



Birgit Gehring

Wachstum von Nano-Clustern aus Kupfer auf
 $\text{CaF}_2(111)$ und Infrarotabsorption von
adsorbiertem CO

Diplomarbeit

HD-KIP-04-no

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Diplomarbeit im Studiengang Physik
vorgelegt von
Birgit Gehring
aus Bad Mergentheim
2004

**Wachstum von Nano-Clustern aus Kupfer
auf $\text{CaF}_2(111)$ und Infrarotabsorption von
adsorbiertem CO**

Die Diplomarbeit wurde von
Birgit Gehring ausgeführt
am Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg
unter der Betreuung von
Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci

Wachstum von Nano-Clustern aus Kupfer auf $\text{CaF}_2(111)$ und Infrarotabsorption von adsorbiertem CO:

Kupfer wächst auf CaF_2 in Inseln auf. Das Wachstum von Kupfer auf $\text{CaF}_2(111)$ wird in senkrechter Transmissionsgeometrie untersucht. Die Perkolationschwelle verschiebt sich bei zunehmender Substrattemperatur zu höheren Kupferbedeckungen. Für den Bereich 1000 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} konnte für Kupferbedeckungen unterhalb der Perkolationschwelle eine relative Transmission von $> 100\%$ nachgewiesen werden. Das entspricht einem Antireflexionseffekt. Die theoretische Beschreibung der Transmissionspektren erfolgte mit einem modifizierten Drudemodell bzw. mit einem zweidimensionalen Bruggeman-Modell. Aus den mittels atomarer Kraftmikroskopie (AFM) *ex-situ* gewonnenen Aufnahmen wurden die Inseldichten und die Inselvolumen bestimmt und die Winkel vermessen. Die Adsorption von CO wurde mit IR-Spektroskopie untersucht und die CO-Streckschwingung beobachtet.

Growth of Nano-Clustern of Cu on $\text{CaF}_2(111)$ and Infraredabsorption of adsorbed CO:

Copper bild islands on CaF_2 . The growths of copper on CaF_2 is studied by means of infrared spectroscopy in perpendicular transmittance. The percolation shifts to higher coverage of copper by higher temperature. A transmission $> 100\%$ could be verified for copper films beneath the percolation in the area 1000 cm^{-1} to 2500 cm^{-1} . This is attributed to an anti-reflection effect. Theoretical calculations of spectra in transmittance are performed using a modified Drude-model and an Bruggeman-model in two dimensions. From pictures taken by *ex-situ* Atomic Force Microscopy (AFM) the density of nuclei, the volume of cluster and the occurring angles were determined. The adsorption of CO was analyzed by means of IR-Spectroscopy and the vibration of CO is observed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Materialeigenschaften von CaF_2 und von Cu	9
2.1	CaF_2	9
2.2	Materialeigenschaften von Kupfer	13
3	Theoretische Grundlagen	17
3.1	Das Drude-Modell	17
3.2	Das erweiterte Drude-Modell	21
3.2.1	Scout	22
3.2.2	Scoutole	22
3.3	Das Effektiv - Medien - Modell	22
4	Experimentelle Grundlagen	25
4.1	Die UHV-Apparatur	25
4.2	Der Probenhalter	28
4.3	Probenpräparation und Ablauf der IR-Messungen	29
4.4	Das Filmwachstum von Kupfer auf CaF_2 und Infrarotspektroskopie	31
4.5	Adsorption von CO und SEIRA	35
4.5.1	Basislinienberechnung	38
4.6	Funktionsweise des AFM und Ablauf der AFM-Messungen	40
5	Ergebnisse des Kupferwachstums	49
5.1	Die Auswertung der Spektren	49
5.2	Der Antireflexionseffekt	53
5.3	Die Fitergebnisse - Experiment bei 300 K	58
5.4	Fitergebnisse - Experiment bei 100 K	65
5.5	Fitergebnisse - Experiment bei 370 K	68
6	SEIRA von CO	71
6.1	CO-Adsorption am Hochtemperaturfilm	78
6.2	Berechnung der Basislinienänderung	82
7	AFM-Bilder	85
7.1	Die Winkelauswertung	94
7.2	Vergleich von Cu / CaF_2 mit andern Metallen auf CaF_2	98
8	Diskussion und Ausblick	101

9 Zusammenfassung	105
10 Verwendete Abkürzungen und physikalische Größen	117
Literaturverzeichnis	121
12 Danksagung	129

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der letzten Jahre offenbart einen Trend hin zu immer kleineren Strukturen. Dies wurde in der Computer- und Kommunikationselektronik besonders deutlich.

In diesem Zusammenhang gewinnen Objekte mit einer Ausdehnung im Nanometerbereich an immer größerer Bedeutung. Die Eigenschaften derartiger Objekte werden maßgeblich durch ihre Ober- bzw. Grenzflächen geprägt.

Das wissenschaftliche Ziel besteht in der Herstellung strukturierter Oberflächen auf einer Nanometerskala, deren Charakterisierung und Modifikation, sowie deren theoretische Modellierung mit dem Zweck, die Prozesse verstehen, beschreiben, vorhersagen und beeinflussen zu können.

Elektrische Leiter und Isolatoren sind die Grundbausteine jeder elektrischen Schaltung. In diesem Zusammenhang ist meine Untersuchung des Wachstums von Nano-Clustern aus Kupfer auf CaF_2 zu sehen. Denn Kupfer ist ein häufig in Schaltungen verwendeter elektrischer Leiter und CaF_2 ein elektrischer Isolator, der interessante optische Eigenschaften besitzt und zudem auf Silizium epitaktisch aufwachsen kann [Zeg90].

Auf die Materialeigenschaften von Kupfer und CaF_2 werde ich in Kapitel 2 eingehen, anschließend werde ich in Kapitel 3 die theoretischen Grundlagen erarbeiten und die verwendeten Modelle vorstellen. Zu diesen zählen das Drude-Modell bzw. eine Erweiterung hiervon und das Effektiv-Medien-Modell.

Das Kapitel 4 ist den experimentellen Grundlagen gewidmet, hier werden sowohl die Apparatur als auch der Ablauf einer Messung inklusive Probenpräparation und dem eigens für diese Experimente angefertigten Probenhalter beschrieben. Weiterhin gehe ich in diesem Kapitel auf die Grundlagen des Filmwachstums und auf den SEIRA-Effekt ein. Außerdem wird die Funktionsweise des atomaren Kraftmikroskops (AFM) erklärt, darüberhinaus werden die verwendeten AFM-Spitzen vorgestellt und deren Eigenschaften im Vergleich erörtert.

Die Ergebnisse des Kupferwachstums werden in Kapitel 5 präsentiert, hierzu gehören eine bei zunehmender Temperatur zu größeren Dicken hin verschobene Perkolationschwelle, sowie ein Antireflexionseffekt, der bei höherer Temperatur besonders stark ausgeprägt ist.

Gewonnen wurden die Ergebnisse aus der Infrarotspektroskopie, einer geeigneten Methode zur Untersuchung dünner Filme und Molekülschwingungen. Auf derselben Methode beruhen die in Kapitel 6 behandelten Resultate der CO-Adsorption. In Kapitel 7 sind die Aufnahmen mit dem Atomkraftmikroskop (AFM) zu finden. Ich stelle meine verschiedenen Auswertungsmethoden für die AFM-Bilder vor und präsentiere die Inseldichten, die Inselvolumen und die auftretenden Winkel.

Die Diskussion in Kapitel 8 zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln und skizziert experimentelle und theoretische Ideen, Fragestellungen und Möglichkeiten für weitergehende Arbeiten.

Das Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und physikalischen Größen (Kapitel 10) soll dem Leser den Umgang mit eventuell ungewohnten Bezeichnungen erleichtern.

Kapitel 2

Materialeigenschaften von CaF_2 und von Cu

2.1 CaF_2

Das unter dem Namen Flussspat oder Fluorit bekannte Material ist ein Isolator, der eine Bandlücke von 12,2 eV [Hay74] aufweist. In der Industrie findet CaF_2 aufgrund seiner optischen Eigenschaften Verwendung, beispielsweise in der Spektroskopie, der Astronomie und in der Lithografie [Kor].

Die Struktur des CaF_2 hat kubische Symmetrie und wird CaF_2 -Struktur genannt. Der Aufbau einer Einheitszelle ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Die Ca-Atome sind auf den fcc-Stellen platziert, sie umgeben einen Würfel aus F-Atomen.

Die Positionen der Ca-Atome in der Einheitszelle lauten:

$(0, 0, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$

Die Positionen der F-Atome in der Einheitszelle sind:

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

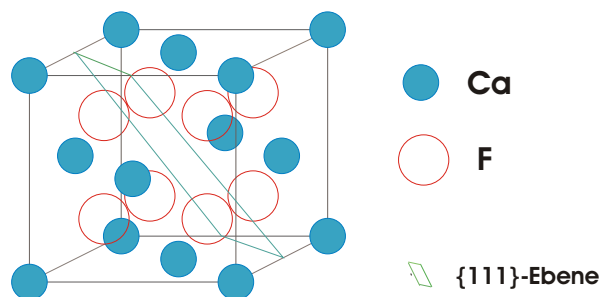


Abbildung 2.1: Struktur des CaF_2

In der Abbildung 2.1 ist in grün die $\{111\}$ -Ebene eingezeichnet, welche die natürliche Spaltfläche ist. Hierbei ist gut erkennbar, daß die $\{111\}$ -Ebene in einer Art und Weise im Kristall liegt, daß sie zwei benachbarte F-Atome (gezeichnet als rote offene Kreise) trennt.

Auf einer idealen $\{111\}$ -Ebene sind die F^- -Ionen hexagonal angeordnet und die Oberfläche besitzt eine dreizählige Symmetrie, die auf die 2. und 3. Atomlage zurückzuführen ist [VPu01].

Zur elektronischen Ladungsverteilung in Ionenkristallen läßt sich angeben, daß die Elektronen hoch lokalisiert sind, wobei Ca^{2+} zwei Elektronen abgibt, die sich in der Nähe zweier F^- aufhalten [Ash76]. Aus energetischen Gründen ist es einfacher, zwei gleichgeladene sich abstoßende Ionen zu trennen als zwei entgegengesetzt geladene, die sich anziehen. Die natürliche Spaltfläche weist also eine kleinere Oberflächenenergie auf als die übrigen Flächen, dies wird durch Berechnungen von [VPu01] bestätigt.

Weitere wichtige Eigenschaften von CaF_2 sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Eigenschaften von CaF_2	
Strukturtyp :	kubisch, CaF_2 -Struktur
Gitterkonstante:	5,4629 Å
Ionenradius Ca^{2+} :	0,94 Å
Ionenradius F^- :	1,33 Å
Spaltfläche:	$\{111\}$
Oberflächenenergie der $\{111\}$ -Ebene [VPu01] :	$0,47 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$
Bandlücke :	12,2 eV
Dichte [Kor] :	$3,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Schmelzpunkt:	1360 ° C
Leitfähigkeit bei 200 - 300 ° C ([Hui97]) :	$\approx 10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit [Kor] :	$9,71 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$
spezifische Wärmekapazität [Kor] :	$854 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$
ε_∞ (aus: [Tol03] nach [Kai62]) :	2,045

Tabelle 2.1: Eigenschaften von CaF_2 ; die Daten stammen - sofern keine andere Quelle angegeben ist - aus: [Hay74]

Besonders erwähnenswert ist die geringe Leitfähigkeit von CaF_2 von $10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Letztere kann durch die Bestrahlung mit Photonen der Energie 21,2 eV um bis zu 4 Größenordnungen erhöht werden auf ca. $10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [Hui97].

Die verwendeten Kristalle stammen von der Firma Carl Zeiss Jena GmbH aus dem Jahre 1997. Es handelt sich um Einkristalle mit der sogenannten „UV-Reinheit“, diese Ionenkri-

stalle sind also von hoher kristalliner Reinheit.

Auch Einkristalle sind aus Gründen der Entropie nicht defektfrei. Es ist bekannt, daß F-Farbzentren auftreten können [Rei96], was bedeutet, daß eine Leerstelle vorliegt, weil ein F^- -Ion fehlt. Desweiteren kann man durch den Beschuß niederenergetischer Elektronen aufgrund ihrer geringen Eindringtiefe viele Defekte an der Oberfläche erzeugen [Hui97].

Wie bereits erwähnt sind die optischen Eigenschaften ein bedeutendes Charakteristikum für CaF_2 , denn der Flussspat ist über einen großen Wellenzahlbereich transparent.

Um das CaF_2 -Spektrum theoretisch zu beschreiben, sollte ursprünglich der komplexe Brechungsindex aus dem „Electronic Handbook of optical constants of solids with book“ [Pal99] verwendet werden. Hierbei hat sich gezeigt, daß mit diesen Daten weder die Absorptionskante noch der nahezu konstante Verlauf gut beschrieben werden kann. Die berechnete Kurve weist zwei Sprünge auf, zwischen denen sie auf Null abfällt. Im Rahmen der Untersuchung konnte durch Rücksprache mit Herrn Theiss, dem Programmierer des verwendeten Rechenprogrammes „Scout“ [Sco98], ein Programmfehler ausgeschlossen werden, so daß als einzig mögliche Schlußfolgerung bleibt, daß die Literaturdaten aus [Pal99] nicht für Transmissionsberechnungen geeignet sind. Charakteristisch für einen transparenten Bereich wie er bei CaF_2 auftritt, ist im Allgemeinen das Verschwinden des Imaginärteils: $k = 0$. Eine genaue Untersuchung der Literaturdaten für den Real- bzw. Imaginärteil n bzw. k zeigt, daß ihr Bereich von 750 cm^{-1} bis 80000 cm^{-1} die Werte des Imaginärteils zwar nahe „0“ liegen, jedoch ungleich „0“ sind, was rechnerisch zu einer Absorption führt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß die Daten in diesem Bereich auf Reflexionsmessungen basieren und lediglich die Daten oberhalb von ca. 8000 cm^{-1} aus Transmissionsmessungen von Hagemann und auf Transmissionsmessungen (DESY Report, 1974) zurückgehen. Die übrigen Werte stammen von Dold und Mecke, die eine ellipsometrische Technik nach Beattie und Conn (Pillos. Mag., 1955) verwendeten.

Andere Daten aus [Pal91] sind denen aus dem vorherigen Handbook sehr ähnlich, der Imaginärteil ist jedoch für ein großes Intervall 0. Diese Daten sind ebensowenig zur Beschreibung von Transmissionspektren geeignet und es besteht die noch nicht völlig bewiesene Vermutung, daß der Imaginärteil eventuell gelöscht wurde.

Da mit diesen Literaturdaten keine korrekte Transmissionberechnung möglich war, habe ich das Spektrum mit Hilfe mehrerer Oszillatoren beschrieben, was zu einem guten Resultat führte. Die verwendeten Oszillatoren sind im einzelnen:

- Dielektrische Funktion - „Dielectric Background“:
 - Realteil $\varepsilon_1 = 2,000$
 - Imaginärteil $\varepsilon_2 = 0$
- Brendel-Oszillator (1):
 - Position: $900,2 \text{ cm}^{-1}$
 - Stärke: 5,4

- Dämpfung: 0,002
- Breite (Width): 56,670
- Brendel-Oszillator (2):
 - Position: $753,7 \text{ cm}^{-1}$
 - Stärke: 14,4
 - Dämpfung: 0
 - Breite (Width): 189,753
- Harmonischer Oszillator:
 - Position: $694,1 \text{ cm}^{-1}$
 - Stärke: 3,3
 - Dämpfung: 74,124

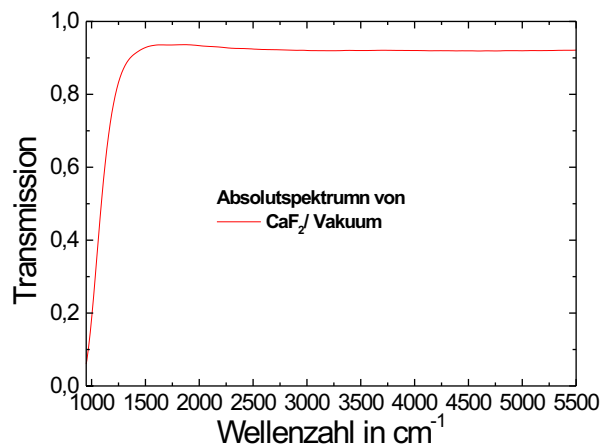


Abbildung 2.2: Referenzspektrum: Transmissionsspektrum von CaF_2 / Vakuum.

Eine Anwendung für die Elektronik von CaF_2 bietet sich in Verbindung mit Silizium: Da die Gitterkonstante von CaF_2 mit $a_{\text{CaF}_2} = 5,46 \text{ \AA}$ fast identisch ist mit der von Silizium $a_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$, ist epitaktisches Wachstum möglich. An der Grenzschicht zu Silizium treten nur wenige Defekte auf (aus [Tol03] nach: [Vor65], [Kai62], [Zeg90], [Wol96]).

2.2 Materialeigenschaften von Kupfer

Kupfer ist ein Leiter, der in vielen Bereichen Verwendung findet: Häufig sind Wasserrohre aus Kupfer, verschiedenste Legierungen finden in der Münzprägung bis hin zur Automobilindustrie Anwendung. Aufgrund seiner Wärmeleitfähigkeit wird es in Kälte- und Klimaanlagen eingesetzt.

Durch seine elektrische Leitfähigkeit ist Kupfer aus der Elektrotechnik erst gar nicht mehr wegzudenken, in unzähligen Motoren, Spulen und Schaltkreisen leistet dieses Material gute Dienste, ist darüberhinaus korrosionsbeständig und lässt sich gut verarbeiten [Kul].

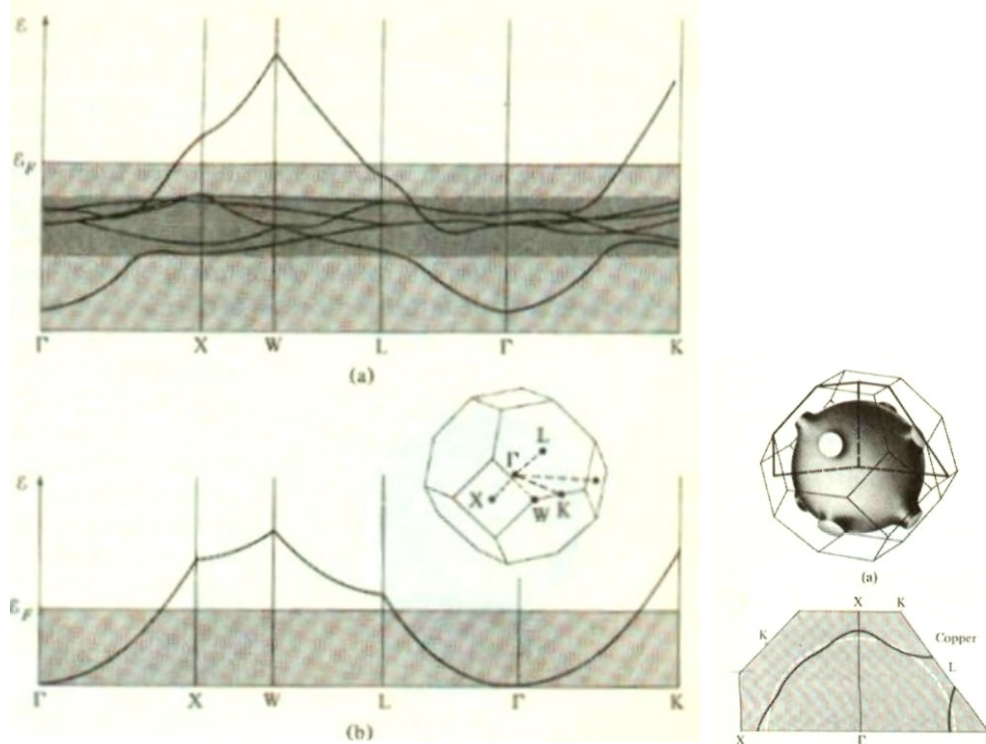


Abbildung 2.3: links: Berechnete Energiebänder von Kupfer
rechts: Fermiflächen von Kupfer, in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung treten Ausstülpungen auf.
Beide Bilder wurden aus [Ash76] entnommen.

Zur Illustration der Kupfereigenschaften sind in Abbildung 2.3-links die berechneten Energiebänder und in 2.3-rechts die Fermifläche von Kupfer dargestellt. Die wichtigsten Eigenschaften von Kupfer sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Eigenschaften von Kupfer :

Kristallstruktur :	fcc
Gitterkonstante :	3,61 Å
Ionenradius :	1,28 Å
Dichte ([Sto98]) :	8,954 $\frac{g}{cm^3}$
Elektronenkonzentration :	8,45 · 10 ²² $\frac{1}{cm^3}$
Leitfähigkeit bei 295 K :	5,88 · 10 ⁵ (Ωcm) ⁻¹
Wärmeleitfähigkeit bei 300 K :	4,01 $\frac{W}{cm K}$
Bindungsenergie :	3,49 $\frac{eV}{Atom}$
Ionisierungsenergie :	7,72 eV
Schmelztemperatur :	1358 K
Fermienergie :	7,00 eV
Plasmafrequenz ω_P [Fah02] :	66,0 · 10 ³ cm ⁻¹
Elektronenkonfiguration :	3d ¹⁰ 4s

Tabelle 2.2: Eigenschaften von Kupfer; die Daten stammen - sofern keine andere Quelle angegeben ist - aus [Kit91].

Zur theoretischen Beschreibung des Cu-Filmes wurden die dielektrische Funktion aus [Ord85] verwendet, diese Daten werden meist gruppenintern als „Ordal-Daten“ bezeichnet. Die Form eines Festkörpers ist derart, daß die Oberflächenenergie minimal ist. Mit Hilfe der in Tabelle 2.3 angegebenen Oberflächenenergien können auf der Wulff-Konstruktion ([Zan88], [Lue97], [Puc04]) basierend die Winkel zwischen den Facetten im Gleichgewichtszustand berechnet werden.

Oberflächenenergie von Kupfer :

Gitterebene	in eV pro Atom	in J/m^2
{111} :	0,707	1,952
{100} :	0,906	2,166
{110} :	1,323	2,237

Tabelle 2.3: Oberflächenenergie von Kupfer; es handelt sich um theoretische Daten aus: [Vit98]

Hierbei ergibt die Berechnung für den Winkel zwischen der {100}- und der {111}-Facette 125,264°. Die Konstruktion ist in Abbildung 2.4-links dargestellt. Der Winkel zwischen der {100}- und der {110}-Facette berechnet sich entsprechend zu 135°. Dies ist in Abbildung 2.4-Mitte gezeigt.

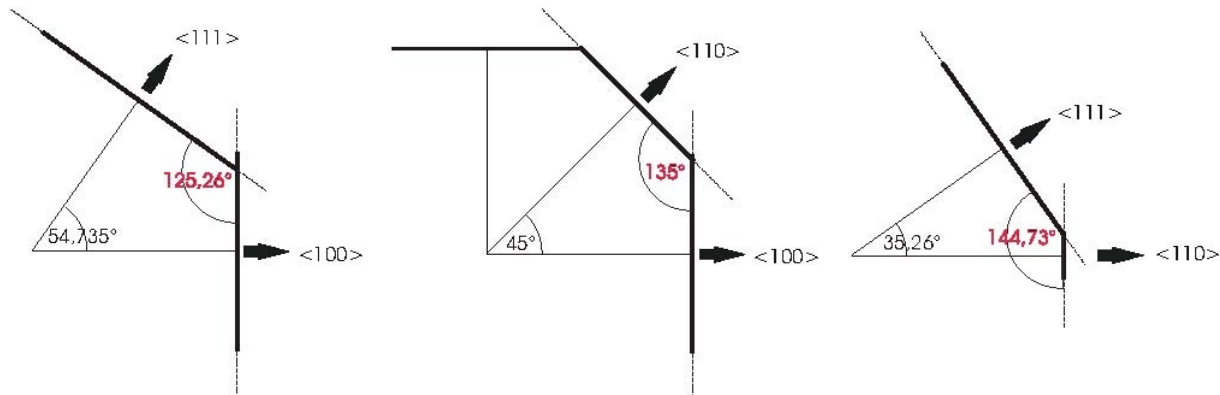


Abbildung 2.4: 3 Wulff-Konstruktionen für Kupfer.

links: Die $\langle 100 \rangle$ -Richtung und die $\langle 111 \rangle$ -Richtung wurden eingezeichnet, sie schließen einen Winkel von $54,735^\circ$ ein. Daraus berechnet sich der Winkel zwischen den entsprechenden Facetten zu $125,264^\circ$.

mitte: Die $\langle 100 \rangle$ -Richtung und die $\langle 110 \rangle$ -Richtung wurden eingezeichnet, sie schließen einen Winkel von 45° ein. Daraus berechnet sich der Winkel zwischen den entsprechenden Facetten zu 135° .

rechts: Die $\langle 110 \rangle$ -Richtung und die $\langle 111 \rangle$ -Richtung wurden eingezeichnet, sie schließen einen Winkel von $35,26^\circ$ ein. Daraus berechnet sich der Winkel zwischen den entsprechenden Facetten zu $144,73^\circ$.

Die Oberflächenenergien stammen aus [Vit98] und sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

Weiterhin läßt sich der Winkel zwischen der $\{110\}$ - und der $\{111\}$ -Facette mit $144,73^\circ$ angeben, dies wird in Abbildung 2.4-rechts veranschaulicht.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

Der Erfolg einer Messung spiegelt sich vor allem darin wider, wie gut es gelingt, die Ergebnisse zu interpretieren und durch theoretische Modelle zu beschreiben. Deshalb werde ich nun die verschiedenen von mir verwendeten Modelle vorstellen.

3.1 Das Drude-Modell

Dieses Modell wurde um 1900 von Paul Drude und Lorentz entwickelt, weshalb es auch unter dem Namen „Drude - Lorentz - Modell“ bekannt ist. Es dient dazu, frei-bewegliche Elektronen in einem Leiter zu beschreiben. Die Betrachtungen des Drude-Modells werde ich überwiegend in Anlehnung an [Gro79] vornehmen.

Betrachtet man einen Festkörper, der sich aus einzelnen Atomen einer Atomsorte zusammensetzt, so kann man aus dem Gesamtvolumen und der Anzahl der Atome berechnen, welches Volumen V_1 einem einzelnen Atom im Festkörper zur Verfügung steht. Richtet man nun das Augenmerk auf die Größe der Elektronenhüllen, genauer gesagt auf das Volumen V_2 , in dem sich die Valenzelektronen eines Atoms im Mittel aufhalten, so kann man diese beiden Volumina miteinander vergleichen. Bei Metallen stellt man fest, daß das der Elektronenhülle zugeordnete Volumen V_2 größer ist als das einem Atom zugehörige Volumen V_1 . Dies bedeutet, daß ein Valenzelektron nicht an ein einzelnes Atom gebunden ist, sondern als „quasi-frei“ angesehen werden kann. Es liegt also ein quasi-freies Elektronengas vor, mit positiven Ionenrümpfen und frei-beweglichen negativen Ladungsträgern, die als Gesamtheit wieder neutral sind, weshalb diese Anordnung auch als *Plasma* bezeichnet wird. Diese Konfiguration setzt man in Analogie zum idealen Gas und macht die Annahme der sogenannten „Ein - Elektronen - Näherung“, indem man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt. Desweiteren nimmt man an, daß sich die Elektronen zwar frei bewegen können, dabei jedoch Stöße erleiden, die „erinnerungslöschend“ sind, womit zum Ausdruck gebracht werden soll, daß nach dem Stoß alle Richtungen gleichwahrscheinlich sind und es somit bei einem Stoß keine Vorzugsrichtung gibt, so daß demnach die Information über die Herkunftsrichtung verloren geht. Der mittleren Zeit τ zwischen zwei Stößen, die auch als Relaxationszeit bezeichnet wird, kommt als Stoßfrequenz $\omega_\tau = \frac{1}{\tau}$ im

Term $\frac{m^* \vec{v}}{\tau}$ die Rolle einer Reibung zu.

Um das makroskopische Verhalten des Elektronengases zu beschreiben, wählt man ein beliebiges mittleres Elektron als Repräsentant des Ensembles und löst hierfür die Bewegungsgleichung:

$$-e_0 \vec{E}(t) = m^* \dot{\vec{v}}(t) + \frac{m^* \vec{v}(t)}{\tau} \quad (3.1)$$

, wobei $\vec{E}(t)$ von außen vorgegeben wird und m^* die effektive Masse darstellt. Mit ihr wird die Bandstruktur berücksichtigt, e_0 bedeutet den Betrag der Elementarladung.

Zunächst sei das E-Feld konstant: $\vec{E} = \text{const.}$, wodurch sich beim Einschaltvorgang folgende Beziehung ergibt:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (3.2)$$

Hier tritt die Relaxationszeit in einem Term auf, der das beliebige Anwachsen der Geschwindigkeit begrenzt. Entsprechend liegt beim Abschaltvorgang exponentielles Abklingen vor:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (3.3)$$

In Gleichung Nr. 3.2 bekommt man für $t \rightarrow \infty$ die Sättigungs- oder Driftgeschwindigkeit \vec{v}_0 , die sich zu $\vec{v}_0 = \frac{-e_0 \vec{E}}{m^*} \tau$ berechnet, was aus dem Kräftegleichgewicht von Reibungskraft und Beschleunigungskraft folgt. Hieraus kann man direkt die Beweglichkeit μ ablesen, die sich durch

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (3.4)$$

definiert. Daraus folgt:

$$\mu = \frac{-e_0}{m^*} \tau. \quad (3.5)$$

Das Ohmsche Gesetz

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (3.6)$$

mit der Stromdichte \vec{j} und der Leitfähigkeit σ beschreibt den sogenannten „linearen Response“. Damit ist gemeint: Läßt man ein äußeres E-Feld auf eine Substanz der materialabhängigen Leitfähigkeit σ wirken, so ist die Folge ein fließender Strom pro Volumen, dies ist identisch mit der Stromdichte \vec{j} . Die mit der Stromdichte verbundene Geschwindigkeit ist die schon bekannte Driftgeschwindigkeit:

$$\vec{j} = q n_e \vec{v}_0 = -e_0 n_e \vec{v}_0. \quad (3.7)$$

Hierbei ist zu beachten, daß q die Ladung und n_e die zum Strom beitragende Ladungsträgerdichte ist, was nicht unbedingt mit der Dichte der Valenzelektronen identisch sein muß. Durch Einsetzen in Gleichung Nr. 3.6 folgt:

$$\vec{j} = -e_0 n_e \mu \vec{E} \quad (3.8)$$

und damit ergibt sich für die **statische Leitfähigkeit** σ_0 :

$$\sigma_0 = -e_0 n_e \mu = \frac{e_0^2 n_e}{m^*} \tau. \quad (3.9)$$

Im dynamischen Falle wird außen ein Wechselfeld angelegt, das zweckmäßig in komplexer Schreibweise dargestellt wird.

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.10)$$

, wobei ω die Kreisfrequenz darstellt, die mit der Wellenzahl k und der Wellenlänge λ wie folgt zusammenhängt:

$$k = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.11)$$

Die quasifreien Elektronen erfahren aufgrund des Wechselfeldes eine elektrische Kraft, die mit derselben Frequenz oszilliert, deshalb sollten auch die Elektronen dieselbe Zeitabhängigkeit in ihrer Geschwindigkeit aufweisen:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 \cdot e^{-i\omega t}. \quad (3.12)$$

Da die Bewegungsgleichung allgemein formuliert wurde, ist sie auch im dynamischen Fall gültig. Durch Einsetzen von 3.10 und 3.12 in 3.1 erhält man:

$$\vec{v}(t) = \frac{e_0 \tau \vec{E}(t)}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega \tau} \quad (3.13)$$

, was durch analoges Vorgehen wie im statischen Fall die **dynamische Leitfähigkeit** ergibt:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega \tau} = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\frac{1}{\tau} - i\omega}. \quad (3.14)$$

Durch die Komplexität der Leitfähigkeit kann es zu einer Phasenverschiebung zwischen angelegtem Wechselfeld und resultierender Stromdichte kommen: aus dem Imaginärteil können Blindströme resultieren, während aus dem Realteil die Energiedissipation folgt. Für $\omega \rightarrow 0$ geht die dynamische in die statische Leitfähigkeit über. Für $\omega \rightarrow \infty$ wird die Leitfähigkeit beliebig klein, dies ist so zu interpretieren, daß die Elektronen extrem hohen Wechselfeldern einfach nicht mehr folgen können.

In Gleichung 3.14 ist die sogenannte **Plasmafrequenz** ω_p enthalten. Sie ist auch unter dem Namen *Langmuir - Frequenz* bekannt [Ger95] und ist wie folgt definiert:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e_0^2}{\varepsilon_0 m^*}}. \quad (3.15)$$

Die Plasmafrequenz bekommt eine anschauliche Bedeutung, wenn man bedenkt, daß die Elektronen durch das äußere E-Feld angeregt werden und eine longitudinale Schwingung ausführen. Da das gesamte quasifreie Elektronengas angeregt wird, kann dies als kollektive Schwingung um die positiven Ionenrümpfe angesehen werden, deren Resonanzfrequenz gerade der Plasmafrequenz entspricht [Hän96].

Nun komme ich nochmals auf die Stoßzeit τ zurück: Ist diese bekannt, so sollte sich berechnen lassen, welche Strecke die Elektronen durchschnittlich zurücklegen. Dies entspricht der mittleren freien Weglänge l_F :

$$l_F := v_{th} \cdot \tau. \quad (3.16)$$

Die Verwendung der thermischen Geschwindigkeit v_{th} gilt allgemein, für ein Metall ist sie gleich der Fermigeschwindigkeit v_F , da nur die Elektronen beschleunigt werden können, die sich in der Nähe der Fermikante befinden \Rightarrow

$$l_F = v_F \cdot \tau. \quad (3.17)$$

Das Drude-Modell betrachtet die Elektronen klassisch, was nur bedingt richtig ist. Mit der eben präsentierten Formel kann der quantenmechanischen Natur bzw. der Fermi-Statistik dann Rechnung getragen werden, wenn als Stoßzeit diejenige der Elektronen an der Fermienergie eingesetzt wird. Diese Betrachtungsweise geht auf die Theorie Sommerfelds für ein isotropes freies Elektronengas zurück.

Die Kenntnis der mittleren freien Weglänge läßt Rückschlüsse auf den Streuquerschnitt A_S zu, sofern die Dichte der Streuzentren n_S bekannt ist:

$$l = \frac{1}{n_S A_S}. \quad (3.18)$$

Es existieren verschiedene Arten von Streuzentren: Phononen, Defekte, Störstellen, usw. Sind die Streuprozesse voneinander unabhängig, müssen die entsprechenden Streuraten addiert werden:

$$\frac{1}{\tau_{ges}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (3.19)$$

Dies ist die *Matthiessensche Regel*.

Entsprechendes gilt für die mittlere freie Weglänge und den spezifischen Widerstand ρ :

$$\frac{1}{l_{ges}} = \sum_i \frac{1}{l_i} = \sum_i n_{S,i} A_{S,i} \quad (3.20)$$

$$\rho_{ges} = \sum_i \rho_i. \quad (3.21)$$

Die unterschiedlichen Streuprozesse addieren sich analog zu einer Serienschaltung! Mit der Leitfähigkeit ist auch die dielektrische Funktion bekannt:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.22)$$

$$\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa \quad (3.23)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma_{dyn}(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.24)$$

$$\frac{1}{\tau_{bulk}(\omega)} = \frac{\omega \cdot \varepsilon_2^{bulk}(\omega)}{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1(\omega)} \quad (3.25)$$

$$\omega_p(\omega) = \sqrt{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_1) \cdot \left(\omega^2 + \left(\frac{1}{\tau} \right)^2 \right)} \quad (3.26)$$

3.2 Das erweiterte Drude-Modell

Das Drude-Modell gilt in seiner ursprünglichen Form für das Innere eines metallischen Festkörpers. Will man es auf einen dünnen Film anwenden, gewinnt die Oberfläche an Bedeutung und Dünnschichtkorrekturen werden notwendig. Hinzu kommt die Streuung an der Oberfläche:

$$\frac{1}{\tau_{ges}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surf}} \quad (3.27)$$

, wobei die Streurrate an der Oberfläche von der Geschwindigkeit der Elektronen senkrecht zur Oberfläche abhängt v_F^\perp , was in nachfolgender Formel den Faktor $\frac{v_F}{2}$ bedingt; außerdem geht die Schichtdicke d ein:

$$\omega_{\tau,surf} = \frac{1}{\tau_{surf}} = \alpha \frac{v_F^\perp}{d} = \alpha \frac{v_F}{2d}. \quad (3.28)$$

Der Parameter α ist ein Maß für die Rauigkeit der dünnen Schicht. Ist die Oberfläche rauer, werden die Stöße zunehmend diffus, das bedeutet, die Annahme der „erinnerungslöschenden“ Stöße gilt nicht mehr uneingeschränkt, dies beeinflusst die Leitfähigkeit und ergibt einen größeren Wert für α .

Für $\alpha = 0$ hat die Oberfläche keinen Einfluß auf die Streurrate bzw. Leitfähigkeit, der Oberflächenterm fällt in diesem Fall einfach weg. Desweiteren kann α als ein Maß dafür betrachtet werden, inwieweit Elektronen an der Metalloberfläche spiegelnd gestreut werden (aus [Pri02] nach [Fuc38]). In meinen Berechnungen kommt α die Rolle eines Fitparameters zu.

Eine weitere Oberflächenkorrektur ist von Nöten: Die Plasmafrequenz ist prinzipiell eine bulk-Eigenschaft, deshalb wird zur Charakterisierung eines dünnen Filmes der Plasmakoeffizient β eingeführt, der ebenfalls ein Fitparameter ist:

$$\omega_{p,surf}^2(\omega) = \beta^2 \cdot \omega_{p,bulk}^2(\omega). \quad (3.29)$$

Hiermit werden Quanten-Size-Effekte und Depolarisationseffekte berücksichtigt [Pri02]. Der Wert für $\beta^2 \approx 1$ bedeutet, daß der Film nahezu die gleiche Plasmafrequenz besitzt wie der Festkörper und demnach die gleichen metallischen Eigenschaften haben sollte. Unterscheidet sich β^2 deutlich von 1, unterscheiden sich auch die Eigenschaften von Film und Festkörper. Am Verlauf des Fitparameters β^2 in Abhängigkeit von der Dicke, kann man also erkennen, ab welcher Dicke eine Schicht metallische Eigenschaften aufweist.

Ein Rückblick auf die Definition der Plasmafrequenz 3.15 zeigt daß eine Variation von ω_p einem effektiven Parameter $\frac{n_e}{m^*}$ entspricht. Man läßt also zu, daß die Oberfläche eine vom Festkörper abweichende Bandstruktur oder/und eine andere Ladungsträgerdichte aufweist. Da die Ladungsträgerdichte von der Bandstruktur abhängt, sind die Parameter physikalisch miteinander verknüpft und können nicht als unabhängige Parameter angesehen werden.

3.2.1 Scout

Die Berechnung von IR-Spektren in Transmissionsgeometrie wird erleichtert durch das Rechenprogramm Scout (Spectroscopic Objects and Utilities) [Sco98]. Hierzu wird das in Abbildung 3.1 illustrierte Schichtsystem, Halbraum - Vakuum + Metallschicht + Substrat + Halbraum - Vakuum, angenommen. Diese Software dient der Berechnung von Spektren mit Hilfe des Matrix-Formalismus und beinhaltet die Möglichkeit, Spektren zu fitten. Der Infrarot-Strahl trifft unter senkrechtem Einfall auf die Kombination aus Film und

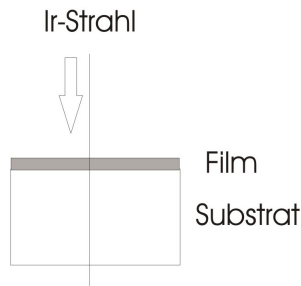


Abbildung 3.1: Schichtsystem; Berechnung in Transmission bei senkrechtem Lichteinfall in Scout.

Substrat. Neben den Dicken müssen die optischen Konstanten eingegeben werden, hieraus wird die Transmission berechnet. Das Substrat wird aufgrund seiner Spaltfläche als „inkohärent“ angesehen, während dem Film kohärente Eigenschaften zugeordnet werden, um Vielfachreflexionen zu berücksichtigen. Nähere Details sind in [Sin00] beschrieben.

3.2.2 Scoutole

Scoutole ist eine gruppeninterne Softwareentwicklung, die die Aufgabe übernimmt, die eingegebenen Daten an Scout weiterzuleiten und die Fitergebnisse von Scout in Empfang zu nehmen und auszugeben. Die Berechnungen werden nach wie von von Scout vorgenommen. Die Vorteile von Scoutole liegen darin begründet, daß eine ganze Spektrenreihe hintereinander berechnet werden kann. Nähere Details sind in [Sin00] beschrieben.

3.3 Das Effektiv - Medien - Modell

Das oben beschriebene Drude-Modell und die vorgestellte Erweiterung erreichen mit der Perkolation ihre Grenzen. Dünnere Filme können damit nicht beschrieben werden. Deshalb ist es nötig ein weiteres Modell einzuführen: Die Effektiv-Medien-Näherung. Eine Abhandlung befindet sich bereits in [Pri02] und [Sta00].

Die Effektiv-Medien-Theorie wurde 1904 von Maxwell-Garnett entwickelt [Tol03].

Ultradünne Filme sind häufig inhomogen und weisen raue Oberflächen auf. Um derartige Systeme zu beschreiben nimmt man folgende Vereinfachung vor:

Ist die einfallende Wellenlänge λ sehr groß gegenüber den Inseln, dann können diese nicht aufgelöst werden. In diesem Fall liegt aus der Perspektive der einfallenden Welle ein effektives Medium vor, das sich aus den Metallinseln und der Umgebung, beispielsweise Luft oder Vakuum, zusammensetzt. Basierend auf dieser Komposition wird ein diskontinuierlicher Film mit rauer Oberfläche als homogenes effektives Medium betrachtet, das durch eine effektive dielektrische Funktion ε_{eff} beschrieben wird. Diese effektive dielektrische Funktion ε_{eff} (Formel 3.30) setzt sich aus den Metalleigenschaften ε_M und den Eigenschaften des umgebenden Mediums ε_L - in meinem Falle Vakuum - zusammen [Tol03], [Zha95]. Sie kann aus der Clausius-Mossotti-Beziehung hergeleitet werden.

$$F \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_M + (D - 1) \varepsilon_{eff}} = (1 - F) \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_L + (D - 1) \varepsilon_{eff}} \quad (3.30)$$

In diese Formel geht ein Füllfaktor F ein, der besagt, welchen prozentualen Anteil das Metall einnimmt. Das Modell kann in verschiedenen Dimensionen D betrachtet werden. Meine Berechnungen in den Kapiteln 5.3, 5.4 und 5.4 wurden für $D = 2$ durchgeführt. Dieser Spezialfall wird auch Bruggemann-Modell genannt. Mit Hilfe der Dielektrischen Funktion kann der Perkolationsschwellwert abgeschätzt werden. Für ein Durde-artiges Metall wird erwartet, daß am Schwellwert gerade $F_{2D,Perkol} = \frac{1}{2}$ für ein zweidimensionales System bzw. $F_{3D,Perkol} = \frac{1}{3}$ für 3 Dimensionen gelten ([Kre95]; aus [Tol03] nach [Ber88], [Bro86]). Die Effektiv-Medien-Theorie ist bei großen Füllfaktoren nicht mehr uneingeschränkt gültig ([Kre95]; aus [Tol03] nach [Ber97]). Dies mag auf den ersten Blick verwunderlich erscheinen, zumal im Bruggeman-Modell die Beziehung 3.30 symmetrisch ist bezüglich des Metalls und seines umgebenden Mediums. Die Ursache dieser Limitierung liegt darin begründet, daß mit großen Füllfaktoren auch größere Inseln einhergehen. Die Grundannahme dieses Modells bestand aber gerade darin, daß die einfallende Wellenlänge λ groß ist verglichen mit den charakteristischen Strukturen r . Das Effektiv-Medien-Modell gilt also nur, wenn gilt (aus [Tol03] nach [Kre95]):

$$\frac{r}{\lambda} < 10^{-2} \quad (3.31)$$

Die Berechnungen wurden mit Scout in Verbindung mit einer hierfür zugeschnittenen Version von Scoutole durchgeführt.

Kapitel 4

Experimentelle Grundlagen

4.1 Die UHV-Apparatur

Im folgenden wird die **Ultrahoch-Vakuum-(UHV)-Apparatur** beschrieben. Da ich selbst keine Änderungen vorgenommen, habe, möchte ich die Darstellung kurz halten und für weitere Details auf frühere Arbeiten der Arbeitsgruppe [Lus01], [Kra99], [Mag99] und [Pri00] verweisen.

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

Tabelle 4.1: Abkürzungen aus Abbildung 4.1

Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus zwei Komponenten, nämlich der Vakuumkammer (Firma VAb), einem Edelstahlzylinder mit zahlreichen Flanschen und dem FTIR-Spektrometer (**F**ourier - **T**ransform - **I**nfrarot - Spektroskopie, Bruker IFS 66v/S), das ähnlich zu einem Michelson-Interferometer aufgebaut ist. Das Gesamtsystem ist schwingungsfrei gelagert (Newport). An der UHV-Kammer befinden sich etliche Komponenten

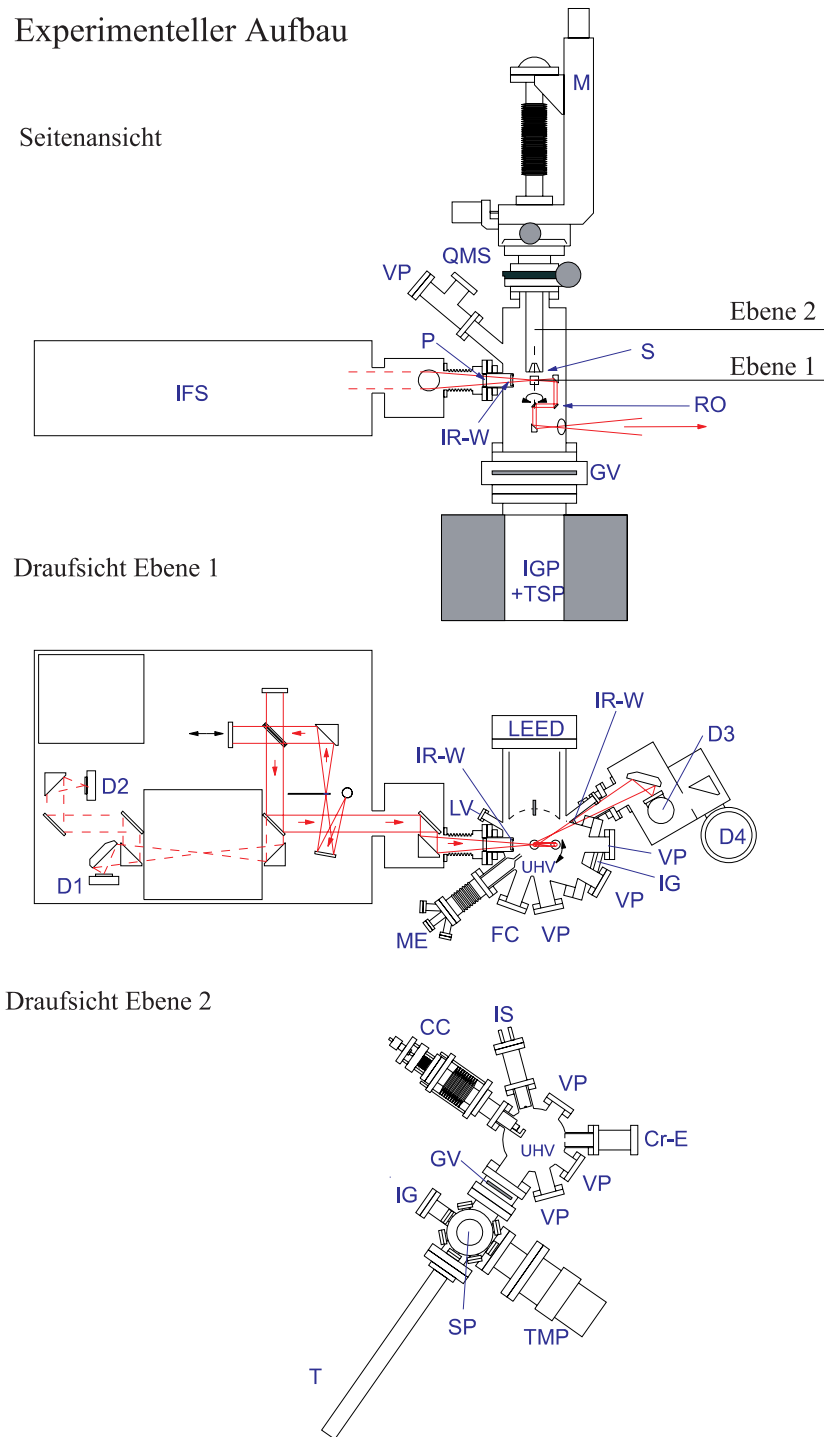


Abbildung 4.1: Meßapparatur: Kombination aus UHV-Kammer und Spektrometer, gezeigt ist
 - die Seitenansicht
 - Ansicht von oben in Ebene 1
 - Ansicht von oben in Ebene 2

wie der Cleaver, einer selbstgebauten Spaltzange, die es erlaubt, einen Kristall im Vakuum zu spalten, und ein **Quadrupol-Massen-Spektrometer** (QMS, Vacuum Generators), das zur Restgasklassifizierung dient. Da das Öffnen der Kammer ein zeit- und arbeitsintensives Ausheizen nach sich zieht [Kra99], wird es nur vorgenommen, wenn es unumgänglich ist. Deshalb ist zum Ein- und Ausschleusen eine Transferkammer mit Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 260) angebracht, die durch ein Plattenventil von der Kammer abgetrennt ist. Öffnet man bei geschlossenem Plattenventil die Transferkammer, kann eine Probe eingebracht werden. So besteht die Möglichkeit, die Probe zu heizen und das Transfersystem abzupumpen, wodurch beim Öffnen des Plattenventils der Kammerdruck nahezu erhalten bleibt. Mittels eines Transferstabs wird die Probe in die Kammermitte geschoben und von einem Manipulator (Firma VAb) in Empfang genommen. Der Manipulator erlaubt es, die Probe in x-, y- und z-Richtung zu verschieben und außerdem zu drehen. Dadurch kann jede notwendige Position eingenommen werden. Der Manipulator ist mit einer Widerstandsheizung ausgestattet. Ein aufschraubbarer Kryostat ermöglicht die Probenkühlung durch flüssigen Stickstoff bzw. flüssiges Helium. Für meine Experimente wurde ausschließlich auf flüssigen Stickstoff zurückgegriffen, damit wird eine Proben temperatur von 100 K erreicht.

Das Spektrometer enthält als Strahlquelle einen Globar, dessen Maximum der Strahlungsverteilung im mittleren Infrarot (MIR) bei 1750 cm^{-1} liegt. Bei meinen Experimenten wurde ein KBr-Strahlteiler verwendet, der für den Bereich 1000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} geeignet ist. Der Infrarotstrahl trifft auf den Strahlteiler, ein Teil des Strahls gelangt so auf den beweglichen Spiegel, wird reflektiert und durch IR-Fenster (in Abbildung 4.1 als IR-W bezeichnet) in die UHV-Kammer eingekoppelt, trifft die Probe bei meinen Messungen unter senkrechtem Einfall, transmittiert diese und gelangt durch ein 2. IR-durchlässiges Fenster in den Detektor. Durch Interferenz des Strahls entsteht ein Interferogramm, aus diesem erhält man durch Fourier-Transformation das eigentliche Spektrum. Die Funktionsweise des Spektrometers ist ausführlich in [Lus01], [Mag99] und [Pri00] beschrieben.

Die Besonderheit dieses Aufbaus besteht darin, daß durch eine externe Detektorposition (D3 in Abbildung 4.1) hinter der Kammer Transmissionmessungen möglich sind. Als Detektor dient ein **Mercury - Cadmium - Telluride - Detektor** (MCT), dessen Nichtlinearität durch die entsprechende Software [OPUS] ausgeglichen wird. Er muß zwei Stunden vor Messbeginn mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

Der notwendige Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-8}$ Pa wird durch ein mehrstufiges Pumpsystem aus Drehschieberpumpe (Vorpumpe), Ionengetterpumpe, Titan-Sublimations-Pumpe (TSP) gewährleistet, letztgenannte wird ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlt

Außerdem steht ein LEED-System (Omicron SPECTA-LEED) an der UHV-Kammer zur Verfügung. Diese Abkürzung steht für **Low Energy Electron Diffraction**. Mit diesem Gerät können Aufnahmen durch Beugung niederenergetischer Elektronen gemacht werden und ist deshalb zur Untersuchung von Oberflächen geeignet. Bei meinen Experimenten wurden LEED-Messungen versucht. Da CaF_2 jedoch ein Isolator ist, kam es zu Aufladungseffekten, die das Beugungsbild zunichte machten. LEED-Messungen bei Isolatoren gelingen im Allgemeinen nicht so ohne weiteres, in speziellen Fällen kann eine Aufnahme möglich sein, sofern man schnell genug ist oder geringe Primärströme verwendet [Kön95].

Ein wassergekühlter auf Elektronenstoßheizung basierender Metallverdampfer (Omicron EGM3) erlaubt die Beschichtung von Proben. Die Dicke der Beschichtung wird durch ein Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät (TECTRA, MTM-10) ermittelt. Aus der Änderung der Schwingungsfrequenz kann auf die Massenzunahme geschlossen werden. Hierbei wird die Ofenposition durch den sogenannten „Tooling-faktor“ berücksichtigt. Wegen des Einfallswinkels beträgt der Fehler in den ermittelten Dicken bis zu 15 % [Lus01].

Ein Feindosierventil (Varian) ermöglicht die gezielte Zugabe von Gasen während oder nach der Messung. Bei meinen Experimenten habe ich mich auf die Zugabe von CO (Reinheit 99,997 %) nach Beendigung des Aufdampfprozesses beschränkt.

4.2 Der Probenhalter

Durch die Größe der CaF_2 -Kristalle ergab sich die Notwendigkeit eines neuen Probenhalters, den ich konstruiert habe. Er ist abgebildet in 4.2. Er wurde in der institutseigenen mechanischen Werkstatt gefertigt. Als Material wurde OFHC-Kupfer (Oxygen Free High Conductivity) verwendet, dieses Material ist sauerstofffrei und besonders UHV-geeignet. Der Kupferkegel enthält ein Gewinde, damit es am Manipulatorstab befestigt werden kann. Mittels einer Blattfeder (Edelstahl) und zweier Schrauben kann der Kristall in das

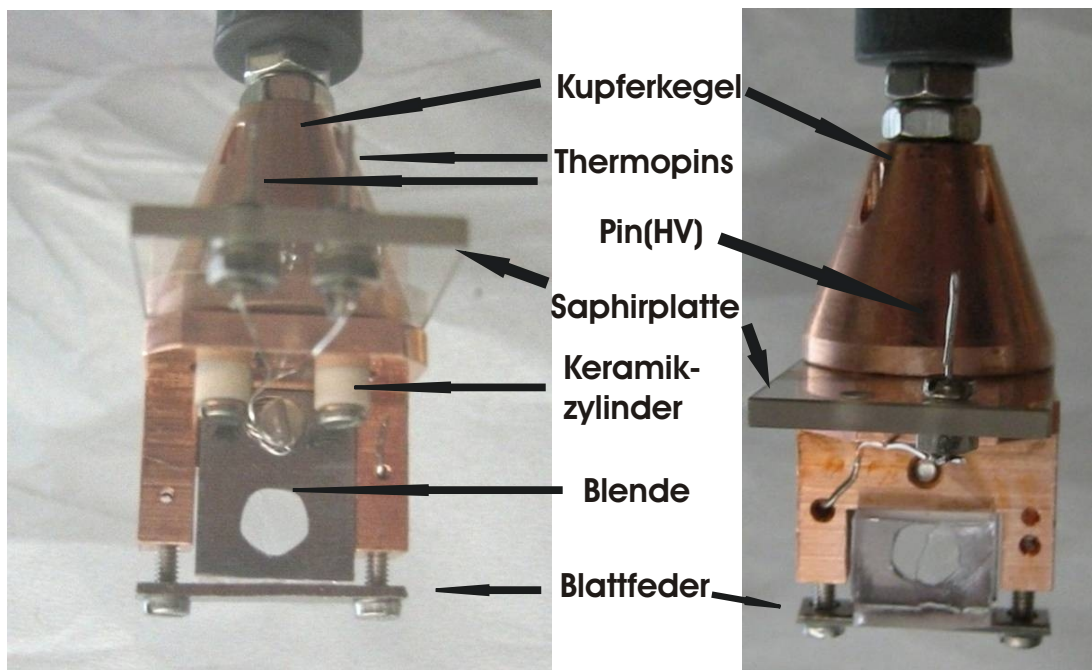


Abbildung 4.2: Der Probenhalter aus OFHC-Kupfer mit CaF_2 -Kristall und Tantal-Blende. Nähere Erläuterungen sind im Text.

T-Stück eingespannt werden. Hinter dem Kristall ist ein Tantal-Blech geschraubt, in das

eine Blende von 5 mm Durchmesser gebohrt ist. Zwischen dem kristallhaltenden T-Stück und dem Kegel befindet sich eine Saphir-Platte mit 3 Pins. Zwei der Pins sind mit Chromel- und Alumeldrähten (Alumel: 95 %: Ni, 5 %: Al, Mn, Si ; Chromel: 90 %: Ni, 10 %: Cr) mit dem T-Stück verbunden und ermöglichen so die Temperaturmessung mittels eines Thermoelements. Der 3. Pin dient dem Anlegen von Hochspannung (HV). Wegen des Keramikzylinders ist er mit der Saphirplatte und dem T-Stück jedoch nicht mit dem Kupferkegel verbunden. Der Grund besteht darin, daß eine Spannung an den Kristall gelegt werden kann, ohne den Kupferkegel und damit den Manipulator und die übrige Apparatur unter Spannung zu setzen, weil die Saphirplatte eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, ohne jedoch elektrisch leitend zu sein.

4.3 Probenpräparation und Ablauf der IR-Messungen

Die CaF_2 -Kristalle entstammen der Firma Zeiss und haben die Maße 25,47 mm x 16,25 mm x 11,45 mm. In dieser Geometrie konnte kein Probenhalter entwickelt werden, da dieser nicht mehr in den Transferstab und durch das Transfersystem gepasst hätte.

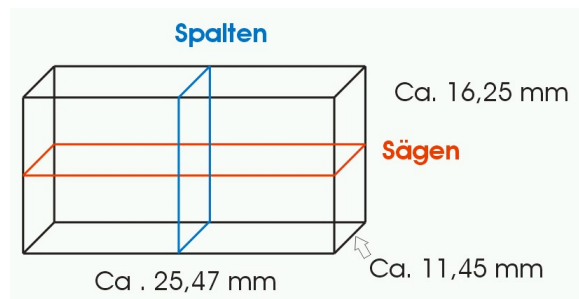


Abbildung 4.3: CaF_2 -Kristalle mit Spalt- und Sägefläche

Deshalb wurden die Kristalle zwei mal halbiert, was in Abbildung 4.3 illustriert ist: In der $\{111\}$ -Ebene konnten die Kristalle an Luft mit einem Hammer und einer geeigneten Klinge gespalten werden. Da jedoch senkrecht zur $\{111\}$ -Ebene keine Spaltebene vorhanden ist, mußten die Kristalle gesägt werden. Dies wurde hier im Haus mittels einer Diamantsäge vorgenommen, wobei als Kühlmittel Isopropanol und Ethanol verwendet wurde. Anschließend wurden die Kristalle im Ultraschallbad in Isopropanol bzw. Ethanol für ca. 30 min gereinigt und in den Probenhalter eingebaut. Beides wurde vor dem Einbau in die UHV-Kammer im Transfersystem für mindestens eine Stunde ausgeheizt. Verwendet wurden hierfür 5 A.

Bei einem Druck in der Transferkammer von $< 8 \cdot 10^{-8}$ mbar wurde das Plattenventil geöffnet und der Probenhalter mit Hilfe des Transferstabes in die UHV-Kammer eingeführt, am Manipulator befestigt und die PINs eingefädelt. Nach erfolgreichem Test der Anschlüsse

wurde gegebenenfalls nochmals geheizt. Unmittelbar vor der Messung wurde die TSP eingeschaltet, um den Druck zu optimieren. Nach dem UHV-Spalten des Kristalls wurden die Manipulatorparameter für die Kammermitte per Teleskop bestimmt und anschließend die Aufdampfrate des vorgeheizten Ofens durch die Quarzwaage ermittelt. Hierbei wird der Ofenposition in Bezug auf den Normalenvektor der Substratebene Rechnung getragen, indem ein „Tooling-faktor“ mitberücksichtigt wird. Zur Kontrolle wird die Ofeneichung nach Beendigung des Aufdampfprozesses wiederholt. Vor dem Aufdampfen wird eine Referenzmessung durchgeführt, hierbei wird CaF_2 / Vakuum mit 300 Scans, einer Blende von 2 mm und einer Auflösung von 32 cm^{-1} aufgenommen. Die nachfolgenden Spektren wurden durch diese Referenz dividiert, man erhält also Relativspektren. Diese wurden mit 100 Scans aufgenommen, die Blendengröße und Auflösung wurde beibehalten. Die Aufnahme von 10 - 20 Spektren vor dem Öffnen und nach dem Schließen des Ofen-Shutters dient der Kontrolle der Detektorstabilität. Eine Driftkorrektur ist bei Bedarf prinzipiell möglich, war aber bei meinen Messungen nicht nötig. Während des Aufdampfens werden im 7 - 8 - Sekunden Takt Spektren aufgenommen. Bei einer durchschnittlichen Aufdampfrate von $1,72 - 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ nm} / \text{sec}$, was 1 nm in 9 - 10 min entspricht, ergibt das eine Auflösung im Submonolagenbereich.

Nach Beendigung des Aufdampfprozesses wurde eine LEED-Messung versucht, die jedoch jedesmal aufgrund von Aufladungseffekten, die den Isolatoreigenschaften des Substrats zugeschrieben werden, mißlingen.

Für die weitere Messung bei Gasangebot wurde die Probe gekühlt, dies geschieht mit flüssigem Stickstoff, der in den auf dem Manipulator befindlichen Kryostaten. Die Temperatur an der Probe beträgt etwa 100 K. Um die Änderungen aufgrund des Gases zu messen, wurde zunächst mit einer 5 mm - Blende und einer Auflösung von 2 cm^{-1} eine neue Referenz, nämlich Cu-Film / CaF_2 / Vakuum aufgenommen. Die nachfolgenden Relativspektren wurden bei gleicher Blende und gleicher Auflösung gewonnen. Verglichen mit dem Aufdampfprozess ist hier eine größere Blende nötig, da aufgrund des Cu-Films die Transmission auf wenige Prozent abgesunken ist.

Die bessere Auflösung wird gewählt, da bei Gasangebot die Ausbildung eines Peaks detektiert werden soll, dessen Verlauf gut spektroskopiert werden soll. Dieser Peak entspricht der Streckschwingung des CO.

Die ersten 10 Spektren dienen wieder der Kontrolle der Detektorstabilität. Nun wird das Feindosierventil geöffnet bis der Druck durch das einströmende Gas $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ beträgt. Bei meinen Messungen habe ich ausschließlich CO verwendet.

Nach Beendigung des Gasangebots wird wieder die Detektordrift kontrolliert. Sobald sich die Probe wieder auf Raumtemperatur erwärmt hat, kann sie über das Transfersystem ausgeschleust werden, was ich für gewöhnlich am Tag nach der IR-Messung vorgenommen habe.

Da der Kristall aufgrund seiner Größe nicht mit dem atomaren Kraftmikroskop (AFM) untersucht werden kann, wird eine Schicht von ca. 1 - 2 mm an Luft mit Hilfe einer Rasierklinge und eines Hammers abgespalten. Man erhält ein Plättchen von ca. 11,45 mm x 8,1 mm x $\approx 2 \text{ mm}$ (Länge x Breite x Dicke), auf der sich die zu untersuchende Kupferschicht befindet. Um Aufladungseffekte bei der AFM-Messung zu vermeiden, wurde Leitsilber an

den Rand des Blättchens angebracht, um das Abfließen der Ladung zu ermöglichen. Die AFM-Messungen sind in den Kapiteln 4.6 und 7 detailliert beschrieben.

4.4 Das Filmwachstum von Kupfer auf CaF_2 und Infrarotspektroskopie

Das Filmwachstum von Kupfer auf CaF_2 wurde mittels Infrarotspektroskopie untersucht, wobei alle Spektren in Transmission mit zur CaF_2 -Oberfläche senkrechtem Einfallswinkel aufgenommen wurden. Als Substrat ist CaF_2 unter anderem deshalb geeignet, weil es für Infrarotlicht im Bereich oberhalb $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ transparent ist. Zu Beginn einer Messreihe

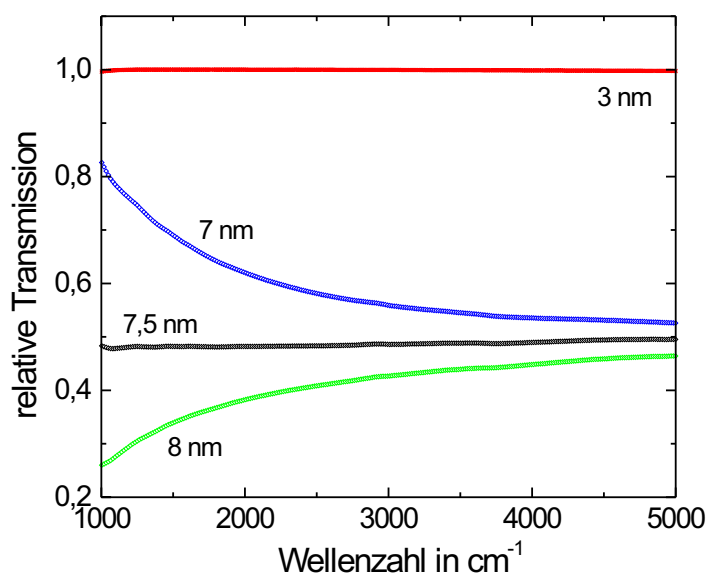


Abbildung 4.4: Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei Raumtemperatur auf CaF_2 aufgedampft wurde. Die jeweiligen Dicken sind direkt an den Spektren angegeben.

wird als Referenz das Transmissionspektrum des CaF_2 -Kristalls im Vakuum aufgenommen, die nachfolgenden Spektren sind Relativspektren, sie werden durch das Referenzspektrum dividiert. Bevor die Probe bedampft wird, werden zunächst einige Spektren des CaF_2 -Kristalls gemessen. Da man bei diesen Spektren dasselbe Signal erhält wie bei der Referenzmessung, ergibt das die 100 % -Linie. Dieses Vorgehen verfolgt den Zweck der Kontrolle, ob sich der MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor) tatsächlich in der stabilen Phase befindet. Mit dem Öffnen des Ofenshutters können Kupferatome auf den Kristall treffen und adsorbieren. Deshalb ist zu erwarten, daß das Adsorbat den transmittierenden Strahl beeinflusst, was sich in den Relativspektren als Abweichung von der 100 % - Linie mit zunehmender Schichtdicke auswirkt. Ein Spektrum ist in Abbildung 4.4

gezeigt. Hier wurde Kupfer bei Raumtemperatur auf CaF_2 aufgedampft. Gut erkennbar ist, daß eine merkliche Änderung des Signals erst ab mehreren Nanometern Kupfer auftritt, das bedeutet, daß kleinere Dicken noch keinen Einfluß auf das relative Transmissionsspektrum haben. Die Ursache ist in der Art und Weise zu suchen, in welcher sich die Cu-Atome

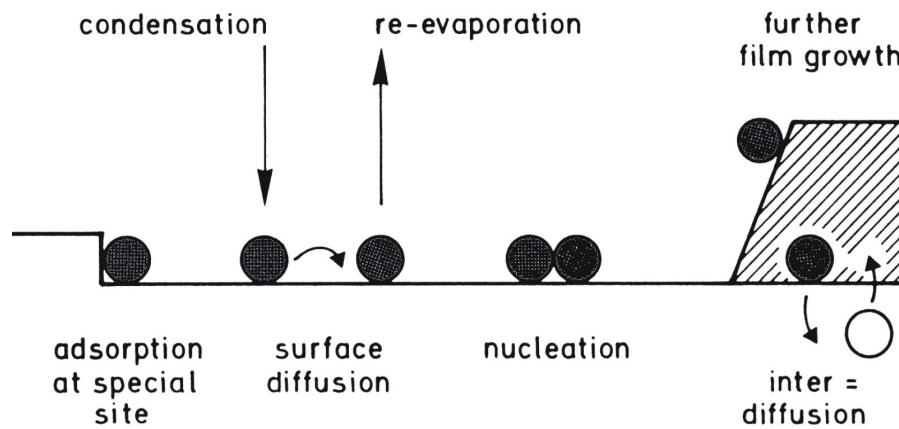


Abbildung 4.5: Schema der Prozesse, die bei der Adsorption auf einer Oberfläche auftreten: Adsorption, Desorption, Diffusion auf der Oberfläche, Keimbildung, Anlagerung an einer Kante, Inselwachstum, Substitution von Substratatom durch Adsorbatatom und umgekehrt. Die Adsorbatome sind dunkel dargestellt, die Substratome hell. Quelle: [Lue97]

anlagern. Die unterschiedlichen Prozesse sind für den Gleichgewichtszustand in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Aufdampfprozess selbst ist jedoch ein Nicht-Gleichgewichtsprozess, bei dem die Adsorption der Desorption überwiegt. Die Kupferatome treffen das Substrat, bleiben mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit haften, was man mit einem Sticking-Koeffizient S berücksichtigen kann, und können aufgrund ihrer kinetischen Energie auf der Oberfläche in zwei Dimensionen diffundieren. Treffen mehrere Adsorbatatome aufeinander, so entsteht ein Keim, an dem sich weitere Atome anlagern können. Weitere Ursachen für Keimbildung sind Oberflächendefekte, sowie Stufen oder Kanten, was mit den damit verbundenen Potentialminima, der sogenannten „Ehrlich - Schwoebel - Barriere“ ([Puc04]; aus [Rub02] nach [Ehr66], [Sch69]) zu begründen ist. Falls ein Atom die zur Desorption nötige Aktivierungsenergie besitzt, kann es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Substratoberfläche wieder verlassen.

Bei Aufdampfbeginn steigt die Anzahl der Keimzentren an, diese haben anfangs kleine Abmessungen. Im weiteren Verlauf bleibt die Anzahl auf einem nahezu konstanten Niveau, aber die schon vorhandenen Keime werden größer, da die neu auftreffenden Atome bei ihrer Diffusion an ihnen haften bleiben [Wei95]. Die verschiedene Arten des Filmwachstums lassen sich nach [Lue97] und [Rub02] in das in Abbildung 4.6 skizzierte Schema einordnen. Haften die Adsorbatatome stärker am Substrat als aneinander, tritt Lagenwachstum ein (4.6 a), dies ist auch unter dem Namen „Frank-van der Merwe - Wachstum“ bekannt. Ist die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen größer als mit dem Substrat, tritt Inselwachstum

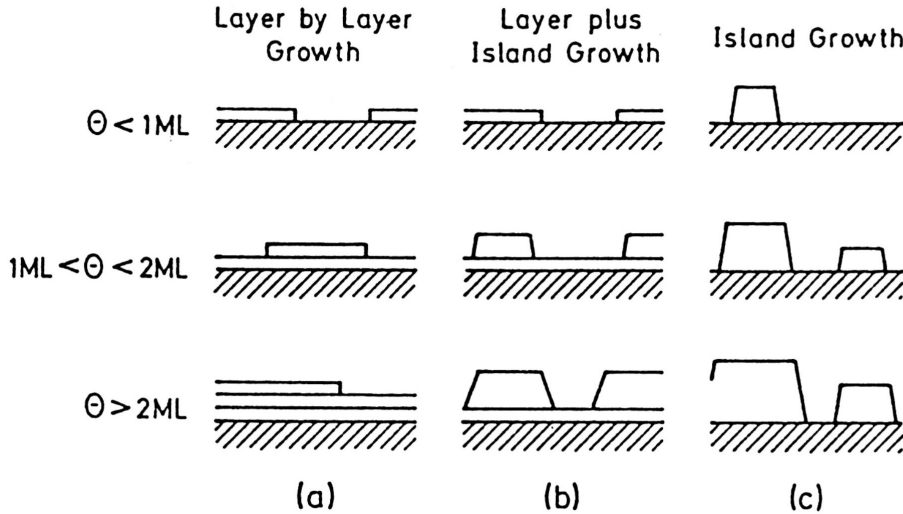


Abbildung 4.6: Klassifikation des Filmwachstums nach [Lue97]:

- a) Lagen- bzw. Frank-van der Merwe -Wachstum
- b) Lagen- und Inselwachstum : Stranski-Krastanov-Wachstum
- c) Insel- bzw. Vollmer-Weber-Wachstum

illustriert bei unterschiedlichen Bedeckungen Θ , die in Monolagen (ML) angegeben sind.

auf (4.6 c), dies wird auch als „Vollmer-Weber-Wachstum“ bezeichnet. Eine Mischform ist im Lagen- und Inselwachstum gegeben (4.6 b), das auch „Stranski-Krastanov-Wachstum“ heißt. Um die Form des Wachstums zu erklären, ist es ferner nötig, die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat zu betrachten. Der Film wächst epitaktisch auf, wenn die Adsorbatatome sich dem Gitter des Untergrundes anpassen können. Unterscheiden sich die Gitterkonstanten a zu sehr, treten solche Spannungen im Film auf, daß er aufreißt. Ein Maß für diese Abweichung der Gitterkonstanten ist die Gitterfehlanspassung η zwischen Substrat mit der Gitterkonstanten a_{Substrat} und a_{Adsorbat} der des Adsorbats nach [Zan88]:

$$\eta = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Adsorbat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (4.1)$$

Die Klassifikation dieser Fälle nach [Lue97] wird man anhand der Oberflächenspannung γ vorgenommen. Dies ist freie Energie pro Einheitsfläche, die zum Anbringen eines zusätzlichen Oberflächenstückes nötig wäre. In Abbildung 4.7 sind die Oberflächenspannung des Substrates γ_S , des Filmes γ_F und der Grenzschicht Substrat-Film $\gamma_{S/F}$ eingezeichnet. Der Winkel ϕ aus Abbildung 4.7 ist wie folgt definiert [Lue97]:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \phi \quad (4.2)$$

Nun gilt für das Lagen- bzw. Frank-van der Merwe -Wachstum:

$$\phi = 0 : \gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{S/F} \quad (4.3)$$

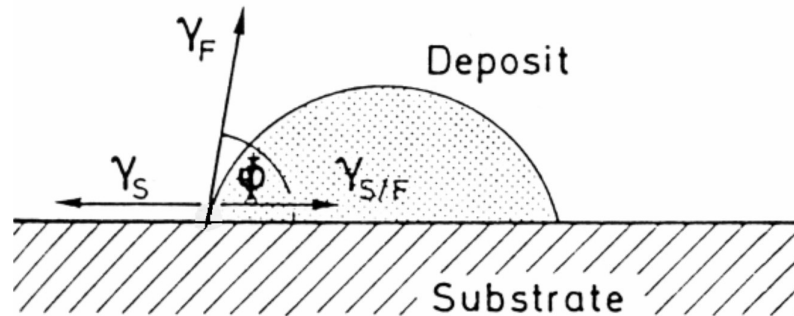


Abbildung 4.7: Oberflächenspannungen an einer Insel. Die Oberflächenspannung des Substrates ist mit γ_S bezeichnet, die des Filmes mit γ_F und die der Grenzschicht Substrat-Film mit $\gamma_{S/F}$. Nähere Erläuterungen sind im Text gegeben. Quelle: [Lue97]

Entsprechend gilt für Insel- bzw. Vollmer-Weber-Wachstum:

$$\phi > 0 : \gamma_S < \gamma_F + \gamma_{S/F} \quad (4.4)$$

Wie in den AFM-Bilder in Kapitel 7 gezeigt wird, wächst Kupfer auf CaF_2 inselförmig, wobei die Inseln auf der Substratoberfläche verteilt sind und voneinander statistische Abstände haben. Daraus folgt, daß bei kleinen Dicken das Licht an vielen Stellen tatsächlich durch den Film gelangen kann, ohne merklich durch die Kupferinseln beeinflusst zu werden. Dies ist der Grund, weshalb in der Spektrenreihe 4.4 bei 3 nm Kupfer die nahezu unveränderte 100 % -Linie gemessen wird.

Mit zunehmender Dicke nimmt die relative Transmission ab. Das bedeutet daß weniger Licht transmittiert wird. Dies ist darin begründet, daß das Infrarotlicht Phononen in den Kupfer-Clustern anregen oder gestreut oder beim Übergang vom Substrat zum Adsorbat teilweise reflektiert werden kann. Die angegebene Dicke ist nicht als Absoluthöhe der Cluster, sondern als effektive Dicke, die einem glatten, geschlossenen Film dieser Dicke entsprechen würde, als Maß für die aufgedampfte Masse zu verstehen.

Eine Veränderung der Transmission macht sich zunächst für große Wellenzahlen - also kleinen Wellenlängen - bemerkbar.

Charakteristisch für die relativen Transmissionsspektren während des Aufdampfprozesses ist, daß es bei zunehmender Dicke und damit abnehmender Transmission mehrere Relativspektren gibt, welche nahezu unabhängig von der Wellenzahl verlaufen. Dieses Phänomen nennt sich **Perkolation**. In Abbildung 5.1 ist gezeigt, daß bei einem bei Raumtemperatur aufgedampften Film von Cu / CaF_2 die Perkolation bei ca. 7,5 nm eintritt. Bei dieser Dicke beginnen die Inseln sich gegenseitig zu berühren, d.h. man könnte von einer Substratkante zur anderen einen durchgängigen Pfad durch die Inseln finden, womit die Gleichstromleitfähigkeit des Adsorbats einsetzt. Perkolation bedeutet nicht, daß ab dieser Dicke eine geschlossene Schicht vorliegt; erfahrungsgemäß befinden sich noch viele „Löcher“ im Film, also Stellen, auf denen noch kein Adsorbat haftet.

4.5 Adsorption von CO und SEIRA

Eine effektive Methode, um die Rauigkeit von Filmen zu untersuchen, besteht darin, nach Beendigung des Aufdampfvorganges durch Öffnen eines Feindosier-Ventils Moleküle eines bestimmten Gases - in meinem Falls CO - anzubieten, hierbei wird der Kammerdruck auf ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar erhöht. Ziel hierbei ist es, die Schwingungen der adsorbierten Moleküle durch Infrarotspektroskopie zu messen und dadurch Rückschlüsse auf die Adsorptionsplätze und damit wiederum auf die Rauigkeit der Oberfläche zu ziehen.

Die Eigenschaft der Moleküle an einer Oberfläche zu haften im Sticking-koeffizient S berücksichtigt. Für die Temperaturabhängigkeit des Stickingkoeffizienten gilt [Puc04]:

$$S \sim \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

Hieran ist ersichtlich, daß bei tieferer Temperatur die Moleküle besser haften. Dies ist der Grund, warum die Probe vor Beginn des Gasangebotes auf flüssig-Stickstoff-Temperatur gekühlt wird. Die Temperatur beträgt hierbei 100 K. In der Literatur wird als Desorptionstemperatur von CO von Cu 150 K [Eve99] sowie 175 K [Coo96a] angegeben. Das Auftreten von unterschiedlichen Angaben ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Desorptionstemperatur von der Bedeckung abhängen kann.

Da bei dieser Messung die Änderung der Infrarotspektren durch die Adsorption von CO von Interesse ist, wird eine neue Referenz - Cu / CaF₂ / Vakuum - aufgenommen, auf die sich die CO-Spektren beziehen. Mit dem Öffnen des Ventils ist demnach zu beobachten, wie aus der 100%-Linie eine Basislinienänderung und ein oder mehrere Peaks entstehen. Um ein Maß zu haben, welche Menge an Gas zur Adsorption zu Verfügung steht, wird das Gasangebot E (für engl. exposure) wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} E &:= \int p \, dt \\ &\approx \sum_i p_i \Delta t_i \end{aligned} \quad (4.6)$$

Da die Aufzeichnung des Druckes in Zeitabständen von ca. 3 sec vorliegt, muß in der Berechnung das Integral über den Druck durch die Summe über die Zeitintervalle approximiert werden, was eine gute Näherung darstellt. Die Einheit des Gasangebotes ist das Langmuir (1 L), wobei

$$1 \text{ L} = 1,333 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s} = 1,333 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} \quad (4.7)$$

Der Absolutwert des Gasangebotes ist fehlerbehaftet. Der größte Beitrag zum Absolutfehler des Gasangebotes rührt von der Unsicherheit der Druckmessung her. Die verwendete Ionisationsröhre wurde auf Stickstoff geeicht [Lus01], die relative Ionisationswahrscheinlichkeit von CO bezogen auf Stickstoff beträgt 1,07 [Hen94]. Dies liegt so nahe bei 1, daß diese Ungenauigkeit ebenfalls vernachlässigt wurde. Um den Fehler der Druckmessung durch die

Ionisationsröhre abzuschätzen, betrachte ich die die Abweichung mit dem von der Ionengetterpumpe angezeigten Werte. Die Abweichung war unterschiedlich groß, teilweise sogar im Bereich von 30 %, deshalb sollte in dieser Größenordnung auch der Fehler in der Dosis liegen. Als weitere Fehlerquellen ist das Restgas zu nennen, das hier vernachlässigt wurde. Der Fehler der Dosis ist zu beachten, falls das Gasangebot mit Literaturangaben verglichen wird. Innerhalb der Diplomarbeit ist der Vergleich jedoch gut gerechtfertigt, da die Druckmessung jedesmal auf gleiche Weise vonstatten ging.

Die Gaszufuhr wird so lange aufrecht erhalten, bis Sättigung eintritt. Sättigung bedeutet, daß zusätzliches Gasangebot keine weitere Änderung in den Spektren bewirkt.

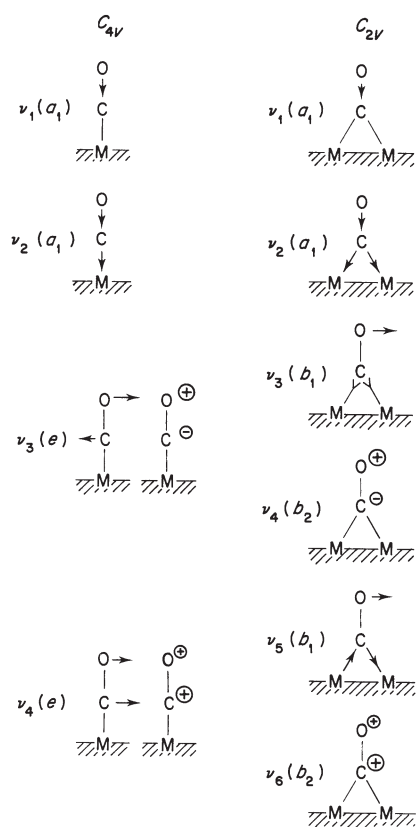


Abbildung 4.8: Adsorption von CO: Die Eigenschwingungen mit Koordinationszahl 1 (links) und Koordinationszahl 2 (rechts). Nähere Erläuterungen befinden sich im Text. Quelle: [Ric79]

Im gasförmigen Zustand besitzt CO die Frequenz 2143 cm^{-1} ([Gue03], [Kam94]).

Die Anlagerung von CO auf Metall erfolgt in der Art und Weise, daß sich der Kohlenstoff am Metall befindet und der Sauerstoff vom Metall wegzeigt. Dies ist in den Abbildungen 4.8 und 4.9 zu sehen. Das CO-Molekül geht eine chemische Bindung mit dem Metall ein, es liegt Chemisorption vor. Die Koordinationszahl besagt, mit wie vielen Metallatomen das CO-Molekül in Wechselwirkung steht. Mit zunehmender Koordinationzahl des CO-

Platzes vermindert sich die CO-Frequenz, das bedeutet je mehr Cu-Atome in die Bindung involviert sind, desto stärker die Bindung und desto kleiner die Schwingungsfrequenz des CO. Das Intervall zwischen 1700 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} ist charakteristisch für die Koordinationszahl 3, entsprechend können die Wellenzahlen zwischen 1900 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} einem mit 2 Cu-Atomen wechselwirkendem CO-Molekül zugeordnet werden. Schließlich erkennt man an den Wellenzahlen 2000 cm^{-1} - 2100 cm^{-1} die on-top-Position [Tol03], [Pri79]. Die Streckschwingung ist in Abbildung 4.8 zu sehen.

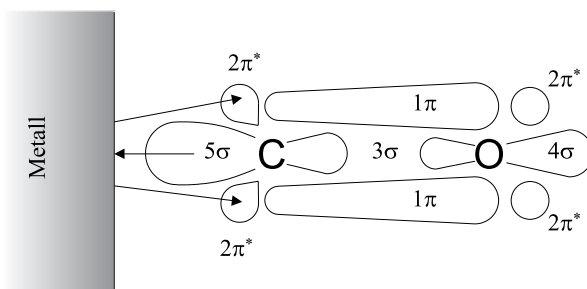


Abbildung 4.9: Der Donation - Backdonation - Mechanismus für chemisorbiertes CO. Quelle: [Hof83].

Neben der Chemisorption gibt es noch Physisorption und Multilagenwachstum. Für meine Experimente Cu / CaF₂ kann jedoch nur die Chemisorption auftreten, da CO bei einer Temperatur von 100 K angeboten wurde. Physisorption kann ich ausschließen, da dieser Effekt nur unterhalb von 35 K auftritt [Eve99]. Multilagen können bei 100 K ebenfalls nicht vorkommen, da sie bereits bei 25 K desorbieren würden [Eve99].

Die Verstärkung der Absorptionsbanden in IR-Spektren von ultradünnen Film in Anwesenheit von diskontinuierlichen bzw. inselartigen Ag- und Au-Schichten im Nanometerbereich wurden in den 1980-iger Jahren von Hartstein entdeckt [Har80]. Dies führte zur Entdeckung des SEIRA-Effektes (SEIRA = Surface - Enhanced IR Absorption). Der SEIRA-Effekt wird bei s- und in p-Polarisation in Reflexion gemessen (aus [Tol03] nach [Nis93a]), in ATR (Attenuated Total Reflection) (aus [Tol03] nach [Hat91], [Suz88]) und in Transmission bei senkrechtem Einfall (aus [Tol03] nach [Nis91a]) beobachtet, er tritt hauptsächlich an den Seitenwänden der Metallinseln auf (aus [Tol03] nach [Suz99], [Nis93b], [Nis91b]).

Betrachtet man die Inseln unter der Annahme, daß sie beispielsweise durch Ellipsoiden modelliert werden können: Das lokale elektrische Feld um den Ellipsoiden ist die Summe aus dem polarisierenden, angelegten elektrischen Feld und dem induzierten Feld. Da die Feldlinien immer senkrecht zur Oberfläche stehen müssen, ist deren Dichte und damit die Feldstärke an Spitzen oder Stellen mit kleinem Krümmungsradius besonders groß. Dies gilt entsprechend auch an der realen Inselnform, die selbstverständlich vom Ellipsoiden abweicht. Der Elektromagnetische Effekt gilt als Hautverursacher des SEIRA-Effektes [Tol03]. Die IR-Strahlung verstärkt die Größe des elektrischen Feldes im Molekül und damit die Absorption, wenn das Molekül sich in der Nähe einer gekrümmten Oberfläche (aus [Tol03] nach [Ali99], [Mat99], [Jia01]), einer rauen Oberfläche (aus [Tol03] nach [Mar99]) oder eines

inhomogenen-inselartigen Filmes (aus [Tol03] nach [Met84]) befindet.

Wird das elektrische Feld im Metallfilm verändert, beeinflußt dies die Leitfähigkeit.

Der SEIRA-Effekt wird ausgenutzt in chemischer und biochemischer IR-Sensorik und in der Untersuchung von Langmuir-Blodgett-Filmen und self-assembled monolayers (aus [Tol03] nach [Ata99], [Zha99], [Zha98], [Bad96], [Lee98]). Er kann auf chemische (aus [Tol03] nach [Kel97]) und auf bio-chemische (aus [Tol03] nach [Kel97], [Kuh98], [Bro02]) Sensorik ausgedehnt werden.

Die Bindung des CO an Metall ist mit einem Transfer von Elektronen verbunden. Im Allgemeinen unterscheidet man 2 Fälle [Tol03]:

1. Das Molekül spendet ein Elektron an das Metall, dies nennt man „Donation“.
2. Das Metall gibt Elektronen des gefüllten d-Orbitals ab in den niedrigsten unbesetzten Molekülzustand (LUMO = **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital). Dies wird als „Backdonation“ bezeichnet.

In beiden Fällen ändert sich die Anzahl der zur Leitfähigkeit beitragenden Ladungsträger im Film! Für CO auf Cu liegt nach [Kam94] eine $4sp\sigma$ -CO 5σ -Wechselwirkung vor. Die π -Backdonation in das antibindende Molekülorbital ist dominant. Dies schwächt die CO-Bindung und vermindert die Streckschwingungsfrequenz (aus [Kam94] nach [Bly64]).

4.5.1 Basislinienberechnung

Zur theoretischen Beschreibung des Basislinienänderung bei zunehmendem CO-Angebot, bedient man sich nach [Fah02] der für die Transmission T geltende Näherungsformel:

$$T(\omega) = 4n \left[(1+n) \left(1+n+2\omega c^{-1} dIm\chi_{mf}(\omega) \right) \right]^{-1} \quad (4.8)$$

Hier sind n der Brechungsindex des Substrates, d die Filmdicke, c die Lichtgeschwindigkeit und dielektrischen Suszeptibilität $\chi_{mf}(\omega)$. Für deren Imaginärteil läßt sich folgende Abschätzung angeben:

$$\Delta Im\chi_{mf}(\omega) = \frac{\partial Im\chi_{mf}(\omega)}{\partial(\omega_p^2)} \Delta\omega_p^2 + \frac{\partial Im\chi_{mf}(\omega)}{\partial\omega_\tau} \Delta\omega_\tau \quad (4.9)$$

Diese beruht darauf, daß Änderungen der dielektrischen Suszeptibilität auf Änderungen der Plasmafrequenz und der Streurrate $\omega_\tau = \frac{1}{\tau}$ zurückgehen. Somit ergibt sich für die adsorbat-induzierte Basislinienänderung:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2\omega c^{-1} dIm\chi_{mf}(\omega)}{1+n+2\omega c^{-1} dIm\chi_{mf}(\omega)} \cdot \left[-\frac{\Delta\omega_p^2}{\omega_p^2} - \frac{\Delta\omega_\tau}{\omega_\tau} \left(\frac{\omega^2 - \omega_\tau^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \right) \right] \quad (4.10)$$

Um nun aus der Basislinienänderung die Änderung der Leitfähigkeit zu berechnen, verwendet ich die statische Leitfähigkeit (Formel 3.9) in der Form:

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{\omega_P^2}{\omega_\tau} \quad (4.11)$$

Hierbei ist ω_P die Plasmafrequenz und $\omega_\tau = \frac{1}{\tau}$ die Streurrate. Variieren diese beiden Größen, läßt sich für die Änderung der statischen Leitfähigkeit folgendes angeben:

$$\Delta\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial\omega_P} \Delta\omega_P + \frac{\partial\sigma}{\partial\omega_\tau} \Delta\omega_\tau \quad (4.12)$$

$$= \frac{2\varepsilon_0\omega_P}{\omega_\tau} \Delta\omega_P - \frac{\varepsilon_0\omega_P^2}{\omega_\tau^2} \Delta\omega_\tau \quad (4.13)$$

$$= \sigma \left(\frac{2\Delta\omega_P}{\omega_P} - \frac{\Delta\omega_\tau}{\omega_\tau} \right) \quad (4.14)$$

Somit lautet das Ergebnis:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{2\Delta\omega_P}{\omega_P} - \frac{\Delta\omega_\tau}{\omega_\tau} \quad (4.15)$$

4.6 Funktionsweise des AFM und Ablauf der AFM-Messungen

Das atomare Kraftmikroskop (engl: **atomic force microscope** = AFM) kann in einer Reihe verschiedener hochauflösender Mikroskope wie Feldemissionsmikroskopie, Transmissions-Elektronenmikroskopie, Raster-Elektronenmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie gesehen werden. Es hat gegenüber den letztgenannten jedoch entscheidende Vorteile: Da das Rastertunnelmikroskop auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt basiert, muß eine Spannung zwischen Spitze und Probe, die sogenannte Tunnelspannung, angelegt werden, diese grenzt die Anwendbarkeit des Rastertunnelmikroskops auf leitende Oberflächen ein. Diese Einschränkung ist beim AFM nicht gegeben. Da das Meßverfahren auf der Atomkraft beruht, ist es sowohl für leitende als auch nicht-leitende Oberflächen geeignet. Beim Transmissionselektronenmikroskop ergeben sich dadurch Nachteile, daß die Probe sehr dünn sein muß, damit ausreichend Intensität durch das zu untersuchende Material hindurch auf den Detektor gelangen kann; hinzu kommt, daß die Oberfläche warm oder sogar heiß werden kann, was zur Modifikation oder bei organischen Substanzen bis hin zur Zerstörung führen kann [Dem96]. Das AFM bietet auch in diesem Punkt Vorteile. Da keine Erhitzung vorliegt, dehnt sich die Anwendbarkeit auch auf biologische Aspekte aus und die Geometrie bzw. die Größe der Probe erfährt nur dahingehend eine Einschränkung, daß sie eben unter das Mikroskop passen muß. Die Schwierigkeit in der Entwicklung des AFM lag in der Steuerung

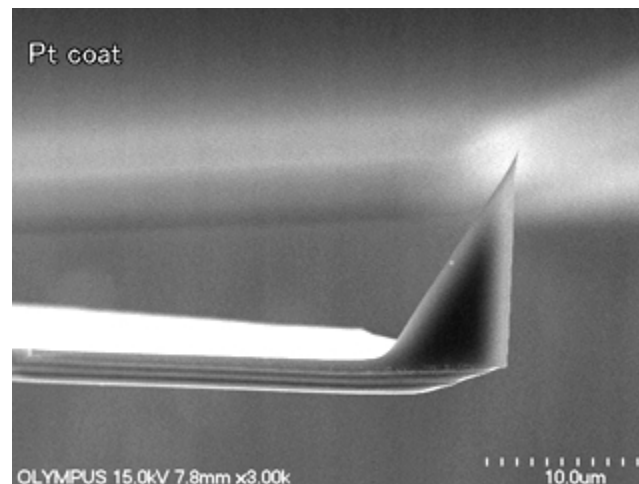


Abbildung 4.10: Leitender Cantilever vom Typ AC240TM(SP3) (Aromatic Force F&E GmbH, Mannheim, bzw. Olympus, Japan). Er besteht aus Si, beschichtet mit 25 nm Pt. Seine Eigenschaften sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Nähere Erläuterungen befinden sich im Text. Quelle: [Oly]

der Spitze gegenüber dem Untergrund sowie Detektion von kleinsten Kraftänderungen.

Aktuelle Weiterentwicklungen des AFM sehen auch Messung unter Hochvakuumbedingungen und tiefen Temperaturen vor. Bei dem in unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung

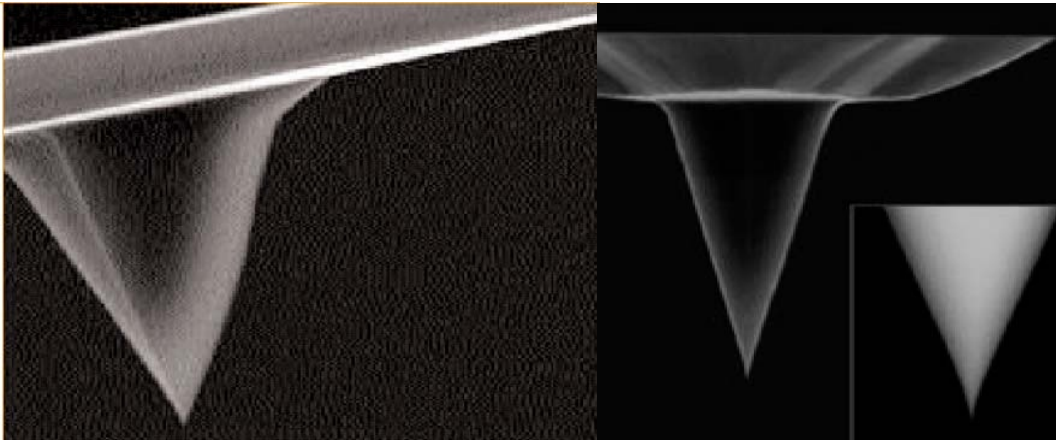


Abbildung 4.11: Nichtleitender Cantilever vom Typ RTESP (Veeco Instruments GmbH, Mannheim). Er besteht aus Si. Seine Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Nähere Erläuterungen befinden sich im Text.

stehenden AFM handelt es sich um ein Multimode-AFM (MMAFM-2, Veeco Instruments GmbH, Mannheim), es ist für die Messung an Luft ausgelegt, bietet aber darüber hinaus die Möglichkeit mittels einer Flüssigkeitszelle in Flüssigkeiten zu messen. Daß mit dem vorhandenen AFM nicht im Ultrahochvakuum gemessen werden kann, bringt für Messungen an CaF_2 insofern keine Nachteile mit sich, da in [Rei96] gezeigt wurde, daß die UHV-AFM-Messung im Vergleich zu der an Luft keine signifikante Änderungen im Bild ergaben. Ein UHV-AFM wäre unter dem Gesichtspunkt interessant, wenn damit die Möglichkeit verbunden wäre, bei gleicher Temperatur zu messen, bei der auch der Aufdampfprozess stattfindet, ohne vorher abzukühlen oder auf Zimmertemperatur erwärmen zu müssen, denn bei unserem AFM finden alle Messungen bei Raumtemperatur statt.

Die Funktionsweise des AFM beruht darauf, daß eine Spitze die Probenoberfläche rasterartig entlangfährt und dabei der Atomkraft unterliegt, also der gegenseitigen Anziehung von Oberfläche und Spitze, die abstandsabhängig ist und eine Auslenkung bedingt. Der springende Punkt ist der Nachweis dieser winzigen Auslenkung und damit die Abbildung der Oberfläche. Dies wird unter Verwendung eines Lasers realisiert: Die eigentliche Spitze ist auf einem Biegebalken angebracht, der im Fachjargon „Cantilever“ heißt. Die verwendeten Spitzen sind in den Abbildungen 4.10 und 4.11 zu sehen.

Der Cantilever wird mit Hilfe einer Pinzette in einen Spitzenhalter eingespannt, in der er durch Federkraft festgehalten wird. Der Spitzenhalter wird in das Mikroskop gelegt und durch Fixierschrauben befestigt. Nun läßt sich der Laser mittels zweier Schrauben auf den Cantilever richten. Zur Kontrolle, wie gut der Laser positioniert ist, kann der obere Geräteteil, den ich im folgenden als Aufnahmekopf bezeichnen will, abgenommen werden. Durch leichtes Hin- und Herdrehen ist zu beobachten, wie der Laserstrahl die rechte oder linke Kante des Cantilevers abbildet oder aber der Kernschatten erscheint, woraus man schließt, daß der Laser den Cantilever gut trifft. Der Cantilever wirkt wie ein Spiegel, reflektiert

demnach den Laserstrahl gemäß den Gesetzen der Optik: Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel.

Der reflektierte Strahl trifft auf eine Vier-Quadranten-Diode und somit ist es gelungen,

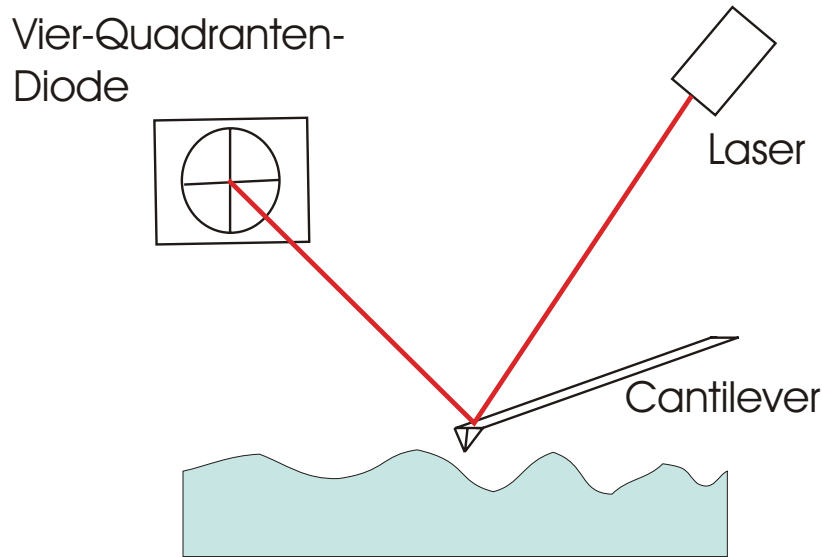


Abbildung 4.12: Skizze: Funktionsweise des atomaren Kraftmikroskops

Die Probe wird unter dem Cantilever bewegt, dessen x-y-Position fest bleibt. Die z-Position des Cantilevers variiert mit dem Höhenrelief der Probenoberfläche. Sie wird mit Hilfe eines auf eine Vier-Quadranten-Diode umgelenkten Laserstrahls detektiert. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu und die gezeichnete Probenoberfläche gibt nicht die tatsächliche Morphologie meiner Cu-Filme wider.

eine Auslenkung der Spitze durch die jeweils unterschiedliche Auftreffstelle des reflektierten Laser-Strahls zu detektieren, woraus die Software des AFM-Rechners ein Höhenrelief erstellt. Aufgrund dieser Methode ist die relative Bewegung von Spitze zu Probe dadurch realisiert, daß der Cantilever an fester Position bleibt und die Probe bewegt wird. Damit beim reflektierten Laserstrahl maximale Auslenkungen detektiert werden können, ist es nötig, die Diode so zu justieren, daß ohne Auslenkung gerade die Mitte der Vier-Quadranten-Diode anvisiert wird. Dies ist in [Abbildung 4.12](#) skizziert.

Nachdem diese Einstellung vorgenommen und gegebenenfalls die Resonanzfrequenz der Spitze durch „Autotune“ ermittelt ist, stellt der nächste Schritt das Annähern der Spitze dar. Das grobe Heranführen bis auf idealerweise ca. 50 - 200 nm muß von Hand gemacht werden. Erst die letzten Nanometer werden automatisch auf Knopfdruck durchgeführt. Beim manuellen Verringern des Abstandes zwischen Spitze und Probe ist darauf zu achten, daß die Einheit aus Spitzenhalter und Aufnahmekopf möglichst waagrecht bleibt, die Spitze darf nicht so nahe herangeführt werden, daß sie aufsitzt, weil das unweigerlich eine Beschädigung der Spitze zur Folge hätte. Erleichtert wird das Annähern durch das angebrachte Lichtmikroskop, dessen Bild auf einen Monitor übertragen wird. Durch Fokussieren

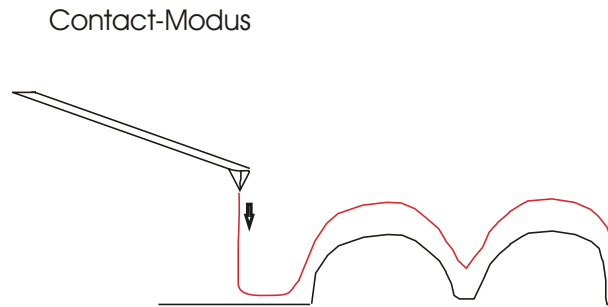


Abbildung 4.13: Skizze des Contact-Modus: die AFM-Spitze scant die Oberfläche, wobei sich die Probe unter der Spitze bewegt und der Abstand zwischen Probenoberfläche und Spitze durch die Elektronik konstant gehalten wird. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu und die gezeichnete Probenoberfläche gibt nicht die tatsächliche Morphologie meiner Cu-Filme wider.

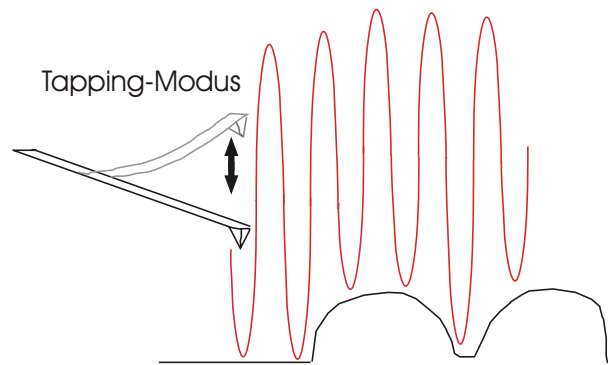


Abbildung 4.14: Skizze des Tapping-Modus: die AFM-Spitze oszilliert. Änderungen im Höhenrelief der Probenoberfläche haben Änderungen der Schwingungsamplitude zur Folge. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu und die gezeichnete Probenoberfläche gibt nicht die tatsächliche Morphologie meiner Cu-Filme wider.

der Spitze, der Oberfläche und des virtuellen Bildes der Spitze hinter der Oberfläche läßt sich der Abstand zwischen Spitze und Probe abschätzen. Weitere nützliche Anhaltspunkte liefern ein Miniteloskop und der angezeigte „rms“-Wert.

Beim automatischen Annähern ist darauf zu achten, daß der eingestellte Scanbereich klein ist. Sobald sich die Spitze in Wechselwirkung mit der Probe befindet, entsteht ein Bild und der Scanbereich kann vergrößert werden. Mit ihm verknüpft sind die Scangeschwindigkeit und die Scanfrequenz, die ebenfalls im Auge behalten werden sollten. Außerdem sollten verschiedene Parameter wie „Amplitude setpoint“, „proportional“- und „integral gain“, mit denen ein PID-Regler gesteuert wird, usw. kontrolliert und gegebenenfalls optimiert werden. Das Kriterium einer guten Einstellung besteht darin, das Höhenrelief zwischen Hin- und Rückscan zu vergleichen, ein weiterer Anhaltspunkt liefert das Phasenbild. Insgesamt ist zu sagen, daß es von der Laserposition über die Diode bis hin zur Software viele

Parameter gibt, an denen man manuell oder per Mausklick beliebig lange optimieren kann. Die notwendige Dauer hängt sehr stark vom Erfahrungsschatz des Experimentators ab.

Nun möchte ich mich den zwei unterschiedlichen Aufnahmetechniken widmen.

In Abbildung 4.13 und 4.14 sind der Contact-Modus und der Tapping-Modus im Vergleich zu sehen. Ich möchte darauf hinweisen, daß diese Abbildung lediglich dazu dient, die Unterschiede dieser beiden Modi zu skizzieren und daß die gezeichneten Inseln nicht maßstabsgetreu sind und auch nicht die exakte Morphologie widerspiegeln.

Im „Contact“-Modus liegt keine Schwingung der Spitze vor, sie gleitet an der Oberfläche entlang und wird entsprechend der Oberflächenstruktur ausgelenkt. Dieses Verfahren ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Für diesen Modus sind spezielle Spitzen erhältlich, wobei darauf zu achten ist, daß im Allgemeinen mehrere Spitzen auf einem Cantilever plaziert sind. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß man nicht ausschließen kann, daß einzelne Atome auf der Oberfläche verschoben werden. Hierzu ist anzumerken, daß dieser Effekt durchaus von Nutzen sein kann, wenn man die Oberfläche gezielt modifizieren möchte, wie es in anderen Arbeitsgruppen praktiziert wird [Dem96].

Nichtleitender Cantilever :	
<hr/>	
bezogen von :	Veeco Instruments GmbH, Mannheim
Typbezeichnung :	RTESP
Modus :	Tapping Mode
Material :	Etched Silicon
Federkonstante :	20 - 80 N / m
Cantilever Länge :	125 μm
Spitzenhöhe (tip height) :	15 -20 μm
Spitzenradius :	< 10 nm
Resonanzfrequenz :	200 - 400 kHz
Winkel (cone half angle) :	17,5 side, 15 front, 25 back
Bemerkungen :	geeignet für Strukturen kleiner als 200 nm Spitze ist symmetrisch-pyramidenförmig

Tabelle 4.2: Die Eigenschaften des nichtleitenden Cantilevers, eine Aufnahme dieses Spitzentyps ist in 4.11 zu sehen.

Bei der zweiten Aufnahmetechnik können derartige Modifikationen ausgeschlossen werden, da hier die Spitze die Oberfläche nicht berührt. Dieses Verfahren nennt sich „Tapping“-Modus und ist in Abbildung 4.14 skizziert. Die Spitze schwingt zunächst mit ihrer Resonanzfrequenz, die wie bereits erwähnt mittels „Autotune“ gefunden wird, in einem gewissen Abstand zur Oberfläche. Die Erhebungen der Oberfläche schlagen sich in einer Dämpfung

der Amplitude nieder, was durch den reflektierten Laser detektiert wird. Diesen Modus habe ich für meine Aufnahmen verwendet, da ich eine Modifikation der Oberfläche ausschließen wollte. Die Tapping-Spitzen sind nicht identisch mit den Contact-Spitzen.

Die in der Arbeitsgruppe vorhandene Cantilever sind in den Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 zusammengefasst. Die leitenden und hochdotierten Cantilever habe ich neu angeschafft. Die Vor- und Nachteile dieser Spitzen sowie deren Vergleich sind Thema im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

Im folgenden möchte ich das Augenmerk allgemein auf den Einfluß der Spitze auf das Meßergebnis richten.

Leitender Cantilever :	
<hr/>	
Lieferfirma :	Atomic Force F&E GmbH, Mannheim
Herstellerfirma :	Olympus, Japan
Typbezeichnung :	AC240TM(SP3)
Modus :	Tapping Mode
Material :	Si-Cantilever, Pt-beschichtet
Beschichtung :	25 nm
Federkonstante :	2 N/m
Resonanzfrequenz :	70 kHz

Tabelle 4.3: Die Eigenschaften des leitenden Cantilevers.

Die Abbildung 4.10 zeigt diesen Cantilever-typ.

Im aufgenommenen Bild ist immer die Geometrie der verwendeten Spitze enthalten: Die ausgegebene Grafik entsteht durch eine sogenannte Faltung der Oberfläche mit der Spitze. Es besteht die Möglichkeit, den Einfluß der Spitze mathematisch zu berechnen und vom Originalbild zu subtrahieren. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß derartige Rechnungen immer auf der Annahme einer idealen Spitze basieren, tatsächlich aber eine reale Spitze in die Entstehung des Bildes eingeht. Normalerweise liegen keine individuellen Angaben für die jeweils verwendete Spitze vor, sondern nur Maße des Herstellers, bei denen es sich um statistische Angaben handelt, die mit einem Fehler behaftet sind¹. Teilweise stehen die Aussagen auch in Form einer oberen Grenze für den Spitzenradius zur Verfügung. Folglich muß man sich über diese Unzulänglichkeit dieser Bearbeitungsmethode bewußt sein. Neben der Fertigungsabweichung in der Herstellung existieren noch andere Fehlerquellen, die in der Berechnung der Faltung durch die Spitze ebenfalls nicht berücksichtigt werden können, nämlich mögliche Veränderungen der Spitze, die vielfältige Ursachen haben kann: Es kann zu einer Modifikation der Spitze kommen, wenn sie die Probe unsanft trifft. Dies kann beim Annähern der Spitze geschehen, jedoch auch beim Messvorgang, wenn eine Kante oder ein besonders hoher Cluster in Scanbereich liegt. Aber auch bei niedrigen Strukturen kann

¹Auf meine Anfrage war keiner der Herstellerfirmen zu einer Angabe bezüglich des Fehlers bereit.

ein Stoß nicht ausgeschlossen werden, wenn die Scangeschwindigkeit der Spitze zu hoch eingestellt ist. In den eben beschriebenen Situationen kann die Spitze modifiziert werden, indem sie beim Stoß eine neue Geometrie annimmt oder sogar bricht. Neue willkürliche Spitzenformen, abgebrochen oder abgeflacht bis hin zur Doppelspitze, sind denkbar. Ebenso vorstellbar ist, daß Atome oder Moleküle an der Spitze haften bleiben und dadurch eine Vergrößerung der Spitze darstellen. Der springende Punkt bei all diesen Fehlerquellen ist, daß man die exakte Geometrie bzw. deren Änderung nicht kennt und daß man die mögliche Asymetrie der Spitze vernachlässigt. Aus diesen Gründen habe ich die Berechnung nicht vorgenommen.

Darüberhinaus möchte ich bemerken, daß durchaus Ansätze denkbar sind, mit denen eine Verbesserung erzielt werden könnte: Erstens kann man durch Verwendung einer neuen Spitze die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung oder Beschädigung minimieren. Zweitens könnten durch mehrmaliges Messen einer bestimmten Stelle auf der Probe mit Spitzen eines einzigen Typs oder gezielt mit Spitzen verschiedener Typen die jeweiligen Berechnungen verglichen werden. Eine dritte Möglichkeit wäre die Verwendung einer einzigen Spitze, mit der jedoch zusätzlich eine bekannte ideale Probe aufgenommen wird, woraus die Spitzeneigenschaften ermittelt werden. Hierbei nimmt man aber intuitiv an, daß sich die Spitze zwischen den beiden Aufnahmen nicht geändert hat.

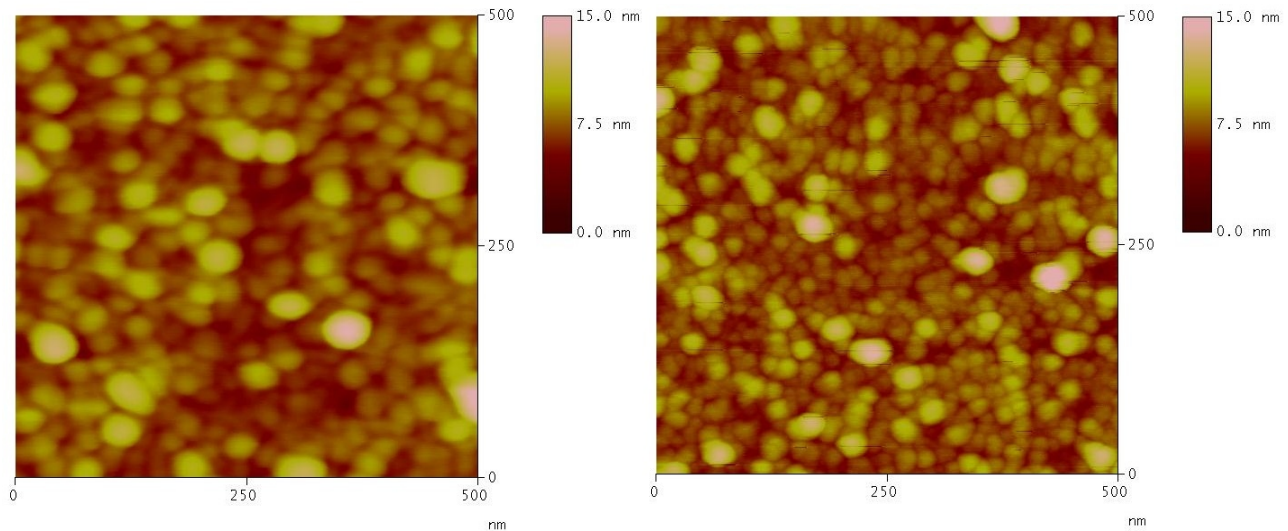


Abbildung 4.15: Vergleich zweier Typen von AFM-Spitzen an der Probe 10 nm Cu / CaF₂, bedampft bei 100 K.

links: leitender Cantilever, Typ AC240TM(SP3), (Aromatic Force F&E GmbH, Mannheim)

rechts: nichtleitender Cantilever, Typ RTESP, (Veeco Instruments GmbH, Mannheim)

Der Spitzenradius des leitenden Cantilevers ist aufgrund der Pt-Beschichtung größer, was zu einer schlechteren Auflösung führt. Weitere Details werden im Text gegeben.

Schlußendlich ist festzustellen, daß diese Verbesserungsmöglichkeiten mit einem beträchtlichen Zeit- und Kostenaufwand verbunden sind, wobei das reproduzierbare Wiederfinden

einer bestimmten Position auf der Probe aufgrund der vorhandenen Elektronik immense Schwierigkeiten darstellen würde. Mit einem UHV-AFM wären diese Verbesserungsvorschläge jedoch gut zu realisieren, da Spitzen- und Probenwechsel automatisch innerhalb kurzer Zeit vonstatten gehen.

Nun werde ich die AFM-Spitzen vorstellen: Der meistverwendete Cantilever vom Typ RTE-SP (Veeco Instruments GmbH, Mannheim) besteht aus Si und ist ein nichtleitender Cantilever. Er ist für Strukturen kleiner als 200 nm geeignet. Seine Spitze ist symmetrisch-pyramidenförmig. Die Eigenschaften des Cantilevers sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Da anfangs Aufladungseffekte die Aufnahme von AFM-Bildern erschwerten, wurde der Probenrand mit Leitsilber betupft, um das Abfließen der Ladung zu ermöglichen und diesem Effekt entgegenzuwirken. Damit gelangen Aufnahmen mit dem nichtleitenden Cantilever. Diese Methode wird jedoch voraussichtlich mit der Perkolation ihre Grenze erreichen, da es unmöglich ist, einzelne Inseln zu kontaktieren. Deshalb erwarte ich, daß unterhalb der Perkolation trotz Leitsilber keine Ladung abfließen kann, und deshalb Aufnahmen mit dem nichtleitenden Cantilever kaum - wahrscheinlich sogar überhaupt nicht - möglich sind.

Ich konnte mehrere Probeexemplare von leitenden Cantilevern beschaffen. Wie bei der nichtleitenden Spitze handelt es sich um einen Si-Cantilever, er unterscheidet sich von Nichtleitenden durch eine 25 nm Pt-Beschichtung. Diese bewirkt die Leitfähigkeit. Dieser Cantilever ist in Abbildung 4.10 zu sehen.

hochdotierte unbeschichtete Cantilever :

Lieferfirma :	Anfatec, Oelsnitz
Herstellerfirma :	MikroMasch, Spanien
Typbezeichnung :	NSC/highly doped B
Modus :	Tapping Mode
Material :	n-Si, „10 ¹⁹ dotiert“
Resonanzfrequenz :	170 kHz
Federkonstante :	45 N/m
Spitzenhöhe :	15 - 20 μm
Spitzenradius :	< 10 nm
Winkel (full tip cone angle)	< 20°

Tabelle 4.4: Die Eigenschaften des hochdotierten unbeschichteten Cantilevers.

Die Verwendung unterschiedlicher Spitzen bei ein und derselben Probe ermöglicht den Vergleich zwischen ihnen: Die mittels nicht-leitender AFM-Spitze erstellte Abbildung 4.15-rechts zeigt 500 nm x 500 nm der bei 100 K bedampften Probe. Dieselbe Probe mit leitender Spitze aufgenommen mit identischem Maßstab ist in dieser Abbildung rechts. Hingewiesen werden soll darauf, daß es sich um verschiedene Stellen auf derselben Probe handelt, da das systematische Auffinden einer Oberflächenposition Anforderungen an die Elektronik

des AFM stellen würde, die über seine Leistungsfähigkeit weit hinausgehen. Da es sich jedoch beidesmal um eine beliebige Stelle handelt, sollten keine qualitativen Unterschiede vorhanden sein, so daß der Vergleich gerechtfertigt ist. Bei genauerer Betrachtung beider Aufnahmen stellt man fest, daß bei Verwendung der leitenden Spitze die Inseln etwas größer erscheinen. Die Ursache dafür ist in der Geometrie der Spitze zu finden, denn um eine leitende Spitze herzustellen wird eine nicht-leitende Spitze mit (meist ca. 20 nm) leitendem Material beschichtet. Die Folge ist eine Vergrößerung der Spitze, die aufgrund der Faltung von Spitze mit der Probenoberfläche die Inseln größer erscheinen läßt. Das bedeutet, daß die Aufnahmen mit nichtleitenden Spitzen aufgrund ihrer kleineren Abmessung den wahren Verhältnissen auf der Oberfläche näher kommen und mehr Details zeigen. Das Bild entsteht zwar prinzipiell genauso durch Faltung, der Einfluß der Spitze ist hier jedoch minimiert.

Als Ergebnis läßt sich zusammenfassen, daß leitende Spitzen bei Aufladungseffekten unverzichtbar sein können, falls mit nicht-leitenden Spitzen keine Aufnahme möglich ist. Falls die Bedingungen der Art sind, daß man die Wahl zwischen verschiedenen Typen von Spitzen hat, so ist man gut damit beraten, diejenige Spitze zu verwenden, die die kleinste Abmessung hat.

Falls Aufladungseffekte auftreten, beispielsweise wenn der Metallfilm noch nicht perkoliert ist oder wenn ein Isolator ohne Metallfilm untersucht werden soll und durch Leitsilber keine Abhilfe zu schaffen ist, ist trotzdem noch eine Messung mit leitendem Cantilever möglich - allerdings mit schlechterer Auflösung. Der Idealfall wäre demnach ein leitfähiger Cantilever, der jedoch unbeschichtet ist und deshalb einen kleineren Spitzenradius besitzt. Einen derartigen Cantilever konnte ich ebenfalls beschaffen, die Eigenschaften sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Er besteht aus hochdotierten Si. Aufgrund seiner Dotierung besitzt er ohne Beschichtung eine Eigenleitfähigkeit. Ob diese Leitfähigkeit ausreicht, hängt von den Materialien und der Ladungsmenge ab und muß deshalb im Einzelfall getestet werden. Leider war es mir nicht möglich, diesen Cantilever selbst zu testen. Da sein Spitzenradius eine vergleichbare Größe hat wie der des nichtleitenden Cantilevers, erwarte ich durch den hochdotierten Cantilever eine vergleichbare Auflösung!

Kapitel 5

Ergebnisse des Kupferwachstums

Im Rahmen dieser Arbeit wurde CaF_2 mit Kupfer bedampft, was meines Wissens erstmals untersucht wurde. Ich werde nun die Ergebnisse dieser Experimente vorstellen.

5.1 Die Auswertung der Spektren

Die Infrarotspektren von Cu / CaF_2 bedampft bei 300 K sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Die Perkolationsdicke ist bei einer Dicke von ca. 7,5 nm.

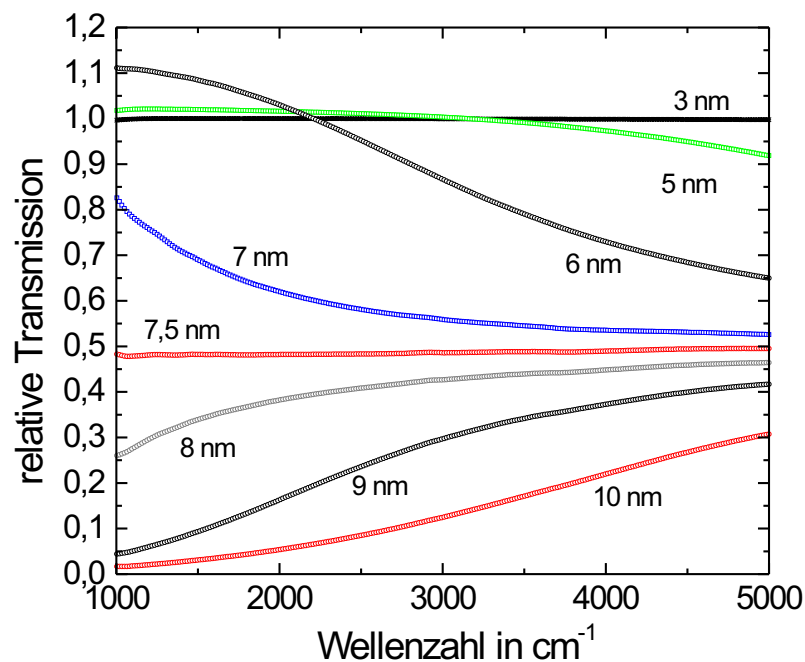


Abbildung 5.1: Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei der Temperatur von 300 K aufgedampft wurde. Die Perkolationsdicke ist bei einer Dicke von ca. 7,5 nm.

Bei welcher Dicke die Perkolation eintritt hängt nicht nur vom Substrat- und Adsorbatmaterial und den damit verbundenen Eigenschaften ab, sondern auch von der Temperatur: Bei niedriger Temperatur erwartet man die Perkolationschwelle bei kleinerer und bei höherer Temperatur entsprechend erst bei größerer Dicke. Die Erklärung hierfür ist folgende: Die Adsorbatatome diffundieren auf der Oberfläche und wie groß die zurückgelegten Strecken im Mittel sind, hängt von der Größe deren kinetischen Energien verglichen mit der Diffusionsbarriere ab, die wiederum mit der Temperatur verknüpft sind. Bedampfe ich bei kleiner Temperatur (relativ zu beispielsweise der Raumtemperatur), haben die Kupferatome wenig kinetische Energie und bleiben deshalb näher an der Auftreffstelle. Die Folge sind viele klei-

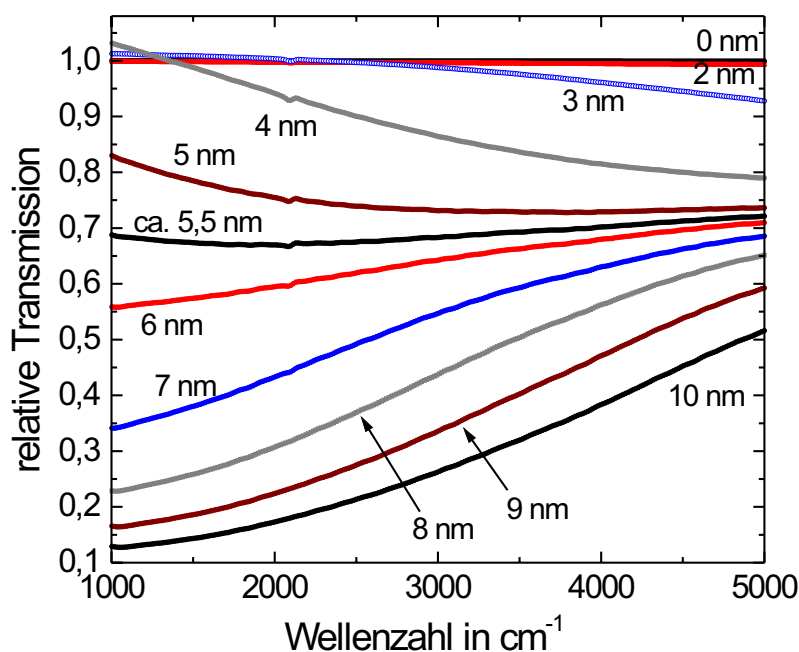


Abbildung 5.2: Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei der Temperatur von 100 K aufgedampft wurde. Die Perkolation ist einer Dicke von ca. 5,5 nm. Der Peak bei 2100 cm^{-1} ist auf die Adsorption von CO zurückzuführen.

ne Inseln, die statistisch betrachtet einen kleineren Abstand zueinander haben und somit bei kleinerer Dicke zusammenwachsen können, als wenn aufgrund der hohen Temperatur eine größere kinetische Energie und im Mittel weitere Diffusionsstrecken und deshalb große Inseln mit großem Abstand voneinander vorliegen.

Der Aufdampfprozess bei $T = 100 \text{ K}$ ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Die Perkolation tritt bei 5,5 nm ein, liegt demnach unterhalb der Perkolationschwelle bei Raumtemperatur (7,5 nm). Oberhalb dieser beiden Werte liegt die Perkolation bei 370 K. Hier wurden 47,8 nm aufgedampft, um in die Nähe der Perkolation zu kommen, was in Abbildung 5.3 gezeigt ist. Zum direkten Vergleich der 3 Experimente ist Abbildung 5.4 eingefügt: Hier

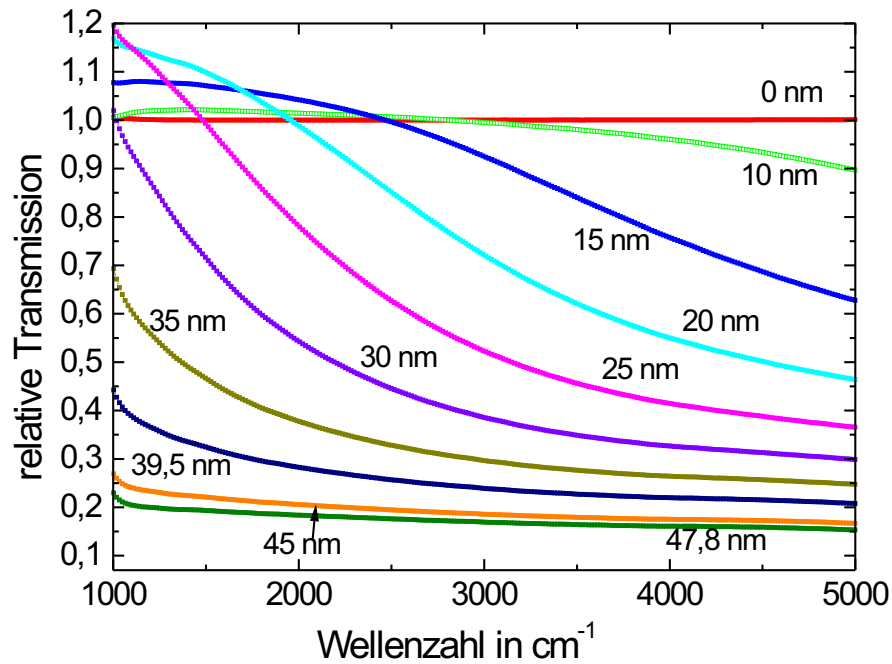


Abbildung 5.3: Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei der Temperatur von 370 K aufgedampft wurde. Die Perkolation ist im Bereich von 47,8 nm.

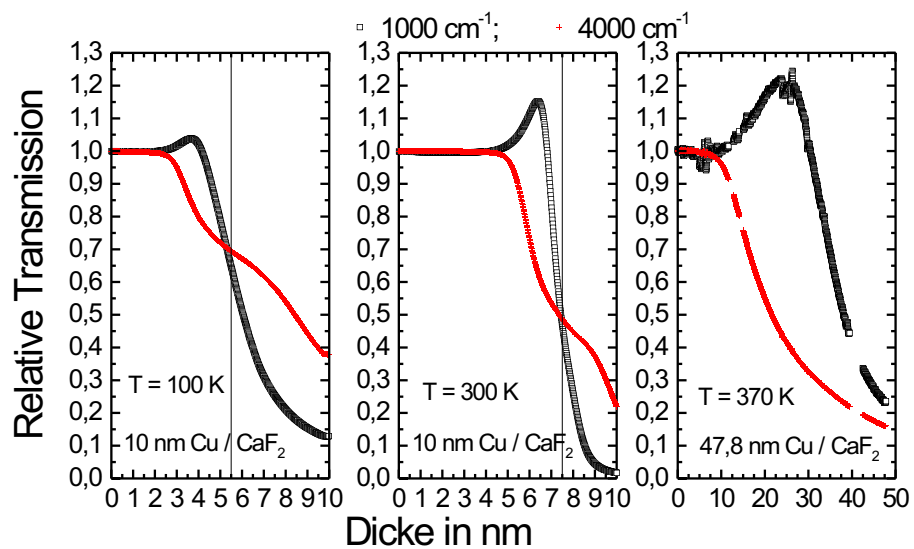


Abbildung 5.4: Vergleich der Experimente Cu / CaF₂ bei unterschiedlicher Temperatur. Die Perkolation verschiebt sich bei zunehmender Temperatur zu größeren Schichtdicken.

ist die relative Transmission gegen die Schichtdicke für alle 3 Experimente im Vergleich dargestellt für die Wellenzahlen 1000 cm^{-1} (scharze Quadrate) und 4000 cm^{-1} (rote Kreuze). Der Schnittpunkt der beiden Wellenzahlen entspricht gerade der Perkolation, dieses Verhalten nennt sich auch „optical-crossover“ [Fah00]. An dieser Darstellung wird besonders gut deutlich, daß sich die Perkolationsschwelle bei steigender Temperatur zu größeren Dicken hin verschiebt.

Bedampft man CaF_2 mit Kupfer bei Raumtemperatur, so ist die Perkolationsschwelle bei ca. 7,5 nm, kühlt man die Probe auf 100 K ab, so setzt die Perkolation bei ca. 5,5 nm ein. Für $T = 370\text{ K}$ fällt auf, daß die Perkolation bei einer Dicke von 47,8 nm noch gar nicht eingetreten ist. Dies war in Abbildung 5.3 nicht klar zu erkennen. Die in Abbildung 5.4 gewählte Darstellung erlaubt den feinen Unterschied zwischen den Bereichen um die Perkolation und der Perkolation selbst. Die Störungen in Abbildung 5.4-rechts sind auf äußere Störungen (Computerabstürze, Laufen, Hektik, Tür geht auf und zu, usw.) zurückzuführen. Außerdem mußte der MCT-Detektor nachgekühlt werden.

5.2 Der Antireflexionseffekt

Wie man in den Abbildungen 5.1, 5.2, 5.3 und 5.4 erkennen kann, nimmt die relative Transmission bei kleinen Schichtdicken nicht für alle Wellenzahlen ab:

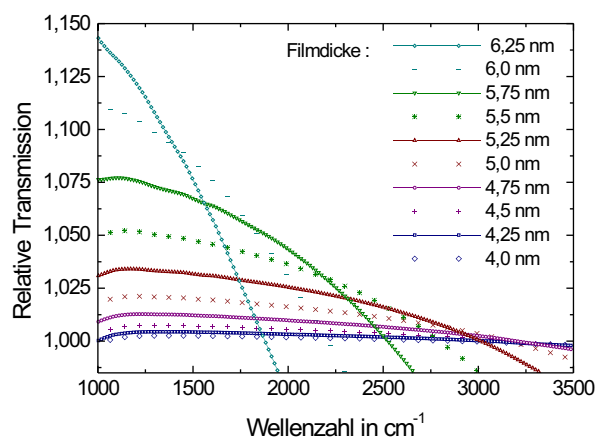


Abbildung 5.5: Der Antireflexionseffekt bei 300 K. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der Spektrenreihe Cu / CaF₂. Eine Spektrenübersicht ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

Das entspricht einer relativen Transmission von mehr als 100 % (im Schaubild: Werte > 1).

Wie kann man diesen Sachverhalt verstehen, da doch Energieerhaltung gilt und kein Licht erzeugt wird? Die Lösung muß darin bestehen, daß Licht, das zuvor reflektiert wurde, nun transmittiert werden kann.

Betrachten wir den einfallenden Infrarotstrahl auf einen unbedampften Kristall: Der Strahl trifft unter senkrechtem Einfallswinkel auf die Kristalloberfläche, wird teilweise reflektiert, gelangt aber größtenteils in das transparente Kristallinnere und tritt durch die Rückseite des Substrats hindurch auf den Detektor oder wird an der Rückseite des Kristalls teilweise wieder ins Kristallinnere reflektiert, was im Idealfall zu Mehrfachreflexionen führen kann. Aus den Spektren schließe ich, daß durch das bedampfte Kupfer die Reflexion unterdrückt wird und somit mehr Licht transmittiert wird.

Möglicherweise kommt ein zweiter Effekt hinzu: Der Bruchteil, des an der Rückseite ins Kristallinnere zurückreflektieren Strahls trifft von innen auf die bedampfte Kristallvorderseite, wobei das adsorbierte Kupfer jetzt einen Austritt des Strahls unterdrückt und die Reflexion ins Kristallinnere fördert.

Die Frage bleibt, weshalb dieser Effekt gerade bei diesen Dicken und ausgerechnet bei kleinen Wellenzahlen auftritt. Hierzu nun folgender Erklärungsversuch:

Da der Effekt bei Wellenzahlen auftritt, die sich nahe an der Absorptionskante von CaF₂ befinden, liegt ein Zusammenhang damit nahe. Ändert sich die Dämpfung der Ein- oder Mehrphononenabsorption, kann es sich auf die Wellenzahlen nahe der Absorptionskante auswirken.

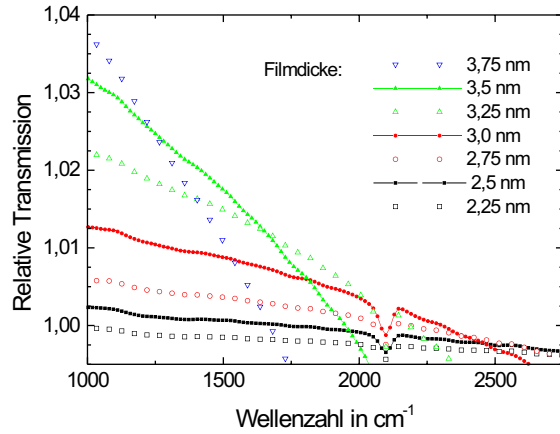


Abbildung 5.6: Der Antireflexionseffekt bei 100 K. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der Spektrenreihe Cu / CaF₂. Eine Spektrenübersicht ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Der Peak bei 2100 cm⁻¹ zeigt die Absorption durch adsorbiertes CO. Der Hintergrunddruck betrug $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

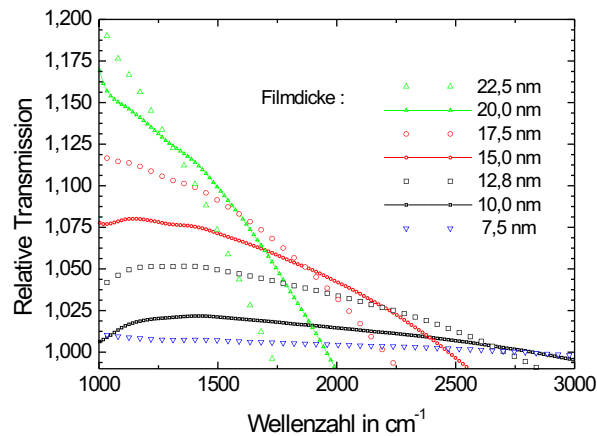


Abbildung 5.7: Der Antireflexionseffekt bei 370 K. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der Spektrenreihe Cu / CaF₂. Eine Spektrenübersicht ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

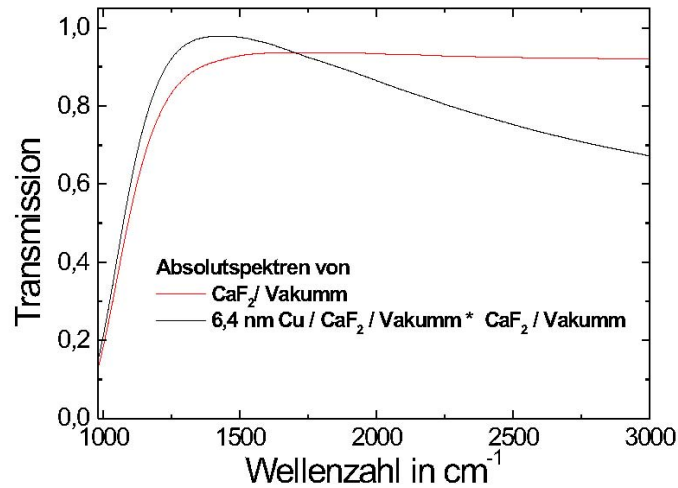


Abbildung 5.8: Vergleich der Absolut-Transmissionsspektren bei 300 K von Cu / CaF₂ mit dem CaF₂-Referenzspektrum.

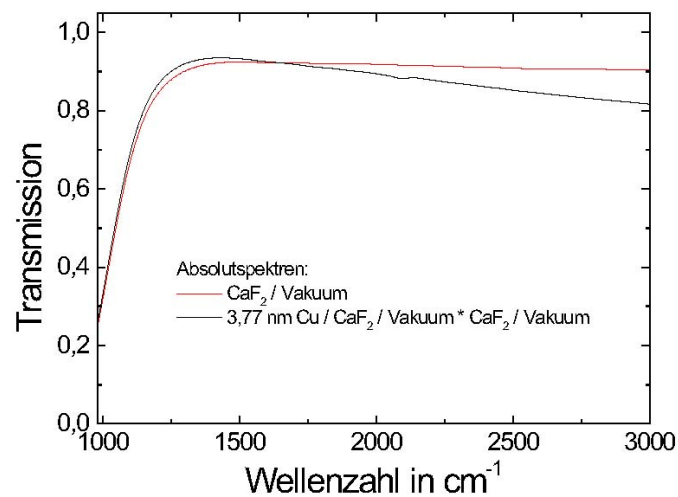


Abbildung 5.9: Vergleich der Absolut-Transmissionsspektren bei 100 K von Cu / CaF₂ mit dem CaF₂-Referenzspektrum. Im Cu-Spektrum ist ein CO-Peak bei 2100 cm^{-1} zu sehen.

Auf welche Weise ein Infrarotstrahl am Kupferfilm gestreut wird, ist nicht nur materialabhängig, sondern wird auch durch die Morphologie des Filmes beeinflusst: Die Transmission bzw. Reflexion an einer idealen einkristallinen Schicht wird sich von der an einer mit Stufen und Versetzungen durchsetzten Schicht unterscheiden. Da Kupfer auf CaF_2 jedoch nicht Lagen-Wachstum sondern durch Inselwachstum aufweist, könnten die Inseloberflächen und die Inseln eine entscheidende Rolle spielen. Ideal wäre es, wenn man die tatsächliche Inselnform berücksichtigen könnte. Hierzu könnten Messungen mit einem UHV-AFM einen Beitrag leisten, da sich die Inseln jedoch voneinander unterscheiden, würde es sich doch lediglich um eine Näherung handeln. Eine weitere Idee zur theoretischen Beschreibung besteht darin, die Streurate an den Seitenwänden mitzubetrachten. Denn im Drude-Modell wird lediglich die Streuung an den Inseloberflächen berücksichtigt, die parallel zum Substrat sind.

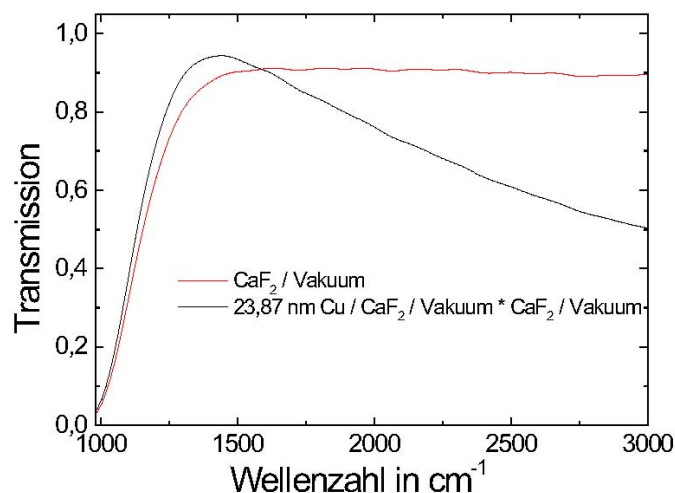


Abbildung 5.10: Vergleich der Absolut-Transmissionsspektren bei 370 K von Cu / CaF_2 mit dem CaF_2 -Referenzspektrum.

Als weitere Veranschaulichung wurden die Absolutspektren des Maximums des Antireflexionseffektes mit dem jeweiligen Absolutspektrum - $\text{CaF}_2 / \text{Vakuum}$ - verglichen. Dies wurde dadurch realisiert, daß das Relativspektrum $\text{Cu} / \text{CaF}_2 / \text{Vakuum}$ mit dem Referenzspektrum $\text{CaF}_2 / \text{Vakuum}$ multipliziert wurde. Dies ist für Raumtemperatur in Abbildung 5.8 dargestellt, für $T = 100 \text{ K}$ in Abbildung 5.9 und für $T = 370 \text{ K}$ in Abbildung 5.10.

Das Ergebnis läßt folgendermaßen formulieren: Für das System Cu / CaF_2 gibt es ein Schichtdicken-Intervall und ein Wellenzahl-Intervall, für welches die Absolute Transmission des Cu-Filmes auf CaF_2 oberhalb der Transmission von CaF_2 liegt. Das Schichtdicken-Intervall hängt von der Temperatur ab, und das Wellenzahl-Intervall wiederum von der Schichtdicke.

In Abbildung 5.9 ist zudem ein SEIRA-Effekt zu sehen: Im Cu-Spektrum ist bei 2100 cm^{-1} ein Peak zu sehen, der von der Adsorption von CO herrührt. Im Referenzspektrum fehlt

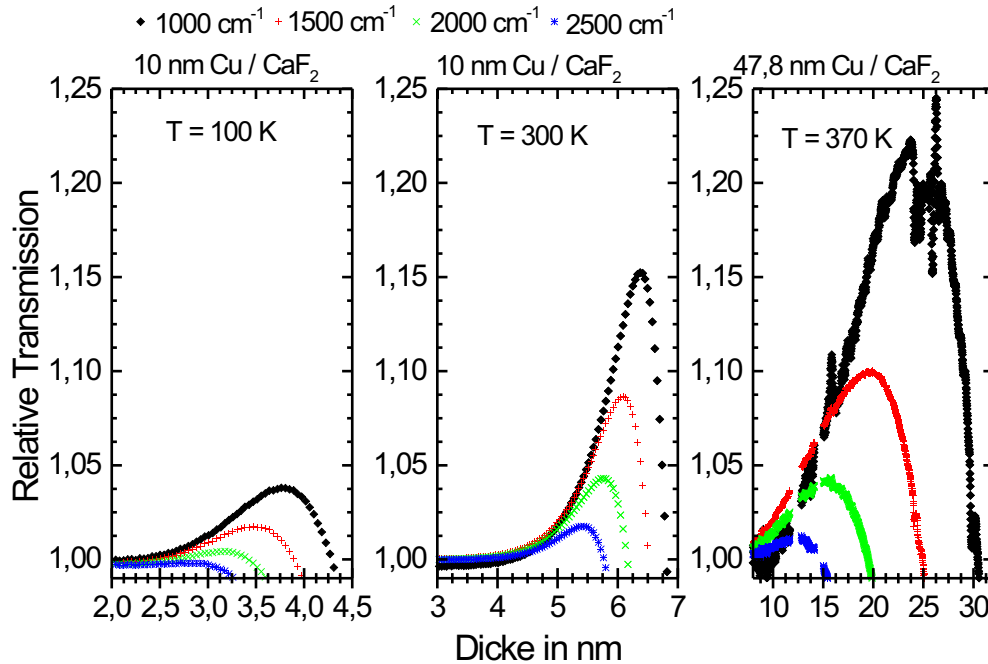


Abbildung 5.11: Der Antireflexionseffekt bei 100 K, 300 K und 370 K. Die Größe nimmt mit steigender Temperatur zu und verschiebt sich zu größeren Dicken.

dieser Peak, d.h. an die UHV-Spaltfläche von CaF₂ lagert sich CO nicht an. Nähere Details hierzu sind in den Kapiteln 4.5 und 6 beschrieben.

Bemerkenswert ist die Temperaturabhängigkeit des Antireflexionseffektes. Zum direkten Vergleich sind alle 3 Experimente in Abbildung 5.11 dargestellt: Hieran wird deutlich, daß ein Anstieg der Temperatur zur Vergrößerung des Effektes und zu einer Verschiebung des Effektes hin zu größeren Dicken führt. Die Ergebnisse sind im einzelnen: Wird der Aufdampfprozeß bei 100 K durchgeführt, so liegt das Maximum bei ca. 3,5 - 3,75 nm und 4 % Transmission, eine Vergrößerung der Spektren ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Bedampft man bei 300 K, so ist der Höhepunkt bei 6,25 - 6,5 nm und 15 % Transmission zu finden, der analoge Spektrenausschnitt ist mit Abbildung 5.5 gegeben. Bei 370 K tritt der Effekt bei 30 - 26 nm und bis zu 25 % Transmission auf. Die Details hierzu sind in Abbildung 5.7 zu finden.

Der Temperatureffekt hängt vermutlich damit zusammen, daß die Absorptionskante von CaF₂ ebenfalls temperaturabhängig ist, wie die Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.10 zeigen.

5.3 Die Fitergebnisse - Experiment bei 300 K

Gelingt es, die IR-Spektren theoretisch zu beschreiben, so hat man sich eine weitere Grundlage geschaffen, die Spektren zu interpretieren und zu verstehen. Ziel ist es, den Wachstumsprozeß und die Rauhmigkeit zu beschreiben. Das Ergebnis wird in der *ex situ*

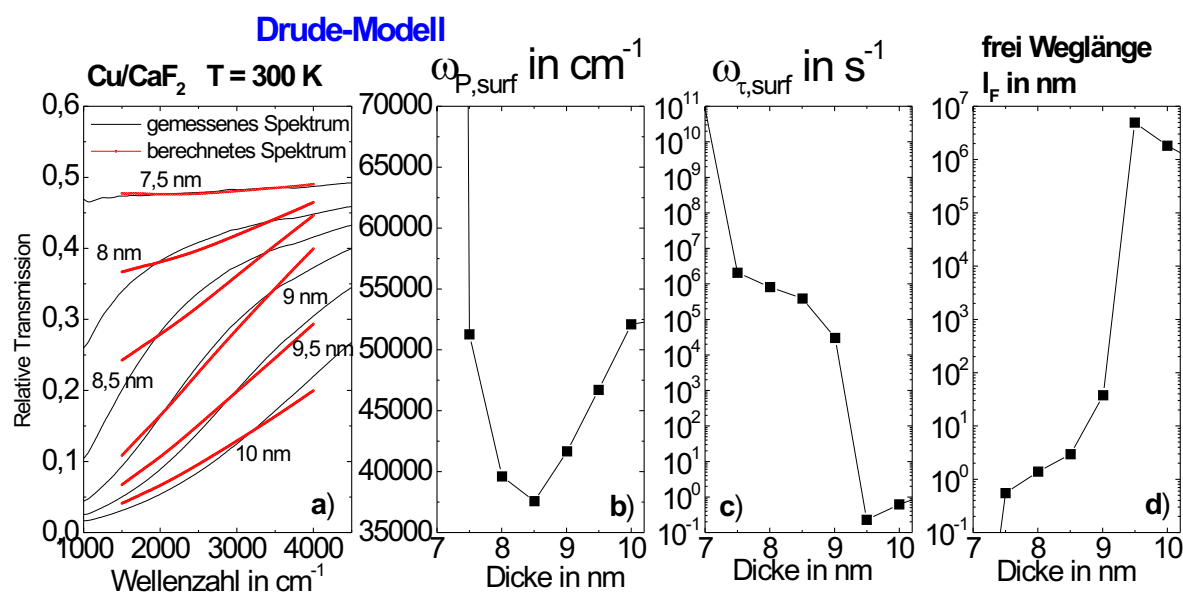


Abbildung 5.12: Fit mit dem erweiterten Drudemodell. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft.

a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: 1500 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹.

b) Fitparameter $\omega_{P,surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke

c) Fitparameter $\omega_{\tau,surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke.

d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Filmdicke.

AFM-Aufnahme sichtbar, doch nur durch die „in situ“-Spektren werden Aussagen über den Wachstumsprozeß selbst möglich. Hier ist die IR-Spektroskopie gegenüber der AFM-Messung zu bevorzugen. Aber das Ergebnis kann mit beiden Methoden untersucht und verglichen werden.

Die Spektren des Cu/CaF₂-Experimentes bei 300 K wurden mit Hilfe des erweiterten Drudemodells (Kapitel 3.2) berechnet, wobei α und β^2 als Fitparameter dienen. Hierbei ist α der Rauhmigkeitskoeffizient und β^2 die Dünnschichtkorrektur der Plasmafrequenz. Sie werden mit Hilfe der Beziehungen 3.28 und 3.29 in $\omega_{\tau,surf}$ und $\omega_{P,surf}$ umgerechnet.

Das Ergebnis ist in Abbildung 5.12 zu sehen. In Grafik a) ist der Vergleich zwischen den mit schwarzen durchgezogenen Linien gezeichneten, gemessenen Spektren mit den als rote, offene Kreise dargestellten Fitergebnissen. Der Fitbereich wurde auf 1500 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹ begrenzt. Die Güte des Fits ist durch die Abweichung gegeben, die für alle in dieser Abbildung gezeigten Fits $< 10^{-3}$ waren. Eine Erweiterung des Fitbereichs würde die Güte

beeinträchtigen, entsprechend könnte sie durch Verkleinerung des Fitbereichs weiter verbessert werden.

Die Abbildung 5.12 b) stellt $\omega_{P,surf}$ aus dem Fitparameter β^2 und c) $\omega_{\tau,surf}$ aus dem Fitparameter α bei zunehmender Dicke dar. Charakteristisch für den Verlauf beider Fitparameter ist das nahezu sprunghafte Anwachsen bei der Dicke 7,5 nm. Dabei paßt nach Augenmaß der Fit bei 7,5 nm besonders gut zum Spektrum. Doch diese Übereinstimmung ist trügerisch und ist darauf zurückzuführen, daß eine fast perfekte Gerade auch besonders leicht anzufitten ist, aber die Fitparameter signalisieren durch Divergieren deutlich, daß mit der Perkolation auch gleichzeitig die Grenze der Anwendbarkeit des Drude-Modells erreicht ist. Dies läßt sich belegen, indem man für 7,5 nm aus dem gefitteten Wert $\alpha = 27,3$ nach die mittlere freie Weglänge berechnet. Man erhält für die freie Weglänge $5,47 \cdot 10^{-10} m$, das ist in der selben Größenordnung wie die Gitterkonstante von Kupfer $3,61 \cdot 10^{-10} m$. Daraus läßt sich schließen, daß die Annahme des freien Elektronengases, auf der das Drude-Modell basiert, ihre Gültigkeit verliert.

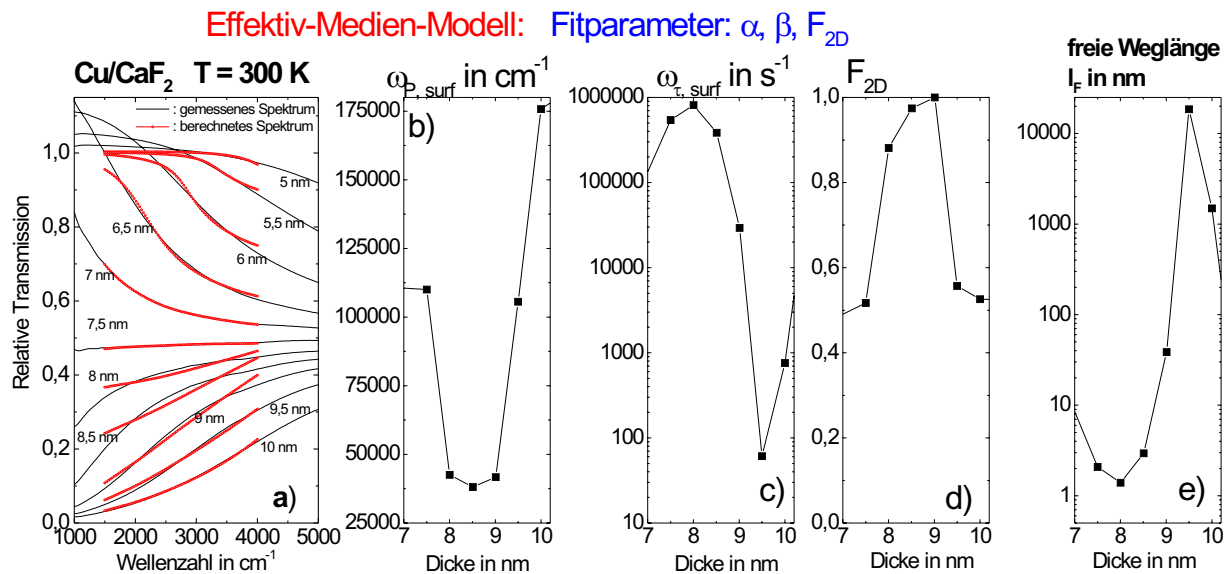


Abbildung 5.13: Fit mit dem Effektiv-Medien-Modell. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft.

a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: $1500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

b) Fitparameter $\omega_{P,surf}$ in Abhängigkeit von der Filmstärke

c) Fitparameter $\omega_{\tau,surf}$ in Abhängigkeit von der Filmstärke.

d) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Filmstärke.

e) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Filmstärke.

Die analoge Berechnung für zunehmende Dicke ergibt, daß die mittlere freie Weglänge mit der Dicke wächst, bis sie schließlich bei 10 nm den Wert $1,74 \cdot 10^{-3} m$ erreicht. Dies ist ca. 10^7 mal der Gitterabstand und rechtfertigt die Annahme des freien Elektronengases.

Dies bedeutet, daß die Annahmen des erweiterten Drude-Modells für die Enddicke am besten erfüllt sind. Dies zeigt sich darin, daß sich die Enddicke besser und genauer anfitzen läßt verglichen mit den vorangehenden Spektren. Bei der Enddicke von 10 nm wird β^2 der Wert 0,63 zugeordnet, was deutlich kleiner als „1“ ist. Wäre $\beta^2 = 1$, so wären die Plasmafrequenz des Filmes mit der des Festkörpers, $\omega_{P,bulk} = 66000 \text{ cm}^{-1}$ identisch. Aus dieser Differenz läßt sich jedoch schließen, daß der Film noch nicht die Eigenschaften eines Festkörpers hat, was ich auf eine sehr große Rauigkeit zurückführe.

Eine weitere Abschätzung für die Gültigkeit des Drude-Modells soll anhand der „Grenzfrequenz“ ω_{max} aus [Fah04] vorgenommen werden:

$$\omega_{max} = \omega_P \cdot (F - F_C) / \sqrt{\varepsilon_L} \quad (5.1)$$

Hierbei entspricht F dem Füllfaktor und $\sqrt{\varepsilon_L}$ den dielektrischen Eigenschaften der Umgebung, wobei ich Vakuum annehme. Der Füllfaktor kann abgeschätzt werden durch die Annahme, daß bei der Perkolation $F_C = 0,5$ vorliegt und der Füllfaktor linear anwächst, bis er beim doppelten Dicke verglichen mit der Perkolation gerade den Wert „1“ erreicht. Dies wird beschrieben durch [Fah]:

$$F(d) = 0,5 + 0,5 \cdot \frac{d - d_C}{d_C} \quad (5.2)$$

Hierbei wird die Perkulationsdicke durch d_C beschrieben. Setzt man $d = 10 \text{ nm}$ ein, lautet das Ergebnis: $F = \frac{2}{3}$. Dies führt zu $\omega_{max} = 11000 \text{ cm}^{-1}$. Das Drude-Modell sollte demnach im ausgewählten Fitbereich gültig sein. Dies wird durch die nicht ganz perfekte Übereinstimmung zwischen Fit und Messung in Abbildung 5.12-a nicht bestätigt. Vermutlich war die lineare Abschätzung des Füllfaktors eine zu grobe Näherung.

Deshalb schätze ich die Grenzfrequenz zursätzlich nach Augenmaß [Fah] ab: Betrachtet man in Abbildung 5.12-a das 10 nm-Spektrum, so sollte aufgrund der Krümmung der Messkurve lediglich der Bereich bei kleinen Wellenzahlen durch das Drude-Modell beschreibbar sein. Der Schnittpunkt zwischen Fit und Messung liegt bei ca. 3270 cm^{-1} , in diesen Bereich fällt auch der Wendepunkt des gemessenen Spektrums. Dieser Wendepunkt kann als Grenze des Anwendbarkeit des Drude-Modells betrachtet werden.

Da das Drude-Modell nur oberhalb des Perkolation anwendbar ist und außerdem der Vergleich zwischen gefitteten und gemessenen Spektren darauf hinweist, daß Verbesserungen möglich sind, wurden diese Spektren nochmals gefittet, diesmal mit dem Effektiv-Medien-Modell (Kapitel 3.3). Hier wurde ein zweidimensionales System, das auch den Namen „Bruggemann-Modell“ trägt, angenommen, d.h. in Formel 3.30 ist $D = 2$.

Zunächst wurden 3 Fitparameter verwendet, dies sind β^2 , α und F_{2D} . Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 dargestellt. In 5.13 a) ist der Vergleich zwischen gemessenen und gefitteten Spektren zu sehen. Eine Gegenüberstellung mit oben vorgestellten Drude-Fit (Abbildung 5.12) ergibt, daß die Übereinstimmung zwischen Fit und Messung besser ist als beim Drude-Modell.

Die Fitparameter sind in 5.13 b), c) und d) aufgeführt. An der Perkolation wird $F_{2D} = 0,5$ erwartet und dies ist auch erfüllt. Die Kurve geht gegen 0,5 für zunehmende Dicken gegen

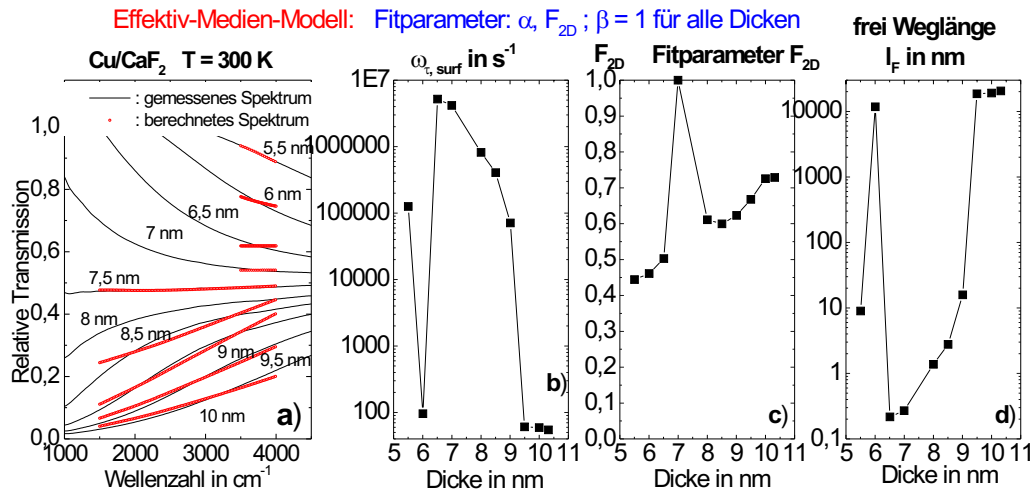


Abbildung 5.14: Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft. Hier wurde mit 2 Parametern gefittet, nämlich mit α und F_{2D} ; $\beta^2 = 1$

a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich wurde variiert.

b) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke.

c) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Filmdicke.

d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Filmdicke.

7,5 nm. Unterhalb 5 nm tritt das Problem auf, daß die Spektren maßgeblich durch den Antireflexionseffekt geprägt sind, dieser ist im Effektiv-Medien-Modell nicht enthalten und kann deshalb nicht angefitet werden. Auffallend sind die Sprünge, die im Verlauf jedes Fit-Parameters erscheinen. Die bei einer Dicke von 7,5 nm vorkommenden Sprünge sind auf die Perkolations zurückzuführen, da das Effektiv-Medien-Modell genau genommen vor und nach, jedoch nicht genau an der Perkolations angewendet werden soll. Die übrigen Sprünge haben mehrere Ursachen. Die erste ist die Anzahl der Fitparameter: Bei 3 Fitparametern kann es vorkommen, daß ein und dieselbe Kurve durch unterschiedliche Tripel beschrieben werden kann. Für gewöhnlich wird das Tripel ausgegeben, bei dem die Abweichung zwischen Fit und Messung am kleinsten ist („best-fit“-Rechnungen, [Fah00]). Treten beim Fitalgorithmus mehrere Abweichungsminima des mittleren quadratischen Fehlers zwischen gemessenen und berechnetem Spektrum auf, so kann es passieren, daß das Ausgabetrichel aus einem lokalen Minimum stammt, das globale Minimum aber nicht gefunden wurde. Dies läßt sich an den Ergebnissen daran erkennen, daß mehrere Fitparameter gleichzeitig springen. Dies ist auch bei der Interpretation zu beachten: Die Werte für β^2 bzw. $\omega_{P, surf}$ sind oberhalb von 9,5 nm zu hoch, denn nach der Perkolations sollte die Filmeigenschaften die Tendenz zu Festkörpereigenschaften zeigen, indem die Tendenz $\beta^2 \rightarrow 1$ auftritt. Hier jedoch kann ein zu hoher β^2 - bzw. $\omega_{P, surf}$ -Wert durch die anderen beiden Fitparameter ausgeglichen werden. Die gleiche Problematik tritt beim 3. Fitparameter F_{2D} auf, da hier ein relativ stetiger Verlauf erwartet wird.

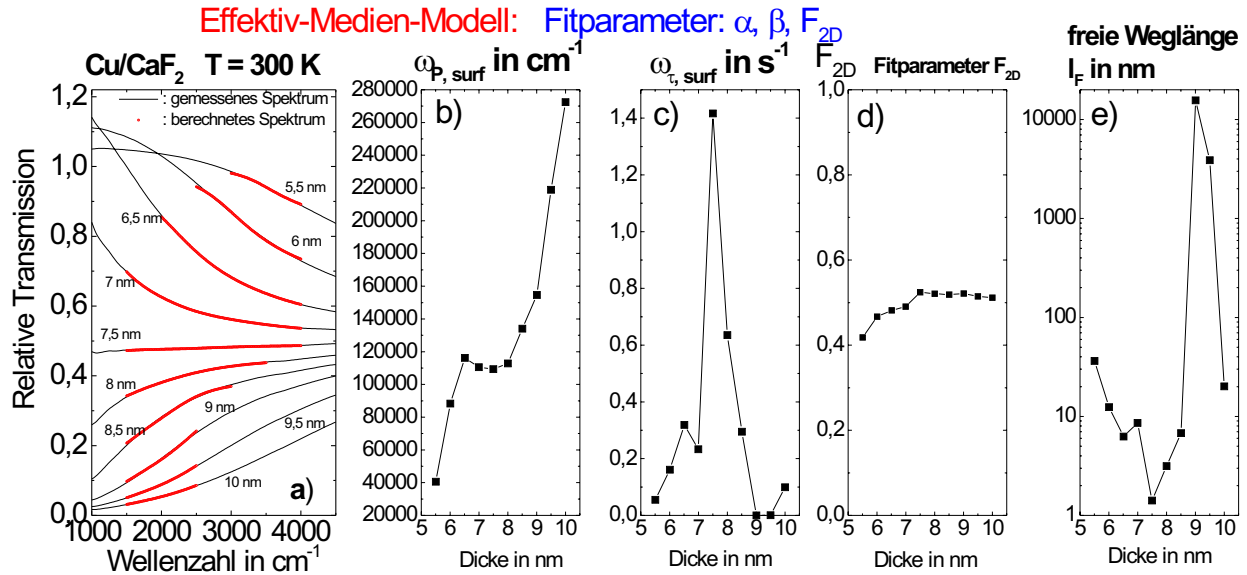


Abbildung 5.15: Fit mit dem Effektiv-Medien-Modell. Cu / CaF_2 bei 300 K aufgedampft. Hier wurde mit 3 Parametern gefittet, nämlich mit α , β^2 und F_{2D} . Der Fitbereich wurde variiert. Nähere Erläuterungen im Text.

- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: $1500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$.
- b) Fitparameter α in Abhängigkeit von der Filmstärke.
- c) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Filmstärke.
- d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Filmstärke.

Eine weitere Ursache für das Auftreten von Sprüngen in den Fitparametern ist, daß das Effektiv-Medien-Modell nur begrenzt anwendbar ist. In Kapitel 3.3 wurde die Beziehung $\frac{r}{\lambda} < 10^{-2}$ als Grenze angegeben: Hierbei stand r für die charakteristische Länge der Strukturen. Die Wellenzahl 4000 cm^{-1} entspricht einer Wellenlänge von $2,5 \mu\text{m}$, was $r < 25 \text{ nm}$ ergibt. Es wurden keine Angaben gemacht, wie streng diese Bedingung zu nehmen ist. Dehnt man den Anwendungsbereich auf $\frac{r}{\lambda} < \frac{1}{50}$ oder $\frac{r}{\lambda} < \frac{1}{10}$, so ergibt sich $r < 50 \text{ nm}$ bzw. $r < 250 \text{ nm}$. Aus dem entsprechenden AFM-Bild (Kapitel Abbildung 7.1) ist ersichtlich, daß die Inseln mit ca. 50 nm Durchmesser größer als 25 nm sind.

Um diese Sprünge zu vermeiden, gibt es die Möglichkeit, die Anzahl der Fitparameter zu verringern.

Dies wurde im nächsten Fit getan: Hier wurde $\beta^2 = 1$ angenommen, so daß α und F_{2D} als Fitparameter blieben. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.14. Hier tritt nur noch ein Sprung im Verlauf der Fitparameter auf, und dieser ist unter anderem wohl auch auf die Nähe zur Perkolations zurückzuführen. Es wurde $\beta^2 = 1$ angenommen, mit anderen Worten: Es wurden Bulk-Eigenschaften vorausgesetzt: $\omega_{P, \text{surf}} = \omega_{P, \text{bulk}}$. Gleichzeitig fällt auf, daß die Übereinstimmung zwischen Fit und Messung weniger gut ist als zuvor bei 3 Fitparamete-

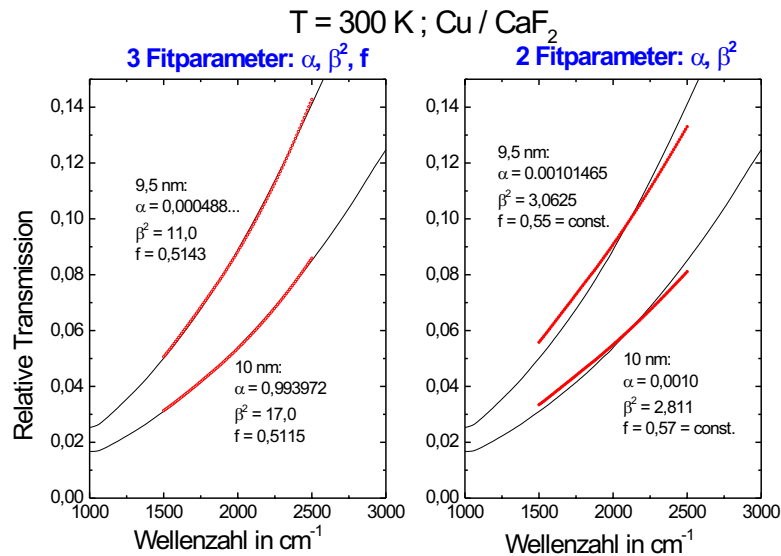


Abbildung 5.16: Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft. Die letzten beiden Spektren aus Abbildung 5.15 wurden mit 3 Parametern gefittet und sind links dargestellt. Dasselben Spektre wurden mit 2 Parametern gefittet, für den Füllfaktor wurde ein Wert vorgegeben, der während des Fits konstant gelassen wurde. Nähere Erläuterungen im Text.

tern. Dies zeigt, daß $\beta^2 = 1$ keine perfekte Annahme ist, schließlich ist aus dem Drude-Fit bereits bekannt, daß der Film noch keine Bulk-Eigenschaften besitzt. Die Folge ist ein physikalisch weniger sinnvoller Verlauf von α bzw. $\omega_{\tau, surf}$. Denn α nahe 0 entspricht einer sehr kleinen Streurrate.

In Abbildung wurden 5.13 jeweils das gleiche vorgegebene Tripel verwendet. Dies ist dahingehend problematisch, daß das Fitergebnis sehr empfindlich von diesen Startparametern abhängt. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 5.15 jedes Spektrum einzeln mit individuell getesteten Fitparametern erzeugt, zudem wurde der Fitbereich angepaßt: Für kleinen Dicken wurde bei großen Wellenzahlen gefittet, da diese Spektren vom Antireflexionseffekt beeinflusst sind und dieser bei kleinen Wellenzahlen zum Tragen kommt. Für große Dicken wurde bei kleineren Wellenzahlen gefittet, da sowohl Drude- als auch Effektiv-Medien-Modell bei großen Wellenzahlen an ihre Gültigkeitsgrenzen kommen. Erfreulicherweise läßt sich hierbei eine gute Übereinstimmung zwischen Fit und Messung erzielen. Die Fitparameter müssen trotzdem mit Vorsicht interpretiert werden. Die Startparameter, die teilweise bis zur 2. Nachkommastelle relevant sind, wurden so gewählt, daß der Sprung im Füllfaktor unterdrückt wird. Dies geht einerseits zu Lasten der beiden anderen Fitparameter, wobei der auffallendste Sprung von β^2 bzw. $\omega_{P, surf}$ bei der Perkolation und damit begründbar ist. Andererseits steigt der Füllfaktor nach der Perkolation nicht erwartungsgemäß an! Er bleibt gleich und zeigt sogar eine leicht abnehmende Tendenz, was physikalisch für einen zweidimensionalen Füllfaktor nicht überzeugt.

Die Spektrenreihen in den Abbildungen 5.12 und 5.13 wurden als Reihe gefittet. Damit ist

gemeint, daß sie mit Hilfe von Scoutole automatisch hintereinander gefittet wurden. Hierbei ist zu beachten, daß sich bei diesem Fitverfahren zwei Möglichkeiten bieten: Einmal soll ein Tripel von Startparametern für alle Spektren gleich sein. Oder das Ausgabetrichel eines Spektrums wird als Starttripel des folgenden Spektrum verwendet. Bei letzteren liegt eine Fehlerquelle darin begründet, daß ein ungünstiger, da mathematisch zwar korrekt berechneter, aber physikalisch wenig sinnvoller Ausgabewert kein perfekter Startwert sein kann. Aus diesem Grunde wurden zwei Spektren aus Abbildung 5.15 - nämlich 9,5 nm und 10 nm - nochmals gefittet, wobei für den Füllfaktor ein größerer und damit realistischerer Wert gewählt und konstant gelassen wurde. Der Vergleich ist in Abbildung 5.16 zu sehen. Hier sind links die beiden Spektren aus Abbildung 5.15 aufgetragen und rechts die Fits mit 2 Fitparametern. Erstaunlicherweise lassen sich (trotz unterschiedlicher getesteter Startparameter) die Spektren bei größeren, gegebenen Füllfaktoren deutlich schlechter anfitten! Dies ist ein Hinweis darauf, daß das Bruggeman-Modell alleine nicht ausreicht, um diese Spektren zu beschreiben. Eine Möglichkeit für die Zukunft liegt in einem Vorschlag nach [Zha95]. Die Dimension des Filmes geht von 2 zu Beginn in ein dreidimensionales System über. Wenn man die Dimension nicht für alle Fits fest läßt, könnte dies zu einer Verbesserung führen. Dies in den Berechnungen zu berücksichtigen, geht über den Rahmen der Diplomarbeit hinaus.

5.4 Fitergebnisse - Experiment bei 100 K

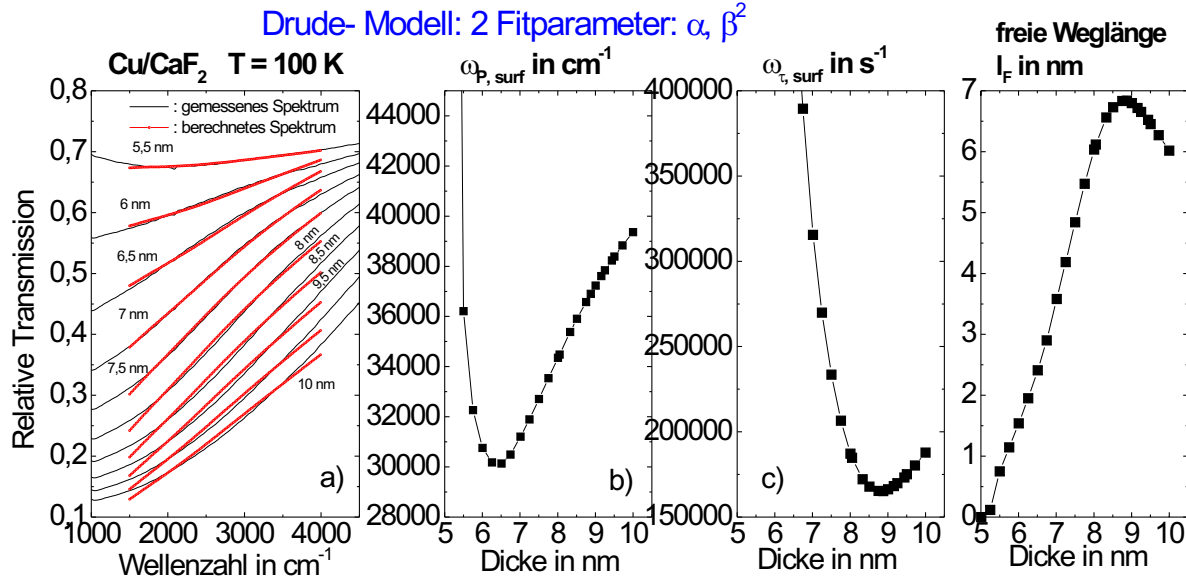


Abbildung 5.17: Fit mit dem erweiterten Drudemodell. Cu / CaF₂ bei 100 K aufgedampft.
a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: $1500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$.
b) Fitparameter $\omega_{P, surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke
c) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke.
d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Filmdicke.

In Abbildung 5.17 wurde das Experiment bei 100 K gefittet.

Die Fitparameter zeigen einen glatten Verlauf und divergieren bei der Perkolation. Die mittlere freie Weglänge beträgt bei 5,5 nm nahezu 0, während bei größeren Dicken die mittlere freie Weglänge im Bereich von 6 - 7 nm liegt.

Bemerkenswert ist der kleine Wert : $\beta^2 = 0,36$ bei 10 nm. Mit β^2 geht die Rauigkeit ein und in diesem Film ist β^2 deutlich kleiner als bei Raumtemperatur ($\beta^2 = 0,63$). Dies weist darauf hin, daß dieser Film rauer ist als der bei Raumtemperatur erzeugte Film! Dieses Ergebnis wird in Kapitel 6 durch die Resultate aus der Anlagerung von CO und durch die AFM-Bilder in Kapitel 7 bestätigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrischen Funktion von Kupfer wurde in diesem Fit vernachlässigt. Nach [Lus01] kann sie explizit berücksichtigt werden, indem eine lineare Beziehung der Streurrate [Fah02] vorausgesetzt wird:

$$\omega_{\tau, bulk} = 186 \text{ cm}^{-1} + (9,57 \cdot 10^{-2}) \cdot \omega \quad (5.3)$$

Und die Steigung als zusätzlicher Parameter angefitet wird. Dies wurde vorgenommen, wird jedoch nicht durch Schaubilder illustriert, da es zu keinem sinnvollen Ergebnis führte,

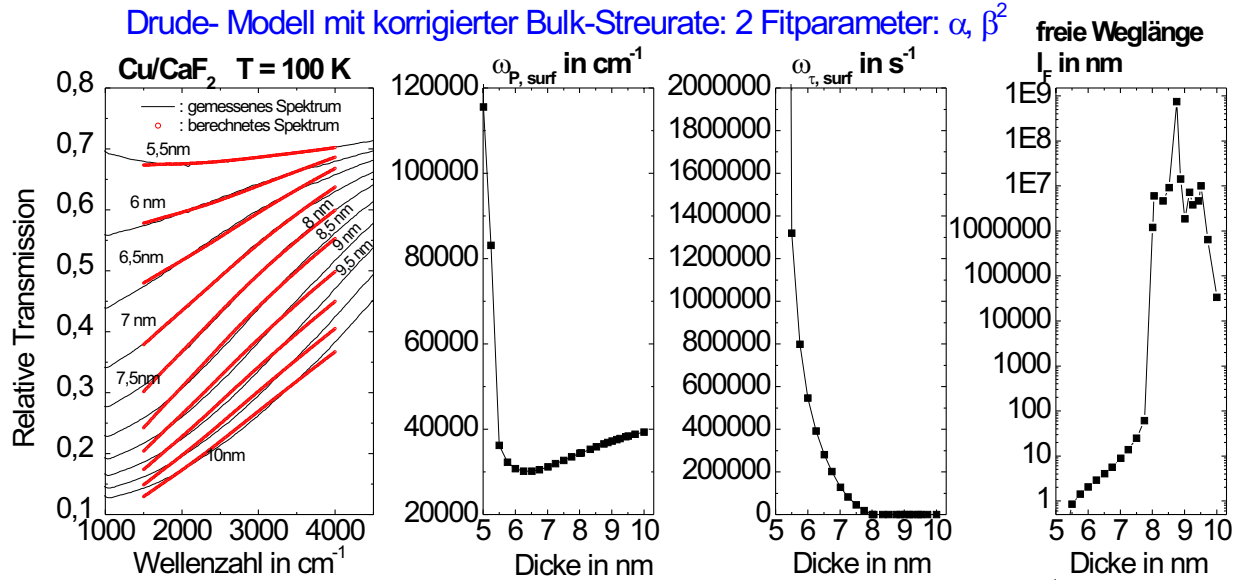


Abbildung 5.18: Fit mit dem erweiterten Drudemodell mit der in Beziehung 5.4 dargestellten korrigierten Bulk-Streureate. Nähere Erläuterungen im Text. Cu / CaF₂ bei 100 K aufgedampft.

- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: 1500 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹.
- b) Fitparameter $\omega_{P, surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke
- c) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.
- d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke.

da für den zusätzlichen Parameter kein realistischer Wert angefitet werden konnte. Die Ursache liegt vermutlich darin begründet, daß hierfür ein relativ glatter Film nötig wäre. Ein besonders großer Effekt kann die Temperaturabhängigkeit ohnehin nicht sein, da sonst größere Abweichungen zwischen Fit und Messung in Abbildung 5.17 auftreten müßten. Eine Fehlerquelle könnte der MCT-Detektor aufgrund seiner Nichtlinearität und der Abhängigkeit von verwendeten Blenden darstellen. Nähere Details sind in [Lus01] zu finden. Beim Drude-Fit in Abbildung 5.17 fällt auf, daß ω_{τ} nicht erwartungsgemäß stetig abnimmt, sondern ab 9 nm Dicke wieder ansteigt. Dies deutet darauf hin, daß die verwendeten Bulk-Daten für Kupfer zu klein sind, um diese Spektren zu beschreiben. Allerdings ist mit dem Fit bereits eine akzeptable Beschreibung gefunden: Der Fit des 10 nm -Spektrums ergibt $\alpha = 3,332384$. Dies ergibt einen zusätzliche Wert in der korrigierten Bulk-Streureate:

$$\omega_{\tau, bulk}^{korr} = \omega_{\tau, bulk} + \frac{3,332384 * v_F}{2 * 10nm} \quad (5.4)$$

Mit dieser Formel wurde die Spektrenreihe abermals gefittet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.18 zu sehen: Nun ω_{τ} den erwarteten stetig abfallenden Verlauf auf.

Analog zu Kapitel 5.3 wurde auch hier ein weiterer Fit mit dem Effektiv-Medien-Modell vorgenommen. Er ist in Abbildung 5.19 zu sehen. Die Strünge treten lediglich an der Per-

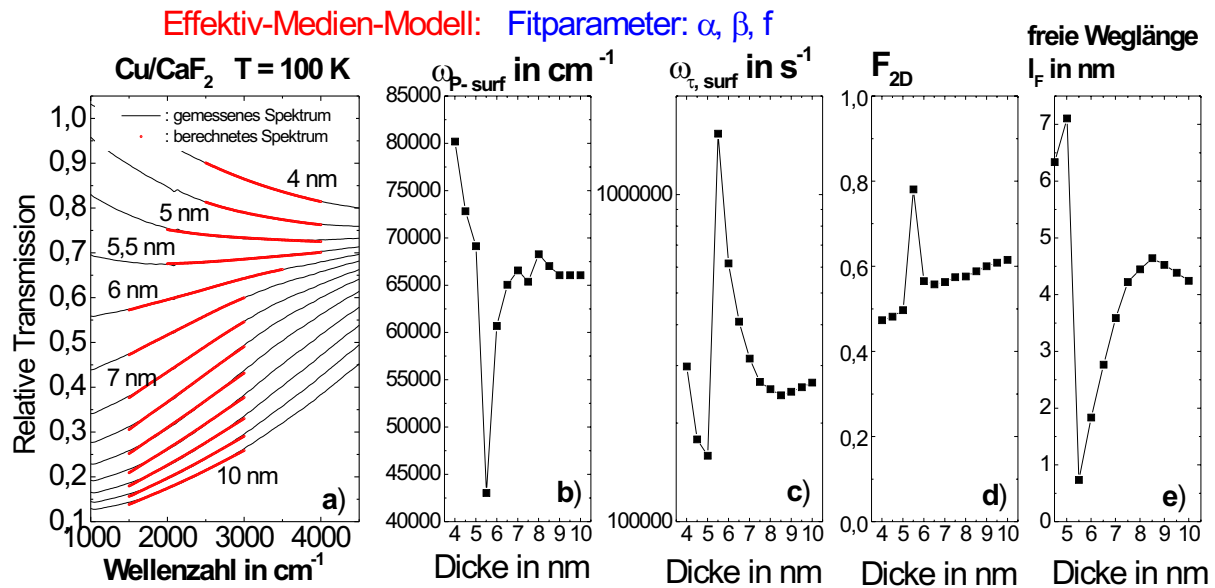


Abbildung 5.19: Fit mit Effektiv-Medien-Modell. Cu / CaF₂ bei 100 K aufgedampft.

- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich variiert.
- b) Fitparameter $\omega_{P,surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke
- c) Fitparameter $\omega_{\tau,surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke.
- d) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Filmdicke.
- e) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Filmdicke.

kolation auf. Der Fitparameter β^2 tendiert gegen „1“, deshalb zeigt $\omega_{P,surf}$ die Tendenz gegen $\omega_{P,bulk} = 66000 \text{ cm}^{-1}$, also gegen Bulk-Eigenschaften. Der Füllfaktor geht von 4 - 5 nm gegen 0,5, wie es bei der Perkolation erwartet wird. Oberhalb der Perkolation steigt er langsam an. Diese Fits wurden ebenfalls jedes Spektrum einzeln mit unterschiedlichen Startparametern gefittet.

5.5 Fitergebnisse - Experiment bei 370 K

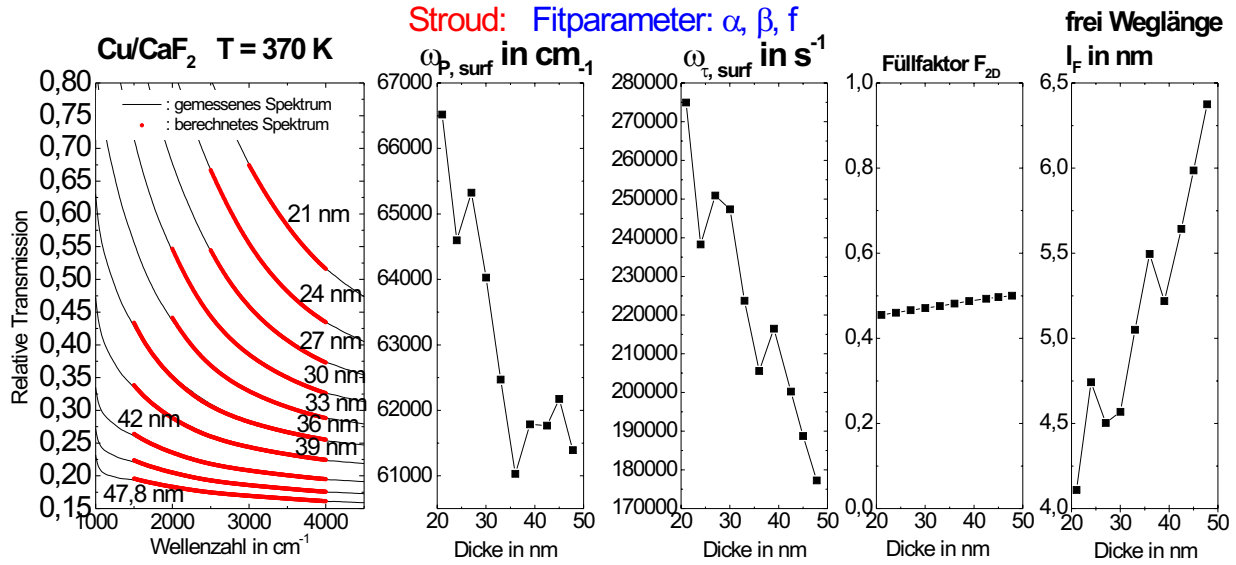


Abbildung 5.20: Fit mit dem Effektiv-Medien-Modell. Cu / CaF₂ bei 370 K aufgedampft.

- Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich variiert.
- Fitparameter β^2 in Abhängigkeit von der Filmstärke
- Fitparameter α in Abhängigkeit von der Filmstärke.
- Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Filmstärke.

Im folgenden stehen die Fits der bei 370 K bedampften Probe im Mittelpunkt. Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, ist die Perkolation noch nicht eingetreten, weshalb das Drude-Modell nicht anwendbar ist. Nichtsdestotrotz hat ein Versuch gezeigt, daß aus dem Drude-Modell sehr hohe Werte für α resultieren würden. Dies weist auf eine mittlere freie Weglängen hin, die deutlich kleiner sind als ein Atomabstand. Damit ist bewiesen, daß kein freies Elektronengas vorliegen kann.

Da das Drude-Modell nicht anwendbar war, wurden mit dem Effektiv-Medien-Modells gefittet. Dies ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Es wurde mit 3 Fitparametern gefittet. Der Füllfaktor weist einen glatten Verlauf auf, der nur in einem Aspekt den Erwartungen widerspricht: Er sollte $< 0,5$ sein, da die Perkolation noch nicht eingetreten ist. Der Fitparameter α bzw. $\omega_{\tau,surf}$ weist ebenfalls einen glatten Verlauf auf, nimmt jedoch bei großen Dicken sehr hohe Werte an, deshalb wird $\omega_{\tau,surf}$ sehr groß. In diesem Zusammenhang möchte ich auf das Kapitel 7 verweisen: Denn die Inseln sind außerordentlich groß und hängen über weite Bereiche zusammen! Man könnte $\frac{r}{\lambda}$ sehr großzügig abschätzen, z. B. durch $\frac{r}{\lambda} < 10$, was $r < 2,2 \cdot 10^{-6}$ m entspricht, damit man sich im Gültigkeitsbereich befindet.

Um die Fitparameter zu reduzieren wurde für β^2 Bulk-Eigenschaften angenommen. Da sich die aus dem Fitparameter β berechnete Plasmafrequenz nahe der Bulk-plasmafrequenz be-

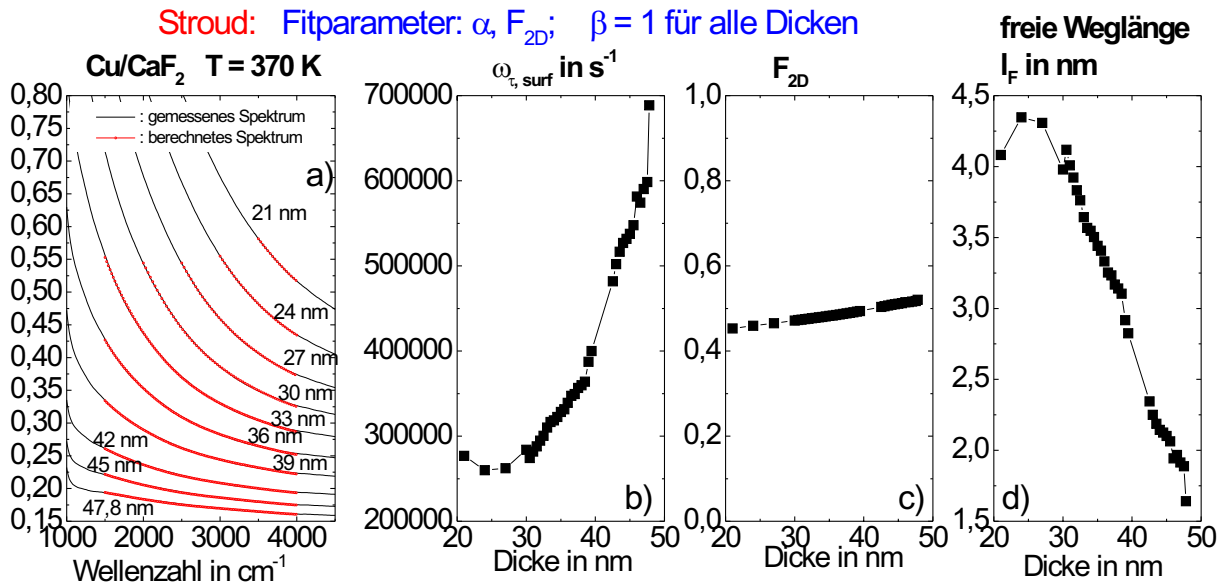


Abbildung 5.21: Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF₂ bei 1370 K aufgedampft.

- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich variiert.
- b) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Filmdicke.
- c) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Filmdicke.
- d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Filmdicke.

wegt, ist dies eine gerechtfertigte Annahme. Das Ergebnis ist in [Abbildung 5.21](#) zu sehen. Der Verlauf der Streurrate ändert sich, da der 3. Fitparameter fehlt. Abschließend ist anzumerken, daß keines der Modelle den Antireflexionseffekt beschreiben kann, dies liegt daran, daß dieser Effekt in den Modellen nicht vorgesehen ist.

Kapitel 6

SEIRA von CO

Die Grundlagen zur CO-Adsorption und zum SEIRA-Effekt wurden in Kapitel 4.5 behandelt. Im folgenden möchte ich auf die CO-Adsorption eingehen, die bei 100 K vorgenommen

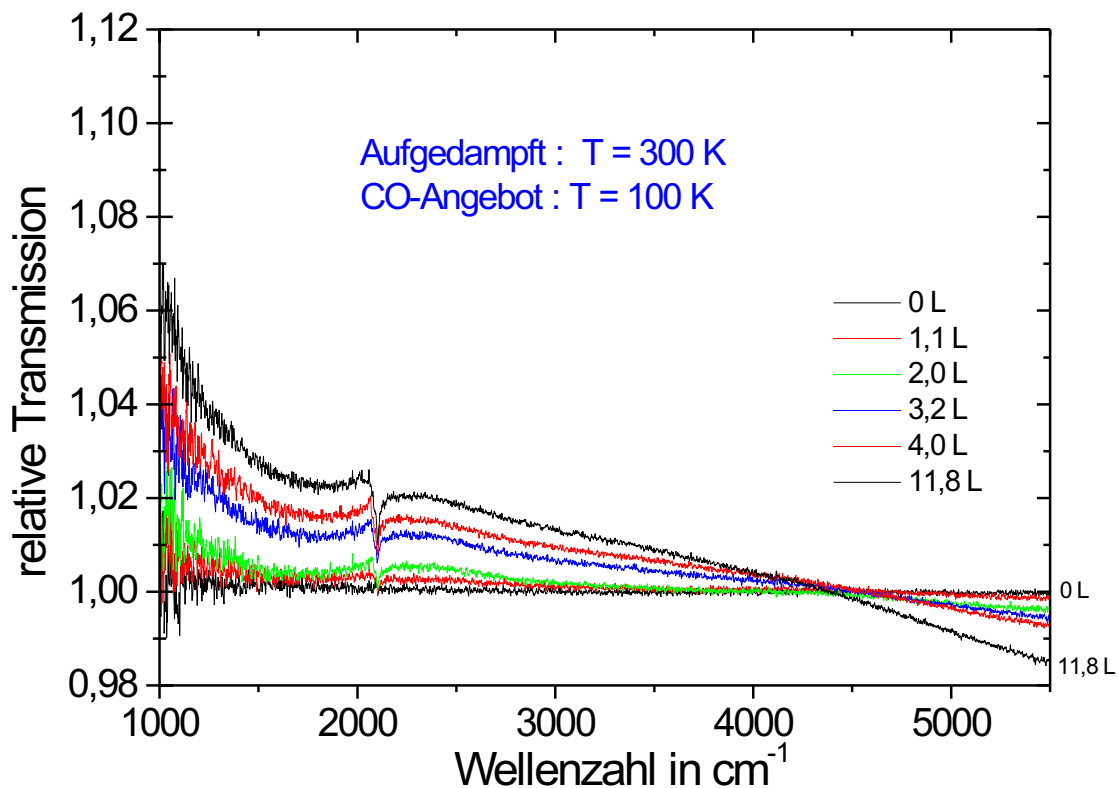


Abbildung 6.1: Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 300 K bedampft und auf 10,3 nm Cu / CaF₂ / Vakuum normiert.

wurde. Ich vergleichen die bei 300 K bedampfte Probe (Abbildung 6.1) mit dem bei 100

K bedampften Film (Abbildung 6.2). Beide Spektrenreihen wurden durch 10,3 nm Cu / CaF₂ / Vakuum normiert.

Bemerkenswert ist zunächst, daß der Tieftemperaturfilm bei einer größeren CO-Menge sättigt als der Raumtemperaturfilm. Der Nachweis, daß tatsächlich Sättigung eingetreten war, wird weiter unten im Rahmen der Peakflächenberechnung erbracht. Die größere Sättigungsdosis ist ein Hinweis darauf, daß mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, dies bedeutet, der Tieftemperaturfilm ist rauer. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten der Fitergebnisse von Kapitel 5.3 und 5.4 und mit den Ergebnissen aus den AFM-Bildern, die in Kapitel 7 vorgestellt werden.

Der CO-Peak liegt in beiden Experimenten bei 2100 cm⁻¹. Die Wellenzahl 2101 cm⁻¹ wird nach [Kam94] der CO-Streckschwingung für große Spannung im Cu-Film zugeordnet.

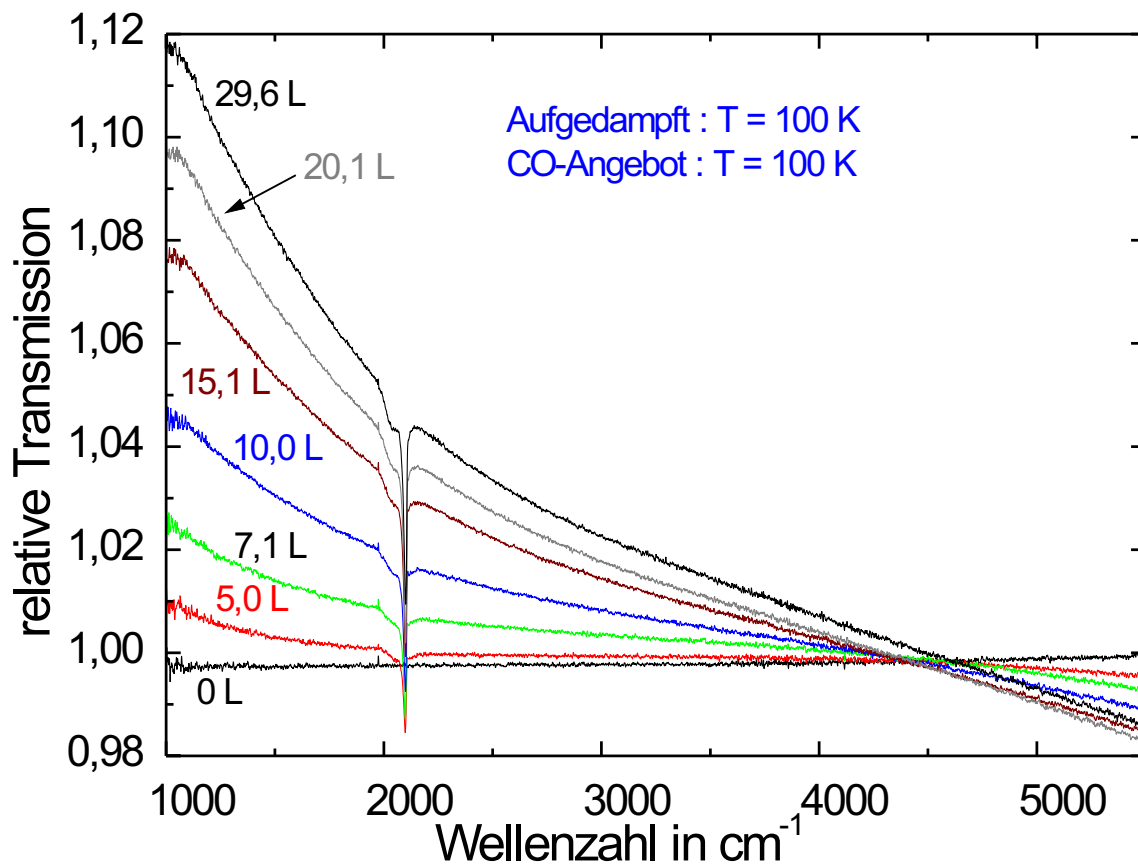


Abbildung 6.2: Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 100 K bedampft und auf 10,3 nm Cu / CaF₂ / Vakuum normiert.

Obwohl die Peakpositionen identisch sind, unterscheiden sich die Peaks deutlich voneinander: Die Peakhöhe beträgt beim Raumtemperaturfilm ca. 1,5 % und sogar ca. 4 % beim Tieftem-

peraturfilm. Daraus schließe ich, daß die Verstärkung beim Tieftemperaturfilm ca. 2,5 mal so groß ist. Dies führe ich auf die größere Rauigkeit dieses Filmes zurück. Die Peakhöhen

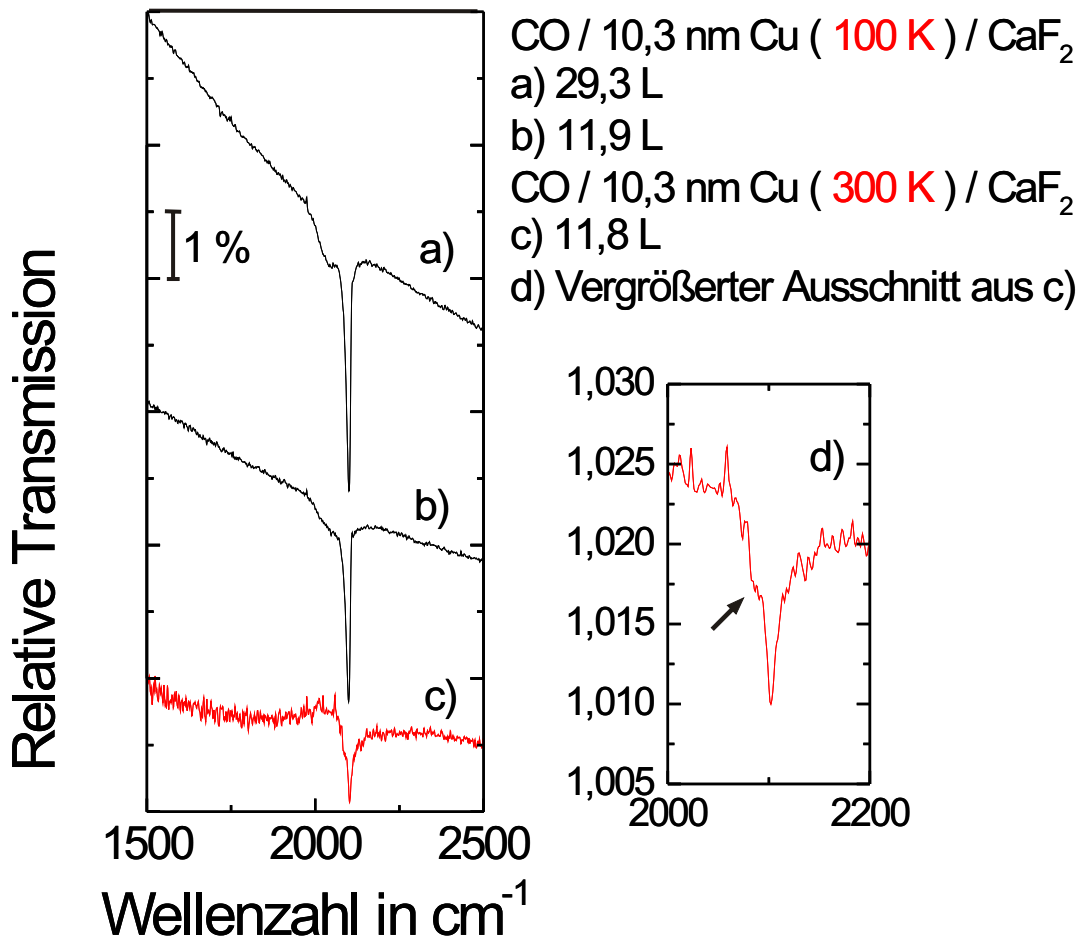


Abbildung 6.3: Ausgewählte CO-Spektren: a) CO-Sättigung des Tieftemperaturfilmes; b) 11,9 L CO beim Tieftemperaturfilm, c) CO-Sättigung des Raumtemperaturfilmes, d) Ausschnitt aus c). Die Spektren wurden auf 10,3 nm Cu / CaF₂ normiert und von Hand verschoben.

können den Abbildungen 6.4 und 6.5 entnommen werden. In diesen Abbildungen ist erkennbar, daß die Peakform in den beiden Experimenten markant voneinander abweichen. Zum besseren Vergleich wurden die Sättigungsspektren beider Experimente in Abbildung 6.3 eingezeichnet. Der Peak des Tieftemperaturfilms weist eine deutliche breite Schulter auf (6.3 b) und c)), die im Peakverlauf des Raumtemperaturfilms (6.3 a)) lediglich ansatzweise vorhanden ist: Vergrößerte Darstellung in (6.3 d)), der Schulteransatz ist mit einem Pfeil gekennzeichnet). Weiterhin ist auffällig, daß die rechte Peakkante bei b) und c) wesentlich steiler ist als in a), während es sich mit der linken Peakkante (Übergang von Schulter zu Basislinie) genau umgekehrt verhält.

Die Vibrationslinienform der Adsorbate wird beeinflusst durch die Dipol-Dipol-Kopplung und den Schwingungsenergieübertrag. Letztere nimmt Einfluß auf die Linienform der CO-

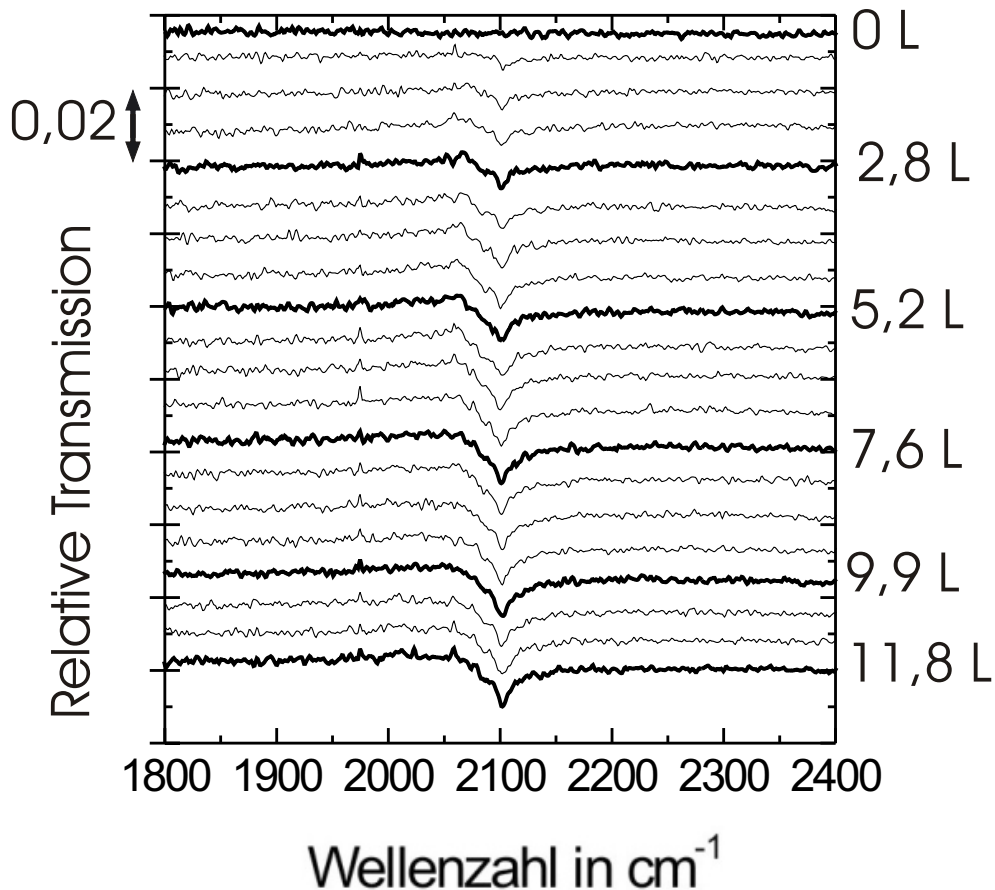


Abbildung 6.4: Entwicklung eines Peaks bei 2100 cm^{-1} bei zunehmendem CO-Angebot. Bei der Probe handelt es sich um $10,3\text{ nm Cu / CaF}_2$, sie wurde bei 300 K bedampft. Die Spektren wurden auf $10,3\text{ nm Cu / CaF}_2$ normiert und von Hand verschoben.

Stretschwingung durch 1. Elektron-Loch-Paar-Erzeugung und Phonon-Kopplung oder 2. indirekt durch an harmonische Wechselwirkung des Adsorbat-Substrat-Komplexes. Während die Dipol-Dipol-kopplung ein Anwachsen der Peakbreite bewirkt [Coo97], [Cel00]. Eine weitere mögliche Erklärung der Schulter könnte sein, daß CO- Stufenplätze vorliegen, die nach [Cel00] mit der Wellenzahl 2096 cm^{-1} in Verbindung gebracht wird. Die Berechnung der Linienform geht über den Rahmen einer Diplomarbeit hinaus.

Um die Entwicklung der CO-Peaks zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 6.4 und 6.5 die Spektren von Hand verschoben.

Ein Kriterium zur Untersuchung eines Peaks bietet die Peakfläche: Hierbei wird mit Hilfe

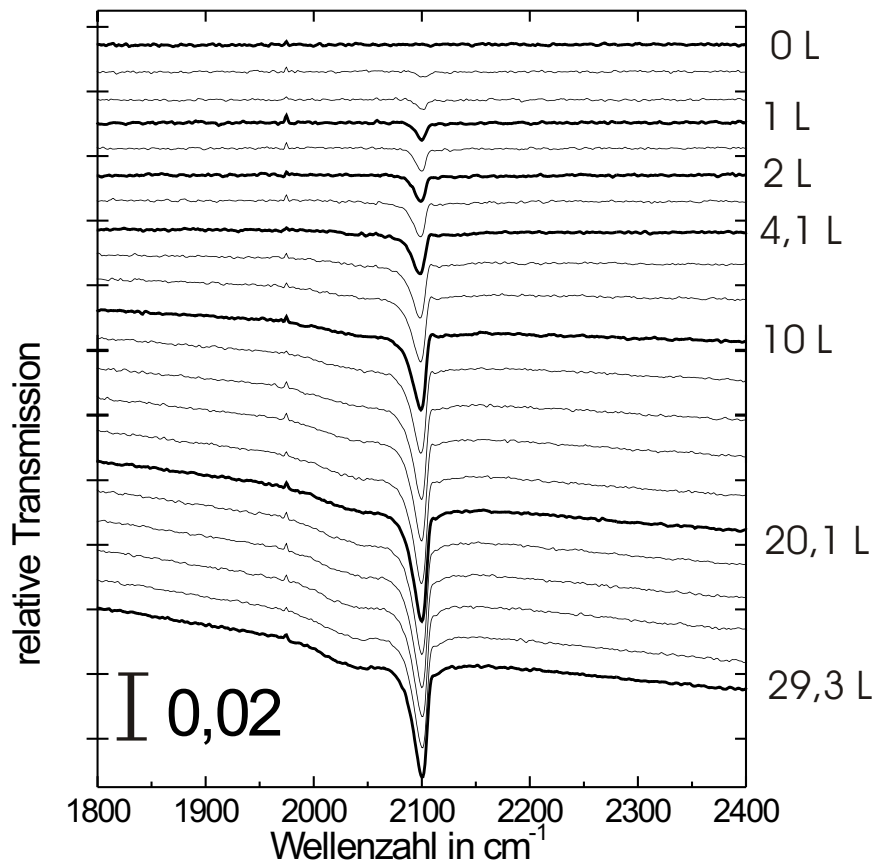


Abbildung 6.5: Entwicklung eines Peaks bei 2100 cm^{-1} bei zunehmendem CO-Angebot, Bei der Probe handelt es sich um $10,3 \text{ nm Cu / CaF}_2$, sie wurde bei 100 K bedampft. Die Spektren wurden auf $10,3 \text{ nm Cu / CaF}_2$ normiert und von Hand verschoben.

eines von M. Lust geschriebenen Makros [Lus01] im Programm [OPUS] der Flächeninhalt des Peaks bestimmt. Der Vorteil hierbei ist, daß die Breite des Peaks, die mit der Peakhöhe variiert, zum Ergebnis beiträgt. Als Intervallgrenzen der Integration wurde 1950 cm^{-1} bis 2160 cm^{-1} ausgewählt. Um eine Peakgrenze nach oben vorzugeben, wurde die Grundlinie in den Grenzen von 1650 cm^{-1} bis 1920 cm^{-1} und von 2220 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} angefitet. D. h. es wurde die Fläche zwischen der gefitteten Basislinie und der Messkurve bestimmt. Die Ergebnisse der Peakflächen beider Filme sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Beide Kurven weisen ein Sättigungsverhalten auf, jedoch ist die Sättigungsmenge beim Tieftemperaturfilm wesentlich höher, was mit der größeren Rauigkeit in Verbindung gebracht wird. Weiterhin ist zu bemerken, daß sich die Flächeninhalte im Bereich $< 12 \text{ L}$ um einen Faktor ≈ 2 unterscheiden.

Im folgenden wird der CO-Peak betrachtet, der während des Aufdamprozesses bei 100 K entstand. Der Druck in der UHV-Kammer betrug $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Dies bedeutet, daß das System Cu / CaF_2 sensitiv ist, was als Nachweismethode Anwendungen finden könnte.

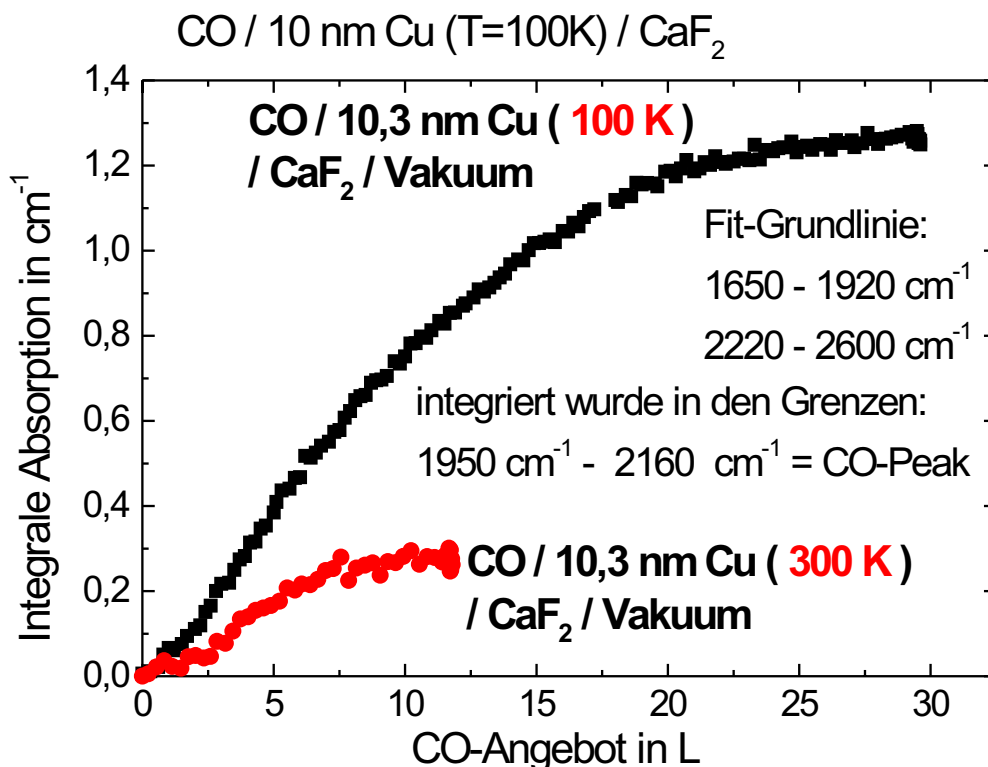


Abbildung 6.6: Integrale Absorption in cm⁻¹, die Peakfläche wurde berechnet in den Grenzen von 1950 cm⁻¹ bis 2160 cm⁻¹ wobei die Grundlinie in den Grenzen von 1650 cm⁻¹ bis 1920 cm⁻¹ und von 2220 cm⁻¹ bis 2600 cm⁻¹ angefitet wurde. Bei der Probe handelt es sich um CO / 10 nm Cu / CaF₂. Der Aufdampfprozess fand bei 300 K statt.

Bei den anderen Messungen wurde kein CO-Peak während des Aufdampfens beobachtet, weil CO aufgrund der Temperatur nicht haften konnte. Dies wurde in Kapitel 4.5 anhand des Stickingkoeffizienten erläutert. Die Entwicklung des CO-Peaks mit der Dicke kann aus Abbildung 6.7 entnommen werden. Die Spektren wurden von Hand verschoben. Die Abschätzung des Gasangebots basiert auf der Annahme, daß der Hintergrunddruck in der Kammer ausschließlic durch CO verursacht wird und andere Restgase vernachlässigt werden können. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da in den vorangegangenen Experimenten CO verwendet worden war. Das Gasangebot wurde ab Evaporationsbeginn gerechnet und ist in Abbildung 6.7 eingetragen. Für diesen Peak wurde ebenfalls eine Peakflächenberechnung vorgenommen, die Integrationsmethode ist analog zur oben beschriebenen. Die Integrationsgrenzen waren 1950 cm⁻¹ - 2160 cm⁻¹, zum Fitten der Grundlinie wurde der Bereich von 1650 cm⁻¹ bis 1920 cm⁻¹ und von 2220 cm⁻¹ bis 2600 cm⁻¹ verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.8 (Kurve aus schwarzen Quadraten) dargestellt. Demnach erreicht der Peak bei ca. 4 nm sein Maximum und wird dann wieder kleiner, wobei der Kurvenverlauf eine Schulter aufweist. Bei dieser Kurve ist noch nicht berücksichtigt, daß daß

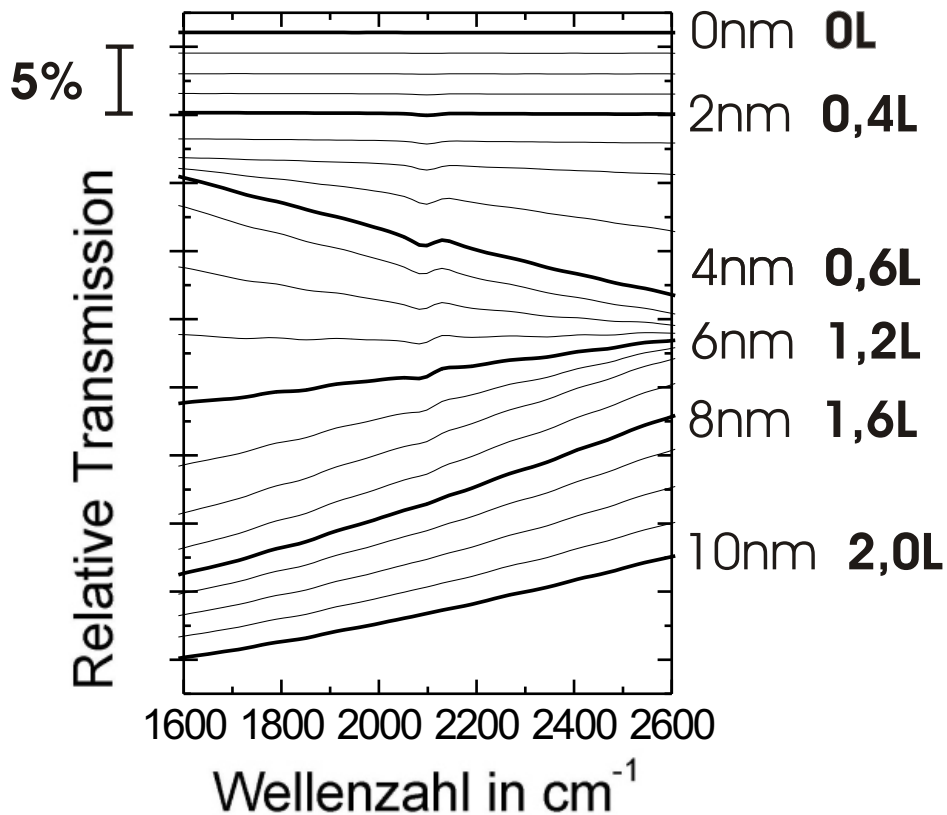


Abbildung 6.7: Entwicklung eines Peaks während des Aufdampfens bei 100 K, der Druck betrug $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das CO-Angebot wurde ab Aufdampfbeginn gerechnet und ist neben der jeweiligen Dicke vermerkt. Die Spektren wurden auf 10nm Cu / CaF₂ normiert und von Hand verschoben.

die Transmission während des Aufdampfprozesses abnimmt. Ist die Transmission auf beispielsweise 50 % gesunken, so wird auch die Peakhöhe auf 50 % ihres tatsächlichen Wertes reduziert. Dies läßt sich aber mit dem Faktor $\frac{1}{0,5} = 2$ beziehungsweise allgemein durch den Faktor $\frac{1}{g}$ mit $g = \frac{T}{T_0}$, der relativen Transmission berücksichtigen. Dies ist ebenfalls in Abbildung 6.8 (Kurve aus roten Sternchen) dargestellt. In diesem Ergebnis treten 2 Maxima auf, das 2. ist bei einer Dicke von 6,5 nm zu finden. In der schwarzen Kurve verbirgt es sich in der Schulter, aber durch die Grundlinienkorrektur können beide Maxima getrennt werden. Der Anstieg der Peakfläche einhergehend mit den ersten Nanometern Kupfer ist damit zu erklären, daß bei zunehmender Dicke auch die Anzahl der Adsorptionsplätze zunimmt. Durch Koaleszenz von Inseln kann sich die Anzahl wieder etwas verringern. Die Abnahme der Peakfläche oberhalb 7 nm ist mit der abnehmenden Transmission und der Krümmung der Kurve, in der der Peak nahezu verschwindet zu begründen. An der Perkolationschwelle

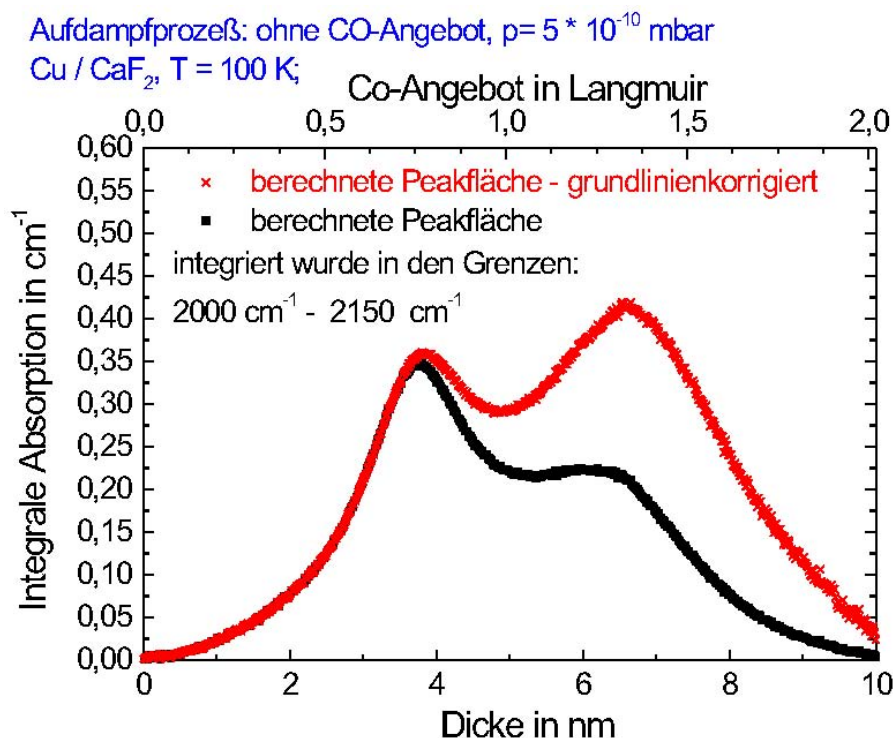


Abbildung 6.8: Integrale Absorption in cm^{-1} , die Peakfläche wurde berechnet in den Grenzen von 1950 cm^{-1} bis 2160 cm^{-1} , wobei die Grundlinie in den Grenzen von 1650 cm^{-1} bis 1920 cm^{-1} und von 2220 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} angefitet wurde. Diese Peakentwicklung wurde während des Aufdampfprozesses von Cu auf CaF₂ bei 100 K und einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar beobachtet.

sollte der Film am rauhesten sein, was einem Maximum der Adsorptionsplätze entsprechen sollte. Daraus folgt, daß bei 5,5 nm auch das Maximum der Peakfläche erwartet wird. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Asymetry an der Perkolationsschwelle maximal ist. Durch die verwendete Integrationsmethode und die gewählten Integrationsgrenzen kann dies zum gegenseitigen Aufheben der Signalanteile über und unter der Basislinie führen. Damit entstehen 2 Maxima bzw. der Ausbildung einer Schulter im Kurvenverlauf.

6.1 CO-Adsorption am Hochtemperaturfilm

Von den vorangegangenen Raumtemperaturfilmen und Tieftemperaturfilmen unterscheidet sich das Experiment, den ich als Hochtemperaturfilm bezeichnen will: Bei 370 K wurden 47,8 nm Cu auf CaF₂ aufgebracht, anschließend wurde auf 100 K gekühlt und CO angeboten. Die CO-Spektren sind in Abbildung 6.9 zu sehen. Der Abstand zwischen tiefstem und höchstem Punkt im Peak ist im Bereich von 10 %, dies bedeutet, die Verstärkung ist größer als in den Fällen zuvor. Die Sättigungsmenge übertrifft die vorherigen Werte,

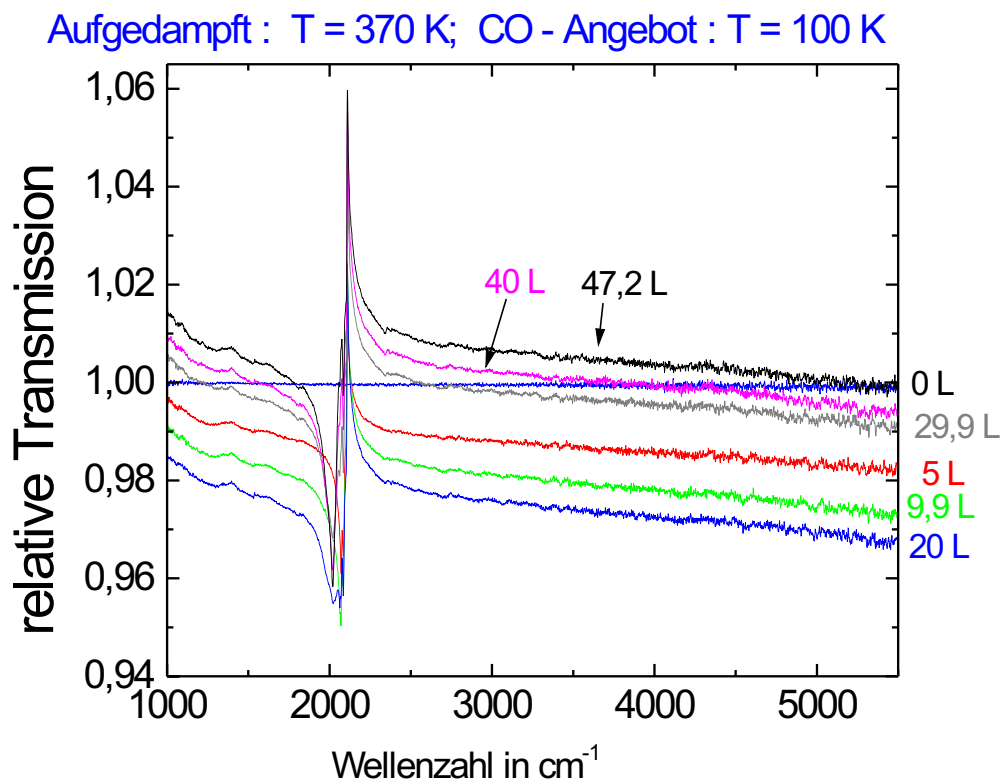


Abbildung 6.9: Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 370 K bedampft und auf 47,8 nm Cu / CaF₂ / Vakuum normiert.

daraus kann man schließen, daß dieser Film rauer ist. Bemerkenswert ist die Veränderung der Basislinie: Während der ersten 20 L geht die Basislinie nach unten, um sich dann innerhalb weiterer 10 L nach oben zu entwickeln. Die Tendenz nach oben bleibt bis zuletzt. Am spektakulärsten ist jedoch die Peakentwicklung: Hierzu werden in [Abbildung 6.10](#) eine Vergrößerung der Spektren und in [Abbildung 6.11](#) die Entwicklung der Spektren gezeigt.

An den Positionen 2071 cm⁻¹, 2083 cm⁻¹ und 2094 cm⁻¹ bilden sich bereits bei 1 L kleine Peaks aus, bei ca. 3 L entsteht aus dem 2094 cm⁻¹ - Peak eine Schulter. Ein neuer Peak entsteht ab 8,8 L bei 2061 cm⁻¹, im weiteren Verlauf wächst er, bis er bei ca. 16 L eine vergleichbare Größe mit dem 2071 cm⁻¹ - Peak hat. Anschließend verringert sich der 2071 cm⁻¹ - Peak während der 2061 cm⁻¹ - Peak fast unverändert bleibt. Ab 20 L entsteht ein Peak an der Position 2019 cm⁻¹, dieser entwickelt sich und wird größer und ungewöhnlich breit.

Die Zuordnung der Peaks zu Cu-Facetten ist in [Abbildung 6.10](#) aufgeführt.

In [[Yod92](#)] wird die Wellenzahl 2074 cm⁻¹ der on-top-Position von CO / Cu(111) zugeordnet. Dagegen wird in [[Pri79](#)] bzw. nach [[Hol80](#)] (aus [[Tol03](#)]) die Cu(111)- Ebene als einen Peak bei 2076 cm⁻¹ beschrieben, der sich zu 2070 cm⁻¹ verschiebt.

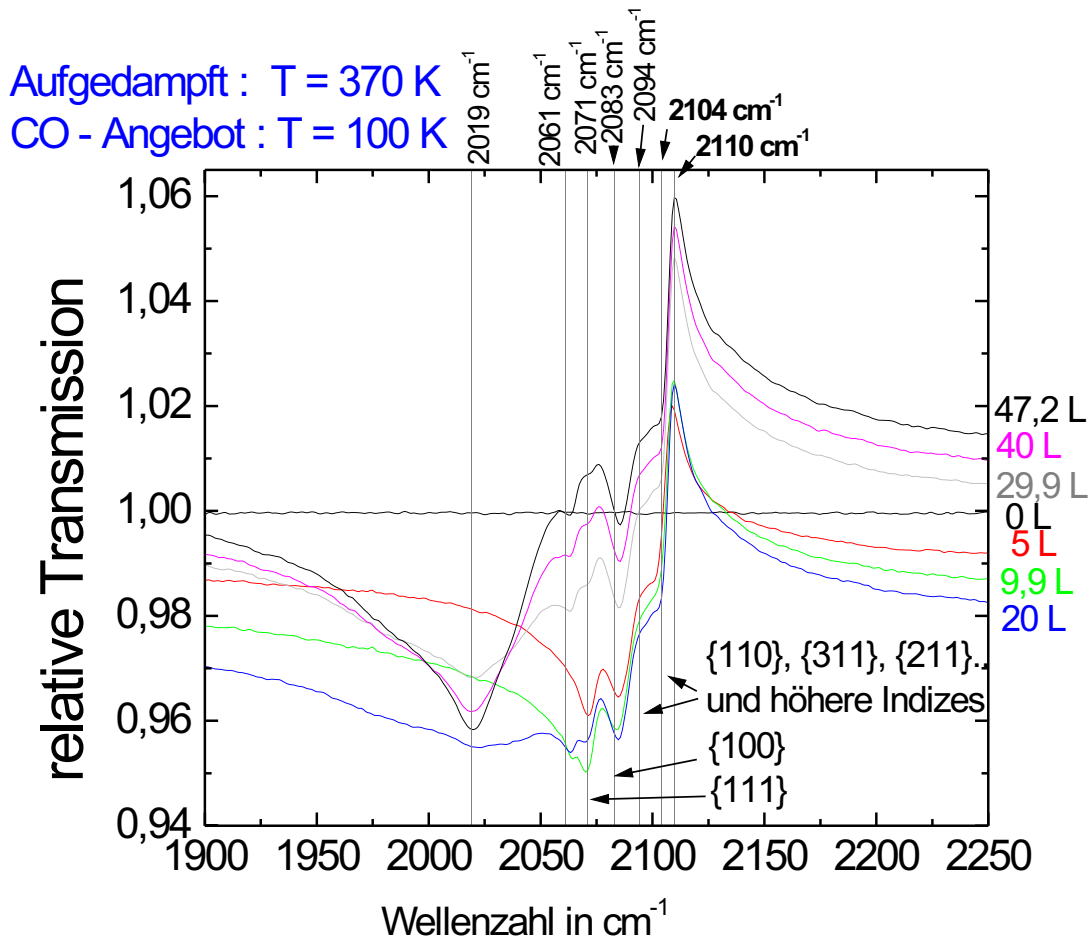


Abbildung 6.10: Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 370 K bedampft und auf 47,8 nm Cu / CaF₂ / Vakuum normiert.

Die on-top-Position von CO / Cu(100) gehört zur Wellenzahl 2084 cm^{-1} [Cel00], während [Hol80] (aus [Tol03]) die Cu(100)-Ebene der Wellenzahl 2080 cm^{-1} zuordnet und [Coo96a] 2094 cm^{-1} auf die Oberflächendefektbesetzung von CO / Cu(001) zurückführt. Die Wellenzahl 2094 cm^{-1} wird in [Coo97] (nach [Hor76], [Tay90]) mit der Defekt-Besetzung in Verbindung gebracht, ohne jedoch eine bestimmte Facette zu benennen. Entsprechend gilt die Wellenzahl 2096 cm^{-1} als CO- Stufenplatz [Cel00].

Für Cu(100) verschiebt sich bei Sättigung von 2085 cm^{-1} zu 2094 cm^{-1} . Diesem Effekt werden nach [Hol80] (aus [Tol03]) die folgenden 3 Punkten zugeschrieben: 1. Schwache Dipol-Dipol-Kopplung der Adsorbat-Moleküle 2. die Inselartigkeit des Filmes und 3. die wechselseitige Kompensation von Blau-Verschiebung durch Modenkopplung und Rot-Verschiebung aufgrund des chemischen Effekts (Backdonation). Die Frequenzverschiebung wird in [Coo97] detaillierter aufgeschlüsselt: die Dipol-Dipol-Kopplung bewirkt eine Ver-

schiebung von $+43\text{ cm}^{-1}$ und der chemische Effekt von -32 cm^{-1} , nach [Coo97] resultiert 2086 cm^{-1} für die Cu(100)-Ebene.

Die Cu(110)-Facette wird nach [Kam94] der Wellenzahl 2094 cm^{-1} zugeordnet. Weiterhin wird in der Literatur nach [Hol80] (aus [Tol03]) das Intervall 2096 bis 2110 cm^{-1} den Cu(110)-, Cu(311)-, Cu(211)- und der Cu(755)-Ebene sowie höher indizierte Ebenen zugeschrieben. Nach [Pri79] sollten lineare Plätze auf Cu ein charakteristisches Band bei 2100 cm^{-1} ergeben. In [Hor76] dagegen wird die Position bei 2100 cm^{-1} mit Regionen nahe an Ecken in Verbindung gebracht.

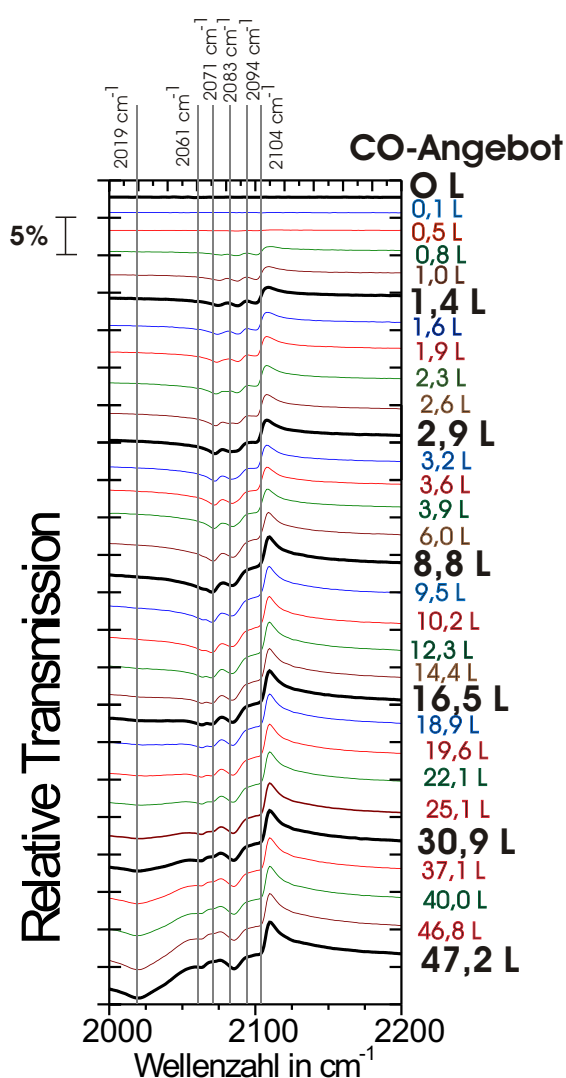


Abbildung 6.11: Entwicklung eines Peaks bei zunehmendem CO-Angebot, CO / 47,8 nm Cu / CaF₂, bedampft bei 370 K; Die Spektren wurden auf 47,8nm Cu / CaF₂ normiert und von Hand verschoben.

Laut [Hor76] entwickeln sich der Peak bei 2081 cm^{-1} und bei 2104 cm^{-1} gleichzeitig, was Stufenplätzen zugeschrieben wird. Außerdem ist die Wellenzahl 2101 cm^{-1} charakteristisch dafür, daß große Spannungen im Kupfer auftreten [Kam94].¹

Gemäß den Angaben aus der Literatur habe ich die Peaks in meinem Experiment zugeordnet, als Ergebnis läßt sich formulieren, daß am System CO / Cu (370K) / CaF₂ / Vakuum, die {100}-, {110}- und die {111}-Ebenen auftreten, das Auftreten von höheren Indizes ist ebenfalls naheliegend.

Die Zuordnung der Peaks ist nicht einfach, wie die Vielzahl der zitierten Literatur mit den nicht durchweg übereinstimmenden und teilweise auch überschneidenden Ergebnissen schon vermuten läßt. Dazu kommt noch, daß nach [Coo97] eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche durch CO eine Verschiebung der CO-Mode hin zu höherer Frequenz bedingt. Hierfür ist die Dipol-Dipol-Kopplung ursächlich. Allerdings kann die Dipol-Dipol-Kopplung unterbrochen werden, wenn Isotope auftreten, beispielsweise wenn ¹²CO von ¹³CO umgeben ist. Der Grund liegt an der großen Differenz der Wellenzahlen: Die Streckschwingung von ¹²CO liegt bei 2072 cm^{-1} , die von ¹³CO bei 2025 cm^{-1} . Der chemische Effekt bleibt hierdurch jedoch unbeeinflusst [Coo97]. Weiterhin ist zu beachten, daß sich die Streckschwingungsfrequenz bei größerer Dicke zu kleinerer Frequenz hin verschieben kann [Kam94]. Außerdem hängt die Frequenz der CO-Streckschwingung von chemisorbiertem CO von der Oberflächenspannung im Kupfer ab [Kam94].

Die Ursache des Peaks bei 2019 cm^{-1} kann derzeit nicht zufriedenstellend geklärt werden. Die Peakform und die auffallend große Breite unterscheiden ihn deutlich von den anderen Peaks. Es kann ausgeschlossen werden, daß es sich um einen Brückenplatz oder sogar um eine Schwingung mit Koordinationszahl 3 handelt, da Brückenplätze nur im Intervall 1800 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} auftreten können, Dreifachbindungen sind auf das Intervall 1700 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} beschränkt [Pri79], [Tol03]. Das Intervall 2000 cm^{-1} bis 2100 cm^{-1} ist der On-top-Position vorbehalten [Pri79], [Tol03]. Eine mögliche Erklärung für den 2019 cm^{-1} - Peak könnte der Winkel zwischen CO-Molekül und Kupfer sein: Falls nicht nur Winkel um 90° auftreten, sondern auch kleinere Winkel, könnte unter Umständen zu derartigen Frequenzen führen. Und falls mehrere Frequenzen nahe beieinander liegen, kann das einen einzigen besonders breiten Peak ergeben.

6.2 Berechnung der Basislinienänderung

In den drei behandelten Filmen wurde deutlich, daß sich durch Angebot von CO nicht nur ein oder mehrere Peaks ausbilden können, sondern daß sich auch Grundlinie verschiebt. Im folgenden beschränke ich mich auf die Filme, die bei 100 K bzw. 300 K hergestellt wurden. Die CO-Spektren wurden bereits in den Abbildungen 6.1 und 6.2 gezeigt. Die Änderung

¹Weitere Literatur: CO auf Cu(100) laut [Tol03] in [Hor76], [Vol90], [Bor94], [Vol95], [Cam95], [Coo96b], [Mal91], [Hir90], [Car97]

CO auf Cu(111) laut [Tol03] in [Yod92], [Er187]

CO auf Cu(110) laut [Tol03] in [Hor77]

CO auf polykristallinem Cu laut [Tol03] in [Pri75]

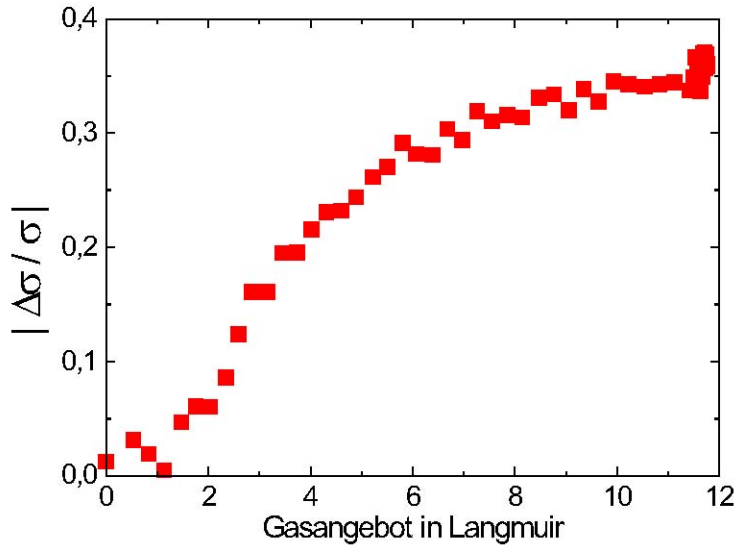


Abbildung 6.12: Berechnete relative Leitfähigkeitsänderung aus der Änderung der Basislinie aufgrund von CO-Angebot. Für die Referenz wurden folgende Parameter verwendet: $\alpha_{Ref} = 1,10269 \cdot 10^{-5}$ und $\beta_{Ref}^2 = 0,601398$. Bei der Probe handelt es sich um 10,3 nm Cu / CaF₂, sie wurde bei 300 K bedampft.

der Basislinie läßt sich in beiden Fällen dadurch charakterisieren, daß eine Wellenzahl auftritt, bei der die Grundlinie nahezu unverändert bleibt, während bei kleinen Wellenzahlen ein Anstieg der Transmission beobachtet wird, und gleichzeitig die Transmission bei großen Wellenzahlen kleiner wird. Diese Basislinienänderung kann durch eine Änderung der Streurrate $\Delta\omega_r$ und eine Änderung der Plasmafrequenz $\Delta\omega_p$ beschrieben werden. Hierbei ist eine Änderung bezüglich der Referenz 10,3 nm Cu / CaF₂ gemeint. Die Folge ist eine Änderung der Leitfähigkeit. Dies besagt die Formel 4.15, deren Herleitung in Kapitel 4.5.1 aufgeführt ist. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 dargestellt. Da die Werte für $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ negativ waren, habe ich den Betrag verwendet. In beiden Fällen tritt ein Anstieg der relativen Leitfähigkeit auf, der langsam in Sättigung übergeht. Innerhalb dieses Intervalls kann die Leitfähigkeit durch Zugabe von CO verändert werden. Sobald Sättigung erreicht ist, bleibt die Leitfähigkeit konstant, unabhängig davon, wie viel CO noch angeboten wird. Dies liegt darin begründet, daß bei Sättigung alle möglichen Adsorptionsplätze besetzt sind. Die bereits adsorbierten CO-Moleküle beeinflussen die Leitfähigkeit (dies wurde in Kapitel 4.5.1 erklärt), aber für zusätzliche Moleküle ist kein Adsorptionsplatz. Multilagenwachstum kann nicht stattfinden, da hierfür Temperaturen unter 25 K nötig wären [Eve99]. Aus Abbildung 6.13 kann man schließen, daß sich die Leitfähigkeit so gut wie nicht ändert, solange man für den Tieftemperaturfilm unter ≈ 3 L bleibt, es existiert also eine Art Schwellwert. Aus Abbildung 6.12 ist ersichtlich, daß dieser Schwellwert für den Raumtemperaturfilm bei ca. 1 L liegt. Die Schwankungen unterhalb eines Langmuirs zeigen vermutlich, daß die Temperaturstabilität noch nicht völlig erreicht war. Für diese Abbildung ist

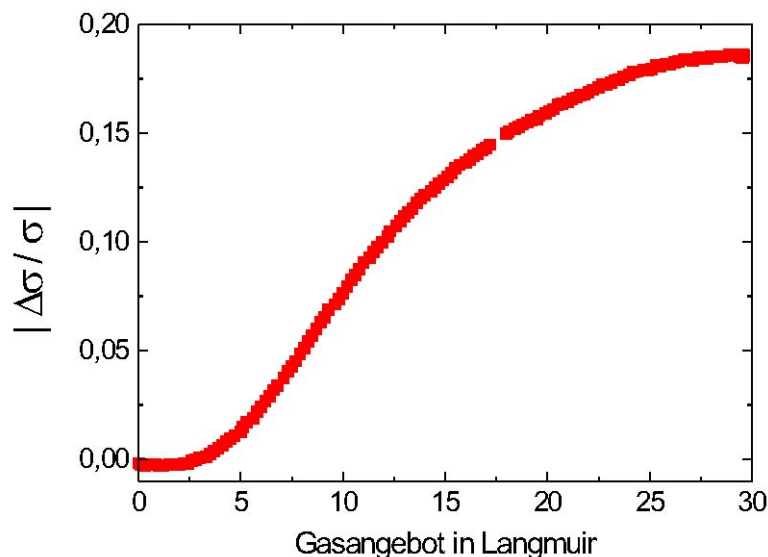


Abbildung 6.13: Berechnete relative Leitfähigkeitsänderung aus der Änderung der Basislinie aufgrund von CO-Angebot. Für die Referenz wurden folgende Parameter verwendet: $\alpha_{Ref} = 2,80726$ und $\beta_{Ref}^2 = 0,343219$. Bei der Probe handelt es sich um 10,3 nm Cu / CaF₂, sie wurde bei 100 K bedampft.

weiterhin anzuführen, daß als Referenz für die Basislinienrechnung das letzte Spektrum des Aufdampfprozesses verwendet wurde, dieser fand bei Raumtemperatur statt. Anschließend wurde auf 100 K gekühlt, als Referenz bei der Messung wurde jedoch der abgekühlte Film verwendet. Es ist noch anzumerken, daß für der Raumtemperaturfilm mit dem erweiterten Drude-Modell weniger gut beschreibbar war als der Tieftemperaturfilm. Beim Raumtemperaturfilm liegt zwar ein absolutes Minimum im „best-fit“-Algorithmus vor, dieses ist jedoch sehr breit. Solange die Fitparameter $alpha < 1,8$ und $\beta^2 < 0,8$ gilt, sind die Fits nach Augenmaß ähnlich gut. Aus diesen Werten läßt sich nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ausrechnen, wie groß der Fehler von $|\frac{\Delta\sigma}{\sigma}|$ aufgrund des nicht perfekten Referenzfits ist. Das Ergebnis für den Fehler ist 0,75, und das bei Absolutwerten unterhalb 0,38.

Die Leitfähigkeitsänderung ist beim Raumtemperaturfilm höher als beim Tieftemperaturfilm, obwohl die Sättigungsdosis beim Tieftemperaturfilm höher war. Dies hängt vermutlich mit der höheren Rauigkeit des Tieftemperaturfilms zusammen bzw. daran, daß der Raumtemperaturfilm mit dem Drude-Modell weniger gut beschreibbar war.

Kapitel 7

AFM-Bilder

Das AFM ist eine geeignete Methode um Oberflächen zu untersuchen, ohne sie dabei zu zerstören oder zu verändern. Um eine Modifizierung völlig auszuschließen, arbeite ich im Tapping-Modus, der in Kapitel 4.6 beschrieben wurde.

Die AFM-Aufnahmen wurde jeweils nach Beendigung des Aufdampfprozesses vorgenom-

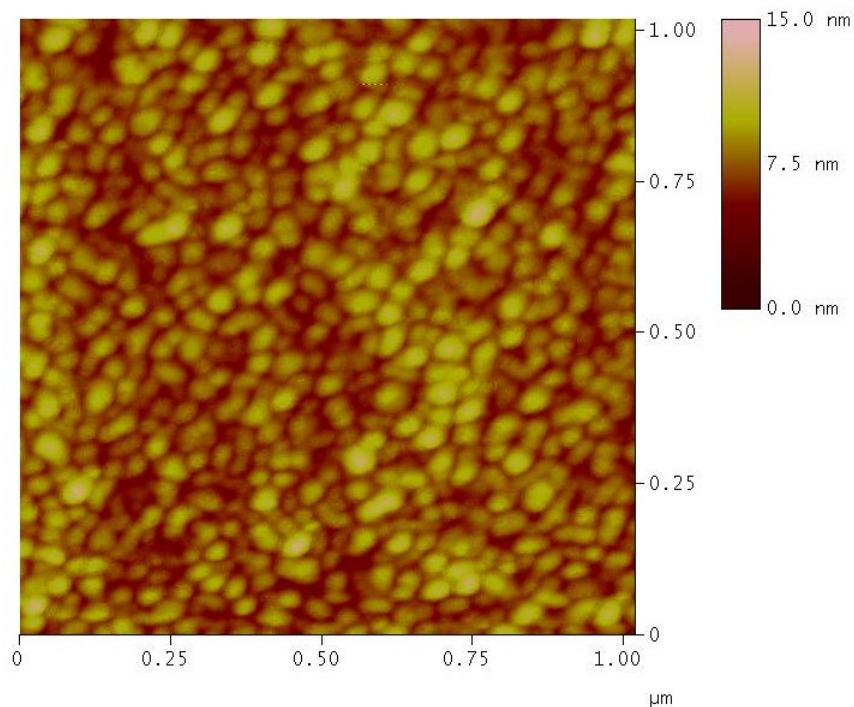


Abbildung 7.1: AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 10 nm Cu / CaF₂, aufgedampft bei 300 K, mit einer nicht-leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 15 nm mit der Farbe. Diese AFM-Messung wurde nach ca. 3 Tagen an Luft aufgenommen.

men, jedem AFM-Bild kann also das zugehörige IR-Spektrum mit der entsprechende End-

dicke zugeordnet werden.

Unterschiedliche AFM-Bilder sind in den Abbildungen 7.1, 7.2 und 7.4 gezeigt. Die Funktionsweise des AFM sowie die Grundlagen über die AFM-Spitzen sowie ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Typen sind in Kapitel 4.6 beschrieben. Viele der Aufnahmen habe mit Hilfe eines nichtleitenden Cantilevers vorgenommen, Details hierzu sind in Kapitel 4.6 in Tabelle 4.2 zu finden. Teilweise war dies jedoch nicht möglich, da Aufladungseffekte auftraten. Deshalb wurden leitende Spitzen ebenfalls benutzt, Details ebenfalls in Kapitel 4.6 in Tabelle 4.3. Ein Vergleich der Spitzen ist ebenfalls in diesem Kapitel zu finden. Welche Spitze verwendet wurde, ist in der jeweiligen Bildunterschrift vermerkt.

Die Morphologie eines Filmes hängt von den unterschiedlichsten Parametern ab. Selbst der Hintergrunddruck, sowie die Zusammensetzung des vorhandenen Restgases beeinflusst das Wachstum, wie von M. Lust [Lus01] gezeigt wurde.

Anhand meiner Experimente konnte ich feststellen, daß die Form der Kupfer-Cluster mit der vorgegebenen Aufdampftemperatur und der Schichtdicke variieren, wobei in meinen Experimenten der Hintergrunddruck mit $ca\ 5 \cdot 10^{-10}$ mbar vergleichbar war. Deshalb habe ich lediglich die Aufdampftemperatur und die Schichtdicke als Parameter betrachtet.

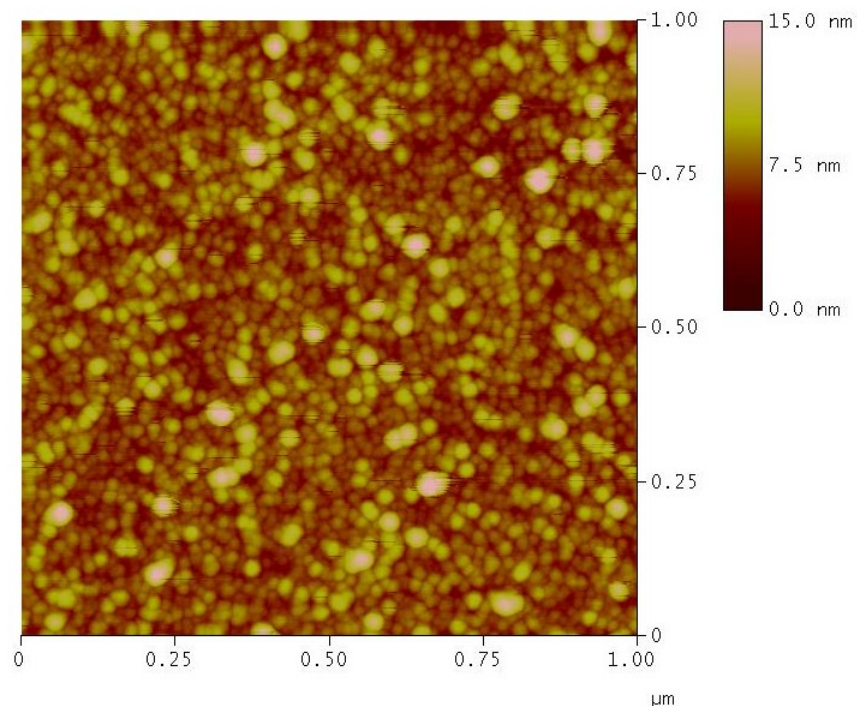


Abbildung 7.2: AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 10 nm Cu / CaF₂, aufgedampft bei 100 K, mit einer nicht-leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 15 nm mit der Farbe. Die Aufdampfrichtung liegt vertikal im Bild

Die AFM-Bilder sind sehr aufschlußreich, weil sie Informationen über die Morphologie liefern. Neben den in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Infrarot-Experimenten sind sie der

zweifelsfreie Nachweis, daß die Temperatur im Filmwachstum eine entscheidene Rolle spielt. Abbildung 7.1 stellt den Film dar, der bei Raumtemperatur aufgedampft wurde. Erwartungsgemäß handelt es sich nicht um einen geschlossenen Film, sondern um Inseln, deren Größen statistisch verteilt sind. Die Gräben sind deutlich zu sehen, der Film hat folglich eine nicht zu vernachlässigende Rauigkeit. Viele Inseln sind in der sogenannten koaleszenten Phase: Sie verschmelzen gerade. Zu bemerken ist weiterhin, daß wenige Inseln vorhanden sind, die besonders hoch sind und die Höhenskala von 15 nm noch nicht ausschöpfen. Die Inselnform ist nicht einheitlich, es treten meist rundliche Inseln aber auch eher längliche Inseln auf, wobei an den länglichen Inseln meist nicht erkennbar ist, ob sie aus mehreren bereits bei geringer Dicke koaleszierten Clustern entstanden sind.

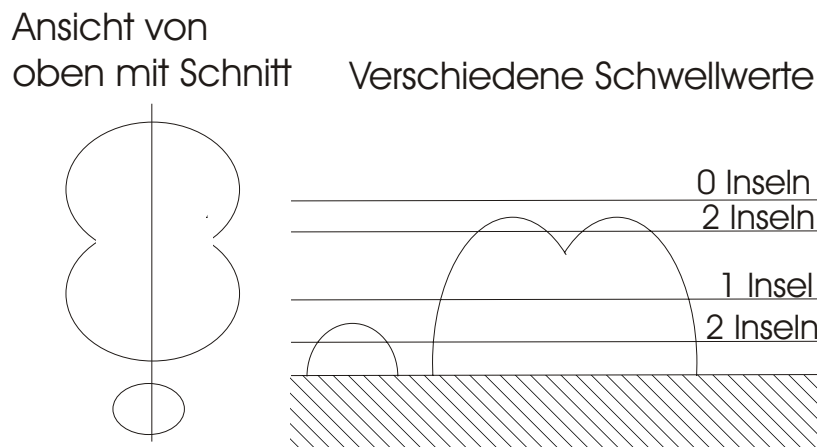


Abbildung 7.3: Skizze: Abhängigkeit der Inselzahl bei automatischen Auswerteverfahren vom Schwellwert

links: Ansicht von oben, durch die Inseln ist ein Schnitt gelegt

rechts: Seitenansicht, die Inselanzahl hängt sensitiv vom gewählten Schwellwerten ab.

Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu und gibt nicht die exakte Morphologie meiner Cu-Filme wider. Nähere Erläuterungen im Text.

Die waagrechten Streifen, die unabhängig von der Probe in fast allen AFM-Bildern vorhanden sind, sind auf äußere Störungen wie Laufen einer Person, eine Tür schlägt zu, usw... in der Aufnahme zurückzuführen. Diese treten auch dann auf, wenn sich die Ursache der Störung außerhalb des Meßraumes auf dem Flur oder etliche Räume entfernt befindet. Um diese zu minimieren müßte die Messung nachts oder an Wochenenden stattfinden, aber selbst dann könnte man sie nicht vollständig ausschließen.

Vergleicht man die eben erwähnte Aufnahme mit dem bei 100 K aufgedampften Film in Abbildung 7.2, so gilt ebenso die Aussage, daß die Inselgrößen und -höhen statistisch verteilt sind.

Die beiden Filme unterscheiden sich wesentlich dadurch, daß bei tieferer Temperatur deutlich mehr Inseln auftreten, die im Durchschnitt einen kleineren Durchmesser haben. Erklärbar ist dies damit, daß die Kupferatome bei 100 K Substrattemperatur weniger ki-

netische Energie besitzen als bei Raumtemperatur. Deshalb sind die Diffusionsstrecken kleiner und die Adsorbataatome bleiben vorwiegend in der Nähe der Auftreffstelle. Dies hat zur Folge, daß sich mehr kleine Inseln bilden. Auffällig ist, daß die Inseln zwar in der Regel niedriger sind, als bei Raumtemperatur, aber einige wenige Inseln sind höher als in Abbildung 7.1 wie die Höhenskala von ebenfalls 15 nm deutlich belegt. Denn dort wurde die Höhenskala nicht vollständig ausgeschöpft, während hier die Höhe von 15 nm erreicht wird. Bemerkenswert ist außerdem daß die Inselnform deutlich weniger variiert als bei Raumtemperatur. Es überwiegt die eher rundliche-ovale Form während ausgesprochen längliche Cluster nicht mehr vorliegen. Eine Vorzugsrichtung kann in keinem der beiden erwähnten AFM-Bildern festgestellt werden.

Die markant voneinander abweichende Inselanzahl pro Einheitsfläche ist ein Hinweis auf unterschiedliche Inseldichten. Um diese abzuschätzen, habe ich bei beiden Proben Inseln gezählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Das Zählen der Inseln habe

Anzahl und Dichte der Inseln		
Experiment :	10 nm Cu / CaF ₂	10 nm Cu / CaF ₂
Aufdampftemperatur :	300 K	100 K
Anzahl :	485	513
Fläche :	1,038 μm^2	248050 nm^2
normiert, in $\frac{\text{Anzahl}}{\text{cm}^2}$:	4,6708 $\cdot 10^{10}$	2,068 $\cdot 10^{11}$

Tabelle 7.1: Abschätzung der Inseldichte durch Abzählen der Inseln. Nähere Erläuterungen im Text

ich von Hand vorgenommen, da eine automatische Zählung sehr sensitiv vom Schwellwert abhängt. Dies illustriert Abbildung 7.3: Als Beispiel habe ich eine kleine und 2 bereits verschmolzene große Inseln skizziert, durch die ein Schnitt gelegt ist. Die Seitenansicht zeigt die Schnittfläche sowie mehrere Schwellwerte und die Anzahlen, die aus ihnen folgen. Daran wird deutlich, daß bei unterschiedlichen Inselhöhen auch unterschiedliche Schwellwerte nötig wären. Hinzu kommt die zunächst strittige Frage, ob 2 bereits koaleszente Inseln als eine oder zwei Inseln gewertet werden sollen: Die Antwort hängt davon ab, was die relevante Größe ist. Hier ist die Keimdichte von Interesse, das bedeutet wenn 2 Inseln gerade am Verschmelzen sind, ist noch erkennbar, daß sie aus 2 Clustern und somit aus mindestens 2 Keimen entstanden sind, weshalb ich ihnen auch die Zahl zwei zugeordnet habe. Bemerkenswert ist, daß das Abzählen der Inseln lediglich eine Mindestabschätzung der Keimdichte darstellt: Falls beispielsweise zwei Keimzentren sehr nahe aneinander lagen und bei sehr geringer Dicke bereits verschmolzen, ist dies bei größerer Dicke unter Umständen nicht mehr zu erkennen. Eine Gleichsetzung von Keimdichte mit Inseldichte wäre unzulässig.

Am deutlichsten wird der Einfluß der Temperatur auf das Wachstum anhand der bei 370

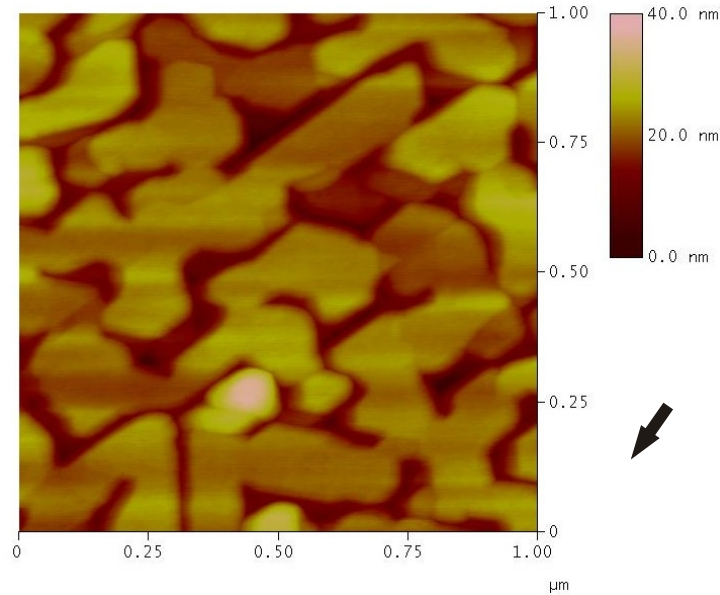


Abbildung 7.4: AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 47,8 nm Cu / CaF₂, aufgedampft bei 370 K, mit einer leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 40 nm mit der Farbe. Der Pfeil gibt ungefähr die Aufdampfrichtung wider. Nähere Erläuterungen im Text.

K bedampften Probe, sie ist in der Abbildung 7.4 dargestellt. Die Cluster weisen deutliche Ecken auf, die Gräben zwischen den Inseln sind schmal und haben eine Tiefe von bis zu ca. 35 nm. An der Ausrichtung der Kanten gibt es eine Orientierung, die besonders häufig vorkommt, was als Hinweis aufgefasst werden kann, daß die Inselkanten von der Orientierung der Substratoberfläche abhängen. Die Orientierung des Substrats ist leider nicht bekannt, nur daß die Substratoberfläche die (111)-Ebene ist. Aus den Seitenflächen des Kristalls kann die Kristallorientierung nicht erschlossen werden, da es sich um Sägeflächen handelt, die beliebige Richtung haben können.

Die AFM-Aufnahmen des bei 370 K hergestellten Filmes unterscheiden sich markant von denen der bei 300 K bzw. 100 K hergestellten Filmen, sie ist in der Abbildung 7.4 dargestellt. Die Inseln sind um ein vielfaches größer und es ist keine einheitliche Form erkennbar. Schmale, verschlungene, teilweise > 20 nm tiefe Gräben trennen die Inseln voneinander. Die meisten Inseln weisen eine Höhe von 20 - 25 nm auf, aber wenige Ausnahmen sind höher als 35 nm. Charakteristisch ist das Auftreten von Ecken und Kanten, wobei es diagonal im Bild eine Vorzugsrichtung der Gräben zu geben scheint. Die Anzahl der Inseln wurde hier nicht abgezählt, wie es bei den vorherigen Aufnahmen der Fall war. Dies ist darin begründet, daß hier alle Inseln in irgendeiner Form zusammenhängen und sie deshalb nicht sinnvoll abzählbar waren. Außerdem ist selbst bei einer sehr verschlungenen Insel nicht erkennbar, aus wieviel Keimen sie entstanden sein könnte. Deshalb ist hier keine Abschätzung möglich. Um eine sinnvolle Abschätzung der Keimdichte vornehmen zu

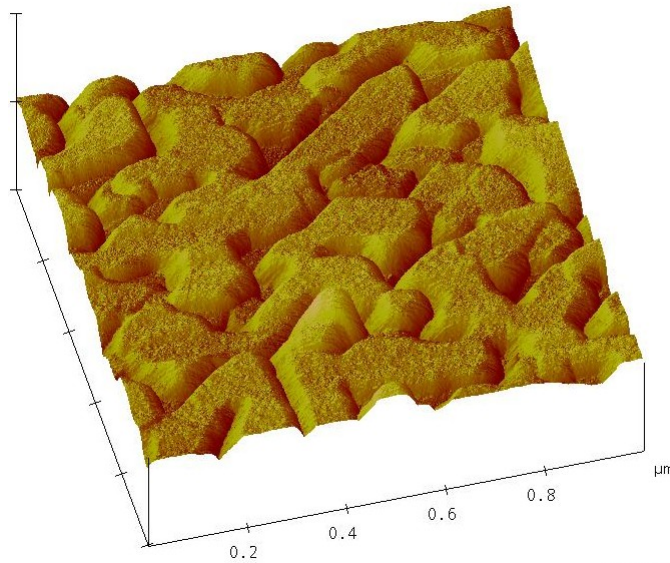


Abbildung 7.5: AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 47,8 nm Cu / CaF₂, aufgedampft bei 370 K, mit einer leitenden Spitze im Tapping-Modus. In dieser räumlichen Darstellung wird die Höhenskala nicht im selben Maßstab angezeigt wie die Ebene. Nähere Erläuterungen im Text.

können, schlage ich ein neues Experiment vor, in dem bei 370 K 10 nm Cu auf CaF₂ aufgedampft werden sollten.

Die Aufdampfrichtung in [Abbildung 7.4](#) war nur grob bestimmbar, da man die Probe unter dem AFM nur nach Augenmaß hinlegen kann. Diese Richtung ist lediglich eine grobe Abschätzung und keine exakt gewonnene Information. Die Inseln besitzen keine ausgeprägten Spitzen sondern haben Plateaus. Dies wird in der dreidimensionalen Ansicht in [Abbildung 7.5](#) deutlich.

Da ein automatisches Verfahren zur Auswertung der Spektren anfangs nicht zur Verfügung stand, habe ich selbst 2 Auswertungsmethoden entwickelt, mit der ich die Inseln von Hand ausgemessen habe. Bei der Aufnahme der Probe, die bei 100 K - Temperatur bedampft wurde, fällt auf, daß die Inseln sehr „kartoffelförmig“ sind (vergleiche [Abbildung: 7.1](#) und [7.2](#)). Meine Idee war, jede Insel als halben Ellipsoid anzunähern, d.h. den maximalen und den minimalen Durchmesser der Draufsicht auszumessen, was halbiert die Halbachsen 1 und 2 des Ellipsoids ergibt. Außerdem wurde die Höhe der Inseln bestimmt. Diese entspricht der dritten Halbachse des Ellipsoids. Somit ließ sich das Inselvolumen berechnen. Die Ellipsoiden-Näherung ist für den bei 370 K bedampften Kristall nicht rechtfertigbar, deshalb wurde hier die Annahme von n-Ecken gemacht und daraus das Volumen berechnet. Beide Methoden waren sehr zeitaufwendig und aufgrund der Annahmen, welche Form beim Ausmessen zugrunde gelegt wird, gab es folgenden Fehler: Die angenommene Form stimmt je nach Insel mal besser mal schlechter, aber die Annahme an sich ist schon fehlerbehaftet.

Unabhängig von der Inselform mußte die Distanz mit der Maus von Hand angeklickt werden, hierbei gibt es mehrere Fehlerquellen: Der Inselrand ist nicht völlig scharf und beim Anklicken wird per Augenmaß eine Art Schwellwert zugrunde gelegt, dieser hängt davon ab, auf welche Größe gezoomt wurde. Bei Unachtsamkeit und Unerfahrenheit besteht die Gefahr, daß nach dem „Zoomen“ mit unterschiedlich großer Vergrößerung gearbeitet wird, dadurch kann sich ein Fehler einschleichen, den man aber dadurch entgegneten kann, daß man jedesmal auf die gleiche Größe zoomt. Der zweite Fehler ist systematischer Natur, da die Inseln immer abgeschnitten wurden, ist das Volumen systematisch zu klein. Hier kann sich der Fehler weder wegmitteln noch sehe ich Möglichkeit, ihn wesentlich zu minimieren. Die letzte Fehlerquelle besteht in der Pixelanzahl: Für jede Aufnahme stehen maximal 512 x 512 Pixel zur Verfügung, und aus diesen Pixeln erstellt die Software die Bilder. Diese Pixelanzahl ist mit der Aufnahme unabänderlich gegeben, und stellt das limitierende Element für den Gesamtfehler da: die vorher genannten Fehler können durch größeren Aufwand oder neue Auswertungsmethoden minimiert werden, aber dieser Fehler bleibt.

Am stärksten schlägt in beiden Fällen der Fehler der abgeschnittenen Inseln zu Buche: Die Werte sind systematisch zu klein und geben die tatsächlichen Gesamtvolumina zu 50 - 70 % wieder. Das Fazit läßt sich so formulieren: Die Auswertung von Hand ist sehr zeitintensiv und beinhaltet verschiedene beträchtliche Fehlerquellen, sie genügt jedoch, um die Größenordnung zu ermitteln. Auch wenn ein automatisches Auswertungsverfahren genauer ist, kann die Auswertung von Hand der Kontrolle der Größenordnung dienen.

Experiment :	10 nm Cu / CaF ₂
Aufdampftemperatur :	300 K
Perkolations aus IR-Spektren :	7,5 nm
100 % bedeckte Fläche $\hat{=}$	Höhe : 9,665 nm
	Fläche : $1,03 \cdot 10^6 \text{ nm}^2$
	Bearing-Volumen : $4,199 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$
\Rightarrow	Füllfaktor: 0,438
dies entspricht einem glatten Film von	4,07 nm Dicke
fehlende 5,926 nm Cu dazugerechnet \Rightarrow	Füllfaktor: 0,868

Tabelle 7.2: Experiment bei 300 K:

Ergebnis der automatischen Auswertungsmethode mit Hilfe der „Bearing-Funktion“, wobei mit dem Füllfaktor ein dreidimensionaler Füllfaktor gemeint ist. Nähere Erläuterungen im Text

Wie schon angekündigt soll nun eine automatische Auswertungsmethode beschrieben werden, die ich der Software „Nanoscope III 5.12r3“ entnehmen konnte. Verwendet wird die sogenannte „Bearing-Funktion“. Die Vorteile dieser Methode sind in der Genauigkeit und dem Zeitfaktor zu finden: Als einzige Fehlerquellen bleiben die Pixelgröße und die Spit-

ze, das bedeutet, hier habe ich die Grenze erreicht: Weiter kann der Fehler nicht mehr limitiert werden, zudem benötigt man wenig Zeit. Die „Bearing-Funktion“ erlaubt es, das Volumen und die bedeckte Fläche bei gegebenem Schwellwert in Abhängigkeit der Höhe zu bestimmen. Da diese Funktion in der Bedienungsanleitung unzureichend beschrieben ist, mußte ich erst nachweisen, daß das „Bearing-Volumen“ auch tatsächlich dem Inselvolumen oberhalb des Schwellwertes entspricht. Dafür habe ich nach Kontrolle des angedeuteten Bereiches in 0,25 nm - Abständen der Höhe die bedeckte Fläche ausgelesen und mit 2 unterschiedlichen Näherungsformeln (1. Annahme: Quader, 2. Annahme Pyramidenstumpf) das Inselvolumen berechnet. Als Ergebnis ergab sich eine gute Übereinstimmung der Werte aus den beiden Näherungsformeln mit dem Bearing-Volumen. Das Volumen der Inseln

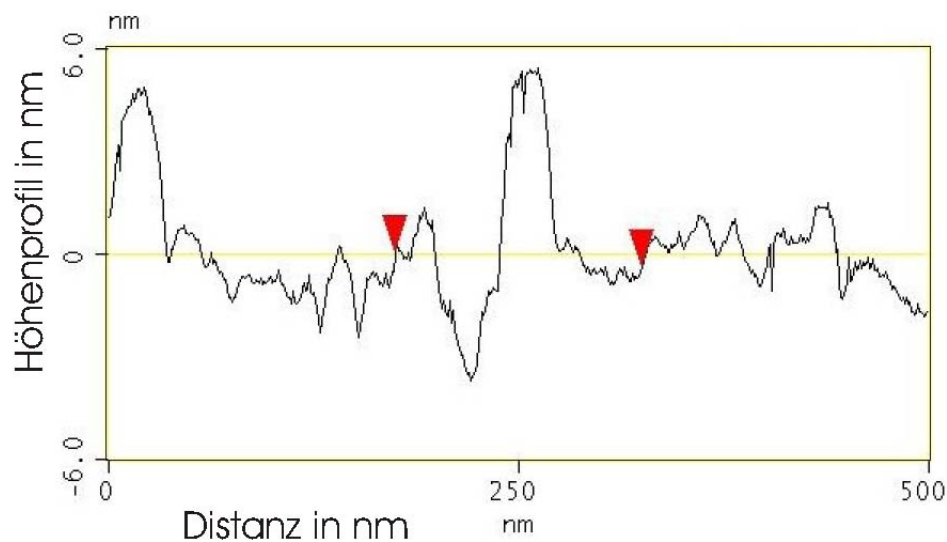


Abbildung 7.6: Höhenprofil der tiefsten Stelle in der Aufnahme des 100 K - Filmes. Aufgetragen ist die Höhe gegen die Distanz

ist für theoretische Betrachtungen deshalb bedeutsam, weil hiermit der dreidimensionale Füllfaktor F_{3D} berechnet werden kann: Mit der AFM-Bildfläche und der maximalen Höhe ist das für den optischen Weg relevante Volumen bekannt, der prozentuale Anteil, den das Metall in diesem Volumen einnimmt, ist mit dem dreidimensionalen Füllfaktor gegeben. Das Bearing-Volumen wurde für 3 Experimente in Abhängigkeit der Höhe aufgenommen und für die Flächenbedeckung von 100 % sind die Ergebnisse in den Tabellen 7.2, 7.3 und 7.4 zusammengefasst.

Aus dem Bearing-Volumen und der Bildfläche läßt sich berechnen, welche Dicke ein diesem Volumen entsprechender glatter Film hätte. Aus dieser Dicke war zweifelsfrei erkennbar, es sich nur um einen Bruchteil der aufgedampften Menge handelt und deshalb können die Tiefpunkte nicht das Substrat darstellen. Da die Dicke bereits mit der Methode des Schwingquarzes ermittelt wurde, ergibt eine einfache Kalkulation, wie hoch die Kupferschicht sein muß, die sich unter den auf den AFM-Bildern sichtbaren Inseln befinden. Berücksichtigt

Experiment :	10 nm Cu / CaF ₂
Aufdampftemperatur :	100 K
Perkolation aus IR-Spektren :	5,5 nm

100 % bedeckte Fläche $\hat{=}$	Höhe : 12,237 nm Fläche : $2,48 \cdot 10^5$ nm ² Bearing-Volumen : $9,48 \cdot 10^5$ nm ³
\Rightarrow	Füllfaktor: 0,312
dies entspricht einem glatten Film von	3,82 nm Dicke
fehlende 6,18 nm Cu dazugerechnet \Rightarrow	Füllfaktor: 0,54277

Tabelle 7.3: Experiment bei 100 K:

Ergebnis der automatischen Auswertungsmethode mit Hilfe der „Bearing-Funktion“, wobei mit dem Füllfaktor ein dreidimensionaler Füllfaktor gemeint ist. Nähere Erläuterungen im Text

man diese noch fehlende Kupferschicht in einer weiteren Rechnung, so ergibt sich ein neuer Füllfaktor, dieser ist ebenfalls in den eben erwähnten Tabellen angegeben.

Experiment :	47,8 nm Cu / CaF ₂
Aufdampftemperatur :	370 K
Perkolation aus IR-Spektren :	ca. 47 - 48 nm

100 % bedeckte Fläche $\hat{=}$	Höhe : 40,356 nm Fläche : $9,92 \cdot 10^5$ nm ² Bearing-Volumen : $2,35 \cdot 10^7$ nm ³
\Rightarrow	Füllfaktor: 0,588
dies entspricht einem glatten Film von	23,68 nm Dicke
fehlende 24,12 nm Cu dazugerechnet \Rightarrow	Füllfaktor: 0,742

Tabelle 7.4: Experiment bei 370 K :

Ergebnis der automatischen Auswertungsmethode mit Hilfe der „Bearing-Funktion“, wobei mit dem Füllfaktor ein dreidimensionaler Füllfaktor gemeint ist. Nähere Erläuterungen im Text

Die Darstellung des Bearing-Volumens in Abhängigkeit der Höhe diente ursprünglich der Fragestellung, ob es Hinweise gibt, wo das Substrat beginnt, denn adhoc ist nicht klar, ob an den tiefsten Punkten in den AFM-Bildern Substrat oder Kupfer ist. Der Vergleich der Bearing-Volumens bei 100 %-Bedeckung mit der aufgedampften Menge brachte das eindeutige Ergebnis, daß die Tiefpunkte keinesfalls das Substrat darstellen können. Unterstützt wird dieses Aussage durch das Höhenprofil („section“) der AFM-Bilder, wie es

beispielhaft in Abbildung 7.6 zu sehen ist: Der Verlauf um den Tiefpunkt ist sehr schmal, der Einfluß der Spitze ist deutlich zu sehen. Man kann also davon ausgehen, daß die Spitze mit ihrer Geometrie die limitierende Größe darstellt. Aus dieser Tatsache läßt sich die Annahme formulieren, daß das Kupfer unter diesem Tiefpunkt mit großer Wahrscheinlichkeit nicht als geschlossene Kupferschicht vorliegt, sondern von feinen Gräben oder Löchern durchzogen ist, für deren Abbildung die Spitze jedoch zu grob ist. Für diese Annahme sprechen folgende Gründe: 1. Die Spitze bleibt offensichtlich stecken, kann also den tatsächlichen Tiefpunkt nicht erreichen. 2. Es gibt keinen physikalischen Grund, warum erst 6 nm Kupfer als glatter Film und die nächsten 4 nm Kupfer bei unveränderten Bedingungen als Inseln aufwachsen sollten. 3. Aus den IR-Spektren läßt sich die Perkolationsdicke entnehmen. Wäre der Film bis zu 6 nm Dicke glatt, wäre diese Information in den IR-Spektren enthalten und sie würden sich markant von den vorhandenen IR-Spektren unterscheiden.

Mit dieser Auswertungsmethode lassen sich die Fläche und das Volumen in Abhängigkeit der Höhe angeben und die zugehörigen Füllfaktoren berechnen. Diese Kenntnis hierüber könnte für Berechnungen und theoretische Betrachtungen bedeutsam sein. Denn nun ist die Möglichkeit gegeben, diese Daten als Grundlage für Berechnungen zu verwenden, bei denen man bisher auf das Gesamtvolumen oder die Schichtdicke zurückgreifen mußte. Außerdem bietet sich die Möglichkeit, den Füllfaktor aus Meßdaten zu bestimmen und so mit theoretischen Resultaten zu vergleichen. So können Füllfaktoren, die aus theoretischen Berechnungen stammen, die wiederum auf idealisierten Annahmen (z.B.: runde Inseln, Pyramiden, Halbkuglen.. usw) beruhen [Kre95], nun auf experimentellen Daten basierend neu bestimmt werden und sind somit unabhängig von einer eventuell fehlerbehafteten Annahme. Desweiteren können sie zur Weiterentwicklung bereits vorhandener theoretischer Modelle herangezogen werden oder vielleicht sogar zu neuen Modellen inspirieren.

Eine Möglichkeit könnte sein, den Cu-Film als 2- oder Mehr-Schichtsystem in Scout zu beschreiben. Damit könnte man berücksichtigen, daß die Gräben in der Cu-Schicht direkt am Substrat kleiner sind, was einem größeren Metall-Füllfaktor entspricht, als an der obersten Cu-Schicht. Hierbei wäre zu prüfen, ob die Grenzschicht(en) zwischen den Cu-Schichten einen unerwünschten Effekt verursachen. Ein weiterer Vorschlag könnte in einer einzigen Cu-Schicht bestehen, in der der Füllfaktor jedoch nicht konstant ist, sondern einen Gradienten besitzt. Letztere Information kann mit Hilfe der Bearing-Funktion mit geringem Zeitaufwand aus dem Experiment erstellt werden.

7.1 Die Winkelauswertung

Die AFM-Aufnahmen des bei 370 K hergestellten Filmes (Abbildung 7.4 und 7.7) sollen im folgenden im Mittelpunkt stehen.

Um die Form der Inseln quantitativ auszuwerten, habe ich 229 Winkel von Hand ausgemessen. Die Software sieht eine Winkelbestimmung vor, diese ist nicht völlig automatisch basierend auf den Rohdaten, sondern bezieht sich auf 3 mit der Maus anzuklickende Punkte. Hierbei würden 2 Fehlerquellen auftreten: Die Pixelgröße, Unsicherheit aufgrund der

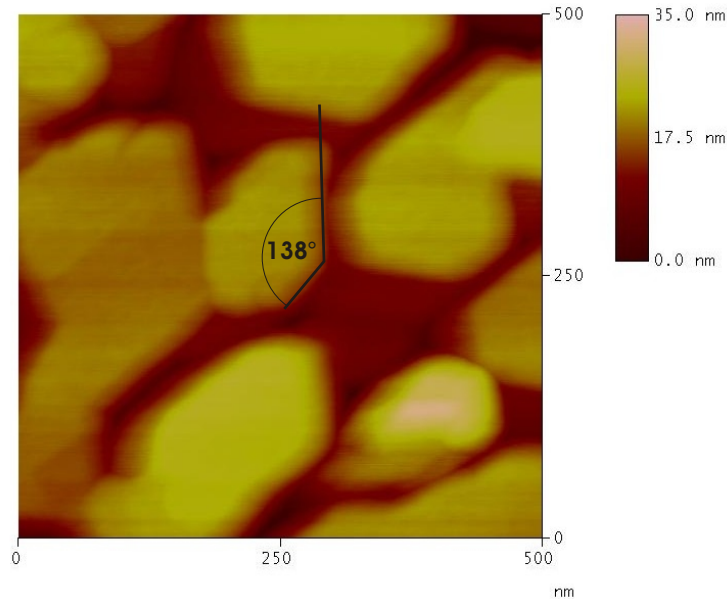


Abbildung 7.7: AFM-Aufnahme der Größe 500 nm x 500 nm von 47,8 nm Cu / CaF₂, aufgedampft bei 370 K, mit einer leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 35 nm mit der Farbe. Ein Beispielwinkel ist eingetragen. Näheres zur Winkelauswertung im Text.

Unschärfe und den Fehler beim Anklicken der Punkte. Aus diesem Grund habe ich mich für die zeitaufwendige Auswertung von Hand entschieden, da ich den Winkel mit Hilfe eines großen Geodreiecks und eines Minenbleistiftes genauer bestimmen konnte aus durch einen Mausklick. Die Abweichung aufgrund der Unschärfe ist nach wie vor vorhanden und dominiert den Gesamtfehler, den ich mit $\pm 2,5^\circ$ abschätze. Ein Beispielwinkel wird in Abbildung 7.7 gezeigt. Das Ergebnis ist als Histogramm in Abbildung 7.8 aufgetragen, wobei die Balkenbreite von 5° gerade dem Fehler entspricht. Beim Auswerten fiel mir auf, daß zahlreiche Winkel in der $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ - Aufnahme den Eindruck eines „scharfen“ Winkels erweckten, nach dem „Zoomen“ jedoch deutlich eine abgerundete Ecke zu sehen war. Hieran konnte deshalb kein Winkel gemessen werden. Diese Abrundung kann ihre Ursache darin haben, daß 1 - 2 Stunden (wegen Spalten - Präparation mit Leitsilber + Justieren des Lasers, Annähern der Spitze..) zwischen Ausschleusen und AFM-Aufnahme liegen. Im Histogramm treten Winkel von ca $70 - 280^\circ$ auf, wobei zwischen 165 und 205° kein einziger Winkel zu verzeichnen ist. Dies hat verschiedene Ursachen: Der Winkel 180° entspricht einer exakten Kante und wird deshalb nicht als Winkel gerechnet. Hinzu kommt, daß Winkel nahe bei 180° nicht deutlich als Winkel zu erkennen sind, weil der Scheitelpunkt unklar ist. In diesem Fall ist die Kante nicht exakte gerade, sondern leicht abgerundet. Dies ist jedoch nicht sinnvoll ausmeßbar. Ein weiterer Grund ist, daß das Intervall $165 - 205^\circ$ tatsächlich nicht bevorzugt ist.

Am häufigsten treten die Winkel um 135° und 145° auf. Im Intervall zwischen $117,5^\circ - 147,5^\circ$ liegen 59,8 % aller Einträge des Histogramms. Eine mögliche Erklärung ist, daß hier

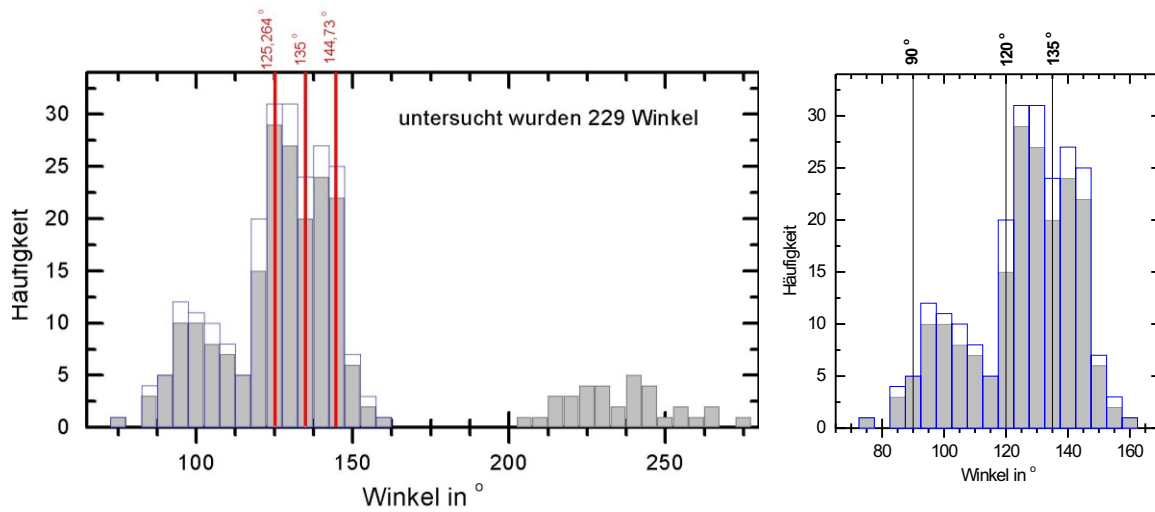


Abbildung 7.8: Histogramm: Winkelauswertung des AFM-Bildes in Abbildung 7.4. Es handelt sich um den bei 370 K hergestellten Film 47,8 nm Cu / CaF₂.

In grauen Säulen sind die gemessenen Winkel aufgetragen. Die Winkel oberhalb 180° wurden durch die Beziehung $360^\circ - \phi$ in das Intervall $< 180^\circ$ geklappt und durch transparente Säulen dargestellt.

Untersucht wurden 229 Winkel, die Balkenbreite beträgt 5°, was dem Fehler von $\pm 2,5^\circ$ entspricht. Den eingezeichneten Winkeln sind theoretische Natur, wobei im linken Bild die Winkel 125,264°, 135° und 144,73° auf der Wulff-Konstruktion beruhen, unter der Annahme, daß die Seitenwände der Cu-Cluster senkrecht auf dem Substrat stehen. Im Bild rechts wurde angenommen, daß eine Richtung senkrecht nach oben zeigt, daraus resultieren die Winkel 90°, 120° und 135°. Nähere Erläuterungen im Text.

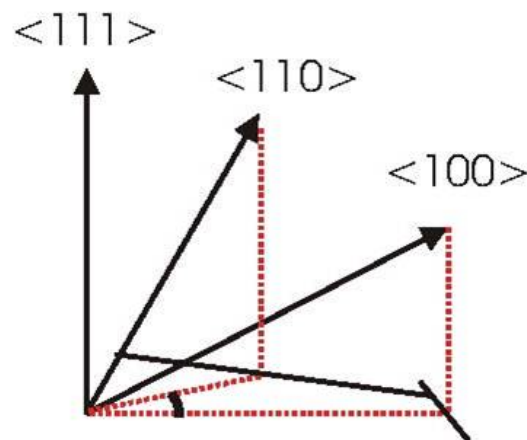


Abbildung 7.9: Unter der Annahme, daß die $\langle 111 \rangle$ -Richtung nach oben zeigt, sieht man den Winkel zwischen der $\{110\}$ - und der $\{100\}$ -Facette unter der Projektion. Nähere Erläuterungen im Text.

unter anderem der Einfluß des Substrats zum Tragen kommt: Wie in Kapitel 2.1 beschrieben ist die oberste Fluorlage des in $\langle 111 \rangle$ -Richtung gespaltenen CaF_2 in der Art, daß die F-Atome in hexagonaler Anordnung vorliegen. Die Symmetrie ist aufgrund der 2. und 3. Lage dreizählig, was einem Winkel von 120° entspricht [VPu01]. Möglicherweise ist es auf den Einfluß dieses Winkels zurückzuführen, daß ähnliche Winkel bevorzugt werden.

Markanterweise liegen 14,8 % aller Winkel oberhalb von 180° . Dies ist bedeutsam, weil bei minimaler Oberfläche nur Winkel $< 180^\circ$ vorkommen könnten. Derartige Winkel sind im AFM-Bild zu finden, wenn ein Graben endet, quasi in einer „Sackgasse“ verläuft. Das Maximum der großen Winkel liegt bei 240° , was gerade dem doppelten des diskutierten 120° -Winkels entspricht. Daraus schließe ich, daß dies ebenfalls auf den Einfluß des Substrats zurückzuführen ist.

Um die auftretenden Winkel zu verstehen ist es nützlich die Winkel zu betrachten, die in einem Kupferkristall im Gleichgewichtszustand vorhanden sind. Diese können basierend auf der Wulff-Konstruktion ([Zan88], [Lue97], [Puc04]) aus den richtungsabhängigen Oberflächenenergien (siehe Tabelle 2.3, [Vit98]) berechnet werden. Die Konstruktionen, die in Kapitel 2.2 in der Abbildung 2.4 dargestellt sind, ergeben die Winkel von $125,264^\circ$, 135° und $144,73^\circ$. Zum Vergleich mit den gemessenen Winkeln wurden diese 3 berechneten Winkel in Abbildung 7.8-links eingezeichnet. Der größte Peak stimmt mit dem theoretischen Winkel $125,264^\circ$ hervorragend überein. Die beiden Winkel $144,73^\circ$ und 135° fallen ebenfalls mit einer großen Anzahl von gemessenen Werten überein. Hierbei wurde angenommen, daß die Seitenflächen senkrecht das Substrat treffen. Nimmt man nun an, daß eine Richtung beispielsweise die $\langle 111 \rangle$ -Richtung senkrecht nach oben zeigt, so stehen die beiden anderen Winkel schräg nach oben, so daß man nur den Projektionswinkel sieht. Dies wird in Abbildung 7.9 veranschaulicht. Zeigt die $\langle 111 \rangle$ -Richtung nach oben, berechnet sich der Projektionswinkel zu 120° . Analog läßt sich zeigen, daß wenn die $\langle 100 \rangle$ -Richtung nach oben zeigt, der Projektionswinkel 135° sein muß. Entsprechend folgt ein 90° -Winkel aus der nach oben zeigenden $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Diese Winkel sind in Abbildung 7.8-rechts eingetragen. Das Resultat ist, daß die Maxima jeweils wenige oberhalb der theoretischen Werte liegen. Dies ist auf die Annahme zurückzuführen, daß die genannten Richtungen senkrecht nach oben zeigen. Aus Abbildung 7.5 ist ersichtlich, daß die Richtungsvektoren nicht exakt senkrecht stehen können, wenn die Plateaus leicht geneigt sind. Nimmt man nun an, daß die Richtungsvektoren nicht exakt im 90° -Winkel stehen, sondern um wenige Grad davon abweichen, so ändern sich die Projektionswinkel ebenfalls um wenige Grad. Damit ist das Auftreten der Häufungsmaxima in Abbildung 7.8 erklärt. Diese Konsistenz der gemessenen mit den berechneten Werten führt zu dem Resultat, daß die am häufigsten auftretenden Winkel auf die Kristallwinkel von Kupfer bei minimaler Oberflächenenergie zurückzuführen sind.

Eine Drift ist prinzipiell auch bei AFM-Aufnahmen möglich, sie muß aber in meinem Fall klein sein, da scharfe Kanten in allen Richtungen erkennbar sind. Wäre eine Drift in eine bestimmte Richtung vorhanden, so wäre nur die Kante in Driftrichtung gerade und die anderen wären verzerrt. Bei wechselnder Driftrichtung wären alle verzerrt, bzw abgerundet.

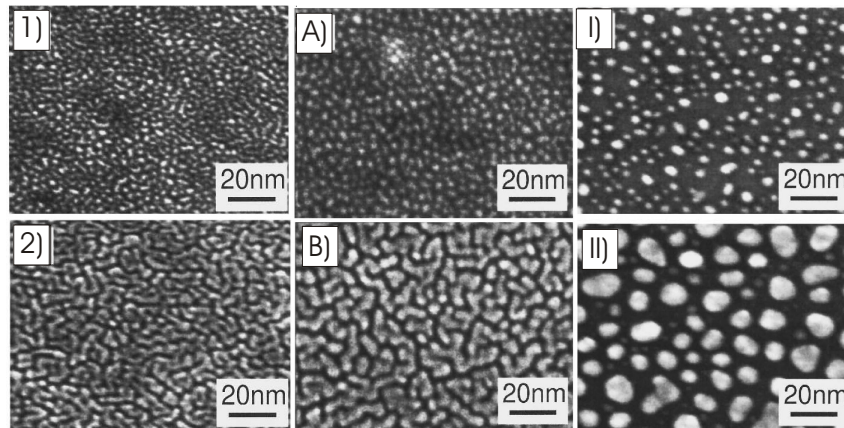


Abbildung 7.10: Vergleich der Metalle Fe, Co und Ag auf CaF_2 . Alle Metalle wurden bei Raumtemperatur aufgedampft.

- 1) 3,4 ML Fe / 10 nm CaF_2 / Si(111)
- 2) 13,4 ML Fe / 10 nm CaF_2 / Si(111)
- A) 3 ML Co / 10 nm CaF_2 / Si(111)
- B) 12 ML Co / 10 nm CaF_2 / Si(111)
- I) 2,7 ML Ag / 10 nm CaF_2 / Si(111)
- II) 13,4 ML Ag / 10 nm CaF_2 / Si(111)

Quelle: [Hei96]

7.2 Vergleich von Cu / CaF_2 mit andern Metallen auf CaF_2

Im [Hei96] wurden die Metalle Fe, Co und Ag auf CaF_2 untersucht, diese Experimente sind in Abbildung 7.10 zu sehen. Aus [Hei96] ist bekannt, daß die Inseldichte mit zunehmender Bedeckung geringer wird und im Bereich von $10^{12} \frac{\text{Inseln}}{\text{cm}^2}$ liegt. Dieser Wert ist markant höher als in meinem Experiment (Tabelle 7.1). Dies hat mehrere Ursachen: 1. Die Cu-Inseln scheinen größer zu sein, als die in [Hei96] untersuchten Metalle, 2. die Inseldichten aus [Hei96] wurden bei Dicken unterhalb der Perkolationsgrenze bestimmt, meine Filme waren perkoliert, die Inseldichte sollte deshalb kleiner sein. 3. In meinem Experiment wurden UHV-gespaltene CaF_2 -Kristalle verwendet. In [Hei96] ist CaF_2 auf Si gewachsen, d.h. abhängig von den Präparationsbedingungen von Si und CaF_2 / Si sind die Unterschiede zu einer UHV-Spaltfläche markant, bei der UHV-Spaltfläche sollten wesentlich weniger Defekte und Verunreinigungen auftreten, die als Keimzentren wirken können. In [Hei96] wird behauptet, die Inseldichte sei temperaturabhängig. Dies kann ich wie in Tabelle 7.1 gezeigt nicht bestätigen. Allerdings ist der Temperaturbereich in Tabelle 7.1 100 - 300 K, während in [Hei96] 20 - 300 °C gemeint ist.

Ein Ergebnis von [Hei96] ist, daß für Fe und Co bei wenigen Monolagen relativ runde Inseln entstehen, während bei größeren Dicken Ecken, Kanten, Winkel und Gräben auftreten. Im

Hinblick darauf wäre es interessant, in weiteren Experimenten herauszufinden, ob für Cu / CaF₂ bei 100 K und 300 K für wesentlich größere Dicken auch Ecken und Kanten auftreten. Umgekehrt könnte ein Experiment zeigen, ob wenige Monolagen Cu / CaF₂ bei 370 K in rundlichen Inseln angeordnet ist.

Kapitel 8

Diskussion und Ausblick

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde bei 100 K, 300 K und 370 K das Wachstum von Cu / CaF₂ und die CO-Adsorption auf Cu / CaF₂ bei 100 K mittels IR-Spektroskopie untersucht. Anschließend wurden *ex situ*-Messungen mit Atomkraftspektroskopie vorgenommen.

Aus den Spektren konnte ich die Perkolationschwelle bestimmen: Sie nimmt bei steigender Temperatur zu und kann durch die mit der Temperatur verbundenen höheren kinetischen Energie erklärt werden. Die theoretische Beschreibung der IR-Spektren wurde mit dem Drude-Modell durchgeführt. Aus der Divergenz der Fitparameter im Drude-Modell kann man ebenfalls die Perkolation erkennen, dies ist konsistent mit zuvor erwähnten Ergebnissen. An den Fitparametern sind die Grenzen der Anwendbarkeit des Drude-Modells erkennbar. Diese bestehen nicht nur in der Perkolation, als Kriterium gilt außerdem die aus dem Fitparameter α zu berechnende mittlere freie Weglänge, verglichen mit der Fermi-Wellenlänge oder dem Gitterabstand. Weitere Anhaltspunkte kann die Grenzfrequenz aus [Fah04] liefern und die Krümmung der Spektren. Die resultierende Grenzfrequenz hängt allerdings stark davon ab, wie man den zweidimensionalen Füllfaktor abschätzt. Als wichtigstes Kriterium sollte jedoch immer die Übereinstimmung zwischen Fit und Messung gelten, ist diese unzureichend, sind die übrigen Kriterien zweitrangig. Liegt eine gute Übereinstimmung zwischen Fit und Messung vor, dürfen die übrigen Kriterien trotzdem nicht außer acht gelassen werden, um die Grenzen des Modells zu überprüfen und gegebenenfalls „unphysikalische“ Lösungen als solche zu erkennen.

Als weiteres Modell wurde das Effektiv-Medien-Modell in 2 Dimensionen verwendet, dies wird auch als Bruggeman-Modell bezeichnet. In diesen Berechnungen wurden meist 3 Fitparameter verwendet. Diesbezüglich war problematisch, daß mehrere Parametertripel existieren, die die Kurve ähnlich gut beschreiben und die Ausgabewerte äußerst empfindlich von den Startparametern abhängen. Soll eine ganze Spektrenserie am Stück gerechnet werden, kann das Ausgabetricpel eines Fits als Starttripel für die nächste Berechnung verwendet werden. Diese Möglichkeit wurde nicht gewählt, da die Parameter eines „ungünstigen Fits“ keine perfekten Startparameter sind. Eine Alternative besteht in der Vorgabe eines

Starttripels für alle Spektren der Serie. Dies wurde teilweise praktiziert, hierbei besteht die Schwierigkeit darin, daß aufgrund der Sensibilität bezüglich der Startparameter kein Tripel gefunden werden kann, das für alle Spektren optimal ist. In beiden Fällen treten „Sprünge“ im Verlauf mehrerer Fitparameter gleichzeitig auf.

Aus diesem Grund wurden zusätzliche Fits von Hand durchgeführt, bei denen unterschiedliche Startparameter getestet wurden. Der Nachteil besteht darin, daß dieses Verfahren sehr zeitaufwendig ist, der Vorteil liegt im direkten Vergleich der unterschiedlichen Fitergebnisse eines Spektrums. In den Berechnungen mit dem Effektiv-Medien-Modell konnten so die Anzahl der Sprünge reduziert werden, so daß nur noch an der Perkolation Sprünge auftreten.

Außerdem wurde der Fitbereich eingeschränkt: Für kleine Dicken wurden große Wellenzahlen als zu fittendes Intervall ausgewählt, da bei kleinen Wellenzahlen der Einfluß des Antireflexionseffektes zu groß ist. Dieser ist in keinem der verwendeten Modelle berücksichtigt und kann deshalb nicht angefittet werden. Teilweise wurde die Anzahl der Fitparameter auf 2 reduziert, indem Bulk-Eigenschaften für die Plasmafrequenz angenommen wurden. Als Ergebnis konnte die Oberflächenstreurrate und die Oberflächen-Plasmefrequenz berechnet werden. Der gefittete Füllfaktor ergab an der Perkolation den Wert $\approx 0,5$, wie von der Theorie vorhergesagt wurde.

Vergleicht man die 3 Experimente, so fällt auf, daß sich der Tieftemperaturfilm mit den beiden Modellen am besten beschreiben läßt.

Aus den Fitparametern ist erkennbar, daß die Filme noch keine Bulk-Eigenschaften haben. Alle 3 Filme sind rau, wobei bemerkenswert ist, daß der Tieftemperaturfilm rauer ist als der Raumtemperaturfilm.

An den gefitteten Spektren und den zugehörigen Parametern ist erkennbar, daß keines der beiden Modelle die Spektren vollständig beschreiben kann. Dies bedeutet, zusätzliche Effekte wie beispielsweise der Antireflexionseffekt, möglicherweise andere Effekte wie Inhomogenität oder Inselform, müssen theoretisch mit berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang verweise ich auch einen Vorschlag nach [Zha95] nach dem sich die Dimension beim Filmwachstum von 2 auf 3 entwickelt.

Eine völlig neue Grundlage für theoretische Berechnungen habe ich geschaffen, in dem ich gezeigt habe, wie man aus AFM-Aufnahmen mit Hilfe der „Bearing-Funktion“ die bedeckte Fläche und das Metallvolumen in Abhängigkeit der Tiefe gewinnen kann. Die relative bedeckte Fläche entspricht dem zweidimensionalen Füllfaktor, aus dem Metallvolumen, der Fläche und der Tiefe läßt sich ein dreidimensionaler Füllfaktor berechnen. Die von mir gezeigte Methode erlaubt es, diese Information mit wenig Aufwand und innerhalb kurzer Zeit darzustellen, so daß hiermit eine Grundlage geschaffen ist, Resultate aus AFM-Bildern in Berechnungen miteinfließen zu lassen.

Für geringe Dicken konnte ich am System Cu / CaF₂ eine relative Transmission von $> 100\%$ nachweisen, dies bezeichne ich als „Antireflexionseffekt“. Ich konnte folgende Erklärungsversuche des Antireflexionseffektes geben: Ein Zusammenhang mit der Absorptionskante des Substrats CaF₂ ist aufgrund der Position wahrscheinlich, möglicherweise ist

eine Änderung der Dämpfung der Ein- oder Mehrphotonenabsorption ursächlich. Aus den Vergleichen der Absolut-Transmissionsspektren von Cu / CaF₂ mit den jeweiligen CaF₂-Referenzspektren wurde deutlich, daß innerhalb eines Wellenzahlintervalls die Transmission des Cu / CaF₂-Systems tatsächlich höher ist als die von CaF₂. Die Größe des Wellenzahlintervalls hängt von der Schichtdicke ab. In welchem Schichtdickenintervall der Antireflexionseffekt auftritt, wird wiederum von der Temperatur maßgeblich beeinflußt. Die Größe des Antireflexionseffekts liegt zwischen 4 - 25 % und ist ebenfalls auf dem Einfluß der Temperatur zurückzuführen. Eine Idee zur theoretischen Beschreibung besteht darin, die im Drude-Modell vernachlässigte Streuung an den Seitenwänden mitberücksichtigen.

Die Adsorption von CO auf Cu / CaF₂ wurde mit IR-Spektroskopie untersucht und der SEIRA-Effekt des chemisorbierten CO wurde beobachtet. Am der Peakgröße und der Berechnung der Peakfläche ist ersichtlich, daß der Verstärkungseffekt beim Tieftemperaturfilm größer ist als beim Raumtemperaturfilm. Außerdem ist die Sättigungsdosis des Tieftemperaturfilms wesentlich größer. Hieraus kann man schließen, daß der Tieftemperaturfilm rauer ist als der Raumtemperaturfilm.

Beim Hochtemperaturfilm konnte die Entwicklung und Verlagerung von CO-Peaks und damit die Cu-Facetten nachgewiesen werden. Aus der Basislinienänderung aufgrund des CO-Angebots wurde die relative Leitfähigkeitsänderung berechnet, deren Sättigung gezeigt werden konnte.

Im Zusammenhang mit den AFM-Aufnahmen wurden 2 Spitzen getestet, die nichtleitende Spitze vom Typ RTE SP (Veeco Instruments GmbH, Mannheim), mit Radius < 10 nm und einen leitenden Cantilever vom Typ AC240TM(SP3) (Atomic Force F&E GmbH, Mannheim), dessen Spitze mit 25 nm Pt beschichtet ist. Der Einfluß der Spitze konnte nachgewiesen werden, als Fazit läßt sich formulieren: Bei Wahlmöglichkeit - wenn mit beiden Spitzentypen Aufnahmen am betreffenden System möglich sind - ist die Spitze mit kleinerem Radius zu verwenden, um eine bestmögliche Auflösung zu erlangen. Als Alternative schlage ich die hochdotierte Spitze vor, die eine intrinsische Leitfähigkeit ohne Beschichtung mit einem guten Spitzenradius kombiniert.

Wie bereits erwähnt konnte ich mit Hilfe der „Bearing-Funktion“ ein Verfahren zur schnellen Auswertung der Flächenbedeckung und des Metallvolumens erschließen. Ein weiteres Ergebnis hieraus ist, daß sich unterhalb der in den AFM-Aufnahmen gezeigten Schicht auch noch Kupfer befindet, daß die Tiefpunkte nicht das Substrat darstellen können. Ein wichtiger Vorteil der Bearing-Funktion besteht darin, daß durch Anwendung dieses Verfahrens kein zusätzlicher Fehler entsteht.

Durch Abzählen konnte die Inseldichte ermittelt werden. Diese beträgt für den Tieftemperaturfilm $2,1 \cdot 10^{11} \frac{\text{Inseln}}{\text{cm}^2}$ und für den Hochtemperaturfilm $4,7 \cdot 10^{10} \frac{\text{Inseln}}{\text{cm}^2}$. Die Inseldichte ist bei höherer Temperatur geringer, da aufgrund der höheren kinetischen Energie die Atome weitere Strecken diffundieren können und sich dadurch mit großer Wahrscheinlichkeit an schon vorhandene Keime anlagern.

Desweiteren wurde für den Hochtemperaturfilm eine Winkelauswertung vorgenommen. Zur Erklärung der häufigsten Winkel wurde der Einfluß des Substrats sowie die theoretischen Winkel im Gleichgewichtszustand herangezogen.

Ein Vergleich meiner Ergebnisse mit AFM-Bildern aus [Hei96] war aufgrund der unterschiedlichen Präparationsbedingungen nur schwer möglich.

Ich schlage vor, weitere Experimente Cu / CaF₂ durchzuführen, wobei der Aufdampfprozess beim Maximum des Antireflexionseffektes und in weiteren Experimenten bei der Perkolations gestoppt werden soll. Dies ermöglicht die weitere Untersuchung der Morphologie durch CO-Adsorption und AFM-Messungen. Außerdem wäre zu testen, ob bei sehr niedrigen Bedeckungen die Inseldichte mit Hilfe der Software automatisch ermittelt werden kann, was eine immense Erleichterung und Zeitersparnis darstellen würde.

Experimente mit größeren Cu-Schichtdicken könnten die Frage klären, ob bzw. wann Bulk-Eigenschaften auftreten, wie die Entwicklung des Wachstumsprozesses voranschreitet, ob der Film zerklüftet bleibt oder glatter wird, wie die Inseln aussehen, usw.

Weiterhin könnte ein Aufdampfprozess mit der Randbedingung, daß mit flüssigem Helium gekühlt wird, Aufschluß über den Wachstumsprozess unter 100 K geben.

Im Zusammenhang mit der CO-Adsorption wären vergleichende Experimente zwischen Kühlung mit flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium aufschlußreich: Ich habe ausschließlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt, was eine Temperatur von 100 K ergibt, bei der lediglich Chemisorption stattfinden kann. Mit flüssigem Helium kommt man unter 25 K, so daß die Voraussetzungen für Multilagenwachstum (< 25 K [Eve99]) und Physisorption (< 35 K [Eve99]) geschaffen sind.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde das Wachstum von Kupfer-Clustern auf $\text{CaF}_2(111)$ mit IR-Spektroskopie und Atomkraftmikroskopie untersucht, was meines Wissens erstmals untersucht wurde.

Die Materialien Kupfer und CaF_2 wurden in Kapitel 2 vorgestellt und ihre Materialeigenschaften besprochen. Eine ausführliche Einführung in das Drude-Modell und die oberflächenspezifischen Erweiterungen wurden in Kapitel 3 vorgenommen, als weiteres theoretisches Modell wurde das Effektiv-Medien-Modell vorgestellt, das ich in seiner zweidimensionalen Form, dem Bruggeman-Modell angewendet habe.

Das Kapitel 4 gibt einen Überblick über die Apparatur, die Probenpräparation, den von mir konstruierten Probenhalter und das Experiment: Cu / CaF_2 . Zum tieferen Verständnis werden die Grundlagen des Filmwachstums und der CO-Adsorption, insbesondere des SEIRA-Effektes erarbeitet. Anschließend wurde eine Einführung in die Funktionsweise des atomaren Kraftmikroskops (AFM) gegeben. Hierbei habe ich erklärt, wie kleinste Kraftänderungen detektiert werden können, und worin die Unterschiede von Contact- und Tapping-Modus bestehen. Ich habe die Eigenschaften zweier AFM-Spitzen unterschiedlichen Typs vorgestellt, sie experimentell getestet und verglichen und die Ergebnisse diskutiert. Es ist mir gelungen, eine weitere Sorte AFM-Spitzen zu beschaffen, die lediglich die gewünschten Eigenschaften beider Spitzentypen in sich vereint.

Das Kapitel 5 ist den Ergebnissen bezüglich des Kupferwachstums aus der IR-Spektroskopie gewidmet. Die IR-Spektren werden gezeigt und nachgewiesen, daß sich die Perkolation bei höherer Temperatur zu größeren Dicken hin verschiebt. Dies wird anhand der kinetischen Energie erklärt. Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß bei dünnen Kupferfilmen eine relative Transmission von $> 100\%$ auftritt.

Außerdem werden die Spektren mit zwei unterschiedlichen Modellen, dem Drude-Modell und dem Effektiv-Medien-Modell gefittet. Die Ergebnisse werden verglichen, Grenzen aufgezeigt und Fehlerquellen diskutiert.

Im Kapitel 6 werden die Spektren im Zusammenhang mit der CO-Adsorption gezeigt. Hier wird die Peakflächenberechnung vorgestellt und die Sättigungsdosis diskutiert. Die Peakpo-

sitionen werden zur Zuordnung zu Cu-Facetten mit Literaturdaten verglichen. Desweiteren wird aus der Basislinienänderung die Änderung der relativen Leitfähigkeit berechnet. In Kapitel 7 werden die Aufnahmen mit dem Atomkraftmikroskop (AFM) gezeigt. Zur Auswertung der AFM-Bilder habe ich mehrere Methoden angewandt, die vorgestellt werden. Die Resultate bestehen in den Inseldichten, den Inselvolumen und in einem Histogramm über die auftretenden Winkel. Eine Diskussion der Ergebnisse, der Fehlerquellen und Erklärungsmöglichkeiten ist in diesem Kapitel beinhaltet. Darüber hinaus werden die Resultate mit Messungen von anderen Metallen auf CaF_2 aus [Hei96] verglichen. Die Diskussion in Kapitel 8 faßt die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammen. Da in den jeweiligen Kapiteln schon ausführlich diskutiert wird, ist hier die Diskussion auch eher zusammenfassend gehalten. Ein Ausblick enthält experimentelle und theoretische Ideen, wirft ungeklärte Fragestellungen auf und zeigt Möglichkeiten für weitergehende Arbeiten auf.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur des CaF_2	9
2.2	Referenzspektrum: Transmissionsspektrum von CaF_2 / Vakuum.	12
2.3	links: Berechnete Energiebänder von Kupfer rechts: Fermiflächen von Kupfer, in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung treten Ausstülpungen auf. Beide Bilder wurden aus [Ash76] entnommen.	13
2.4	3 Wulff-Konstruktionen für Kupfer. links: Die $\langle 100 \rangle$ -Richtung und die $\langle 111 \rangle$ -Richtung wurden eingezeichnet, sie schließen einen Winkel von $54,735^\circ$ ein. Daraus berechnet sich der Winkel zwischen den entsprechenden Facetten zu $125,264^\circ$. mitte: Die $\langle 100 \rangle$ -Richtung und die $\langle 110 \rangle$ -Richtung wurden eingezeichnet, sie schließen einen Winkel von 45° ein. Daraus berechnet sich der Winkel zwischen den entsprechenden Facetten zu 135° . rechts: Die $\langle 110 \rangle$ -Richtung und die $\langle 111 \rangle$ -Richtung wurden eingezeichnet, sie schließen einen Winkel von $35,26^\circ$ ein. Daraus berechnet sich der Winkel zwischen den entsprechenden Facetten zu $144,73^\circ$. Die Oberflächenenergien stammen aus [Vit98] und sind in Tabelle 2.3 dargestellt.	15
3.1	Schichtsystem; Berechnung in Transmission bei senkrechtem Lichteinfall in Scout.	22
4.1	Meßapparatur: Kombination aus UHV-Kammer und Spektrometer, gezeigt ist - die Seitenansicht - Ansicht von oben in Ebene 1 - Ansicht von oben in Ebene 2	26
4.2	Der Probenhalter aus OFHC-Kupfer mit CaF_2 -Kristall und Tantal-Blende. Nähere Erläuterungen sind im Text.	28
4.3	CaF_2 -Kristalle mit Spalt- und Sägefläche	29
4.4	Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei Raumtemperatur auf CaF_2 aufgedampft wurde . Die jeweiligen Dicken sind direkt an den Spektren angegeben.	31
4.5	Schema der Prozesse, die bei der Adsorption auf einer Oberfläche auftreten: Adsorption, Desorption, Diffusion auf der Oberfläche, Keimbildung, Anlagerung an einer Kante, Inselwachstum, Substitution von Substratatom durch Adsorbatatom und umgekehrt. Die Adsorbatatome sind dunkel dargestellt, die Substratatome hell. Quelle: [Lue97]	32

4.6	Klassifikation des Filmwachstums nach [Lue97]: a) Lagen- bzw. Frank-van der Merve -Wachstum b) Lagen- und Inselwachstum : Stranksi-Krastanov-Wachstum c) Insel- bzw. Vollmer-Weber-Wachstum illustriert bei unterschiedlichen Bedeckungen Θ , die in Monolagen (ML) angegeben sind.	33
4.7	Oberflächenspannungen an einer Insel. Die Oberflächenspannung des Substrates ist mit γ_S bezeichnet, die des Filmes mit γ_F und die der Grenzschicht Substrat-Film mit $\gamma_{S/F}$. Nähere Erläuterungen sind im Text gegeben. Quelle: [Lue97]	34
4.8	Adsorption von CO: Die Eigenschwingungen mit Koordinationszahl 1 (links) und Koordinationszahl 2 (rechts). Nähere Erläuterungen befinden sich im Text. Quelle: [Ric79]	36
4.9	Der Donation - Backdonation - Mechanismus für chemisorbiertes CO. Quelle: [Hof83].	37
4.10	Leitender Cantilever vom Typ AC240TM(SP3) (Aromic Force F&E GmbH, Mannheim, bzw. Olympus, Japan). Er besteht aus aus Si, beschichtet mit 25 nm Pt. Seine Eigenschaften sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Nähere Erläuterungen befinden sich im Text. Quelle: [Oly]	40
4.11	Nichtleitender Cantilever vom Typ RTESP (Veeco Instruments GmbH, Mannheim). Er besteht aus Si. Seine Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Nähere Erläuterungen befinden sich im Text.	41
4.12	Skizze: Funktionsweise des atomaren Kraftmikroskops Die Probe wird unter dem Cantilever bewegt, dessen x-y-Position fest bleibt. Die z-Position des Cantilivers variiert mit dem Höhenrelief der Probenoberfläche. Sie wird mit Hilfe eines auf eine Vier-Quadranten-Diode umgelenkten Laserstrahls detektiert. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu und die gezeichnete Probenoberfläche gibt nicht die tatsächliche Morphologie meiner Cu-Filme wider.	42
4.13	Skizze des Contact-Modus: die AFM-Spitze scant die Oberfläche, wobei sich die Probe unter der Spitze bewegt und der Abstand zwischen Probenoberfläche und Spitze durch die Elektronik konstant gehalten wird. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu und die gezeichnete Probenoberfläche gibt nicht die tatsächliche Morphologie meiner Cu-Filme wider.	43
4.14	Skizze des Tapping-Modus: die AFM-Spitze oszilliert. Änderungen im Höhenrelief der Probenoberfläche haben Änderungen der Schwingungsamplitude zur Folge. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu und die gezeichnete Probenoberfläche gibt nicht die tatsächliche Morphologie meiner Cu-Filme wider.	43

4.15	Vergleich zweier Typen von AFM-Spitzen an der Probe 10 nm Cu / CaF ₂ , bedampft bei 100 K. links: leitender Cantilever, Typ AC240TM(SP3), (Aromic Force F&E GmbH, Mannheim) rechts: nichtleitender Cantilever, Typ RTESP, (Veeco Instruments GmbH, Mannheim) Der Spitzenradius des leitenden Cantilevers ist aufgrund der Pt-Beschichtung größer, was zu einer schlechteren Auflösung führt. Weitere Details werden im Text gegeben.	46
5.1	Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei der Temperatur von 300 K aufgedampft wurde. Die Perkolation ist einer Dicke von ca. 7,5 nm.	49
5.2	Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei der Temperatur von 100 K aufgedampft wurde. Die Perkolation ist einer Dicke von ca. 5,5 nm. Der Peak bei 2100 cm ⁻¹ ist auf die Adsorption von CO zurückzuführen.	50
5.3	Relative Transmission bei wachsender Schichtdicke, wobei Kupfer bei der Temperatur von 370 K aufgedampft wurde. Die Perkolation ist im Bereich von 47,8 nm.	51
5.4	Vergleich der Experimente Cu / CaF ₂ bei unterschiedlicher Temperatur. Die Perkolation verschiebt sich bei zunehmender Temperatur zu größeren Schichtdicken.	51
5.5	Der Antireflexionseffekt bei 300 K. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der Spektrenreihe Cu / CaF ₂ . Eine Spektrenübersicht ist in Abbildung 5.1 gezeigt.	53
5.6	Der Antireflexionseffekt bei 100 K. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der Spektrenreihe Cu / CaF ₂ . . Eine Spektrenübersicht ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Der Peak bei 2100 cm ⁻¹ zeigt die Absorption durch adsorbiertes CO. Der Hintergrunddruck betrug 5 · 10 ⁻¹⁰ mbar.	54
5.7	Der Antireflexionseffekt bei 370 K. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus der Spektrenreihe Cu / CaF ₂ . Eine Spektrenübersicht ist in Abbildung 5.3 gezeigt.	54
5.8	Vergleich der Absolut-Transmissionsspektren bei 300 K von Cu / CaF ₂ mit dem CaF ₂ -Referenzspektrum.	55
5.9	Vergleich der Absolut-Transmissionsspektren bei 100 K von Cu / CaF ₂ mit dem CaF ₂ -Referenzspektrum. Im Cu-Spektrum ist ein CO-Peak bei 2100 cm ⁻¹ zu sehen.	55
5.10	Vergleich der Absolut-Transmissionsspektren bei 370 K von Cu / CaF ₂ mit dem CaF ₂ -Referenzspektrum.	56
5.11	Der Antireflexionseffekt bei 100 K, 300 K und 370 K. Die Größe nimmt mit steigender Temperatur zu und verschiebt sich zu größeren Dicken.	57

- 5.12 Fit mit dem erweiterten Drudemodell. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft.
- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: 1500 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹.
 - b) Fitparameter $\omega_{P,surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke
 - c) Fitparameter $\omega_{\tau,surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.
 - d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke. 58
- 5.13 Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft.
- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: 1500 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹.
 - b) Fitparameter $\omega_{P,surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke
 - c) Fitparameter $\omega_{\tau,surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.
 - d) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Film Dicke.
 - e) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke. 59
- 5.14 Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft. Hier wurde mit 2 Parametern gefittet, nämlich mit α und F_{2D} ; $\beta^2 = 1$
- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich wurde variiert.
 - b) Fitparameter $\omega_{\tau,surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.
 - c) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Film Dicke.
 - d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke. 61
- 5.15 Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft. Hier wurde mit 3 Parametern gefittet, nämlich mit α , β^2 und F_{2D} . Der Fitbereich wurde variiert. Nähere Erläuterungen im Text.
- a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: 1500 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹.
 - b) Fitparameter α in Abhängigkeit von der Film Dicke.
 - c) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Film Dicke.
 - d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke. 62
- 5.16 Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF₂ bei 300 K aufgedampft. Die letzten beiden Spektren aus Abbildung 5.15 wurden mit 3 Parametern gefittet und sind links dargestellt. Dieselben Spektre wurden mit 2 Parametern gefittet, für den Füllfaktor wurde ein Wert vorgegeben, der während des Fits konstant gelassen wurde. Nähere Erläuterungen im Text. 63

5.17	Fit mit dem erweiterten Drudemodell. Cu / CaF ₂ bei 100 K aufgedampft.	
	a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: 1500 cm ⁻¹ - 4000 cm ⁻¹ .	
	b) Fitparameter $\omega P, surf$ in Abhängigkeit von der Film Dicke	
	c) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.	
	d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke.	65
5.18	Fit mit dem erweiterten Drudemodell mit der in Beziehung 5.4 dargestellten korrigierten Bulk-Streurate. Nähere Erläuterungen im Text. Cu / CaF ₂ bei 100 K aufgedampft.	
	a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich: 1500 cm ⁻¹ - 4000 cm ⁻¹ .	
	b) Fitparameter $\omega P, surf$ in Abhängigkeit von der Film Dicke	
	c) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.	
	d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke.	66
5.19	Fit mit Effektiv-Medien-Modell. Cu / CaF ₂ bei 100 K aufgedampft.	
	a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich variiert.	
	b) Fitparameter $\omega_{P, surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke	
	c) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.	
	d) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Film Dicke.	
	e) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke.	67
5.20	Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF ₂ bei 370 K aufgedampft.	
	a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich variiert.	
	b) Fitparameter β^2 in Abhängigkeit von der Film Dicke	
	c) Fitparameter α in Abhängigkeit von der Film Dicke.	
	d) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Film Dicke.	68
5.21	Fit mit dem Effektiv-Medien-Model. Cu / CaF ₂ bei 1370 K aufgedampft.	
	a) Vergleich zwischen gemessenen (schwarz, durchgezogene Linie) und gefitteten (rot, offene Kreise) Spektren bei zunehmender Dicke. Der Fitbereich variiert.	
	b) Fitparameter $\omega_{\tau, surf}$ in Abhängigkeit von der Film Dicke.	
	c) Fitparameter F_{2D} in Abhängigkeit von der Film Dicke.	
	d) Mittlere freie Weglänge l_F in Abhängigkeit von der Film Dicke.	69
6.1	Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 300 K bedampft und auf 10,3 nm Cu / CaF ₂ / Vakuum normiert.	71
6.2	Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 100 K bedampft und auf 10,3 nm Cu / CaF ₂ / Vakuum normiert.	72

6.3	Ausgewählte CO-Spektren: a) CO-Sättigung des Tieftemperaturfilmes; b) 11,9 L CO beim Tieftemperaturfilm, c) CO-Sättigung des Raumtemperaturfilmes, d) Ausschnitt aus c). Die Spektren wurden auf 10,3 nm Cu / CaF ₂ normiert und von Hand verschoben.	73
6.4	Entwicklung eines Peaks bei 2100 cm ⁻¹ bei zunehmendem CO-Angebot. Bei der Probe handelt es sich um 10,3 nm Cu / CaF ₂ , sie wurde bei 300 K bedampft. Die Spektren wurden auf 10,3 nm Cu / CaF ₂ normiert und von Hand verschoben.	74
6.5	Entwicklung eines Peaks bei 2100 cm ⁻¹ bei zunehmendem CO-Angebot, Bei der Probe handelt es sich um 10,3 nm Cu / CaF ₂ , sie wurde bei 100 K bedampft. Die Spektren wurden auf 10,3 nm Cu / CaF ₂ normiert und von Hand verschoben.	75
6.6	Integrale Absorption in cm ⁻¹ , die Peakfläche wurde berechnet in den Grenzen von 1950 cm ⁻¹ bis 2160 cm ⁻¹ wobei die Grundlinie in den Grenzen von 1650 cm ⁻¹ bis 1920 cm ⁻¹ und von 2220 cm ⁻¹ bis 2600 cm ⁻¹ angefitet wurde. Bei der Probe handelt es sich um CO / 10 nm Cu / CaF ₂ . Der Aufdampfprozess fand bei 300 K statt.	76
6.7	Entwicklung eines Peaks während des Aufdampfens bei 100 K, der Druck betrug 5 · 10 ⁻¹⁰ mbar. Das CO-Angebot wurde ab Aufdampfbeginn gerechnet und ist neben der jeweiligen Dicke vermerkt. Die Spektren wurden auf 10nm Cu / CaF ₂ normiert und von Hand verschoben.	77
6.8	Integrale Absorption in cm ⁻¹ , die Peakfläche wurde berechnet in den Grenzen von 1950 cm ⁻¹ bis 2160 cm ⁻¹ , wobei die Grundlinie in den Grenzen von 1650 cm ⁻¹ bis 1920 cm ⁻¹ und von 2220 cm ⁻¹ bis 2600 cm ⁻¹ angefitet wurde. Diese Peakentwicklung wurde während des Aufdampfprozesses von Cu auf CaF ₂ bei 100 K und einem Hintergrunddruck von 5 · 10 ⁻¹⁰ mbar beobachtet.	78
6.9	Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 370 K bedampft und auf 47,8 nm Cu / CaF ₂ / Vakuum normiert.	79
6.10	Entwicklung der Spektren bei CO-Angebot bei 100 K. Die Probe wurde bei 370 K bedampft und auf 47,8 nm Cu / CaF ₂ / Vakuum normiert.	80
6.11	Entwicklung eines Peaks bei zunehmendem CO-Angebot, CO / 47,8 nm Cu / CaF ₂ , bedampft bei 370 K; Die Spektren wurden auf 47,8nm Cu / CaF ₂ normiert und von Hand verschoben.	81
6.12	Berechnete relative Leitfähigkeitsänderung aus der Änderung der Basislinie aufgrund von CO-Angebot. Für die Referenz wurden folgende Parameter verwendet: $\alpha_{Ref} = 1,10269 \cdot 10^{-5}$ und $\beta_{Ref}^2 = 0,601398$. Bei der Probe handelt es sich um 10,3 nm Cu / CaF ₂ , sie wurde bei 300 K bedampft. . .	83

6.13	Berechnete relative Leitfähigkeitsänderung aus der Änderung der Basislinie aufgrund von CO-Angebot. Für die Referenz wurden folgende Parameter verwendet: $\alpha_{Ref} = 2,80726$ und $\beta_{Ref}^2 = 0,343219$. Bei der Probe handelt es sich um 10,3 nm Cu / CaF ₂ , sie wurde bei 100 K bedampft.	84
7.1	AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 10 nm Cu / CaF ₂ , aufgedampft bei 300 K, mit einer nicht-leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 15 nm mit der Farbe. Diese AFM-Messung wurde nach ca. 3 Tagen an Luft aufgenommen.	85
7.2	AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 10 nm Cu / CaF ₂ , aufgedampft bei 100 K, mit einer nicht-leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 15 nm mit der Farbe. Die Aufdampfrichtung liegt vertikal im Bild	86
7.3	Skizze: Abhängigkeit der Inselzahl bei automatischen Auswerteverfahren vom Schwellwert links: Ansicht von oben, durch die Inseln ist ein Schnitt gelegt rechts: Seitenansicht, die Inselanzahl hängt sensitiv vom gewählten Schwellwerten ab. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu und gibt nicht die exakte Morphologie meiner Cu-Filme wider. Nähere Erläuterungen im Text.	87
7.4	AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 47,8 nm Cu / CaF ₂ , aufgedampft bei 370 K, mit einer leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 40 nm mit der Farbe. Der Pfeil gibt ungefähr die Aufdampfrichtung wider. Nähere Erläuterungen im Text.	89
7.5	AFM-Aufnahme der Größe 1000 nm x 1000 nm von 47,8 nm Cu / CaF ₂ , aufgedampft bei 370 K, mit einer leitenden Spitze im Tapping-Modus. In dieser räumlichen Darstellung wird die Höhenskala nicht im selben Maßstab angezeigt wie die Ebene. Nähere Erläuterungen im Text.	90
7.6	Höhenprofil der tiefsten Stelle in der Aufnahme des 100 K - Filmes. Aufgetragen ist die Höhe gegen die Distanz	92
7.7	AFM-Aufnahme der Größe 500 nm x 500 nm von 47,8 nm Cu / CaF ₂ , aufgedampft bei 370 K, mit einer leitenden Spitze im Tapping-Modus. Die Höhenskala variiert über 35 nm mit der Farbe. Ein Beispielwinkel ist eingetragen. Näheres zur Winkelauswertung im Text.	95

- 7.8 Histogramm: Winkelauswertung des AFM-Bildes in Abbildung 7.4. Es handelt sich um den bei 370 K hergestellten Film 47,8 nm Cu / CaF₂. In grauen Säulen sind die gemessenen Winkel aufgetragen. Die Winkel oberhalb 180° wurden durch die Beziehung 360° - ϕ in das Intervall < 180° geklappt und durch transparente Säulen dargestellt. Untersucht wurden 229 Winkel, die Balkenbreite beträgt 5°, was dem Fehler von $\pm 2,5^\circ$ entspricht. Den eingezeichneten Winkeln sind theoretische Natur, wobei im linken Bild die Winkel 125,264°, 135° und 144,73° auf der Wulff-Konstruktion beruhen, unter der Annahme, daß die Seitenwände der Cu-Cluster senkrecht auf dem Substrat stehen. Im Bild rechts wurde angenommen, daß eine Richtung senkrecht nach oben zeigt, daraus resultieren die Winkel 90°, 120° und 135°. Nähere Erläuterungen im Text. 96
- 7.9 Unter der Annahme, daß die <111>-Richtung nach oben zeigt, sieht man den Winkel zwischen der {110}- und der {100}-Facette unter der Projektion. Nähere Erläuterungen im Text. 96
- 7.10 Vergleich der Metallen Fe, Co und Ag auf CaF₂. Alle Metalle wurden bei Raumtemperatur aufgedampft.
 1) 3,4 ML Fe / 10 nm CaF₂ / Si(111)
 2) 13,4 ML Fe / 10 nm CaF₂ / Si(111)
 A) 3 ML Co / 10 nm CaF₂ / Si(111)
 B) 12 ML Co / 10 nm CaF₂ / Si(111)
 I) 2,7 ML Ag / 10 nm CaF₂ / Si(111)
 II) 13,4 ML Ag / 10 nm CaF₂ / Si(111)
 Quelle: [Hei96] 98

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften von CaF_2 ; die Daten stammen - sofern keine andere Quelle angegeben ist - aus: [Hay74]	10
2.2	Eigenschaften von Kupfer; die Daten stammen - sofern keine andere Quelle angegeben ist - aus [Kit91].	14
2.3	Oberflächenenergie von Kupfer; es handelt sich um theoretische Daten aus: [Vit98]	14
4.1	Abkürzungen aus Abbildung 4.1	25
4.2	Die Eigenschaften des nichtleitenden Cantilevers, eine Aufnahme dieses Spitzentyps ist in 4.11 zu sehen.	44
4.3	Die Eigenschaften des leitenden Cantilevers. Die Abbildung 4.10 zeigt diesen Cantilever-typ.	45
4.4	Die Eigenschaften des hochdotierten unbeschichteten Cantilevers.	47
7.1	Abschätzung der Inseldichte durch Abzählen der Inseln. Nähere Erläuterungen im Text	88
7.2	Experiment bei 300 K: Ergebnis der automatischen Auswertungsmethode mit Hilfe der „Bearing-Funktion“, wobei mit dem Füllfaktor ein dreidimensionaler Füllfaktor gemeint ist. Nähere Erläuterungen im Text	91
7.3	Experiment bei 100 K: Ergebnis der automatischen Auswertungsmethode mit Hilfe der „Bearing-Funktion“, wobei mit dem Füllfaktor ein dreidimensionaler Füllfaktor gemeint ist. Nähere Erläuterungen im Text	93
7.4	Experiment bei 370 K : Ergebnis der automatischen Auswertungsmethode mit Hilfe der „Bearing-Funktion“, wobei mit dem Füllfaktor ein dreidimensionaler Füllfaktor gemeint ist. Nähere Erläuterungen im Text	93

Kapitel 10

Verwendete Abkürzungen und physikalische Größen

a : Gitterkonstante

a_{Adsorbat} : Gitterkonstante des Adsorbats

a_{Substrat} : Gitterkonstante des Substrats

a_{CaF_2} : Gitterkonstante des CaF_2

a_{Si} : Gitterkonstante des Si

A_S : Streuquerschnitt

α : Fitparameter, Rauigkeitskoeffizient

AFM : **A**tomic **F**orce **M**icroscope, atomares Kraftmikroskop

ATR : **A**ttenuated **T**otal **R**eflection

β : Fitparameter, Depolarisationsfaktor

c : die Lichtgeschwindigkeit

γ : Oberflächenspannung

γ_F : Oberflächenspannung des Films

γ_S : Oberflächenspannung des Substrats

$\gamma_{S/F}$: Oberflächenspannung der Grenzschicht Substrat-Film

D : Dimension

d : Schichtdicke

118 KAPITEL 10. VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND PHYSIKALISCHE GRÖSSEN

d_C : Perkolationsdicke

$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$: Dielektrische Funktion

ε_∞ : Hintergrundpolarisation

ε_{eff} : effektive dielektrische Funktion

ε_L : Dielektrische Funktion der Umgebung

ε_M : Dielektrische Funktion des Metalls

$\varepsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$: elektrische Feldkonstante

E : Exposure, Gasangebot

\vec{E} : elektrisches Feld

e_0 : Betrag der Elementarladung

E_a : Aktivierungsenergie

E_F : Fermienergie

F : Füllfaktor

F_{2D} : zweidimensionaler Füllfaktor

F_{3D} : dreidimensionaler Füllfaktor

$F_C = F_{Perkol}$: Füllfaktor an der Perkolationschwelle

FTIR : **F**ourier **T**ransform **I**nfrarot - Spektroskopie

ϕ : Winkel

$g = \frac{T}{T_0}$: Relative Transmission

HV : **H**igh **V**oltage, Hochspannung

\vec{j} : Stromdichte

$k = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda}$: Wellenzahl

$k_B = 1,3806580 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$: Boltzmann-Konstante

κ : Imaginärteil des Brechungsindex

l : mittlere freie Weglänge

λ : Wellenlänge

LEED : **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, Beugung niederenergetischer Elektronen

LUMO : **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital

m^* : effektive Masse

μ : Beweglichkeit

MCT : **M**ercury - **C**admium - **T**elluride - Detektor

MIR : **M**ittlers **I**nfrarot

ML : **M**ono **L**ayer

n : Realteil des Brechungsindex

n_e : Dichte der Valenzelektronen

n_S : Dichte der Streuzentren

η : Gitterfehlpassung

OFHC-Kupfer : **O**xxygen **F**ree **H**igh **C**onductivity - Kupfer

q : Ladung

QMS : **Q**uadrupol-**M**assen-**S**pektrometer

ρ : spezifischer Widerstand

r : charakteristische Länge

RT : **R**aum-**T**emperatur

S : Stickingkoeffizient

σ : dynamische Leitfähigkeit

σ_0 : statische Leitfähigkeit

Scout : **S**pectroscopic **O**bjects and **U**tilities

SEIRA : **S**urface - **E**nhanced **I**R **A**bsorption

t : Zeit

T : Temperatur bzw. Transmission - je nach Kontext

τ : mittlere Stoßzeit, Relaxationszeit

τ_{bulk} : mittlere Stoßzeit im Festkörper

120 KAPITEL 10. VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND PHYSIKALISCHE GRÖSSEN

τ_{Film} : mittlere Stoßzeit im Film

Θ : Bedeckung

TSP : **T**itan-**S**ublimations-**P**umpe

UHV : **U**ltra-**H**och-**V**akuum

V : Volumen

\vec{v} : Geschwindigkeit

\vec{v}_0 : Sättigungsgeschwindigkeit, Driftgeschwindigkeit

v_F : Fermigeschwindigkeit

v_{th} : thermische Geschwindigkeit

$\chi_{mf}(\omega)$: dielektrischen Suszeptibilität

ω : Kreisfrequenz

ω_p : Plasmafrequenz

$\omega_{p,bulk}$: Plasmafrequenz des Festkörpers

$\omega_{p,Film}$: Plasmafrequenz des Films

ω_{max} : Grenzfrequenz

ω_τ : Streufrequenz, Stoßrate

Literaturverzeichnis

- [Ali99] E. V. Alieva, G. M. H. Knippels, L. A. Kuzik, G. Mattei, A. F. G. van der Meer, V. A. Yakovlev: *Sum-frequency generation spectra of thin organic films on silver enhanced due to surface plasmon excitation*, Wiley-VCH; Physica Status Solidi A, Vol. 175, No. 1, pp. 109-14, Deutschland, (1999)
- [Ata99] K. Ataka, H. Noda, Wan Li-Jun Wan, M. Osawa: *Time-resolved surface-enhanced infrared study of molecular adsorption at the electrochemical interface*, Surface Science, Vol. 427 - 428, pp. 190-4, (1999)
- [Ash76] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin: *Solid state physics*, College ed., Saunders College, Fort Worth, (1976)
- [Bad96] A. Badia, S. Singth, L. Demers, L. Cuccia, G. R. Brown, R. B. Lennox; Chemistry Eur. J. **2**, 359 (1996)
- [Ber88] S. Berthier: *Dielectric function of inhomogeneous media*, Annales de Physique, Vol. 13, No. 6, pp. 503-95, (1988)
- [Ber97] S. Berthier, M. Perreau, J. Peiro, J. Lafait: *Percolation transition into random-Sierpinski-carpets*, Physica A, Vol. 241, No. 1-2, pp. 240-4, (1997)
- [Bly64] G. Blyholder, J. Phys. Chem. **68**, 2772, (1964)
- [Bor94] E. Borquet, J. Dvorak, H.-L. Doi; Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., **2125**, 12, (1994)
- [Bro86] F. Brouters, J. Phys. C, **19**, 7183, (1986)
- [Bro02] C. W. Brown, J. A. Seelenbinder: *Comparison of organic self-assembled monolayers as modified substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*, Applied Spectroscopy, Vol. 56, No. 3, pp. 295-9, Soc. Appl. Spectrosc. USA, (2002)
- [Cam95] J. P. Camplin, J. C. Cook, E. M. McCash; J. Chem. Soc. Faraday Trans., **31**, 3563, (1995)
- [Car97] S. Carter, S. J. Culik, J. M. Bowman: *Vibrational self-consistent field method for many-mode systems: a new approach and application to the vibrations of CO adsorbed on Cu(100)*, Journal of Chemical Physics, Vol. 107, No. 24, pp. 10458-69, (1997)

- [Cel00] Hugo Celio, Michael Trenary: *Infrared Intensity Enhancement of the CN Stretch of HCN by Coadsorbed CO on the Cu(100) Surface*, Physical Review Letters, Vol. 84, No. 21, pp. 4902 - 4905, (2000)
- [Coo96a] J. C. Cook, E. M. McCash: *Reversible phase formation for chemisorption / Physisorption of CO on Cu(100)*, Surface Science, 356, pp. 445- 449, (1996)
- [Coo96b] J. C. Cook, E. M. McCash: *Orientation effects in physisorbed multilayers on Cu(100)*, Surface Science, Vol. 365, No. 3, pp. 573-80, (1996)
- [Coo97] J. C. Cook, E. M. McCash: *Vibrational energy-transfer processes in the CO/Cu(100) system*, Surface Science, 371, pp. 213 - 222, (1997)
- [Dem96] Demtröder: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer Berlin -Heidelberg - New York, (1996)
- [Ehr66] G. Ehrlich, F.-G. Hudda, J. Chem. Phys, 44, 1039, (1966)
- [Erl87] W. Erley; J. Electron Spectrosc. Related Phenom., 44, 65, (1987)
- [Eve99] J. K. Eve, E. M. McCash: *Low-temperature adsorption of CO on Cu(111) studies by reflection absorption infrared spectroscopy*, Chemical Physics Letters, 313, pp. 575 - 581, (1999)
- [Fah00] Gerhard Fahsold, Andreas Priebe, Norbert Magg, Annemarie Pucci: *An IR-transmission spectroscopical study of the influence of substrate surface defects on the morphology and the electronic structure*, Thin solid films, 364, pp. 177 - 180, (2000)
- [Fah02] G. Fahsold, M. Sinther, A. Priebe, A. Pucci: *Adsorbate-induced changes in the broadband infrared transmission of ultrathin metal films*, Physical Review B, Volume 65, 235408, (2002)
- [Fah04] G. Fahsold, M. Sinther, A. Priebe, S. Diez, A. Pucci: *Influence of thin film morphology on the adsorbate-induced changes in the broadband infrared transmission*, in Vorbereitung, (2004)
- [Fah] G. Fahsold, persönliche Mitteilungen
- [Fuc38] K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 100, (1938)
- [Ger95] H. Vogel *Gerthsen Physik*, 19. Auflage, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, (1995)
- [Gro79] P. Grosse: *Freie Elektronen im Festkörper*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, (1979)

- [Gue03] Helmut Günzler, Hans-Ulrich Grmlich: *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003)
- [Hän96] Horst Hänsel, Werner Neumann: *Physik: Moleküle und Festkörper*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg - Berlin - Oxford, (1996)
- [Hat91] A. Hatta, Y. Suzuki, T. Wladayama, W. Suetaka; *Appl. Surf. Sci.* **48-49**, 222, (1991)
- [Har80] A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang: *Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers*, *Physical Review Letters*, Vol. 45, No 3, (1980)
- [Hay74] W. Hayes: *Crystals with the fluorite structure*, Oxford University Press, (1974)
- [Hen94] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart (1994)
- [Hei96] Hei96 K. R. Heim, S. T. Coyle, G. G. Hembree, J. A. Venables : *Growth of nanometer-size metallic particles on CaF₂(111)*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, No. 2, pp. 1161-70, (1996)
- [Hir90] C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, F. M. Hoffmann, Y. J. Chabal: *Adsorbate-substrate resonant interactions observed for CO on Cu(100) in the far infrared*, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 65, No. 480, (1990)
- [Hof83] F. M. Hoffmann: *Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules.*, *Surface Science Reports*, Vol. 3, No. 2 - 3, pp. 107 - 92, (1983)
- [Hol80] P. Hollins, J. Pritchard, R. F. Willis: *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates*, Springer-Verlag, Berlin, (1980)
- [Hor76] K. Horn, J. Pritchard: *Infrared spectrum of CO chemisorbed on Cu(100)*, *Surface Science*, Vol. 55, No. 2, pp.701 - 4, (1976)
- [Hor77] K. Horn, M. Hussain, J. Pritchard: *The adsorption of CO on Cu(110)*, *Surface Science*, Vol. 63, pp. 244-53, (1977)
- [Hui97] M. Huisinga, M. Reichling, E. Matthias: *Ultraviolet photoelectron spectroscopy and photoconductivity of CaF₂*, *Phys Rev B*, Vol. 55, No. 12, pp. 7600 - 7605, (1997)
- [Jia01] Y. Jiang, S. Sun, N. Ding; *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 463, (2001)
- [Kai62] W. Kaiser. W. G. Spitzer, H. Kaiser, L. E. Howarth: *Infrared Properties of CaF₂, SrF₂, and BaF₂*, *Physical Review*, Volume 127, Number 6, (1962)

- [Kam94] Elisabeth Kampshoff, Elmar Hahn, Klaus Kern: *Correlation between Surface Stress and the Vibrational Shift of CO Chemisorbed on Cu Surfaces*, Physical Review Letters, Vol. 73, No. 5, pp. 704 - 707, (1994)
- [Kel97] R. Kellner, B. Mizaikoff, M. Jakusch, H.D. Wanzensböck, N. Weissenbacher : *Surface-enhanced vibrational spectroscopy: a new tool in chemical IR sensing?*, Applied Spectroscopy, Vol. 51, No. 4, Soc. Appl. Spectrosc, USA, (1997)
- [Kit91] Ch. Kittel *Einführung in die Festkörperphysik*, 9. Auflage, R. Oldenbourg Verlag München - Wien, (1991)
- [Kön95] Gregor König: *Untersuchung der Strukturen und Dynamik reiner und adsorbatbedeckter (111)-Oberflächen von CaF₂ und BaF₂ mit He-Atomstreuung und Flugzeitspektroskopie*, Dissertation, Freie Universität Berlin, (1995)
- [Kor] Korth Kristalle GmbH: <http://www.korth.de/material/caf2.htm>, Altenholz
- [Kra99] Oliver Krauth: *Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (1999)
- [Kre95] Uwe Kreibitz, Michael Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, (1995)
- [Kuh98] C.H. Kuhne, G. Steiner, W.B. Fischer, R. Salzer; Fresenius J. Anal. Chem, **360**, 750, (1998)
- [KuI] Deutsches Kupferinstitut e.V. <http://www.kupfer-institut.de>, Düsseldorf
- [Lee98] S. J. Lee, K. Kim; Vib. Spectrosc. **18**, 187, (1998)
- [Lus01] M. Lust, Diplomarbeit: *Der Einfluss von CO auf das Wachstum von ultradünnen Metallfilmen untersucht mittels IR-Spektroskopie*, Kirchhoff-Institut für Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, HD-Kip-01-21, (2001)
- [Lue97] H. Lüth: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York, (1997)
- [Mag99] Norbert Magg: *FTIR-Spektroskopie an Fe/Mgo(001) bei verschiedenen Wachstumstemperaturen*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (1999)
- [Mal91] A. G. Malshukov: *The infrared absorption line shape of molecules absorbed on a metal surface*, Solid State Communications, Vol. 79, No. 1, pp. 81-3. USA, (1991)
- [Mar99] F. Marpun, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel; J. Phys. Chem. B, **103**, 5280, (1999)

- [Mat99] G. Mattei, E. V. Alieva, J. E. Petrov, V. A. Yakovlev: *Enhancement of adsorbate vibrations due to interaction with microcavity mode in porous silicon superlattice*, Surface Science, Vol. 427-428, pp. 235-8, (1999)
- [Met84] H. Metiu : *Surface enhanced spectroscopy* Progress in Surface Science, Vol. 17, No. 3-4, pp.153-320, UK, (1984)
- [Nis91a] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima; Appl. Spectrosc. **45**, 747, (1991)
- [Nis91b] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, T. Shima; Appl. Spectrosc. **45**, 752, (1991)
- [Nis93a] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataka, M. Osawa; Anal. Chem. **64**, 556, (1993)
- [Nis93b] Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataka, M. Osawa; Anal. Chem. **65**, 556, (1993)
- [Oly] Olympus, Life Science and Nanotechnology <http://www.olympus.co.jp/en/insg/probe/>, Japan
- [OPUS] Spektroskopiesoftware OPUS 3.1, Bruker Analytische Messtechnik GmbH
- [Ord85] M. A. Ordal, Robert J. Bell, R. W. Alexander Jr, L. L. Long, M. R. Query : *Optical properties of fourteen metals in the infrared an far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W.*, Applied Optics, Col. 24, pp. 4493 - 4499, (1985)
- [Pal91] Edward D. Palik: *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Academic Press, Inc., (1991)
- [Pal99] Edward D. Palik, Gorachand Ghosh: *Electronic Handbook of optical constants of solids with book*, CD-Rom, Academic Press, (1999)
- [Pri75] J. Pritchard, T. Catterick, R. K. Gupta: *Infrared spectroscopy of chemisorbed carbon monoxide on copper*, Surface Science, Vol. 53, No. 1, pp. 1-20, (1975)
- [Pri79] J. Pritchard: *On the structure of CO adlayers on Cu(100) and Cu(111)*, Surface Science 79, pp. 231 - 244, (1979)
- [Pri00] Andreas Priebe: *Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen in Reflektions- und Transmissionsgeometrie* , Diplomarbeit, Kirchhoff-Institut für Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (2000)
- [Pri02] Andreas Priebe: *Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, HD-KIP-02-16, (2002)
- [Puc04] A. Pucci, Vorlesung: *Oberflächenwissenschaft für die Nanophysik*, Universität Heidelberg (WS 2003 / 2004)

- [VPu01] V. E. Puchin, A. V. Puchina, M. Huisinga, M. Reichling: *Theoretical modelling of steps on the $\text{CaF}_2(111)$ surface*, Journal of Physics: Condensed Matter, **13**, 2081 - 2094, (2001)
- [Rei96] M. Reichling, R. M. Wilson, R. Bennewitz, R. T. Williams, S. Gogoll, E. Stenzel, E. Matthias: *Surface colloid evolution during low-energy electron irradiation of $\text{CaF}_2(111)$* , Surface Science 366, 531 - 544, (1996)
- [Ric79] N. V. Richardson, A. M. Bradshaw: *The frequencies and amplitudes of CO vibrations at a metal surface from model cluster calculations.*, Surface Science, Vol. 88, No. 1, pp. 255 - 68, (1979)
- [Rub02] Horst-Günther Rubahn : *Nanophysik und Nanotechnologie*, B. G. Teubner Stuttgart - Leipzig - Wiesbaden, (2002)
- [Sch69] R. L. Schwoebel: *Step motion on crystal surface II*, Journal of Applied Physics, Vol. 40, No. 2, pp.614 - 18, (1969)
- [Sco98] Scout 98 (Softwarepaket für optische Spektroskopie) von M. Theis Hard- und Software, Aachen, (1998)
- [Sin00] Kilin Singer, Diplomarbeit: *Infrarot-optische und statische Leitfähigkeitsuntersuchungen von ultradünnen Cu-Filmen auf $\text{Si}(111) 7 \times 7$* , Kirchhoff-Institut für Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (2000)
- [Sta00] Paul Starsetz: *Vorausberechnung des IR-Transmissionsvermögens ultradünner Eisenfilme auf $\text{MgO}(001)$* , Diplomarbeit, Kirchhoff-Institut für Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, (2000)
- [Sto98] Horst Stöcker: *Taschenbuch der Physik*, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, (1998)
- [Suz88] Y. Suzuki, M. Osawa, A. Hatta, W. Suetaka; Appl. Surf. Sci., **33-34**, 875, (1988)
- [Suz99] Y. Suzuki, H. Seki, T. Inamura, T. Tanabe, T. Wadamayama, A. Hatta; Surf. Sci. **427-428**, 136, (1999)
- [Tay90] A. Taylor, J. Prichard; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86, 2743, (1990)
- [Tol03] Valeri P. Tolstoy, Irina V. Chernyshova, Valeri A. Skryshevsky : *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., (2003)
- [Vit98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár : *The surface energy of metals*, Surface Science 411, 186 - 202, (1998)
- [Vol90] A.I. Volokitin; Phys. Chem. Mech. Surf., **5**, 1064, (1990)

- [Vol95] A.J. Volokitin, B. N. J. Persson; *J. Exp. Theor. Phys. (USA)*, **81**, 545, (1995)
- [Vor65] E.M. Voronkova: *Optical Materials for Infrared Techniques*, Nauka, Moskau, (1965)
- [Wei95] Christian Weißmantel, Claus Hamann *Grundlagen der Festkörperphysik*, 4. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg - Leipzig, (1995)
- [Wol96] J. Wollschlager, A. Meier: *Film and interface morphology of CaF₂ grown on Si(111) at low temperature*, *Journal of Applied Physics*, Volume 79, No.9, pp.7373-5, USA, (1996)
- [Yod92] A. G. Yodh, H. W. K. Tom: *Picosecond linear vibrational spectroscopy of CO adsorbed on Cu(111) by phase-sensitive polarization modulation*, *Physical Review B - Condensed Matter*, Vol. 45, No. 24, pp. 14302-7, USA, (1992)
- [Zan88] Andrew Zangwill : *Physics at surfaces*, University Press, Cambridge, (1988)
- [Zeg90] J. Zegenhagen, J. R. Patel: *CaF₂/Si heteroepitaxy: Importance of stoichiometry, interface bonding, and lattice mismatch*, *Physical Review B*, Volume 41, Number 8, 5315 - 5318, (1990)
- [Zha95] X. Zhang, D. Stroud : *Optical and electrical properties of thin films*, *Physical Review B*, Vol. 52, No. 3, pp. 2131 - 2137, (1995)
- [Zha98] J. Zhang, J. Zhao, H. L. Li, Z. F. Liu; *Thin solid Films*; **327 - 329**, 287, (1998)
- [Zha99] J. Zhang, H. Z. Yu, Z. F. Liu, H. L. Liu; *Appl. Spectrosc.*, **53**, 1305, (1999)

Kapitel 12

Danksagung

Ich möchte Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci danken, für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, für die interessante Themenstellung, die Betreuung meiner Diplomarbeit und für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Ich möchte meinem direkten Betreuer, Herrn Dr. Priebe danken für die tatkräftige Unterstützung bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten sowie deren Auswertung.

Ich möchte den übrigen Mitglieder meiner Arbeitsgruppe danken, die mir nicht nur hilfsbereit Arbeitskollegen waren, sondern in denen ich guten Kameraden finden durfte, die mir zur Seite standen, mich bei Problemen ermutigten und bei denen ich mich immer sehr wohl gefühlt habe. Mein besonderer Dank gilt Matthias Lust, Olaf Skibbe, Gerhard Fahsold, Dominik Enders und Torsten Kolb.

Ich danke Herrn Spiegel für den Werkstattkurs.

Ich danke der mechanischen Werkstatt für die Anfertigung meines Probenhalters.

Ich danke Herrn Wolf und Herrn Schultheiß für die Einführung in die Handhabung der Diamantsäge.

Ich danke Herrn Voerg und Herrn Polychroniadis für ihre Unterstützung und ihr Vertrauen, Herr Polychroniadis hat kurz vor der Abgabe meinen Rechner neu installiert. Herrn Voerg und Herrn Polychroniadis habe ich es zu verdanken, daß ich die Diplomarbeit überhaupt zusammenschreiben konnte!

Ich danke meinen Studienkollengen, mit denen ich Vorlesungen gehört hab, Praktika gemacht und Diskussionen geführt habe, und mit denen man durch dick und dünn gehen kann: Birgit Schabinger, Kai Müller, Ekkehard Müller, Annabelle und Simon Zucker, Anke Klafs, Marion Lang, Lars Schilling, Mica Stumpf, Roman Amberger, Jan Knopf, Christopf Krebs und Bettina Matt.

Florian Staier danke für seine Fahrdienste und seinen Humor.

Ich möchte meinen Vermietern Fam. Drüssel danken.

Ich möchte meinen Eltern danken, sowie meiner Schwester Ruth, meinem Bruder Klaus und seiner Frau Susanne. In diesem Zusammenhang möchte ich besonders die gebastelten und gemalten Unikate meiner Neffen und Nichten dankend hervorheben.

Ich möchte meinem Freund Jochen Vogt danken!

Erklärung:

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den