

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Robert Lovrinčić
aus Bruchsal

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 2009

Über die Bestimmung
der dynamischen Leitfähigkeit
dünner Metallfilme auf der
(1 0 0)-Diamantoberfläche
mittels Infrarot-Spektroskopie

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci
Prof. Dr. Reinhard Neumann

Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie – Filme weniger Nanometer Dicke aus Chrom und Aluminium wurden im Ultrahochvakuum auf einer (100)-Diamantoberfläche hergestellt. Während des Wachstums wurde ihre dynamische Leitfähigkeit *in-situ* im infraroten (IR) Spektralbereich mittels Transmissionsspektroskopie gemessen. Um ein Verständnis der die Leitfähigkeit bestimmenden Prozesse zu erlangen, wurden die gemessenen Spektren mit Hilfe des Drude- und des Drude-Smith-Modells interpretiert. Es ist möglich, verschiedene Phasen des Filmwachstums zu unterscheiden. Für Aluminium wurde Vollmer-Weber-Wachstum beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die mittlere Filmdicke am Perkulationsübergang erwartungsgemäß stark von der Substrattemperatur abhängt. Das Verhalten der Chrom-Filme muss als ungewöhnlich bezeichnet werden: Unterhalb einer kritischen Dicke von etwa 2,5 nm können die IR-Spektren nicht mit dem Drude-Modell beschrieben werden. Aus den Messungen bei verschiedenen Substrattemperaturen kann aber sowohl ein amorphes Wachstum, als auch Vollmer-Weber-Wachstum ausgeschlossen werden. Als ursächlich wird ein aus der Literatur bekannter Phasenübergang von fcc- zu bcc-Chrom angenommen. Die IR-Spektren der nanokristallinen fcc-Phase können mit dem Drude-Smith-Modell beschrieben werden, wobei der Verlauf der erhaltenen Parameter die vorgestellte Interpretation stützt.

On the determination of the dynamic conductivity of thin metal films on the (100)-diamond surface by means of infrared spectroscopy – Thin chromium and aluminum films with thicknesses in the range of a few nanometers were prepared in ultra high vacuum. During film growth their dynamic conductivity was measured *in-situ* in the infrared regime. For an understanding of the processes determining the conductivity, the measured spectra were interpreted with the Drude and the Drude-Smith model. By this means it is possible to distinguish between different phases in the film growth. For aluminum a Vollmer-Weber-growth was found. As expected, the film thickness at the percolation transition shows a strong temperature dependence. The behaviour of chromium must be characterised as peculiar: Below a critical thickness of 2.5 nm the IR-spectra cannot be described by the Drude-model. From the measurements at different substrate temperatures, an amorphous and an island-like growth can be excluded. The presented explanation is based on a known transition from fcc clusters to the bulk bcc phase of chromium. The spectra of the nanocrystalline fcc phase can be described by a Drude-Smith type dielectric function, and the obtained parameters further back the proposed interpretation.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 9 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 11 |
| 2.1 | Die dynamische Leitfähigkeit dünner Metallfilme | 11 |
| 2.1.1 | Das Drude-Sommerfeld-Modell | 11 |
| 2.1.2 | Das Drude-Smith-Modell | 13 |
| 2.1.3 | Dünnschichtkorrekturen | 17 |
| 2.1.3.1 | Zusätzliche Beiträge zur Relaxationsrate . . . | 18 |
| 2.1.3.2 | <i>Quantum size effect (QSE)</i> | 19 |
| 2.2 | Das Transmissionsverhalten dünner Metallfilme im infraroten Spektralbereich | 21 |
| 2.3 | Optische Eigenschaften von Metallinsel-Filmen | 24 |
| 2.4 | Wichtige Längenskalen für die IR-Spektroskopie an Metallfilmen | 26 |
| 2.5 | Filmwachstum | 28 |
| 2.5.1 | Grenzflächenenergien | 28 |
| 2.5.2 | Diffusion und Keimbildung | 29 |
| 2.6 | Das CO-Molekül als Sonde für die Filmstruktur | 31 |
| 2.7 | Eigenschaften verwendeter Materialien | 33 |
| 2.7.1 | Diamant | 33 |
| 2.7.1.1 | Die dielektrische Funktion von Diamant . . . | 34 |
| 2.7.1.2 | Die (100)-Diamantoberfläche | 35 |
| 2.7.2 | Aluminium | 37 |
| 2.7.3 | Chrom | 38 |
| 2.7.3.1 | Die dielektrische Funktion von Cr | 38 |
| 2.7.3.2 | Allotropie von Cr | 40 |
| 2.8 | Literatur zu den untersuchten Systemen | 46 |
| 2.8.1 | Aluminium auf Diamant | 46 |
| 2.8.2 | Chrom auf Diamant | 46 |
| 3 | Experimentelle Grundlagen | 49 |
| 3.1 | FTIR-Spektroskopie | 49 |
| 3.2 | Die UHV-Kammer | 52 |
| 3.3 | Das Rasterkraftmikroskop | 56 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.4 | Probenpräparation und Messprozedur | 57 |
| 4 | Experimentelle Resultate und Diskussionen | 59 |
| 4.1 | Das Diamant-Substrat | 59 |
| 4.2 | Aluminium auf Diamant | 63 |
| 4.2.1 | Wachstum von Aluminium auf Diamant bei Raumtemperatur | 63 |
| 4.2.1.1 | Messung | 63 |
| 4.2.1.2 | Diskussion | 66 |
| 4.2.2 | Wachstum von Aluminium auf Diamant bei $T = 115$ K | 73 |
| 4.2.2.1 | Messung | 73 |
| 4.2.2.2 | Diskussion | 75 |
| 4.2.3 | Vergleichende Diskussion | 80 |
| 4.3 | Chrom auf Diamant | 82 |
| 4.3.1 | Die dielektrische Funktion von Chrom | 82 |
| 4.3.2 | Wachstum von Chrom auf Diamant bei Raumtemperatur | 85 |
| 4.3.2.1 | Messung | 85 |
| 4.3.2.2 | Diskussion | 87 |
| 4.3.3 | Der Einfluss von Verunreinigungen | 105 |
| 4.3.4 | Wachstum von Chrom auf Diamant für $T \neq 300$ K | 112 |
| 4.3.4.1 | Messungen | 112 |
| 4.3.4.2 | Diskussion | 112 |
| 4.3.5 | Die Adsorption von CO auf Cr | 116 |
| 4.3.5.1 | Messungen | 117 |
| 4.3.5.2 | Diskussion | 119 |
| 4.3.6 | Tempern von Chrom auf Diamant | 127 |
| 4.3.6.1 | Messung | 127 |
| 4.3.6.2 | Diskussion | 128 |
| 4.3.7 | Abschließende Betrachtungen | 129 |
| 5 | Zusammenfassung | 131 |
| | Literaturverzeichnis | 133 |

1 Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften niederdimensionaler Festkörper sind von großem grundlegenden wie auch anwendungsbezogenen Interesse. Von besonderer Relevanz ist die Änderung der elektronischen Eigenschaften durch Beschränkung der Ausmaße eines Festkörpers in mindestens einer Dimension. Gängige experimentelle Methoden zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften sind beispielsweise die Rastertunnelmikroskopie [1], Photoelektronenspektroskopie [2] und direkte Leitfähigkeitsmessungen [3, 4]. Einen weiteren experimentellen Zugang stellt die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) dar. Hiermit ist es möglich, die dynamische Leitfähigkeit dünner Metallfilme zu bestimmen [5].

Die elektronischen Eigenschaften geschlossener Metallfilme einiger Nanometer Dicke können in hervorragender Weise durch das Drude-Sommerfeld-Modell beschrieben werden [6, 7]. Auch die optischen Eigenschaften von aus separierten Metallinseln bestehenden Filmen sind verstanden [8, 9]. In weit geringerem Maße gilt dies für das Anfangsstadium des Wachstums dünner Filme in Fällen, bei denen weder ein Drude-artiges, noch ein von Inselwachstum charakterisiertes Verhalten gefunden wurde [10, 11]. Hier wird die dynamische Leitfähigkeit durch eine starke Unordnung im Film maßgeblich beeinflusst. Auf eben diesem Aspekt liegt ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Seit wenigen Jahren ist es technisch möglich mittels chemischer Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition*, CVD) einkristalline, defektarme Diamantwafer einiger Millimeter Größe homoepitaktisch herzustellen [12, 13]. Diese Entwicklung eröffnet die Möglichkeit, die besonderen Eigenschaften von Diamant in elektronischen Bauteilen auszunutzen. Die hohe thermische Leitfähigkeit und die große Bandlücke [14] prädestinieren Diamant für den Einsatz in der Hochtemperaturelektronik. Des Weiteren ist die Verwendung von Diamant als Material für Halbleiterdetektoren in der Hochenergie-Teilchenphysik aufgrund der im Vergleich zu Silizium höheren Strahlenhärte sehr viel versprechend [15–18]. Die besonders große Ladungsträgerbeweglichkeit wirkt sich hier ebenfalls positiv aus. Allen Einsatzfeldern in der Elektronik ist gemein, dass die Metallisierung der Oberflächen von entscheidender Bedeutung für die Leistungscharakteristik der Bauteile ist. Daher wurde bisher insbesondere der Metall-Halbleiter-Übergang intensiv untersucht [19–31]. Weit weniger gilt

1 Einleitung

dies für die elektrischen Transporteigenschaften innerhalb der hergestellten Metallfilme. Diese Lücke soll mit der vorliegenden Arbeit teilweise geschlossen werden.

Anhand zweier Materialien, Aluminium und Chrom, wurde das Wachstum dünner Metallfilme auf der (100)-Diamantoberfläche untersucht. Aluminium ist eines der gebräuchlichsten Metalle bei der Herstellung von Leiterbahnen für auf Silizium basierende Bauelemente [32]. Auch im neu entstehenden Feld der Diamantelektronik ist dieses Material beliebt [33]. Chrom ist ebenfalls ein in der Elektronik wichtiges Material, insbesondere für magnetische Speichermedien [34]. Die Eigenschaften dünner Chrom-Filme sind daher auch jenseits des hier betrachteten Systems von Relevanz. Des Weiteren wird Chrom in der Halbleitertechnologie häufig für Haftschichten verwendet, da es auf vielen Oberflächen eine gute Adhäsion aufweist, so auch auf Diamant.

Die Einteilung der Arbeit ist wie folgt: Kapitel 2 beschäftigt sich mit den zum Verständnis der untersuchten Systeme notwendigen theoretischen Grundlagen. In Kapitel 3 werden die zum Nachvollziehen der Experimente benötigten Einzelheiten dargelegt. Die Ergebnisse der erfolgten Messungen werden in Kapitel 4 vorgestellt und einer Diskussion unterzogen. Kapitel 5 stellt eine kurze Zusammenfassung dar.

2 Theoretische Grundlagen

Zunächst wird der Einfluss unterschiedlicher Prozesse auf die dynamische Leitfähigkeit dünner Metallfilme erläutert, um anschließend auf die Eigenschaften selbiger im infraroten (IR) Spektralbereich einzugehen. Im nächsten Abschnitt werden die Grundlagen des Filmwachstums besprochen und abschließend wird auf relevante Eigenschaften der verwendeten Materialien eingegangen.

2.1 Die dynamische Leitfähigkeit dünner Metallfilme

Die dynamische Leitfähigkeit metallischer Festkörper makroskopischer Ausmaße bei Raumtemperatur kann innerhalb des Drude-Sommerfeld-Modells beschrieben werden. Allerdings liegen dem Modell einige Annahmen zu Grunde, die im Falle dünner Metallfilme nicht unbedingt gegeben sind. Daher wird nach einer kurzen Erläuterung des Drude-Sommerfeld-Modells auf eine klassische Erweiterung nach Smith eingegangen, die im Zuge dieser Arbeit Verwendung findet. Abschließend werden der *classical size effect* (CSE) sowie der *quantum size effect* (QSE) eingeführt.

2.1.1 Das Drude-Sommerfeld-Modell

Das Drude-Modell wurde 1900 von Paul Drude entwickelt [35], um das Verhalten freier Elektronen im Festkörper zu beschreiben. 1933 korrigierten Arnold Sommerfeld und Hans Bethe das Modell, indem sie die quantenmechanischen Eigenschaften der Elektronen berücksichtigten [36], d. h. anstelle der Boltzmann-Verteilung wird die Fermi-Dirac-Verteilung auf die Elektronen angewandt. Das Ergebnis für die elektrische Leitfähigkeit blieb dadurch jedoch weitgehend unverändert (lediglich die Elektronenmasse muss durch die effektive Masse ersetzt werden, um dem Kristallpotential Rechnung zu tragen).

Die freien Elektronen der Ladung e und Masse m_{eff} werden durch ein äußeres Feld beschleunigt, wobei es nach einer mittleren Zeit τ zur diffusen Streuung an den Atomrümpfen kommt. Somit ergibt sich eine von der Kreisfrequenz ω

2 Theoretische Grundlagen

abhängige Leitfähigkeit [37]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau - i\omega} = \frac{\sigma(0) \omega_\tau}{\omega_\tau - i\omega}. \quad (2.1)$$

Hierbei ist n die Dichte der freien Elektronen, $\omega_\tau = \tau^{-1}$ und $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{\text{eff}}}}$ sind die beiden Drude-Parameter Relaxationsrate und Plasmafrequenz, und

$$\sigma(\omega = 0) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau} \quad (2.2)$$

die Gleichstromleitfähigkeit. ω_p kann statt aus der klassischen Größe n auch aus der Fermi-Geschwindigkeit v_F und der Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_F)$ errechnet werden. Nach [5] gilt (unter der Annahme einer isotropen Fermi-Geschwindigkeit):

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{3\epsilon_0} v_F^2 N(E_F). \quad (2.3)$$

Von besonderer Wichtigkeit bei der Beschreibung der Leitfähigkeit dünner Filme ist es, sich die dem Drude-Sommerfeld-Modell zu Grunde liegenden Vereinfachungen zu vergegenwärtigen, um die Grenzen des Modells erkennen zu können [38]:

- **Näherung freier Elektronen:** In der Zeit zwischen den Stößen wird die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen vernachlässigt. Ohne äußeres elektromagnetisches Feld bewegt sich jedes Elektron gleichförmig auf einer geraden Linie.
- **Näherung unabhängiger Elektronen:** Die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander werden vernachlässigt.
- **Relaxationszeitnäherung:** Stöße werden als momentane Ereignisse betrachtet, welche die Geschwindigkeit des Elektrons abrupt ändern. Die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß pro Zeiteinheit beträgt τ^{-1} . Alle Stöße sind gedächtnislöschend, d. h. der Geschwindigkeitsvektor eines Elektrons nach einem Stoß korreliert nicht mit der Geschwindigkeit des Elektrons vor dem Stoß.

Frequenzabhängige Drude-Parameter

Abweichend vom bisher erläuterten Drude-Sommerfeld-Modell muss in einigen Fällen eine Frequenzabhängigkeit der Drude-Parameter berücksichtigt werden [5, 6, 39, 40]. Nachfolgend werden einzelne Ursachen hierfür besprochen.

2.1 Die dynamische Leitfähigkeit dünner Metallfilme

Elektron-Elektron Streuung verursacht eine Frequenzabhängigkeit für ω_τ der Form [41]:

$$\omega_\tau(\omega) = \omega_{\tau,0} + a\omega^2. \quad (2.4)$$

Elektron-Phonon Wechselwirkung führt zu einer frequenzabhängigen Zunahme der Effektiven Masse $\lambda(\omega)$, die die Plasmafrequenz und die Relaxationsrate wie folgt beeinflusst [42–44]:

$$\omega_p^2(\omega) = \frac{\omega_{p0}^2}{1 + \lambda(\omega)}, \quad (2.5)$$

$$\omega_\tau(\omega) = \frac{\omega_{\tau0}}{1 + \lambda(\omega)}. \quad (2.6)$$

Bei Übergangsmetallen kann zudem die unterschiedliche Lokalisierung der Elektronen aus verschiedenen Orbitalen durch Zwei-Band Modelle beschrieben werden [40]. Addiert man die durch die beiden Bänder verursachten Suszeptibilitäten, erhält man effektive Drude-Parameter, die frequenzabhängig sind [5]. Eine einfache Rechnung ergibt:

$$\omega_\tau(\omega) = \left[\frac{\omega_{p1}^2 \omega_{\tau1}}{\omega^2 + \omega_{\tau1}^2} + \frac{\omega_{p2}^2 \omega_{\tau2}}{\omega^2 + \omega_{\tau2}^2} \right] \left[\frac{\omega_{p1}^2}{\omega^2 + \omega_{\tau1}^2} + \frac{\omega_{p2}^2}{\omega^2 + \omega_{\tau2}^2} \right]^{-1}, \quad (2.7)$$

$$\omega_p^2(\omega) = \left(\omega^2 + \omega_\tau^2(\omega) \right) \left[\frac{\omega_{p1}^2}{\omega^2 + \omega_{\tau1}^2} + \frac{\omega_{p2}^2}{\omega^2 + \omega_{\tau2}^2} \right]. \quad (2.8)$$

ω_{p1} und $\omega_{\tau1}$ bzw. ω_{p2} und $\omega_{\tau2}$ sind die Drude-Parameter des ersten bzw. zweiten Bands.

2.1.2 Das Drude-Smith-Modell

Das von N. V. Smith im Jahre 2001 vorgeschlagene Drude-Smith-Modell [45] stellt eine klassische Erweiterung des Drude-Sommerfeld-Modells dar, welche an der Relaxationszeitnäherung ansetzt. Für die Herleitung betrachte man einen elektromagnetischen (EM) δ -Puls, der zur Zeit $t = 0$ auf ein System freier Elektronen trifft und somit einen Strom $j(t)$ hervorruft. Die Elektronen werden als frei betrachtet, daher ist der Strom zu Beginn $j(t = 0) = \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}}$. Durch Stoßprozesse (mit der Relaxationszeit τ) nehme der Strom exponentiell

2 Theoretische Grundlagen

ab:

$$j(t)/j(t=0) = e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.9)$$

Die Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ ist gerade die Fouriertransformierte des Stroms:

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\infty} j(t)e^{i\omega t} dt. \quad (2.10)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.9 in 2.10 und Auswerten des Integrals erhält man wieder 2.1, also die Leitfähigkeit nach dem Drude-Modell. Man kann Gleichung 2.9 aber auch als ersten Term einer Poisson-Verteilung auffassen. Wenn die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen gerade τ beträgt, so ist die Wahrscheinlichkeit $p_n(0,t)$ für n Stöße im Zeitintervall $[0,t]$ gegeben durch:

$$p_n(0,t) = \left(\frac{t}{\tau}\right)^n \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{n!}. \quad (2.11)$$

Der Strom kann nun geschrieben werden als:

$$j(t)/j(t=0) = e^{-\frac{t}{\tau}} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left(\frac{t}{\tau}\right)^n \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{n!} \right]. \quad (2.12)$$

Für $c_n = 0$ erhält man gerade wieder Gleichung 2.9. Der Koeffizient c_n beschreibt den Anteil der Elektronen-Geschwindigkeit, der nach der n -ten Kollision erhalten bleibt. Für $c_n \neq 0$ wird die im Drude-Modell angenommene gedächtnislöschende Eigenschaft der Stoßprozesse aufgeweicht, die Bewegung des Elektrons nach dem Stoß korreliert mit der Bewegung vor dem Stoß. Aus Gleichung 2.12 lässt sich nun wieder die dynamische Leitfähigkeit berechnen:

$$\sigma(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau - i\omega} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n \omega_\tau^n}{(\omega_\tau - i\omega)^n} \right]. \quad (2.13)$$

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeiten der Elektronen nur für einen Stoßprozess miteinander korrelieren, kann man $c_n = 0$ setzen für $n > 1$ und $c_1 = c$ (*single-scattering approximation* [45]):

$$\sigma(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau - i\omega} \left[1 + \frac{c \omega_\tau}{\omega_\tau - i\omega} \right]. \quad (2.14)$$

c kann für elastische Stöße als Erwartungswert von $\cos \theta$ interpretiert wer-

2.1 Die dynamische Leitfähigkeit dünner Metallfilme

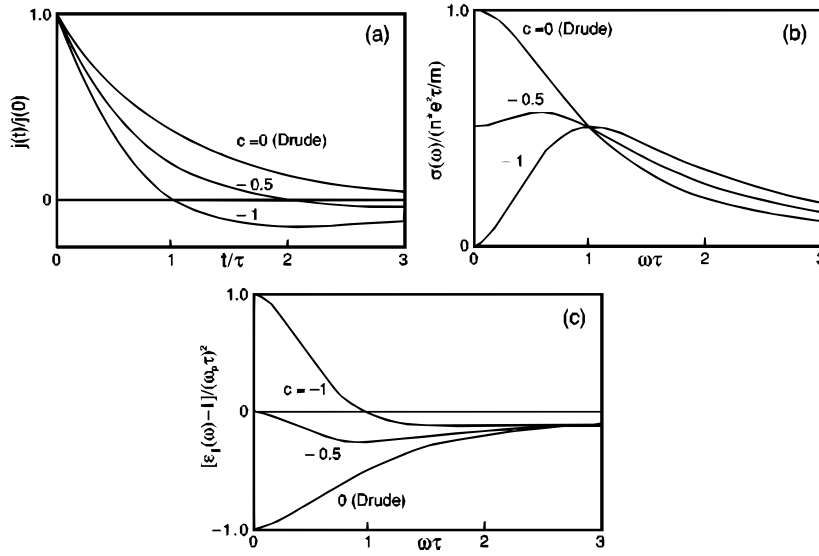


Abbildung 2.1: Der Effekt des Drude-Smith-Parameters c auf (a) den Strom $j(t)$, (b) den Realteil der Leitfähigkeit und (c) den Realteil der dielektrischen Funktion (siehe 2.2). Für $c < 0$ wechselt $j(t)$ das Vorzeichen bevor er auf Null zurückgeht. Je kleiner c , desto stärker wird die Gleichstrom-Leitfähigkeit unterdrückt (aus [45]).

den, wobei θ der Streuwinkel ist. Werte von c kleiner Null bedeuten, dass die Elektronen vermehrt in Richtung entgegen ihres anfänglichen Geschwindigkeitsvektors gestreut werden. $c = -1$ ($\theta = 180^\circ$) entspricht voller Rückstreuung der Elektronen und vollständiger Unterdrückung der Gleichstrom-Leitfähigkeit, wogegen für $c = 0$ das Drude-Modell reproduziert wird. Abbildung 2.1 ist weiterhin zu entnehmen, dass für $c < 0$ der Strom seine Richtung wechselt, bevor er endgültig gegen Null geht.

Das Drude-Smith-Modell wurde in den letzten Jahren erfolgreich für die Beschreibung von Goldinseln an und vor der Perkolationschwelle benutzt, sowohl im Terahertz- [46, 47] als auch im Infrarot-Spektralbereich [48]. Auch die dynamische Leitfähigkeit flüssiger Metalle konnte im Rahmen des Modells beschrieben werden [49]. Abbildung 2.2 zeigt die von Walther *et al.* [46] ermittelten Drude-Smith Parameter für Gold-Filme verschiedener Dicke auf Silizium. c ist zu Beginn -1 und wächst dann im Bereich der Perkolationschwelle d_c an, bis es den Wert 0 erreicht, womit eine dynamische Leitfähigkeit nach dem Drude-Modell erreicht ist. Diese Messung soll bei der Auswertung als Vergleichspunkt dienen.

Wie Smith selbst in [50] betont hat, ist das Drude-Smith-Modell eine Möglichkeit, kohärente Rückstreuung von Ladungsträgern in die klassische Physik

2 Theoretische Grundlagen

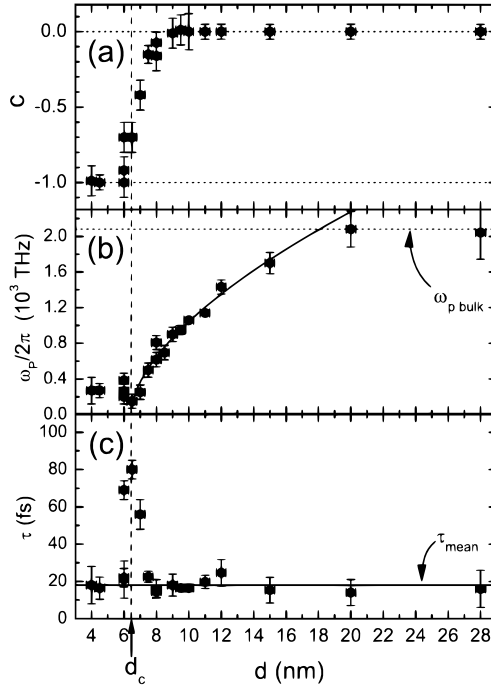


Abbildung 2.2: Drude-Smith Parameter für Au-Filme auf Si bei verschiedenen Dicken (aus [46]). a) Smith-Parameter c , b) Plasmafrequenz, c) Relaxationsrate.

einzuführen, indem die Relaxationszeitnäherung abgeändert wird. Durch eine klassische Betrachtung kann also der quantenmechanische Effekt der schwachen Lokalisierung [51, 52] berücksichtigt werden.

Schwache Lokalisierung

Innerhalb einer quantenmechanischen Betrachtung lässt sich eine verstärkte Rückstreuung wie folgt erklären: ein diffundierendes Teilchen in einem Medium, im konkreten Fall ein Elektron in Materie, kann entlang verschiedener Trajektorien vom Punkt O zum Punkt O' gelangen. Jedem Pfad i ist eine Wahrscheinlichkeitsamplitude A_i zugeordnet. Im Allgemeinen erhält man als Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit p , mit der das Elektron von O zu O' gelangt:

$$p = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^*. \quad (2.15)$$

Der zweite Term der rechten Seite von Gleichung 2.15 berücksichtigt Interferenz zwischen den verschiedenen Trajektorien. Gewöhnlich ist diese vernachlässigbar, da die Pfade verschiedene Längen haben, was im Mittel aufgrund unterschiedlicher Phasen zu destruktiver Interferenz führt (Abbildung 2.3a). Wenn aber, wie in Abbildung 2.3b) dargestellt, O und O' zusammenfallen, kann ein Pfad mit

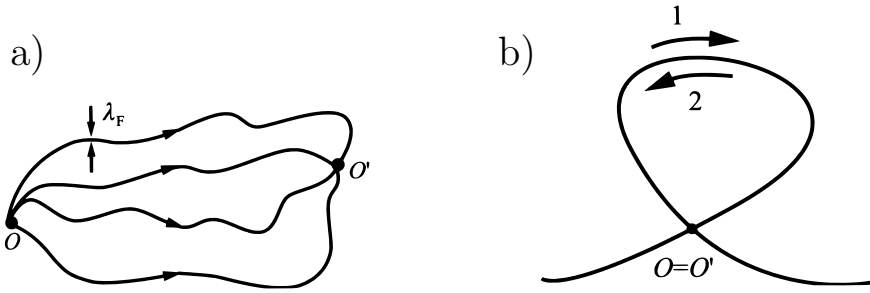


Abbildung 2.3: a) Verschiedene Pfade, auf denen ein Elektron von O nach O' gelangen kann. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Diffusion von O nach O' ist die Summe über die Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Pfade. b) Fallen O und O' zusammen, kann ein Pfad in beiden Richtungen zurückgelegt werden, wobei es zu konstruktiver Interferenz kommt. (aus [53])

gleicher Wahrscheinlichkeit in zwei entgegengesetzten Richtungen zurückgelegt werden. Es gilt also $A_1 = A_2 = A$. In einer klassischen Betrachtung wäre die Gesamtwahrscheinlichkeit für diesen Pfad folglich $2|A|^2$. In der quantenmechanischen Rechnung sind A_1 und A_2 phasenkohärent, was zu konstruktiver Interferenz führt. Man erhält damit als Gesamtwahrscheinlichkeit

$$p = 2|A|^2 + 2A_1A_2^* = 4|A|^2. \quad (2.16)$$

Aufgrund ihrer Welleneigenschaft ist die Wahrscheinlichkeit für Elektronen zurückgestreut zu werden zwei mal so groß wie für klassische Teilchen. Diesem Effekt wird innerhalb des Drude-Smith-Modells mit dem Parameter c Rechnung getragen. Er wird wichtig, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen in etwa ihrer De-Broglie-Wellenlänge entspricht.

Natürlich können auch über quantenmechanische Rechnungen Ausdrücke für die dynamische Leitfähigkeit in ungeordneten System gefunden werden [54–58]. In dieser Arbeit soll aber, aufgrund der konzeptionellen Einfachheit, der Ansatz nach Smith Anwendung finden.

2.1.3 Dünnschichtkorrekturen

Da die untersuchten Metallfilme Dicken aufweisen, die sowohl im Bereich der mittleren freien Weglänge Λ als auch der Fermi-Wellenlänge λ_F der Elektronen liegen, müssen für die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit klassische wie auch quantenmechanische Korrekturen berücksichtigt werden.

2.1.3.1 Zusätzliche Beiträge zur Relaxationsrate

In der Zeit τ zwischen zwei Stößen legen die Leitungsbandelektronen die Strecke $\Lambda = \tau v_F$ zurück. Bei Metallen liegt diese mittlere freie Weglänge im Bereich einiger 10 nm, womit sofort ersichtlich wird, dass die freie Weglänge auch durch Streuung an den Oberflächen eines Filmes weniger nm Dicke beschränkt wird. Dieser Sachverhalt wird nach Fuchs und Sondheimer als *classical size effect* (CSE) bezeichnet [59]. Der Beitrag des CSE ω_τ^s zur Relaxationsrate berechnet sich zu

$$\omega_\tau^s(d) = \alpha(d) \frac{v_F}{2d}, \quad (2.17)$$

wobei d die Schichtdicke bezeichnet und $\alpha(d)$ die Wahrscheinlichkeit für eine nicht-spekulare Streuung an der Oberfläche. $\alpha = 0$ entspricht rein spekulärer, und $\alpha = 1$ rein diffuser Streuung. Spekulare Streuprozesse tragen nicht zur Erhöhung der Relaxationsrate bei, da hier die Geschwindigkeitskomponente parallel zur Oberfläche erhalten bleibt (siehe Abbildung 2.4). Der Anteil diffuser Streuprozesse hängt ab von der Rauigkeit des Filmes, wobei hier eine Rauigkeit auf der Größenskala der Elektronen-Wellenlänge gemeint ist (~ 2 nm), also durchaus auch atomare Rauigkeit. $\alpha(d)$ ist folglich ein Maß für die Filmrauigkeit. Typischerweise kommt es beim Filmwachstum zu einem Punkt, von dem ab sich die Morphologie des Filmes kaum noch ändert und $\alpha(d)$ konstant bleibt. In diesem Bereich hängt ω_τ^s damit nach Gleichung 2.17 linear von d^{-1} ab.

Im Falle eines stark polykristallinen Filmes kann zusätzlich zur Oberflächenstreuung auch die Streuung an Korngrenzen und Defekten ω_τ^d einen nicht vernachlässigbaren Beitrag leisten. Prinzipiell lässt sich aus dem Betrag der Korngrenzenstreuung unter Zuhilfenahme einer von Mayadas und Shatzkes hergeleiteten Formel [60] die mittlere Korngröße berechnen. Allerdings geht in diese Formel ein weiterer, unbekannter Parameter ein, der den Anteil gestreuter Elektronen angibt. Daher kann das Modell in dieser Arbeit nicht sinnvoll angewendet werden. Festzuhalten bleibt, dass die Korngrenzenstreuung invers proportional zum mittleren Abstand r der Korngrenzen zueinander ist:

$$\omega_\tau^d \propto r^{-1}. \quad (2.18)$$

Nach der Mathiessenschen Regel [38] ergibt sich die Gesamtstreurate als Summe über mehrere, voneinander unabhängige Streumechanismen. Wenn die hauptsächlich durch Elektron-Phonon Streuung verursachte Relaxationsrate des *bulk*-Materials als $\omega_\tau^{\text{bulk}}$ bezeichnet wird, so kann die Gesamtrelaxationsrate



Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Streuung von Elektronen an Oberflächen. Links: spekulare Streuung. Rechts: diffuse Streuung.

geschrieben werden als:

$$\omega_\tau(d) = \omega_\tau^{\text{bulk}} + \omega_\tau^{\text{d}} + \omega_\tau^{\text{s}}(d). \quad (2.19)$$

Für sehr große Schichtdicken wird $\omega_\tau^{\text{s}}(d)$ vernachlässigbar. Ist $\omega_\tau^{\text{bulk}}$ bekannt, kann folglich ω_τ^{d} als Maß für die kristalline Qualität des Filmes bestimmt werden.

2.1.3.2 Quantum size effect (QSE)

Wenn die Schichtdicke im Bereich der de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen an der Fermi-Kante liegt ($d/\lambda_{\text{F}} \sim \mathcal{O}(10^1)$) und zusätzlich $\Lambda > d$ gilt, muss für die Beschreibung der elektrischen Transporteigenschaften des Filmes der QSE berücksichtigt werden. Zur Herleitung dieses wird auf eine Arbeit von N. Trivedi und N. W. Ashcroft zurückgegriffen [61].

Freie, unabhängige Elektronen innerhalb eines in der xy -Ebene liegenden Filmes der Dicke d verspüren in z -Richtung ein Potential $U(r) = \infty$ für $|r| < d/2$ und $U(r) = 0$ sonst. Aus der stationären Schrödingergleichung erhält man nun mittels Separationsansatz sofort die Eigenzustände:

$$E_{k,n} = \frac{\hbar^2 k^2}{m_{\text{eff}}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff}} d^2} n^2, n \in \mathbb{N}. \quad (2.20)$$

k ist der Wellenvektor in der xy -Ebene und n eine diskrete Quantenzahl. Der QSE verursacht also eine Aufspaltung der Bänder in n Subbänder. Um die Zustandsdichte pro Spin zu berechnen muss über alle Eigenzustände summiert werden:

$$N(E) = \frac{1}{V} \sum_{k,n} \delta(E - E_{k,n}) = \frac{m_{\text{eff}}}{2\pi \hbar^2 d} \text{Int} \left[(E/E_0)^{1/2} \right], \quad (2.21)$$

wobei V das Volumen des Filmes ist und die Nullpunktsenergie mit $E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff}} d^2}$ abgekürzt wurde. Aus der Zustandsdichte folgt mit Hilfe der Fermi-Dirac-

2 Theoretische Grundlagen

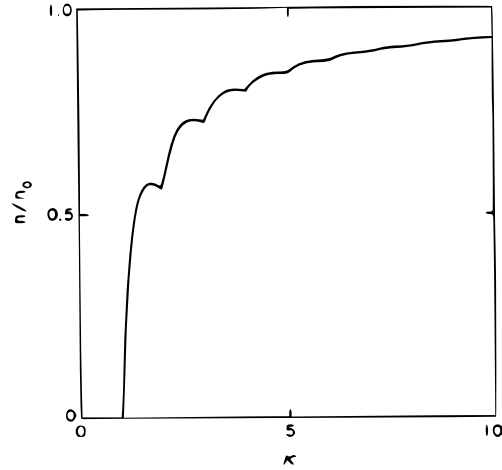


Abbildung 2.5: Elektronendichte (in Einheiten von $n_0 = k_F^3/3\pi^3$) eines Filmes der Dicke d als Funktion von $\kappa = \frac{1}{\pi}k_F d$ (aus [61]). Für $\kappa = n, n \in \mathbb{N}$ treten Minima auf.

Verteilung $f(E)$ die Elektronendichte:

$$n = \frac{2}{V} \int_0^{\infty} N(E) f(E) dE. \quad (2.22)$$

Der Faktor zwei trägt dem Elektronenspin Rechnung. Für $T = 0$ (was für Elektronen in Metallen auch bei Raumtemperatur eine gute Näherung darstellt) vereinfacht sich das Integral, da dann $f(E) = \Theta(0) - \Theta(E_F)$ gilt. Es ergibt sich:

$$\frac{n}{n_0} = \frac{3n_c}{2\kappa} \left[\frac{S(n_c)}{n_c \kappa^2} \right]. \quad (2.23)$$

$n_0 = k_F^3/3\pi^2$ ist die Elektronendichte des *bulk*-Materials, $\kappa = k_F d/\pi$, $n_c = \text{Int}(\kappa)$ und $S(n_c) = \sum_{n=1}^{n_c} n^2$.

In Abbildung 2.5 ist n/n_0 gegen κ aufgetragen. Für $\kappa < 5$ ist eine starke Abnahme der Elektronendichte zu beobachten. Zudem treten Oszillationen auf, die lokale Minima für ganzzahlige κ verursachen. Gibt man die Stellen der Minima mit Hilfe der Fermi-Wellenlänge $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$ wieder, so wird ersichtlich, dass die Minima für Dicken auftreten, die einem ganzzahligen Vielfachen von $\lambda_F/2$ entsprechen. Da aber die Schichtdicke eines Materials nur in Einheiten des Abstands einzelner Atomlagen d_{hkl} variieren kann, treten die errechneten

2.2 Das Transmissionsverhalten dünner Metallfilme im infraroten Spektralbereich

Oszillationen nur in Metallen auf, bei denen für λ_F und d_{hkl} die Beziehung

$$\frac{d_{hkl}}{\lambda_F} = \frac{2m}{n}, m, n \in \mathbb{N} \quad (2.24)$$

gilt. Die dickenabhängige Änderung der Elektronendichte sollte sich auch auf die Plasmafrequenz auswirken, da $\omega_p \propto \sqrt{n}$.

Das vorgestellte Modell bezieht sich auf kontinuierliche Filme, die eine vernachlässigbare Oberflächenrauigkeit aufweisen. In diesem Fall folgt das Verhalten der Leitfähigkeit in der Ebene des Filmes der Entwicklung der Elektronendichte [61]. Treten aber Oberflächenrauigkeiten auf, so hat dies starken Einfluss auf die Relaxationsrate und die Leitfähigkeit wird weiter vermindert.

2.2 Das Transmissionsverhalten dünner Metallfilme im infraroten Spektralbereich

Die Wechselwirkung von Materie und Licht wird durch die frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ des Materials bestimmt. Aus der Telegraphengleichung [37] ergibt sich ein Zusammenhang zwischen $\epsilon(\omega)$ und der dynamischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega}. \quad (2.25)$$

ϵ_∞ bezeichnet den Beitrag der Atomrümpfe zur dielektrischen Funktion und wird gewöhnlich gleich eins gesetzt. Bei Metallen kann für $\sigma(\omega)$ der nach dem Drude-Modell berechnete Wert aus Gleichung 2.1 benutzt werden, sofern im betrachteten Frequenzintervall Interbandübergänge vernachlässigbar sind:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}, \quad (2.26)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \omega_\tau}{\omega (\omega^2 + \omega_\tau^2)}. \quad (2.27)$$

Der komplexe Brechungsindex \hat{n} hängt direkt von $\epsilon(\omega)$ ab:

$$\hat{n} = n + ik = \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (2.28)$$

Für die Herleitung der Transmission eines Schichtsystems wird nun analog zu

2 Theoretische Grundlagen

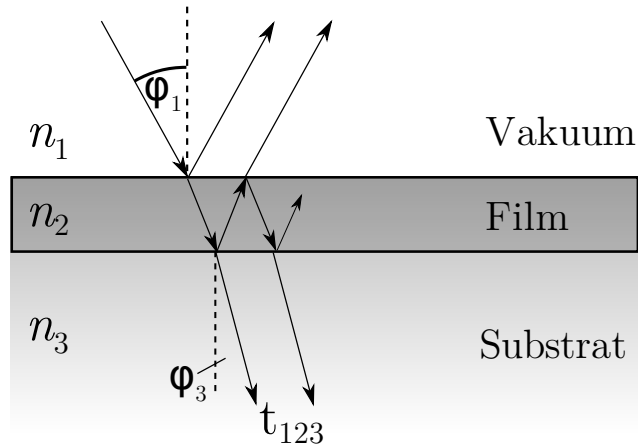


Abbildung 2.6: Reflexion und Transmission von Licht in einem 3-Schicht-System.

[62] vorgegangen. Trifft eine elektromagnetische Welle unter einem Winkel φ_1 zur Oberflächennormalen auf die Grenzfläche zweier Medien mit Brechzahl n_1 bzw. n_2 , so wird ein Teil der einfallenden Strahlung reflektiert und der andere Teil dringt ein, wo er je nach Medium transmittiert, gestreut oder absorbiert wird. Der Winkel φ_2 des transmittierten Strahls zur Schichtnormalen lässt sich aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz berechnen:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (2.29)$$

Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten für s- und p-Polarisation können aus den Stetigkeitsbedingungen für die Tangentialkomponenten der elektrischen und magnetischen Felder bestimmt werden, was zu den Fresnelschen Gleichungen führt:

$$r_p = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2}, \quad (2.30)$$

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2}, \quad (2.31)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2}, \quad (2.32)$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2}. \quad (2.33)$$

Wendet man diese Koeffizienten auf einen dünnen Film der Dicke d auf einem

2.2 Das Transmissionsverhalten dünner Metallfilme im infraroten Spektralbereich

näherungsweise halbunendlichem Substrat im Vakuum an (siehe Abbildung 2.6), müssen auch die internen Reflexionen an den Grenzflächen des Filmes beachtet werden. Für den Transmissionskoeffizienten t_{123} des Schichtsystems führt dies zu einer geometrischen Reihe:

$$t_{123} = t_{12}e^{i\beta}t_{23} \left[1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + (r_{21}r_{23}e^{2i\beta})^2 + \dots \right] \quad (2.34)$$

$$= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}. \quad (2.35)$$

β bezeichnet den Phasenunterschied, den die Welle beim einmaligem Durchlauf der dünnen Schicht gegenüber ihrem Anfangswert erhält:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \varphi}. \quad (2.36)$$

Das Transmissionsvermögen T des Schichtsystems kann nun aus t_{123} errechnet werden:

$$T = \frac{n_3 \cos \varphi_3}{n_1 \cos \varphi_1} |t_{123}|^2. \quad (2.37)$$

Für die Berechnung der Transmission der experimentell untersuchten Schichtsysteme stand das kommerzielle Softwarepaket *SCOUT* [63] zur Verfügung. Dieses rechnet mit Hilfe der Matrixmethode exakt unter voller Berücksichtigung der Dünnschicht-Optik. Für ein qualitatives Verständnis der Transmissionsspektren dünner Metallfilme ist es dennoch hilfreich eine Näherungsformel zu betrachten. Unter der Annahme eines nicht absorbierenden Substrats ($n = n_{\text{Sub}}, k_{\text{Sub}} = 0$) ergibt sich für die relative Transmission eines dünnen Filmes mit $\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{Film}}$ der Dicke d ($d \ll \lambda$) bei senkrechtem Lichteinfall bezogen auf die Transmission des bloßen Substrats [64]:

$$T(\omega) \approx 1 - 4\pi d \frac{\omega \operatorname{Im}(\epsilon_{\text{Film}})}{(1 + n_{\text{Sub}})}. \quad (2.38)$$

Hierbei wurde die in der Spektroskopie gebräuchliche Größe Wellenzahl

$$\omega = \frac{1}{\lambda}, [\omega] = \text{cm}^{-1} \quad (2.39)$$

eingeführt. Durch Einsetzen von 2.25 erhält man für die Transmission eines

2 Theoretische Grundlagen

Metallfilms nach dem Drude-Modell:

$$T(\omega) = 1 - 4\pi d \frac{\omega \sigma_1(\omega)}{\epsilon_0 (1 + n_{\text{Sub}})} \quad (2.40)$$

$$= 1 - 4\pi d \frac{\omega_p^2 \omega_\tau}{(1 + n_{\text{Sub}})(\omega^2 + \omega_\tau^2)}. \quad (2.41)$$

Gleichung 2.40 zeigt, dass die Messung der Transmission eines Metallfilms bekannter Dicke die Bestimmung des Realteils seiner dynamischen Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ erlaubt. Bildet man für 2.41 die Ableitung nach der Wellenzahl

$$\frac{\partial T}{\partial \omega} = 8\pi d \frac{\omega \omega_p^2 \omega_\tau}{(1 + n_{\text{Sub}})(\omega_\tau^2 + \omega^2)^2}, \quad (2.42)$$

so wird sofort ersichtlich, dass beim einfachen Drude-Modell mit frequenzunabhängigen Parametern die Steigung von $T(\omega)$ immer positiv ist. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass die Steigung von ω_τ dominiert wird, da in erster Näherung $\frac{\partial T}{\partial \omega} \propto \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau^3}$ gilt, wogegen der Absolutwert der Transmission von ω_p bestimmt wird, da $T(\omega) \propto 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau^2}$.

Wie eine Änderung der Drude-Parameter sich auf die Transmission auswirkt, wurde in [65] gezeigt:

$$\frac{\Delta T}{T} \propto - \left[\frac{\Delta \omega_p^2}{\omega_p^2} + \frac{\Delta \omega_\tau}{\omega_\tau} \left(\frac{\omega^2 - \omega_\tau^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \right) \right]. \quad (2.43)$$

Die Messung der Transmission erlaubt Rückschlüsse auf beide Drude-Parameter, da sie sich unterschiedlich auf das Spektrum auswirken. Für positives $\Delta \omega_p$ fällt T . Für $\Delta \omega_\tau > 0$ steigt T im Bereich $\omega < \omega_\tau$ und fällt im Bereich $\omega > \omega_\tau$.

2.3 Optische Eigenschaften von Metallinsel-Filmen

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich vollständig auf die Beschreibung der optischen Eigenschaften geschlossener, mesoskopisch glatter Metallfilme. Das Transmissionsverhalten von aus einzelnen Inseln bestehenden Filmen kann hiermit nicht erklärt werden.

Elektromagnetische Wellen erzeugen bei Metallinseln der Größe $l \ll \lambda$ Oberflächenplasmonen, deren Resonanzfrequenz von der Plasmafrequenz des Metalls, der Form der Inseln, sowie dem Abstand der Inseln zueinander abhängt.

2.3 Optische Eigenschaften von Metallinsel-Filmen

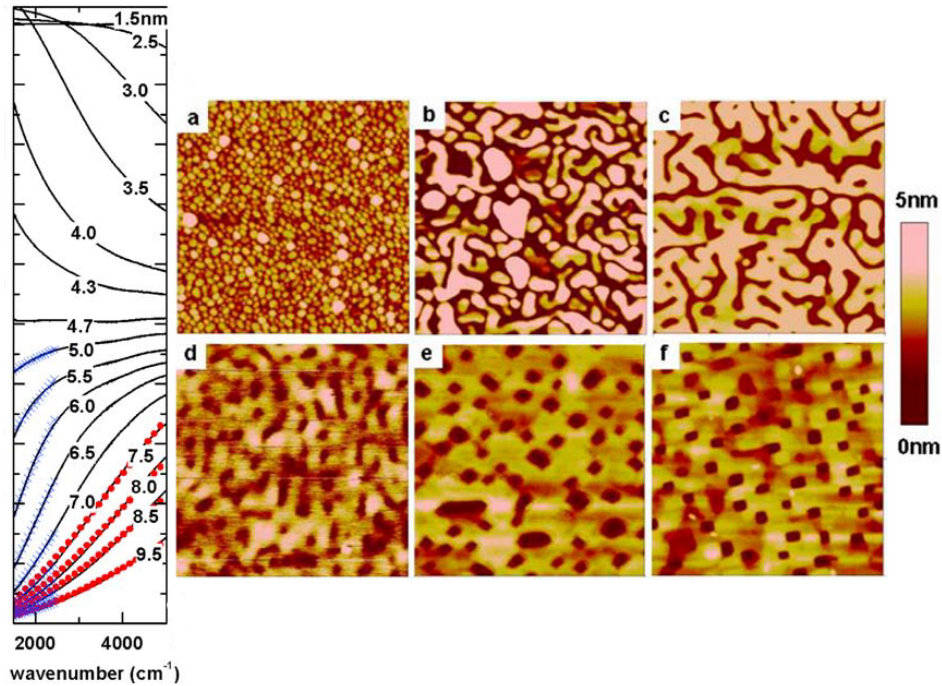


Abbildung 2.7: Inselwachstum. Links die rel. Transmission gemessen während des Wachstums von Ag auf MgO(001) bei Raumtemperatur. Rechts werden Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) entsprechender Filme bei verschiedenen Dicken gezeigt: a) 1 nm; b) 3,4 nm; c) 5,3 nm; d) 6,4 nm; e) 9,5 nm f) 12,1 nm (aus [9]). Für $d < 4,7$ nm weisen die Spektren eine negative Steigung auf, was als Ausläufer von Plasmonen-Resonanzen der einzelnen Inseln interpretiert werden kann. Dies deckt sich mit den Bildern, da erst für $d > 5$ nm größere zusammenhängende Metallpartikel zu sehen sind.

Für gewöhnlich liegt diese Resonanzfrequenz im sichtbaren Spektralbereich [66] und man kann im IR nur den Ausläufer der Plasmonenresonanz beobachten [8, 9]. Während des Filmwachstums werden die Abstände der Inseln zueinander kleiner, was durch zunehmende kapazitive Kopplung eine Verringerung der Rückstellkräfte verursacht und die Resonanzfrequenz zu kleineren Wellenzahlen wandern lässt (siehe Abbildung 2.7). Um die optischen Eigenschaften von Inselfilmen vor der Perkolationschwelle zu beschreiben, wird für gewöhnlich auf Effektiv-Medien-Theorien zurückgegriffen, insbesondere das Bruggeman-Modell [67]. Dieses nimmt an, dass der Film aus zwei Komponenten besteht, nämlich Ellipsoid-förmigen Einschlüssen in einer Matrix, die ein effektives Medium mit $\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{eff}}$ bilden, für das die Beziehung

$$f \frac{\epsilon_m - \epsilon_{\text{eff}}}{g\epsilon_m + (1-g)\epsilon_{\text{eff}}} + (1-f) \frac{\epsilon_v - \epsilon_{\text{eff}}}{g\epsilon_v + (1-g)\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (2.44)$$

gilt. ϵ_m und ϵ_v sind hierbei die dielektrischen Funktionen der beiden Komponenten, im vorliegenden Fall des Metalls und des Vakuums, f ist der Füllfaktor des Metalls (der Volumenanteil) und g der Depolarisationsfaktor, der von der Form der Einschlüsse abhängt ($g = \frac{1}{3}$ für Kugeln). Dies zeigt auch schon die große Schwäche des Bruggeman-Modells bei der Beschreibung von Filmen aus Metallinseln. Häufig ist die Morphologie zu komplex und die Partikel nicht gleichförmig genug, so dass eine Adaption nicht möglich ist [9].

Bei geschlossenen dünnen Metallfilmen führt eine Abweichung von der planparallelen Form ebenfalls zu starken Effekten auf die optischen Eigenschaften. Eine Rauigkeit, die sich in der Größenordnung der Wellenlänge der Photonen bewegt, geht einher mit Oberflächen, die bezüglich des einfallenden elektromagnetischen Feldes gekippt sind. Dies verursacht Streufelder, die das lokale elektrische Feld herabsetzen. Versucht man das Transmissionsverhalten dennoch mit dem eines glatten Filmes zu beschreiben, so führt dies zu einer im Vergleich zum *bulk*-Wert geringeren Plasmafrequenz [6, 68, 69]. Der Effekt ist umso stärker, je größer das Verhältnis $\Delta d/d$ zwischen der mittleren Oberflächenrauigkeit Δd und der Filmdicke d ist.

2.4 Wichtige Längenskalen für die IR-Spektroskopie an Metallfilmen

Für die Berechnung der optischen Eigenschaften dünner Filme wurden implizit einige Beziehungen als gegeben vorausgesetzt, die nun hier erläutert werden sollen [5].

2.4 Wichtige Längenskalen für die IR-Spektroskopie an Metallfilmen

Die untersuchten Leitungselektronen bewegen sich mit der Geschwindigkeit v_F fort. Während eines Zyklus des einfallenden EM Feldes legt ein Elektron die Propagationslänge $l_P = v_F/\omega$ zurück. Damit die Annahme einer ortsunabhängigen Feldstärke (lokale Optik) gilt, muss l_P kleiner sein als die Eindringtiefe $\delta = c/\omega_p$ des EM Feldes:

$$\omega > \frac{v_F \omega_p}{c}. \quad (2.45)$$

Dies beschränkt den Messbereich im Rahmen der lokalen Optik für jedes Metall zu kleinen Frequenzen hin.

Dass die Oberfläche bei dünnen Filmen einen großen Einfluss auf elektrische Transporteigenschaften hat, wurde in Abschnitt 2.1.3.1 gezeigt. Als Folgerung kann man nur dann eine homogene Leitfähigkeit im gesamten Filmvolumen annehmen, wenn die mittlere freie Weglänge $\Lambda = v_F \tau$ größer ist als d :

$$d < \frac{v_F}{\omega_\tau}. \quad (2.46)$$

In diesem Dickenbereich spüren alle Elektronen den Einfluss der Oberfläche.

Zuletzt muss noch bedacht werden, ob die im Drude-Modell enthaltene Annahme freier Elektronen gerechtfertigt ist. Nach dem Ioffe-Regel-Kriterium [70] muss $\Lambda > a$ gelten, damit die Annahme freier, nicht lokalisierter Elektronen haltbar ist. Dabei ist a der Abstand zweier Atome im Gitter. Übertragen auf die Relaxationsrate bedeutet diese Bedingung:

$$\omega_\tau < \frac{v_F}{2\pi ca}. \quad (2.47)$$

Ein Anwachsen von ω_τ über diese Grenze hinweg ist gleichbedeutend mit dem Zusammenbruch der elektrischen Leitfähigkeit nach dem Modell freier Elektronen, als Konzept einer freien Weglänge wird bedeutungslos, da die Wellenfunktionen der Elektronen innerhalb einer Einheitszelle abklingen. Setzt man für v_F , λ_F und ω_p die gängigen Relationen zur Elektronendichte ein, und nimmt weiterhin ein freies Elektron pro Zelle an ($k_F = \frac{\pi}{a}$) [71], kann man das Ioffe-Regel-Kriterium als Beziehung zwischen ω_τ und ω_p in der Einheit Wellenzahl schreiben:

$$\omega_\tau < 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{1/3} \cdot \omega_p^{4/3}. \quad (2.48)$$

Ein typischer Wert für diese Grenze ist somit 10000 cm^{-1} .

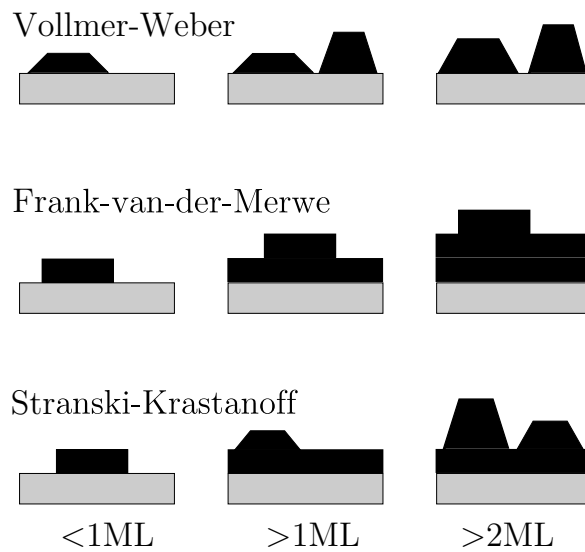


Abbildung 2.8: Das Schichtwachstum mit zunehmendem Bedeckungsgrad für die verschiedenen Wachstumsarten.

2.5 Filmwachstum

Um einen Überblick über die in der klassischen Oberflächenphysik bekannten Wachstumsmodi zu erhalten, wird kurz der phänomenologische Ansatz nach [72] erläutert, bei dem die Grenzflächenenergien betrachtet werden. Anschließend werden die Diffusion auf Oberflächen und die Keimbildungskinetik besprochen.

2.5.1 Grenzflächenenergien

Es wird zwischen drei Wachstumsarten unterschieden (siehe Abbildung 2.8). Beim Frank-van der Merve-Wachstum (*layer-by-layer growth* oder Lagenwachstum) ist die Bindung zwischen Substrat und Filmatom stärker als zwischen den Filmatomen untereinander. Erst wenn eine Lage abgeschlossen ist, beginnt das Wachstum der nächsten. Man erhält einen geschlossenen, atomar glatten Film. Den entgegengesetzten Fall stellt das Vollmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum) dar. Hier ist die Wechselwirkung zwischen den Filmatomen stärker als zwischen Substrat und Filmatom. Das Resultat ist eine aus Inseln bestehende Schicht. Das Stransky-Krastanov-Wachstum ist eine Überlagerung der beiden vorherigen Modi. Nach der Bildung einer oder mehrerer Monolagen, beginnt auf diesem glatten Film das Wachstum von Inseln.

Eine einfache Erklärung für das Auftreten der verschiedenen Wachstumsmodi

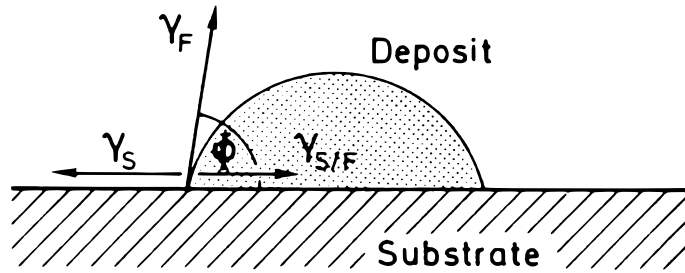


Abbildung 2.9: Vereinfachtes Bild des Kräftegleichgewichts beim Filmwachstum (aus [72]).

kann anhand einer Betrachtung der Oberflächenenergien gegeben werden. Die Oberflächenenergie γ , also die benötigte freie Energie pro Fläche, kann auch als Kraft pro Längeneinheit interpretiert werden. Durch Forderung eines Kräftegleichgewichts an einem Berührungspunkt von Substrat und Inselrand (siehe Abbildung 2.9), erhält man die Gleichung

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \phi, \quad (2.49)$$

wobei γ_S , γ_F und $\gamma_{S/F}$ die Oberflächenenergien der Substrat-Vakuum, Film-Vakuum und Substrat-Film Grenzflächen sind. Durch den Winkel ϕ können nun die Bedingungen für Lagenwachstum und Inselwachstum bestimmt werden. Für $\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F$ ist $\phi = 0$ und Lagenwachstum entsteht, wogegen für $\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F$ der Winkel $\phi > 0$ ist und sich Inseln bilden. Auch der Stranski-Krastanov-Modus kann in diesem Bild verstanden werden, wenn man eine Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Film annimmt ($a_S \neq a_F$). Die Gitterstruktur des aufgebrachtten Filmes passt sich der Gitterstruktur des Substrats an. Dieser Vorgang erfordert elastische Deformationsenergie. Der Übergang von Lagenwachstum zu Inselwachstum findet statt, wenn die Deformationsenergie die Adhäsionskraft im Innern des Filmes übertrifft.

2.5.2 Diffusion und Keimbildung

Wie die Morphologie eines Filmes im Einzelnen genau aussieht, hängt von vielen Faktoren ab. Die Diffusionslänge D der Adsorbatatome auf der Substratoberfläche fällt mit fallender Temperatur. Kleinere Diffusionslängen bewirken eine höhere Zahl an Inseln. Defekte und Verunreinigungen stellen Nukleationskeime dar. Mit der Zahl der Nukleationskeime steigt die Zahl der entstehenden Inseln. Eine erhöhte Inseldichte führt zu einem früheren Schließen des Filmes. Auch die Rate, mit der die Atome auf die Oberfläche treffen, beeinflusst das Film-

2 Theoretische Grundlagen

wachstum. An all diesen Punkten lässt sich feststellen, dass bei der Herstellung dünner Filme großer Wert auf wohldefinierte, reproduzierbare Messparameter gelegt werden muss, um verlässliche Aussagen treffen zu können.

Die Diffusion wird durch unterschiedliche Materialkonzentrationen auf der Oberfläche getrieben und ist proportional zum Diffusionskoeffizienten D , welcher wie folgt definiert ist:

$$D = \nu_0 e^{\frac{E_D}{k_B T}}. \quad (2.50)$$

Dabei ist E_D die Energiebarriere zwischen benachbarten Gitterplätzen und ν_0 die Sprungrate zwischen den Gitterplätzen, welche nur leicht temperaturabhängig ist.

Es wird nun eine Oberfläche betrachtet, die einem konstanten Flux F von Atomen ausgesetzt ist [73]. Die ankommenden Atome diffundieren auf der Oberfläche. Wenn sich zwei Atome treffen bilden diese zumindest kurzzeitig einen Cluster. Ob dieser Cluster stabil ist, hängt in erster Linie von der Temperatur ab, aber auch vom Flux. Die Clustergröße, die gerade noch nicht stabil ist, wird hier als kritisch bezeichnet. Je höher die Temperatur, desto höher die kritische Clustergröße, je höher die Rate, desto kleiner die kritische Clustergröße. Für die Bedeckung der Oberfläche mit stabilen Clustern Θ_s kann die Beziehung

$$\Theta_s = [\Theta(i+2)]^{\frac{i}{i+2}} \left(\frac{F}{\nu'}\right)^{\frac{i}{i+2}} \exp\left(\frac{E_i}{(i+2)k_B T}\right) \quad (2.51)$$

hergeleitet werden. Θ ist dabei das Produkt aus Zeit und Flux, also die totale Bedeckung der Oberfläche. i ist die Zahl der Atome in einem kritischen Cluster, ν' die Wahrscheinlichkeit für das Anwachsen eines Adatoms an einen bestehenden Cluster, und E_i die Energiedifferenz $iE^{(1)} - E^{(i)}$, wobei $E^{(1)}$ die Energie eines einzelnen Atoms ist und $E^{(i)}$ die Energie eines Clusters aus i Atomen. Aufgrund der Bindungsenergie ist E_i größer Null. Als Hauptergebnis kann festgestellt werden, dass die Bedeckung der Oberfläche mit stabilen Clustern exponentiell mit fallender Temperatur zunimmt. Je tiefer die Temperatur, desto früher wird sich also bei Inselwachstum ein geschlossener Film bilden.

In [9] wird gezeigt, dass unter der Annahme dreidimensionalen Inselwachstums und konstanter Rate aus dem *minimal model* [74] folgender Zusammenhang zwischen D und der Perkolationschwelle d_{crit} , welche den Übergang von vereinzelt Inseln zu einem geschlossenen Film bezeichnet, gilt:

$$d_{\text{crit}} \propto \sqrt{D}. \quad (2.52)$$

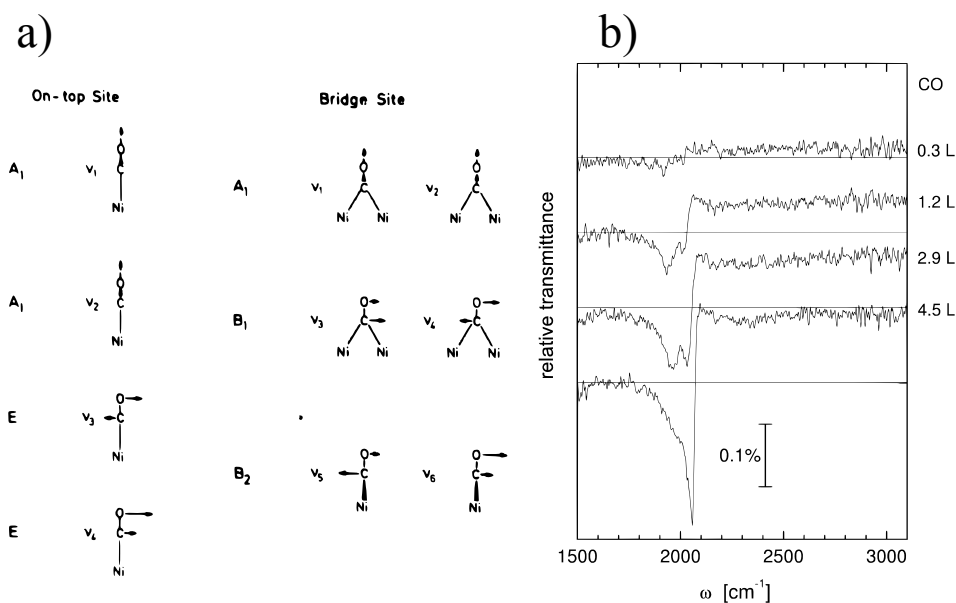


Abbildung 2.10: a) Die Schwingungsmoden des CO-Moleküls auf einer Metalloberfläche am Beispiel Ni für einfach koordinierte (*on-top site*, links), und zweifach koordinierte (Brückenplatz, rechts) Bindungen (aus [75]). b) Transmissionsspektren von CO auf 3 nm Fe(100) auf MgO(100) für verschiedene Bedeckungen gemessen bei $T = 100$ K (aus [76]).

Bestimmt man d_{crit} bei verschiedenen Temperaturen, kann aus dem Quotienten E_D berechnet werden.

2.6 Das CO-Molekül als Sonde für die Filmstruktur

Um mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie Informationen über die kristalline Beschaffenheit einer Metalloberfläche zu erhalten, kann auf das Kohlenmonoxid-Molekül (CO) als Sonde zurückgegriffen werden [77–79]. Die Lage und Form der Absorptionslinien eines Moleküls auf einem Metall hängt stark von der Orientierung der Metalloberfläche ab [80], aber auch von der Bedeckung [81] (also der Zahl adsorbierter Moleküle pro Fläche). Zudem kann ein Adsorbat durch verschiedene Prozesse Einfluss auf die dynamische Leitfähigkeit des Filmes nehmen [65, 77, 82, 83]. In Abhängigkeit von der Filmstruktur kann sowohl eine Änderung der CO-Absorptionslinien als auch eine breitbandige Änderung der Transmission erwartet werden.

2 Theoretische Grundlagen

Im Laufe der Arbeit kam eine interessante Frage bezüglich der kristallinen Struktur der Chrom-Filme auf. Zur Beantwortung wurden einige Experimente mit dem CO-Molekül als Sonde durchgeführt. Obwohl eine äußerst reichhaltige Literatur zur Adsorption von CO auf Metalloberflächen existiert, zum einen, weil das CO-Molekül theoretisch noch recht leicht handhabbar ist und daher vielfach als Modellsystem dient, und zum anderen, weil CO eine große Bedeutung in der Katalyseforschung hat, ist dem Autor keine schwingungsspektroskopische Untersuchung zu CO auf einkristallinen Chrom-Oberflächen bekannt. Dies erschwert die Auswertung, da keine Referenzdaten zur Verfügung stehen.

Die CO-Absorptionslinien

Das CO-Molekül besitzt in der Gasphase einen Schwingungsfreiheitsgrad sowie drei Translations- und zwei Rotationsfreiheitsgrade. Durch Adsorption auf einer Oberfläche werden aus den Translations-, und Rotationsfreiheitsgraden frustrierte Schwingungsfreiheitsgrade. Allerdings liegen bis auf die interne Streckschwingung alle Absorptionsbanden im ferninfraroten Spektralbereich, und waren daher mit dem verwendeten Aufbau nicht zugänglich. Ganz allgemein gilt für die IR-Spektroskopie von Adsorbaten auf Metalloberflächen, dass nur, wenn ein Dipolmoment vorliegt, welches eine Komponente parallel zum elektrischen Feld am Ort des Moleküls aufweist, das Licht an den Dipol koppeln kann und Absorptionslinien auftreten. Für die in dieser Arbeit ausschließlich benutzte Transmissionsgeometrie unter senkrechtem Lichteinfall bedeutet dies, dass die CO-Streckschwingung nur beobachtbar ist, wenn der Film nicht perfekt glatt ist. In diesem Fall kann sich das Molekül an Seitenwänden von Löchern und Erhebungen anlagern, wodurch ein Dipolmoment parallel zum E-Feld Vektor besteht und es anregbar wird.

Bei Eisen, welches wie Chrom ein bcc Übergangsmetall ist (*base centered cubic*, kubisch raumzentriert), beträgt die Differenz der Position der Absorptionsbande für auf der (1 1 1) und (1 0 0) Oberfläche adsorbiertes CO etwa 50 cm^{-1} [84, 85]. Dies soll als Anhaltspunkt für den bei Chrom zu erwartenden Effekt dienen.

Einfluss von Adsorbaten auf die Filmleitfähigkeit

Die eingangs erwähnte Beeinflussung der breitbandigen Transmission dünner Metallfilme durch adsorbierte Moleküle kann in vielen Fällen durch diffuse Streuung der Metall-Elektronen an den Adsorbat-Molekülen erklärt werden [82], wodurch die Oberflächenstreuung verstärkt wird (*surface friction*). Zusätzlich kann ein Ladungstransfer zwischen Oberfläche und Molekül eine Änderung der Elektronendichte verursachen [86]. Beiden Effekten kann Rechnung getra-

gen werden, indem man eine von der Adsorbatbedeckung abhängige Änderung der Drude-Parameter ω_p und ω_τ einführt [65]. Weiterhin kann die Hintergrundpolarisierbarkeit der Moleküle das ϵ_∞ des Filmes größer werden lassen [79], wobei dies in erster Linie für raue Filme eine Rolle spielt, bei denen die Moleküle Leerräume füllen können.

Die Bedeckung von Oberflächen mit Adsorbaten wird allgemein in Langmuir (L) angegeben. Dabei gilt:

$$1 \text{ L} = 1 \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1,33 \text{ mbar} \cdot \text{s} \quad (2.53)$$

Ein Langmuir entspricht bei einem Haftkoeffizienten von 1 einer Bedeckung der Oberfläche mit ungefähr einer Monolage Adsorbatmolekülen. Die genaue Bedeckung hängt noch von der Dichte der Oberflächenatome des betrachteten Filmes ab.

2.7 Eigenschaften verwendeter Materialien

In diesem Abschnitt werden die für die Auswertung der experimentellen Ergebnisse erforderlichen Eigenschaften des Substratmaterials Diamant, sowie der beiden für die Filmherstellung benutzten Metalle Aluminium (Al) und Chrom (Cr) erläutert. Am Ende des Abschnitts werden alle relevanten Materialparameter in einer Tabelle zusammengefasst.

2.7.1 Diamant

Diamant ist eine unter Normalbedingungen metastabile Modifikation des Kohlenstoffs [88]. Er kristallisiert in der Diamantstruktur, welche aus zwei interpenetrierenden kubisch-flächenzentrierten (fcc) Untergittern besteht, wobei das eine Basisatom um $\frac{\sqrt{3}}{4}a_{\text{Dia}}$ entlang der Raumdiagonalen verschoben ist (siehe Abbildung 2.11). Kohlenstoff gehört zur vierten Hauptgruppe. Bei Diamant sind die vier Außenelektronen sp^3 -hybridisiert. Daher bildet jedes Kohlenstoffatom mit seinen vier nächsten Nachbarn einen Tetraeder. Die aufgrund der sp^3 -Hybridisierung hohe Bindungsenergie ist die Ursache für die extreme Härte des Materials.

Auf die optischen Eigenschaften und die (100) Oberfläche wird im Folgenden näher eingegangen.

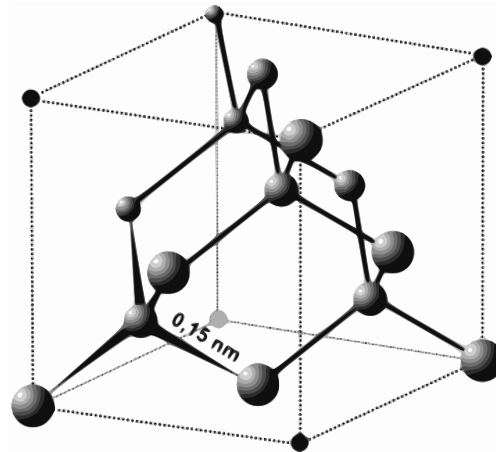


Abbildung 2.11: Die Einheitszelle der Diamantstruktur. Der Abstand nächster Nachbarn beträgt 0,154 nm und ist angedeutet. Die Gitterkonstante beträgt $a_{\text{Dia}} = 3,567 \text{ \AA}$ [87].

2.7.1.1 Die dielektrische Funktion von Diamant

Die Bandlücke von Diamant beträgt 5,5 eV [13]. Daher können mit IR-Strahlung keine Interbandübergänge angeregt werden. Aufgrund der zweiatomigen Basis der Diamantstruktur, gibt es zusätzlich zu den drei akustischen drei optische Phononenzweige [89]. Da aber die Basisatome identisch sind, ist mit der Auslenkung der beiden Untergitter gegeneinander kein Dipolmoment verbunden. Durch einen ein-Phonon-Prozeß kann in Diamant also kein Licht absorbiert werden [90–92]. Bei Prozessen, an denen mehrere Phononen beteiligt sind, entstehen jedoch Dipolmomente höherer Ordnung, an die das elektromagnetische Feld koppeln kann [93–99]. Durch die Erzeugung von zwei Phononen kann Licht im Bereich von etwa 1500 cm^{-1} bis 2660 cm^{-1} absorbiert werden (2660 cm^{-1} entspricht gerade der doppelten Energie der optischen Phononen am Γ -Punkt). Entsprechend kann bei drei-Phonon Prozessen Licht bis 3990 cm^{-1} absorbiert werden. Die möglichen Phononen Kombinationen ergeben sich aus dem Impulserhaltungssatz, d. h. die Summe der Impulse der erzeugten Phononen muss Null ergeben, da der Photonenimpuls vergleichsweise vernachlässigt werden kann. Zusätzlich gilt die Bedingung, dass ein Photon nicht mehrere Phononen aus demselben Zweig erzeugen kann [91, 92].

Der der Multiphononen-Absorption zugrunde liegende Prozeß ist gut verstanden. Eine quantitative Beschreibung des Absorptionsspektrums liegt allerdings noch nicht vor [97]. Es wurden daher zur Bestimmung der dielektrischen Funktion Brendel-Oszillatoren an ein gemessenes Transmissionspektrum angepasst

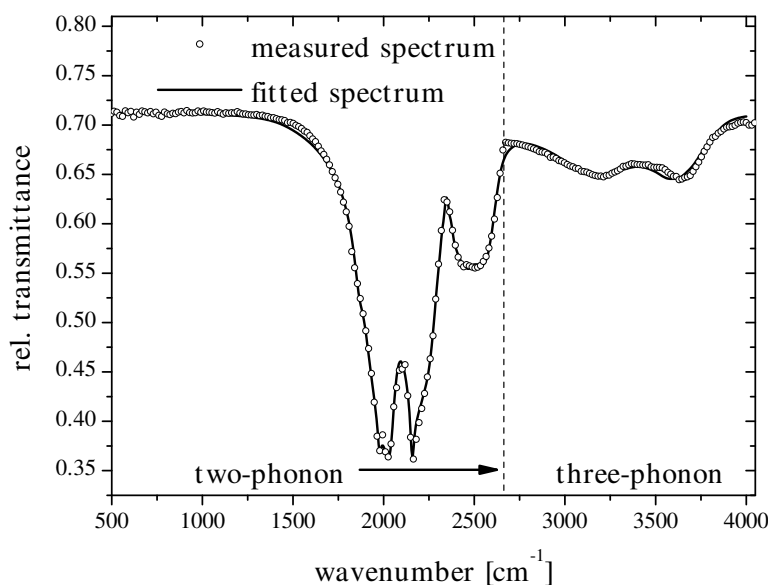


Abbildung 2.12: Die bei Raumtemperatur gemessene relative Transmission des Diamantsubstrats im Vergleich zu einem angepassten Spektrum im Bereich von 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Die Positionen der zwei-Phononen Banden wurden aus [96] entnommen.

(siehe Abbildung 2.12). Brendel-Oszillatoren sind die Summe über eine Faltung aus verschiedenen Lorentz-Oszillatoren und einer Gauss-Verteilung [100]. Die Resonanzfrequenzen für die Brendel-Oszillatoren wurden entsprechend der in [96] gefundenen Frequenzen für die Multiphononen-Absorption eingesetzt. Stärke, Dämpfung und Breite der Oszillatoren wurden als Parameter freigegeben. Ob Brendel-Oszillatoren für den angewendeten Zweck physikalisch gerechtfertigt sind, spielt in diesem Fall keine große Rolle, da lediglich der Wert der dielektrischen Funktion von Interesse ist, um später ϵ_{Film} korrekt berechnen zu können (siehe Gleichung 2.38). Daher sind auch die erhaltenen Fit-Parameter von keiner großen Relevanz. Wie aus Abbildung 2.12 ersichtlich, konnte zusammen mit der Hintergrundpolarisierbarkeit $\epsilon_{\infty} = 5,7$ [101] eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erzielt werden.

2.7.1.2 Die (1 0 0)-Diamantoberfläche

Die (1 0 0)-Oberfläche kann in zwei Rekonstruktionen vorliegen mit unterschiedlichen chemisorbierten Spezies [102]. Die saubere Oberfläche rekonstruiert bei $T = 1300 \text{ K}$ von (1×1) zu (2×1) [103], wobei die ungesättigten Bindungen von je zwei Atomen eine π -Bindung eingehen. Setzt man die Oberfläche einem

2 Theoretische Grundlagen

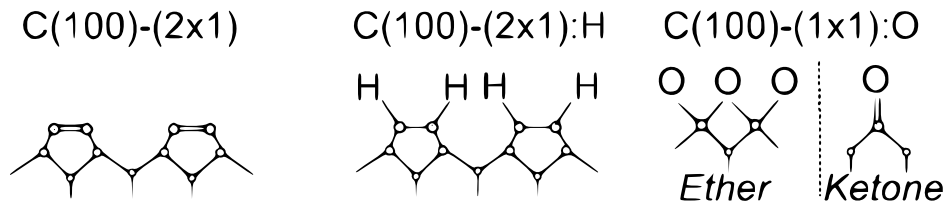


Abbildung 2.13: Verschiedene Rekonstruktionen der (100)-Diamantoberfläche (aus [109]).

Wasserstoff-Plasma aus, so wird die Doppelbindung der (2×1) -Rekonstruktion aufgebrochen und an jedes Oberflächenatom bindet sich ein Wasserstoffatom [103–105]. Das Resultat ist die $(2 \times 1):H$ -Rekonstruktion. Die Desorption des Wasserstoffs erfolgt bei $T \approx 1200$ K [106]. Zuletzt kann die Oberfläche auch durch Sauerstoffatome abgesättigt werden [107, 108]. Nicht ganz klar ist, ob sich das Sauerstoffatom auf einem Brückenplatz (Ether-artig, siehe Abbildung 2.13) an zwei Kohlenstoffatome bindet, oder eine Doppelbindung mit einem Atom eingeht [109]. Kürzlich veröffentlichte *ab initio* Rechnungen [110] deuten aber darauf hin, dass die Ether-artige Konfiguration energetisch stabiler ist. Noch stabiler soll nach dieser Rechnung die mit einer OH-Gruppe gesättigte Oberfläche sein. Sauerstoff desorbiert bei $T \approx 900$ K von der (100)-Oberfläche [106].

Mit den unterschiedlich terminierten Oberflächen gehen auch sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften einher [111]. Während die Austrittsarbeit für die $(1 \times 1):O$ -Oberfläche 1,7 eV beträgt, kann für $(2 \times 1):H$ eine negative Austrittsarbeit von etwa -1 eV festgestellt werden [109]. Die Austrittsarbeit hat natürlich einen großen Effekt auf die Schottky-Barrieren Höhen von Diamant-Metall Grenzflächen [20, 23, 29, 112, 113]. Die Wasserstoffterminierung führt außerdem unter Atmosphärenbedingungen zu einer Oberflächenleitfähigkeit [114, 115]. Diese wird hervorgerufen durch an der Oberfläche adsorbiertes Wasser, welches mittels einer Redox-Reaktion der Oberfläche Elektronen entzieht und eine leitfähige Verarmungszone entstehen lässt [116, 117]. Man erhält eine p-dotierte Oberfläche. Die Oberflächenleitfähigkeit ist in manchen Fällen von Nutzen, schließt die Wasserstoff terminierte Oberfläche aber für andere Anwendungen aus, bei denen hohe Spannungsdurchbruchfestigkeit nötig ist, wie etwa beim Bau von Detektoren.

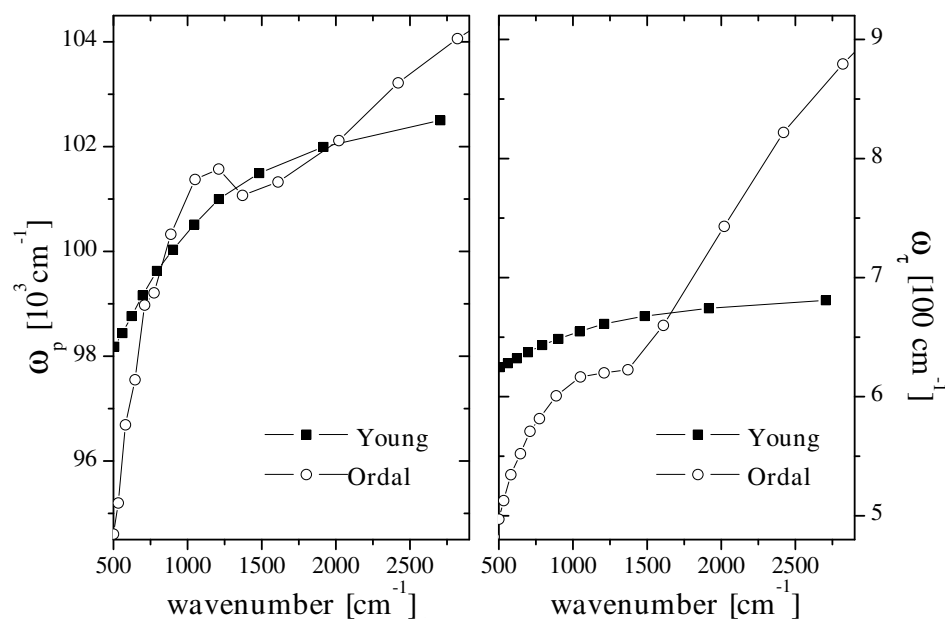


Abbildung 2.14: Die Drude-Parameter für Aluminium. Links die Plasmafrequenz, rechts die Relaxationsrate. Experimentelle Daten von Ordal [121] werden verglichen mit einer Frequenzabhängigkeit als Folge des von Young [122] berechneten Renormalisierungsparameters $\lambda(\omega)$.

2.7.2 Aluminium

Aluminium ist ein Element der dritten Hauptgruppe und weist eine fcc Struktur auf. Es wird in der Mikroelektronik vielfach als Material für Leiterbahnen benutzt, weshalb gerade das Wachstum von Aluminium auf Silizium Gegenstand intensiver Forschung war und ist [32, 118–120].

Verfügbare optische Daten zu Aluminium wurden von Shiles *et al.* gesammelt und einer Konsistenz-Prüfung unterzogen [123]. Die erhaltenen Werte für Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion wurden von Ordal *et al.* [121] tabelliert. Beiträge aus Interband-Übergängen können unterhalb von 5000 cm^{-1} in guter Näherung vernachlässigt werden [124]. Mit Hilfe von Gleichungen 2.26 und 2.27 konnten hieraus die frequenzabhängigen Drude-Parameter errechnet werden. Im betrachteten Frequenzintervall ändert sich ω_p um etwa 10%, ω_τ dagegen beinahe um einen Faktor drei. Beide steigen mit der Frequenz an.

In Abschnitt 2.1.1 wurde erläutert, dass Elektronen-Phononen Wechselwirkungen eine Frequenzabhängigkeit für beide Parameter verursachen. Young hat $\lambda(\omega)$ für Aluminium berechnet [122]. Das Ergebnis ist ein Wert größer Null, der monoton fallend in der Frequenz ist. Nach Gleichungen 2.5 und 2.6 führt

2 Theoretische Grundlagen

dies zu mit der Frequenz steigenden Drude-Parametern, was den vorliegenden Daten entspricht.

In Abbildung 2.14 werden die experimentellen Daten verglichen mit der durch $\lambda(\omega)$ verursachten Frequenzabhängigkeit ($\lambda(\omega)$ ist nur bis etwa 3000 cm^{-1} bekannt). ω_p^0 und ω_τ^0 wurden dabei so angepasst, dass die Übereinstimmung möglichst gut ist. Für ω_p wird die Frequenzabhängigkeit gut durch $\lambda(\omega)$ beschrieben. Das lokale Maximum bei 1000 cm^{-1} ist vermutlich auf einen schwachen Beitrag aus Interband-Übergängen zurückzuführen. ω_τ dagegen zeigt in den experimentellen Daten eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Frequenz, als dies aus $\lambda(\omega)$ folgt. Der Grund ist höchstwahrscheinlich die Nichtberücksichtigung der Elektron-Elektron Wechselwirkung (siehe Gleichung 2.4).

Da aber die Variation von ω_p klein ist und bei den durchgeführten Messungen die Relaxationsraten der Filme weit oberhalb der des *bulk*-Materials lagen, wird für die Auswertung der Messdaten eine Frequenzabhängigkeit bei beiden Parametern vernachlässigt. Die Mittelwerte aus den im Intervall $500\text{ cm}^{-1} - 5000\text{ cm}^{-1}$ errechneten Parametern sollen als *bulk*-Werte dienen:

$$\omega_p^{\text{bulk}} = 100800\text{ cm}^{-1}, \quad (2.54)$$

$$\omega_\tau^{\text{bulk}} = 780\text{ cm}^{-1}. \quad (2.55)$$

2.7.3 Chrom

Chrom gehört zu den Übergangsmetallen, welche eine nur teilweise gefüllte *d*-Schale auszeichnet. Im Unterschied zu den einfachen Metallen und den Edelmetallen dominieren diese *d*-Elektronen die Eigenschaften der Übergangsmetalle, da das *d*-Band das Fermi-Niveau mit einschließt [38]. Zur Bestimmung der Fermi-Fläche können daher nicht nahezu freie Elektronen angenommen werden, sondern die *tight-binding*-Näherung muss benutzt werden. Das Ergebnis ist eine von der Kugelgestalt stark abweichende Fermi-Fläche.

Chrom ist ein kubisch-raumzentriertes (bcc) Metall. Allerdings existieren auch hiervon abweichende Phasen. Dies wird in einem eigenen Abschnitt besprochen.

2.7.3.1 Die dielektrische Funktion von Cr

Während zahlreiche Veröffentlichungen zu den optischen Eigenschaften von Chrom im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich existieren [125–133], gilt dies weit weniger für das IR. Es finden sich im Wesentlichen zwei konkurrierende Angaben.

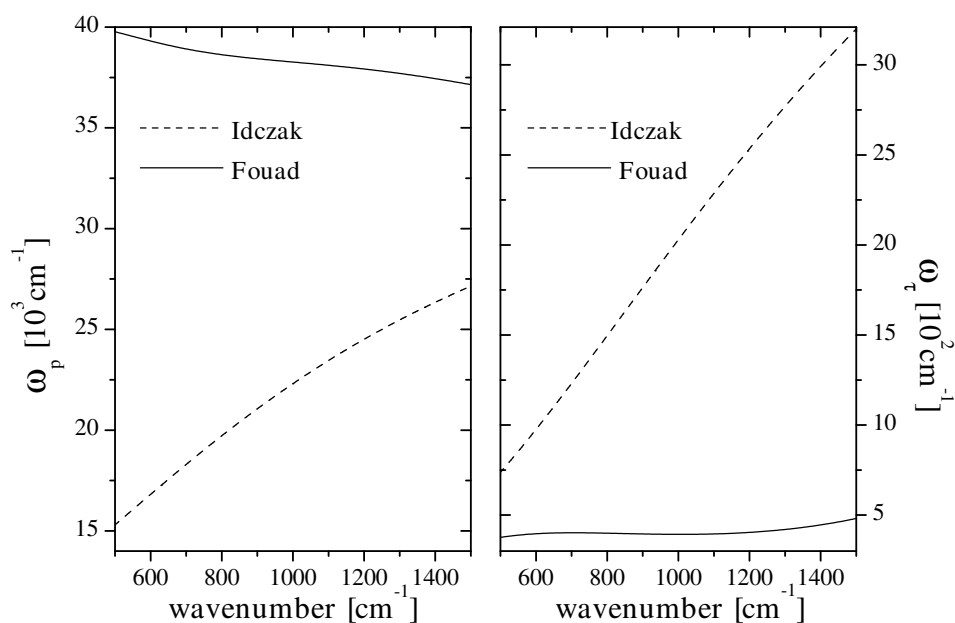


Abbildung 2.15: Die Drude-Parameter für Chrom. Links die Plasmafrequenz, rechts die Relaxationsrate. Es werden Parameter verglichen, die aus experimentellen Daten von Fouad [134], bzw. Idczak [40] (zwei-Band-Modell) errechnet wurden.

Zwei-Band-Modell

In Abschnitt 2.1.1 wurde erwähnt, dass die elektronischen Eigenschaften von Übergangsmetallen durch zwei-Band-Modelle beschrieben werden können. Chrom verfügt über 5 Elektronen in der $3d$ -Schale und ein Elektron in der $4s$ -Schale. Daher liegt hier eine Anwendung des zwei-Band-Modells nahe. In der Tat existiert eine Veröffentlichung von Idczak [40], in der optische Daten zu Cr mit dieser Methode ausgewertet wurden. Das Ergebnis sind Drude-Parameter für zwei Bänder, nämlich

$$\omega_{p1} = 8250 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_{\tau1} = 90 \text{ cm}^{-1}, \qquad (2.56)$$

$$\omega_{p2} = 35600 \text{ cm}^{-1} \qquad \omega_{\tau2} = 6460 \text{ cm}^{-1}, \qquad (2.57)$$

sowie $\epsilon_\infty = 12$. Berechnet man die dielektrische Funktion als Summe der durch die beiden Parameter-Paare hervorgerufenen Suszeptibilitäten, können die vier Werte zu zwei frequenzabhängigen Drude-Parametern zusammengefasst werden (siehe Gleichungen 2.7 und 2.8).

Ein-Band-Modell

Fouad *et al.* wiederum haben in ihrer Arbeit Literaturdaten mit eigenen Messungen kombiniert (die Daten von Idczak scheinen dabei übersehen worden zu sein) und diese mit einem ein-Band-Modell ausgewertet [134]. Das Ergebnis ist zum Einen, dass Interband-Übergänge nur unterhalb von etwa 1500 cm^{-1} vernachlässigt werden können. Zum Anderen wurden als frequenzunabhängige Drude-Parameter die Werte $\omega_p = 38200\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_\tau = 413\text{ cm}^{-1}$ ermittelt.

Für eine eingehendere Analyse wurden die von Fouad zusammengetragenen Werte für $\epsilon(\omega)$ extrahiert und daraus frequenzabhängige Drude-Parameter bestimmt. Als Mittelwerte ergibt diese Analyse $\omega_p = 36650\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_\tau = 440\text{ cm}^{-1}$. Das Ergebnis wird in Abbildung 2.15 mit den aus dem zwei-Band-Modell errechneten Werten verglichen.

Es sind große Unterschiede ersichtlich, sowohl die Frequenzabhängigkeit als auch die Absolutwerte betreffend. Das zwei-Band-Modell zeigt für beide Parameter eine starke Frequenzabhängigkeit, bei den Daten von Fouad ist diese vergleichsweise schwach (weniger als 10% Variation für beide Parameter). Desweiteren weist das zwei-Band-Modell eine recht kleine Plasmafrequenz auf, ähnlich der von Titan [135]. Die Relaxationsrate ist sehr hoch, nahe dem Wert für Blei [135]. Die Daten von Fouad dagegen ergeben Parameter, die nahe an denen für Molybdän liegen [135], welches ebenso wie Chrom über eine d^5s^1 -Konfiguration der Außenschale verfügt und daher ähnliche elektronische Eigenschaften haben sollte.

Eine endgültige Aufklärung über die optischen Eigenschaften von Chrom soll später erfolgen.

2.7.3.2 Allotropie von Cr

Wie erwähnt kann Chrom, welches gewöhnlich ein bcc Metall ist, in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen. Eine solche Eigenschaft eines Materials wird Allotropie genannt. Zunächst wird fcc Chrom besprochen.

fcc Chrom

Tomanek *et al.* haben untersucht, wie sich die relative Zunahme der Oberflächenenergie mit abnehmender Größe auf die kristalline Struktur eines Festkörpers auswirkt [136]. Das Ergebnis ist ein Übergang zur fcc-Struktur für kleine Cluster aus bcc Metallen ab einem gewissen kritischen Durchmesser d_{crit} . Die Herleitung wird kurz wiedergegeben.

Die Bindungsenergie $E_B(i)$ eines Atoms i kann ausgedrückt werden durch

die Bindungsenergie E_b eines Atoms im *bulk*:

$$E_B(i) = \sqrt{\frac{Z_i}{Z_{\text{bulk}}}} E_b + E_R. \quad (2.58)$$

Z_i und Z_{bulk} bezeichnen die Koordinationszahl des Atoms i , bzw. eines *bulk*-Atoms, E_b ist eine Materialkonstante. E_R berücksichtigt repulsive Wechselwirkungen und kann bei der Berechnung von Gleichgewichtszuständen vernachlässigt werden. Für Z_i wird die Zahl nächster Nachbarn eingesetzt. Zur Berechnung der gesamten Bindungsenergie E_B eines Clusters aus N Atomen muss zwischen den Oberflächenatomen und den *bulk*-Atomen unterschieden werden:

$$E_B = (N - N_s) E_b + N_s E_s. \quad (2.59)$$

N_s ist die Zahl der Oberflächenatome (alle Atome mit $Z_i < Z_{\text{bulk}}$) und E_s ihre mittlere Bindungsenergie. Nun lässt sich die Differenz der Bindungsenergien für fcc und bcc errechnen:

$$\begin{aligned} E_B(\text{fcc}) - E_B(\text{bcc}) &= (N - N_s) [E_b(\text{fcc}) - E_b(\text{bcc})] \\ &\quad + N_s [E_s(\text{fcc}) - E_s(\text{bcc})] \\ &= N [E_b(\text{fcc}) - E_b(\text{bcc})] \\ &\quad + N_s [E_s(\text{fcc}) + E_b(\text{fcc}) - E_s(\text{bcc}) + E_b(\text{bcc})] \end{aligned} \quad (2.60)$$

In dieser Formel wurde angenommen, dass $\frac{N_s}{N}$ gleich ist für fcc und bcc, was in guter Näherung gegeben ist. Die Bedingung für einen Übergang von bcc zu fcc lautet

$$E_B(\text{fcc}) - E_B(\text{bcc}) = 0. \quad (2.61)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.58 kann unabhängig von der Struktur geschrieben werden:

$$N_s [E_s - E_b] = E_b \sum_{i=1}^{N_s} \left[\sqrt{\frac{Z_i}{Z_{\text{bulk}}}} - 1 \right]. \quad (2.62)$$

$E_b(\text{bcc})$ und $E_b(\text{fcc})$ sind beide um wenigstens eine Größenordnung größer als ihre Differenz. Es wird daher, unter Verwendung von 2.62, 2.60 in 2.61 eingesetzt und durch $N E_b$ geteilt, wobei für E_b sowohl $E_b(\text{bcc})$ als auch $E_b(\text{fcc})$

2 Theoretische Grundlagen

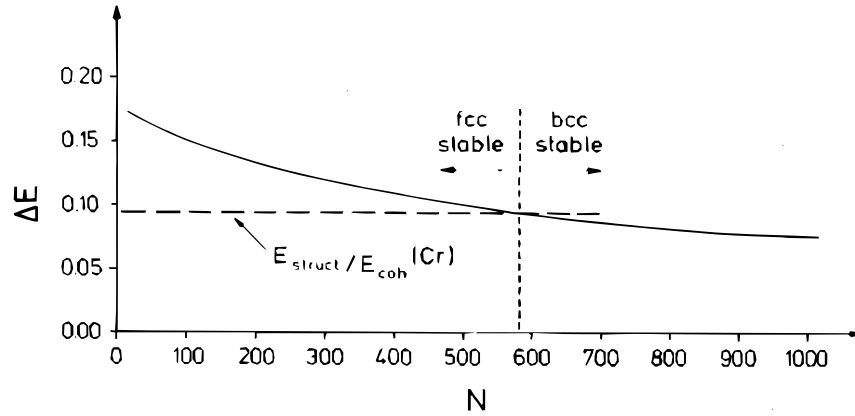


Abbildung 2.16: Strukturelle Stabilität kleiner Chrom-Cluster. Die durchgezogene Linie ist die Energiedifferenz für fcc und bcc Cluster (rechte Seite von Gleichung 2.63), aufgetragen über die Zahl der Clusteratome (aus [136]). Die gestrichelte Linie ist die relative Änderung der *bulk*-Bindungsenergie bei Chrom. Der Schnittpunkt zeigt den Phasenübergang an (580 Atome).

verwendet werden kann. Als Bedingung für den Phasenübergang erhält man:

$$\frac{E_b(\text{bcc}) - E_b(\text{fcc})}{E_b} = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^{N_s} \left[\sqrt{\frac{Z_i}{Z_{\text{bulk}}}} - 1 \right] - \sum_{i=1}^{N_s} \left[\sqrt{\frac{Z_i}{Z_{\text{bulk}}}} - 1 \right] \right]. \quad (2.63)$$

Die linke Seite der Gleichung setzt sich aus Materialkonstanten zusammen, welche in [137] berechnet wurden. Die rechte Seite hängt nur von der Struktur des Clusters ab, um genau zu sein von seiner Oberfläche.

In Abbildung 2.16 sind linke und rechte Seite von Gleichung 2.63 eingezeichnet. Der Schnittpunkt gibt den Übergang von fcc zu bcc an. Er liegt für Chrom bei 580 Atomen, was einem Durchmesser von etwa $d_{\text{crit}} = 2,5$ nm entspricht. Bei Clustern mit $d > d_{\text{crit}}$ überwiegt die geringere Bindungsenergie der bcc Struktur, für $d < d_{\text{crit}}$ überwiegt die geringere Oberflächenenergie der fcc Struktur. Bei 2,5 nm sollte also ein durch unterschiedliche Oberflächenenergien verursachter struktureller Phasenübergang stattfinden.

Tatsächlich finden sich einige Arbeiten, in denen eine fcc Struktur für Chrom vorgefunden wurde. Brodsky *et al.* konnten fcc Cr mit $d < 2$ nm mittels Transmissionselektronenmikroskopie in Au/Cr/Au Stapeln nachweisen [138]. Dabei stellten sie auch fest, dass fcc Cr im Gegensatz zu bcc Cr ein Supraleiter ist mit $T_c \approx 2$ K. Durbin *et al.* bestätigten diese Messung durch Bestimmung der Struktur einer 2,5 nm dicken Cr-Schicht, heteroepitaktisch gewachsen auf Au(100),

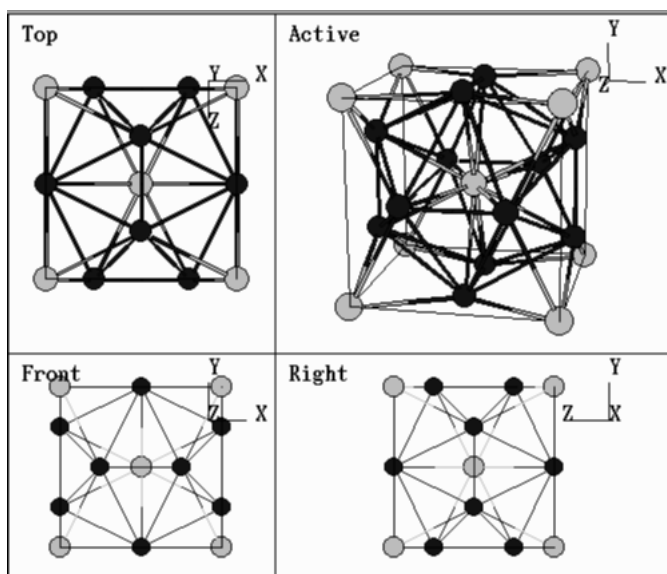


Abbildung 2.17: Die A15-Struktur.

mittels Röntgen-Diffraktionsmessungen (*x-ray diffraction, XRD*) [139]. Huh *et al.* schließlich führten XRD-Messungen an freien Cr-Clustern durch und fanden ebenfalls eine fcc-Struktur vor [140]. Als kritischen Durchmesser bestimmten sie 2,6 nm.

Zusätzlich zu den experimentellen Bestätigungen der fcc-Phase liegen auch Rechnungen zur elektronischen Struktur vor. Xu *et al.* führten Bandstruktur Rechnungen durch [141]. Das Hauptergebnis ist eine deutlich höhere Elektronendichte N an der Fermi-Kante von $N(E_F) = 2,2 \frac{1}{\text{eV Atom}}$ im Vergleich zu $N(E_F) = 0,59 \frac{1}{\text{eV Atom}}$ für bcc Cr [142]. Guo *et al.* bestätigten im Wesentlichen dieses Ergebnis und berechneten zusätzlich die Gitterkonstante zu $a_{\text{fccCr}} = 3,62 \text{ \AA}$ [142].

A15 Chrom

Vom bisher Gesagtem abweichend, wurde vielfach von in der A15-Struktur (siehe Abbildung 2.17) vorliegendem Cr berichtet [143–148], welches von den betreffenden Autoren auch als δ -Cr bezeichnet wird. Für diesen Fall ist die Datenlage weit unklarer. Clustergrößen von 3 bis 100 nm werden angegeben [147]. Allen Messungen ist gemein, dass sie unter relativ schlechten Vakuum-Bedingungen ($p \sim 10^{-6}$ mbar) auf amorphen Substraten durchgeführt wurden. Während in [143–146, 149, 150] geschlossen wurde, dass die A15-Struktur ein reines Cr Allotrop sei, wird in [151, 152] die Meinung vertreten, es handle sich um ein Chromoxid. O’Keefe *et al.* schließlich führten systematische Studien

2 Theoretische Grundlagen

zum Einfluss von Verunreinigungen auf das Wachstum dünner Chrom-Filme durch [153]. Hierzu wurde dünne Cr-Filme hergestellt, die mittels Kathodenzerstäubung von einem mit Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigtem Target aufgebracht wurden. Es konnte nachgewiesen werden, dass die A15-Struktur sich nur ausbildet, wenn 8-15% Sauerstoff im Cr vorliegt. Für kleinere Konzentrationen bildet sich bcc Chrom, bei höheren Konzentrationen Chromoxid. Bei einem 8-15%-igen Anteil liegt der Sauerstoff elementar vor, was mit Photoelektronenspektroskopie (PES) nachgewiesen wurde. Die Schlussfolgerung lautet: A15-Cr ist eine metastabile Phase von Chrom, welche durch Sauerstoff-Verunreinigungen stabilisiert wird. Durch Erhitzen auf etwa $T \approx 0,3T_{\text{Schmelz}}$ erfolgt eine Umwandlung zu bcc Chrom. Die genau benötigte Temperatur für die Phasenumwandlung hängt ab vom Grad der Sauerstoff-Verunreinigung.

Tabellierte Materialparameter

| | Diamant | Aluminium | Chrom | |
|---|------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| | | | bcc | fcc |
| Gitterkonstante a [Å] | 3,567 [87] | 4,05 [154] | 2,88[155] | 3,62 [142] |
| Brechungsindex n | 2,387 [101] | - | - | - |
| Plasmafrequenz ω_p [cm ⁻¹] | - | 100800 [135] | 36650 [134] | - |
| Relaxationsrate ω_τ [cm ⁻¹] | - | 780 [135] | 440 [134] | - |
| Magnetismus (bei $T = 298$ K) | nicht magnetisch | paramagnetisch | antiferromagnetisch | - |
| Elektronenkonfiguration | $2sp^3$ | $3s^23p^1$ | $3d^54s^1$ | - |
| Elektronendichte $N(E_F)$ [$\frac{1}{\text{eV Atom}}$] | 0 | 1,56 | 0,59 [142] | 2,2 [141] |
| Fermi-Geschwindigkeit v_F [$\frac{\text{m}}{\text{s}}$] | - | $2 \cdot 10^6$ [156] | $1,55 \cdot 10^6$ [134] | - |
| Dichte [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$] | 3,52 | 2,7 | 7,14 | - |
| spez. elek. Leitfähigkeit [$\frac{\text{S}}{\text{m}}$] | isolierend | $40 \cdot 10^6$ [157] | $7,1 \cdot 10^6$ [157] | - |
| Schmelzpunkt [K] | - | 932 [158] | 2176 [158] | - |

2.8 Literatur zu den untersuchten Systemen

Zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen Aluminium auf C(100) und Chrom auf C(100) existieren in erster Linie PES-Messungen zur Bestimmung der Höhe der Schottky-Barriere an der Metall-Diamant-Grenzfläche. Aus diesen lassen sich nur schwer Rückschlüsse ziehen auf die Leitfähigkeit der Metallfilme, welche mit der Infrarot-Spektroskopie untersucht wird. Manchmal ergeben sich dennoch wertvolle Informationen. Daher wird eine kurze Übersicht über die vorliegenden Daten gegeben.

2.8.1 Aluminium auf Diamant

Maier *et al.* haben mit PES und Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction, LEED*) das Wachstum von Al auf C(100):H und C(100)-(2 × 1) untersucht [159]. Während auf der Wasserstoff-terminierten Oberfläche bereits nach 3,3 Å Al kein LEED-Bild des Substrats sichtbar war, konnte es auf der (2 × 1) rekonstruierten Oberfläche auch nach 13,2 Å noch beobachtet werden. Zusammen mit der Feststellung, dass die zeitliche Entwicklung der *core level peaks* keinem Lagenwachstum entspricht, kann auf ein Inselwachstum geschlossen werden für Al auf C(100)-(2 × 1). Ein *chemical shift* der *core level peaks*, der eine Reaktion zwischen dem Aluminium und dem Substrat an der Grenzfläche anzeigen würde, wurde nicht gemessen. Ebenso fand kein messbarer Ladungstransfer zwischen Metall und Substrat statt. Die Hälfte des aufgebrachten Aluminiums war oxidiert, obwohl der Druck im Bereich von 10^{-10} mbar lag. Dies wird auf die sehr kleine Aufdampftrate von 4 Monolagen/h zurückgeführt.

Was die Art des Aluminium-Diamant-Kontakts betrifft, so herrscht Einigkeit darüber, dass es sich um einen Schottky-Kontakt handelt [29, 113, 160, 161]. In [160] wird die Barrierenhöhe für einen bei Raumtemperatur aufgedampften Film zu 1,05 eV bestimmt. Beim Tempern der Probe auf über 700 K konnte die Entstehung von Aluminiumcarbid (Al_3C_4) an der Grenzschicht nachgewiesen werden, was mit dem Übergang zu einem ohmschen Kontakt einhergeht.

2.8.2 Chrom auf Diamant

Auch hier handelt es sich um einen Schottky-Kontakt [29, 30], dessen Barrierenhöhe durch Tempern vermindert werden kann [30]. Die Minderung der Barrierenhöhe konnte mittels Transmissionselektronenmikroskopie auf die Bildung einer Chromcarbid-Schicht zurückgeführt werden. Nach einem Tempern



Abbildung 2.18: Transmissionselektronenmikroskopie Aufnahme einer Chrom-Diamant-Grenzfläche. Durch Tempern auf 600 °C für 10 min wurde eine 1 nm dicke Chromcarbid-Schicht erzeugt (aus [30]).

bei 600 °C für 10 min bestand die Grenzfläche aus einer 1 nm dicken Schicht Cr₃C₂ (siehe Abbildung 2.18).

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Messmethoden, die verwendeten Apparaturen, sowie die Messprozeduren erläutert, um ein Verständnis der erhaltenen experimentellen Daten zu ermöglichen.

3.1 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie ist das wichtigste Messverfahren dieser Arbeit und soll daher genauer beleuchtet werden.

Das Frequenzspektrum der IR-Quelle wird mittels eines Michelsoninterferometers fouriertransformiert. Dabei dient ein im Infraroten durchlässiger Kristall als Strahlteiler. Durch diesen wird der einfallende Strahl in zwei Teilstrahlen zerlegt, die an einem festen und einem beweglichen Spiegel reflektiert werden (siehe Abbildung 3.1). Die reflektierten Strahlen werden wieder zusammengeführt und interferieren, wobei sie einen Gangunterschied Δx aufweisen, der von der Stellung des beweglichen Spiegels abhängt. Die Positionsänderung des beweglichen Spiegels wird mit Hilfe eines Helium-Neon-Lasers bekannter Wellenlänge λ_{Laser} gemessen. Der Laserstrahl wird ebenso wie der IR-Strahl durch das Interferometer geleitet. Aus dem entstehenden Interferogramm kann bei Kenntnis von λ_{Laser} die Positionsänderung bestimmt werden.

Man betrachte zunächst das E-Feld einer Überlagerung zweier um Δx phasenverschobener monochromatischer Strahlen:

$$E(x,t) = \frac{1}{2}E_0 e^{i(kx-\omega t)}(1 + e^{ik\Delta x}). \quad (3.1)$$

Am Detektor wird nun die Intensität $I(\Delta x)$ gemessen:

$$I(\Delta x) = |E|^2 = \frac{1}{2}E_0^2(1 + \cos(k\Delta x)) = I_0(1 + \cos(k\Delta x)). \quad (3.2)$$

Da es sich um polychromatisches Licht handelt, ist $I(\Delta x)$ eine Funktion der Wellenzahl k und es muss über alle k integriert werden:

$$I(\Delta x) = \int_0^\infty I(k)(1 + \cos(k\Delta x))dk = \text{const.} + \int_0^\infty I(k) \cos(k\Delta x)dk. \quad (3.3)$$

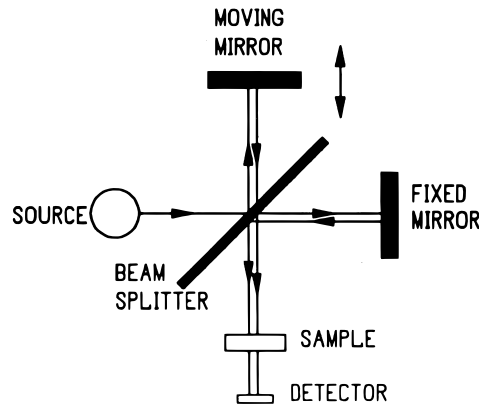


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers (aus [162]). Das polychromatische Licht der Strahlquelle passiert den Strahlteiler bzw. wird daran reflektiert. Die beiden Strahlteile werden von einem festen bzw. beweglichen Spiegel zurückreflektiert und interferieren in Abhängigkeit von der Position des beweglichen Spiegels. Nach Durchquerung der Probe trifft der Strahl auf den Detektor. Dieser misst zeitaufgelöst die Intensität. Mittels einer Fouriertransformation kann daraus das Spektrum im Frequenzraum berechnet werden.

Die Fouriertransformierte dieser Intensität ist dann gerade das Frequenzspektrum $I(k)$:

$$I(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\Delta x} I(\Delta x) d\Delta x. \quad (3.4)$$

Natürlich hängt $I(k)$ zunächst in erster Linie von der Art des Detektors, der Strahlquelle und anderen äußeren Parametern ab, die nicht weiter von Interesse sind. Um diese „Gerätefunktion“ zu eliminieren werden die an der Probe gemessenen Spektren $P(\omega)$ immer in Bezug auf eine Referenzmessung $R(\omega)$ betrachtet. Die relative Transmission T der Probe ist dann

$$T(\omega) = \frac{P(\omega)}{R(\omega)}. \quad (3.5)$$

Wie bereits erwähnt, ist es in der IR-Spektroskopie üblich die Wellenzahl nicht mit k , sondern mit ω zu bezeichnen und diese in cm^{-1} anzugeben.

Das Spektrometer

Bei allen vorliegenden Messungen wurde ein *Bruker IFS66 v/S* FTIR-Spektrometer benutzt. Als Strahlteiler diente ein Kaliumbromid (KBr) Kristall. Als Lichtquelle fungierte ein so genannter Globalar, also ein Stück Siliziumcarbid, das durch Widerstandsheizung zum Glühen gebracht wird. Das gesamte Spektrometer ist während einer Messung auf $p = 4 \text{ mbar}$ evakuiert, um störende Einflüsse atmosphärischer Gase zu verhindern. Es standen drei Detektoren zur

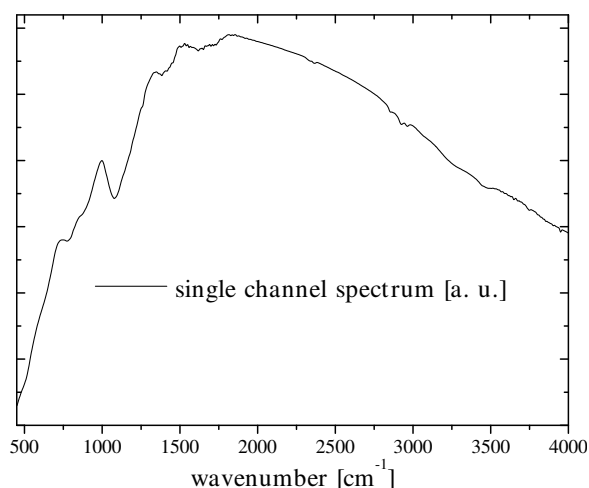


Abbildung 3.2: Ein mit dem verwendeten Aufbau gemessenes Einkanalspektrum. Es wurde der DTGS-Detektor verwendet.

Verfügung, ein DTGS-Detektor und zwei MCT-Detektoren.

Deuteriertes Triglycerinsulfat (DTGS) ist ein ferroelektrischer Kristall, dessen Elementarzelle kein Inversionszentrum besitzt. Aufgrund dieser Asymmetrie besitzt er ein elektrisches Dipolmoment und damit eine permanente Polarisierung. Bei Erwärmung durch IR-Strahlung verändern sich die Abstände im Kristallgitter und damit auch die Dipolmomente und die Polarisierung. Dadurch entstehen Ladungen auf der Oberfläche, die als elektrisches Signal abgegriffen werden können. Dieses Signal ist proportional zur Änderung der Strahlungsleistung. DTGS-Detektoren zeichnen sie sich durch eine hohe Stabilität aus und müssen nicht gekühlt werden.

Quecksilber-Cadmium-Tellurid (*Mercury-Cadmium-Telluride, MCT*) ist ein Halbleiter, dessen Bandlücke durch Änderung der chemischen Zusammensetzung $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ variiert werden kann. Bei $T = 77\text{ K}$ liegt sie in der Größenbereich von 100 meV . Demzufolge kann Licht ab einer Frequenz von etwa 800 cm^{-1} Elektronen ins Leitungsband heben und damit die Leitfähigkeit erhöhen. Diese Änderung der Leitfähigkeit durch Interband-Übergänge wird gemessen. MCT-Detektoren zeichnen sich, wie Halbleiter-Detektoren allgemein, durch eine sehr hohe Ansprechgeschwindigkeit aus. Dies ist auch der große Vorteil gegenüber DTGS-Detektoren. Der Unterschied beträgt etwa zwei Größenordnungen. Es besteht jedoch auch ein erheblicher Nachteil. Bei hohem Photonen-Flux weisen MCT-Detektoren einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen einfallender Lichtintensität und gemessenem Signal auf. Dies lässt sich zurückführen auf eine Verringerung der Lebenszeit der erzeugten Ladungsträger durch Auger-Rekombinationen [163]. Auger-Rekombinationen werden erst bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen wichtig, da es sich um eine drei-Teilchen Wechselwirkung handelt, und hängen damit von der einge-

strahlten Intensität ab. Es existieren diverse Ansätze diese Nichtlinearität zu kompensieren [164–166]. Am einfachsten aber ist es zwei Dinge zu beachten: Wählt man bei der Messung eine kleine Blende oder defokussiert den Strahl, kann man im linearen Bereich des Detektors bleiben. Ist eine größere Blende aufgrund des benötigten Signal-Rausch Verhältnisses unumgänglich, kann bei nur geringen Intensitätsunterschieden zwischen Referenz- und Probenmessung das Verhalten des Detektors als in diesem kleinem Bereich linear genähert werden. Misst man Relativspektren von weit unter 100% Transmission mit einem MCT bei hoher Intensität, muss man sich darüber im Klaren sein, dass man relative Abweichungen von etwa 5% in Kauf nimmt.

Die beiden zur Verfügung stehenden MCT-Detektoren unterscheiden sich in ihren Messbereichen und Empfindlichkeiten. Der schmalbandige Detektor ist um etwa eine Größenordnung empfindlicher als der breitbandige. Dafür kann man mit dem breitbandigen Detektor herunter bis 450 cm^{-1} messen, wogegen der schmalbandige den Messbereich nach unten auf etwa 700 cm^{-1} beschränkt. Zusätzlich ist die Nichtlinearität beim schmalbandigen Detektor aufgrund seiner höheren Empfindlichkeit bei gleicher Blende deutlich stärker.

3.2 Die UHV-Kammer

Für die Untersuchung dünner Metallfilme unter kontrollierten Bedingungen ist die Güte des Vakuums von essentieller Bedeutung. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar dauert es, unter der Annahme eines Haftkoeffizienten von eins, gerade eine Sekunde, bis eine saubere Oberfläche vollständig mit Molekülen aus dem Restgas bedeckt ist. Für eine mehrstündige Messreihe sollte der Druck also im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar liegen. Dies ist in der verwendeten Apparatur der Fall. Bei einem Vakuum von $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar spricht man von Ultrahochvakuum (UHV).

Die UHV-Anlage ist unterteilt in Transfersystem und Hauptkammer, welche durch ein Plattenventil getrennt werden können. Dadurch ist es möglich beim Einschleusen einer Probe lediglich das Transfersystem zu belüften, was ein Ausheizen der gesamten Anlage bei jedem Probenwechsel erspart. Nach dem Einbringen der Probe in die Hauptkammer, kann jene in die Kammermitte ausgerichtet werden. In dieser Position ist es möglich, während des Aufdampfens eines dünnen Filmes IR-Spektren aufzunehmen (siehe Abbildung 3.3). Es handelt sich also um eine *in-situ* Messung. Prinzipiell sind sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen möglich. In dieser Arbeit wurde allerdings ausschließlich in Transmission bei senkrechtem Lichteinfall gemessen. Der IR-Strahl wird mittels justierbarer Spiegel auf die Probe fokussiert. Nach

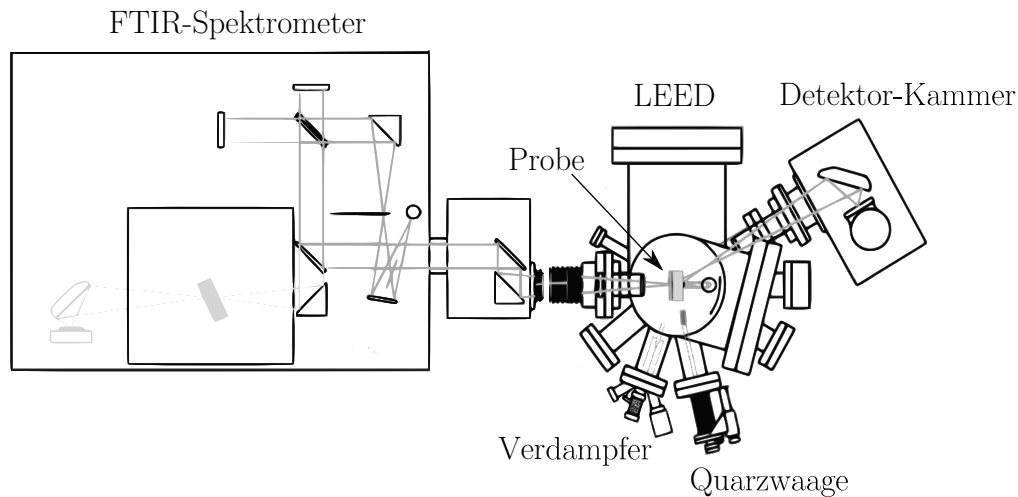


Abbildung 3.3: Der Messaufbau mit UHV-Kammer und Spektrometer. Die Verbindung erfolgt über eine Einkoppelkammer, die ebenso wie die Detektor-Kammer zusammen mit dem Spektrometer evakuiert wird. Als Material für Ein- und Auskoppelfenster wird KBr verwendet.

dem Durchqueren der Probe wird der Strahl durch weitere Spiegel auf den Detektor geleitet, welcher nicht im UHV platziert ist, sondern in einer eigenen Kammer, die wie das Spektrometer auf etwa 4 mbar evakuiert wird. Ein- und Auskoppelfenster der UHV-Kammer für den IR-Strahl bestehen aus KBr-Kristallen. Diese weisen bis herunter zu 400 cm^{-1} eine hohe Transmissivität auf [167]. Der Proben-Manipulator ist ausgestattet mit einem Kryostaten und zwei Heizfilamenten. Die dadurch erreichbaren Temperaturen liegen im Bereich von ca. 100 K – 1000 K. Prinzipiell ist auch eine Kühlung mit flüssigem Helium möglich, dies wurde aber nicht angewandt.

Im Folgenden wird auf einzelne Komponenten der Anlage näher eingegangen.

Der Verdampfer

Zum Aufbringen der untersuchten Metalle wurde ein Elektronenstoß-Verdampfer vom Typ *EFM 3* der Firma *Omicron* benutzt. Das Funktionsprinzip ist einfach. Das Verdampfergut befindet sich in einem Tiegel, welcher auf eine Spannung von 1 kV gelegt werden kann. Um den Tiegel ist ein Filament angebracht, aus dem durch Glühemission Elektronen austreten können, die dann auf den Tiegel beschleunigt werden und diesen durch ihre kinetische Energie erhitzen. Die verdampfenden Metallatome können den Verdampfer durch eine Lochblende verlassen. Dabei passieren sie noch ein Metallrohr, den Fluxmonitor, welcher gegen den Rest der Anlage elektrisch isoliert ist.

3 Experimentelle Grundlagen

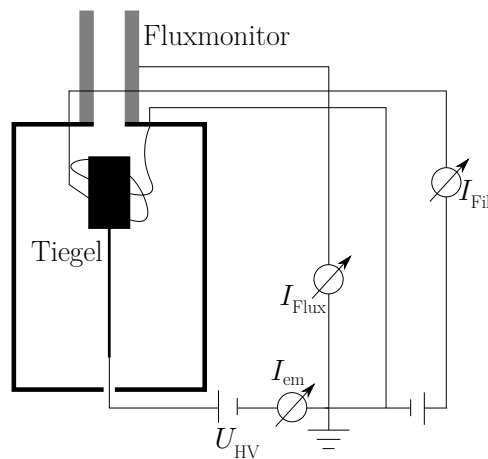


Abbildung 3.4: Der Verdampfer. Der auf der Spannung U_{HV} liegende Tiegel wird durch aus einem Filament austretende Elektronen geheizt. Die verdampfenden Atome werden teilweise ionisiert und erzeugen einen Strom I_{Flux} zwischen Fluxmonitor und Masse.

Beim Verdampfen wird ein bestimmter Teil der Atome ionisiert. Einige der erzeugten Ionen treffen beim Verlassen des Verdampfers auf den Fluxmonitor und verursachen einen messbaren Strom. Unter der Annahme, dass der Anteil ionisierter Atome konstant ist, bietet der Flux eine Kontrollmöglichkeit für die Konstanz der Aufdampfrate während der Messung. Eine Aussage über die absolute Rate ist damit nicht möglich, da der Fluxstrom stark von der Geometrie, d. h. der genauen Position von Tiegel, Filament und Fluxmonitor zueinander, abhängt. Zusätzlich kann er noch von weiteren Faktoren beeinflusst werden, wie in der Auswertung gezeigt werden soll. Oberhalb des Fluxmonitors ist ein Shutter angebracht, womit ein Aufdampfexperiment gestartet und beendet werden kann ohne den Verdampfer ein- oder ausschalten zu müssen. Abbildung 3.4 zeigt schematisch die eben beschriebene Funktionsweise eines Elektronenstoß-Verdampfers.

Chrom sublimiert bei der für die Messungen benötigten Rate direkt in die Gasphase. In dieser Hinsicht ist es ein problemloses Material und kann aus Wolframtiegeln verdampft werden. Zu beachten ist allerdings, dass es zahlreiche Chromoxide gibt, die Verunreinigungen verursachen könnten. Hierauf wird in der Auswertung näher eingegangen.

Aluminium dagegen muss flüssig vorliegen, um verwertbare Raten zu erreichen. Daraus ergeben sich große experimentelle Schwierigkeiten, da flüssiges Aluminium zum Einen sehr reaktiv ist und mit den meisten Metallen Legierungen eingeht, und zusätzlich die Tiegelwände benetzen und herauskriechen kann. Durch einen Tiegel-Einsatz aus Bornitrid, das chemisch sehr stabil ist und eine geringe Oberflächenenergie aufweist, können diese Probleme verringert werden. Für Details sei auf [168] verwiesen.

Die Quarzwaage

Aus Gleichung 2.40 wird ersichtlich, dass eine genaue Kenntnis der Dicke der aufgedampften Metallschichten von Nöten ist, um aus den gemessenen Spektren die dynamische Leitfähigkeit berechnen zu können. Hierzu wurde eine Quarzwaage benutzt. Diese besteht im Wesentlichen aus einem Quarzkristall, auf dessen Vorder- und Rückseite Elektroden aufgedampft sind. Quarz ist ein piezoelektrischer Kristall. Durch Anlegen einer Wechselspannung wird er zu einer resonanten Dickenschwingung angeregt. Diese Resonanzfrequenz liegt für die verwendeten Kristalle bei 6 MHz. Die genaue Frequenz hängt von der Dicke und der Dichte des Kristalls ab [169]. Durch das Aufdampfen eines Materials ändert sich die Masse des Kristalls und somit seine Resonanzfrequenz. Diese Änderung der Resonanzfrequenz wird mit Hilfe eines Frequenzzählers ausgelesen. Ist die Dichte des aufgebrauchten Materials bekannt, kann aus der zeitabhängigen Massenänderung die Änderung der Schichtdicke bestimmt werden. Sie wird Aufdampfrate genannt und in der Einheit s/nm angegeben.

Da die Resonanzfrequenz des Kristalls auch eine Funktion der Temperatur ist, wird die Temperatur der verwendeten Quarzwaage mittels einer Wasserkühlung stabilisiert. Ansonsten würde sich der Kristall durch die vom Verdampfer emittierte Strahlung erwärmen, wodurch die Bestimmung der Aufdampfrate verfälscht werden würde.

LEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction, LEED*) ist eine Standardtechnik der Oberflächenphysik [170, 171]. Elektronen einer Primärenergie von 10 – 1000 eV werden auf die Probe beschleunigt und an der Oberfläche gebeugt. 100 eV entsprechen einer De-Broglie-Wellenlänge von $1,2 \text{ \AA}$, was im Bereich atomarer Abstände liegt. Zusätzlich beträgt die Eindringtiefe von Elektronen dieser Energie nur wenige Atomlagen [172]. Die erhaltene Information bezieht sich also tatsächlich nur auf die Oberfläche. Zu Beugungsreflexen kommt es, wenn die Laue-Gleichung erfüllt ist, die Änderung des Wellenvektors der gebeugten Elektronen gerade ganzzahligen Vielfachen eines reziproken Gittervektors entspricht. Bei einer LEED-Messung wird somit das reziproke Gitter der Oberfläche abgebildet.

Wendet man die Methode auf eine Isolatoroberfläche an, so tritt das Problem auf, dass sich diese durch die niederenergetischen Elektronen auflädt. Bei kleinen Energien wird dadurch die Probe auf das Potential der Elektronen gehoben, wodurch wiederum keine weiteren Elektronen die Oberfläche erreichen können. Um an Isolatoroberflächen Messungen mit Elektronen vornehmen zu können, muss daher die Elektronenenergie hoch genug sein, um durch Erzeugung von Sekundärelektronen die Probe auf einem konstanten Potential

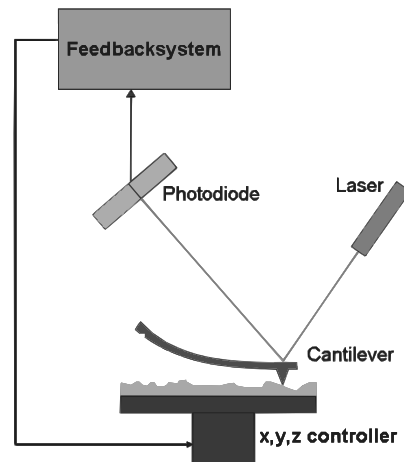


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines AFM. Während die Spitze über die Oberfläche fährt, wird der Abstand Spitze-Probe über einen Regelkreis konstant gehalten. Als Regelsignal dient ein an der Spitze reflektierter Laserstrahl, der auf eine 4-Quadranten-Photodiode fällt.

zu halten [173]. Für undotierten Diamant liegt der *secondary emission crossover* bei etwa 100 eV [174].

3.3 Das Rasterkraftmikroskop

Durch die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope, AFM*) ist es seit über 20 Jahren möglich, die Oberfläche von Isolatoren auf atomarer Ebene abzubilden [175].

Eine Spitze mit wenigen Nanometern Durchmesser, die an der Unterseite einer Blattfeder befestigt ist, wird zeilenweise über eine Oberfläche geführt. Dabei verbiegt sich die Blattfeder in Abhängigkeit von der Morphologie der Oberfläche. Diese Verbiegung wird gemessen, indem die Position eines an der Oberseite der Blattfeder reflektierten Laserstrahls durch eine Photodiode erfasst wird (siehe Abbildung 3.5). Über einen Regelkreis wird die Höhe der Probe ständig so angepasst, dass die Auslenkung der Feder konstant gehalten wird. Die Höhenänderung wie auch die laterale Bewegung der Spitze erfolgt über Piezoelemente und kann daher sehr fein geregelt werden. Die Höhenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Position der Spitze gibt die Morphologie der Oberfläche wieder.

Für die Messungen stand ein AFM vom Typ *Multimode* des Herstellers *Digital Instruments* zur Verfügung. Das Gerät ist nicht an die UHV-Kammer angeschlossen, die zu untersuchenden Proben müssen also ausgeschleust werden. Die als Folge auftretende Oxidierung der Metallfilme muss unter Umständen berücksichtigt werden.

Für die Auswertung und Bearbeitung der AFM-Aufnahmen wurde das freie Programm *gwyddion* [176] verwendet.

3.4 Probenpräparation und Messprozedur

In diesem Abschnitt soll erläutert werden, in welcher Weise die Experimente durchgeführt wurden und worauf besonders acht gelegt wurde.

Alle hier vorgestellten Messungen wurden mit ein und demselben Diamant als Substrat durchgeführt. Es handelt sich um einen Einkristall, der von der Firma *Element 6* per CVD-Verfahren hergestellt wurde. Dass es sich tatsächlich um einen Einkristall handelt, wurde mittels Polarisationsmikroskopie überprüft. Hierbei wurden keine Weitwinkelkorngrenzen festgestellt. Die Größe des Diamanten beträgt in etwa $4,5 \times 4,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Zwischen den einzelnen Experimenten musste natürlich jeweils der vorher aufgedampfte Metallfilm entfernt und die Oberfläche möglichst reproduzierbar von Verunreinigungen befreit werden. Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

- Zunächst wurde der Diamant in einer ca. 240°C heißen Lösung aus konzentrierter Schwefelsäure (ca. 100 ml) und Kaliumnitrat für eine halbe Stunde gereinigt. Dabei entstehen hochreaktive NO_2^+ -Ionen. Diese lösen sowohl Aluminium- als auch Chrom-Filme auf. Zusätzlich sollten sie eventuell vorhandenen amorphen Kohlenstoff (Graphit) entfernen und zu einer Sauerstoff-terminierten Oberfläche führen.
- Mit der Zeit erwies sich, dass durch Hinzufügen eines weiteren Reinigungsschritts reproduzierbarere Ergebnisse erzielt wurden. Nach [30] wurde der Diamant zusätzlich in einer kochenden 1:1:1 Lösung aus $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HClO}_4$ gereinigt. Auch hierbei entstehen NO_2^+ -Ionen, die denselben Effekt haben sollten wie im vorherigen Reinigungsschritt.
- Zur Beseitigung der Chemikalien-Rückstände wurde der Diamant nun in hochreinem Wasser (HPLC Wasser, Verunreinigungen $<5\text{ppm}$) und/oder Isopropanol (*pro analysi*, Abdampfdruckstände $<10\text{ppm}$) unter Zuhilfenahme eines Ultraschall-Bads gereinigt. Hier wurde nach einiger Zeit auf die Reinigung im Isopropanol verzichtet, da der Eindruck entstand dies führe zu einem besseren Ergebnis.
- Vor der Befestigung am Probenhalter wurde das Substrat mit Optik-Papier abgewischt, damit keine Trockenränder zurückbleiben.
- Nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer wurde der Diamant für einige Stunden auf etwa 300°C geheizt um verbliebene Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen zu entfernen.

3 Experimentelle Grundlagen

Es bleibt festzuhalten, dass die Verwendung von Diamant in der Oberflächenphysik mit zwei Problemen behaftet ist: Aus nahe liegenden Kostengründen kann man nicht für jedes Experiment auf einen neuen Kristall zurückgreifen, wie dies bei der Verwendung von beispielsweise Silizium oder gängigen Ionenkristallen der Fall ist. Bei letzteren kann sogar *in-situ* der Kristall gespalten werden [177], um eine möglichst perfekte Oberfläche zu erhalten. Des Weiteren ist es auch nicht möglich wie bei Metall-Einkristallen die Oberfläche durch Beschuss mit Argon-Ionen (*sputtern*) und anschließendes Ausheilen von Verunreinigungen und Defekten zu befreien. Wie bereits erwähnt ist Diamant eine metastabile Modifikation des Kohlenstoffs. Sowohl der Beschuss mit Ionen als auch Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen würden zu einer Graphitisierung der Oberfläche führen.

Es bleibt nur die Möglichkeit, den Diamant *ex-situ* nasschemisch zu präparieren. Umso wichtiger ist es, den Erfolg der Präparation vor Beginn der Messung zu kontrollieren. In der vorliegenden Arbeit wurde dies mit Hilfe des verfügbaren LEED-Systems durchgeführt. Vor dem Aufdampfen der Metallfilme wurde überprüft, ob das Substrat ein Beugungsbild lieferte. War dies nicht der Fall, wurde davon ausgegangen, dass die Reinigung fehlgeschlagen ist und der Diamant wurde ausgeschleust um erneut der Reinigungsprozedur unterworfen zu werden.

Die verwendeten Metalle wiesen eine Reinheit von 99,999% (Chrom), bzw. 99,9999% (Aluminium) auf. Die Aufdampfrate wurde vor und nach jedem Experiment mit Hilfe der Quarzwaage bestimmt (während des Aufdampfens auf die Probe ist dies aus geometrischen Gründen nicht möglich). Aus der Rate und der verstrichenen Zeit konnte so die Filmdicke auf dem Diamant-Substrat bestimmt werden. Wiesen die vor und nach der IR-Messung bestimmten Raten größere Abweichungen auf, wurde mit dem Fluxstrom als Anhaltspunkt eine entsprechende Zu- oder Abnahme in die Berechnung der Schichtdicke miteinbezogen.

Bei den Chrom-Experimenten wurde, sofern nicht anders vermerkt, der Verdampfer so lange ausgegast, bis die gewünschte Rate bei einem Druck von $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht werden konnte. Bei den Aluminium-Experimenten war dies nicht zu erreichen (für Ursachen siehe [168]). Hier ist der Druck bei jedem Experiment angegeben.

Für die Begasung mit CO wurde die Gasleitung mindestens wenige Tage vor dem Experiment mit einer Turbopumpe evakuiert. Die Reinheit des verwendeten CO-Gases betrug 99,97%, das Gasangebot erfolgte über ein Feindosierventil.

Bei etwaigen AFM-Messungen wurde darauf geachtet, dass der Film direkt nach dem Ausschleusen aus dem UHV untersucht wurde.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

Zunächst erfolgt eine kurze Charakterisierung des verwendeten Diamant-Substrats. Anschließend werden die Untersuchungen dünner Aluminium- und Chrom-Filme auf der (100)-Diamantoberfläche besprochen. Der Schwerpunkt liegt hierbei eindeutig auf den Chrom-Filmen, da sich diese als physikalisch interessanter erwiesen haben. Aluminium auf Diamant erfüllt die Funktion eines Vergleichssystems.

4.1 Das Diamant-Substrat

Die Herstellung einkristalliner Diamant-Wafer ist noch nicht standardisiert, wobei dies vor Allem für die Bearbeitung der Oberfläche gilt. Daher war es vor den eigentlichen Messungen notwendig, das verwendete Substrat zu charakterisieren. Aufgrund des Herstellungsprozesses ist zudem denkbar, dass die beiden Seiten des Wafers unterschiedliche Beschaffenheiten aufweisen. Während die Oberseite nach dem Wachstum nur noch poliert wird, muss die Unterseite zunächst durch ein Laser-Schneideverfahren vom CVD-Substrat getrennt werden. Dies könnte zu deutlich unterschiedlichen Morphologien führen. Zusätzlich ist zu bedenken, dass die Vielzahl der Metallisierungen und Reinigungen in ätzenden Lösungen das Substrat mit der Zeit verändern könnten. Daher muss geklärt werden, in wie weit alle Messungen, unabhängig von ihrem Zeitpunkt, auf der gleichen Oberfläche durchgeführt wurden. Ein IR-Spektrum des Diamanten wurde bereits in Abschnitt 2.7.1.1 präsentiert und analysiert. Die Transmission wird durch die *bulk*-Eigenschaften bestimmt. Es ist daher kein Einfluss durch die zuvor durchgeführten Behandlungen zu erwarten, was den gemachten Beobachtungen entspricht. Weniger gilt dies natürlich für die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats. Diese wurde mit Hilfe von LEED und AFM in gewissen Abständen untersucht.

Abbildung 4.1 zeigt Beugungsbilder des verwendeten Diamanten bei 130 eV zu verschiedenen Zeitpunkten. 130 eV ist die niedrigste Energie, für die ein Beugungsbild beobachtet werden konnte. Bei kleineren Energien war eine Messung aufgrund von Aufladungseffekten nicht möglich. Dies ist in guter

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

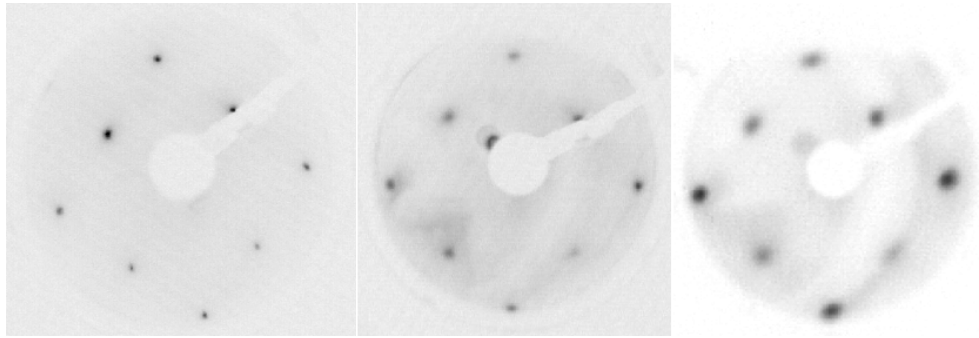


Abbildung 4.1: LEED-Bilder des Diamant-Substrats bei einer Elektronenenergie von 130 eV (zur besseren Erkennbarkeit invertiert dargestellt). Von links nach rechts: nach ca. 5, 25 und 40 Aufdampfexperimenten. Alle Beugungsbilder zeigen eine (1×1) -Rekonstruktion der (100) -Oberfläche. Allerdings werden die Beugungspunkte mit zunehmender Zeit verschwommener, was auf kleiner werdende Domänen hinweist.

Übereinstimmung mit dem in [174] beobachteten *secondary emission crossover* für undotierten Diamant von etwa 100 eV. Alle Beugungsbilder zeigen eine (1×1) -Rekonstruktion der (100) -Oberfläche, wie sie nach der gewählten Präparationsprozedur auch erwartet wird (siehe Abschnitt 3.4). Ob die Oberfläche durch die Säurebehandlung tatsächlich Sauerstoff-terminiert ist, kann mit dieser Methode nicht entschieden werden. Es war möglich von beiden Seiten des Substrats ähnliche Beugungsbilder zu erhalten. Es ist kein durch den Herstellungsprozess verursachter Unterschied der beiden Oberflächen zu erkennen.

Augenfällig ist eine Verbreiterung der Beugungsmaxima mit zunehmender Zahl durchgeführter Experimente. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Metallisierungen und anschließenden Säurebäder kristallographische Defekte an der Oberfläche verursachen. Eine Möglichkeit die defektreichen obersten Lagen durch Politur zu beseitigen bestand nicht.

Abbildung 4.2 zeigt AFM-Messungen beider Seiten des Substrats zu drei Zeitpunkten, die in etwa mit denen der LEED-Untersuchungen übereinstimmen. Zunächst ist festzuhalten, dass kein gravierender Unterschied zwischen den beiden Seiten besteht. Die beobachteten Oberflächenstrukturen sind vermutlich auf die vom Hersteller durchgeführten Politurprozesse zurückzuführen. Eine zeitliche Veränderung ist nicht klar auszumachen. Die mittlere quadratische Rauigkeit R_{rms} (*root mean square roughness*), also das Mittel der Abweichungsquadrate zwischen den einzelnen Höhenpunkten $z(x,y)$ und dem Mittelwert \bar{z} , ändert sich nur minimal und liegt bei knapp 1 nm.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch wiederholte Metallisie-

rungen und Ätzbäder atomare Defekte an der Oberfläche verursacht werden, was sich im LEED-Bild durch unschärfere Beugungsmaxima und erhöhte Hintergrundintensität bemerkbar macht. Die mesoskopische Beschaffenheit der Oberfläche, die mittels AFM untersucht wurde, wird dagegen kaum geändert. Wie in [177] gezeigt wurde, beeinflussen Oberflächendefekte das Filmwachstum dahingehend, dass sie als Nukleationskeime dienen. Dadurch erfolgt die Perkolation des Filmes bei kleinerer Schichtdicke. Bei der Auswertung der Untersuchungen an Cr-Filmen wird darauf zu achten sein, ob ein solcher Effekt beobachtbar ist, da diese Messungen über einen großen Zeitraum mit vielen Ätz- und Metallisierungsschritten erfolgten. Die wenigen Messungen an Al-Filmen wurden hingegen direkt hintereinander durchgeführt. Daher kann hier ein Einfluss durch eine unterschiedliche Zahl an Substratdefekten bei den verschiedenen Experimenten vernachlässigt werden.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

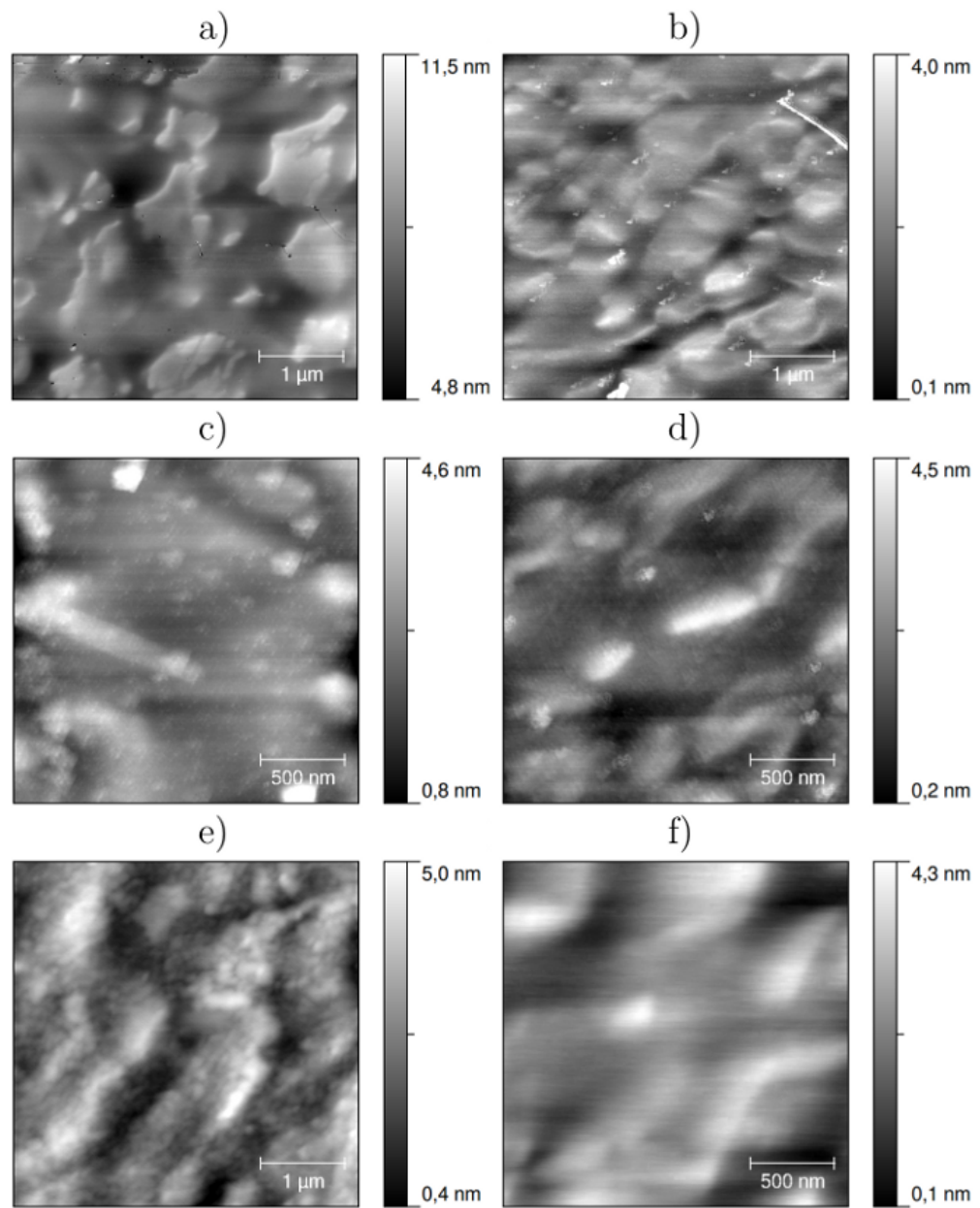


Abbildung 4.2: Von oben nach unten: AFM-Aufnahmen des Substrats zu drei verschiedenen Zeitpunkten. Linkes und rechtes Bild wurden auf verschiedenen Seiten gemessen. Der R_{rms} -Wert beträgt für die einzelnen Bilder: a) 1 nm, b) 0,6 nm, c) 0,6 nm, d) 0,7 nm, e) 0,9 nm, f) 0,8 nm.

4.2 Aluminium auf Diamant

Das Wachstum dünner Aluminium-Filme auf der (100)-Diamantoberfläche wurde für zwei verschiedene Substrattemperaturen untersucht, nämlich Raumtemperatur (RT) und $T = 115$ K. Die Ergebnisse werden zunächst getrennt betrachtet und abschließend einer vergleichenden Diskussion unterzogen.

Bevor die dynamische Leitfähigkeit bestimmt werden kann, muss noch überprüft werden, in welchen Bereichen die Relationen aus Abschnitt 2.4 erfüllt sind. Aus Gleichung 2.45 folgt, dass bei Al für $\omega > 700$ cm⁻¹ die Anwendung lokaler Optik gerechtfertigt ist. Die Analyse der Daten sollte daher oberhalb dieser Frequenz stattfinden. Die mittlere freie Weglänge Λ beträgt für Aluminium 33 nm. Selbst wenn die Stoßrate durch Dünnschichteffekte auf 2500 cm⁻¹ erhöht wird, liegt sie noch bei 10 nm. In diesem Bereich kann eine über die Schichtdicke homogene Leitfähigkeit angenommen werden. Das Ioffe-Regel-Kriterium (Gleichung 2.47) ergibt, wenn man als etwas stärkere Bedingung eine freie Weglänge von mindestens der Gitterkonstanten statt dem atomaren Abstand fordert, ein Zusammenbrechen des freien Elektronen Modells für Relaxationsraten größer 25000 cm⁻¹.

4.2.1 Wachstum von Aluminium auf Diamant bei Raumtemperatur

Es gelang in zwei Fällen bei Raumtemperatur einen leitfähigen Film herzustellen. Da die beiden Ergebnisse qualitativ gleich und auch quantitativ sehr ähnlich sind, wird hier nur eine Messreihe besprochen und diese als repräsentativ angenommen. Für das Ergebnis der anderen Messung wird auf [168] verwiesen.

4.2.1.1 Messung

Der Film wurde mit einer Rate von ~ 550 s/nm aufgedampft, die Enddicke beträgt 9,6 nm. Die angegebenen Dicken sind als mittlere Dicken zu verstehen, wie sie aus der auf die Quarzwaage gedampften Masse errechnet werden können. Der Fehler in der Bestimmung der Aufdampftrate kann mit 10% abgeschätzt werden. Der Druck lag während des Experiments bei $6,5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Als spektrale Auflösung wurde 16 cm⁻¹ gewählt, es wurde über 150 scans gemittelt. Die Messzeit pro Spektrum betrug 54 s, dies entspricht einer Dickenänderung von etwa 1 Å. Es wurde der DTGS-Detektor verwendet, eine Nichtlinearität muss nicht berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.1).

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

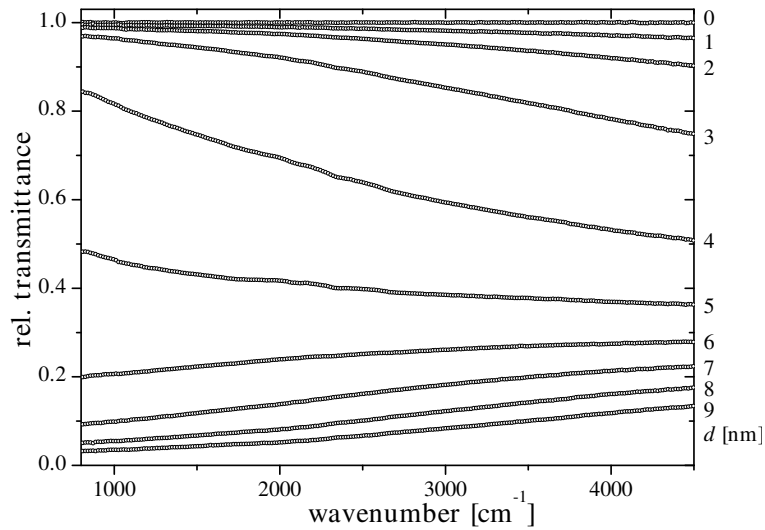


Abbildung 4.3: Eine kleine Auswahl der gemessenen Transmissionsspektren des bei RT aufgedampften Al-Filmes (800 cm^{-1} - 4500 cm^{-1}). Die zugehörige Filmdicke ist rechts von jedem Spektrum angegeben. Das blanke Substrat dient als Referenz.

In Abbildung 4.3 werden relative Transmissionsspektren gezeigt, die bei mittleren Filmdicken von ganzen Nanometern aufgenommen wurden. Das mit 0 nm indizierte Spektrum wurde vor dem Öffnen des Verdampfer-Shutters gemessen, hier wird die Transmission T des blanken Substrats durch sich selbst geteilt, man erhält eine 100%-Linie, aus der das Signal-Rausch-Verhältnis abgeschätzt werden kann. Zunächst fällt auf, dass für $d < 6\text{ nm}$ T eine negative Steigung in ω aufweist. Erst für $d \geq 6\text{ nm}$ entspricht das spektrale Verhalten dem aus Gleichung 2.42 erwarteten für einen Metallfilm mit Drude-artiger Leitfähigkeit. Ein sehr ähnlicher Verlauf wurde für Ag auf MgO(100) gemessen, wie in Abbildung 2.7 gezeigt.

Einen besseren Blick auf die Entwicklung der Transmission mit ansteigender Filmdicke erhält man aus Abbildung 4.4. Hier wurde T für 1000 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} über der Dicke aufgetragen. Dazu wurde die Transmission über einen Bereich von $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ um die angegebenen Frequenzen gemittelt. Die bei geschlossenem Shutter aufgenommenen Messpunkte (vor und nach dem Aufdampfen) sollen die Stabilität der Messbedingungen verdeutlichen.

Es können nun mehrere Phasen unterschieden werden. Bis ungefähr $d = 0,25\text{ nm}$ wird T durch das aufgedampfte Al nicht beeinflusst (Phase I). Erst danach wird T kleiner, wobei die Verminderung stärker ist für größere Wellenzahlen. Bis $d = 4\text{ nm}$ nimmt die Dispersion zu (Phase II), wird anschließend

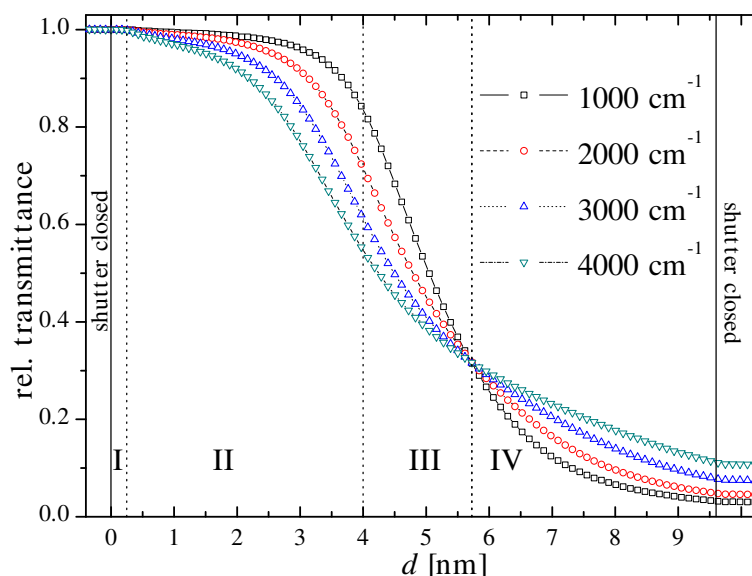


Abbildung 4.4: Die Entwicklung der Transmission bei verschiedenen Wellenzahlen aufgetragen gegen die Filmdicke d . Für die Berechnung wurde jeweils über 100 cm^{-1} gemittelt. Das Öffnen und Schließen des Shutters (angezeigt durch die beiden senkrechten durchgezogenen Linien) bestimmt Anfang und Ende des Aufdampfvorgangs. Die verschiedenen Phasen sind durch gestrichelte Linien getrennt und nummeriert. Bei $d_{\text{crit}} = 5,7 \text{ nm}$ ist die Transmission frequenzunabhängig und die Steigung der Spektren wechselt ihr Vorzeichen.

wieder schwächer, so dass bei $d_{\text{crit}} = 5,7 \text{ nm}$ keine Frequenzabhängigkeit mehr vorhanden ist (Phase III). Diese Frequenzunabhängigkeit tritt bekanntermaßen bei Inselwachstum an der Perkolationsschwelle auf [9, 178, 179]. Danach weisen die Spektren eine positive Steigung auf, wie es aus dem Drude-Modell erwartet wird (Phase IV).

Nach der IR-Messung wurde die Probe ausgeschleust und mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops untersucht. Aluminium ist ein sehr reaktives Metall und oxidiert an Luft sofort zu Al_2O_3 . Allerdings bildet sich an der Oberfläche eine stabile, nur wenige Monolagen dicke Oxidschicht, die das Durchoxidieren verhindert. In der Tat konnte festgestellt werden, dass sich die Morphologie der Al-Filme auch nach mehreren Tagen an Luft nicht merklich verändert.

Zwei repräsentative Ausschnitte sowie ein Höhenprofil werden in Abbildung 4.5 gezeigt. Der R_{rms} -Wert beträgt in beiden Fällen $2,2 \text{ nm}$. Es ist eine stark granulare Struktur erkenntlich. Obwohl die mittlere Filmdicke nur $9,6 \text{ nm}$ beträgt, schwankt die Höhe entlang des gezeigten Profils zwischen 0 und 12 nm .

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

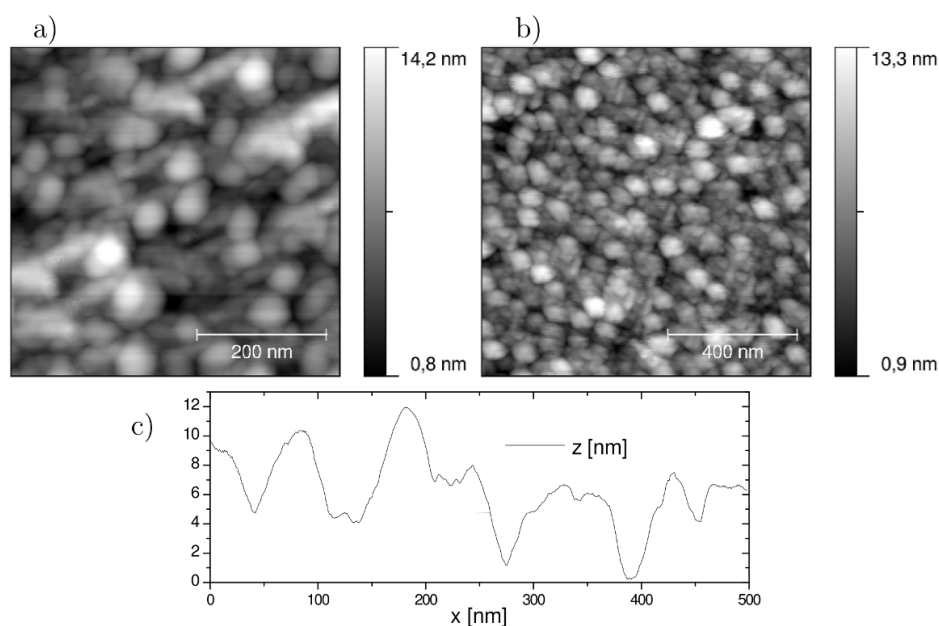


Abbildung 4.5: AFM-Aufnahmen des Al-Filmes. a) $500 \times 500 \text{ nm}^2$, b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. c) Profil aus a) entlang einer Zeile.

Sowohl IR- als auch AFM-Messungen weisen also auf ein ausgeprägtes Vollmer-Weber-Wachstum für Al auf C(100) bei Raumtemperatur hin. Für ein tiefergehendes Verständnis werden die Spektren im Folgenden mit Hilfe der in den Abschnitten 2.1 bis 2.4 besprochenen Konzepte modelliert.

4.2.1.2 Diskussion

Zunächst werden die Filme oberhalb der Perkolationschwelle mit Hilfe des Drude-Modells ausgewertet. Anschließend wird versucht, Aussagen über den Bereich vor der Perkolationschwelle zu treffen.

Filme mit $d > d_{\text{crit}}$

Abbildung 4.6 stellt einen Vergleich der experimentell bestimmten Transmissionsspektren mit nach dem Drude-Modell berechneten Spektren dar, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit wiederum nur einige wenige Spektren gezeigt werden. ω_p und ω_τ sind die einzigen Fitparameter. Die Fitprozedur benutzt die *least-square-fit* Methode (*downhill-simplex* Algorithmus), bei der der mittlere quadratische Abstand zwischen Messung und Simulation minimiert wird. Aus der verbleibenden mittleren quadratischen Abweichung wurde der Korrelationskoeffizient ρ berechnet, der ebenfalls in Abbildung 4.6 dargestellt ist. ρ ist

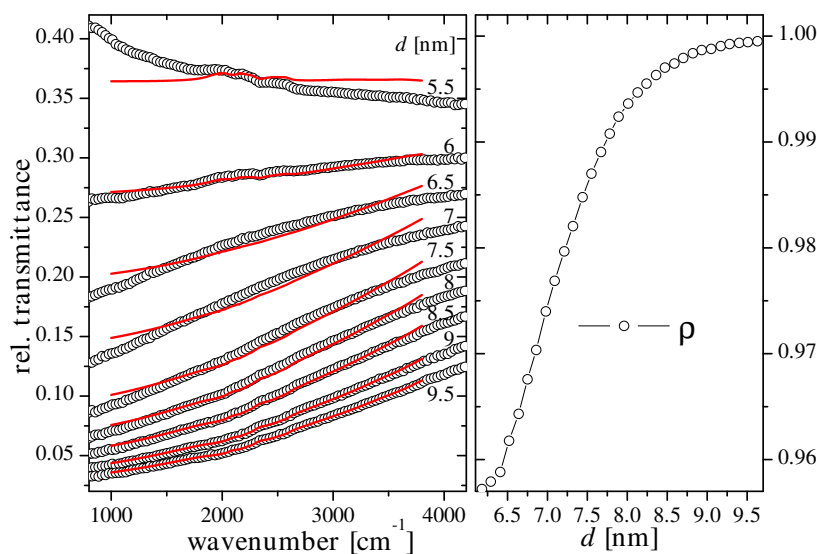


Abbildung 4.6: Links: Vergleich der nach dem Drude-Modell angepassten (durchgezogene Linien) mit den gemessenen Spektren (offene Punkte). Der Film mit 5,5 nm Dicke liegt noch vor der Perkolationschwelle, was die große Diskrepanz erklärt. Rechts: Der Verlauf des errechneten Korrelationskoeffizienten.

die Wurzel aus dem Bestimmtheitsmaß B , welches in diesem Fall wie folgt definiert ist:

$$B = 1 - \frac{\sum_{\omega} (T_{\text{exp}}(\omega) - T_{\text{sim}}(\omega))^2}{\sum_{\omega} (T_{\text{exp}}(\omega) - \bar{T}_{\text{exp}})^2}. \quad (4.1)$$

Dabei ist \bar{T}_{exp} der über alle Frequenzen gemittelte Wert der gemessenen Transmission. Die mittlere quadratische Abweichung wird also normiert auf die Stärke der Frequenzabhängigkeit von T_{exp} .

Für die Filme mit $d > 9$ nm ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Fit hervorragend, ρ ist nahe eins. Aber schon für etwas kleinere Dicken ist die Abweichung größer und ρ wird kleiner. Als Vergleich ist in der Abbildung auch noch ein Spektrum vor der Perkolationschwelle dargestellt. Die Diskrepanz zum Drude-Modell ist offensichtlich.

Um die berechneten Spektren interpretieren zu können, sind natürlich die Fit-Parameter nötig. Diese werden in Abbildung 4.7 gezeigt. Bei $d = 5,8$ nm liegt ω_{τ} gerade noch innerhalb des Ioffe-Regel-Kriteriums. Für alle dünneren Filme liegen die Werte weit darüber. Die für $d < d_{\text{crit}}$ erhaltenen Resultate aus dem Drude-Modell müssen folglich aus zwei Gründen verworfen werden:

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

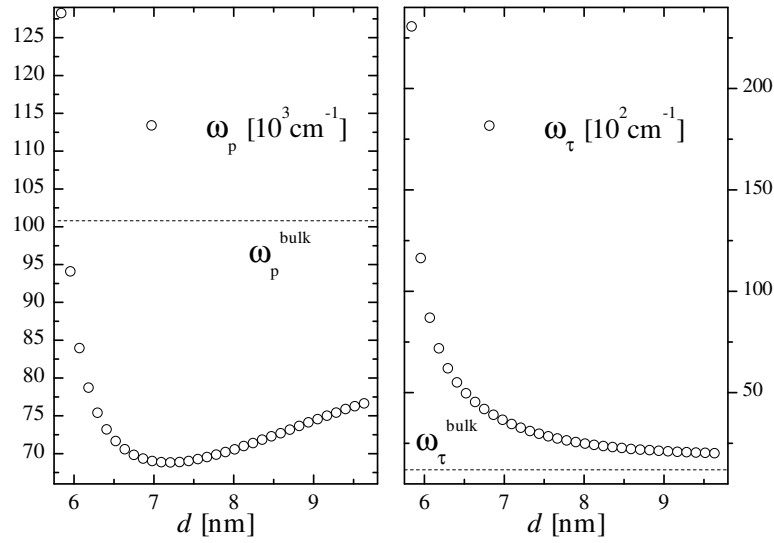


Abbildung 4.7: Errechnete Drude-Parameter für $d > d_{\text{crit}}$ beim Wachstum von Al auf Diamant bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Linien geben jeweils den *bulk*-Wert an.

zum Einen ist die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation sehr groß, was sich in einem kleinen Korrelationskoeffizienten widerspiegelt, und zum Anderen sind die erhaltenen Parameter unphysikalisch. Die Relaxationsrate widerspricht der dem Drude-Modell zu Grunde liegenden Annahme freier Elektronen.

ω_τ fällt mit zunehmendem d stetig ab, ω_p dagegen durchläuft bei 7 nm ein Minimum und steigt dann wieder an. Wie ist der Verlauf von ω_p zwischen 5,8 nm und 7 nm zu erklären? Prinzipiell ist ein Anwachsen der Elektronendichte durch zusätzliche Oberflächenzustände möglich, was mit einer steigenden Plasmafrequenz einhergehen würde. Ein solches Verhalten wurde etwa von Fedorov *et al.* für Eisen- und Kupfer-Filme auf Silizium theoretisch und experimentell gezeigt [180]. Auch für Bismut-Oberflächen ist eine im Vergleich zum *bulk*-Material erhöhte Leitfähigkeit bekannt [181, 182]. Allerdings wäre ein solch starker Einfluss der Oberfläche auf die Elektronendichte bei Filmdicken von bereits 6 nm äußerst ungewöhnlich. Es existiert eine einfachere Erklärung: im Bereich kurz nach der Perkolationsgrenze liegt immer noch ein sehr inhomogener Film vor, die Schichtdicke ist stark ortsabhängig. Wie Gleichung 2.17 zeigt, ist der Beitrag des CSE zur Relaxationsrate proportional zu d^{-1} . Bereiche kleiner Schichtdicke tragen also mehr zu ω_τ bei. Die Transmission hängt dagegen näherungsweise linear von d ab (Gleichung 2.41), wird somit stärker von Bereichen

großer Dicke beeinflusst. T ist aber, wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, in erster Näherung proportional zu $1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau^2}$. Also muss bei stark zunehmendem ω_τ , welches durch Regionen kleiner Dicke verursacht wird, auch ω_p steigen um den korrekten Wert für T zu erhalten, obwohl dieser von Bereichen großer Dicke bestimmt wird. Das Anwachsen von ω_p mit abnehmendem d im betrachteten Intervall ist daher nicht auf eine Zunahme der Ladungsträgerdichte zurückzuführen, sondern auf eine immer noch ausgeprägte mesoskopische Rauigkeit, was eine Abweichung der Schicht vom idealen, planparallelen Film, wie er für die Berechnung angenommen wird, bedeutet. Das Ergebnis wird von ω_τ dominiert.

Ab $d = 7$ nm bis zum Ende der Messreihe steigt ω_p monoton an. Eine mit der Schichtdicke zunehmende Elektronendichte ist eine Folge des QSE, wie in Abschnitt 2.1.3.2 dargelegt wurde. Allerdings ist der Film mit 7 nm ($\kappa = 40$, siehe Abbildung 2.5) für einen solchen Effekt bereits viel zu dick. Eine passendere Erklärung wurde in Abschnitt 2.3 erwähnt: eine Abnahme von ω_p mit abnehmendem d kann durch Depolarisationseffekte erklärt werden [6, 9, 69, 179]. Wenn eine mesoskopische Rauigkeit des Filmes vorliegt, ist die Filmoberfläche teilweise geneigt im Bezug auf das äußere elektrische Feld. Ein Maß hierfür ist $\Delta d/d$, also die relative Rauigkeit. Für abnehmendes d bei in etwa konstantem Δd werden Depolarisationsfelder folglich stärker, was zu einer Abnahme der ermittelten Plasmafrequenz führt. Im vorliegenden Fall liegt ω_p auch bei der Enddicke noch sehr deutlich unterhalb von ω_p^{bulk} . Eine zu geringe Plasmafrequenz kann das Ergebnis einer fehlerhaften Bestimmung der Aufdampfrate sein. Hier kann dies allerdings nahezu ausgeschlossen werden. Um auf $\omega_p = \omega_p^{\text{bulk}}$ zu kommen, müsste eine um 40% kleinere Rate angenommen werden. Ein solch großer Fehler scheint sehr unwahrscheinlich. Typischerweise nimmt man eine Unsicherheit von 10% für die Aufdampfrate an. Eine bessere Erklärung liefern die in Abbildung 4.5 gezeigten AFM-Messungen. Auch am Ende der Messreihe weist der Film noch eine stark granulare Struktur auf, Depolarisationseffekte spielen somit noch eine große Rolle.

Es konnte bisher gezeigt werden, dass weder die starke Abnahme der Plasmafrequenz für $5,8 \text{ nm} < d < 7 \text{ nm}$ noch die Zunahme für $d > 7 \text{ nm}$ auf eine Änderung der Elektronendichte des Materials zurückzuführen sind. Es handelt sich um durch die Morphologie des Filmes bestimmte Depolarisationseffekte.

Nun soll der dickenabhängige Verlauf der Relaxationsrate besprochen werden. Wie erwähnt, fällt sie im gesamten betrachteten Intervall monoton ab, erreicht allerdings nicht den *bulk*-Wert (Abbildung 4.7). Zur weiteren Diskussion wird in Abbildung 4.8 die Relaxationsrate über der inversen Schichtdicke aufgetragen. Für $d < 8$ nm zeigt sich ein deutlich nichtlineares Verhalten. Zurückgreifend

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

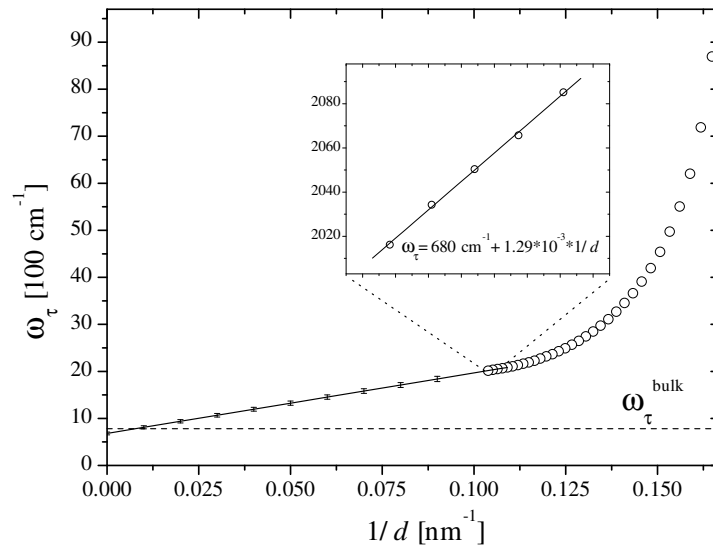


Abbildung 4.8: ω_τ aufgetragen gegen die inverse Filmdicke. Erst für die letzten Messpunkte zeigt sich ein näherungsweise linearer Verlauf, wie er aufgrund des CSE erwartet wird. Die Linie stellt eine Extrapolation für $d \rightarrow \infty$ dar.

auf Gleichung 2.17 kann gesehen werden, dass dies innerhalb des CSE auf einen sich ändernden Rauigkeitsparameter $\alpha(d)$ deutet. Eine sich ändernde mittlere Korngröße würde ein ähnliches Verhalten hervorrufen. Erst für $d > 9$ nm ist die Steigung konstant. Leider liegen in diesem Bereich nur noch fünf Messpunkte. Dennoch wurde aus diesen fünf Punkte eine Geradengleichung bestimmt (siehe Einsatz in 4.8), und das Ergebnis für $d \rightarrow \infty$ extrapoliert. Man erhält $\omega_\tau(d = \infty) = 680 \text{ cm}^{-1} \pm 30 \text{ cm}^{-1}$, was geringfügig unterhalb des *bulk*-Werts von 780 cm^{-1} liegt. Die Abweichung ist nicht all zu aussagekräftig, da sie vermutlich auf eine sich immer noch leicht ändernde Morphologie und damit Steigung für ω_τ zurückzuführen ist. Nichtsdestoweniger deutet das Resultat eindeutig darauf hin, dass eine Streuung an Defekten und Korngrenzen nach Mayadas und Shatzkes [60] für die vorliegende Probe vernachlässigt werden kann. Die erhöhte Relaxationsrate kann vollständig durch den CSE und damit durch nichtspekulare Streuung an Oberflächen erklärt werden. Der Film als von recht hoher kristalliner Qualität betrachtet werden.

Filme mit $d \leq d_{\text{crit}}$

Im zuvor als Phase I bezeichneten Intervall bis $d = 0,25$ nm ist T nahezu eins für alle Frequenzen, das aufgebrauchte Aluminium beeinflusst die dynamische Leitfähigkeit des Systems noch nicht. Ein sehr ähnliches Verhalten wurde mit IR-Messungen für das Wachstum der ersten Monolage Blei auf Silizium

beobachtet [10]. Für dieses System ist bekannt, dass die erste Monolage einen *wetting layer* bildet [183, 184]. Es kann folglich zum Schluss gekommen werden, dass die Bildung eines *wetting layers* mit keiner messbaren Änderung der dynamischen Leitfähigkeit einhergeht. Da 0,25 nm innerhalb des Messfehlers gut der Dicke einer Monolage Al entspricht (eine (100)-Orientierung des Al-Filmes und die Al Gitterkonstante vorausgesetzt), liegt auch in diesem Fall die Annahme der Bildung eines *wetting layers* nahe.

Ein Versuch die Filme vor der Perkolationsschwelle mit dem Bruggeman-Modell zu beschreiben, führte zu keinem zufriedenstellendem Ergebnis. Der Grund ist sicherlich eine zu starke Vereinfachung der Filmstruktur innerhalb des Bruggeman-Modells. Für Details sei erneut auf [168] verwiesen. Weiterhin wurde eine Beschreibung mit dem Drude-Smith-Modell durchgeführt. Das Resultat wird hier präsentiert und soll vor allem als Vergleich zu den Ergebnissen aus den Chrom-Experimenten dienen. Generell ist zu sagen, dass die Einführung eines weiteren Fit-Parameters selbstverständlich zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Messdaten und Rechnung führt. Es muss daher mit großer Sorgfalt überprüft werden, ob das zu Grunde liegende Modell motiviert werden kann und die erhaltenen Parameter eine physikalische Aussagekraft besitzen.

Abbildung 4.9 zeigt den Vergleich einiger experimentell bestimmter Spektren mit Rechnungen nach dem Drude-Smith-Modell sowie die erhaltenen Drude-Smith Parameter und den Korrelationskoeffizienten für $d > 3$ nm. Bei noch kleineren Dicken lieferte der Fit instabile Werte, was nicht weiter verwundert, da in diesem Bereich die optischen Eigenschaften des Filmes von vereinzelt Inseln bestimmt werden, ihrer Größe, Form und ihres Abstands zueinander. Es gehen also viele Parameter ein. Für diese Situation ist das Drude-Smith-Modell nicht konzipiert. Für $d < d_{\text{crit}}$ ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung hervorragend, was sowohl aus dem Vergleich der Spektren als auch aus ρ hervorgeht. Bei $d = d_{\text{crit}}$ ist ρ zwar deutlich kleiner, die Übereinstimmung aber immer noch sehr gut. Das kleinere ρ ist auf die sehr geringe Frequenzabhängigkeit des Spektrums zurückzuführen. Dadurch wird der Nenner in Gleichung 4.1 klein und auch eine nur durch Rauschen verursachte Abweichung zwischen Messung und Rechnung wirkt sich stark auf ρ aus. Im Folgenden werden die erhaltenen Parameter betrachtet.

Bei $d = 3$ nm ist c nahezu -1 , wächst dann stetig an und wird kurz nach d_{crit} nahezu Null. Innerhalb des Modells würde dies zu Beginn völlige Rückstreuung der Elektronen bedeuten, mit zunehmender Dicke wird die Lokalisierung geringer, und für $d > d_{\text{crit}}$ wird die verstärkte Rückstreuung vernachlässigbar und das Ergebnis aus dem Drude-Fit reproduziert. Die in Abbildung 2.2 gezeigten Ergebnissen von Walther *et al.* [46] für Au auf Silizium weisen einen

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

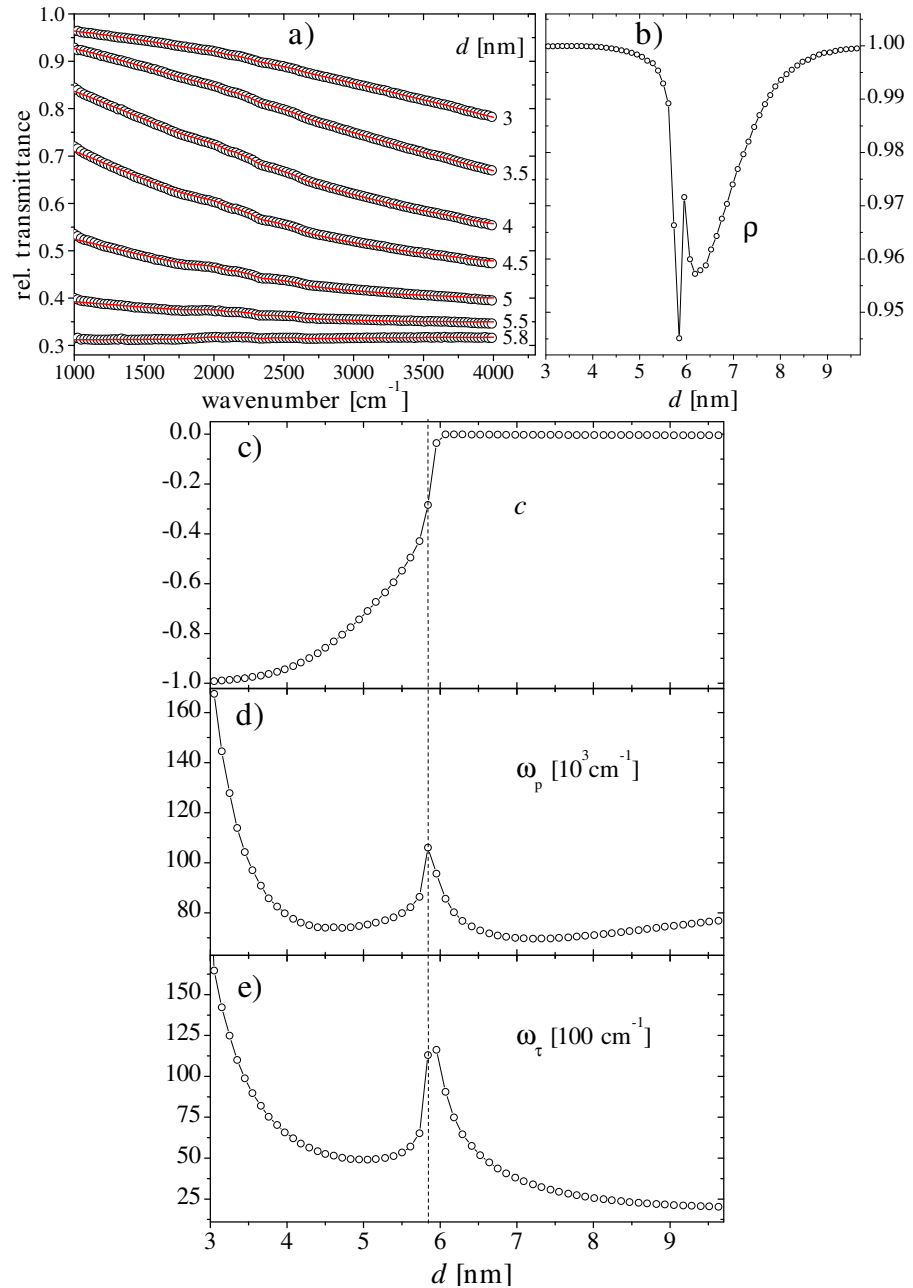


Abbildung 4.9: a) Vergleich einiger Spektren gemessen vor der Perkolations (offene Kreise) mit nach dem Drude-Smith-Modell angepassten Spektren (durchgezogene Linien). b) Der zugehörige Korrelationskoeffizient. c)-e) Ergebnisse des Fits für Relaxationsrate, Plasmafrequenz und Drude-Smith Parameter c . d_{crit} ist durch eine gestrichelte Linie markiert.

sehr ähnlichen Verlauf für c auf.

ω_p und ω_τ fallen von 3 nm kommend abrupt ab, ändern sich zwischen 4 nm und 5,5 nm kaum, und divergieren dann bei d_{crit} . Das Verhalten von ω_p und ω_τ für $3 \text{ nm} < d < 4 \text{ nm}$ entspricht dem zuvor besprochenen für $5,7 \text{ nm} < d < 7 \text{ nm}$, nur dass jetzt $c < 0$ ist, d. h. durch Berücksichtigung einer verstärkten Rückstreuung der Elektronen von den Inselwänden konnte das Zusammenbrechen des Modells zu kleineren Dicken verschoben werden. Bei Walther sind ω_τ und ω_p für $4 \text{ nm} < d < 5,5 \text{ nm}$ ebenfalls konstant. Im Unterschied zum hier untersuchten System ist ω_τ aber für alle Dicken außer $d = d_{\text{crit}}$ konstant und ω_p steigt zwischen 6 nm und 20 nm von $0,1\omega_p^{\text{bulk}}$ auf ω_p^{bulk} an. Die Ursachen für die unterschiedlichen Entwicklungen sind leicht auszumachen: zum einen ist die Morphologie der Filme sicherlich verschieden, zum anderen, und dies ist vielleicht der entscheidendere Punkt, wurden die Messungen von Walther im Terahertz-Bereich durchgeführt, d. h. die Wellenlänge ist um einen Faktor von etwa 50 größer. Folglich kann ein Film, der für IR-Strahlung rauh ist, im Terahertz-Bereich als homogen angesehen werden. Daher spielen hier Depolarisationseffekte eine deutlich kleinere Rolle.

Das Divergieren insbesondere von ω_τ bei d_{crit} taucht in beiden Fällen auf und wird von Walther als Zeichen für die Diskontinuität einer makroskopischen Eigenschaft des Systems (i. e. der Morphologie) an der Perkolationschwelle interpretiert. Auch in den Theorien für Metall-Isolator Übergänge nach Mott [185] und Anderson [186] divergiert ϵ am Übergang, was experimentell für kaltkondensierte Blei- und Goldfilmen bestätigt wurde [187]

4.2.2 Wachstum von Aluminium auf Diamant bei

$$T = 115 \text{ K}$$

Es wurde nur ein Experiment durchgeführt zum Wachstum von Aluminium auf Diamant bei $T = 115 \text{ K}$. Erneut werden zunächst die experimentellen Ergebnisse präsentiert und diese anschließend einer eingehenden Diskussion unterzogen.

4.2.2.1 Messung

Der Film wurde mit einer Rate von $R = 780 \frac{\text{\AA}}{\text{nm}}$ aufgedampft, der Druck war während der Messung bei $p = 3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$, und somit etwas besser als im vorherigen Experiment. Dies liegt auch an der Probenkühlung, da diese wie eine Kryo-Pumpe wirkt. Die Enddicke des Filmes betrug $d = 7 \text{ nm}$. Es wurde erneut der DTGS-Detektor verwendet bei einer Auflösung von 16 cm^{-1} .

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

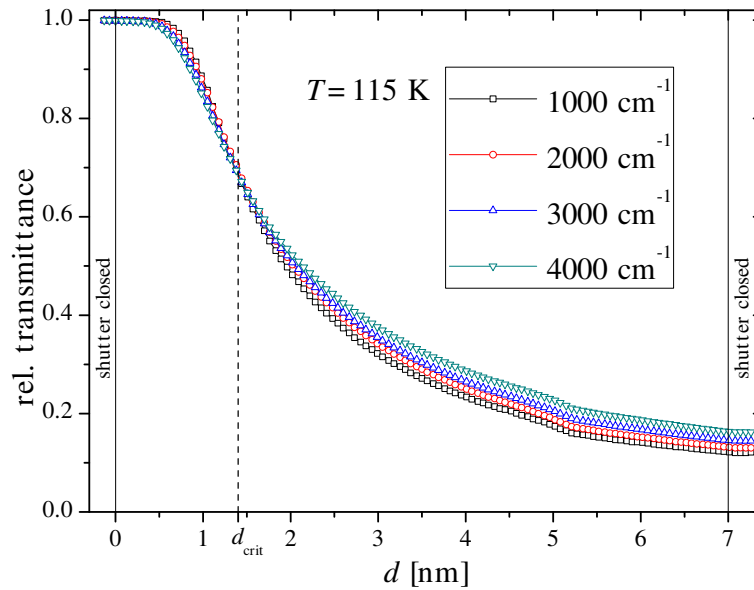


Abbildung 4.10: Die Entwicklung der Transmission bei verschiedenen Wellenzahlen aufgetragen gegen die Filmdicke d . Für die Berechnung wurde jeweils über 100 cm^{-1} gemittelt.

Abbildung 4.10 zeigt die Entwicklung der Transmission mit zunehmender Dicke für mehrere Frequenzen. Schon hier werden große Unterschiede zum bei Raumtemperatur durchgeführten Experiment ersichtlich. Die Perkolation tritt deutlich früher auf, bei etwa $d_{\text{crit}} = 1,5 \text{ nm}$. Zudem fällt die Transmission deutlich schneller ab. Betrug sie bei Raumtemperatur noch über 90% bei 1,4 nm, so ist sie hier bereits auf 70% abgefallen. Dies deutet auf einen Film mit einer höheren Leitfähigkeit. Das Verhalten ganz zu Beginn des Wachstums ist dagegen ähnlich wie bei Raumtemperatur. Bis ca. 0,3 nm ist T konstant bei 100%.

Bei ca. 5 nm tritt ein leichter Knick in den Kurven auf. Leider fiel während des Experiments die Kühlung aus und die Probe erwärmte sich um etwa 30 K, was für diese Instabilität verantwortlich ist. Diese Störung muss bei der Diskussion berücksichtigt werden.

Nach dem Aufdampfen wurde auch dieser Film unter dem AFM untersucht. Das Ergebnis wird in Abbildung 4.11 dargestellt. Erneut zeigt sich eine deutlich granulare Struktur, allerdings ist die Korngröße augenfällig kleiner, was sich auch in einem geringeren R_{rms} -Wert widerspiegelt. Die Ursache ist eine höhere Bedeckung der Diamantoberfläche mit Al-Clustern (siehe Gleichung 2.51). Es bilden sich also sehr viele sehr kleine Inseln, was zu einem früheren Schließen

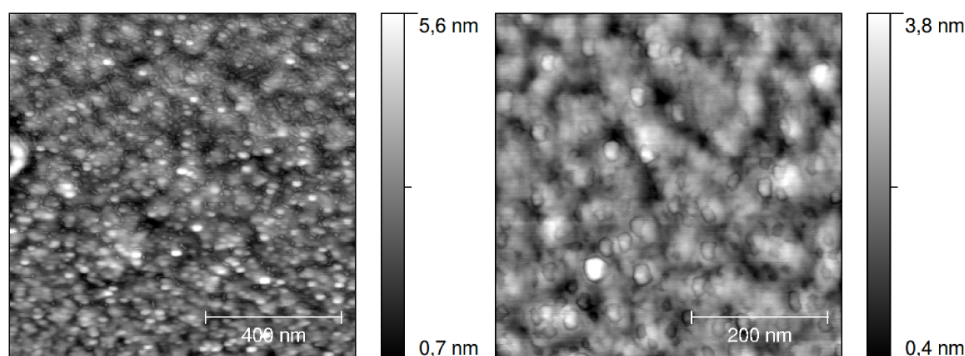


Abbildung 4.11: AFM-Aufnahmen des bei $T = 115$ K hergestellten Al-Filmes mit einer mittleren Dicke von 7 nm. Links: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $R_{\text{rms}} = 0,75$ nm. Rechts: $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $R_{\text{rms}} = 0,55$ nm.

des Filmes führt.

4.2.2.2 Diskussion

Es wird auf einen Fit mit dem Drude-Modell verzichtet, stattdessen wird direkt das Drude-Smith-Modell angewandt, da hiermit das Ergebnis des Drude-Modells für $d > d_{\text{crit}}$ reproduziert wird und für $d < d_{\text{crit}}$ das Drude-Modell wiederum zusammenbricht. Ein Vergleich zwischen Messung und Fit für $d > 0,5$ nm ist in Abbildung 4.12 gegeben. Für den gesamten Bereich wird eine hervorragende Übereinstimmung erreicht, was sowohl an den Spektren selbst, als auch an ρ zu erkennen ist. Die Fit-Parameter werden in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Diskussion erfolgt erneut getrennt für die Bereiche vor und nach der Perkolation.

Filme mit $d > d_{\text{crit}}$

Bereits kurz nach der Perkolation, d. h. ab $d = 1,7$ nm, ist c nahezu Null ($\sim 10^{-2}$). ω_p ist im Gegensatz zum vorherigen Experiment kaum dickenabhängig und nimmt Werte nahe ω_p^{bulk} an. Für $2,5 \text{ nm} < d < 4 \text{ nm}$ liegt die Abweichung bei weniger als 1%. Unter Annahme eines Fehlers von 10% in der Bestimmung der Aufdampfrate, erhält man einen Fehler von 5% für die Plasmafrequenz. Das Erreichen des *bulk*-Werts lässt sich zwanglos anhand der AFM-Bilder erklären: die Rauigkeit der Oberfläche spielt sich nun auf Skalen viel kleiner als die Wellenlänge des IR-Lichts ab, daher spielen Depolarisationseffekte kaum eine Rolle. Der Abfall für $d > 4$ nm ist sicherlich auf die erwähnte Temperaturinstabilität zurückzuführen. Beim Erwärmen dehnt sich der Kryostat

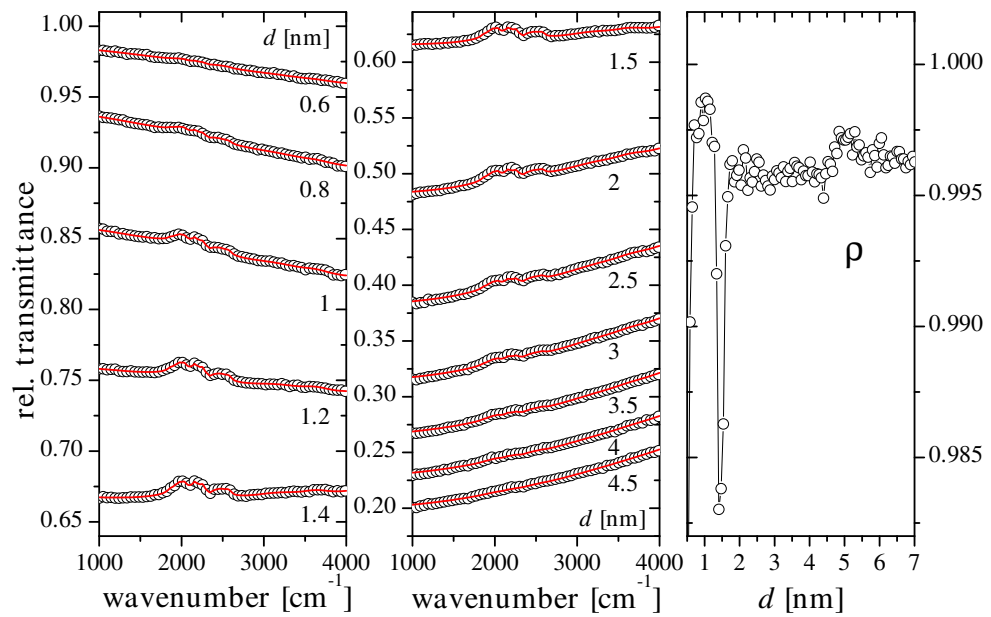


Abbildung 4.12: Links: Vergleich einiger Spektren gemessen vor der Perkolation (offene Kreise) mit nach dem Drude-Smith-Modell angepassten Spektren (durchgezogene Linien). Mitte: wie links, jetzt für $d > d_{\text{crit}}$. Rechts: der Korrelationskoeffizient für den Drude-Smith Fit, aufgetragen gegen die Schichtdicke.

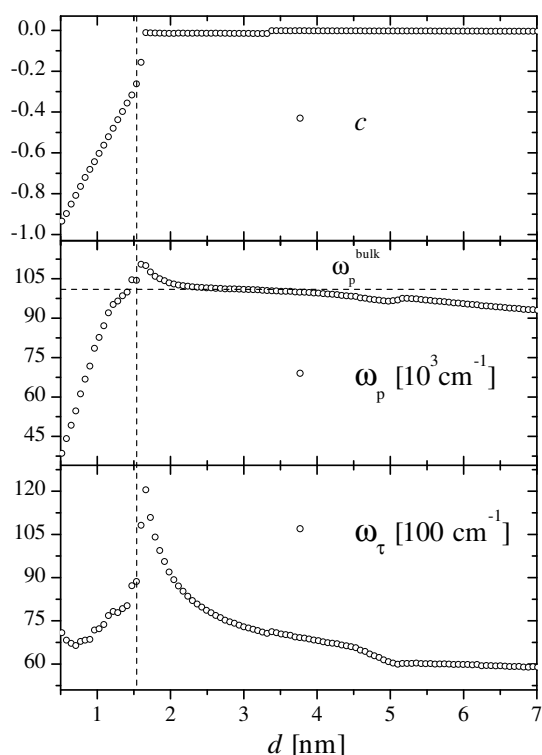


Abbildung 4.13: Die resultierenden Parameter c , ω_p und ω_τ für den Drude-Smith Fit im Bereich $1000 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

leicht aus, wodurch sich die Probenposition ändert und die Messung verfälscht wird. Bei dieser Messreihe konnte somit der Literaturwert für ω_p bestätigt werden.

Die Werte für ω_τ erfüllen im gesamten Bereich das Ioffe-Regel-Kriterium und fallen mit der Dicke stetig ab. Auch bei diesem Parameter macht sich die Temperaturinstabilität störend bemerkbar. Nichtsdestoweniger lässt sich eindeutig sagen, dass ω_τ im Bereich von 6000 cm^{-1} , also weit oberhalb des *bulk*-Werts bleibt. Insbesondere wenn man noch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Aluminium berücksichtigt. Aus [188] ist bekannt, dass der Widerstand von Al bei 100 K auf etwa 10% seines Wertes bei RT abfällt. Unter der gerechtfertigten Annahme, dass nur die Änderung der Streurrate aufgrund einer geringeren Zahl angeregter Phononen die Zunahme der Leitfähigkeit bewirkt, folgt aus $\sigma \propto \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau}$ ein Wert von 70 cm^{-1} für $\omega_\tau^{\text{bulk}}(115 \text{ K})$. Damit ist klar, dass sich die beobachtete Relaxationsrate fast vollständig aus Dünnschicht-Effekten zusammensetzt. Um die Frage zu klären, ob es sich vorwiegend um Streuung an Oberflächen oder an Defekten handelt, wird Abbildung 4.14 zu Hilfe gezogen. Erneut wurde ω_τ über der inversen Schichtdicke aufgetragen und dann ein lineares Verhalten für $d \rightarrow \infty$ extrapoliert. Dabei macht es kaum einen Unterschied, ob man nur Werte für

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

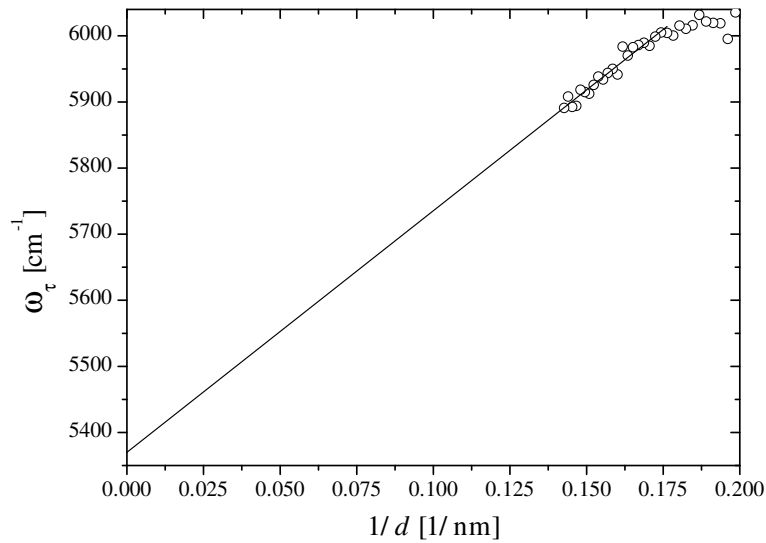


Abbildung 4.14: ω_τ aufgetragen gegen die inverse Filmdicke. Aus den letzten Messpunkten zeigt sich ein näherungsweise linearer Verlauf, wie er aus dem CSE erwartet wird. Die Linie stellt eine Extrapolation für $d \rightarrow \infty$ dar.

$d < 4$ nm berücksichtigt um die Störung zu umgehen oder nicht. Das Ergebnis ist sehr deutlich. Für $d \rightarrow \infty$ geht ω_τ gegen 5300 cm^{-1} und bleibt damit weit oberhalb des *bulk*-Werts. Die hohe Relaxationsrate wird nicht durch Streuung an Oberflächen dominiert, sondern durch Streuung an Defekten. Aufgrund der geringen Diffusionslänge der Al-Atome bei der tiefen Temperatur, heilt der Film beim Wachstum nur sehr schlecht aus und es werden viele Defekte und Korngrenzen in das Gitter eingebaut.

Filme mit $d \leq d_{\text{crit}}$

Für die ersten Spektren nach Öffnen des Shutters bleibt die Transmission bei 100%. Wie auch im Falle der Messungen bei RT ist dies ein Hinweis auf die Bildung eines *wetting layers*. Im Unterschied zu den Ergebnissen bei RT liefert der Drude-Smith Fit allerdings direkt im Anschluß ($d > 0,5$ nm) stabile Werte. c ist hier bereits etwas größer als -1 , d. h. unter der Annahme, dass die erhaltenen Fit-Parameter nicht nur die dynamische Leitfähigkeit im untersuchten Frequenzbereich beschreiben, sondern auch eine Extrapolation zu $\omega = 0$ erlauben, weist der Film bereits bei dieser Dicke eine endliche statische Leitfähigkeit auf. Im weiteren Verlauf steigt c linear mit der Schichtdicke an, was als Rückgang kohärenter Streuung an Inselwänden interpretiert werden könnte. Bei, bzw. kurz nach d_{crit} steigt c dann sprunghaft an auf einen Wert nahe Null.

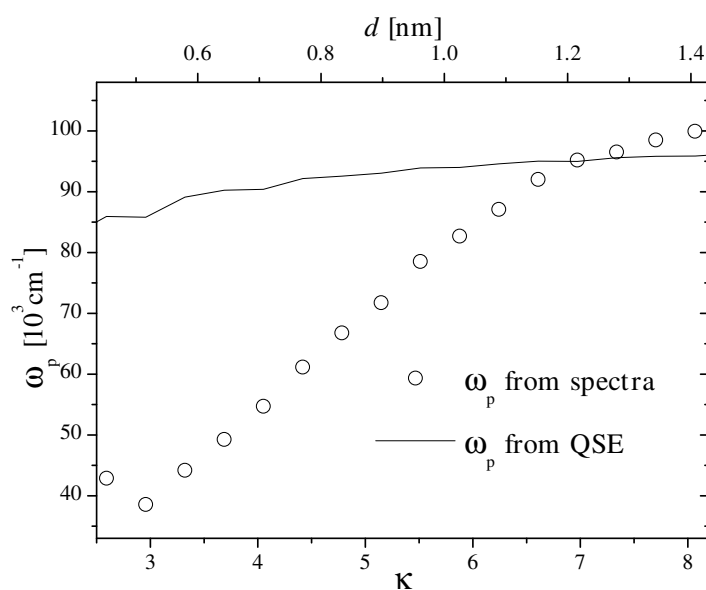


Abbildung 4.15: Die aus dem Fit erhaltenen Werte für ω_p im Vergleich zum Verlauf der aus dem QSE berechneten Plasmafrequenz, aufgetragen über $\kappa = k_F d / \pi$ und d .

ω_τ ist vor der Perkolation nur wenig abhängig von d und nimmt Werte um 7500 cm^{-1} an, was einer mittleren freien Weglänge Λ von ca. $3,5 \text{ nm}$ entspricht. Zusammen mit dem Verlauf für c bedeutet dies, dass sich Λ kaum ändert, wohl aber die Art der Streuungen. Eine Veranschaulichung kann wie folgt gegeben werden: aufgrund der tiefen Temperatur und der damit einhergehenden geringen Diffusionslänge der Al-Atome, bilden sich zu Beginn sehr viele vereinzelte Inseln mit Durchmessern im Bereich von $3,5 \text{ nm}$. Die Streuung der Elektronen erfolgt größtenteils an den Inselwänden und hier verstärkt in Rückrichtung. Mit zunehmendem d wird die Oberflächenbedeckung durch die Inseln immer größer, weshalb immer mehr dieser Inseln zusammenwachsen, wobei allerdings, wiederum aufgrund der tiefen Temperatur, viele kristallographische Defekte entstehen. Die Streuung an Inselwänden nimmt ab, während die diffuse Streuung an Defekten im gleichen Maße zunimmt, wodurch ω_τ in etwa konstant bleibt, wogegen c stetig wächst und gegen Null geht.

Bei $d = d_{\text{crit}}$ divergiert ω_τ erneut, allerdings nicht mehr so stark wie bei RT. Dies kann verstanden werden mit der Annahme, dass die Perkolation etwas kontinuierlicher abläuft.

ω_p wächst von $0,4\omega_p^{\text{bulk}}$ bei $0,5 \text{ nm}$ kommend an und erreicht gerade bei d_{crit} den Wert ω_p^{bulk} . Eine zunehmende Plasmafrequenz mit zunehmender Dicke

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

kann, wie bereits mehrfach erwähnt, mit Depolarisations-Effekten zusammenhängen. Hier ist dies weniger wahrscheinlich, da der Film auf der Größenskala der Wellenlänge des Lichts relativ glatt ist. Auch bei Walther [46] steigt ω_p kontinuierlich an. Dies wird dadurch erklärt, dass Ladungsträger in losen Enden des Filmes oder separaten Inseln nicht zur Leitfähigkeit beitragen, was zu einer geringeren effektiven Elektronendichte führt. Diese Erklärung kann möglicherweise zumindest teilweise auch für den vorliegenden Fall herangezogen werden. Es gibt allerdings einen großen Unterschied. Wie Abbildung 2.2 zu entnehmen ist, steigt ω_p bei Walther erst nach d_{crit} (ca. 6 nm) an, wogegen hier der Anstieg bei 1,4 nm bereits abgeschlossen ist. Da die Filmdicke im Bereich von λ_F liegt, muss noch ein möglicher Einfluss des QSE überprüft werden. Dies geschieht in Abbildung 4.15. Die aus den Spektren ermittelten Werte für ω_p werden verglichen mit einem Verlauf für die Plasmafrequenz, wie er aus Gleichung 2.23 folgt. Bei der Berechnung wird die Randbedingung $\omega_p = \omega_p^{\text{bulk}}$ für $d \rightarrow \infty$ erfüllt. Für $\kappa < 7$ ist die Diskrepanz groß, während aus dem QSE bereits eine Plasmafrequenz nahe des *bulk*-Werts folgt, ist der experimentelle Wert noch deutlich darunter. Eine sehr gute Übereinstimmung käme allerdings auch überraschend, da die Rechnung für einen geschlossenen, planparallelen Film gilt, wogegen eine mehr oder weniger inhomogene Schicht vorliegt, die vermutlich noch Löcher aufweist. Wie sich die genaue Struktur des Filmes auf den QSE auswirkt ist nicht zu ermitteln. Es existiert aber ein weiterer Punkt, der die Abweichung plausibel erscheinen lässt. Wenn der Film das Substrat noch nicht vollständig bedeckt, was bei der geringen Dicke aufgrund des Inselwachstums anzunehmen ist, kann ein Teil der Lichtintensität die Probe passieren ohne vom Metallfilm abgeschwächt zu werden. Da $T \propto 1 - \omega_p^2$, führt dies im Fit zu einer geringeren Plasmafrequenz.

4.2.3 Vergleichende Diskussion

Es wurde gezeigt, dass für Aluminium auf der (100)-Diamantoberfläche bei Raumtemperatur und bei $T = 115$ K Inselwachstum auftritt. Die Unterschiede in der dynamischen Leitfähigkeit lassen sich weitgehend auf die unterschiedlichen Morphologien zurückführen (siehe dazu Abbildung 4.16). Beide Filme weisen eine im Vergleich zum *bulk*-Wert erhöhte Streurrate auf. Die Relaxationsrate des bei Raumtemperatur präparierten Filmes wird durch Oberflächenstreuung dominiert, Streuung an Defekten kann völlig vernachlässigt werden. Der bei $T = 115$ K präparierte Film weist eine geringere Rauigkeit auf, weshalb die Oberflächenstreuung einen deutlich kleineren Beitrag zu ω_τ leistet. Dafür ist der Film aufgrund der niedrigen Substrattemperatur sehr defektreich. Weiterhin konnte bei der Tieftemperatur-Messung der Literaturwert für ω_p bestätigt

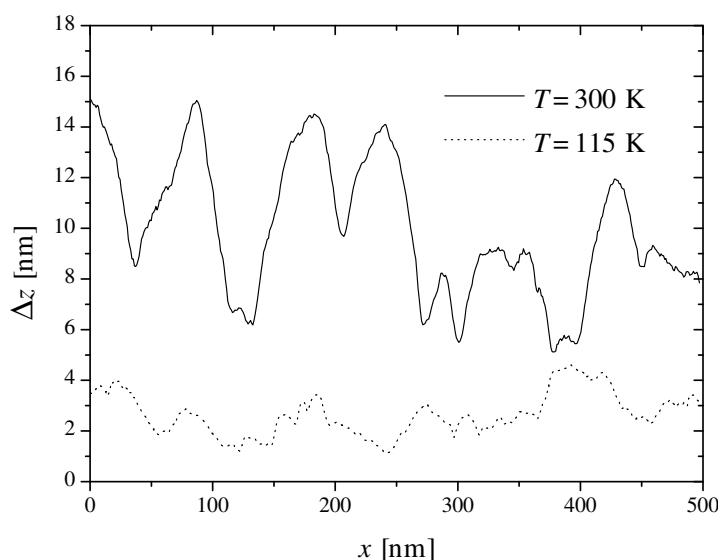


Abbildung 4.16: Höhenprofile aus AFM-Messungen an den bei Raumtemperatur und bei $T = 115$ K präparierten Filmen.

werden, wogegen bei Raumtemperatur die errechnete Plasmafrequenz durch Depolarisationseffekte stark von jenem abweicht. Das Drude-Smith-Modell ermöglichte eine Modellierung der dynamischen Leitfähigkeit des RT-Filmes auch im Bereich vor der Perkolationsgrenze, nämlich ab etwa $d = 4$ nm. Beim kaltkondensierten Film war dies sogar ab 0,5 nm möglich. Von großer Bedeutung ist hier, inwieweit die Leitfähigkeit anhand der im betrachteten Frequenzintervall erhaltenen Parameter zum statischen Fall extrapoliert werden kann. Eine Extrapolation ergibt bereits im einfachen Drude-Modell nicht zwangsweise den korrekten Wert für σ_0 , da eine Frequenzabhängigkeit der Drude-Parameter zu beträchtlichen Abweichungen führen kann. Dies gilt umso mehr beim Drude-Smith-Modell mit seinem zusätzlichen Freiheitsgrad.

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Werte für d_{crit} kann anhand von Gleichung 2.52 versucht werden, die Barrierenenergie E_D für die Diffusion von Aluminium auf der (100)-Diamantoberfläche abzuschätzen. Mit $d_{\text{crit}}(115 \text{ K}) = 1,5$ nm und $d_{\text{crit}}(300 \text{ K}) = 5,8$ nm erhält man $E_D = 23$ meV. Ein ähnlicher Wert wurde auf dieselbe Weise für die Diffusion von Ag auf MgO(100) bestimmt [9]. Als Vergleichswert sei noch erwähnt, dass für die Selbstdiffusion von Al auf Al(111) $E_D = 54$ meV ist [189].

4.3 Chrom auf Diamant

Auf den Untersuchungen zur dynamischen Leitfähigkeit von Chrom auf der (100)-Diamantoberfläche liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Im folgenden Abschnitt wird die dielektrische Funktion von Chrom im IR-Bereich bestimmt, da diese für die weitere Auswertung nötig ist. Anschließend wird das Wachstum von Cr auf Diamant bei verschiedenen Temperaturen, sowie der Einfluß von Verunreinigungen besprochen. Zudem werden Ergebnisse zur Adsorption von CO auf Cr präsentiert. In einem weiteren Abschnitt werden Experimente vorgestellt, in deren Rahmen die Bildung einer Chromcarbid-Schicht an der Grenzfläche untersucht werden sollte. Abschließend wird versucht aus den erhaltenen Resultaten ein Gesamtbild zu erstellen.

4.3.1 Die dielektrische Funktion von Chrom

Auf Grundlage der vorliegenden Literaturdaten war in Abschnitt 2.7.3.1 eine klare Aussage zur dielektrischen Funktion von Chrom nicht möglich, da eine große Diskrepanz zwischen den Daten von Idczak [40] und Fouad *et al.* [134] besteht. Zur Klärung der Datenlage und Bestimmung der Drude-Parameter wird ein gemessenes Transmissionsspektrum sowohl mit dem von Idczak verwendeten zwei-Band-Modell (siehe Abschnitt 2.1.1), als auch wie bei Fouad mit einem ein-Band-Modell mit frequenzunabhängigen Drude-Parametern ausgewertet

Die zur Bestimmung verwendete Messung wurde mit einem DTGS-Detektor durchgeführt. Das Diamant-Substrat wurde auf Raumtemperatur gehalten, der Druck betrug während des Aufdampfens $p = 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Rate war $670 \frac{\text{s}}{\text{nm}}$. Der zur Untersuchung herangezogene Film weist eine Dicke von 9 nm auf.

Fouad hat als untere Grenzfrequenz für das Einsetzen von Interband-Übergängen 1500 cm^{-1} genannt. Die Bestimmung der Drude-Parameter beschränkt sich daher auf das Intervall $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$. In Abbildung 4.17, links, wird das gemessene Spektrum mit in besagtem Bereich angepassten ein- und zwei-Band-Modellen verglichen. Für die Hintergrundpolarisierbarkeit wurde $\epsilon_\infty = 1$ verwendet. Die Übereinstimmung ist besser für das zwei-Band-Modell, was aufgrund der beiden zusätzlichen Fit-Parameter zu erwarten war. Die erhaltenen Werte betragen für das ein-Band-Modell:

$$\omega_p = 36500 \text{ cm}^{-1}, \quad (4.2)$$

$$\omega_\tau = 1174 \text{ cm}^{-1}. \quad (4.3)$$

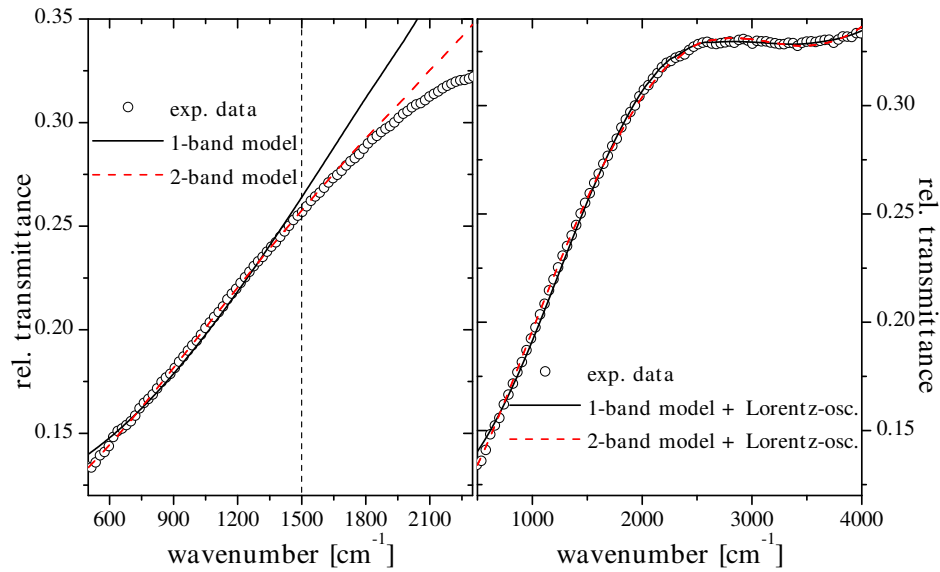


Abbildung 4.17: Das Transmissionsspektrum eines Filmes mit $d = 9$ nm (offene Kreise) im Vergleich zu Fits mit ein- (durchgezogene Linie) und zwei-Band-Drude-Modell (gestrichelte Linie). Links: Das Ergebnis von reinen Drude-Fits im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Rechts: Die Ergebnisse aus den Drude-Fits wurden übernommen und ein Lorentz-Oszillator hinzugefügt, um Interbandübergänge beschreiben zu können ($500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

Wertet man die Daten von Fouad im Bereich bis 1500 cm^{-1} aus, erhält man $\omega_p = 36650\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_\tau = 440\text{ cm}^{-1}$. Die Abweichung in der Plasmafrequenz beträgt somit lediglich 0,5%. Der Dickenbestimmung mit Hilfe der Quarzwaage hängt ein relativer Fehler von 10% an. Für ω_p folgt aus Gleichung 2.41 und Gauss'scher Fehlerfortpflanzung ein Fehler von 5%. Die ermittelte Relaxationsrate ist deutlich höher als bei Fouad, was aber durch einen defektreicheren und/oder rauheren Film erklärt werden kann. Ein Messfehler in d wirkt sich nicht auf ω_τ aus.

Mit dem zwei-Band-Modell kann das Spektrum wie gezeigt hervorragend beschrieben werden, allerdings mit von Idczak deutlich abweichenden Werten (siehe 2.56 und 2.57):

$$\omega_{p1} = 26644\text{ cm}^{-1} \quad \omega_{\tau1} = 758\text{ cm}^{-1}, \quad (4.4)$$

$$\omega_{p2} = 32660\text{ cm}^{-1} \quad \omega_{\tau2} = 3150\text{ cm}^{-1}. \quad (4.5)$$

Diese Diskrepanz hat ihre Ursache vermutlich in dem Umstand, dass Idczak Daten im Bereich von 400 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1} mit dem zwei-Band-Modell ausgewertet und dabei Beiträge aus Interband-Übergängen vernachlässigt hat.

Da die Plasmafrequenz aus den Daten von Fouad bestätigt werden konnte, und bereits das ein-Band-Modell eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum liefert, werden die Drude-Parameter aus den Daten von Fouad in der weiteren Auswertung als *bulk*-Werte betrachtet:

$$\omega_p^{\text{bulk}} = 36650\text{ cm}^{-1}, \quad (4.6)$$

$$\omega_\tau^{\text{bulk}} = 440\text{ cm}^{-1}. \quad (4.7)$$

Wie vielfach überprüft wurde, ist die Berücksichtigung einer Frequenzabhängigkeit nicht entscheidend für die Interpretation der Spektren und erhöht lediglich den Rechenaufwand.

Aus Abbildung 4.17, links, ist zusätzlich ersichtlich, dass oberhalb von 1500 cm^{-1} die Drude-Fits das Spektrum nicht adäquat wiedergeben können, was auch schon von Fouad festgestellt und auf Interband-Übergänge zurückgeführt wurde. Um Beiträge aus Interband-Übergängen zur dielektrischen Funktion zu beschreiben, kann ein Lorentz-Oszillator benutzt werden [190]:

$$\epsilon_{\text{IB}}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (4.8)$$

ω_p ist hierbei die Oszillatorstärke, ω_0 die Resonanzfrequenz und γ die Dämpfung. Wie Abbildung 4.17, rechts, zu entnehmen ist, kann durch die Hinzunahme eines Lorentz-Oszillators bei beiden Drude-Modellen eine sehr gute

Übereinstimmung mit der Messung im Bereich bis 4000 cm^{-1} erzielt werden. Für das ein-Band-Modell seien noch die Parameter des Lorentz-Oszillators angeführt: $\omega_0 = 3885\text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 37566\text{ cm}^{-1}$ und $\gamma = 4972\text{ cm}^{-1}$.

Als Ergebnis dieses Abschnitts kann folglich gesagt werden, dass die von Fouad vorgelegten Daten als Bezugspunkt angewandt werden können und sich eine Beschreibung mit dem Drude-Modell auf den Bereich unterhalb von 1500 cm^{-1} beschränken muss. Des Weiteren können nun die in Abschnitt 2.4 eingeführten Längenskalen für Chrom berechnet werden. Um die Voraussetzung für die Anwendung lokaler Optik zu erfüllen, muss $\omega > 250\text{ cm}^{-1}$ gelten. Dieser Wert liegt ohnehin unterhalb des Messbereichs. Die freie Weglänge der Elektronen beträgt 20 nm . Ist ω_τ durch Dünnschichteffekte auf 1000 cm^{-1} erhöht, beträgt sie noch 10 nm . Für diese Schichtdicke kann eine homogene Leitfähigkeit angenommen werden. Das Ioffe-Regel-Kriterium ergibt, mit der Forderung einer freien Weglänge von mindestens der Gitterkonstanten, das Zusammenbrechen des Modells freier Elektronen für $\omega_\tau > 25000\text{ cm}^{-1}$.

4.3.2 Wachstum von Chrom auf Diamant bei Raumtemperatur

Zur Untersuchung dieses Systems wurden etwa 20 Experimente durchgeführt. Obwohl großen Wert auf sehr ähnliche Messbedingungen gelegt wurde, konnten lange Zeit in einem gewissen Punkt keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Es stellte sich heraus, dass ein bis dahin wenig beachteter Parameter enormen Einfluss auf das Wachstumsverhalten hat. Nach Erlangen dieser Erkenntnis ist es gelungen in drei von drei Fällen ein zufriedenstellend reproduzierbares Resultat zu erhalten. Diese drei Experimente werden daher als Idealfall betrachtet, und zunächst anhand eines exemplarisch ausgewählten Falles beschrieben. Danach wird die Reproduzierbarkeit demonstriert. Anschließend wird in Abschnitt 4.3.3 aufgelöst, welcher Parameter einen so entscheidenden Einfluss auf das Wachstum hat. In diesem Rahmen werden auch die übrigen bei Raumtemperatur durchgeführten Versuche diskutiert.

4.3.2.1 Messung

Die Messung fand bei einem Druck von $p = 2 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$ statt. Die Rate betrug $R = 600\frac{\text{nm}}{\text{s}}$, die Enddicke 12 nm . Der breitbandige MCT-Detektor kam zum Einsatz, da ein möglichst hohes Signal-Rausch Verhältnis erwünscht war.

Abbildung 4.18 zeigt einige der gemessenen Spektren sowie die Transmission bei verschiedenen Frequenzen im Bereich unterhalb des Einsetzens von Interband-Übergängen in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Bis $d = 0,5\text{ nm}$

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

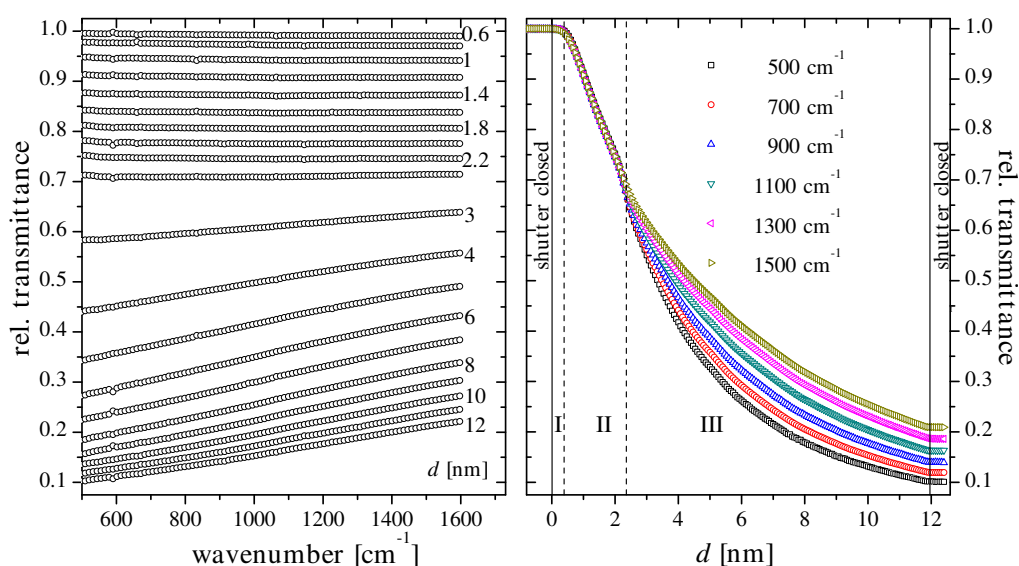


Abbildung 4.18: Links: Transmissionsspektren des bei RT aufgedampften Filmes. Zwischen 0,6 nm und 2,4 nm werden Spektren im Abstand von 0,2 nm gezeigt, von 3 nm bis 12 nm im Abstand von 1 nm. Rechts: Die Transmission für verschiedene ω aufgetragen gegen d . Es wurde jeweils über 40 cm^{-1} gemittelt.

nimmt die Transmission nicht ab (Phase I). Anschließend ist ein Unterschied zum Al-Experiment bei RT ersichtlich: die Spektren weisen nur eine sehr geringe, im verwendeten Maßstab nicht zu erkennende negative Steigung auf (Phase II). Dieses für Filme an der Perkolationschwelle typische Verhalten wird über einen ungewöhnlich großen Bereich beibehalten. Zudem fällt $T(d)$ in guter Näherung linear ab. Wie aus Gleichung 2.38 folgt, ist eine lineare Abhängigkeit der Dicke von der Transmission gleichbedeutend mit einem konstanten ϵ_2 , also mit einem konstanten Realteil der dynamischen Leitfähigkeit. Eine konstante Leitfähigkeit legt den Schluss nahe, dass sich in Phase II die Struktur des Filmes kaum ändert. Hierin unterscheidet sich der Film ganz eindeutig vom Wachstum von Aluminium bei beiden untersuchten Temperaturen. Für $d > d_{\text{crit}} = 2,5 \text{ nm}$ tritt die für metallische Leitfähigkeit charakteristische positive Steigung auf (Phase III).

Beim Übergang von $d < d_{\text{crit}}$ zu $d > d_{\text{crit}}$ gibt es einen weiteren Unterschied zu beiden Al-Experimenten. Um diesen zu illustrieren dient Abbildung 4.19. Der Differenzenquotient aus der Transmission und der Dicke $\frac{\Delta T}{\Delta d}$, oder die Steigung von $T(d)$, ist dargestellt für das hier besprochene Experiment ($T(900 \text{ cm}^{-1})$), sowie für die beiden Al-Messungen ($T(1000 \text{ cm}^{-1})$), die als typisches Beispiel für Inselwachstum dienen sollen. In allen Fällen wird die Steigung

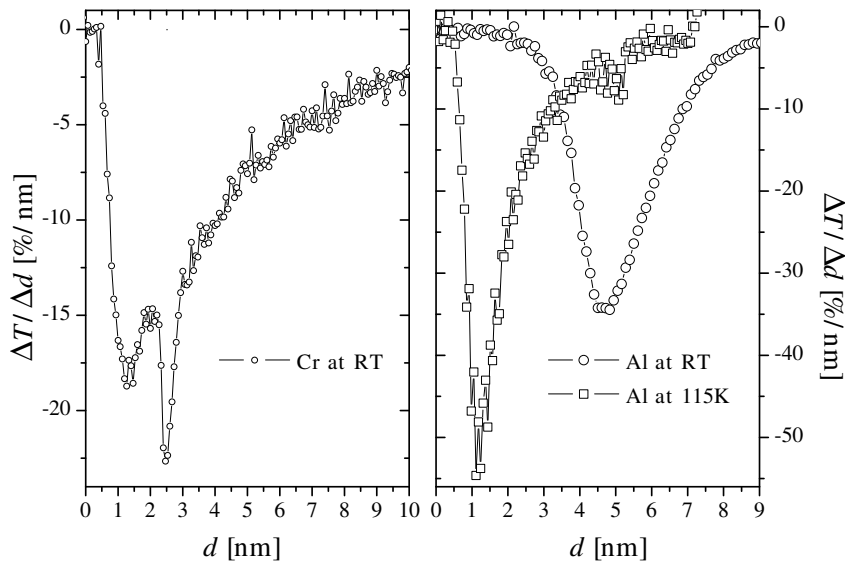


Abbildung 4.19: Der Differenzenquotient aus der rel. Transmission T und d für Cr bei RT (bei $\omega = 900 \text{ cm}^{-1}$), und für Al bei RT und 115 K (bei $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$) aufgetragen über d . Für Cr tritt bei $d = 2,5 \text{ nm}$ ein scharfes Extremum auf, das in den Al-Experimenten kein Äquivalent findet.

schnell negativ, durchläuft ein Minimum und wächst dann wieder an. Die dem Betrage nach größeren Werte für Al sind auf die höhere Plasmafrequenz zurückzuführen. Der entscheidende Punkt ist der scharfe Ausschlag bei $d = d_{\text{crit}}$ für die Cr Messung. Dieser ist gleichbedeutend mit einer abrupten Änderung der dynamischen Leitfähigkeit. Während beim Wachstum des Aluminum-Filmes ein kontinuierliches Verhalten zu beobachten ist, spielt sich für Cr bei d_{crit} ein in der Dicke scharf begrenzter Vorgang ab. Die Natur dieses Vorgangs ist Teil der nun folgenden Diskussion.

4.3.2.2 Diskussion

Zunächst wird nur ein Fit mit dem Drude-Modell gezeigt, und anhand dieses eine Diskussion für $d > d_{\text{crit}}$ durchgeführt. Wie nicht anders zu erwarten bricht für $d < d_{\text{crit}}$ das Drude-Modell zusammen. Daher werden im Anschluss mit Hilfe des Drude-Smith-Modells die Eigenschaften des Filmes vor d_{crit} beleuchtet.

Filme mit $d > d_{\text{crit}}$

Abbildung 4.20 zeigt einige Spektren im Vergleich zu Berechnungen mit dem Drude-Modell im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Auch der Korrelationskoeffizient

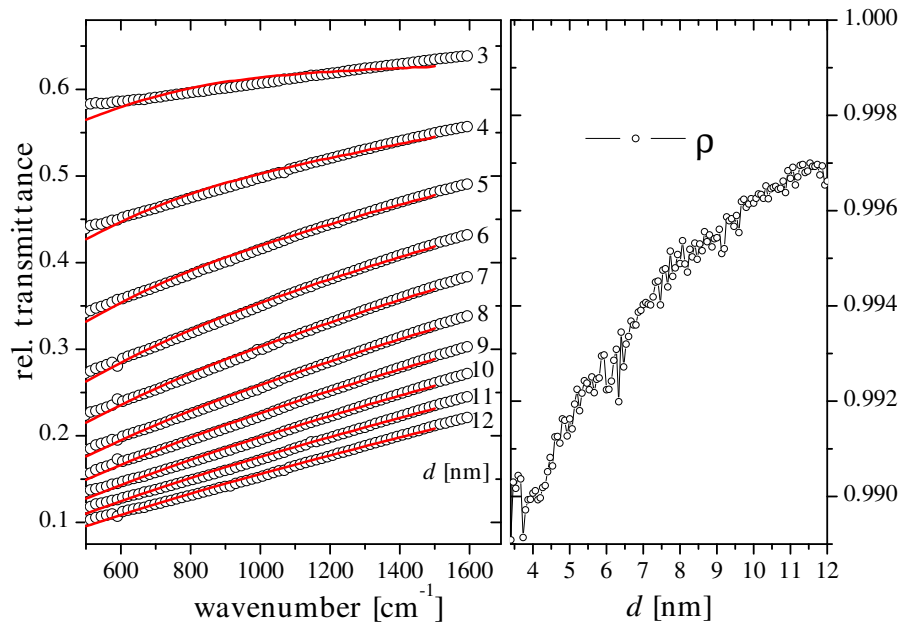


Abbildung 4.20: Links: die gemessenen Spektren (offene Kreise) im Vergleich zu Fits mit dem Drude-Modell (durchgezogene Linien) im Bereich $500\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$ für $d \geq 3\text{ nm}$. Rechts: der dazugehörige Korrelationskoeffizient.

wurde erneut bestimmt. Vergleicht man ρ mit den für Al bei RT bestimmten Werten (siehe Abbildung 4.6), werden zwei Unterschiede deutlich. Kurz nach d_{crit} ist ρ bei Cr deutlich größer als bei Al. Für Cr erfolgt der Übergang zum Drude-artigen Verhalten sehr viel plötzlicher. Es liegt bereits hier nahe, eine Verbindung zum in Abbildung 4.19 gezeigten Ausschlag bei d_{crit} zu ziehen. Während beim Wachstum von Aluminium ein kontinuierlicher Übergang von vereinzelten Inseln zu einem geschlossenen Film beobachtbar ist, erfolgt beim Wachstum von Cr eine schlagartige qualitative Änderung der dynamischen Leitfähigkeit. Für $d \gg d_{\text{crit}}$ wird $\rho_{\text{Al}} > \rho_{\text{Cr}}$. Die Ursache ist einfach zu benennen. Für beide Fits wurden frequenzunabhängige Drude-Parameter verwendet. Diese Näherung ist besser für das einfache Metall Aluminium als für das Übergangsmetall Chrom mit seiner komplexen Fermi-Oberfläche. Dennoch kann aus den gezeigten Spektren entnommen werden, dass auch für Cr im relativ kleinen untersuchten Frequenzintervall die Näherung zu einer hinreichend guten Übereinstimmung führt.

Die erhaltenen Parameter werden in Abbildung 4.21 gezeigt. Der Zusammenbruch des Drude-Modells ist wiederum am starken Anstieg beider Parameter zu erkennen. Für $d < 2,5\text{ nm}$ lassen sich die Spektren zwar noch relativ passabel

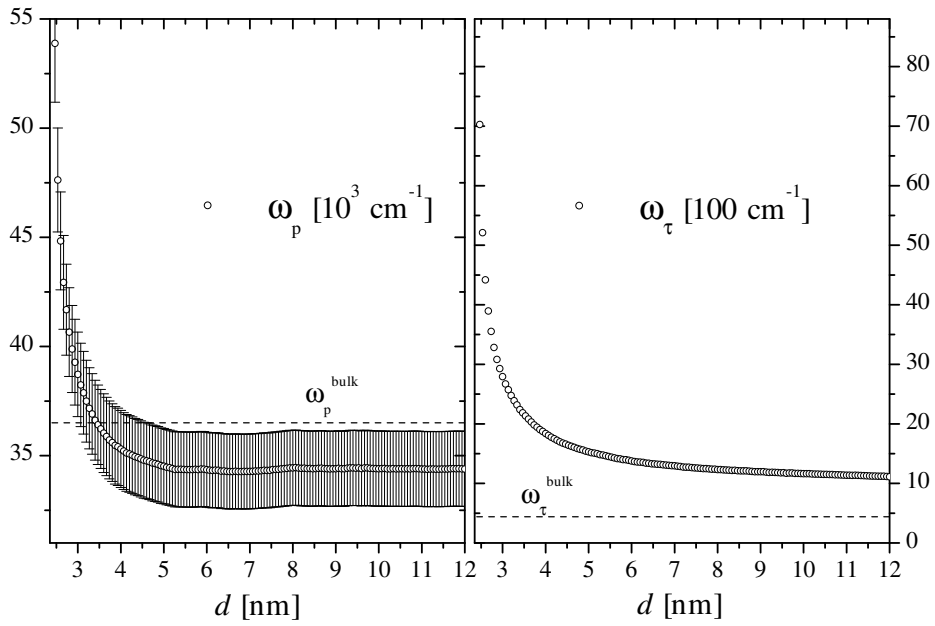


Abbildung 4.21: Die Ergebnisse des Drude-Fits im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$ für Cr auf Diamant bei RT. Für $d < 3 \text{ nm}$ bricht das Modell zusammen. Beide Parameter erreichen nicht den *bulk*-Wert. Die Ursachen werden im Text diskutiert.

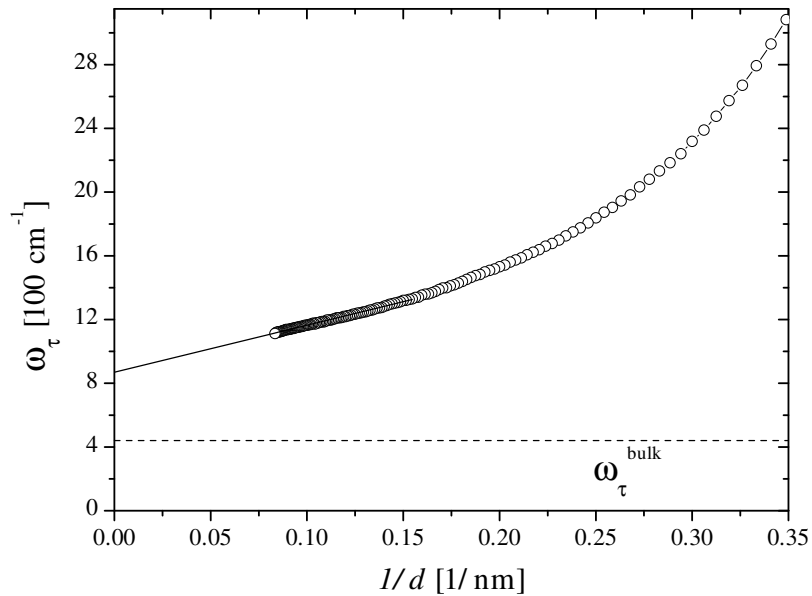


Abbildung 4.22: ω_τ aufgetragen gegen die inverse Filmdicke. Für Werte mit $d > 6,5 \text{ nm}$ wurde eine lineare Extrapolation durchgeführt, um ω_τ für $d \rightarrow \infty$ zu bestimmen. Das Resultat liegt um einen Faktor zwei über $\omega_\tau^{\text{bulk}}$.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

anpassen, allerdings liegt die ermittelte Relaxationsrate bereits für $d = 2,3$ nm im Bereich von 60000 cm^{-1} , und erfüllt damit bei Weitem nicht das Ioffe-Regel-Kriterium. Die Plasmafrequenz fällt zunächst ab. Die hohen Werte für $d \rightarrow d_{\text{crit}}$ lassen sich wie auch bei Aluminium auf das Zusammenbrechen des Modells zurückführen, also auf den Anstieg der Relaxationsrate. Eine alternative Erklärung wäre eine erhöhte Elektronendichte hervorgerufen durch zusätzliche Oberflächenzustände [180], was aufgrund der relativ geringen Dicke und dem damit verbundenem starkem Einfluss der Oberfläche zunächst nicht ausgeschlossen werden kann. Anschließend bleibt ω_p konstant bei einem Wert 6% unterhalb von ω_p^{bulk} . Die Abweichung lässt sich gut als Kombination aus einem Fehler von 5% für ω_p (durch Fehlerbalken angedeutet) als Folge eines Fehlers in der Bestimmung der Aufdampfrate von 10%, und der Unsicherheit im Literaturwert erklären. Es muss allerdings noch eine weitere Fehlerquelle in Betracht gezogen werden. Wie eingangs erwähnt, wurde die Messung mit dem MCT-Detektor durchgeführt. In Abschnitt 3.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass für hohe Intensitätsunterschiede zwischen Referenz- und Probenmessung bei diesem Detektortyp ein nichtlineares Verhalten auftreten kann. Dies würde bei großen Filmdicken eine zu hohe relative Transmission bewirken, und damit eine zu geringe Plasmafrequenz. Festzuhalten bleibt, dass die Abweichung zwischen der gemessenen Plasmafrequenz und ω_p^{bulk} innerhalb experimenteller Unsicherheiten liegt, was die Messung vom Ergebnis für Al auf Diamant bei Raumtemperatur unterscheidet. Analog kann geschlossen werden, dass für $d > d_{\text{crit}}$ ein mesoskopisch glatter Film vorliegt und Depolarisationseffekte keine Rolle spielen.

Die Relaxationsrate bleibt auch für diesen Film oberhalb des *bulk*-Werts, für $d = 12$ nm beträgt sie 1200 cm^{-1} . Um zwischen Streuung an Defekten und nichtspekularer Streuung an Oberflächen unterscheiden zu können, wurde in Abbildung 4.22 erneut ω_τ über die inverse Filmdicke aufgetragen. Zunächst kann man sehen, dass ein linearer Verlauf über einen recht großen Dickenbereich auftritt. Ab etwa 6,5 nm ändern sich Struktur und Morphologie des Filmes folglich kaum noch. Die Extrapolation für $d \rightarrow \infty$ kann sich daher auf eine breite Datenbasis stützen. Das Ergebnis ist eine im Vergleich zu $\omega_\tau^{\text{bulk}}$ um einen Faktor zwei erhöhte Relaxationsrate. Diese wird klar von Streuungen an Defekten dominiert.

Insgesamt ergibt sich ein schlüssiges Bild. Aus dem Verlauf der Plasmafrequenz kann geschlossen werden, dass bereits früh ein mesoskopisch glatter Film vorliegt, da bei 4 nm in etwa der *bulk*-Wert erreicht wird. Die Analyse der Streurate deutet ebenfalls auf einen glatten Film hin. Zudem scheinen ab etwa 6 nm strukturelle und morphologische Veränderungen weitgehend abgeschlossen zu sein. Der resultierende Film ist defektreich, was zur ermittelten erhöhten

Streurate führt. Das frühe Einsetzen der Drude-Leitfähigkeit kann mit einer hohen Nukleationsdichte erklärt werden.

Filme mit $d < d_{\text{crit}}$

Die nicht abnehmende Transmission in Phase I deutet wie in [10] und bei Aluminium auf die Bildung eines *wetting layers* hin. Wieso aber soll die Bildung eines *wetting layers* die dynamische Leitfähigkeit weniger beeinflussen als eine direkt einsetzende Inselbildung? Während des Wachstums des *wetting layers* liegen die Metallatome zum großen Teil vereinzelt vor. Metallische Leitfähigkeit ist aber ein kollektives Phänomen. Der Übergang von diskreten Zuständen der Elektronen zu einem kontinuierlichen Leitungsband erfolgt für Übergangsmetalle bei etwa 50 Atomen [191]. Haben die Metallatome eine hinreichend große mittlere freie Weglänge auf dem Substrat und bilden sie kein *wetting layer*, können direkt zu Beginn des Wachstums Inseln bestehend aus mehr als 50 Atomen entstehen. Daher verursachen Inseln im spektralen Bereich kollektiver Elektronenanregungen eine stärkere Signaländerung als ein *wetting layer*.

Die frequenzunabhängigen Spektren bereits zu Beginn von Phase II sind typisch für Filme an der Perkolationschwelle. Dieses spektrale Verhalten wird aber für $0,5 \text{ nm} < d < 2,5 \text{ nm}$ beibehalten. Es scheint, als sei die Keimdichte des Filmes bereits nahe $d = 0,5 \text{ nm}$ hoch genug für den Perkolationsübergang, dieser aber verhindert werde und stattdessen die einzelnen, dicht gepackten Keime weiterwachsen. Bei d_{crit} findet dann der Übergang zur Drude-Leitfähigkeit statt.

Es existieren einige wenige Veröffentlichungen, bei denen ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde. In [11] wurde für Blei auf amorphem Germanium eine vom Drude-Verhalten abweichende dynamische Leitfähigkeit, die nur eine schwache Frequenzabhängigkeit zeigt, für $d < 13 \text{ nm}$ gefunden. In [187] wurde ein ähnliches Verhalten für Gold und Blei auf Germanium beobachtet. Beiden Messungen ist gemein, dass die Filme bei einer Substrattemperatur von $T = 10 \text{ K}$ aufgedampft wurden. Die nicht dem Drude-Modell folgende dynamische Leitfähigkeit konnte daher auf die starke Unordnung in den Filmen zurückgeführt werden, welche zu einer schwachen Lokalisierung der Elektronen führt. Im vorliegenden Fall ist die Temperatur aber deutlich höher, was ein amorphes Wachstum bis $2,5 \text{ nm}$ unwahrscheinlich macht. Ein weiteres starkes Argument gegen die Interpretation der Cr-Filme als völlig amorph, wird in Abschnitt 4.3.4 gegeben werden. Im Folgenden wird ein anderer Erklärungsansatz verfolgt.

Wie bereits gezeigt wurde, erfolgt der Übergang qualitativ anders als das klassische Zusammenwachsen eines Inselfilms (siehe Abbildung 4.19). Eine

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

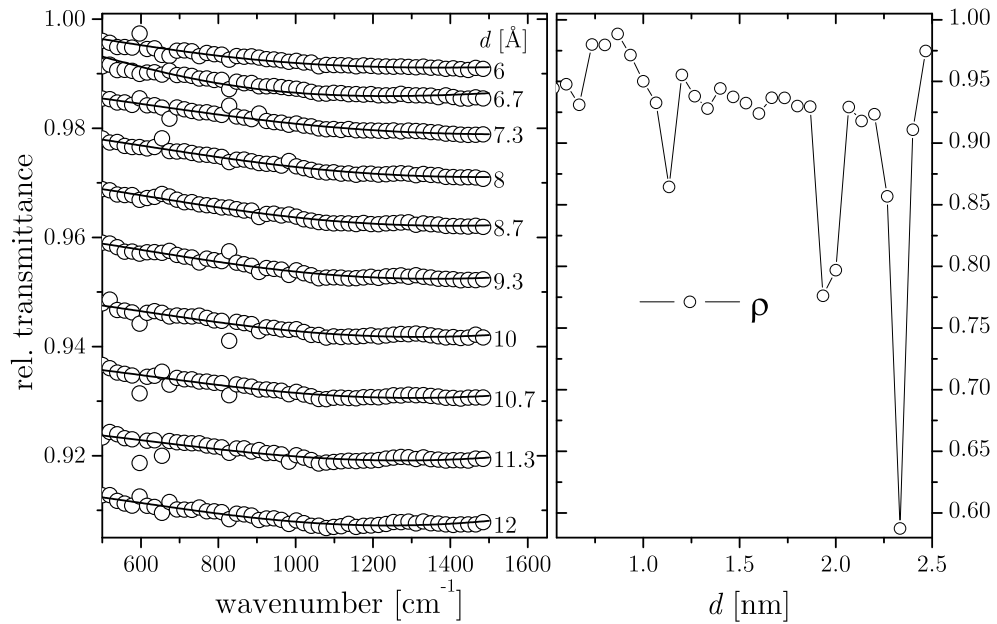


Abbildung 4.23: Links: gemessene Spektren während des Wachstums von Cr bei RT für $d < 2$ nm (offene Kreise) im Vergleich zu Drude-Smith Fits (durchgezogene Linien) im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Rechts: der dazugehörige Korrelationskoeffizient.

Erklärung der bisher aufgeführten Punkte kann mit Hilfe von Abschnitt 2.7.3.2 gegeben werden, in dem die Existenz von fcc Chromclustern mit einem kritischen Durchmesser von $d_{\text{crit}} = 2,5$ nm erläutert wurde. Die Erklärung ist wie folgt: Zu Anfang des Wachstums bilden sich, hervorgerufen durch die geringere Oberflächenenergie, fcc Cluster. Diese können aufgrund ihrer auf d_{crit} limitierten Größe keine ausgedehnten Inseln bilden. Es entsteht eine dichtgepackte Schicht aus einzelnen Nanoclustern. Im weiteren Verlauf wachsen diese in der Höhe. Erst wenn die fcc Cluster ihre kritische Größe von 580 Atomen, oder eben einen Durchmesser von 2,5 nm erreichen, erfolgt ein struktureller Phasenübergang von fcc zu bcc. Damit einher geht die Bildung größerer Kristallite und die Ausprägung Drude-artiger Leitfähigkeit. Der Film kann in Phase II folglich als aus aneinandergrenzenden Nanoclustern bestehend interpretiert werden, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind.

Die Annahme einer fcc Phase wird auch durch eine kleinere Gitterfehlanpassung und die daraus resultierende geringere benötigte Deformationsenergie gestützt. Während die Fehlanpassung zwischen Film und Substrat 14,3% für bcc Chrom beträgt ($a_{\text{bccCr}} = 2,88 \text{ \AA}$ [155], $a_{\text{Dia}}/\sqrt{2} = 2,52 \text{ \AA}$ [87]), liegt sie für fcc Cr bei nur 1,4% ($a_{\text{fccCr}} = 3,62 \text{ \AA}$ [142], $a_{\text{Dia}} = 3,57 \text{ \AA}$).

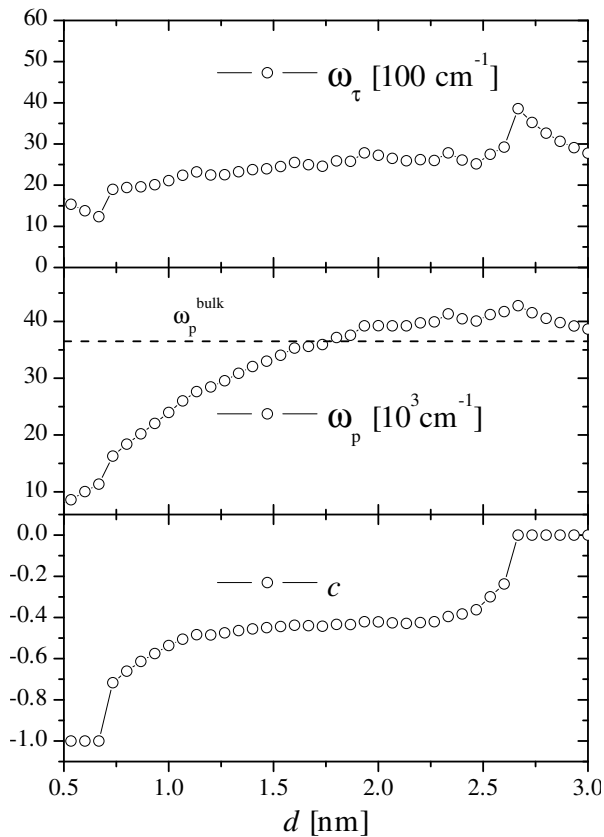


Abbildung 4.24: Die Ergebnisse des Drude-Smith-Fits im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Für $d > 2,7 \text{ nm}$ wird das Drude-Ergebnis reproduziert. c ist zwischen 1 nm und $2,5 \text{ nm}$ nahezu konstant.

Es wird nun versucht die dynamische Leitfähigkeit für $d < d_{\text{crit}}$ mit dem Drude-Smith Ansatz zu modellieren. In Abbildung 4.23 werden einige gemessene Spektren im Vergleich mit Fits im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$ gezeigt. Auch der Korrelationskoeffizient ist wieder dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Fit und Messung ist sehr gut. Der nicht all zu große Wert für ρ ist auf die geringe Frequenzabhängigkeit der Spektren zurückzuführen, wodurch das Rauschen stärker gewichtet wird (siehe Gleichung 4.1). Die geringe Frequenzabhängigkeit deutet darauf hin, dass auch für $\omega = 0$ die Transmission kleiner Eins, die statische Leitfähigkeit somit größer Null ist. Diese Vermutung soll nun anhand der erhaltenen Fit-Parameter untermauert werden.

Abbildung 4.24 zeigt die drei Drude-Smith Parameter. Unterhalb von $0,5 \text{ nm}$ konnte kein Fit durchgeführt werden, da hier die Transmission noch nahezu unverändert ist. Bis $0,7 \text{ nm}$ ist $c = -1$, woraus eine vollständige Unterdrückung der statischen Leitfähigkeit folgt. Dann wächst c innerhalb eines halben Nanometers auf ungefähr $-0,5$ an und erreicht hier ein Plateau. Hierin unterscheidet sich der Verlauf drastisch von den Ergebnissen für das Wachstum von Aluminium wie auch von den von Walther *et al.* vorgelegten Daten [46], bei denen

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

jeweils ein monotoner Anstieg von $c = -1$ zu $c = 0$ beobachtet wurde. Ein konstantes c bedeutet im Bild des Drude-Smith-Modells einen konstanten Erwartungswert für $\cos \theta$, wobei θ der Streuwinkel einer elastischen Streuung ist. Dies stimmt mit der zuvor dargelegten Interpretation überein: der Film besteht aus dicht gepackten Nanoclustern, die ihre Form und Struktur für $1 \text{ nm} < d < 2,5 \text{ nm}$ kaum ändern. Da sich die Form der Cluster und ihr Abstand zueinander nicht ändern, ändert sich auch der Erwartungswert für den Streuwinkel an den Clusterwänden nicht. Da die Cluster aneinandergrenzen, werden die Elektronen nicht vollständig zurückgestreut, was zu einem Wert für c größer -1 führt und zu einer endlichen statischen Leitfähigkeit. Mit anderen Worten: die Leitungsbänder der Chrom-Cluster überlappen, es bildet sich ein ausgedehntes Fermi-Niveau und die Elektronen sind nur schwach lokalisiert. Dass die einzelnen Cluster bereits eine metallische Bandstruktur ausgebildet haben, kann ohne weiteres angenommen werden, da hierfür nur etwa 50 Atome nötig sind [191]. Bei d_{crit} vollführt c einen weiteren Sprung auf den Wert Null, womit die Drude-artige Leitfähigkeit erreicht ist. Dieser Sprung markiert den strukturellen Phasenübergang von fcc Nanoclustern zu ausgedehnteren bcc Kristalliten. Ein nicht ganz unähnlicher Verlauf für c wird in [47] von Thoman *et al.* nur am Rande erwähnt, aber leider nicht gezeigt. Im erwähnten Fall wurde ein Gold-Film mittels *cluster impact deposition* hergestellt, d. h. es wurden elektrisch geladene Gold-Cluster auf das Substrat beschleunigt. Das Benutzen von Clustern an Stelle von Atomen beim Aufbringen des Filmes scheint einen ähnlichen Effekt auf die dynamische Leitfähigkeit zu haben. Eine näherer Vergleich ist nicht möglich, da wie gesagt die betreffenden Messkurven im Artikel nicht gezeigt werden.

Die Relaxationsrate variiert im betrachteten Intervall wenig und beträgt etwa 2500 cm^{-1} . Die geringe Variation stimmt mit der behaupteten geringen Änderung der Struktur des Filmes in diesem Bereich überein. Zudem muss die aus diesem Wert folgende mittlere freie Weglänge Λ drei Kriterien erfüllen, um die Anwendung des Drude-Smith-Modells physikalisch zu rechtfertigen. Erstens muss natürlich das Ioffe-Regel-Kriterium erfüllt sein. Zweitens darf Λ nicht deutlich kleiner sein als der Durchmesser der Cluster. Ansonsten könnte die Interpretation einer dominanten Streuung an den Clusterwänden nicht gehalten werden. Nur ein geringer Teil der Elektronen wäre durch die Ausmaße der Cluster in seiner freien Weglänge beschränkt. Drittens wäre aber auch ein Λ , welches 2 nm deutlich überschreitet, inkonsistent mit der bisherigen Beschreibung. Dies würde bedeuten, dass entweder die Cluster größer sind als bislang angenommen, oder aber die Elektronen die Clustergrenzen überwinden können ohne dabei gestreut zu werden. Bei der Berechnung von Λ aus ω_{τ} besteht ein Problem. Unter der Annahme, dass der untersuchte Film aus

fcc Chrom besteht, kann nicht einfach die Fermi-Geschwindigkeit für bcc Chrom verwendet werden. Die Fermi-Energie für fcc Cr wurde zwar berechnet [141, 142], nicht aber die effektive Masse. Für eine Abschätzung kann der Wert $v_F = 1 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ verwendet werden, da für alle Metalle v_F bis auf einen Faktor 2 in dieser Größenordnung liegt. Man erhält so $\Lambda = \frac{v_F}{2\pi c_0 \omega_\tau} = 2 \text{ nm}$ (c_0 ist in diesem Fall die Lichtgeschwindigkeit), womit alle drei Kriterien erfüllt wären.

ω_p steigt bis etwa $d = 2 \text{ nm}$ an, wie es charakteristisch ist für den QSE, und erreicht hier ein Plateau, welches bis d_{crit} anhält und oberhalb ω_p^{bulk} liegt. Im letzten Punkt unterscheidet sich das Verhalten vom Ergebnis für Al bei $T = 115 \text{ K}$. Dort wurde ω_p^{bulk} erst kurz vor d_{crit} erreicht und nicht überschritten. Auch dieser Punkt kann im Rahmen der bisherigen Beschreibung verstanden werden, denn ω_p^{bulk} für bcc Chrom muss nicht gleich ω_p^{bulk} für fcc Chrom sein. In der Tat betonen Xu *et al.*, dass die Zustandsdichte an der Fermi-Kante für fcc Cr deutlich höher ist als für bcc Cr, nämlich $N(E_F) = 2,2 \frac{1}{\text{eVAtom}}$ und damit ähnlich der von Nickel und Platin [141]. Diese Metalle weisen eine Plasmafrequenz von 39400 cm^{-1} , respektive 41500 cm^{-1} auf [135]. Die aus dem Fit gewonnene Plasmafrequenz (ca. 41000 cm^{-1}) kann also durchaus mit der von Xu berechneten Bandstruktur für fcc Cr in Einklang gebracht werden.

Die Bandstruktur von fcc Cr

Verfolgt man die Annahme einer fcc Phase konsequent weiter, muss auch der für bcc Chrom gewählte spektrale Fit-Bereich kritisch überprüft werden. Betrachtet man die fcc Bandstruktur, kann der direkte Interband-Übergang mit der geringsten Anregungsenergie mit $E_0 = 1500 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden (gelegen zwischen W- und L-Punkt der Brillouin-Zone) [141, 142]. Hieraus würde zunächst folgen, dass der Fit-Bereich nicht vergrößert werden kann. Es muss aber zusätzlich bedacht werden, dass der Film für $d < d_{\text{crit}}$ im Regime des QSE liegt. Dieser wirkt sich nicht nur auf die Elektronendichte, sondern auch auf Interband-Übergänge aus. Die Bandlücke wächst gemäß [192]

$$E_{\text{IB}} = E_0 + \frac{\hbar\pi}{m_{\text{eff}}d}. \quad (4.9)$$

Intersubband-Übergänge müssen nicht berücksichtigt werden, da diese nur von einem E-Feld angeregt werden können, das eine Komponente senkrecht zur Filmoberfläche aufweist. Setzt man in die obige Formel $d = 2 \text{ nm}$ und $m_{\text{eff}} = m_e$ ein, erhält man $E_{\text{IB}} = 6500 \text{ cm}^{-1}$. Natürlich handelt es sich hier um die denkbar einfachste Abschätzung. Dennoch wurde versucht, die Spektren für $d < d_{\text{crit}}$ im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Drude-Smith-Modell zu beschreiben, ohne Berücksichtigung von Interband-Übergängen. Es sei angemerkt, dass für

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

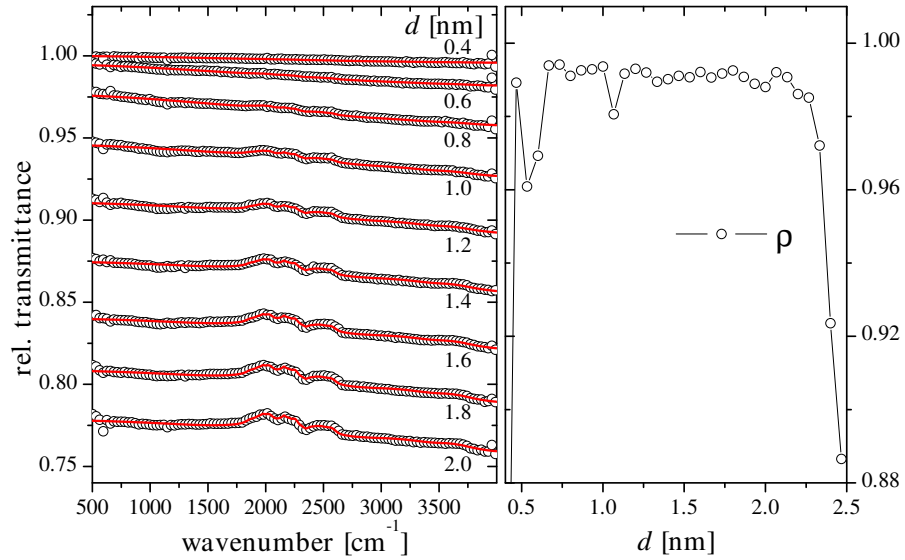


Abbildung 4.25: Links: gemessene Spektren für $d \leq 2$ nm (offene Kreise) im Vergleich zu Drude-Smith Fits im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (durchgezogene Linien). Rechts: der dazugehörige Korrelationskoeffizient.

$d > d_{\text{crit}}$ eine Modellierung der Spektren mit dem Drude- oder dem Drude-Smith-Modell in diesem Bereich ohne Hinzufügen eines Lorentz-Oszillators nicht möglich ist.

Abbildung 4.25 zeigt gemessene Spektren für $d \leq 2$ nm im Vergleich zu Drude-Smith Fits im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$. ρ ist nun größer als für den Fit von 500 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} (siehe Abbildung 4.24), was an der nun stärkeren Frequenzabhängigkeit liegt. In der Tat ist die Übereinstimmung im gesamten Frequenz-Bereich sehr gut, was, wie erwähnt, für $d > d_{\text{crit}}$ so nicht möglich ist.

In Abbildung 4.26 werden die erhaltenen Parameter dargestellt. Erfreulicherweise ist der qualitative Verlauf aller Parameter sehr ähnlich dem der im kleineren Fit-Bereich erhaltenen (siehe Abbildung 4.24). Für c gilt dies auch quantitativ. Das Plateau liegt wiederum bei $-0,5$. Die Werte der beiden Drude-Parameter sind nun allerdings weit größer. Die Relaxationsrate beträgt etwa 11000 cm^{-1} . Bei diesem Wert muss $v_F = 2 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ angenommen werden, um noch auf eine freie Weglänge von 1 nm zu kommen. Beide Werte sind allerdings noch im Rahmen des physikalisch Sinnvollen. Immerhin entspricht die höhere Fermi-Geschwindigkeit der größeren Plasmafrequenz. Diese beträgt nun 88000 cm^{-1} , was allerdings ein überraschend hoher Wert ist.

Wie ist dieser Unterschied zu erklären? Es gibt drei Gründe. Der Fit von

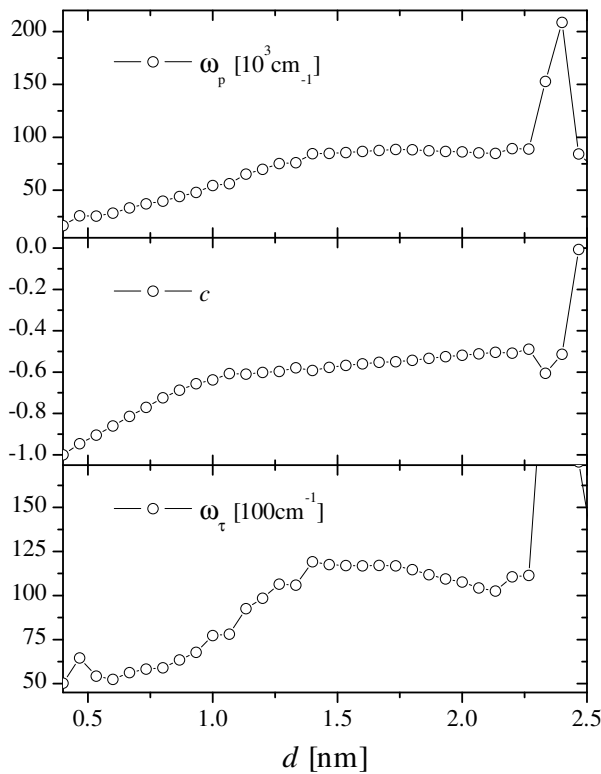


Abbildung 4.26: Die Ergebnisse des Drude-Smith Fits im Bereich $500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ für $d < 2,5\text{ nm}$. Der Verlauf von c entspricht dem Ergebnis des Fits im Bereich $500\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$. Die Drude-Parameter weichen allerdings ab.

500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} liefert zwar eine gute Übereinstimmung mit der Messung, allerdings müssen die Annahmen, die dieser Rechnung zugrunde liegen, als gewagt betrachtet werden. Die Drude-Parameter wurden weiterhin als frequenzunabhängig behandelt, obwohl dies für ein Übergangsmetall in einem so großen Frequenzbereich vermutlich keine sehr gute Näherung mehr darstellt. Für gewöhnlich steigen beide Parameter mit größer werdender Frequenz an, was bereits zum Teil die hohen Werte erklären könnte. Zudem wurde ein Beitrag aus Interband-Übergängen gänzlich vernachlässigt. Aus der sehr vereinfachten Rechnung, die oben durchgeführt wurde, kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass ein Beitrag im untersuchten Intervall berücksichtigt werden müsste. Dies würde zu kleineren Drude-Parametern führen. Dass eine gute Anpassung auch mit einer Kombination aus einem zusätzlichen Lorentz-Oszillator, dessen Zentralfrequenz bei 6000 cm^{-1} liegt, und kleineren Drude-Parametern möglich ist, wurde überprüft. Eine quantitative Auswertung ist aufgrund der großen Zahl an Fit-Parametern allerdings nicht sinnvoll.

Der zweite Grund bezieht sich auf den Fit im Bereich $500\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$. In diesem Bereich weist das Einkanal-Spektrums der verwendeten Apparatur, wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich, ein stark frequenzabhängiges Verhalten

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

auf. Aus diesem Grund können sich kleine Störungen der Messbedingungen (insbesondere muss hier die Stabilität des Detektors erwähnt werden) in diesem Spektralbereich recht leicht auf die relative Transmission auswirken. Da der Fit-Bereich klein ist, hat eine solche Störung einen starken Einfluss auf das Resultat.

Als dritter Punkt muss angeführt werden, dass die Fit-Ergebnisse in einem gewissen Rahmen eine Variation erlauben, ohne dass sich das errechnete Spektrum all zu sehr ändert. Mit Gleichung 2.43 wurde gezeigt, dass eine Bestimmung von beiden Drude-Parametern aus einem Spektrum möglich ist, da sie sich unterschiedlich auf den Frequenzverlauf auswirken. Dies gilt allerdings weniger, wenn das gemessene Spektrum kaum eine Frequenzabhängigkeit aufweist, so wie es hier der Fall ist. Für ein solches Spektrum kann nur das Verhältnis ω_p^2/ω_τ mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Als Abschätzung der Fehlerbalken für die Parameter kann der Bereich einer Verdopplung der mittleren quadratischen Abweichung zwischen Messung und Fit benutzt werden. Beim Fit für $500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ wird durch eine vorgegebene Absenkung der Relaxationsrate um 30% eine Absenkung der Plasmafrequenz um 22% und eine Erhöhung von c um 10% bei gleichzeitiger Verdopplung der mittleren quadratischen Abweichung erreicht. Diese Werte können als Fehlerbalken betrachtet werden und gelten in guter Näherung für alle Spektren in Phase II.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die aus dem Fit von 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} erhaltenen Werte für die Drude-Parameter als Obergrenze dienen können, da hier Beiträge aus Interband-Übergängen sowie eine Frequenzabhängigkeit der Drude-Parameter vernachlässigt wurden. Die Werte aus dem Fit im Bereich 500 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} sind dagegen als untere Grenze anzusehen, was auch noch im Abschnitt über die Reproduzierbarkeit der Messdaten gezeigt werden wird. In jedem Fall muss kritisch angemerkt werden, dass die Absolutwerte der erhaltenen Fit-Parameter recht stark fehlerbehaftet sind. Dies gilt allerdings nicht für den qualitativen Verlauf in Abhängigkeit der Filmdicke.

Abbildung 4.27 zeigt den Verlauf der relativen Elektronendichte, wie er aus der in beiden Fits errechneten Plasmafrequenz folgt, im Vergleich zur Entwicklung als Folge des QSE. Die Abweichung ist beträchtlich für $\kappa < 7$. Dies verwundert, angesichts des sehr stark vereinfachenden Modells, wenig. Die Rechnung gilt für ein Gas freier Elektronen, das sich in einem homogenen Kastenpotential befindet. Für Übergangsmetalle ist aber das Modell freier Elektronen nur bedingt zu gebrauchen. Zudem wird der Film als aus Clustern bestehend angenommen, also nicht homogen. Dennoch ist zu bemerken, dass beim Fit im vollen Frequenzbereich die Sättigung bei einer ähnlichen Dicke einsetzt wie beim QSE. Die Aussagekraft dieser Darstellung sollte allerdings aufgrund der vermutlich zu weit gehenden Vereinfachungen nicht überbewertet

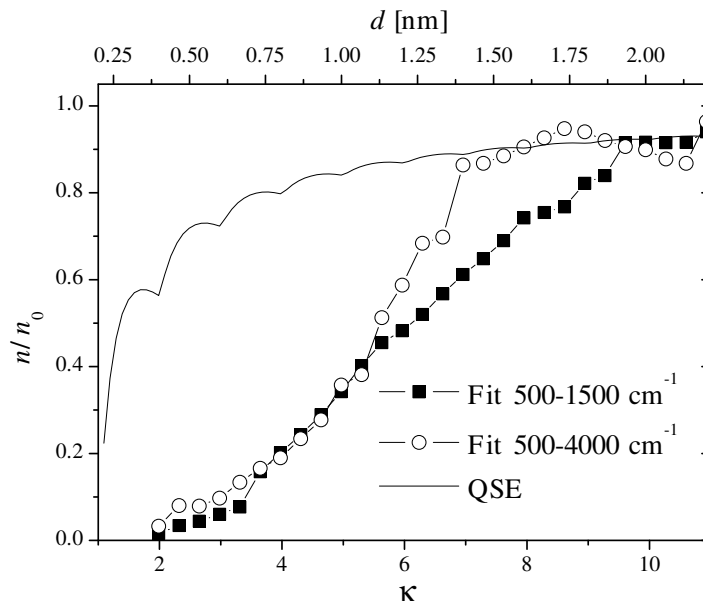


Abbildung 4.27: Der Verlauf der Elektronendichte, wie er aus der in beiden Fits errechneten Plasmafrequenz folgt, im Vergleich zur Entwicklung als Folge des QSE.

werden.

Reproduzierbarkeit

Bereits eingangs wurde erwähnt, dass drei Messungen vorliegen, in denen das bis hierhin beschriebene Verhalten in den entscheidenden Punkten beobachtet werden konnte. Diese sollen nun verglichen werden. Das bisher vorgestellte Experiment wird Messung 23 genannt, die anderen beiden 30 und 35 (die Zahlen beziehen sich auf zeitliche Reihenfolge der Messungen). Bei Messung 30 betrug Rate und Druck $680 \frac{\text{s}}{\text{nm}}$ und $3 \cdot 10^{-10}$ mbar, bei Messung 35 $970 \frac{\text{s}}{\text{nm}}$ und $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Für Messung 30 wurde der DTGS-Detektor verwendet, für 35 der MCT-Detektor, wie auch bei 23.

Um die Messdaten miteinander zu vergleichen, zeigt Abbildung 4.28 $\frac{\Delta T}{\Delta d}$ für alle drei Experimente. Zu Beginn des Wachstums tritt nur für Nummer 23 die für die Bildung eines *wetting layers* charakteristische konstante Transmission auf. Das unterschiedliche Verhalten kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf unterschiedlich gut gelungene Präparationen der Diamantoberfläche zurückgeführt werden. Verbliebene Verunreinigungen können als Nukleationskeime dienen und so direkt zu Inselwachstum führen.

Der unterschiedliche Verlauf für $d < 0,5$ nm wirkt sich jedoch kaum auf das weitere Wachstum aus. In allen Fällen ist die Steigung nahezu konstant für

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

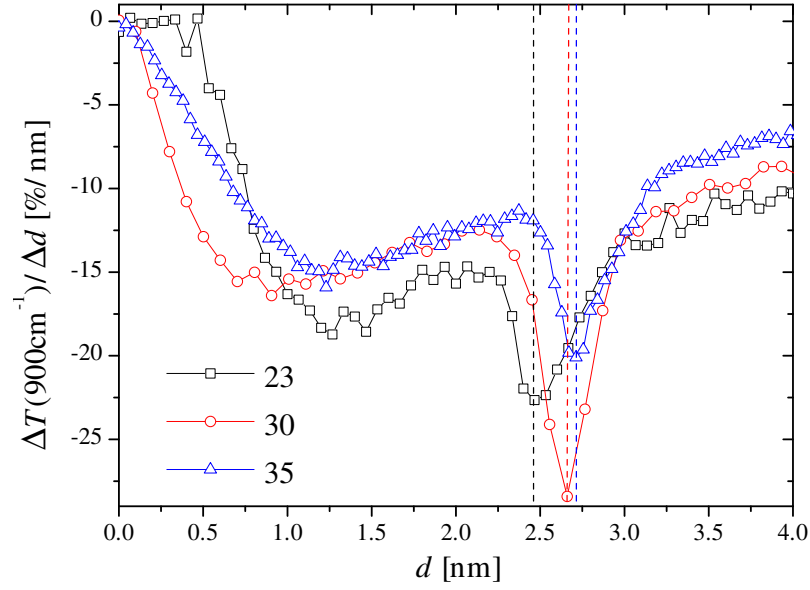


Abbildung 4.28: Vergleich dreier bei RT durchgeführter Messungen (Messung 23, 30 und 35) anhand des Verlaufs von $\frac{\Delta T}{\Delta d}$ bei $\omega = 900 \text{ cm}^{-1}$. d_{crit} wird jeweils durch eine gestrichelte Linie markiert.

$1 \text{ nm} < d < 2,3 \text{ nm}$. Phase II verläuft also jeweils sehr ähnlich. Das scharfe Extremum, das als Markierung des strukturellen Phasenübergangs dienen kann, tritt ebenfalls in allen drei Fällen auf. Die leicht unterschiedlichen Werte für d_{crit} (zwischen $2,45 \text{ nm}$ und $2,7 \text{ nm}$) können gut mit einem Fehler in der Bestimmung der Dicke von 10% erklärt werden.

In Abbildung 4.29 werden noch die Ergebnisse von Fits mit dem Drude-Smith-Modell im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$ miteinander verglichen. Zusätzlich wurde für alle drei Fälle die Gleichstrom-Leitfähigkeit $\sigma_0 = 2\pi c_0 \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau} (1 + c)$ berechnet. Es werden nur die Daten bis kurz nach d_{crit} dargestellt. Im Drude-Bereich unterscheiden sich die Resultate wenig. Die Plasmafrequenz landet in der Nähe von ω_p^{bulk} , wogegen ω_τ deutlich über $\omega_\tau^{\text{bulk}}$ bleibt.

Die Entwicklung von c unterscheidet sich nur für $d < 0,7 \text{ nm}$ signifikant. In diesem Bereich war bei Messung 23 die Transmission $T \approx 1$, daraus folgt natürlich eine verschwindende Leitfähigkeit und $c = -1$. In den anderen beiden Messung fällt T dagegen direkt ab, weshalb auch $c > -1$ ist. Im entscheidenden Punkt wird das bisher besprochene Ergebnis allerdings reproduziert: für $1 \text{ nm} < d < 2,5 \text{ nm}$ ist c konstant und nimmt einen Wert von etwa $-0,5$ an. Dies steht im völligen Gegensatz zu der von Walther publizierten Messung für Au auf Si [46], sowie dem in dieser Arbeit besprochenem System Al auf Diamant. Dieses

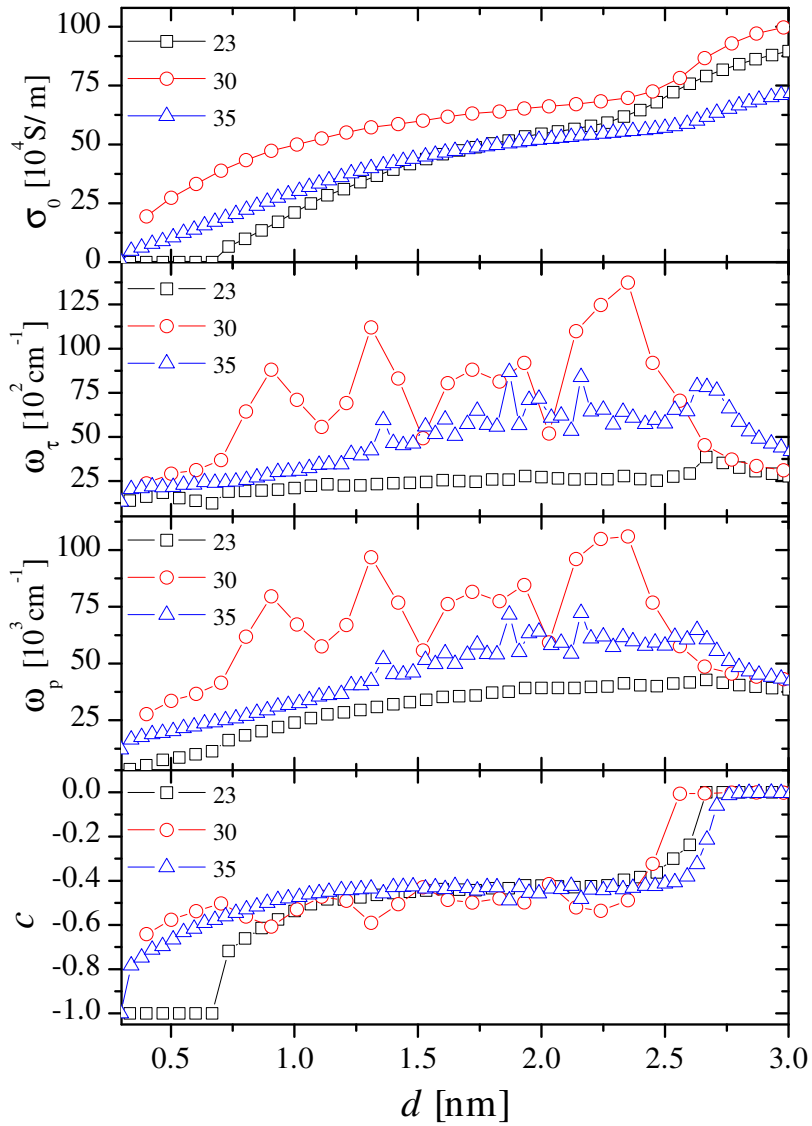


Abbildung 4.29: Vergleich dreier bei RT durchgeführter Messungen (Messung 23, 30 und 35) anhand der Ergebnisse des Drude-Smith-Fits im Bereich $500\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$, sowie der aus diesen berechneten Gleichstrom-Leitfähigkeiten.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

Verhalten ist ein klarer Hinweis darauf, dass sich in Phase II die Struktur des Filmes kaum ändert, was mit einem klassischen Inselwachstum nicht vereinbar ist. Da aber keine Drude-artige Leitfähigkeit vorliegt, kann es sich auch nicht um ein epitaktisches Lagenwachstum handeln. Für alle drei Messungen liegt die Interpretation einer aus fcc Chrom-Clustern bestehenden Schicht nahe, zumal das Einsetzen der Eigenschaften freier Elektronen jeweils innerhalb der Messfehler gut mit dem kritischen Durchmesser von fcc Chrom übereinstimmt.

Die beiden Drude-Parameter weichen bei den drei Beispielen beträchtlich voneinander ab. Bei Messung 30 streuen die Werte zusätzlich. Dies kann auf die Benutzung des DTGS-Detektors und das damit einhergehende schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis zurückgeführt werden. Es ist zu bemerken, dass ω_τ und ω_p nicht unabhängig streuen, sondern korreliert sind. Wie bereits erklärt wurde, kann für Spektren mit sehr geringer Frequenzabhängigkeit nur der Quotient ω_p^2/ω_τ genau bestimmt werden, nicht aber die beiden Parameter. Hier liegt auch die Hauptursache für die aus den Messungen bestimmten sehr unterschiedlichen Drude-Parameter. Die Absolutwerte für ω_p und ω_τ sind stark fehlerbehaftet. Dass aber der Quotient tatsächlich gut bestimmt werden kann, zeigt Abbildung 4.29 ebenfalls. Die errechneten Werte für σ_0 liegen nah beieinander und weisen ein qualitativ gleiches Verhalten auf. Zwischen 1 nm und 2,5 nm ändert sich σ_0 nur langsam, um bei d_{crit} die Steigung zu erhöhen.

Die Ergebnisse für die Fits im Bereich $500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ werden nicht gesondert gezeigt, da hier jeweils das aus Messung 23 erhaltene Ergebnis reproduziert werden konnte, was auf die breitere Datenbasis zurückgeführt werden kann, wodurch sich spektrale Störungen weniger stark auswirken. Es gilt weiterhin, dass die in diesem Intervall errechneten Drude-Parameter aus den angeführten Gründen als systematisch zu groß betrachtet werden müssen.

Abschließendes

Die gesamte Auswertung steht und fällt mit der Prämisse, dass in Phase II eine aus fcc Nanoclustern bestehende Schicht vorliegt. Abbildung 4.30 beinhaltet einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme. Es werden AFM-Aufnahmen von Cr-Filmen mit $d < d_{\text{crit}}$ und $d > d_{\text{crit}}$ gezeigt. Deutlich ist ein qualitativer Unterschied auszumachen. Für $d < d_{\text{crit}}$ ist eine körnige Struktur erkennbar. Die typische Korngröße bewegt sich im Bereich weniger Nanometer. Ein exakter Wert kann nicht genannt werden, da man sich hier an der Auflösungsgrenze der verwendeten Apparatur bewegt. Die Aufnahme für $d > d_{\text{crit}}$ dagegen zeigt homogene Strukturen viel größerer lateraler Ausdehnung. Die AFM-Aufnahmen untermauern klar das bisher Gesagte.

Der vorgeschlagene Übergang von fcc zu bcc Chrom müsste sich prinzipiell

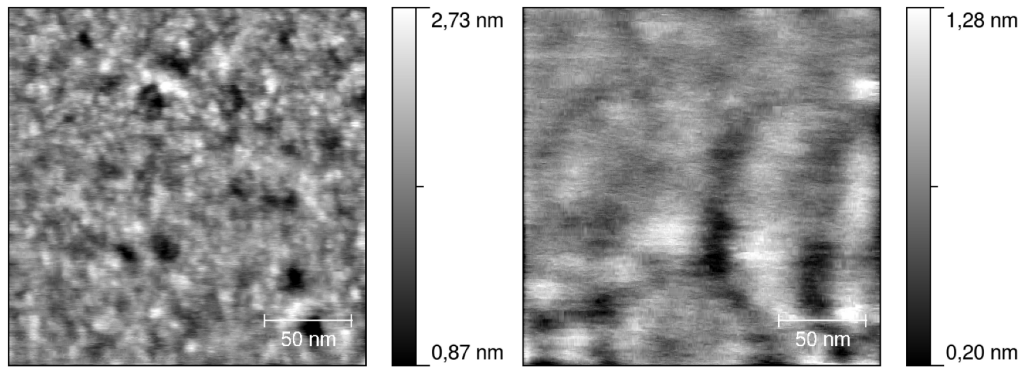


Abbildung 4.30: AFM-Aufnahmen von bei RT gewachsenen Chrom-Filmen. Links wird ein Film der mittleren Dicke $d = 1,5$ nm gezeigt, daneben ein Film mit $d = 5$ nm. Beide Messungen wurden im *contact-mode* durchgeführt, der Messbereich beträgt jeweils 200×200 nm².

auch mit Hilfe von LEED nachweisen lassen. Das erwartete Beugungsbild einer polykristallinen Schicht verschieden angeordneter Kristallite bestünde dabei nicht aus scharfen Punkten, sondern aus Ringen. Es wurde daher mehrfach versucht Beugungsbilder von Filmen mit $d < d_{\text{crit}}$ und $d < d_{\text{crit}}$ zu erhalten. Dies ist in keinem Fall gelungen. Als ursächlich wird das fortgeschrittene Alter der LEED-Apparatur angenommen. Die Hintergrundhelligkeit des Schirms ist recht hoch und inhomogen. Die Intensität der erwarteten Ringe ist geringer als die von Beugungspunkten, weshalb jene schwerer nachzuweisen sind.

Alle weiteren Argumente seien noch einmal im Einzelnen aufgeführt: theoretische Überlegungen ergeben, dass für $d < 2,5$ nm die fcc-Struktur für Cr aufgrund einer geringeren Oberflächenenergie stabiler ist als die bcc-Struktur [136]. Dies konnte mittels Diffraktions-Messungen mehrfach experimentell bestätigt werden [138–140]. Zudem ist die Gitterfehlانpassung für fcc-Cr/Diamant um eine Größenordnung kleiner als für bcc-Cr/Diamant. Die in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Daten haben eindeutig gezeigt, dass sich die dynamische Leitfähigkeit des Filmes im Bereich $1 \text{ nm} < d < 2,5$ nm nur geringfügig ändert. Des Weiteren kann $\sigma(\omega)$ nicht innerhalb des Drude-Modells beschrieben werden, eine endliche statische Leitfähigkeit scheint aufgrund der geringen Frequenzabhängigkeit der Spektren dennoch sehr wahrscheinlich. Eine schlüssige Interpretation ist, die Elektronen als durch die Oberflächen der dichtgepackten fcc Cluster schwach lokalisiert anzunehmen. Hieraus folgt ein endlicher Wert für σ_0 , wie auch eine vom Drude-Modell abweichende Frequenzabhängigkeit. Schließlich wurde bei $d = d_{\text{crit}}$ eine schlagartige Änderung der dynamischen Leitfähigkeit beobachtet, wie sie bei normalem Inselwachstum nicht auftritt.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

Dieser abrupt einsetzende Prozess ist ein starker Hinweis auf eine strukturelle Phasenumwandlung von fcc- zu bcc-Cr.

Zur Beschreibung der dynamischen Leitfähigkeit wurde das Drude-Smith-Modell, eine rein klassische Erweiterung des Drude-Modells, angewandt. Dies birgt ein großes Problem in sich. Aus beinahe frequenzunabhängigen Spektren müssen drei Parameter bestimmt werden. Es wurde gezeigt, dass dies nicht eindeutig möglich ist. Dennoch kann gesagt werden, dass sich die erhaltenen Werte durchgehend in einem physikalisch sinnvollen Parameterraum bewegen. Zudem ist die Bestimmung von c und ω_p^2/ω_τ , und damit die Berechnung der statischen Leitfähigkeit, sehr wohl mit hoher Genauigkeit und guter Reproduzierbarkeit gelungen.

Die Verwendung des Drude-Smith-Modells mag ein wenig willkürlich erscheinen. Schließlich wird mit einem klassischen Ansatz das quantenmechanische Phänomen der schwachen Lokalisierung beschrieben. In der Tat ist es auch möglich, die Spektren mit einer dynamischen Leitfähigkeit, wie sie nach Wegner für Elektronen in einem ungeordneten zwei-dimensionalen System am *mobility edge* gilt [54], zu beschreiben. Man hat hier zusätzlich den Vorteil nur zwei Parameter zu benötigen, die unabhängig voneinander bestimmbar sind. Das Ergebnis für die statische Leitfähigkeit ist beinahe identisch mit dem Resultat aus dem Drude-Smith-Modell. Allerdings ist das quantenmechanische Modell nach Wegner nicht in der Lage, den Übergang zum Drude-Regime zu beschreiben. Hier kann das Drude-Smith-Modell seine Flexibilität ausspielen. Zudem ist es unwahrscheinlich, dass die beobachtete Abweichung vom Drude-Modell ausschließlich auf schwache Lokalisierung zurückzuführen ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass, sofern man der vorgestellten Argumentation folgen will, im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal der Phasenübergang von fcc zu bcc Chrom experimentell beobachtet wurde.

Abschließend lässt sich eine interessante Brücke schlagen zu IR-Messungen, die für das Wachstum von Blei auf Si(111) 7×7 publiziert wurden [10]. Auch hier wurden bis zu einer bestimmten Dicke ($\sim 1,7$ nm) nahezu frequenzunabhängige Spektren beobachtet. Für dieses System ist bekannt, dass bei 1,7 nm der Übergang zu einer geordneten kristallinen Struktur erfolgt [3]. Vor dem Übergang besteht die Schicht aus dichtgepackten Nanokristallen [193]. Aufgrund des QSE sind dabei nur Nanokristalle bestimmter Höhen stabil [184, 194]. Wie auch im hier besprochenem Fall besteht der Film für $d < d_{\text{crit}}$ aus dichtgepackten Nanokristallen, deren Größe nur wenig variiert. Lediglich die Ursachen sind unterschiedlich. Während bei Cr die geringere Oberflächenenergie der fcc-Phase verantwortlich zeichnet, ist der Effekt bei Blei auf den QSE zurückzuführen. In beiden Fällen ergeben sich Spektren, deren Frequenzabhängigkeit nicht dem Drude-Modell folgt. In dieser Arbeit

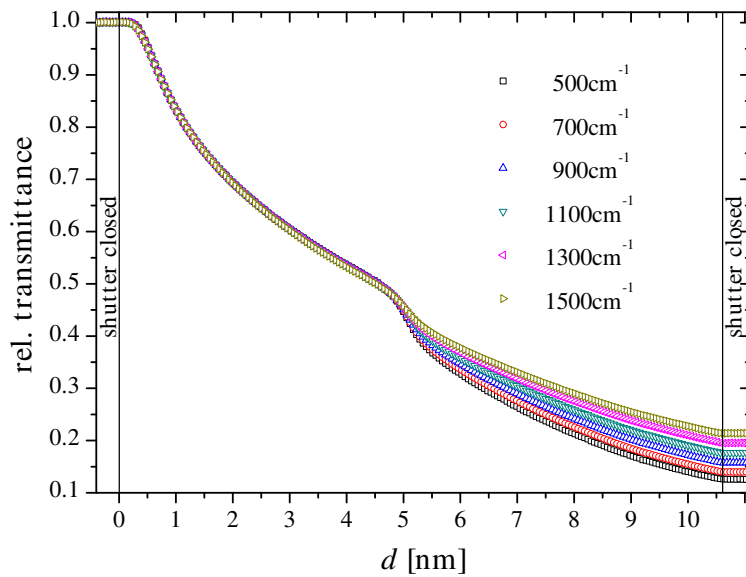


Abbildung 4.31: Die Transmission eines bei RT präparierten Cr-Filmes für verschiedene Wellenzahlen. d_{crit} beträgt etwa 5,1 nm und ist damit viel größer als bei den bisher präsentierten Experimenten. Mögliche Ursachen werden im Text besprochen.

ist es nun gelungen, die dynamische Leitfähigkeit einer solchen Filmstruktur erstmals zu modellieren.

4.3.3 Der Einfluss von Verunreinigungen

Zu Anfang von Abschnitt 4.3.2 wurde erwähnt, dass die bei Raumtemperatur durchgeführten Experimente in einem gewissen Punkt lange Zeit keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferten. Im vorliegenden Abschnitt soll das Problem beschrieben und eine Erklärung gegeben werden.

Abbildung 4.31 zeigt die dickenabhängige Transmission eines bei RT präparierten Cr-Filmes für verschiedene Wellenzahlen. Die Rate betrug $925 \frac{\text{s}}{\text{nm}}$, der Druck lag während des Aufdampfens bei $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Damit liegen beide Messparameter im Bereich der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Experimente. Wiederum sind die Spektren zu Beginn des Wachstums kaum frequenzabhängig. Und erneut tritt bei einer bestimmten Dicke eine plötzliche Änderung des spektralen Verlaufs auf. Der entscheidende Unterschied zu den bisher vorgestellten Messungen ist, dass diese kritische Dicke nun bei $d_{\text{crit}} = 5,1$ nm liegt, statt bei etwa 2,5 nm. Die Ursache soll nun erläutert werden.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

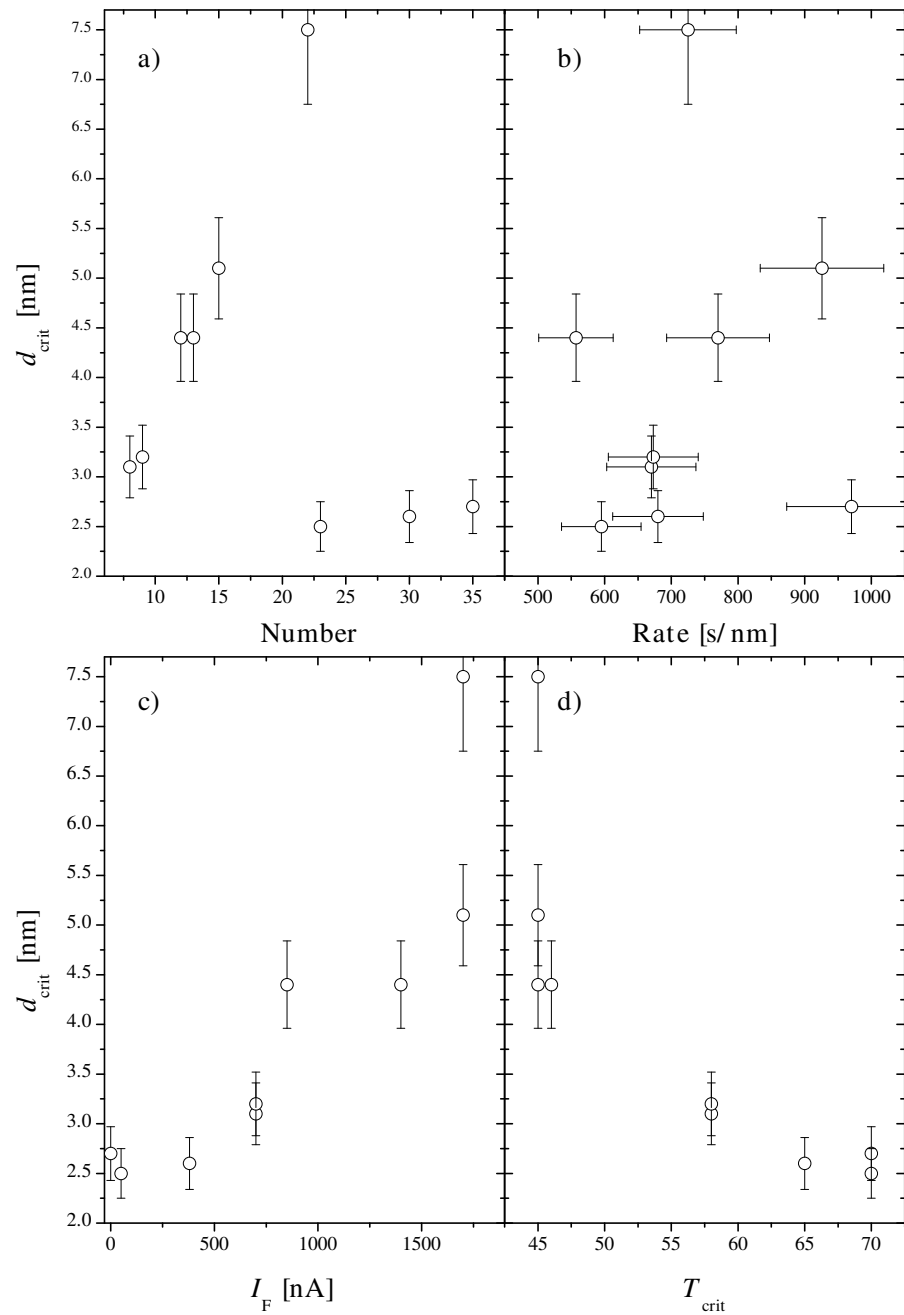


Abbildung 4.32: d_{crit} für bei Raumtemperatur durchgeführte Messungen, aufgetragen gegen a) die zeitliche Abfolge der Experimente, b) die Rate, c) den Fluxstrom am Verdampfer, d) die Transmission bei d_{crit} .

Es liegen neun Raumtemperatur-Messungen vor, für die bei einer bestimmten Dicke das plötzliche Ändern des spektralen Verlaufs beobachtet wurde. Der Druck war bei acht dieser neun Messungen im Bereich $2 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-10}$ mbar, bei einem Experiment lag er bei $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Aufgrund der geringen Variation kann ein Einfluss durch Verunreinigungen aus dem Restgas ausgeschlossen werden. In Abbildung 4.32 ist d_{crit} für die neun Messungen aufgetragen gegen drei weitere Messparameter, die einen Einfluss auf das Wachstum haben könnten. Zusätzlich wird die Transmission an der kritischen Dicke gezeigt. d_{crit} wurde in allen Fällen nach der in Abbildung 4.19 vorgestellten Methode bestimmt. Da in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, dass sich die Oberfläche des Substrats im Laufe der durchgeführten Messungen ein wenig veränderte, wird anhand von Abbildung 4.32a) überprüft, ob dadurch der Effekt erklärt werden kann. d_{crit} ist aufgetragen über die zeitliche Abfolge der Experimente. Wie zu sehen steigt d_{crit} zunächst an, und fällt dann zwischen Experiment 22 und 23 abrupt ab. Die letzten drei Experimente liefern dann nah beieinander liegende Werte für d_{crit} . Diese drei Messungen wurden in 4.3.2 vorgestellt. Was zwischen 22 und 23 passierte wird sogleich aufgeklärt werden. Da die kritische Dicke sich nicht kontinuierlich verändert hat, kann der Substrat-Oberfläche kein entscheidender Einfluss zugesprochen werden.

Teil b) zeigt d_{crit} in Abhängigkeit der Aufdampfrate. Das Wachstum dünner Filme ist ein Nichtgleichgewichtsprozess und im Allgemeinen Abhängig von der Rate (siehe Abschnitt 2.5). Für das untersuchte System ist allerdings keinerlei Korrelation zwischen Rate und d_{crit} erkennbar.

In c) ist d_{crit} aufgetragen gegen den am Verdampfer gemessenen Fluxstrom I_{F} (siehe hierzu Abschnitt 3.2 und Abbildung 3.4). Ganz offensichtlich steigt d_{crit} mit steigendem Fluxstrom an. I_{F} ist ein Maß für die beim Verdampfen erzeugten Ionen. Für gewöhnlich wird dem genauen Wert keine all zu große Bedeutung beigemessen, da er auch von der Geometrie, also der Lage des Tiegels bezüglich des Filaments und des Flux-Monitors, abhängt. Beim untersuchten System ist der Flux aber scheinbar ein wichtiger Parameter.

Was ist zwischen Messung 22 und 23 geschehen, das den starken Abfall von I_{F} verursachte? Beim Nachfüllen des Verdampfer-Tiegels wurde im Inneren des Tiegels eine grünliche Schicht bemerkt. Chrom(III)-Oxid (Cr_2O_3) ist als einziges Chrom-Oxid grün. Die Bildung des Oxids kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass zu Beginn der Arbeit der gefüllte Tiegel vor dem Ausheizen der UHV-Kammer, also bei relativ schlechtem Druck, ausgegast wurde, um Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen zu entfernen. Zur Beseitigung der Chrom-Oxid Schicht wurde vor dem Nachfüllen der leere Tiegel bei maximaler Leistung des Verdampfers (100 Watt) über Nacht ausgegast. In der Folge wurde darauf geachtet, den Verdampfer nie bei $p > 1 \cdot 10^{-8}$ mbar zu betreiben und den Tiegel

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

nach dem Ausheizen der Kammer und vor dem ersten Experiment solange auszugasen, bis I_F nicht mehr fällt. Dadurch konnte im Folgenden eine starke Oxidierung des Verdampferguts verhindert werden, und reproduzierbare Werte für d_{crit} wurden gemessen. Es kann vermutet werden, dass der beobachtete hohe Fluxstrom auf eine Dekomposition von Cr_2O_3 zu Cr^{3+} - und O^{2-} -Ionen zurückzuführen ist. Diese Vermutung kann noch weiter erhärtet werden. Bis Messung 22 wurde am Tiegel eine Leistung von etwa 30 Watt benötigt, um die erwünschten Raten zu erreichen. Nach dem Entfernen des Chrom-Oxids waren etwa 50 Watt nötig. Der Schmelzpunkt von Cr_2O_3 liegt zwar weit höher als der von Cr, offensichtlich zersetzt sich das Material im Vakuum allerdings bei niedrigeren Temperaturen, als sie für das Verdampfen von Cr nötig sind. Vor Messung 23 wurde möglicherweise überwiegend Cr_2O_3 in Form von Cr und O verdampft. Die entstandenen Filme hatten für $d > d_{\text{crit}}$ dennoch die dielektrischen Eigenschaften von Cr, wie noch gezeigt werden wird.

Die Verschiebung von d_{crit} wurde nicht gewollt herbeigeführt, das Verhalten nicht systematisch untersucht. Dennoch können aus dem vorhandenen Datenmaterial interessante Schlüsse gezogen werden. Es sei an die in Abschnitt 2.7.3.2 vorgestellte Arbeit von O’Keefe *et al.* erinnert [153]. In betreffendem Artikel wurde mittels PES-Messungen gezeigt, dass die A15-Struktur von Cr nur entsteht, wenn die Chrom-Schicht mit 8-15% Sauerstoff verunreinigt ist. Dabei ist der Sauerstoff nicht etwa als Oxid gebunden, sondern wird elementar in das Gitter eingebaut. Betont werden muss noch, dass O’Keefe den Sauerstoff nicht etwa gasförmig während des Filmwachstums angeboten hat, sondern einfach ausgenutzt, dass sein Chrom-Target nach Kontakt mit der Atmosphäre eine hinreichende Sauerstoff-Quelle darstellte.

In der Arbeit von Kaito *et al.* [147] wurden in einer Übersichtstabelle aus mehreren Arbeiten zusammengetragene Clustergrößen für A15-Cr zusammengefasst. Es ergeben sich Werte zwischen 3 nm und 100 nm. Die Clustergrößen wurden mittels Elektronenmikroskopie gemessen. Den zugrunde liegenden Arbeiten ist gemein, dass sie unter schlechten Vakuum-Bedingungen ($\sim 10^{-6}$ mbar) auf amorphen Substraten durchgeführt wurden. Diese relativ undefinierten Messbedingungen erklären vermutlich die große Streuung der Clustergrößen.

Auf die vorliegenden Literaturdaten stützend kann eine These betreffend des beobachteten Verhaltens von d_{crit} aufgestellt werden: Der gemessene Fluxstrom ist ein Maß für beim Verdampfen erzeugte Sauerstoff-Ionen. Ist das Verdampfergut weitgehend frei von Oxiden, liegt der durch ionisiertes Chrom verursachte Strom im Bereich 100 nA. Andernfalls kann er auf mehrere μA ansteigen. Sofern Sauerstoff beim Verdampfen erzeugt wird, entstehen zu Beginn des Filmwachstums Cluster aus A15-Chrom. Diese weisen eine kritische Größe auf, die von der Sauerstoff-Konzentration und damit dem gemessenen Fluxstrom

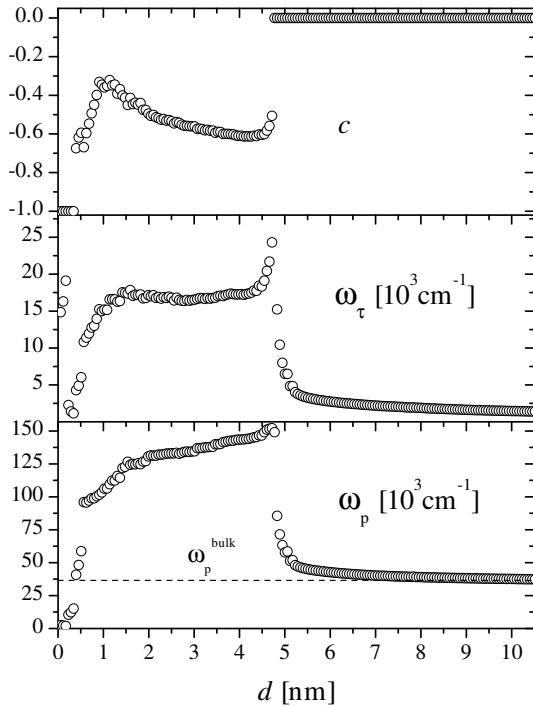


Abbildung 4.33: Die für die in Abbildung 4.31 vorgestellte Messung berechneten Drude-Smith Parameter aus einem Fit im Bereich $500 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$.

abhängt. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto größer d_{crit} . Damit wäre der Bogen geschlagen zwischen den Arbeiten von O’Keefe und Kaito. Die verschiedenen Clustergrößen können auf unterschiedliche Sauerstoff-Konzentrationen im Bereich 8-15% zurückgeführt werden.

Die dielektrischen Eigenschaften der A15-Schicht sollen anhand des in Abbildung 4.31 gezeigten Beispiels besprochen werden. Bereits aus dieser Auftragung kann entnommen werden, dass keine Drude-artige dynamische Leitfähigkeit für $d < d_{\text{crit}}$ vorliegt, aufgrund der geringen Frequenzabhängigkeit aber vermutlich erneut $\sigma(0) > 0$ ist. Um $\sigma(\omega)$ für den gesamten Dickenbereich modellieren zu können, wurde daher erneut ein Fit mit dem Drude-Smith-Modell durchgeführt (für $500 \text{ cm}^{-1} < \omega < 1500 \text{ cm}^{-1}$). Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.33. Wie zu sehen, erreicht ω_p für große Dicken den *bulk*-Wert, ω_τ endet bei etwa 1400 cm^{-1} . Damit hat der Film für $d > d_{\text{crit}}$ sehr ähnliche Eigenschaften wie die bisher vorgestellten Filme. Aus [153] ist bekannt, dass bei der Umwandlung von A15- zu bcc-Cr der Sauerstoff in der Chrom-Schicht verbleibt und weiterhin elementar vorliegt. Die um ca. 300 cm^{-1} erhöhte Streurrate im Vergleich zu Messung 23 ist möglicherweise auf Streuung an Fremdatomen zurückzuführen. Leicht unterschiedliche Morphologien könnten aber ebenfalls verantwortlich sein. Der erhaltene Wert für ω_p zeigt jedenfalls, dass die Elektronendichte durch die postulierte Sauerstoff-Verunreinigung nicht beeinflusst wird, was auch nicht

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

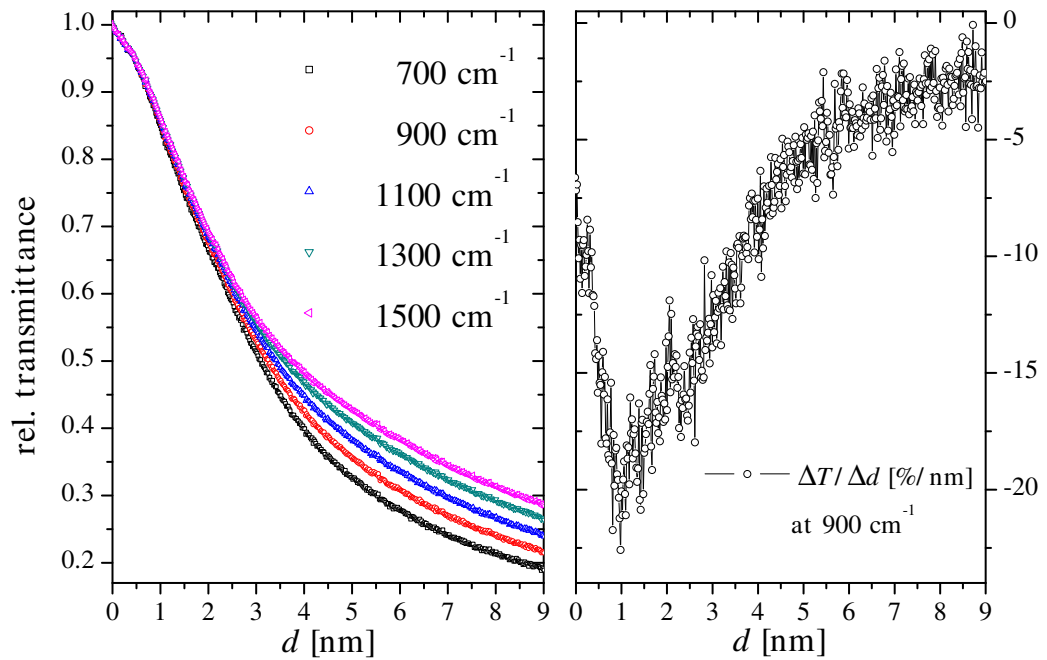


Abbildung 4.34: Links: Transmission eines bei $p = 3 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgedampften Filmes bei verschiedenen Wellenzahlen, aufgetragen gegen d . Rechts: $\frac{\Delta T}{\Delta d}$ für diesen Film, aufgetragen gegen d .

zu erwarten war. Im Bereich $d < d_{\text{crit}}$ zeigt sich ein bisher nicht gesehenes Verhalten. Nach einem ersten starken Anstieg bleibt c nicht etwa konstant, sondern fällt wieder leicht ab. Dies würde ein Zunehmen der Rückstreuung mit zunehmendem d bedeuten. Eine physikalische Interpretation fällt schwer, auch aufgrund der unklaren Komposition des Filmes, die möglicherweise auch noch eine Funktion der Dicke ist. Beide Drude-Parameter nehmen sehr große Werte an. Wie zuvor gezeigt wurde ist die Bestimmung der Absolutwerte für $d < d_{\text{crit}}$ zwar nicht mit hoher Genauigkeit möglich. Dennoch kann gesagt werden, dass für $1 \text{ nm} < d < 4,5 \text{ nm}$ die untere Grenze für ω_p ca. 55000 cm^{-1} beträgt. Diesen Wert physikalisch zu motivieren ist ohne weitere Informationen zu den elektronischen Eigenschaften von A15-Cr nicht möglich. Daher muss in Zweifel gezogen werden, ob eine Beschreibung des Filmes für $d < d_{\text{crit}}$ mit dem Drude-Smith-Modell überhaupt gerechtfertigt werden kann.

Beeinflussung des Wachstums durch das Restgas

Bisher konnte bei allen vorgestellten Experimenten eine kritische Dicke beobachtet werden, bei der sich die dynamische Leitfähigkeit der Filme schlagartig ändert. Dass dies nicht zwingend der Fall ist, soll nun kurz erläutert werden.

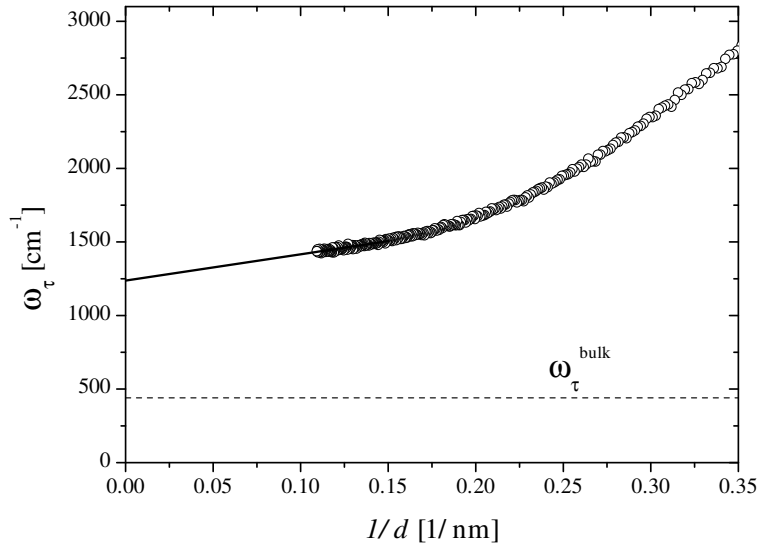


Abbildung 4.35: ω_τ für den bei $p = 3 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgedampften Film, aufgetragen über d^{-1} . Die Extrapolation für $d \rightarrow \infty$ ergibt einen höheren Wert als er für die bei niedrigerem Druck durchgeführten Messungen erhalten wurde.

Zu Beginn der Arbeit betrug der Basisdruck der verwendeten UHV-Apparatur $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Dieser konnte erst nach einiger Zeit auf $1 \cdot 10^{-10}$ mbar verbessert werden. Abbildung 4.34 zeigt den Verlauf der Transmission während des Aufdampfens von Cr bei Raumtemperatur, sowie den Differenzenquotienten $\frac{\Delta T}{\Delta d}(d)$. Die Rate lag mit $600 \frac{\text{s}}{\text{nm}}$ im Bereich der anderen Messungen. Der einzige signifikant abweichende Messparameter ist, dass der Restgasdruck bei $3 \cdot 10^{-9}$ mbar lag. Als Folge kann im Graphen für $\frac{\Delta T}{\Delta d}(d)$ der für den Übergang von der Cluster-Phase zum Drude-Verhalten charakteristische Ausschlag nicht beobachtet werden. Vielmehr liegt ein kontinuierlicher Verlauf vor. Die Ursache kann sowohl in einer Verunreinigung der Substrat-Oberfläche durch Restgas-Atome, als auch einer Wechselwirkung des aufgedampften Metalls mit dem Restgas begründet liegen. In Abbildung 4.35 ist noch der Verlauf von ω_τ gegen d^{-1} für den betrachteten Film aufgetragen. Die Extrapolation für $d \rightarrow \infty$ ergibt 1200 cm^{-1} und damit 50% mehr als bei $p = 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Restgas ändert also nicht nur das Wachstum bei kleinen Schichtdicken, sondern führt im Endergebnis auch zu einem defektreicheren Film.

Zusammenfassend muss betont werden, dass insbesondere die frühe Wachstumsphase von Chrom auf Diamant äußerst empfindlich auf Verunreinigungen reagiert. Will man ein Verhalten wie es in Abschnitt 4.3.2 vorgestellt wurde beobachten, so muss mit großer Sorgfalt vorgegangen werden.

4.3.4 Wachstum von Chrom auf Diamant für $T \neq 300$ K

Hier wird nun das Wachstum von Chrom bei $T = 400$ K und $T = 120$ K besprochen. Durch die Zusammenfassung der beiden Experimente wird versucht, direkt einen Einblick in die Temperaturabhängigkeit der grundlegenden Prozesse zu ermöglichen.

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt erlangten Erkenntnisse, werden nur Messungen gezeigt, bei denen $I_F < 100$ nA war. Zwar liegen auch Daten vor zum Wachstum von Cr bei $T \neq 300$ K unter dem Einfluss eines hohen Fluxstroms, auf eine eingehende Besprechung wird aufgrund der schlecht definierten Messbedingungen jedoch verzichtet. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass auch in diesen Fällen eine kritische Dicke beobachtet wurde, bei der das Einsetzen der Drude-Leitfähigkeit erfolgt.

4.3.4.1 Messungen

Bei beiden Experimenten lag der Druck bei $p = 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Für die Messreihe bei $T = 120$ K wurde der Kryostat mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Rate betrug 530 s/nm, der Fluxstrom 30 nA. Für die Messung bei $T = 400$ K wurde der Probenhalter mit Hilfe von Filamenten geheizt, die Rate betrug 660 s/nm, der Fluxstrom 55 nA. Abbildung 4.36 zeigt die Entwicklung der Transmission mit zunehmender Schichtdicke für $T = 120$ K und Abbildung 4.37 dasselbe für $T = 400$ K. In beiden Fällen gleicht der Verlauf qualitativ dem bei Raumtemperatur beobachteten. Lediglich d_{crit} ist zu etwas höheren Werten verschoben. Der Übergang zum Drude-Verhalten erfolgt jeweils bei etwa 3,3 nm.

4.3.4.2 Diskussion

In Abschnitt 2.5 wurde eine kurze Einführung in die für das Filmwachstum wichtigen Prozesse gegeben. Die wichtigste Erkenntnis war, dass mit fallender Temperatur die relative Bedeckung der Oberfläche mit stabilen Clustern zunimmt, was zu einem früheren Schließen des Filmes führt. Ein solches Verhalten konnte in dieser Arbeit für Aluminium auf Diamant beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.2.3). Bei den Chrom-Filmen ergibt sich ein völlig anderes Bild. Zur Verdeutlichung werden in Abbildung 4.38 die Differenzenquotienten $\frac{\Delta T}{\Delta d}(d)$ an der Stelle $\omega = 900 \text{ cm}^{-1}$ für $T = 120$ K, $T = 300$ K und $T = 400$ K gegenübergestellt. Das lokale Minimum, welches als Marke für d_{crit} dient, fällt für $T = 120$ K und $T = 400$ K beinahe zusammen und liegt, auch wenn man einen Fehler in der Aufdampftrate von 10% berücksichtigt, oberhalb des bei Raumtemperatur ermittelten Werts. Die Dicke des Übergangs zur Drude-artigen

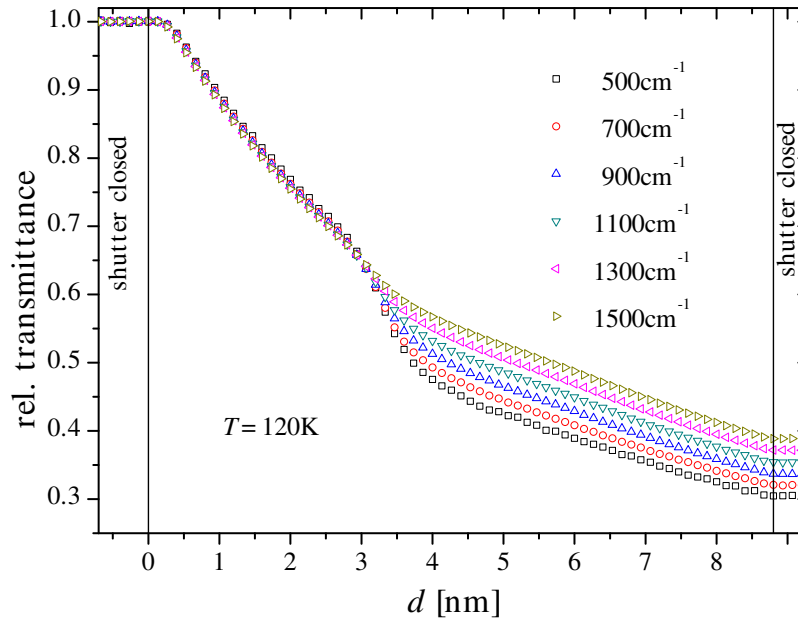


Abbildung 4.36: Die Transmission eines bei $T = 120\text{ K}$ präparierten Cr-Filmes für verschiedene Wellenzahlen. d_{crit} beträgt etwa $3,3\text{ nm}$ und ist damit etwas größer als bei RT.

Leitfähigkeit ist keine mit der Temperatur monoton steigende Funktion.

Dieses Abweichen vom erwarteten Verhalten für klassisches Filmwachstum stützt die bisherige Interpretation. Bei den Betrachtungen zur Diffusionskinetik in Abschnitt 2.5 wurde eine Änderung der Oberflächenenergie aufgrund eines strukturellen Phasenübergangs nicht berücksichtigt. Bei Raumtemperatur wurde aus den gemessenen Spektren geschlossen, dass bereits bei einer Dicke von $\sim 1\text{ nm}$ die Bedeckung der Oberfläche mit stabilen Clustern einen Wert erreicht hat, bei dem das Zusammenwachsen des Filmes erfolgen sollte. Dieses wird aber durch die geringere Oberflächenenergie der fcc-Cluster verzögert. Der Unterschied der Oberflächenenergien für fcc und bcc ist nicht temperaturabhängig. Daher kann der Übergang zum Drude-Verhalten nicht bei einer kleineren Dicke als $2,5\text{ nm}$ auftreten, wie es auch beobachtet wurde.

Weit weniger leicht verständlich ist, warum sowohl bei 120 K als auch 400 K die kritische Dicke zunimmt, und dies auch noch im selben Maße. Der Versuch einer Erklärung kann mittels einer eingehenderen Analyse von Abbildung 4.38 gegeben werden. Bei $T = 120\text{ K}$ ist das bei d_{crit} auftretende Extremum verbreitert im Vergleich zu den anderen beiden Messungen. Die Halbwertsbreite ist in etwa doppelt so groß. Der Übergang erfolgt somit in einem deutlich

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

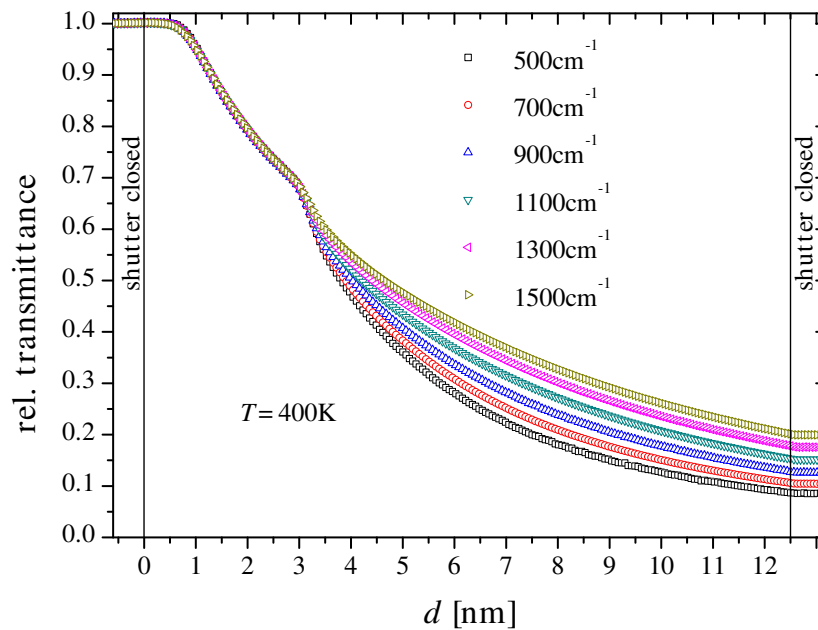


Abbildung 4.37: Die Transmission eines bei $T = 400\text{ K}$ präparierten Cr-Filmes für verschiedene Wellenzahlen. d_{crit} beträgt etwa $3,3\text{ nm}$ und ist damit ebenfalls etwas größer als bei RT.

größeren Dickenintervall. Dies kann durch die geringere Diffusionslänge der Cr-Atome erklärt werden. Dadurch wachsen die einzelnen fcc-Cluster nicht ganz so gleichmäßig und erreichen zu verschiedenen Zeitpunkten die kritische Anzahl an Atomen. Das Einsetzen des Peaks ist mit $2,3\text{ nm}$ und $2,6\text{ nm}$ für RT, respektive 120 K , innerhalb des Messfehlers ganz gut in Einklang zu bringen. Der Ausschlag für $T = 400\text{ K}$ ist ähnlich breit wie für $T = \text{RT}$, aber deutlich ausgeprägter. Es scheint, als werde der Übergang weiter verzögert, um dann umso heftiger zu erfolgen. Über die Ursache kann nur spekuliert werden. Möglicherweise hat das Substrat einen entscheidenden Einfluss. Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten könnte bei 400 K die Gitterfehlpassung zwischen fcc-Cr und Diamant so gering sein, dass die fcc-Phase durch das Substrat zusätzlich stabilisiert wird.

Insgesamt muss gesagt werden, dass zwar die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des Wachstums mit dem bisher entworfenem Bild in Einklang steht, eine genaue Analyse des Verhaltens allerdings nicht möglich ist, beziehungsweise hoch spekulativ bleiben muss. Zusätzliche Messungen, sowohl zur Überprüfung des in diesem Abschnitt gezeigten Verhaltens, als auch bei weiteren Temperaturen, wären sicherlich hilfreich bei der Aufklärung.

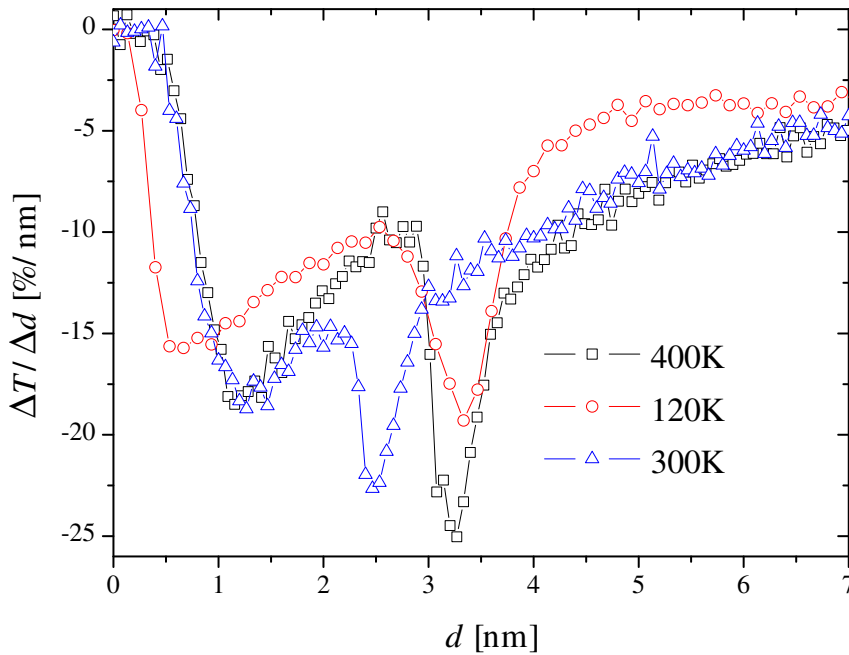


Abbildung 4.38: $\frac{\Delta T}{\Delta d}$ an der Stelle $\omega = 900 \text{ cm}^{-1}$ für $T = 400 \text{ K}$, $T = 120 \text{ K}$ und als Vergleich $T = 300 \text{ K}$. Für $T \neq 300 \text{ K}$ ist $d_{\text{crit}} \approx 3,3 \text{ nm}$.

Eine Aussage kann aber ganz eindeutig getroffen werden. Auf Seite 91 wurde die Möglichkeit angesprochen, dass der bei Raumtemperatur erzeugte Film für $d < d_{\text{crit}}$ amorph sein könnte, womit das Zusammenbrechen des Modells freier Elektronen erklärt werden könnte. In diesem Fall wäre aber zu erwarten, dass d_{crit} mit steigender Temperatur stark abnimmt, da hierdurch die freie Weglänge der Cr-Atome erhöht wird und der Film besser ausheilen kann. Die vorliegenden Daten sprechen klar gegen eine solche Interpretation. Als Fazit kann gesagt werden, dass die Cr-Filme für $d < d_{\text{crit}}$ zwar eine stark ausgeprägte Unordnung aufweisen, aber dennoch nicht als amorph bezeichnet werden sollten. Der Ausdruck nanokristallin beschreibt die Struktur treffender.

Kristalline Qualität der Filme

In Abbildung 4.39 wurde die Relaxationsrate beider Filme über die inverse Dicke aufgetragen. Bei $T = 120 \text{ K}$ bleibt der erhaltene Wert mit etwa 1900 cm^{-1} über dem bei Raumtemperatur erzieltm Ergebnis. Zudem fällt er mit zunehmender Dicke nicht weiter ab. Der leichte Anstieg ist vermutlich auf eine kleine Instabilität der Probenkühlung zurückzuführen. Damit ergibt sich ein sehr ähnliches Resultat wie bei Aluminium. Aufgrund der niedrigen Temperatur können Defekte im Film kaum ausheilen und die Relaxationsrate wird durch

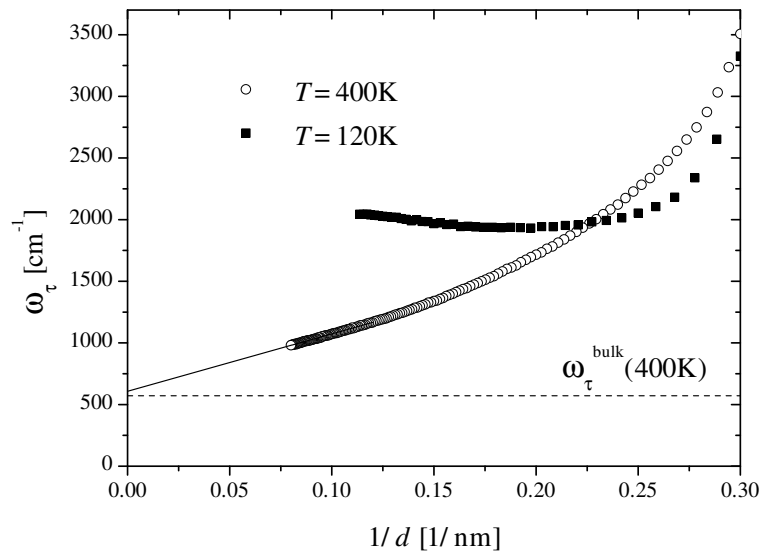


Abbildung 4.39: $\omega_\tau(d)$ für $T = 400$ K und $T = 120$ K, aufgetragen über d .

Defektstreuung im Film dominiert, nicht durch Oberflächenstreuung.

Bei $T = 400$ K ist ab etwa 8 nm ein linearer Abfall mit zunehmender Schichtdicke zu beobachten. Von diesem Punkt an ändert sich die Struktur des Filmes kaum noch. Die Extrapolation für $d \rightarrow \infty$ ergibt $\omega_\tau = 580 \text{ cm}^{-1}$. Die elektrische Leitfähigkeit von Chrom weist im Bereich $20^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ einen linearen Temperaturkoeffizienten von $\alpha = 3,01 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ auf [157]. Diesen Koeffizienten kann man relativ bedenkenlos auch bis 400 K annehmen. Rechnet man die Änderung der Leitfähigkeit nur einer Zunahme der Elektronen-Phononen Streuung zu, was eine gängige Annahme darstellt, erhält man $\omega_\tau^{\text{bulk}}(400 \text{ K}) = 570 \text{ cm}^{-1}$. Bei einer Substrattemperatur von 400 K kann also auf Diamant ein defektarmer Film erzeugt werden, der *bulk*-Leitfähigkeit besitzt. Dies ist eine durchaus wichtige Erkenntnis im Hinblick auf die Herstellung elektrischer Kontakte für auf Diamant basierende Halbleiter-Bauelemente.

4.3.5 Die Adsorption von CO auf Cr

Wie in Abschnitt 2.6 dargelegt wurde, hängen die Frequenzen der Absorptionslinien von auf dünnen Metallfilmen adsorbiertem CO von der Struktur eben dieser Filme ab. Auch der Einfluss der Adsorbatmoleküle auf die breitbandige Transmission ist eine Funktion der Morphologie. Um die Vermutung eines strukturellen Phasenübergangs der Cr-Filme bei d_{crit} mit einer weiteren Methode zu überprüfen, wurden daher Experimente zur Adsorption von CO

auf Cr bei Filmdicken größer und kleiner d_{crit} durchgeführt. Das Ergebnis ist auch unabhängig vom untersuchten Phasenübergang von Interesse, da bisher keine Daten zur Adsorption von CO auf Cr vorliegen. Die Resultate werden nachfolgend vorgestellt.

4.3.5.1 Messungen

In diesem Abschnitt werden drei Messreihen besprochen. Für alle gilt, dass der Druck während des Aufdampfens von Cr bei etwa $2 \cdot 10^{-10}$ mbar lag und die Rate etwa $1000 \frac{\text{s}}{\text{nm}}$ betrug. Sämtliche Messungen wurden aufgrund des benötigten hohen Signal-Rausch-Verhältnisses mit einem MCT-Detektor durchgeführt. Es wurde jeweils in senkrechter Transmission gemessen.

Bei zwei Experimenten wurde das Substrat bereits während des Filmwachstums auf $T = 120$ K gekühlt. Die Dicken der beiden Filme betragen $d = 1$ nm und $d = 5$ nm. Wie aus Abschnitt 4.3.4 bekannt, ist d damit eindeutig kleiner, bzw. größer als d_{crit} für $T = 120$ K. Dies wurde auch anhand der während des Wachstums aufgenommenen Spektren verifiziert. Bei diesen Messungen konnte direkt nach Beendigung des Filmwachstums CO angeboten werden. Während des CO Angebots lag der Druck des Restgases bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das CO wurde über ein Feindosierventil eingelassen und ein Druck von $1,3 \cdot 10^{-8}$ mbar eingestellt. Innerhalb von 100 Sekunden wurde folglich 1 L CO angeboten. Beim 1 nm dicken Film wurde das CO schrittweise angeboten, d. h. es wurde jeweils eine bestimmte Menge CO eingelassen, das Ventil geschlossen, ein Spektrum aufgenommen und anschließend das Ventil wieder geöffnet. Beim 5 nm dicken Film wurde kontinuierlich CO angeboten. Die Aufnahme der Spektren erfolgte während des Gasangebots. Die erhaltenen Spektren werden in Abbildung 4.40 gezeigt. Das Referenzspektrum ist hierbei das des jeweiligen Cr-Filmes auf dem Substrat.

Ein Cr-Film mit $d = 2$ nm wurde bei Raumtemperatur aufgedampft und anschließend auf $T = 120$ K heruntergekühlt. Erst dann wurde begonnen CO anzubieten. Zwischen Beendigung des Filmwachstums und Öffnung des Feindosierventils vergingen etwa 40 Minuten. Während des CO-Angebots lag der Druck des Restgases erneut bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, und auch der CO-Druck wurde wieder auf $1,3 \cdot 10^{-8}$ mbar eingestellt. Die Messung erfolgte kontinuierlich. Abbildung 4.41 enthält die gemessenen Spektren. Die Referenz ist der Cr-Film auf dem Substrat nach dem Abkühlen.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

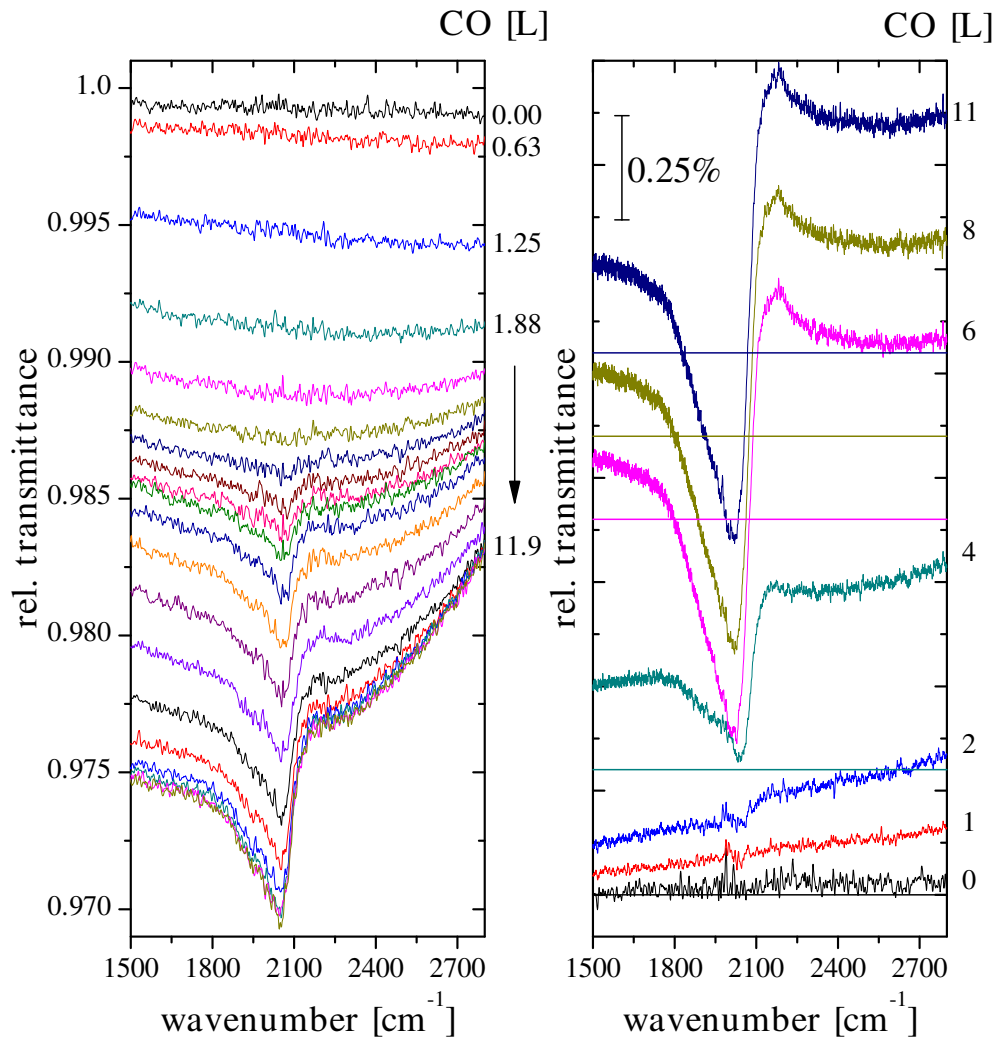


Abbildung 4.40: Cr-Filme wurden bei $T = 120$ K aufgedampft und anschließend CO angeboten. Für alle gezeigten Messungen dient das Substrat mit Cr-Film als Referenzmessung. Die CO-Bedeckung ist rechts der Spektren angegeben. Links: CO auf 5 nm Cr. Zwischen je zwei Spektren wurde das Gasangebot um 0,63 L erhöht. Rechts: CO auf 1 nm Cr. Hier sind die Spektren für eine bessere Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben. Der unterste durchgezogene Strich gibt die 100%-Linie für die ersten drei Spektren an. Jeder weitere Strich gilt jeweils für das nächste Spektrum.

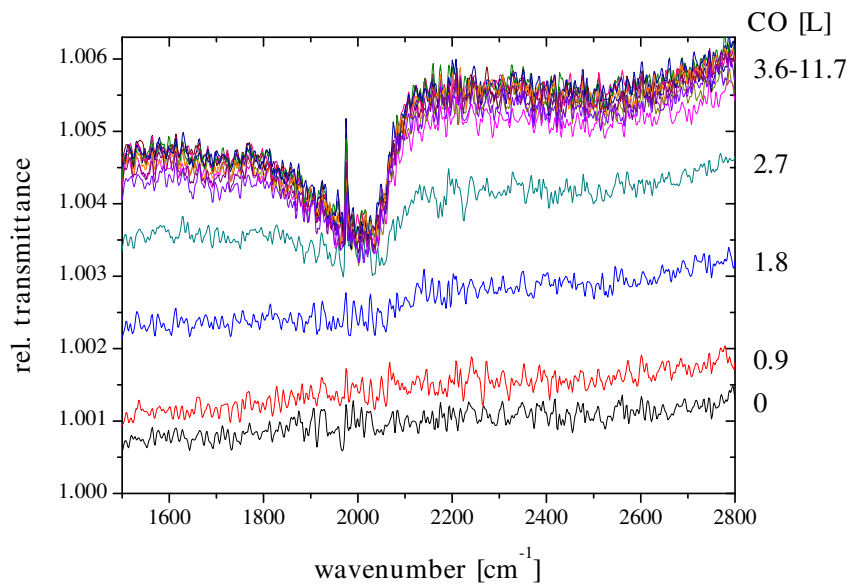


Abbildung 4.41: Bei $T = 300$ K wurden 2 nm Cr aufgedampft. Anschließend wurde die Probe auf $T = 120$ K abgekühlt und CO angeboten. Das Substrat mit Cr-Film bei 120 K dient als Referenzmessung. Die CO-Bedeckung ist rechts der Spektren angegeben.

4.3.5.2 Diskussion

Zunächst werden die Absorptionslinien besprochen und anschließend wird auf die breitbandige Änderung der Transmission eingegangen.

Absorptionslinie

Beim 5 nm Film (Abbildung 4.40, links) wird ab etwa 4 L das Ausbilden einer Absorptionslinie erkenntlich, die im Frequenzbereich der CO-Streckschwingung liegt (siehe Abschnitt 2.6). Sie wird mit zunehmendem CO-Angebot stärker und geht ab etwa 9 L in Sättigung. Zwischen 4 L und 6 L könnte man vielleicht zwei eng benachbarte Peaks unterscheiden, eine definitive Aussage ist allerdings nicht möglich, da das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering ist. Die Annahme zweier Banden wird jedoch gestützt durch die zum Ende der Begasung sehr breite Absorptionslinie, die sich möglicherweise aus der Absorption von an verschiedenen Plätzen adsorbierten CO-Molekülen zusammensetzt. Nimmt man die Höhe der hochfrequenten Flanke als Maß, beträgt die Absorption bei Sättigung etwa 0,7%.

Beim 1 nm dicken kaltkondensierten Film ist bereits für 1 L im spektralen Bereich der CO-Streckschwingung eine Struktur auszumachen. Allerdings ist

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

zu berücksichtigen, dass auch das Substrat in diesem Bereich starke Absorptionsbanden aufweist, die zudem temperaturabhängig sind (siehe Abbildung 2.12). Das sehr schwache Signal bei 1 L und 2 L kann daher auch von leichten Temperaturfluktuationen herrühren. Bei 4 L jedenfalls liegt eine sehr deutliche Absorptionsbande vor, die wie auch im vorherigen Fall asymmetrisch ist. Bei 6 L geht das Signal bereits in Sättigung und hat eine Stärke von etwa 1%.

Für den bei Raumtemperatur aufgedampften 2 nm Film tritt ab 2,7 L ein Absorptionspeak auf. Das Signal geht bereits bei 3,6 L in Sättigung und bleibt mit 0,2% sehr klein. An dieser Stelle muss bedacht werden, dass bei dieser Messung zwischen Präparation des Cr-Filmes und Beginn des CO-Angebots 40 Minuten verstrichen sind, während derer die Probe abkühlte. In dieser Zeit können Moleküle aus dem Restgas adsorbieren, wodurch für das angebotene CO weniger freie Plätze zur Verfügung stehen. Der Druck betrug während des Abkühlens $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, was einem Gasangebot von $2400 \text{ s} \cdot 10^{-10} \text{ mbar} \approx 0,2 \text{ L}$ entspricht. Unter der ungünstigsten Annahme, dass bereits bei Raumtemperatur alle im Restgas enthaltenen Moleküle (in erster Linie CO) auf Cr adsorbieren, erhält man eine Bedeckung von $2400 \text{ s} \cdot 10^{-10} \text{ mbar} = 0,2 \text{ L}$. Eine Verunreinigung durch das Restgas alleine kann die vergleichsweise frühe Sättigung somit nicht erklären. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass dieses Experiment insgesamt fünf mal durchgeführt wurde, d. h. es wurden fünf Filme mit $d < d_{\text{crit}}$ bei RT aufgedampft und nach anschließendem Herunterkühlen CO angeboten. Die gezeigte Messreihe weist das stärkste erhaltene CO-Signal auf. Bei allen anderen Messungen war die Absorption kleiner oder überhaupt nicht nachzuweisen.

Bei allen Messungen tritt erst ab einem Gasangebot von mehr als 2 L ein Absorptionspeak auf. Man kann daraus schlussfolgern, dass das CO zunächst auf Plätzen adsorbiert, an denen in der benutzten Geometrie keine Molekülschwingung angeregt werden kann. Erst bei höherem Gasangebot werden auch Adsorptionsplätze im Innern des Filmes besetzt.

In Abbildung 4.42 werden die CO-Absorptionsbanden aller drei Messungen bei einer Bedeckung von 11 L, und damit jeweils im Bereich der Sättigung, miteinander verglichen. Offensichtlich ist die Absorptionsbande für den bei RT aufgedampften Film deutlich kleiner als in den anderen beiden Fällen. Wie gezeigt lässt sich dies nicht allein auf Restgas-Moleküle zurückführen. Für die Interpretation sei erneut daran erinnert, dass Absorption nur auftritt, wenn das Molekül ein Dipolmoment parallel zum einfallenden elektrischen Feld besitzt. Bei der benutzten senkrechten Transmissionsgeometrie bedeutet dies, dass die beobachtete CO-Streckschwingung nur für Moleküle angeregt werden kann, die an den Seitenwänden von Inseln oder Gräben im Film adsorbiert sind. Die sehr geringe Absorption für den 2 nm dicken Film stützt die aufgestellte Behauptung einer dichtgepackten Schicht aus einzelnen Clustern

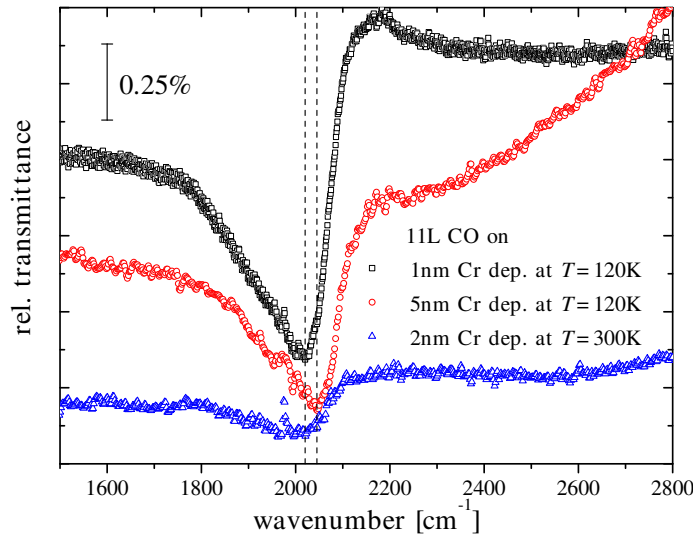


Abbildung 4.42: Vergleich der Absorptionslinien von 11 L CO auf kaltkondensiertem Cr mit 1 nm und 5 nm Dicke, sowie auf bei Raumtemperatur aufgedampften Cr mit 2 nm Dicke. Für die beiden $T = 120\text{ K}$ Filme wurde das Minimum der Transmission mit gestrichelten Linien markiert. Die Werte sind 2020 cm^{-1} (1 nm) und 2045 cm^{-1} (5 nm).

in Wachstumsphase II. In dieser Konfiguration bietet der Film dem Molekül nur sehr wenige Adsorptionsplätze, bei denen ein Dipolmoment parallel zum E-Feld vorliegt. Das stärkere CO-Signal für die bei $T = 120\text{ K}$ präparierten Filme lässt somit den umgekehrten Schluß zu. Bei $\sim 1\text{ nm}$ weist der Film, auch aufgrund der niedrigen Temperatur, eine etwas offenere Struktur auf. Das CO kann sich seitlich an die Clusterwände binden. Bei 5 nm liegt die Signalstärke zwischen den beiden anderen Fällen. Der geschlossene Film weist noch eine Rauigkeit auf, die es dem CO erlaubt sich an Erhebungen und in Zwischenräumen anzulagern.

Einen Unterschied in den Frequenzen der Absorptionslinien für $d < d_{\text{crit}}$ und $d > d_{\text{crit}}$ auszumachen, der ein weiterer Hinweis auf einen strukturellen Phasenübergang wäre, fällt aufgrund ihrer Breite schwer. Dies gilt insbesondere für den bei RT aufgedampften Film. Dennoch wurde für die beiden kaltkondensierten Filme das Transmissionsminimum bestimmt und markiert (siehe Abbildung 4.42). Für $d = 5\text{ nm}$ liegt es bei 2045 cm^{-1} , für $d = 1\text{ nm}$ bei 2020 cm^{-1} . Beim RT-Film ist das Minimum sogar eher bei 2000 cm^{-1} . Allerdings müssen diese Unterschiede mit Vorsicht betrachtet werden. Bei der vorliegenden Linienform sind sie zu klein, als dass man sie als signifikant werten könnte.

Die asymmetrische Form aller drei Absorptionsbanden kann prinzipiell mit ei-

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

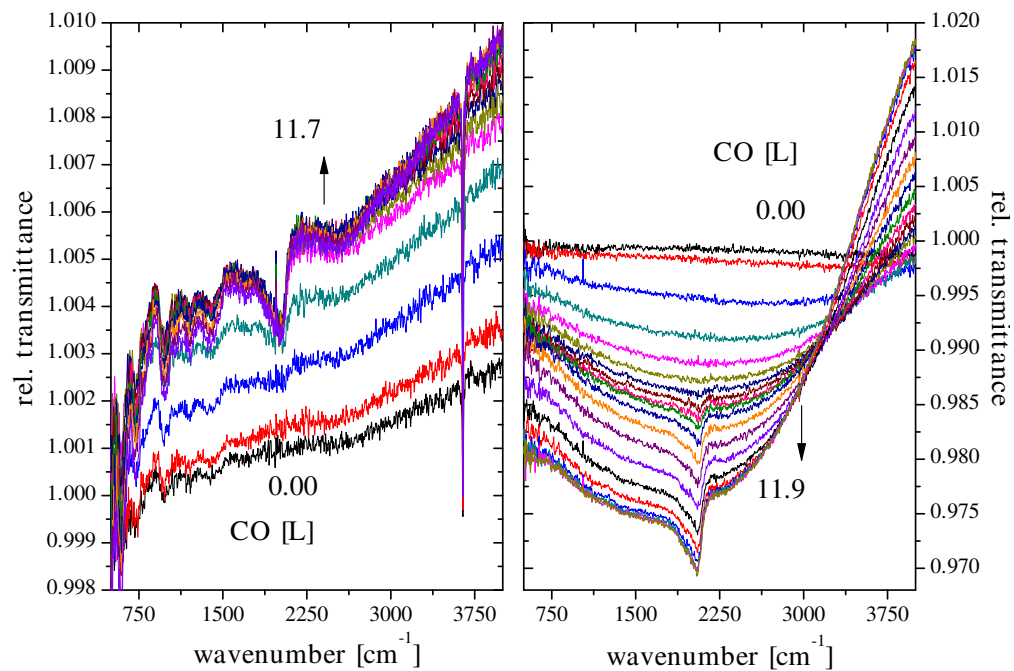


Abbildung 4.43: Vergleich der breitbandigen Transmissionsänderung durch Adsorption von CO bei $T = 120$ K auf a) einem bei RT aufgedampften Film mit $d = 2$ nm und b) einem bei $T = 120$ K aufgedampften Film mit $d = 5$ nm.

ner Fano-Linie angepasst werden. Diese beschreibt die Kopplung eines diskreten Zustands (der Molekülschwingung) an ein Kontinuum (die Leitungsbandelettronen im Metall) [195]. Der Effekt kann für Moleküle auf Metalloberflächen als dynamischer Energietransfer zwischen Adsorbat und einem Elektron-Loch Paar im Metall verstanden werden [196]. Er wirkt sich allerdings nur auf die erste Monolage aus. Da im vorliegenden Fall auch für deutlich höhere Bedeckungen die Linienform asymmetrisch bleibt, kann dies nicht der dominierende Effekt sein. Alternativ ergibt sich eine asymmetrische Linienform auch durch die Kombination aus einem Lorentz-Oszillator für die Molekülschwingung und einem Effektiv-Medien-Modell für den Metallfilm [79]. Hierbei tritt die Asymmetrie als Folge einer Wechselwirkung der Moleküle mit einem Oberflächenplasmon auf.

Breitbandige Änderung der Transmission

Abbildung 4.43 zeigt Spektren im Frequenzbereich $500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ des bei RT aufgedampften Filmes mit $d = 2$ nm, und des bei $T = 120$ K aufgedampften mit $d = 5$ nm, während der Adsorption von CO. Beim Film mit $d < d_{\text{crit}}$ steigt die Transmission im gesamten Frequenzbereich an, der Effekt ist mit etwa

1% allerdings sehr klein. Die Banden unterhalb von 1500 cm^{-1} sind auf eine leichte Instabilität der Probertemperatur zurückzuführen, da zwischen der Präparation des Filmes und dem Gasangebot möglichst wenig Zeit vergehen sollte um möglichst wenig störende Adsorption aus dem Restgas zu erhalten und daher nicht gewartet werden konnte, bis die Probe über einen längeren Zeitraum eine stationäre Temperatur erreicht hat. Da die Änderung der dynamischen Leitfähigkeit so gering ist, die genannten Störungen auftreten, und zusätzlich der Film noch kein Drude-Verhalten zeigt, wird auf eine exakte Modellierung verzichtet.

Beim Film mit $d = 5\text{ nm}$ ist der Effekt deutlicher, die Änderung beträgt etwa 3% und zeigt eine starke Frequenzabhängigkeit. Wie in Abschnitt 2.6 erwähnt, lässt sich die breitbandige Änderung der Transmission dünner Metallfilme durch Adsorption von Molekülen in vielen Fällen durch eine Änderung der Drude-Parameter und der Hintergrundpolarisierbarkeit beschreiben [65, 79, 197]. Dies genügt bei den hier betrachteten Messungen nicht. Zur Beschreibung des Cr-Filmes vor der CO-Adsorption im gesamten Frequenzbereich ist, wie in Abschnitt 4.3.1 erläutert, eine Berücksichtigung von Interband-Übergängen mittels eines Lorentz-Oszillators notwendig. Nur wenn auch eine Anpassung der Parameter dieses Lorentz-Oszillators berücksichtigt wird, kann die Änderung der breitbandigen Transmission als Folge der CO-Adsorption beschrieben werden. Da bekannt ist, dass die Adsorption von Molekülen die Bandstruktur des darunterliegenden Metalls an der Oberfläche beeinflusst [198, 199], ist dieses Vorgehen bei einem dünnen Film auch physikalisch gerechtfertigt. Es muss allerdings gesagt werden, dass eine unabhängige Bestimmung der Beiträge der freien Elektronen und der Interband-Übergänge nicht eindeutig möglich ist. Es wurden bei der Anpassung immer nur entweder die Drude-Parameter oder die Parameter des Lorentz-Oszillators freigegeben. Innerhalb von drei bis vier Iterationsschritten konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt werden.

Abbildung 4.44 zeigt einen Vergleich zwischen den gemessenen und den so modellierten Spektren, für CO-Bedeckungen bis zum Einsetzen der Absorptionslinie (4,4L). Vor der Öffnung des CO-Ventils wurden sieben Spektren aufgenommen, die auch alle dargestellt sind, um die Stabilität der 100%-Linie zu demonstrieren. Im gezeigten Bedeckungsbereich adsorbiert das CO, wie besprochen, hauptsächlich auf der Oberseite des Filmes. Für diesen Fall wird eine Zunahme der Streurrate (*surface friction*), sowie eine Änderung der Plasmafrequenz durch Ladungsaustausch erwartet. Bei größeren Bedeckungen dringt das CO dann auch in im Film befindliche Gräben, wodurch die Wechselwirkung komplexer wird. Da durch die notwendige Berücksichtigung der Interband-Übergänge bereits zahlreiche Parameter eine Rolle spielen, wird auf

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

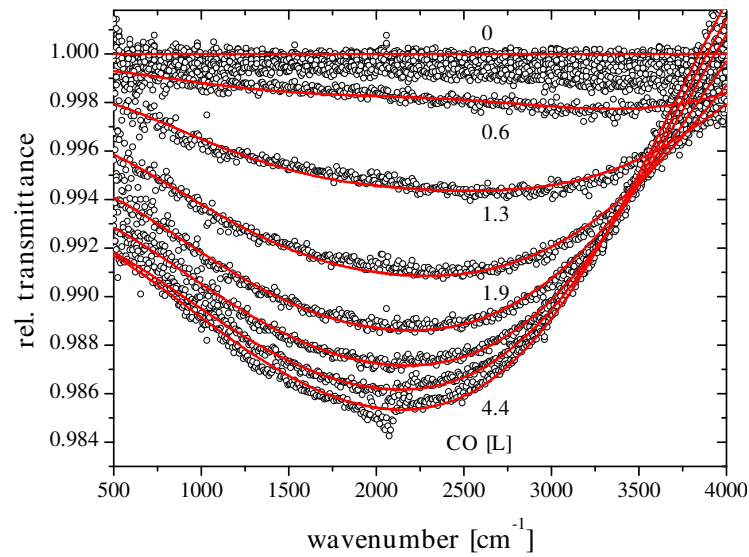


Abbildung 4.44: Die Transmissionsänderung des bei $T = 120$ K aufgedampften Filmes mit $d = 5$ nm durch Adsorption von CO wurde für Bedeckungen kleiner 4,4 L modelliert, indem die Drude- und Lorentz-Parameter angepasst wurden. Die Abbildung zeigt einen Vergleich zwischen gemessenen (offene Kreise) und modellierten (durchgezogene Linien) Spektren.

eine Modellierung des Bereichs höherer Bedeckungen verzichtet.

In Abbildung 4.45 werden die erhaltenen Drude-Parameter dargestellt. Beide steigen bis etwa 3 L an, und gehen dann in Sättigung. ω_τ nimmt um 2% zu, ω_p um 1,4%. Sowohl der Effekt der *surface friction*, als auch ein Ladungstransfer zwischen CO-Molekülen und Metall sollten auf die erste Monolage des Adsorbats beschränkt sein. Nimmt man eine (100)-Orientierung der Cr-Oberfläche und einen Haftkoeffizienten von 1 an, kann berechnet werden, dass 1 L CO den Cr Film zu 31% bedeckt. Damit entsprechen 3 L sehr gut einer Monolage. Die Zunahme von ω_τ kann folglich auf eine Streuung der Elektronen an CO-Molekülen zurückgeführt werden. Das Anwachsen der Plasmafrequenz kann durch einen Ladungstransfer von den π -Orbitalen der CO-Moleküle in den Metallfilm verstanden werden.

Abbildung 4.46 zeigt die Änderung der Parameter des Lorentz-Oszillators mit zunehmendem CO-Angebot. Zunächst ist festzustellen, dass die Resonanzfrequenz ω_0 bereits vor dem CO-Angebot deutlich höher ist als in Abschnitt 4.3.1. Eine mögliche Erklärung ist eine Vergrößerung der Bandlücke für Cr mit fallender Temperatur. Allerdings ist die Bestimmung des Absolutwerts von ω_0 sicherlich stark fehlerbehaftet, da im Spektrum aufgrund der Überlagerung

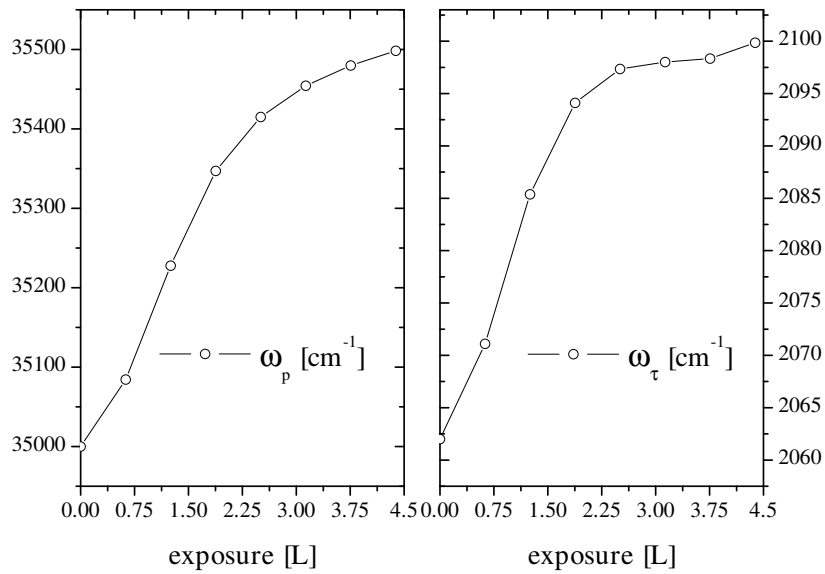


Abbildung 4.45: Die Änderung der Drude-Parameter ω_p und ω_τ durch Adsorption von CO für den bei $T = 120$ K aufgedampften Film der Dicke 5 nm in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung.

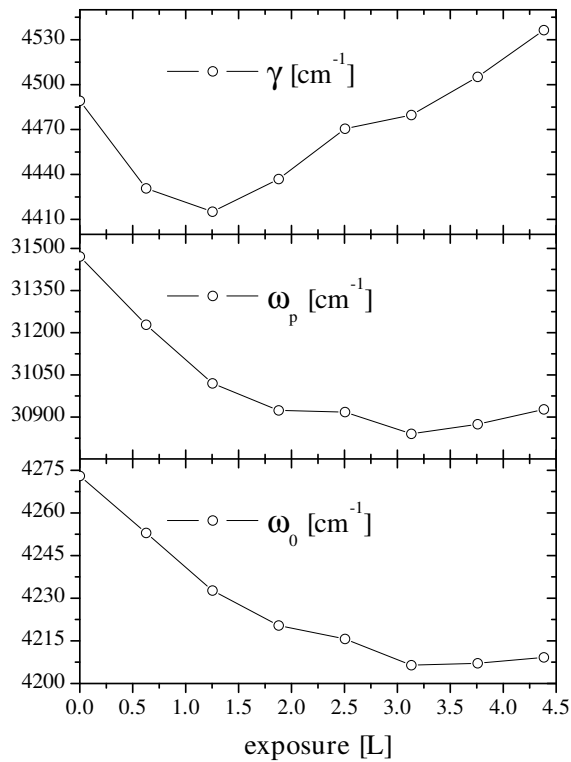


Abbildung 4.46: Die Änderung der Parameter des die Interband-Übergänge beschreibenden Lorentz-Oszillators in Abhängigkeit von der CO-Bedeckung für den bei $T = 120$ K aufgedampften Film der Dicke 5 nm. γ ist die Dämpfung, ω_p die Oszillatorstärke und ω_0 die Resonanzfrequenz.

mit dem Beitrag freier Elektronen keine ausgeprägte Resonanz vorliegt. Es sollte daher in erster Linie die relativen Änderungen der Parameter betrachtet werden, nicht ihre Absolutwerte. Erneut erfolgt ein Großteil der Änderungen für Bedeckungen kleiner 3L und damit innerhalb der ersten Monolage, sie betragen jeweils etwa 2%. Die Abnahme von ω_0 bedeutet eine Verkleinerung der Bandlücke. Da die Oszillatorstärke ω_p ebenfalls abnimmt, müsste sich gleichzeitig die Dispersion der Bänder ändern. So kann bei kleiner werdender Bandlücke die gemeinsame Zustandsdichte der Bänder abnehmen und damit ω_p . Eine alternative Erklärung ist eine stärkere Abschirmung der Interband-Übergänge durch die zunehmende Plasmafrequenz. Dies würde sich ebenfalls in einer kleineren Oszillatorstärke bemerkbar machen.

Abschließendes

Das Hauptaugenmerk bei der Untersuchung der Adsorption von CO auf Cr lag auf einem Vergleich von Filmen mit $d < d_{\text{crit}}$ und mit $d > d_{\text{crit}}$, sowie auf die Implikationen auf die bisher vorgestellte Interpretation einer geschlossenen, aus fcc Nanoclustern bestehenden Schicht zu Beginn des Wachstums. Die Ergebnisse sollen an dieser Stelle nochmals kurz zusammengefasst werden.

- Einen Unterschied in den Positionen der Absorptionslinien auszumachen ist aufgrund ihrer Breite schwer möglich. Tendenziell liegt das Minimum der Transmission für $d < d_{\text{crit}}$ bei einer etwas kleineren Frequenz als für $d > d_{\text{crit}}$ (siehe Abbildung 4.42).
- Bei allen Messungen ist eine Absorptionslinie erst nach einem CO-Angebot von mehr als 2L zu erkennen. Dies deutet in der Tat auch für $d < d_{\text{crit}}$ auf eine geschlossene Struktur der Filme hin.
- Die Stärke der Absorptionslinie ist für den Film nahe d_{crit} (2 nm) deutlich geringer als in den anderen beiden Fällen. Hier bieten sich den CO-Molekülen sehr wenige Adsorptionsplätze, die mit einem Dipolmoment parallel zum E-Feld verbunden sind, was gleichbedeutend ist mit einem relativ glatten, geschlossenen Film. Auch die Sättigung tritt für diesen Film am frühesten ein. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der bisherigen Interpretation des Filmwachstums.
- Die Änderung der breitbandigen Transmission verhält sich qualitativ unterschiedlich. Während für $d < d_{\text{crit}}$ die Transmission insgesamt zunimmt, ist für $d > d_{\text{crit}}$ das Vorzeichen der Änderung frequenzabhängig.

Insgesamt sprechen die Ergebnisse dieses Abschnitts für die Annahme eines geschlossenen Filmes bereits bei $d < d_{\text{crit}}$. Ein struktureller Phasenübergang

konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die Positionen der Absorptionsbanden nicht mit Sicherheit unterschiedlichen Frequenzen zugeordnet werden können. Für eine klarere Aussage wäre eine Messung, bei der Cr bei RT bis $d > d_{\text{crit}}$ aufgedampft und anschließend CO bei $T = 120$ K angeboten wird, möglicherweise hilfreich.

Zusätzlich konnte die Änderung der breitbandigen Transmission für $d > d_{\text{crit}}$ durch Anpassung der Drude-Parameter und des Interband-Übergangs beschrieben werden. Für eine physikalische Interpretation müssen zusätzliche Streuung der Leitungsbandelektronen an den Adsorbatmolekülen, ein dynamischer Ladungstransfer vom CO in das Metall, sowie eine Änderung der Bandstruktur als Folge der Adsorption angenommen werden.

4.3.6 Tempern von Chrom auf Diamant

Wie in Abschnitt 2.8.2 bereits erwähnt wurde, ist für Chrom auf polykristallinem Diamant bekannt, dass durch Tempern bei 900 K für eine halbe Stunde an der Grenzschicht Chromcarbid gebildet wird [30]. Dieses Cr_3C_2 hat eine Dicke von lediglich 1 nm (siehe Abbildung 2.18). Hierdurch wird gleichzeitig die Schottky-Barrierenhöhe am Metall-Halbleiter Kontakt stark verringert, was auch technologisch ausgenutzt werden kann. Für einkristalline Diamantoberflächen liegen keine Daten vor. Es ist keineswegs selbstverständlich, dass hier derselbe Effekt auftritt, da die einkristalline Oberfläche möglicherweise inerte ist, und hierdurch die Carbidbildung verhindert wird. Mittels IR-Spektroskopie kann prinzipiell die Bildung einer solchen Grenzschicht anhand entstehender Phononenbanden beobachtet werden, wie es für Eisen auf Silizium demonstriert wurde [200].

4.3.6.1 Messung

Bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar wurden 4,8 nm Cr aufgedampft. Die Rate betrug $980 \frac{\text{s}}{\text{nm}}$, der Flux war mit $2,2 \mu\text{A}$ sehr hoch. Aufgrund dessen wurde bei der aufgebrauchten Dicke d_{crit} noch nicht erreicht. Anschließend wurde der Probenhalter mittels Elektronenstoß-Heizung auf 900 K erhitzt und diese Temperatur für 5 Minuten gehalten. Die Temperatur wurde durch ein am Probenhalter angebrachtes Typ-K Thermoelement bestimmt. Es wurde gewartet, bis die Probe wieder Raumtemperatur erreicht hatte, und dann ein Spektrum aufgenommen. Die Prozedur wurde mit einem weiteren Tempervorgang bei 900 K (für 10 Minuten) und abschließend bei 1000 K (5 Minuten) wiederholt. Der Druck stieg während des Temperns bei 900 K auf $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, bei 1000 K auf $1 \cdot 10^{-8}$ mbar.

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

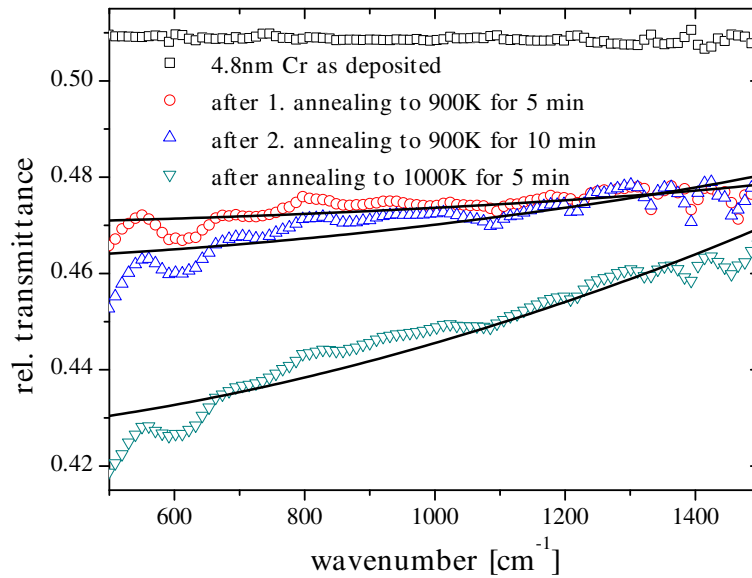


Abbildung 4.47: Die Transmission einer 4,8 nm dicken Cr-Schicht direkt nach dem Aufdampfen, sowie nach Temper-Schritten bei $T = 900\text{ K}$ und 1000 K . Für die Spektren nach dem Tempern wurden Fits mit dem Drude-Modell durchgeführt (durchgezogene Linien).

4.3.6.2 Diskussion

Abbildung 4.47 zeigt ein Spektrum direkt nach dem Aufdampfen, sowie jeweils eins nach jedem Tempervorgang. Nach dem Aufdampfen ist das Spektrum nahezu frequenzunabhängig, da d_{crit} noch nicht erreicht ist. Bei einer Dicke von 4,8 nm bedeutet dies, dass vermutlich A15-Cr vorliegt (siehe Abschnitt 4.3.3). Bereits nach dem ersten Temper-Schritt weist das gemessene Spektrum eine positive Steigung auf, wie es für metallische Leitfähigkeit erwartet wird. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus O’Keefes Arbeit [153]. Im betreffenden Artikel wurde gezeigt, dass sich A15-Cr durch Tempern auf etwa 500 °C für ungefähr eine Stunde in bcc-Cr umwandelt. Die genaue Temperatur und Zeit hängt vom Sauerstoffgehalt der A15-Phase ab. Der Übergang zu einem Drude-Verhalten des Filmes kann auf die Umwandlung von A15-Clustern zu einer bcc-Struktur zurückgeführt werden. Während der aufgedampfte Film nicht mit dem Drude-Modell beschrieben werden kann, erhält man nach den einzelnen Temper-Schritten Relaxationsraten von 8360 cm^{-1} , 5490 cm^{-1} und 3390 cm^{-1} . Die Leitfähigkeit steigt also bei jedem Schritt an. Die berechneten Spektren werden ebenfalls in Abbildung 4.47 gezeigt. Die recht große Abweichung zwischen Messung und Fit lässt sich auf die schwierige Umsetzung dieses

Experiments zurückführen. Es dauert recht lange, bis die Probe nach einem Temper-Schritt erneut Raumtemperatur erreicht (ca. 45 Minuten). Erst dann kann die IR-Messung durchgeführt werden. Dies hat zur Folge, dass seit der Referenzmessung (das blanke Substrat) bereits recht viel Zeit verstrichen ist, weshalb sich ein Drift der Spektrometer-Komponenten bemerkbar machen kann. Insgesamt bestätigt der Übergang zu einem Drude-Verhalten die in Abschnitt 4.3.3 getätigten Aussagen.

Die breitbandige Transmission des Filmes ändert sich durch das Tempern. Zusätzliche Schwingungsbanden, die eine Bildung von Chromcarbid anzeigen würden, sind allerdings nicht zu beobachten. Hierfür kann es mehrere Gründe geben. Zum Einen könnte die Reaktion von Cr mit C aufgrund der höheren Inertheit der einkristallinen Oberfläche verhindert werden. Des Weiteren würde eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Cr_3C_2 -Schicht etwaige Schwingungsbanden optischer Phononen abschirmen. Als letzte Möglichkeit sei angegeben, dass die IR-Aktivität von Chromcarbid zu gering sein könnte, als dass eine solch dünne Schicht, wie sie hier erwartet wird, beobachtet werden könnte. Eine genauere Diskussion ist aufgrund fehlender Literaturdaten zu optischen und elektronischen Eigenschaften von Chromcarbid nicht möglich.

4.3.7 Abschließende Betrachtungen

Die in den einzelnen Abschnitten erlangten Ergebnisse die Eigenschaften dünner Chrom-Filme auf Diamant betreffend sollen an dieser Stelle nochmals rekapituliert werden, in erster Linie um bestehende Zusammenhänge zu verdeutlichen.

Das Wachstum von Cr auf Diamant kann in verschiedene Phasen unterteilt werden. Innerhalb der ersten 0,5 nm wurde in manchen Fällen eine sich nicht ändernde Transmission beobachtet, was für die Bildung eines *wetting layers* sprechen würde [10]. Allerdings konnte dieses Verhalten nicht in allen Experimenten reproduziert werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Präparation der Substratoberfläche auf diesen Punkt einen entscheidenden Einfluss hat.

Anschließend fällt die Transmission nahezu frequenzunabhängig ab, was nicht mit einer dynamischen Leitfähigkeit im Rahmen des Drude-Modells in Einklang gebracht werden kann. Es liegt aber auch kein klassisches Inselwachstum vor, wie etwa für Ag auf MgO [8, 9], da die charakteristischen Ausläufer von Partikel-Plasmonen nicht beobachtet wurden, und weiterhin auch AFM-Messungen dagegen sprechen (siehe Abbildung 4.30). Eine zunächst passendere Erklärung wäre die Annahme einer amorphen Schicht, bei der die starke Unordnung das Ausbilden freier Elektronen verhindert, so wie in [11] und [187] berichtet. Dagegen spricht allerdings die sehr gering ausgeprägte Temperaturabhängigkeit

4 Experimentelle Resultate und Diskussionen

der kritischen Dicke. Bei amorphem Wachstum wäre eine deutliche Abnahme der Unordnung mit steigender Temperatur zu erwarten.

Eine schlüssigere Erklärung liefert die Annahme einer nanokristallinen Schicht, die hauptsächlich aus fcc-Clustern besteht. Diese wird aus theoretischen Überlegungen erwartet [136], durch eine weit geringere Gitterfehlpassung zusätzlich favorisiert, deckt sich mit den erfolgten AFM-Messungen und könnte die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit erklären, auch wenn der genaue Verlauf bisher nicht gut verstanden ist (siehe Abschnitt 4.3.4). Es wurde gezeigt, dass die Beschreibung der gemessenen dynamischen Leitfähigkeit in dieser Phase mit dem Drude-Smith-Modell möglich ist. Die auftretende verstärkte Rückstreuung kann hierbei als Streuung an den Clustergrenzen interpretiert werden.

Die Untersuchungen zur Adsorption von CO ergaben zwar keinen eindeutigen Hinweis auf einen strukturellen Phasenübergang bei d_{crit} , die sehr geringe Adsorption für $d < d_{\text{crit}}$ kann aber als die bisherigen Ausführungen stützend betrachtet werden. Zudem ist es gelungen, die Änderung der breitbandigen Transmission als Folge der CO-Adsorption auf eine Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des Metallfilms durch die erste Monolage CO zurückzuführen.

Es wurde versucht, die in Abschnitt 4.3.3 vorgestellten Experimente bei denen größere Werte für d_{crit} gemessen wurden, mit Sauerstoffverunreinigungen in Verbindung zu bringen, welche zu einer A15-Struktur für Cr führen [153]. Diese These unterstützt der in Abschnitt 4.3.6 beobachtete temperaturinduzierte Übergang zum Drude-Verhalten für einen Film mit $d < d_{\text{crit}}$.

Als auch direkt technologisch relevantes Ergebnis kann genannt werden, dass für eine hohe kristalline Qualität von auf Diamant gewachsenen Cr-Filmen die Substrattemperatur während des Wachstums auf $T = 400$ K gehalten werden sollte, da hierdurch die Zahl der Defekte signifikant verringert werden kann.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Wachstum dünner Aluminium- und Chrom-Filme auf einkristallinem Diamant untersucht. Wie deutlich gezeigt werden konnte, ist das Verhalten der beiden Metalle sehr unterschiedlich.

Aluminium weist bei Raumtemperatur ein stark ausgeprägtes Vollmer-Weber-Wachstum auf. Der bei Dicken kleiner 6 nm vorliegende, aus separierten Inseln bestehende Film entzieht sich einer Beschreibung mit einem Effektiv-Medien-Modell, da seine optischen Eigenschaften von seiner recht komplexen Morphologie bestimmt werden. Für größere Dicken können die Filme innerhalb des Drude-Modells beschrieben werden. Aus dem bestimmten Verlauf für die Relaxationsrate konnte geschlussfolgert werden, dass die Streuung der Elektronen an Defekten eine vernachlässigbare Rolle für die elektrische Leitfähigkeit spielt.

Für den bei $T = 120$ K präparierten Aluminium-Film muss der Streuung an Defekten dagegen eine dominante Rolle zugewiesen werden. Die Ursache liegt in der bei tiefer Temperatur geringeren Diffusionslänge der Aluminium-Atome, welche zu einem schlechteren Ausheilen des wachsenden Filmes führt. Hierin liegt auch die kleinere Dicke am Perkolationsübergang begründet. Der bei $T = 120$ K gewachsene Film kann bereits bei $d = 1,5$ nm mit dem Drude-Modell beschrieben werden. In dieser Messung konnte auch der Literaturwert für die Plasmafrequenz von Aluminium bestätigt werden.

In beiden Fällen konnten die aus der IR-Spektroskopie ermittelten Eigenschaften mit den AFM-Messungen in Einklang gebracht werden. Der bei Raumtemperatur aufgedampfte Film weist eine große Oberflächenrauigkeit auf, welche durch Depolarisationseffekte zu einer Plasmafrequenz führt, die deutlich unterhalb des *bulk*-Werts bleibt. Der kaltkondensierte Film ist auf einer mesoskopischen Skala glatt, weshalb Depolarisationseffekte vernachlässigbar sind.

Kritisch anzumerken ist bei diesem Teil der Arbeit, dass die Resultate auf einer geringen Zahl an Experimenten basieren. Dies ist insbesondere auf die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit dem Verdampfen von Aluminium zurückzuführen. Es ist allerdings nicht zu erwarten, dass bei einer breiteren Datenbasis die grundlegenden Aussagen revidiert werden müssten.

Das Wachstum von Chrom auf Diamant lässt sich nicht so einfach in gängige

5 Zusammenfassung

Modelle kategorisieren. Aufgrund der geringen Frequenzabhängigkeit der bei kleinen Dicken gemessenen Spektren lässt sich ein Inselwachstum ausschließen. Da die Drude-Leitfähigkeit erst bei $d = 2,5$ nm einsetzt, kann es sich auch nicht um ein epitaktisches Lagenwachstum handeln. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Dicke widerspricht sowohl der Annahme eines amorphen Wachstums, als auch Inselwachstum. Die präsentierte Deutung einer nanokristallinen Schicht, die zumindest teilweise aus fcc-Clustern besteht, stützt sich auf Literaturangaben zur Struktur dünner Chrom-Filme, die AFM-Aufnahmen und die IR-Spektren mitsamt ihrer Auswertung mit dem Drude-Smith-Modell. Mit Hilfe besagter Auswertung konnte eine starke Änderung der Leitfähigkeit des Filmes bei d_{crit} nachgewiesen werden, die auf einen Phasenübergang von fcc Nanokristallen zu bcc Chrom hindeutet. Dies stellt vermutlich die wichtigste in dieser Arbeit errungene Erkenntnis dar.

Im Gegensatz zu Aluminium sind die bei Raumtemperatur aufgewachsenen Chrom-Filme sehr defektreich. Dies kann ein Problem darstellen bei der Verwendung von Chrom als Material zur Herstellung elektrischer Kontakte in der Diamantelektronik. Wie gezeigt wurde, kann durch Erhöhen der Substrattemperatur auf 400 K die kristalline Qualität der Chrom-Filme deutlich gesteigert werden.

Weitgehend unerklärt muss der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der kritischen Dicke bleiben. Hier wären zusätzliche experimentelle Daten vonnöten. Eine zukünftige Weiterführung der Untersuchungen sollte an diesem Punkt ansetzen.

Literaturverzeichnis

- [1] BINNIG, G., H. ROHRER, CH. GERBER und E. WEIBEL: *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters, 40(2):178–180, 1982.
- [2] JAŁOCHOWSKI, M., H. KNOPPE, G. LILIENKAMP und E. BAUER: *Photoemission from ultrathin metallic films: Quantum size effect, electron scattering, and film structure*. Physical Review B, 46(8):4693–4701, Aug 1992.
- [3] JAŁOCHOWSKI, M. und E. BAUER: *Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films*. Physical Review B, 38(8):5272–5280, Sep 1988.
- [4] MIYATA, NOBUHIRO, KOTARO HORIKOSHI, TORU HIRAHARA, SHUJI HASEGAWA, C. M. WEI und IWAO MATSUDA: *Electronic transport properties of quantum-well states in ultrathin Pb (111) films*. Physical Review B, 78(24):245405, 2008.
- [5] FAHSOLD, GERHARD und ANNEMARIE 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.
- [6] 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*. Physical Review B, 61(20):14108, 2000.
- [7] FAHSOLD, G., A. BARTEL, O. KRAUTH und A. LEHMANN: *In-situ investigation of Fe ultrathin film growth by infrared transmission spectroscopy*. Surface Science, 433-435:162–166, 1999.
- [8] MENG, F., G. FAHSOLD und A. PUCCI: *Growth of silver on MgO(001) and IR optical properties*. physica status solidi (c), 2(12):3963, 2005.
- [9] MENG, F. und A. PUCCI: *Growth of silver on MgO(001) and infrared optical properties*. physica status solidi (b), 244:3739–3749, 2007.
- [10] PUCCI, ANNEMARIE, FLORIAN KOST, GERHARD FAHSOLD und MIECZYSLAW JAŁOCHOWSKI: *Infrared spectroscopy of Pb layer growth on Si(111)*. Physical Review B, 74(12):125428, 2006.

- [11] HENNING, P. F., C. C. HOMES, S. MASLOV, G. L. CARR, D. N. BASOV, B. NIKOLIĆ und M. STRONGIN: *Infrared Studies of the Onset of Conductivity in Ultrathin Pb Films*. Physical Review Lett., 83(23):4880–4883, Dec 1999.
- [12] KAMO, MATSUKAZU, HISAYOSHI YURIMOTO und YOICHIRO SATO: *Epitaxial growth of diamond on diamond substrate by plasma assisted CVD*. Applied Surface Science, 33-34:553–560, 1988.
- [13] ISBERG, J., J. HAMMERSBERG, E. JOHANSSON, T. WIKSTRÖM, D. J. TWITCHEN, A. J. WHITEHEAD, S. E. COE und G. A. SCARSBROOK: *High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond*. Science, 297:1670, 2002.
- [14] TERAJI, TOKUYUKI: *Chemical vapor deposition of homoepitaxial diamond films*. physica status solidi (a), 203(13):3324–3357, 2006.
- [15] BERDERMANN, E., K. BLASCHE, P. MORITZ, H. STELZER und B. VOSS: *The use of CVD-diamond for heavy-ion detection*. Diamond and Related Materials, 10:1770–1777, 2001.
- [16] BERDERMANN, E., M. CIOBANU, S. H. CONNELL, A. M. O. D. DA COSTA, L. FERNANDEZ-HERNANDO, A. OH und J. P. F. SELLSCHOP: *Charged particle detectors made of single-crystal diamond*. physica status solidi (a), 201(11):2521, 2004.
- [17] BERGONZO, P. BRAMBILLA, A., D. TROMSON, C. MER, B. GUIZARD, R. D. MARSHALL und F. FOULON: *CVD diamond for nuclear detection applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 476:694, 2002.
- [18] BERGONZO, P., D. TROMSON und C. MER: *Radiation detection devices made from CVD diamond*. Semiconductor Science and Technology, 18:105, 2003.
- [19] ALVAREZ, J., M. LIAO und Y. KOIDE: *Large deep-ultraviolet photocurrent in metal-semiconductor-metal structures fabricated on as-grown boron-doped diamond*. Applied Physics Letters, 87(11):113507, 2005.
- [20] BAUMANN, P. K., S. P. BOZEMAN, B. L. WARD und R. J. NEMANICH: *Characterization of metal-diamond interfaces: electron affinity and Schottky barrier height*. Diamond and Related Materials, 6:398, 1997.
- [21] CHEN, Y. G., M. OGURA, S. YAMASAKI und H. OKUSHI: *Investigation of specific contact resistance of ohmic contacts to B-doped homoepitaxial diamond using transmission line model*. Diamond and Related Materials, 13(11-12):2121, 2004.

- [22] HOFF, H. A., G. L. WAYTENA, C. L. VOLD, J. S. SUEHLE, I. P. ISAACSON, M. L. REBBERT, D. I. MA und K. HARRIS: *Ohmic contacts to semiconducting diamond using a Ti/Pt/Au trilayer metallization scheme*. Diamond and Related Materials, 5:1450, 1996.
- [23] LOOI, H. J., L. Y. S. PANG, M. D. WHITFIELD, J. S. FOORD und R. B. JACKMAN: *Engineering low resistance contacts on p-type hydrogenated diamond surfaces*. Diamond and Related Materials, 9:975, 2000.
- [24] MOAZED, K. L., J. R. ZEIDLER und M. J. TAYLOR: *A thermally activated solid state reaction process for fabricating ohmic contacts to semiconducting diamond*. J. Applied Physics, 68(5):2246, 1990.
- [25] NAKANISHI, J., A. OTSUKI und T. OKU: *Formation of ohmic contacts to p-type diamond using carbide forming metals*. J. Applied Physics, 76(4):2293, 1994.
- [26] TACHIBANA, T., B. E. WILLIAMS und J. T. GLASS: *Correlation of the electrical properties of metal contacts on diamond films with the chemical nature of the metal-diamond interface. I. Gold contacts: A non-carbide-forming metal*. Physical Review B, 45(20):11968, 1992.
- [27] TACHIBANA, T., B. E. WILLIAMS und J. T. GLASS: *Correlation of the electrical properties of metal contacts on diamond films with the chemical nature of the metal-diamond interface. II. Titanium contacts: A carbide-forming metal*. Physical Review B, 45(20):11975, 1992.
- [28] VENKATESAN, V., D. M. MALTA und K. DAS: *Evaluation of ohmic contacts formed by B⁺ implantation and Ti-Au metallization on diamond*. J. Applied Physics, 74(2):1179, 1993.
- [29] WERNER, M.: *Diamond metallization for device applications*. Semicond. Sci. Technol., 18:41, 2003.
- [30] YOKOBA, M., Y. KOIDE, A. OTSUKI, F. AKO, T. OKU und M. MURAKAMI: *Carrier transport mechanism of Ohmic contact to p-type diamond*. J. Applied Physics, 81(10):6815, 1997.
- [31] ZHEN, C. M., Y. Y. WANG, Q. F. GUO, M. ZHAO, Z. W. HE und Y. P. GUO: *Ohmic contacts on diamond by ion implantation and Ta-Au metallization*. Diamond and Related Materials, 11:1709, 2002.
- [32] HASAN, M.-A., G. RADNOCZI, J.-E. SUNDGREN und G. V. HANSSON: *Epitaxial growth of Al on Si by thermal evaporation in ultra-high vacuum: growth on Si(100)2×1 single and double domain surfaces at room temperature*. Surface Science, 236:53, 1990.

Literaturverzeichnis

- [33] GLUCHE, P., A. ALEKSOV, A. VESCAN, W. EBERT und E. KOHN: *Diamond surface-channel FET structure with 200 V breakdown voltage*. Electron Device Letters, IEEE, 18(11):547–549, Nov 1997.
- [34] GRÜNBERG, P., R. SCHREIBER, Y. PANG, M. B. BRODSKY und H. SOWERS: *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*. Physical Review Lett., 57(19):2442–2445, Nov 1986.
- [35] DRUDE, PAUL: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306(3):566–613, 1900.
- [36] SOMMERFELD, ARNOLD und HANS BETHE: *Handbuch der Physik*, Kapitel Elektronentheorie der Metalle, Seiten 333–622. Springer Verlag, Heidelberg, 1933.
- [37] CZYCHOLL, GERD: *Theoretische Festkörperphysik*. Springer Verlag, Heidelberg, 3. Auflage, 2008.
- [38] ASHCROFT, N. W. und N. D. MERMIN: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 2001.
- [39] ALLEN, J. W. und J. C. MIKKELSEN: *Optical properties of CrSb, MnSb, NiSb, and NiAs*. Physical Review B, 15:2952, 1977.
- [40] IDCZAK, ELZBIETA: *A two-band model of conductivity to interpret chromium layer electron characteristics*. Thin Solid Films, 173(2):163–167, 1989.
- [41] BEACH, R. T. und R. W. CHRISTY: *Electron-electron scattering in the optical conductivity of Cu, Ag, and Au*. Physical Review B, 16:5277, 1977.
- [42] ADAMS, DOUGLAS: *The Hitchhiker's Guide to the Galaxy*. Pan Books, London, 1979.
- [43] ALLEN, P. B.: *Electron-Phonon Effects in the Infrared Properties of Metals*. Physical Review B, 3:305, 1971.
- [44] YOUN, S. J., T. H. RHO, B. I. MIN und K. S. KIM: *Extended Drude model analysis of noble metals*. physica status solidi (b), 244:1354, 2007.
- [45] SMITH, N. V.: *Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity*. Physical Review B, 64:155106, 2001.
- [46] WALTHER, M., D. G. COOKE, C. SHERSTAN, M. HAJAR, M. R. FREEMAN und F. A. HEGMANN: *Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition*. Physical Review B, 76(12):125408, 2007.

- [47] THOMAN, ANDREAS, ANDREAS KERN, HANSPETER HELM und MARKUS WALTHER: *Nanostructured gold films as broadband terahertz antireflection coatings*. Physical Review B, 77(19):195405, 2008.
- [48] BRANDT, TOBBY, MARTIN HÖVEL, BRUNO GOMPF und MARTIN DRESSEL: *Temperature- and frequency-dependent optical properties of ultrathin Au films*. Physical Review B, 78(20):205409, 2008.
- [49] CLÉROUIN, JEAN, PIERRE NOIRET, VICTOR N. KOROBENKO und ANATOLY D. RAKHEL: *Direct measurements and ab initio simulations for expanded fluid aluminum in the metal-nonmetal transition range*. Physical Review B, 78(22):224203, 2008.
- [50] SMITH, N. V.: *Memory effects in the magnetotransport properties of the classical Drude metal*. Physical Review B, 68(13):132406, 2003.
- [51] BERGMANN, GERD: *Physical interpretation of weak localization: A time-of-flight experiment with conduction electrons*. Physical Review B, 28(6):2914–2920, Sep 1983.
- [52] LEE, PATRICK A. und T. V. RAMAKRISHNAN: *Disordered electronic systems*. Rev. Mod. Phys., 57(2):287–337, Apr 1985.
- [53] DUAN, FENG und JIN GUOJUN: *Introduction to Condensed Matter Physics*, Band 1. World Scientific Publishing, Singapore, 2005.
- [54] WEGNER, FRANZ J.: *Electrons in disordered systems. Scaling near the mobility edge*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 25(4):327–337, 12 1976. 10.1007/BF01315248.
- [55] GOLD, A. und W. GÖTZE: *The conductivity of strongly disordered two-dimensional systems*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 14(28):4049–4066, 1981.
- [56] GOLD, A., S. J. ALLEN, B. A. WILSON und D. C. TSUI: *Frequency-dependent conductivity of a strongly disordered two-dimensional electron gas*. Physical Review B, 25(6):3519–3528, Mar 1982.
- [57] BERGMANN, GERD: *Weak localization in thin films : a time-of-flight experiment with conduction electrons*. Physics Reports, 107(1):1–58, 1984.
- [58] ABRAHAMS, ELIHU und P. A. LEE: *Scaling description of the dielectric function near the mobility edge*. Phys. Rev. B, 33(2):683–689, Jan 1986.
- [59] SONDHEIMER, E. H.: *The mean free path of electrons in metals*. Adv. Phys., 1(1):1, 1952.

Literaturverzeichnis

- [60] MAYADAS, A. F. und M. SHATZKES: *Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces*. Physical Review B, 1(4):1382–1389, Feb 1970.
- [61] TRIVEDI, NANDINI und N. W. ASHCROFT: *Quantum size effects in transport properties of metallic films*. Physical Review B, 38(17):12298–12309, Dec 1988.
- [62] STENZEL, OLAF: *Das Dünnschicht-Spektrum*. Akademie-Verlag, Berlin, 1. Auflage, 1996.
- [63] W. THEISS HARD- AND SOFTWARE: *SCOUT*. Aachen, Germany.
- [64] LEHMANN, A.: *Theory of Infrared Transmission Spectra of Thin Insulating Films*. physica status solidi (b), 148(1):401–405, 1988.
- [65] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Adsorbate-induced changes in the broadband infrared transmission of ultrathin metal films*. Physical Review B, 65(23):235408, 2002.
- [66] MIE, GUSTAV: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, 330:377, 1908.
- [67] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*. Annalen der Physik, 5(24):636, 1935.
- [68] BERTHIER, S. und K. DRISS-KHODJA: *Calculation of 2D optical dielectric function of inhomogenous media by real space renormalization*. Optics Communications, 70:29, 1989.
- [69] BERTHIER, S. und K. DRISS-KHODJA: *Calculation of the Optical Dielectric Function of 2D and 3D Inhomogenous Media by Real Space Renormalization*. Physica A, 157:356–363, 1989.
- [70] IOFFE, A. F. und A. R. REGEL: *Progress in Semiconductors*, Band 4, Kapitel Non-crystalline, amorphous, and liquid electronic semiconductors, Seiten 237–291. Heywood & Company, London, 1960.
- [71] GURVITCH, M.: *Ioffe-Regel criterion and resistivity of metals*. Physical Review B, 24(12):7404–7407, Dec 1981.
- [72] LÜTH, HANS: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Berlin, 4. Auflage, 2001.
- [73] IBACH, HARALD: *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag, Berlin, 2006.

- [74] BRUNE, H.: *Microscopic view of epitaxial metal growth: Nucleation and aggregation*. Surface Science Reports, 31(3-4):125–229, 1998.
- [75] RICHARDSON, N. V. und A. M. BRADSHAW: *The frequencies and amplitudes of CO vibrations at a metal surface from model cluster calculations*. Surface Science, 88(1):255–268, 1979.
- [76] PRIEBE, ANDREAS, GERHARD FAHSOLD und ANNEMARIE PUCCI: *Surface enhanced infrared absorption of CO on smooth iron ultrathin films*. Surface Science, 482-485:90–95, 2001.
- [77] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Influence of morphology on adsorbate-induced changes in thin-film dynamic conductivity*. Physical Review B, 70(11):115406, Sep 2004.
- [78] PRIEBE, ANDREAS, GERHARD FAHSOLD, WOLFGANG GEYER und ANNEMARIE PUCCI: *Enhanced infrared absorption of CO on smooth iron ultrathin films in correlation to their crystalline quality*. Surface Science, 502-503:388–393, 2002.
- [79] PRIEBE, A., M. SINTHER, G. FAHSOLD und A. PUCCI: *The correlation between film thickness and adsorbate line shape in surface enhanced infrared absorption*. J. of Chem. Phys., 119:4887, 2003.
- [80] HOFFMANN, FRIEDRICH M.: *Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules*. Surface Science Reports, 3(2-3):107–107, 1983.
- [81] PERSSON, B. N. J. und R. RYBERG: *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*. Physical Review B, 24(12):6954–6970, Dec 1981.
- [82] PERSSON, B. N. J.: *Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers*. Physical Review B, 44(7):3277–3296, Aug 1991.
- [83] TOBIN, R. G.: *Mechanisms of adsorbate-induced surface resistivity—experimental and theoretical developments*. Surface Science, 502-503:374–387, 2002.
- [84] BARTOSCH, C. E., L. J. WHITMAN und W. HO: *The adsorption, interconversion, and dissociation of CO on Fe(111)*. The Journal of Chemical Physics, 85(2):1052–1060, 1986.
- [85] MOON, D. W., S. L. BERNASEK, J. P. LU, J. L. GLAND und D. J. DWYER: *Activation of carbon monoxide on clean and sulfur modified Fe(100)*. Surface Science, 184(1-2):90–108, 1987.

Literaturverzeichnis

- [86] McCULLEN, E. F., CHING-LING HSU und R. G. TOBIN: *Electron density changes and the surface resistivity of thin metal films: oxygen on Cu(1 0 0)*. Surface Science, 481(1-3):198–204, 2001.
- [87] HOLLOWAY, H., K. C. HASS, M. A. TAMOR, T. R. ANTHONY und W. F. BANHOLZER: *Isotopic dependence of the lattice constant of diamond*. Physical Review B, 44(13):7123–7126, Oct 1991.
- [88] BUNDY, F. P.: *Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 156(1):169–178, 1989.
- [89] PAVONE, P., K. KARCH, O. SCHÜTT, W. WINDL und D. STRAUCH: *Ab initio lattice dynamics of diamond*. Physical Review B, 48(5):3156, 1993.
- [90] DOLLING, G. und R. A. COWLEY: *The thermodynamic and optical properties of germanium, silicon, diamond and gallium arsenide*. Proceedings of the Physical Society, 88(2):463–494, 1966.
- [91] BIRMAN, JOSEPH L.: *Space Group Selection Rules: Diamond and Zinc Blende*. Physical Review, 127(4):1093–1106, Aug 1962.
- [92] BIRMAN, JOSEPH L.: *Theory of Infrared and Raman Processes in Crystals: Selection Rules in Diamond and Zincblende*. Physical Review, 131(4):1489–1496, Aug 1963.
- [93] LAX, MELVIN und ELIAS BURSTEIN: *Infrared Lattice Absorption in Ionic and Homopolar Crystals*. Physical Review, 97(1):39–52, Jan 1955.
- [94] WEHNER, R.: *Second-Order Dipole Moment of the F. C. C. and Diamond Lattices*. physica status solidi (b), 17(2):K179–K183, 1966.
- [95] WARREN, J. L., J. L. YARNELL, G. DOLLING und R. A. COWLEY: *Lattice Dynamics of Diamond*. Physical Review, 158(3):805–808, Jun 1967.
- [96] VOGELGESANG, R., A. D. ALVARENGA, HYUNJUNG KIM, A. K. RAMDAS, S. RODRIGUEZ, M. GRIMSDITCH und T. R. ANTHONY: *Multiphonon Raman and infrared spectra of isotopically controlled diamond*. Physical Review B, 58(9):5408–5416, Sep 1998.
- [97] DAVIES, G., A. MAINWOOD, C. PICCIRILLO, K. L. LEWIS, T. P. MOLLARDT, M. NESLÁDEK und Z. REMES: *Why Does Diamond Absorb Infra-Red Radiation?* physica status solidi (a), 193:442, 2002.
- [98] KLEIN, C. A., T. M. HARTNETT und C. J. ROBINSON: *Critical-point phonon frequencies of diamond*. Physical Review B, 45(22):12854, 1992.

- [99] HARDY, J. R.: *Two-phonon infra-red lattice absorption in diamond*. Philosophical Magazine, 6(69):1163, 1961.
- [100] BRENDEL, R. und D. BORMANN: *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. Journal of Applied Physics, 71(1):1–6, 1992.
- [101] RUF, T. und M. CARDONA: *Temperature dependence of the refractive index of diamond up to 925 K*. Physical Review B, 62(24):16578, 2000.
- [102] RISTEIN, J.: *Diamond surfaces: familiar and amazing*. Applied Physics A, 82(3):377, 2005.
- [103] HAMZA, A. V., G. D. KUBIAK und R. H. STULEN: *Hydrogen chemisorption and the structure of the diamond $C(100)$ - (2×1) surface*. Surface science, 237:35, 1990.
- [104] THOMS, B. D., M. S. OWENS und J. E. BUTLER: *Production and characterization of smooth, hydrogen-terminated diamond $C(100)$* . APL, 65(23):2957, 1994.
- [105] KÜTTTEL, O. M., L. DIEDERICH, E. SCHALLER, O. CARNAL und L. SCHLAPBACH: *The preparation and characterization of low surface roughness (111) and (100) natural diamonds by hydrogen plasma*. Surface Science, 337:812, 1995.
- [106] THOMAS, R. E., R. A. RUDDER und R. J. MARKUNAS: *Thermal desorption from hydrogenated and oxygenated diamond (100) surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):2451, 1992.
- [107] ANDO, T., K. YAMAMOTO, M. ISHII, M. KAMO und Y. SATO: *Vapor-phase Oxidation of Diamond Surfaces in O_2 studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared and Temperature-programmed Desorption Spectroscopy*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(19):3635, 1993.
- [108] PEHRSSON, P. E. und T. W. MERCER: *Oxidation of the hydrogenated diamond (100) surface*. Surface Science, 460:49, 2000.
- [109] MAIER: *Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces*. Physical Review B, 64(16):165411, 2001.
- [110] LONG, RUN, YING DAI und MENG GUO: *Characterization of diamond (100) surface with oxygen termination*. Applied Surface Science, 254(9):2851–2855, 2008.
- [111] RISTEIN, J.: *Electronic properties of diamond surfaces — blessing or curse for devices?* Diamond and Related Materials, 9:1129, 2000.

Literaturverzeichnis

- [112] BAUMANN, P. K. und R. J. NEMANICH: *Electron affinity and Schottky barrier height of metal–diamond (100), (111), and (110) interfaces*. Journal of Applied Physics, 83(4):2072, 1998.
- [113] MORI, Y., H. KAWARADA und A. HIRAKI: *Properties of metal/diamond interfaces and effects of oxygen adsorbed onto diamond surface*. APL, 58(9):940, 1991.
- [114] LANDSTRASS, M. I. und K. V. RAVI: *Hydrogen passivation of electrically active defects in diamond*. Applied Physics Letters, 55(14):1391–1393, 1989.
- [115] LOOI, H. J., L. Y. S. PANG, A. B. MOLLOY, F. JONES, J. S. FOORD und R. B. JACKMAN: *An insight into the mechanism of surface conductivity in thin film diamond*. Diamond and Related Materials, 7:550, 1998.
- [116] MAIER, F., M. RIEDEL, B. MANTEL, J. RISTEIN und L. LEY: *Origin of Surface Conductivity in Diamond*. PRL, 85(16):3472, 2000.
- [117] RIEDEL, M., J. RISTEIN und L. LEY: *Recovery of surface conductivity of H-terminated diamond after thermal annealing in vacuum*. Physical Review B, 69(12):125338, 2004.
- [118] GRÖGER, R. M. und M. R. BARCZEWSKI: *Ultrathin Al layers on Si(111) and Si(100): structures and phase transitions*. Surface and interface analysis, 32:154, 2001.
- [119] IDE, T., T. NISHIMORI und T. ICHINOKAWA: *Surface structures of Si(100)-Al phases*. Surface Science, 209(3):335–344, 1989.
- [120] NOGAMI, J., A. A. BASKI und C. F. QUATE: *Aluminum on the Si(100) surface: Growth of the first monolayer*. Physical Review B, 44(3):1415–1418, Jul 1991.
- [121] ORDAL, M. A., L. L. LONG, R. J. BELL, S. E. BELL, R. R. BELL, JR. R. W. ALEXANDER und C. A. WARD: *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared*. Appl. Opt., 22(7):1099–1119, 1983.
- [122] YOUNG, CHIAN-YUAN: *The frequency and temperature dependence of the optical effective mass of conduction electrons in simple metals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30(12):2765–2769, 1969.
- [123] SHILES, E., TAIZO SASAKI, MITIO INOKUTI und D. Y. SMITH: *Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: Applications to aluminum*. Physical Review B, 22(4):1612–1628, Aug 1980.

- [124] SMITH, D. Y. und B. SEGALL: *Intraband and interband processes in the infrared spectrum of metallic aluminum*. Physical Review B, 34(8):5191–5198, Oct 1986.
- [125] HILL, ROBERT M. und CHARLES WEAVER: *The Optical Properties of Chromium*. Trans. Faraday Soc., 54:1140–1146, 1958.
- [126] HILL, ROBERT M. und CHARLES WEAVER: *The Optical Properties of Evaporated Chromium Films*. Trans. Faraday Soc., 54:1464–1476, 1958.
- [127] JOHNSON, P. B. und R. W. CHRISTY: *Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd*. Physical Review B, 9(12):5056, 1974.
- [128] LAURENT, D. G., J. CALLAWAY, J. L. FRY und N. E. BRENER: *Band structure, Fermi surface, Compton profile, and optical conductivity of paramagnetic chromium*. Physical Review B, 23(10):4977–4987, May 1981.
- [129] NESTELL, J. E. und R. W. CHRISTY: *Optical conductivity of bcc transition metals: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W*. Physical Review B, 21(8):3173, 1980.
- [130] ROMANIELLO, P., P. L. DE BOEIJ, F. CARBONE und D. VAN DER MAREL: *Optical properties of bcc transition metals in the range 0–40eV*. Physical Review B, 73(7):075115, 2006.
- [131] DEBNATH, N. C., M. RAY CHOWDHURI und S. CHATTERJEE: *Electronic energy bands and optical properties of Cr and Fe by the KKR method*. J. Phys. F: Met. Phys., 15:1693, 1985.
- [132] BOS, L. W. und D. W. LYNCH: *Optical Properties of Antiferromagnetic Chromium and Dilute Cr-Mn and Cr-Re Alloys*. Physical Review B, 2(11):4567, 1970.
- [133] BARKER, A. S. und J. A. DITZENBERGER: *Optical Studies of Antiferromagnetism in Chromium and its Alloys*. Physical Review B, 1(11):4378, 1970.
- [134] FOUAD, S. S., A. H. AMMAR und M. H. EL-FAZARY: *A New Approach to the Correlation of the Electrical Properties with Interband Transitions of Thin Cr Films*. physica status solidi (b), 187:99, 1995.
- [135] 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.

Literaturverzeichnis

- [136] TOMANEK, D., S. MUKHERJEE und K. H. BENNEMANN: *Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters*. Physical Review B, 28:665, 1983.
- [137] PETTIFOR, D. G.: *Theory of the crystal structures of transition metals*. Journal of Physics C, 3:367, 1970.
- [138] BRODSKY, M. B., P. MARIKAR, R. J. FRIDDLE, L. SINGER und C. H. SOWERS: *Superconductivity in Au/Cr/Au epitaxial metal film sandwiches*. Solid State Communications, 42:675, 1982.
- [139] DURBIN, S. M., L. E. BERMAN, B. W. BATTERMAN, M. B. BRODSKY und H. C. HAMAKER: *Epitaxial growth of fcc Cr on Au(100)*. Physical Review B, 37(12):6672, 1988.
- [140] HUH, S. H., H. K. KIM, J. W. PARK und G. H. LEE: *Critical cluster size of metallic Cr and Mo nanoclusters*. Physical Review B, 62(4):2937, 2000.
- [141] XU, JIAN-HUA, A. J. FREEMAN, T. JARLBORG und M. B. BRODSKY: *Electronic structure and superconductivity of fcc Cr*. Physical Review B, 29:1250, 1984.
- [142] GUO, G. Y. und H. H. WANG: *Calculated elastic constants and electronic and magnetic properties of bcc, fcc, and hcp Cr crystals and thin films*. Physical Review B, 62(8):5136, 2000.
- [143] KIMOTO, K. und I. NISHIDA: *Crystal structure of very small particles of chromium and iron*. Thin Solid Films, 17:49, 1973.
- [144] BIRJEGA, M. I., N. POPESCU-POGRION, C SARBU und V. TOPA: *Particularities in the growth behaviour of vacuum-evaporated chromium thin films*. Thin Solid Films, 58:217, 1979.
- [145] BIRJEGA, M. I. und N. POPESCU-POGRION: *On the relations between the delta-Cr and alpha-Cr phases*. Thin Solid Films, 171:33, 1989.
- [146] GRANQVIST, C. G., G. J. MILANOWSKI und R. A. BUHRMAN: *A15 type structure of chromium films and particles*. Physics Letters, 54A:245, 1975.
- [147] KAITO, C., H. NAKAMURA, S. KIMURA, T. KIMURA, Y. ANS NAKADA und Y. SAITO: *The structure of thin Cr film prepared by the vacuum evaporation method*. Thin Solid Films, 359:283, 2000.
- [148] SARAF, L., C. WANG, M. H. ENGELHARD und D. R. BAER: *Temperature-induced phase separation in chromium films*. Applied Physics Letters, 82(14):2230, 2003.

- [149] DOHERTY, C. J., J. M. POATE und R. J. H. VOORHOEVE: *Vacuum-evaporated films of chromium with the A-15 structure*. Journal of Applied Physics, 48(5):2050–2054, 1977.
- [150] UYEDA, RYOZI: *The morphology of fine metal crystallites*. Journal of Crystal Growth, 24-25:69–75, 1974.
- [151] M. GASGNIER, L. NÉVOT: *Analysis and crystallographic structures of chromium thin films*. Physica Status Solidi (a), 66(2):525–540, 1981.
- [152] NÖRENBERG, H. und H. G. NEUMANN: *Electron and X-ray diffraction investigations of thin chromium films*. Thin Solid Films, 198(1-2):241–250, 1991.
- [153] O’KEEFE, M. J., S. HORIUCHI, J. M. RIGSBEE und J. P. CHU: *Effect of oxygen and carbon on the formation and stability of A-15 crystal structure chromium thin films*. Thin Solid Films, 247:169, 1994.
- [154] HATCH, JOHN E. (Herausgeber): *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. American Society for Metals, 1984.
- [155] STRAUMANIS, M. E. und C. C. WENG: *The Precise Lattice Constant and the Expansion Coefficient of Chromium between +10° C and +60° C*. Acta Cryst., 8:367, 1955.
- [156] WYCKOFF, R. W. G.: *Crystal Structures*. Interscience, New York, 1966.
- [157] LANDOLT, HANS und RICHARD BÖRNSTEIN (Herausgeber): *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, Band II, 6.Teil: Elektrische Eigenschaften II. Springer, Berlin, 6. Auflage, 1959.
- [158] LANDOLT, HANS und RICHARD BÖRNSTEIN (Herausgeber): *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, Band II, 2.Teil: Gleichgewichte ausser Schmelzgleichgewichten a). Springer, Berlin, 6. Auflage, 1959.
- [159] MAIER, F., M. RIEDEL, J. RISTEIN und L. LEY: *Spectroscopic investigations of diamond/hydrogen/metal and diamond/metal interfaces*. Diamond and Related Materials, 10(3-7):506–510, 2001.
- [160] EVANS, D. A., O. R. ROBERTS, A. R. VEAREY-ROBERTS, D. P. LANGSTAFF, D. J. TWITCHEN und M. SCHWITTERS: *Direct observation of Schottky to Ohmic transition in Al-diamond contacts using real-time photoelectron spectroscopy*. Applied Physics Letters, 91(13):132114, 2007.

Literaturverzeichnis

- [161] KIYOTA, HIDEO, EIICHI MATSUSHIMA, KEISUKE SATO, HIDEYO OKUSHI, TOSHIHIRO ANDO, MUTSUKAZU KAMO, YOICHIRO SATO und MASAMORI IIDA: *Electrical properties of Schottky barrier formed on as-grown and oxidized surface of homoepitaxially grown diamond (0 0 1) film*. Applied Physics Letters, 67(24):3596–3598, 1995.
- [162] BAUER, GÜNTHER und WOLFGANG RICHTER (Herausgeber): *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. Springer Verlag, Heidelberg, 1996.
- [163] BARTOLI, F., R. ALLEN, L. ESTEROWITZ und M. KRUEER: *Auger-limited carrier lifetimes in HgCdTe at high excess carrier concentrations*. Journal of Applied Physics, 45(5):2150–2154, 1974.
- [164] RICHARDSON, ROBERT L., HUSHENG YANG und PETER R. GRIFFITHS: *Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers*. Applied Spectroscopy, 52:572–578, 1 April 1998.
- [165] FIEDLER, LARS, STUART NEWMAN und STEPHAN BAKAN: *Correction of detector nonlinearity in Fourier transform spectroscopy with a low-temperature blackbody*. Appl. Opt., 44(25):5332–5340, 2005.
- [166] ABE, O., K. KAWASAKI und M. WAKAKI: *Improvement of nonlinearity and extension of wavelength region using tandem (PV+PC) type HgCdTe detector (Dual-MCT) in FTIR spectrometer*. Journal of Electronic Materials, 28(6):858–863, 06 1999.
- [167] GÜNZLER, HELMUT und HANS-ULRICH GREMLICH: *IR Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [168] NOEBEL, SEBASTIAN: *Untersuchung des Wachstums dünner Aluminiumfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2008.
- [169] SAUERBREY, GÜNTER: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik, 155(2):206–222, 1959.
- [170] DAVISSON, C. und L. H. GERMER: *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*. Phys. Rev., 30(6):705–740, Dec 1927.
- [171] HAAS, T. W., G. J. DOOLEY III, J. T. GRANT, A. G. JACKSON und M. P. HOOKER: *A bibliography of low energy electron diffraction and auger electron spectroscopy*. Progress in Surface Science, 1(Part 2):155–221, 1971.

- [172] M. P. SEAH, W. A. DENCH: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and Interface Analysis, 1(1):2–11, 1979.
- [173] LIEHR, M., P. A. THIRY, J. J. PIREAUX und R. CAUDANO: *Characterization of insulators by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy: Application of a surface-potential stabilization technique*. Physical Review B, 33(8):5682–5697, Apr 1986.
- [174] LANDER, J. J. und J. MORRISON: *Low energy electron diffraction study of the (1 1 1) diamond surface*. Surface Science, 4(3):241–246, 1966.
- [175] BINNIG, G., C. F. QUATE und CH. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–933, Mar 1986.
- [176] *Gwyddion – Free SPM data analysis software*. www.gwyddion.net.
- [177] FAHSOLD, GERHARD, ANDREAS PRIEBE, NORBERT MAGG und ANNEMARIE 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(0 0 1)*. Thin Solid Films, 364:177, 2000.
- [178] YAGIL, Y. und G. DEUTSCHER: *Scaling and renormalization in transmittance of thin metal films near the percolation threshold*. Applied Physics Letters, 52(5):373–374, 1988.
- [179] BERTHIER, S., J. PEIRO, S. FAGNENT und P. GADENNE: *Infrared absorption of granular metal films in the percolation range*. Physica A, 241:1, 1997.
- [180] FEDOROV, D. V., G. FAHSOLD, A. PUCCI, P. ZAHN und I. MERTIG: *Mobility of conduction electrons in ultrathin Fe and Cu films on Si(1 1 1)*. Physical Review B, 75(24):245427, 2007.
- [181] AGERGAARD, S., CH SØNDERGAARD, H. LI, M. B. NIELSEN, S. V. HOFFMANN, Z. LI und PH HOFMANN: *The effect of reduced dimensionality on a semimetal: the electronic structure of the Bi(1 1 0) surface*. New Journal of Physics, 3:15, 2001.
- [182] HOFMANN, PH., J. E. GAYONE, G. BIHLMAYER, YU. M. KOROTEEV und E. V. CHULKOV: *Electronic structure and Fermi surface of Bi(1 0 0)*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 71(19):195413, 2005.
- [183] WEITERING, H. H., D. R. HESLINGA und T. HIBMA: *Structure and growth of epitaxial Pb on Si(1 1 1)*. Phys. Rev. B, 45(11):5991–6002, Mar 1992.

Literaturverzeichnis

- [184] BUDDE, K., E. ABRAM, V. YEH und M. C. TRINGIDES: *Uniform, self-organized, seven-step height Pb/Si(111) – (7 × 7) islands at low temperatures*. Physical Review B, 61(16):R10602, Apr 2000.
- [185] MOTT, N. F.: *Metal-Insulator Transition*. Rev. Mod. Phys., 40(4):677–683, Oct 1968.
- [186] ANDERSON, P. W.: *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*. Physical Review, 109(5):1492–1505, Mar 1958.
- [187] TU, J. J., C. C. HOMES und M. STRONGIN: *Optical Properties of Ultrathin Films: Evidence for a Dielectric Anomaly at the Insulator-to-Metal Transition*. Physical Review Letters, 90(1):017402, Jan 2003.
- [188] MEISSNER, W. und B. VOIGT: *Messungen mit Hilfe von Helium XI: Widerstand der reinen Metalle in tiefen Temperaturen*. Annalen der Physik, 399(7):761–797, 1930.
- [189] LIU, C. L., J. M. COHEN, J. B. ADAMS und A. F. VOTER: *EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt*. Surface Science, 253(1-3):334–344, 1991.
- [190] DRESSEL, MARTIN und GEORG GRÜNER: *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. Cambridge University Press, 2002.
- [191] ZHAO, JIJUN, XIAOSHUANG CHEN und GUANGHOU WANG: *Critical size for a metal-nonmetal transition in transition-metal clusters*. Physical Review B, 50(20):15424–15426, Nov 1994.
- [192] CORNELIUS, T. W., M. E. TOIMIL-MOLARES, R. NEUMANN, G. FAHSOLD, R. LOVRINCIC, A. PUCCI und S. KARIM: *Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires*. Applied Physics Letters, 88(10):103114, 2006.
- [193] JEFFREY, C. A., E. H. CONRAD, R. FENG, M. HUPALO, C. KIM, P. J. RYAN, P. F. MICELI und M. C. TRINGIDES: *Influence of Quantum Size Effects on Island Coarsening*. Physical Review Letters, 96(10):106105, 2006.
- [194] KUNTOVÁ, Z., M. C. TRINGIDES und Z. CHVOJ: *Height-dependent barriers and nucleation in quantum size effect growth*. Physical Review B, 78(15):155431, 2008.
- [195] FANO, U.: *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. Physical Review, 124(6):1866–1878, Dec 1961.

- [196] LANGRETH, DAVID C.: *The Role of Lineshapes and Dissipative Processes in Vibrational Spectroscopy*. Physica Scripta, 35(2):185–192, 1987.
- [197] FAHSOLD, GERHARD, JOCHEN SOLBRIG und ANNEMARIE LEHMANN: *Adsorbate induced surface resistivity from IR-transmission spectroscopy: oxygen on Fe/MgO(001)*. Applied Surface Science, 142(1-4):253–256, 1999.
- [198] CHEN, XIANG-RONG, ATSUSHI OSHIYAMA und SUSUMU OKADA: *First-principles calculation for scanning-tunneling-microscopy images of Kr adsorbed on a monolayer graphite surface*. Physical Review B, 67(3):033408, Jan 2003.
- [199] HAMMER, B., Y. MORIKAWA und J. K. NØRSKOV: *CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers*. Physical Review Letters, 76(12):2141–2144, Mar 1996.
- [200] FAHSOLD, GERHARD, KILIAN SINGER und ANNEMARIE PUCCI: *In situ infrared-transmission study of vibrational and electronic properties during the formation of thin-film β -FeSi₂*. Journal of Applied Physics, 91(1):145, 2002.

Danksagung

Der Autor fühlt sich verpflichtet, einigen Personen für ihr Zutun zum Gelingen dieser Arbeit seinen Dank auszusprechen. Der Autor spricht aus:

Ich danke Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Bereitstellung des Themas und die hervorragende Betreuung meiner Doktorarbeit.

Herrn Priv.-Doz. Gerhard Fahsold danke ich dafür, dass er mir jederzeit als Ratgeber zur Verfügung stand.

Herrn Prof. Dr. Reinhard Neumann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Elèni Berdermann vom Detektorlabor der GSI danke ich für die angenehme und ertragreiche Zusammenarbeit.

Ich danke allen Mitgliedern der AG Pucci der zurückliegenden vier Jahre für die allzeit angenehme Arbeitsatmosphäre und allgemein verbreitete Hilfsbereitschaft. Eine vollständige Auflistung würde den Rahmen sprengen und allen bin ich gleichermaßen zu Dank verpflichtet. Und doch komme ich nicht umhin, drei Personen namentlich aufzuführen: Markus Klevenz, Dr. Frank Neubrech und Dr. Olaf Skibbe.