern für das Korrekturlesen der Arbeit.

Dr. R. Dohmen für die Herstellung der Silikatproben.

Dr. N. Salingue für die Hilfe bei der Präparation der wasserstoffterminierten Siliziumoberflächen.

meinen Eltern und Großeltern, die mir ein sorgenfreies Studium ermöglicht und die mich jederzeit bestmöglich unterstützt haben. Sie haben einen großen Anteil am Gelingen meines Studiums und dieser Arbeit.

Ganz besonderer Dank gebührt Carmen Kipp, die mein Leben wie kein anderer Mensch bereichert hat und deren Unterstützung, nicht nur im Hinblick auf diese Arbeit, unverzichtbar ist.