

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit
im Studiengang Physik

vorgelegt von
Matthias Bruder

aus Lahr

2011

Infrarotspektroskopische Untersuchungen
dünner Schicht- und Mischsysteme aus
Siliziummonoxid, Magnesium und Eisen
auf Siliziumoberflächen

Diese Bachelorarbeit wurde ausgeführt von
Matthias Bruder
am Kirchhoff-Institut für Physik
unter der Betreuung von
Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci

Infrarotspektroskopische Untersuchungen dünner Schicht- und Mischsysteme aus Siliziummonoxid, Magnesium und Eisen auf Siliziumoberflächen

Die Interpretation der charakteristischen IR-Spektren aus Weltraumbeobachtungen ist ein wichtiger Ansatzpunkt um die Planetenentstehung besser zu verstehen. Besonders wichtig, ist hierbei die Entstehungsbedingungen und den Einfluss von Metallpartikeln weiter zu erforschen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften von Schicht- und Mischsystemen aus SiO, Mg und Fe auf Siliziumoberflächen unter Ultra-Hoch-Vakuumbedingungen (UHV) *in situ* mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Die verwendeten Stoffe wurden dabei durch thermische Verdampfung auf die Probenoberfläche aufgetragen. Es konnte gezeigt werden, dass die Beschaffenheit der Grenzfläche einen direkten Einfluss auf das Wachstumsverhalten von Metallfilmen ausübt. Die Modellierung der Transmissionspektren für dünne Metallfilme konnte mit einem frequenzabhängigen Drude-Modell erfolgreich durchgeführt werden. Die Untersuchung des Transmissionspektrums bei der Co-Verdampfung von SiO und Mg zeigte eine Verschiebung der Si-O Schwingung von 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen.

Infrared spectroscopic studies of thin coated and combined systems composed of silicon monoxide, magnesium and iron on silicon surfaces

The interpretation of infrared spectral features observed by space observatories is an important part for a better understanding of planet formation. Especially, further exploration of the formation conditions and the influence of metal particles is important. Using *in situ* infrared spectroscopy under ultra-high-vacuum (UHV) conditions, coated and combined systems composed of silicon monoxide, magnesium and iron were studied. The used materials were deposited by thermal evaporation onto the sample surface. It was shown that the surface morphology has a direct influence on the growth behavior of metal films. The transmittance spectra obtained for thin metal films were successfully modelled by a frequency-dependent Drude model. Studies of the transmittance spectra for the co-evaporation of SiO and Mg revealed a peak shift of the Si-O stretching vibration by 100 cm^{-1} to smaller wavenumbers.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Dielektrische Funktion	3
2.1.1. Das Brendel-Oszillator-Modell	5
2.1.2. Das Drude-Sommerfeld-Modell	5
2.1.3. Effektiv-Medien-Modell nach Bruggeman	7
2.2. Dünne Filme	8
2.2.1. Fresnel-Gleichungen	8
2.2.2. Wachstum dünner Metallfilme	10
3. Experimentelle Grundlagen	13
3.1. FTIR-Spektrometer	14
3.2. IR-Detektoren	15
3.3. Probenpräparation	16
3.4. Materialeigenschaften	17
3.4.1. Eigenschaften von Siliziummonoxid	17
3.4.2. Eigenschaften von Eisen	18
3.4.3. Eigenschaften von Magnesium	18
3.4.4. Eigenschaften des Siliziumwafers	18
4. Experimentelle Resultate und Diskussion	21
4.1. Einflüsse des Messaufbaus	21
4.2. Wachstumsverhalten von Siliziummonoxid	23
4.3. Wachstumsverhalten von Magnesium	25
4.4. Wachstumsverhalten von Eisen	28
4.5. Co-Verdampfung von SiO und Mg	31
5. Zusammenfassung	35
6. Literaturverzeichnis	37
A. Anhang	39
A.1. Fitparameter der Brendeloszillatoren des Si-Wafers	39

1. Einleitung

Die Frage nach der Entstehung unseres Planetensystems nimmt in der Astronomie einen wichtigen Stellenwert ein. Die aktuelle Theorie basiert auf der Annahme, dass sich Sterne aus gigantischen molekularen Wolken im interstellaren Medium entwickeln. Es bildet sich ein Protostern, welcher eine aus Staubpartikeln (Silikate und metallische Teilchen) bestehende Akkretions-scheibe ausbildet. Über große Zeitspannen bilden sich durch Agglomeration aus den vorhandenen Staubteilchen Kondensationskeime, woraus sich durch weitere Prozesse im Laufe der Zeit ein Planet entwickeln kann. Die Prozesse, welche in der frühen Wachstumsphase relevant sind, stehen in dieser Arbeit im Vordergrund.

Mit modernen Weltraumobservatorien ist es möglich orts aufgelöste IR-Spektren aufzunehmen. Um diese Spektren zu vergleichen wird in der Regel auf bulk-optische Daten der verschiedenen Elemente, welche aus Laborexperimenten gewonnen werden, zurückgegriffen. Hierbei werden mögliche Wechselwirkungen an den Grenzflächen der unterschiedlichen Materialien des beobachteten Systems nicht beachtet. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit das Wachstumsverhalten während Kondensationsexperimenten aus Mischsystemen von SiO, Fe und Mg *in situ* mittels FTIR¹-Spektroskopie untersucht, um so Zusammenhänge zwischen den IR-Spektren und den Kondensationsbedingungen besser zu verstehen.

Die charakteristischen IR-Spektren können sowohl Informationen zur chemischen Zusammensetzung wie auch zur atomaren Nah- und Fernordnung geben. Hieraus lassen sich Rückschlüsse über die relativen Häufigkeiten wie auch die Entstehungsbedingungen, wie Druck und Temperatur, der Substrate ziehen.

Zu Beginn werden wohldefinierte Schichtsysteme untersucht indem auf eine Siliziumoberfläche Fe, Mg oder SiO Filme aufgedampft werden. Hieraus sollten sich Abhängigkeiten zwischen den IR-Spektren und den Wechselwirkungen an

¹Fast-Transform-Infrarot-Spektrometer

1. Einleitung

den Grenzflächen zeigen. Abschließend werden Co-Verdampfungsexperimente von SiO mit Fe oder SiO mit Mg durchgeführt, wodurch sich Abhängigkeiten zwischen den IR-Spektren und den auftretenden Wechselwirkungen zwischen eingeschlossenen Metallpartikeln und dem Silikat ableiten lassen.

Die Gliederung der vorliegenden Arbeit ist dabei wie folgt aufgeteilt:

In Kapitel 2 werden die wichtigsten theoretischen Modelle, welche zum Verständnis und der Modellierung der experimentellen Ergebnisse benötigt werden, erläutert.

Kapitel 3 beschreibt den vorhandenen experimentellen Aufbau und geht dabei auf die Funktionsweise dessen näher ein.

In Kapitel 4 werden alle wichtigen Messergebnisse zusammengetragen und analysiert.

Als Abschluss wird in Kapitel 5 eine Zusammenfassung der hier erhaltenen Ergebnisse gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die benötigten theoretischen Grundlagen für die infrarotspektroskopischen Messungen besprochen. An erster Stelle steht hierbei die Frage, wie Licht mit Materie wechselwirkt und wie dies theoretisch beschrieben werden kann. Danach werden die Besonderheiten von dünnen Metallschichten betrachtet um zu verstehen welche Effekte bei der Untersuchung der Transmissionsspektren zu beachten sind.

2.1. Dielektrische Funktion

Um die Reaktion eines Mediums auf das Einstrahlen von elektromagnetischer Strahlung zu beschreiben wird die dielektrische Funktion verwendet. Sie kann als eine Art Response Funktion interpretiert werden. Das äußere elektromagnetische Feld erzeugt bei Metallen einen Strom \mathbf{j} und bei Dielektrika eine Polarisation \mathbf{P} .

Betrachtet man dies für ein Metall ausgehend von den Maxwell-Gleichungen, so kann das sich ausbreitende elektrische Feld im Medium durch

$$E(z,t) = E_0 \exp \left[i \left(\frac{n\omega}{c} z - \omega t \right) \right] \exp \left(-\frac{\omega\kappa}{c} z \right) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Wobei hier von einem isotropen Medium und einer Ausbreitung in z-Richtung ausgegangen wird. Hierbei sind E_0 die Amplitude des elektrischen Feldes, ω die Kreisfrequenz, c die Lichtgeschwindigkeit, n die Dispersion¹ und κ die Absorption². Der erste Exponentialterm beschreibt die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle im Medium, welche von der Brechzahl abhängt. Der zweite Exponentialterm beschreibt die Dämpfung der Welle in der Materie. Für eine detaillierte Betrachtung siehe [1, 2, 3].

Die Dispersions- und Absorptionseigenschaften eines Festkörpers, welche in der

¹ n wird auch als Brechzahl bezeichnet

² κ wird auch als Extinktionskoeffizient bezeichnet

2. Theoretische Grundlagen

Regel frequenzabhängig sind, können durch die komplexwertige dielektrische Funktion beschrieben werden:

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} \quad (2.2)$$

Bei Dielektrika beschreibt die dielektrische Flussdichte $D = \epsilon_0 E + P$ das elektrische Feld im Dielektrikum. Es gilt allgemein:

$$P = \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E \quad (2.3)$$

mit der Suszeptibilität $\chi = \epsilon - 1$.

Für Festkörper hängt die Polarisation von den Materialeigenschaften ab und kann geschrieben werden als:

$$P = \epsilon_0 n \alpha E_{\text{lok}} \quad (2.4)$$

mit der Teilchenzahl n , der Polarisierbarkeit α und dem lokalen elektrischen Feld E_{lok} , welches den Einfluss der umgebenden Atome beschreibt. Das lokale elektrische Feld kann dabei in verschiedene Einzelbeiträge zerlegt werden und man erhält für ellipsoidförmige Proben und kubische Gitterstruktur die Lorentzbeziehung [1]:

$$E_{\text{lok}} = E_a + E_D + \frac{P}{3\epsilon_0} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (2.5)$$

mit dem von außen angelegten Feld E_a und dem Depolarisationsfeld E_D , welche sich zum makroskopischen Feld $E = E_a + E_D$ zusammenfassen lassen. Aus den Gleichungen 2.3, 2.4 und 2.5 lässt sich die Clausius-Mossotti-Beziehung herleiten:

$$\chi = \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \rightarrow \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3} \quad (2.6)$$

Für Isolatoren lässt sich die Polarisation durch das Lorentz-Oszillator-Modell beschreiben, welches in [1] näher hergeleitet wird. In dieser Arbeit wird jedoch eine Erweiterung dieses Modells verwendet, welches im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

2.1.1. Das Brendel-Oszillator-Modell

Um Infrarotspektren amorpher Festkörper besser zu modellieren wurde von Brendel [4] ein verbessertes Oszillatormodell vorgeschlagen. Der große Unterschied ist, dass nun nicht nur ein einzelner gedämpfter harmonischer Oszillator verwendet wird sondern ein Satz von harmonischen Oszillatoren, welche um die Resonanzfrequenz gaußverteilt sind. Diese werden mit der Oszillatorstärke Ω_i gewichtet und besitzen eine Breite um die Resonanzfrequenz von σ .

Für die dielektrische Funktion ergibt sich [1]:

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^m \frac{\Omega_i^2}{x^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} dx \\ \Rightarrow \epsilon(\omega) &= \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^m \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\omega_{0,i})^2}{2\sigma_i^2}} \frac{\Omega_i^2}{x^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} dx.\end{aligned}\quad (2.7)$$

Durch diese statistische Verteilung lassen sich die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen³ in einem amorphen Festkörper gut beschreiben. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit dieser Methode asymmetrische Absorptionslinien modelliert werden können [5].

2.1.2. Das Drude-Sommerfeld-Modell

In diesem Kapitel soll das Drude-Sommerfeld-Modell und dessen Erweiterungen nicht im Detail hergeleitet werden, sondern nur einen Einblick in das Modell gegeben und auf die wichtigsten Annahmen und Resultate eingegangen werden. Für eine detaillierte Betrachtung des Modells wird auf [3, 6] verwiesen.

Das Drude-Sommerfeld-Modell beschreibt die dynamische Leitfähigkeit metallischer Festkörper, also das Verhalten freier Elektronen im Festkörper. Im Drude-Sommerfeld-Modell werden die Leitungselektronen als ideales klassisches Gas betrachtet und in Anlehnung an die Theorie der kinetischen Gastheorie als Elektronengas bezeichnet. Die wesentlichsten Annahmen dieses Modells der freien Elektronen sind:

- **Näherung freier Elektronen**

Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und den Atomrümpfen wird zwischen den Stößen vernachlässigt. Dies hat zur Folge, dass sich die

³Die lokale Umgebung einzelner Atome variiert in der Regel

2. Theoretische Grundlagen

freien Elektronen ohne ein äußeres elektromagnetisches Feld gleichförmig auf einer geraden Linie bewegen.

- **Näherung unabhängiger Elektronen**

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird vernachlässigt.

- **Relaxationszeitnäherung**

Ein Stoß wird als momentanes Ereignis angenommen wobei sich die Geschwindigkeit des Elektrons abrupt ändert. Das Ergebnis eines Stoßes ist dabei unabhängig vom Geschwindigkeitsvektor des Elektrons vor dem Stoß.

Um ausgehend von den Maxwell-Gleichungen eine Beschreibung für die dielektrische Funktion herzuleiten, muss zuerst die dynamische Leitfähigkeit betrachtet werden. Trifft ein elektrisches Feld E auf ein Material mit der Leitfähigkeit σ , so entsteht ein fließender Strom pro Volumen. Die Verknüpfung der Stromdichte mit der Feldstärke des elektrischen Feldes am Ort der Stromdichte wird durch die dynamische Leitfähigkeit beschrieben, welche gegeben ist als:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} = \frac{\epsilon_0\omega_P^2}{\omega_\tau - i\omega} \quad (2.8)$$

wobei $\sigma_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{\omega_P^2}{\omega_\tau}$ die statische Leitfähigkeit ist.

Die Plasmafrequenz ω_P und die Relaxationsrate ω_τ werden auch als Drudeparameter bezeichnet. Die Plasmafrequenz ist dabei gegeben durch

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_{\text{eff}}}}$$

mit der Dichte der freien Elektronen n , der Elementarladung e , der effektiven Masse m_{eff} und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und ist im Wesentlichen ein Maß für die Elektronendichte.

Die Relaxationsrate ist gegeben durch

$$\omega_\tau = \frac{1}{\tau}$$

mit τ als mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Sie kann somit als Stoßwahrscheinlichkeit interpretiert werden.

Leitet man nun mit diesem Wissen über die dynamische Leitfähigkeit aus den Maxwell-Gleichungen die Wellengleichung her, so kann aus dieser die dielektrische Funktion eines Metalls im Drude-Modell bestimmt werden [3]. Es gilt dann:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma\omega}{\omega\epsilon_0} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\omega_\tau)} \quad (2.9)$$

Aufgelöst in Real- und Imaginärteil ergibt sich hieraus:

$$\operatorname{Re}(\epsilon) = \epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \quad (2.10)$$

$$\operatorname{Im}(\epsilon) = \epsilon_2 = \frac{\omega_P^2 \omega_\tau}{\omega(\omega^2 + \omega_\tau^2)} \quad (2.11)$$

Mit Hilfe dieser Funktion kann nun das Verhalten einer elektromagnetischen Welle in einem metallischen Festkörper allein durch die Drudeparameter ω_P und ω_τ beschrieben werden. Die relative Dielektrizitätskonstante des Stoffes ϵ_∞ wird im Folgenden dabei immer als $\epsilon_\infty = 1$ abgeschätzt.

Auf Basis dieses Modells lassen sich die dielektrischen Eigenschaften von reinen Substraten sehr gut beschreiben.

2.1.3. Effektiv-Medien-Modell nach Bruggeman

Um Mischsysteme zu beschreiben greift man auf Effektiv-Medien-Modelle zurück. 1935 entwickelte Bruggeman ein Effektiv-Medien-Modell, welches vier wichtige Anforderungen an das System setzte:

- **Homogene Struktur der Aggregate**
- **Kleinheit der Aggregate im Vergleich zum Gesamtsystem**
- **Ungeordnete Verteilung der Aggregate über das Gesamtsystem**
- **Gleiche Form der Aggregate beider Substanzen**

Man ist somit in der Lage über die Eigenschaften der Komponenten und deren Mischverhältnis die dielektrischen Eigenschaften der Mischsubstanz zu beschreiben. Im Folgenden wurde ein drei dimensionales Bruggeman-Modell [7, 8] verwendet. Hierbei wird in Abhängigkeit des Mischverhältnisses eine Substanz als Matrixmaterial und die andere als eingebettetes Material bezeichnet. Man geht dann davon aus, dass die Einbettung in kugelförmigen Einschlüssen stattfindet. Durch den Volumenfüllfaktor f , der dielektrischen Funktion ϵ_M des Matrixmaterials und der dielektrischen Funktion ϵ des eingebetteten Materials lässt sich das Modell über folgende Gleichung beschreiben:

$$0 = (1 - f) \frac{\epsilon_M - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_M + 2\epsilon_{\text{eff}}} + f \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon + 2\epsilon_{\text{eff}}} \quad (2.12)$$

Wobei ϵ_{eff} die dielektrischen Eigenschaften der Mischsubstanz beschreibt.

2.2. Dünne Filme

Im Folgenden wird die beobachtete Transmission eines dünnen Films auf einem Substrat in Verbindung mit der Geometrie des einfallenden Lichtes gebracht und dabei der Zusammenhang zwischen Transmission und der dielektrischen Funktion hergestellt.

2.2.1. Fresnel-Gleichungen

In dieser Arbeit werden dünne Filme auf das Substrat aufgedampft. Treffen nun elektromagnetische Wellen auf diesen dünnen Film, so werden sie teilweise transmittiert und reflektiert. Das Verhalten hängt hierbei von den Grenzflächen und den Brechungsindizes n_i der Materialien ab. Mit Hilfe der Maxwell-

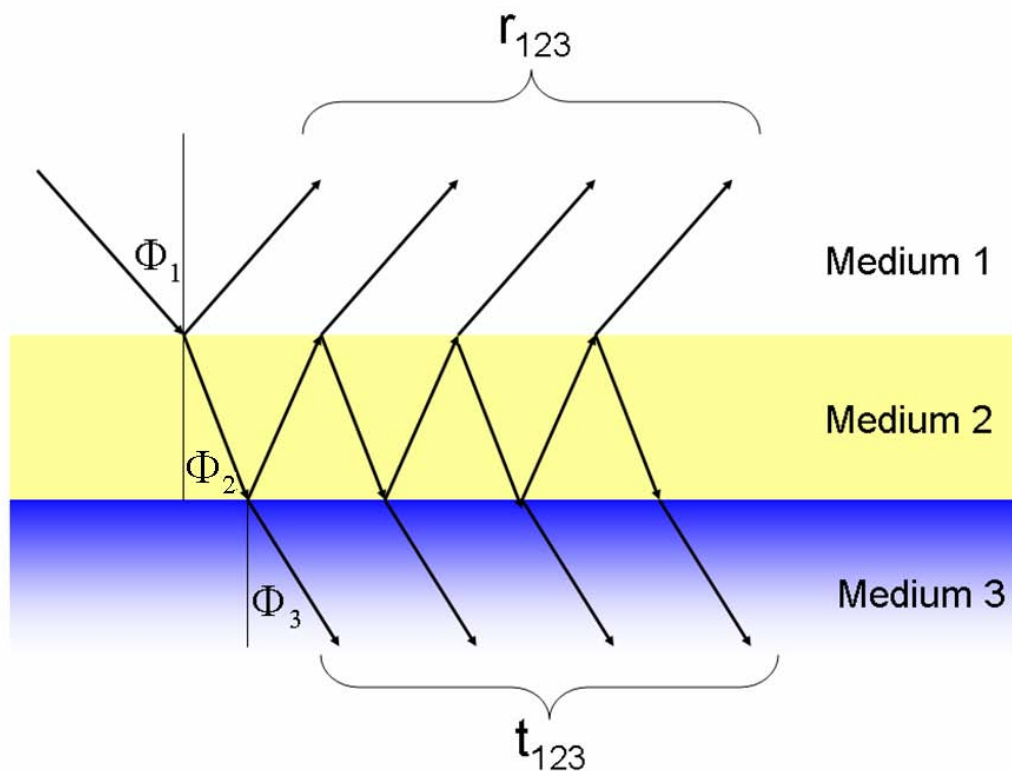


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Reflexion und Transmission an einem 3-Schicht-System aus [1]

Gleichungen und den Stetigkeitsbedingungen an den Grenzflächen⁴ können somit die Fresnelschen Gleichungen hergeleitet werden. Wichtig ist hierbei, dass die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten von der Polarisation des Lichtes abhängen. Schwingt das E-Feld senkrecht zur Einfallsebene so bezeichnet man das Licht als s-polarisiert. Bei einer p-Polarisation schwingt das E-Feld parallel zur Einfallsebene.

$$r_{ij,p} = \frac{n_j \cos \phi_i - n_i \cos \phi_j}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j} \quad t_{ij,p} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j} \quad (2.13)$$

$$r_{ij,s} = \frac{n_i \cos \phi_i - n_j \cos \phi_j}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j} \quad t_{ij,s} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j}. \quad (2.14)$$

Betrachtet man nun die zwei Grenzschichten, welche für den Reflexions- und Transmissionskoeffizienten des Gesamtsystems wichtig sind, so erhält man eine geometrische Reihe [1]:

$$\begin{aligned} r_{123} &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\beta} \left[1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + (r_{21}r_{23}e^{2i\beta})^2 + \dots \right] \\ &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} t_{123} &= t_{12}e^{i\beta}t_{23} \left[1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + (r_{21}r_{23}e^{2i\beta})^2 + \dots \right] \\ &= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Um die Phasenänderung der Welle in den Medien zu berücksichtigen ist der Faktor $e^{i\beta}$ integriert, wobei β komplex ist und ausgedrückt werden kann als:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\epsilon'' - \epsilon' \sin^2 \phi_1}. \quad (2.17)$$

Da in dieser Arbeit nur sehr dünne Filme $d \ll \lambda$ auf das Substrat aufgedampft werden, können die geometrischen Reihen als Näherung schon nach der ersten Ordnung abgebrochen werden. Für das Transmissions- bzw. Reflexionsvermögen des Systems ergibt sich durch Einsetzen der Fresnelschen Gleichungen:

$$R = |r_{123}|^2 \quad \text{und} \quad T = \frac{n_3 \cos \phi_3}{n_1 \cos \phi_1} |t_{123}|^2. \quad (2.18)$$

⁴An den Grenzflächen sind die Normalkomponenten von \vec{B} und \vec{D} , sowie die Tangentialkomponenten von \vec{E} und \vec{H} stetig.

2. Theoretische Grundlagen

2.2.2. Wachstum dünner Metallfilme

Da in dieser Arbeit das Wachstumsverhalten dünner Fe und Mg Filme untersucht wird, wird im Folgenden auf die speziellen Eigenschaften dünner Metallschichten in den frühen Wachstumsstadien eingegangen. Das Wachstumsverhalten auf einem kristallinen Substrat kann hierbei in drei unterschiedliche Wachstumsarten eingeteilt werden, welche sich durch die Betrachtung der Grenzflächenspannungen erklären lassen.

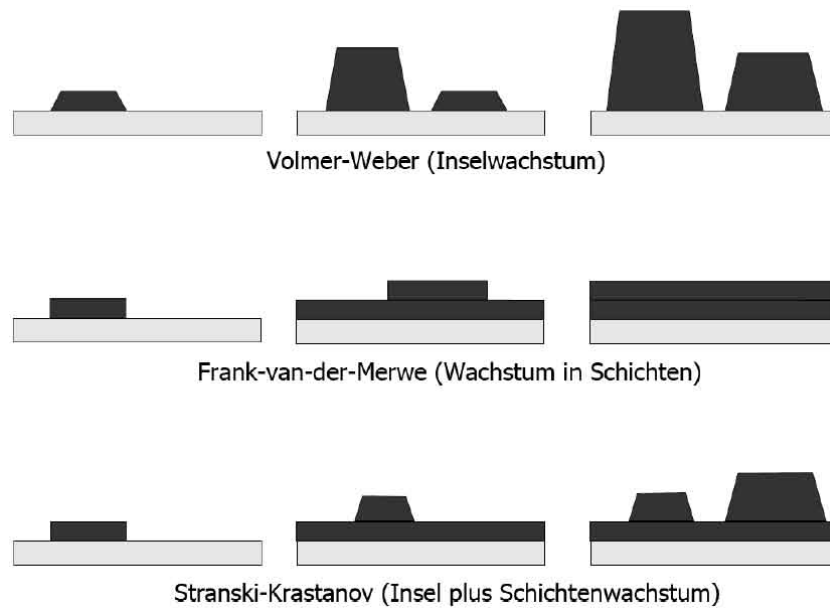


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Wachstumsverhalten in verschiedenen Wachstumsstadien aus [3]

- **Vollmer-Weber Wachstum**

Hier spricht man auch von einem Inselwachstum. Da die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen stärker ist wie die Wechselwirkung zwischen Metallatomen und Substratatom, bilden sich zu Beginn sehr viele kleine Inseln und kein durchgehender Film. Die Metallatome ordnen sich so an, dass sie eine möglichst kleine Fläche des Substrats benetzen.

- **Frank-van-der-Merwe Wachstum**

Bei dieser Wachstumsart entstehen nach und nach geschlossene Schichten, da die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und dem Substrat

größer ist wie die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen untereinander. Es entsteht ein glattes und schichtweises Filmwachstum.

- **Stranski-Krastanov Wachstum**

Bei dieser Wachstumsart handelt es sich um eine Mischform der beiden Oberen. Zu Beginn wird eine dünne Filmschicht gebildet, worauf sich dann bei zunehmender Filmdicke Inseln bilden.

Für eine detailliertere Betrachtung der unterschiedlichen Wachstumsarten wird auf [3, 9] verwiesen. Beim Aufdampfen von Metallfilmen wird in der Regel ein Vollmer-Weber Wachstum beobachtet. Es bilden sich zu Beginn Inseln, welche sich bei zunehmender Aufdampfdauer zu einem durchgehend dünnen Metallfilm schließen. Dieser Übergang der inselartigen Oberflächenstruktur zur Bildung eines durchgehenden, leitenden Filmes wird als Perkolation bezeichnet. Es bietet sich in der Regel an diese unterschiedlichen Wachstumsstadien auch abschnittsweise zu modellieren.

Da das Wachstumsverhalten dünner Metallschichten von vielen Faktoren wie Aufdampftrate, Verunreinigung oder Temperatur [10] abhängt, ist darauf zu achten, dass stets reproduzierbare Messungen durchgeführt werden, um diese miteinander vergleichen zu können.

3. Experimentelle Grundlagen

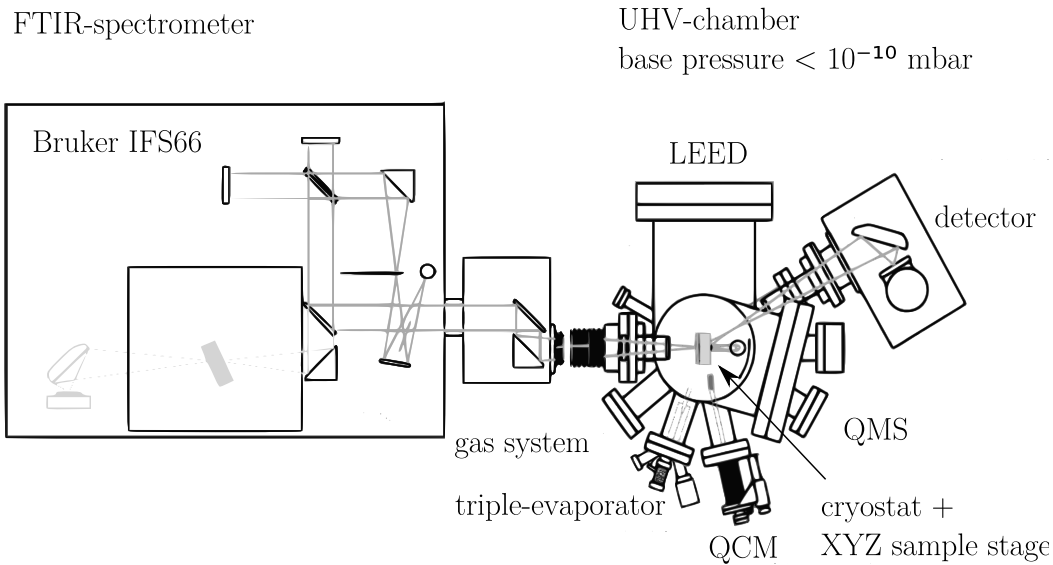


Abbildung 3.1.: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus zur IR-Messung in der UHV Kammer.

In diesem Kapitel soll der experimentelle Aufbau wie auch die verwendeten Messmethoden beschrieben werden. Abbildung 3.1 zeigt einen Überblick des Aufbaus, welcher aus einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker und einer UHV-Kammer besteht. Diese sind auf einem luftgedämpften Unterbau angebracht, um den Aufbau während den Messungen vor Vibrationen zu schützen. Die zu untersuchende Probe wird auf einen Probenhalter¹ montiert und über ein Transfersystem, welches in Abbildung 3.1 nicht eingezeichnet ist, in die UHV-Kammer eingeschleust. An der Kammer sind ein Dreifachverdampfer zur Erzeugung der Filme, eine Quarzkristall-Mikrowaage für die Bestimmung der Aufdampfraten, ein Kryostat zur Kühlung der Probe, ein LEED-System für die Oberflächenkontrolle, welches nicht voll funktionsfähig war, sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Analyse des Gasgemisches angebracht.

¹Für eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Probenhalters, siehe [1]

3.1. FTIR-Spektrometer

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers eingegangen werden. Für detailliertere Beschreibungen wird auf die Diplomarbeiten von Steffen Wetzel [1] und Sebastian Noebel [3] verwiesen.

Der Vorteil des FTIR-Spektrometers ist, dass während der Entstehung der dünnen Filme *in situ* Messungen durchgeführt werden können. In dieser Arbeit

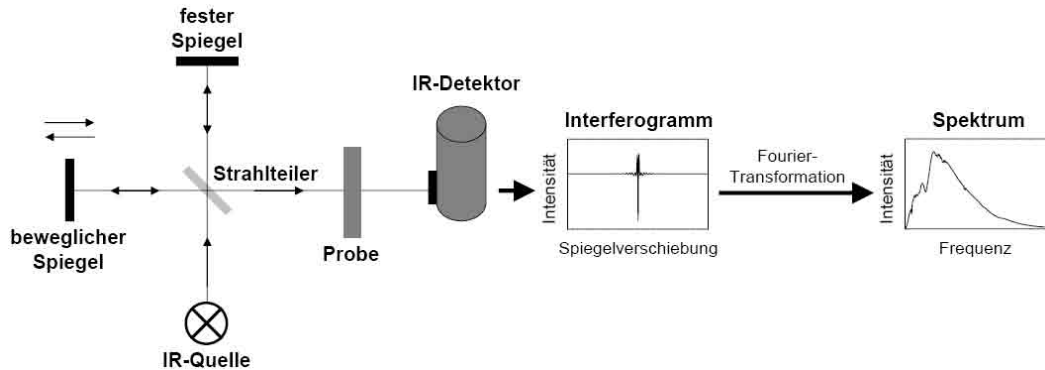


Abbildung 3.2.: Funktionsweise des FTIR-Spektrometers aus [2]

ist der mittlere Spektralbereich des Infrarotlichts (MIR) interessant, welches im Bereich von ungefähr $k \in [4000,400]$ verläuft, wobei k die in der Spektroskopie üblich verwendete Wellenzahl $k = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1} darstellt. Als Lichtquelle wird hierzu ein Globar verwendet. Bei einem FTIR-Spektrometer wird die Frequenzauflösung nicht wie üblich durch ein dispersives Element wie ein Prisma oder Gitter, sondern mit Hilfe eines Michelson-Interferometers erreicht. Die IR-Detektoren messen die Intensität des interferierenden Strahls. Unter der Annahme ebener Wellen gilt somit für die Intensität einer festen Wellenzahl:

$$I(\Delta x) = |E|^2 = \frac{I_0}{2}(1 + \cos(k\Delta x)) \quad (3.1)$$

Da die Lichtquelle polychromatisches Licht abstrahlt, muss nun über alle Wellenzahlen integriert werden:

$$I(\Delta x) = \int_0^{\infty} I(k)(1 + \cos(k\Delta x))dk \quad (3.2)$$

Dieses Interferogramm enthält nun die gesamte spektrale Information. Aus ihm kann über eine Fouriertransformation die Intensität in Abhängigkeit der

Frequenz bestimmt werden:

$$I(k) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{ik\Delta x} I(k)(1 + \cos(k\Delta x)) d\Delta x \quad (3.3)$$

Das Interferogramm wird wegen messtechnischer Gründe nicht kontinuierlich sondern punktweise aufgenommen, wodurch die spektrale Auflösung festgelegt wird. Um das Verhältnis von Signal zu Rauschen zu verbessern, werden mehrere Interferogramme gemittelt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei einer hohen Anzahl von Scans die zeitliche Auflösung abnimmt und somit die Schichtdicke des Films ebenfalls gemittelt wird. In dieser Arbeit wurde bei Transmissionsmessungen während der Aufdampfphase in der Regel über 400 Scans gemittelt.

Da die Eigenschaften des Globars, wie auch die Optik des Lichtweges, mitgemessen werden, werden zur Analyse des Transmissionsverhaltens die aufgenommenen Spektren stets auf ein Referenzspektrum bezogen.

$$T_{\text{rel}} = \frac{\text{Probenspektrum}}{\text{Referenzspektrum}}$$

Durch die Wahl der Referenz können somit beliebige Relativspektren erstellt werden und die einzelnen Zeitabschnitte während der Messung untersucht werden.

3.2. IR-Detektoren

Insgesamt standen zwei unterschiedliche IR-Detektoren zur Verfügung. Ein MCT²-Detektor und ein DTGS³-Detektor. Die Funktionsweise eines DTGS-Detektors basiert auf dem pyrolytischen Effekt. Hierbei wird durch einfallende Strahlung eine schnelle Temperaturänderung hervorgerufen wodurch sich das interne Dipolmoment ändert und somit ein Spannungspuls erzeugt wird, welcher Information über die einfallende Intensität gibt. Diese Detektoren weisen kein Sättigungsverhalten auf und liefern auch bei hoher Absorption verlässliche Werte. Jedoch weisen sie eine geringe Sensitivität auf, wodurch *in situ* Messungen mit ihnen nicht geeignet sind. Zur Charakterisierung des Si(111) Wafers wurde ein solcher DTGS-Detektor verwendet.

²MCT = mercury-cadmium telluride

³DTGS = deuterium tryglycine sulfate

3. Experimentelle Grundlagen

MCT-Detektoren sind Halbleiterdetektoren, welche im Vergleich zu DTGS-Detektoren eine höhere Sensitivität aufweisen und daher für alle *in situ* Messungen während den Aufdampfprozessen verwendet wurden. Diese Detektoren benötigen jedoch eine sehr niedrige Betriebstemperatur um thermisches Rauschen zu minimieren. Daher muss mindestens eine Stunde vor Inbetriebnahme damit begonnen werden den Detektor mit flüssigem Stickstoff ($T=77\text{K}$) zu kühlen. Bei großen Intensitätsunterschieden entstehen nicht lineare Effekte [11, 12], welche bei der späteren Interpretation unter Umständen berücksichtigt werden müssen.

3.3. Probenpräparation

Um passende Siliziumwafer zu erhalten wurden diese aus einem großen Si-Wafer in gewünschter Größe gebrochen. Um grobe Verunreinigungen auf dem Wafer zu beseitigen, wurden die Si-Wafer jeweils 15 Minuten in ein Aceton bzw. Ethanol Ultraschallbad gelegt. Nach der Montierung des Wafers auf dem Probenhalter und dem Einschleusen in die UHV-Kammer wurden die Wafer erhitzt. Hierbei wurde die Probe für einige Minuten entweder auf eine Maximaltemperatur von 500°C oder 1000°C erhitzt, um so feine Verunreinigungen und natürliche Oxidschichten auf der Siliziumoberfläche zu lösen. Wurde die Probe auf 1000°C erhitzt, so kann davon ausgegangen werden, dass sich die natürliche Oxidschicht von der Probe vollständig gelöst hat und eine reine Si-Oberfläche vorliegt. Wurde die Probe nur auf eine Maximaltemperatur von 500°C erhitzt, so wird sich noch eine natürliche Oxidschicht auf dem Si-Wafer befinden. In den späteren Transmissionsmessungen wird näher auf den Einfluss dieser natürlichen Oxidschicht auf das Wachstumsverhalten der aufgedampften Filme eingegangen.

3.4. Materialeigenschaften

An dieser Stelle soll auf die wichtigsten Eigenschaften der hier verwendeten Substrate eingegangen werden.

3.4.1. Eigenschaften von Siliziummonoxid

Bei Siliziummonoxid handelt es sich um einen dunkelbraunen, geruchlosen, in Wasser unlöslichen Feststoff mit einer Dichte von $2.19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Das in dieser Arbeit zur Verdampfung verwendete Siliziummonoxid wurde kommerziell hergestellt und in einer Knudsenzelle durch Erhitzen zum Verdampfen gebracht. Der Schmelzpunkt von SiO liegt bei ca. 1702°C und der Siedepunkt bei ca. 1880°C . Es stellt sich heraus, dass dünne SiO Schichten schon bei einer Dicke von 1 nm bulk-optische Eigenschaften aufweisen [2].

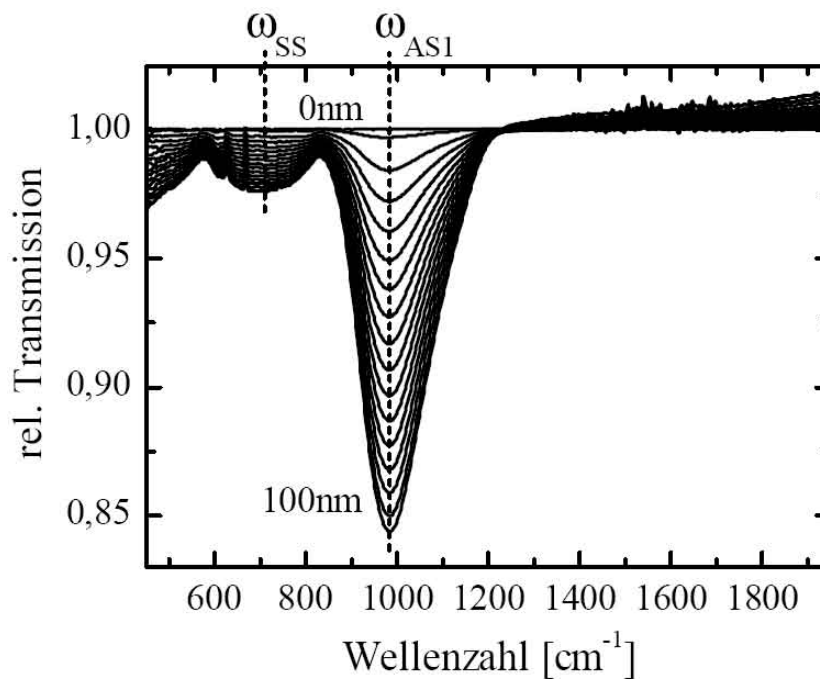


Abbildung 3.3.: Relative Transmissionsspektren von SiO auf Si(111) aus [2]. Zwischen den einzelnen Spektren wurden jeweils 6.2 nm aufgedampft.

3. Experimentelle Grundlagen

In den Transmissionsspektren kann der starke Peak bei $(984 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ der asymmetrischen Streckschwingung (AS1) des O-Atoms gegen die Si-Atome und ein etwas schwächerer Peak bei $(710 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen Streck-schwingung (SS) der Si-Atome zugeordnet werden [2].

Für weitere Informationen bezüglich SiO und dessen Transmissionsverhalten bei getemperten SiO-Filmen wird auf die Diplomarbeit von Steffen Wetzel [1] und die Doktorarbeit von Markus Klevenz [2] verwiesen.

3.4.2. Eigenschaften von Eisen

Eisen ist ein geruchloses Übergangsmetall und besitzt eine Dichte von $7.87 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Der Schmelzpunkt von Eisen liegt bei ca. 1538°C und der Siedepunkt bei ca. 2861°C . In dieser Arbeit erfolgte die Verdampfung von Eisen direkt von einem reinen Eisenstab.

3.4.3. Eigenschaften von Magnesium

Magnesium ist ein silbrig-weißes Erdalkalimetall mit einer Dichte von $1.73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. In dieser Arbeit besitzt Mg den geringsten Schmelzpunkt mit ca. 650°C und den geringsten Siedepunkt mit ca. 1090°C aller verwendeten Stoffe. Zur Verdampfung von Mg wurde kommerziell erhältliches Magnesium in einem Keramiktiegel erhitzt.

3.4.4. Eigenschaften des Siliziumwafers

Silizium ist ein Halbmetall, welches in einer Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von 5.430 \AA kristallisiert. Bei Raumtemperatur weist es eine indirekte Bandlücke bei 1.12 eV auf, welches einer Wellenzahl von ca. 9000 cm^{-1} entspricht [13]. Die verwendeten Si-Wafer wurden mittels Zonenschmelzverfahren hergestellt und beidseitig poliert. Der große Vorteil dieser Herstellungsmethode ist, dass nur ein sehr geringer Sauerstoffanteil vorliegt und dadurch Peaks durch Si-O Schwingungen des Wafers vermieden werden. Bei den Transmissionsmessungen der aufgedampften Filme wird der Si-Wafer jedes Mal mitgemessen. Da bei der späteren Analyse relative Transmissionsspektren betrachtet werden, muss das Transmissionsspektrum des Wafers einzeln gemessen werden, um so eine Referenz zu erhalten. Mit der kommerziell erhältlichen Analysesoftware SCOUT [14] lässt sich durch Anfitzen mehrerer Oszillatoren

die dielektrische Funktion bestimmen. Die verwendeten Si-Wafer besitzen eine maximale Transmission von 54% [2].

Die in Abbildung 3.4 gezeigten Daten werden im Folgenden bei allen Modellierungen als Referenzspektrum des Si-Wafers verwendet um die relativen Spektren zu erhalten. Die Fitparameter der verwendeten Brendeloszillatoren sind im Anhang in Tabelle A.1 zu finden.

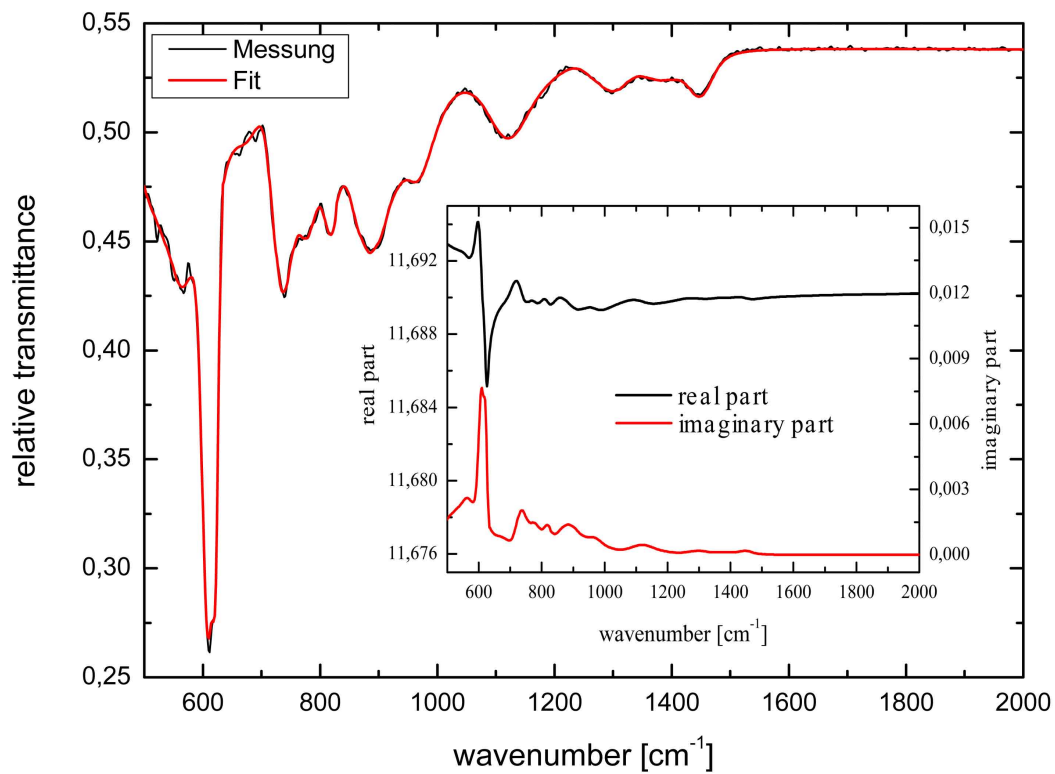


Abbildung 3.4.: Relatives Transmissionsspektrum des Si-Wafers gegen Vakuumreferenz mit erhaltenem Fit aus Brendeloszillatoren. Als Inset ist die daraus resultierende dielektrische Funktion dargestellt.

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Messungen vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert. Zu Beginn wird kurz auf eine Besonderheit des Messaufbaus eingegangen. Danach wird das Wachstumsverhalten von SiO, Mg und Fe auf unterschiedlich präparierten Si(111) Oberflächen untersucht und miteinander verglichen. Zum Abschluss wird noch näher auf Co-Verdampfungsexperimente von SiO und Mg eingegangen.

4.1. Einflüsse des Messaufbaus

Bevor mit Aufdampfexperimenten begonnen wurde, musste der Si-Wafer charakterisiert werden. Dabei ist zu sehen, dass sich die relativen Transmissionspektren stark verändern, wenn unter kleinen Einfallswinkeln relativ zum senkrechten Einfall gemessen wurde. Abbildung 4.1 zeigt, dass bei einem senkrechten Einfall des Lichtstrahls auf den Wafer die Transmission systematisch höher ist als bei kleinen Winkeln. Tendenziell befindet sich die Transmission über den 54%, welche sich aus den Fresnel-Gleichungen für Silizium ergeben. Besonders zu hohen Wellenzahlen findet ein enormer Anstieg der Transmission statt, welcher nicht zu erwarten ist. Da die Probe zum einfallenden Strahl gekippt wurde, wird aus Abbildung 2.1 deutlich, dass sich der optische Weg im Medium um einen Faktor von $\cos(\phi)^{-1}$ verlängert. In den Gleichungen 2.15, 2.16 und 2.17 sind ebenfalls die Abhängigkeiten zwischen Einfallswinkel und Reflexions- bzw. Transmissionsverhalten zu sehen. Auch hier steht der Winkel jeweils im Cosinus. Da es sich um sehr kleine Winkel handelt kann der Cosinus genähert werden wodurch keine merkliche Änderung im Transmissionsverhalten zu erwarten ist. Die gemessene Änderung kann also nicht durch die Abhängigkeit des Einfallswinkels in den Fresnelschen Gleichungen begründet werden. In Abbildung 4.1 fällt der starke Anstieg zu hohen Wellenzahlen besonders ins Auge. Dieses Verhalten kann durch den Einfluss des am Wafer reflektierten Anteils begründet werden. Trifft der Lichtstrahl nahezu

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

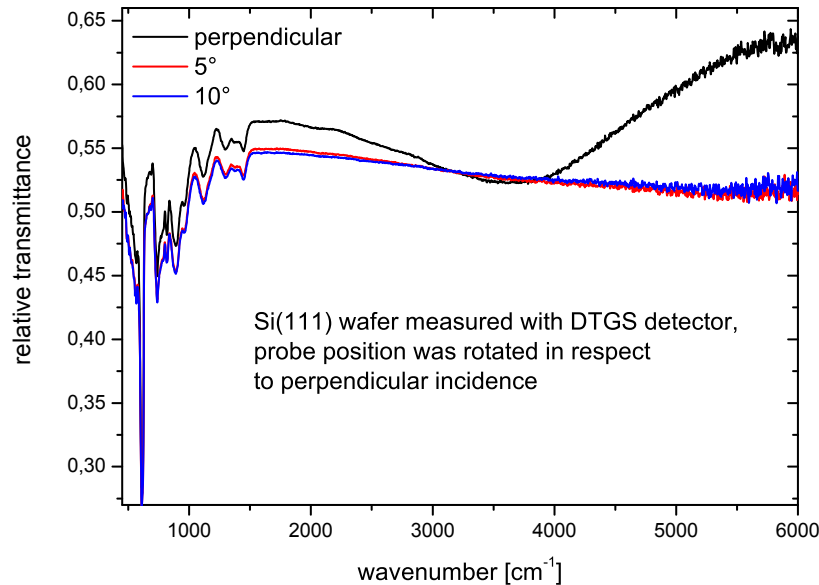


Abbildung 4.1.: Relative Transmissionsmessungen des Si(111) Wafers gegen Vakuumreferenz unter unterschiedlichen Einfallswinkel.

senkrecht auf die Probenoberfläche so wird ein großer Anteil des reflektierten Strahls in das Interferometer zurück reflektiert. Eine dadurch entstehende Doppelmodulation im Interferometer würde die höhere Transmission erklären. Diese Erscheinung ist also alleine auf die Geometrie des Messaufbaus zurückzuführen und muss daher stets bei den Messungen im Hinterkopf behalten werden. Bei der Charakterisierung des Wafers tritt das Problem der Doppelmodulation so auffällig auf, da hier gegen den Leerkanal gemessen wird. Bei den späteren relativen Transmissionsmessungen wird dieses Verhalten nicht mehr direkt sichtbar sein, da jeweils durch das Referenzspektrum geteilt wird. Dennoch wird bei allen folgenden Messungen versucht einen identischen senkrechten Strahleinfall auf die Probe herzustellen um einen bestmöglichen Vergleich zwischen den Messungen zu gewährleisten.

Eine weitere systematische Erscheinung, welche in vielen Transmissionsmessungen zu sehen ist, ist ein kleiner Peak bei einer Wellenzahl von 1975 cm^{-1} , welcher ein Artefakt des Interferometers darstellt und dem keine physikalische Bedeutung zuzuweisen ist. Da die Messdaten nicht modifiziert wurden ist dieses Artefakt in vielen Spektren zu sehen.

4.2. Wachstumsverhalten von Siliziummonoxid

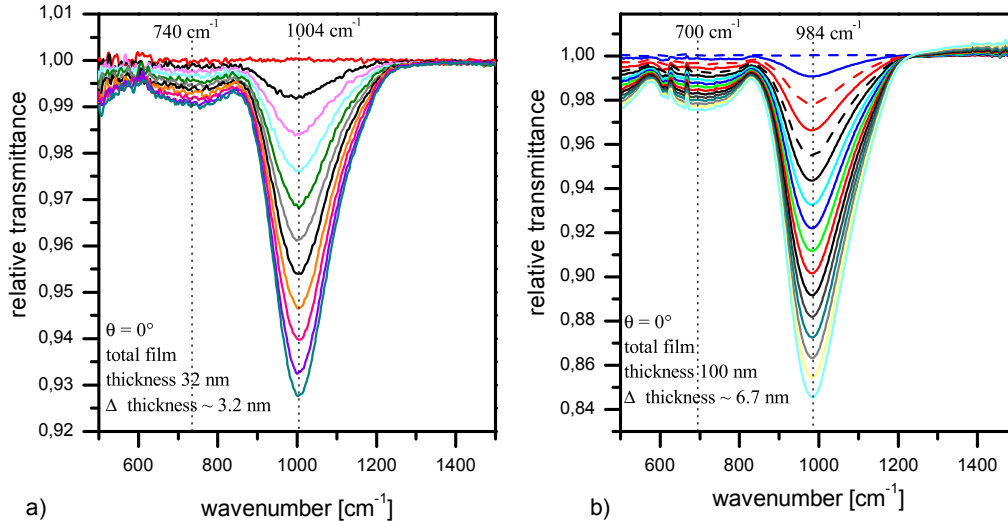


Abbildung 4.2.: a) Relative Transmissionsmessungen von SiO auf Si(111)^{no1}. b) identische Messung aus Klevenz et al. 2010 [15].

In Abbildung 4.2a wurde SiO auf einen Si(111)^{no1} aufgedampft um die erhaltenen Absorptionsbanden der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen mit den Literaturwerten aus Klevenz et al. 2010 [15] zu vergleichen. Es ist deutlich zu sehen, dass sich beide Absorptionsbanden zu höheren Wellenzahlen verschoben haben.

An die Messergebnisse aus Abbildung 4.2a wurde mit der Software SCOUT ein Modell aus vier Brendeloszillatoren angefitet um daraus die dielektrische Funktion zu erhalten. Die dafür erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Wie zu erwarten war, weichen auch die dielektrischen Funktionen von den Literaturwerten ab. Da die entstehenden Moleküle bei der Verdampfung von SiO sehr stark von dessen Reinheit abhängen und das SiO schon sehr lange gelagert wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei dieser langen Lagerung Feuchtigkeit eingedrungen ist. Die Verschiebung der Frequenz von 984 zu 1004 cm⁻¹ Wellenzahlen lässt auf die Bildung von SiO_x mit $x > 1$ schließen, welche durch den erhöhten Sauerstoffgehalt bei Feuchtigkeit zurückzuführen ist.

¹no steht für natural oxides und weist darauf hin, dass die Probe auf eine Maximaltemperatur von 500°C erhitzt wurde

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

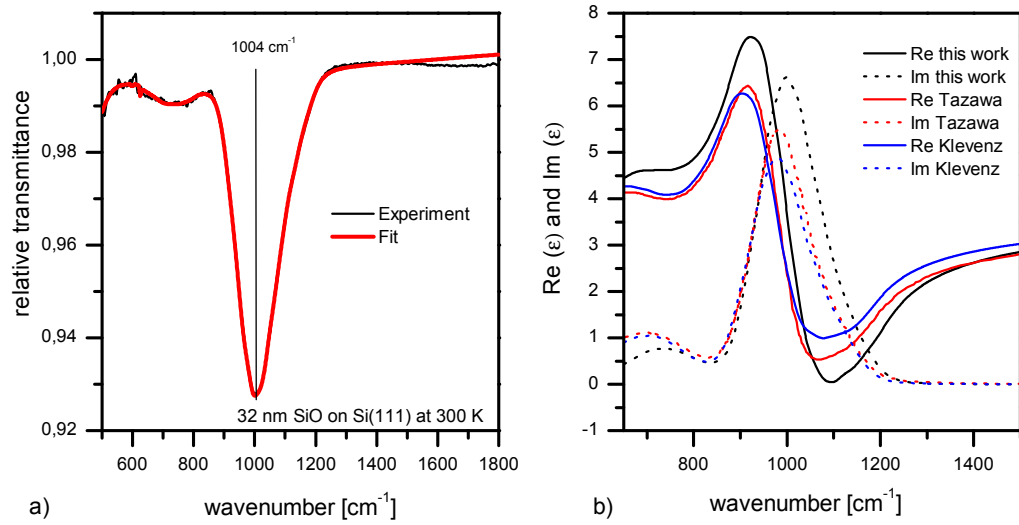


Abbildung 4.3.: a) SiO auf Si(111) mit Fit einer dielektrischen Funktion aus vier Brendel Oszillatoren. b) Vergleich der erhaltenen dielektrischen Funktion mit SiO Literaturwerten (Klevenz et al. 2010 [15] und Tazawa et al. 2006 [16]).

Brendeloszillatoren			
Position	Stärke	Dämpfung	Breite
400.0	462.4	0.008	62.0
740.2	255.4	0.003	74.6
994.9	735.5	0.003	55.5
1095.5	421.9	0.006	58.1
$\epsilon_{\infty} = 3.61$			
Schichtdicke		32 nm	

Tabelle 4.1.: Erhaltene Fitparameter der Brendeloszillatoren für Abbildung 4.3a.

Es zeigt sich daher, dass sich die Literaturdaten nicht vollständig reproduzieren ließen, die Fehlerquelle aber bekannt ist und für spätere Arbeiten die Lagerung durch die Verwendung eines Vakuumsikkators verbessert werden muss.

4.3. Wachstumsverhalten von Magnesium

Zu Beginn wird das Wachstumsverhalten eines Mg Films auf unterschiedlich präparierten Siliziumoberflächen betrachtet. Hierzu wurde der Siliziumwafer entweder auf eine Maximaltemperatur von 500°C erhitzt um noch eine natürliche Oxidschicht zu belassen oder auf eine Maximaltemperatur von 1000°C erhitzt um die Oberfläche von der natürlichen Oxidschicht zu befreien. Abbildung 4.4 zeigt einen Vergleich des Wachstumsverhalten. Auf beiden

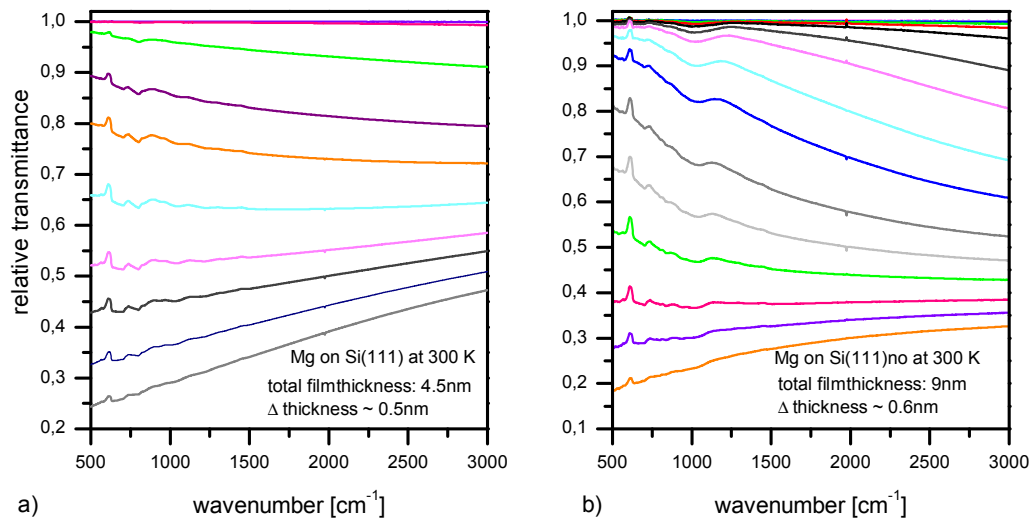


Abbildung 4.4.: a) Zeigt ausgewählte Spektren der Mg Wachstumsphase auf einer Si(111) Oberfläche. b) Zeigt ausgewählte Spektren der Mg Wachstumsphase auf einer Si(111)no Oberfläche.

Oberflächen ist zu sehen, dass die jeweiligen Spektren zu Beginn eine negative Steigung aufweisen. Mit zunehmender Filmdicke erreichen die Spektren einen horizontalen Verlauf, welcher die Perkolation darstellt. Erhöht sich die Filmdicke weiter, so verlaufen die Spektren mit einer positiven Steigung und weisen ein Drude-ähnliches Verhalten auf.

Abbildung 4.5a zeigt einige Fits mit dem Drude-Modell an Mg-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke. Bei den Fits mit dem Drude-Modell ist zu beachten, dass für Metallfilme in der Regel frequenzabhängige Drudeparameter vorliegen [17]. Um dies zu gewährleisten wurde mit der Software SCOUT abschnittsweise ein normales Drude-Modell angefitet. Über die so gewonnenen Werte konnte durch ein Polynom 2. Ordnung eine Frequenzabhängigkeit erhalten werden, welche dazu benutzt wurde um die Spektren über einen größeren Bereich

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

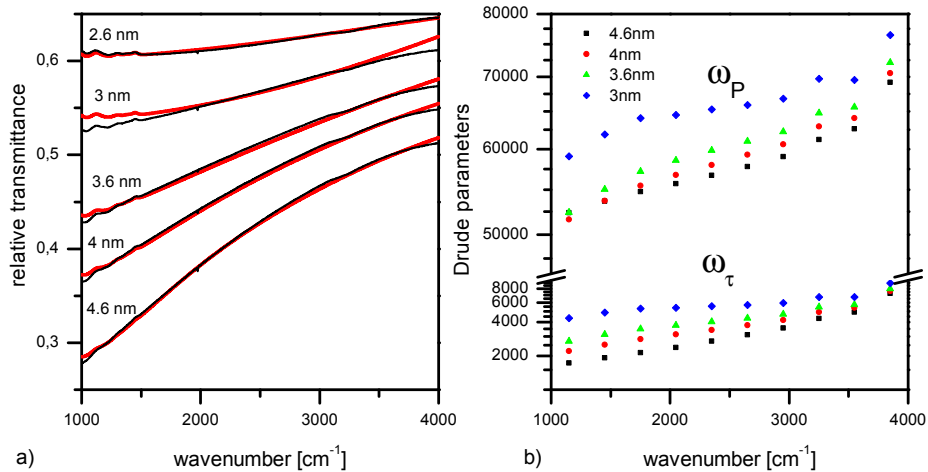


Abbildung 4.5.: a) Fits der relativen Transmissionsspektren von Mg auf Si(111) nach der Perkolationsgrenze mit einem Drude-Modell mit frequenzabhängigen Drudeparametern. b) Frequenzabhängige Drudeparameter bei verschiedenen Filmdicken von Mg auf Si(111).

anzufitten. Für Mg konnten dadurch sehr gute Fits im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ erreicht werden. Abbildung 4.5b zeigt das frequenzabhängige Verhalten der Drudeparameter. Hier ist zu erkennen, dass die Veränderung der Drudeparameter mit höherer Schichtdicke zunimmt. Bei dünnen Schichten nach der Perkolationsgrenze gelang es daher auch mit frequenzunabhängigen Drudeparametern einen guten Fit zu erhalten, wie am Beispiel einer Schichtdicke von 2,6 nm in Abbildung 4.5a zu sehen ist.

Aufgrund des horizontalen Verlaufs der Spektren kann die Perkolationsgrenze in Abbildung 4.4a bei einer Schichtdicke von ca. 2.5 nm abgeschätzt werden, wobei in Abbildung 4.4b die Perkolationsgrenze bei einer Schichtdicke von fast 7.8 nm zu sehen ist. Es zeigt sich, dass durch die Oxide auf der Siliziumoberfläche das Wachstum des Mg Films stark beeinflusst wird. Bei einer amorphen Oberflächenstruktur der Si(111)no Probe tritt eine vermehrte und längere Inselbildung auf, als bei einer kristallinen Oberflächenstruktur des reinen Si(111) Wafers. In den Anfangsphasen wird dies am deutlichsten. Die vermehrte und längere Inselbildung wird durch das lange Abfallen der Spektren zu hohen Wellenzahlen in Abbildung 4.4b deutlich.

Da sich eine starke Abhängigkeit zur Morphologie im Wachstumsverhalten gezeigt hat, wurde im Folgenden untersucht wie sich ein Mg Film auf einer SiO Oberfläche verhält.

4.3. Wachstumsverhalten von Magnesium

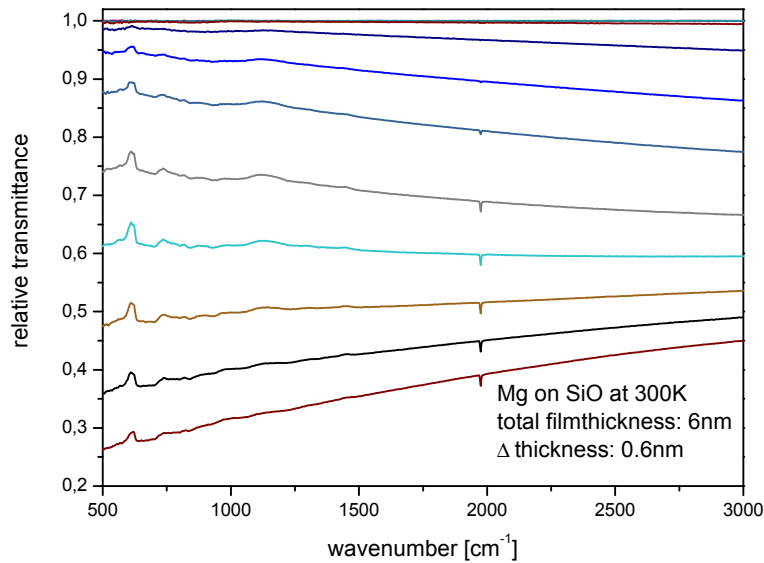


Abbildung 4.6.: Ausgewählte Spektren der Mg Wachstumsphase auf SiO/Si(111) bei Raumtemperatur.

Es zeigt sich in Abbildung 4.6, dass auch hier, im Vergleich zu einer sauberen kristallinen Oberfläche in Abbildung 4.4a, eine verstärkte Inselbildung auftritt. Die Perkolation tritt im Vergleich zu einer Si(111)no Oberfläche bei einer Filmdicke von ca. 4.2 nm etwas früher auf. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass der Sauerstoffgehalt auf einer SiO Oberfläche etwas geringer ist wie auf einer Si(111)no Oberfläche und dadurch eine nicht so amorphe Oberflächenstruktur vorliegt. Ein weiterer wichtiger Unterschied liegt sicher in der Zusammensetzung der jeweiligen SiO- bzw. natürlichen Oxidschicht vor. Bei genauer Betrachtung sind jedoch auch Auffälligkeiten bei kleinen Wellenzahlen zu sehen. In Abbildung 4.7 ist die frühe Wachstumsphase bei kleinen Wellenzahlen noch einmal hervorgehoben. Umso größer die Oxidschicht ist desto deutlicher werden Absorptionsbanden im Bereich von 10 μm , welche auf eine Wechselwirkung zwischen Magnesiumpartikeln und den Si-O Schwingungen schließen lassen. Diese Struktur ist in Abbildung 4.7a, bei einer oxidfreien Oberfläche, nicht zu beobachten. Da die Absorptionsbande asymmetrisch ist, kann dies durch eine Fano-artige Wechselwirkung zwischen den freien Ladungsträgern im Magnesium und der Si-O Schwingung erklärt werden [18]. Um genaue Aussagen über die Position der Resonanzfrequenz treffen zu können,

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

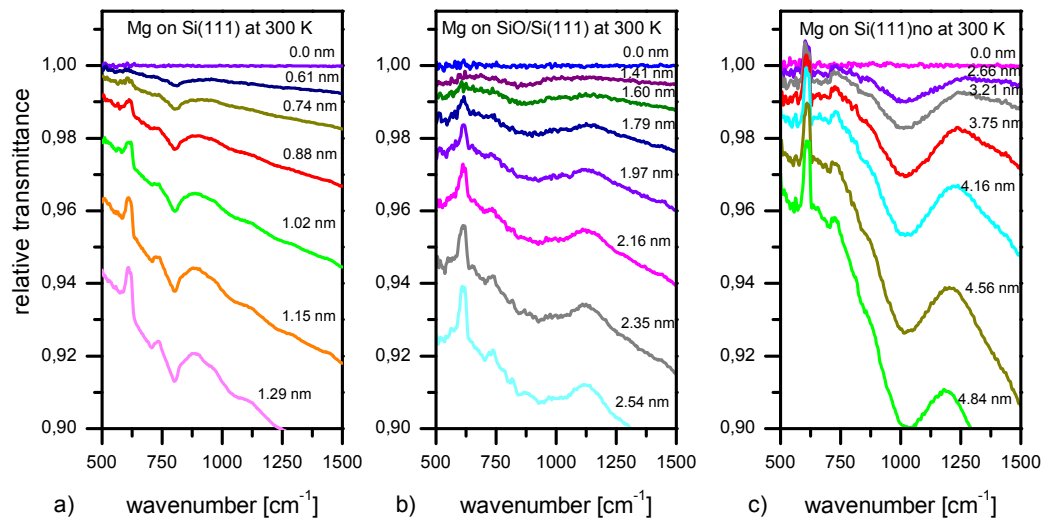


Abbildung 4.7.: Darstellung des Transmissionsverhalten bei kleinen Wellenzahlen von Mg auf einer a) Si(111) Oberfläche, b) SiO Oberfläche, c) Si(111)no Oberfläche.

müssen aufgrund des Fano-artigen Verhaltens weiterführende Modellierungen durchgeführt werden.

4.4. Wachstumsverhalten von Eisen

Analog zu der Untersuchung an Magnesium wurde auch bei Eisen das Wachstumsverhalten auf unterschiedlich präparierten Si(111) Oberflächen untersucht. Abbildung 4.8 zeigt das Verhalten des relativen Transmissionspektrums von Eisen auf unterschiedlich präparierten Si(111) Oberflächen. Von links nach rechts ändert sich hierbei der Oxidgehalt auf der Oberfläche und somit auch die kristalline Oberflächenstruktur bei Si(111) zu einer amorphen Oberflächenstruktur bei Si(111)no.

Die Perkolation tritt in allen drei Fällen bei einer relativen Transmission von ca. 85% auf. Starke Unterschiede finden sich jedoch, wie auch schon bei den Untersuchungen von Mg, in den Filmdicken, bei welchen die Perkolation stattfindet. So tritt die Perkolation bei einer oxidfreien, kristallinen Oberfläche bei ca. 0.8 nm auf, siehe Abbildung 4.8a. Wird der Eisenfilm auf eine SiO Oberfläche aufgedampft, so bildet sich ein durchgehend leitender Film bei einer Dicke von ca. 1.6 nm (Abbildung 4.8b). Wird der Sauerstoffgehalt an

4.4. Wachstumsverhalten von Eisen

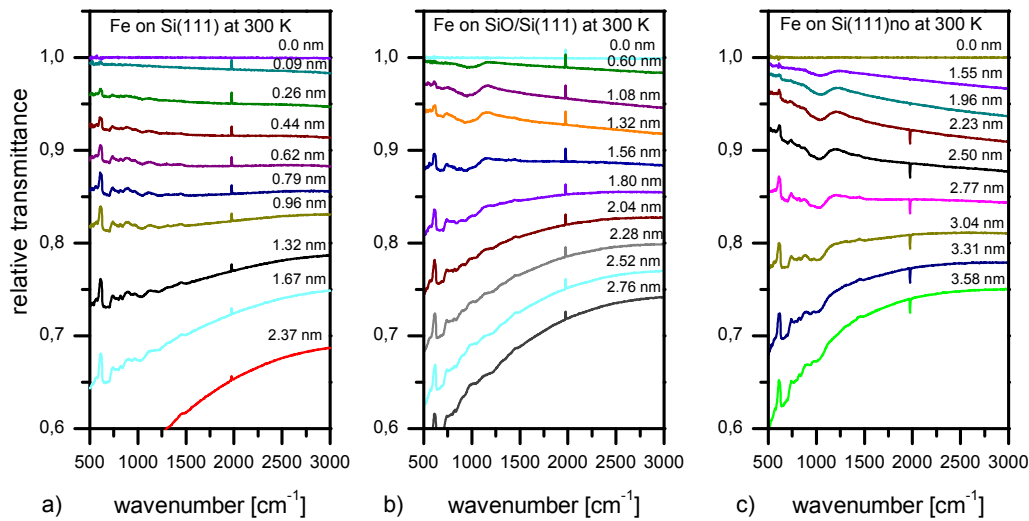


Abbildung 4.8.: Relative Transmissionsmessung des Wachstumsverhaltens von Fe auf einer a) Si(111) Oberfläche, b) SiO Oberfläche, c) Si(111)no Oberfläche.

der Oberfläche noch weiter erhöht und Eisen auf eine Si(111)no Oberfläche aufgedampft, so findet die Perkolation erst bei einer Filmdicke von 2.77 nm statt.

Auf den SiO und Si(111)no Oberflächen ist zu sehen, dass sobald die Transmission bei höheren Wellenzahlen beginnt abzufallen, jeweils noch eine Filmdicke von ca. 1.2 nm aufgedampft werden muss, bis die Perkolation erreicht ist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass gerade zu Beginn das Inselwachstum sehr stark von der Morphologie abhängt. Es ist daher nicht ganz auszuschließen, dass anfangs nur sehr wenige Fe Atome an der Oberfläche haften bleiben und somit die bestimmten absoluten Schichtdicken systematische Fehler aufweisen.

Das Transmissionsverhalten im Bereich der Si-O Schwingung im frühen Wachstumsstadium ist in Abbildung 4.9 für Fe veranschaulicht. Schon wie zuvor bei Mg ist auch hier zu sehen, dass sich eine breitbandige Absorptionsbande im Bereich von 10 μm bei höherem Sauerstoffgehalt auf der Grenzfläche entwickelt. Es scheint als würde sich diese Absorptionsbande für amorphe Oberflächen zu höheren Wellenzahlen verschieben. Die Ursache dieser Absorptionsbande ist, wie auch schon bei Mg, auf die Wechselwirkung der freien Ladungsträger im Eisen und der Si-O Schwingung zurückzuführen.

Um das Drude-ähnliche Verhalten für höhere Schichtdicken zu überprüfen wurde ebenfalls ein Drude-Modell mit SCOUT angefitzt, wobei auch hier frequenzabhängige Drudeparameter gewählt werden mussten. Abbildung 4.10a

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

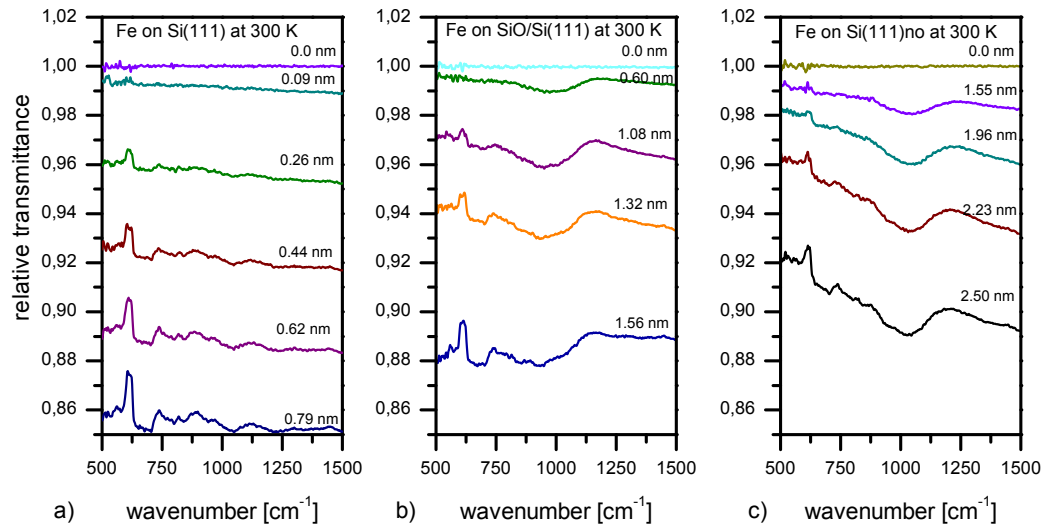


Abbildung 4.9.: Darstellung des Transmissionsverhalten bei kleinen Wellenzahlen von Fe auf einer a) Si(111) Oberfläche, b) SiO Oberfläche, c) Si(111)no Oberfläche.

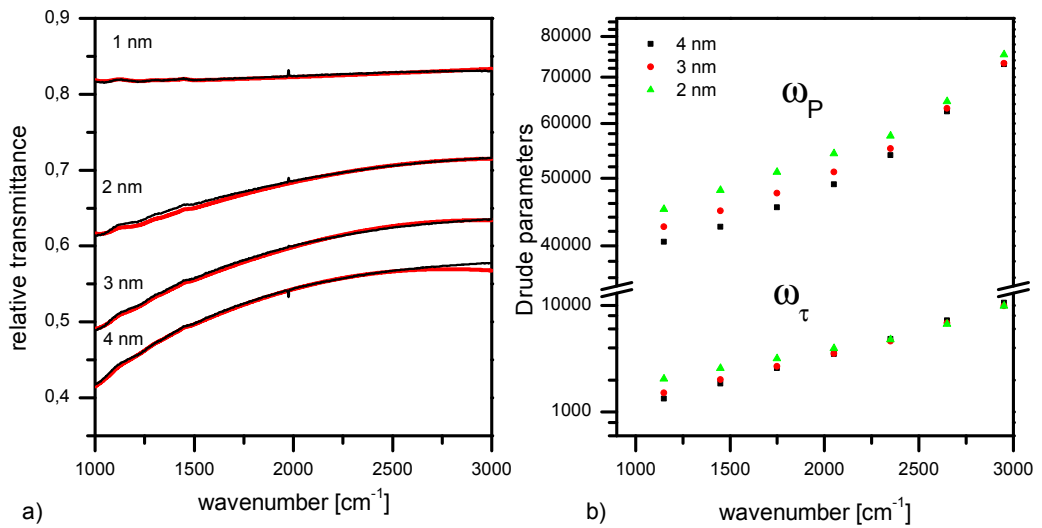


Abbildung 4.10.: a) Fits der relativen Transmissionspektren von Fe auf Si(111) nach der Perkolation mit einem Drude-Modell mit frequenzabhängigen Drudeparametern. b) Frequenzabhängige Drudeparameter bei verschiedenen Filmdicken von Fe auf Si(111).

zeigt die erhaltenen Fitergebnisse. Es konnte bei einer Schichtdicke von 1 nm ein frequenzunabhängiges Drude-Modell erfolgreich angefitet werden. Analog zu den vorherigen Erkenntnissen über die Mg Filme auf Si(111) ist auch

4.5. Co-Verdampfung von SiO und Mg

bei den Fe Filmen in Abbildung 4.10b zu sehen, dass die Drudeparameter mit höherer Schichtdicke eine stärkere Frequenzabhängigkeit aufweisen. Bei den Eisenfilmen gelang es leider nicht einen ähnlich großen Frequenzbereich mit den frequenzabhängigen Drudeparametern zu fitten, da das Polynom 2. Grades diese nicht mehr ausreichend beschreiben konnte und dadurch starke Abweichungen im Fit zu sehen waren.

4.5. Co-Verdampfung von SiO und Mg

Im Folgenden werden nun nicht mehr Schichtsysteme betrachtet, sondern SiO und Mg zeitgleich auf eine Si(111)no Oberfläche aufgedampft.

Abbildung 4.11b zeigt das relative Transmissionsspektrum bei gleichzeitiger

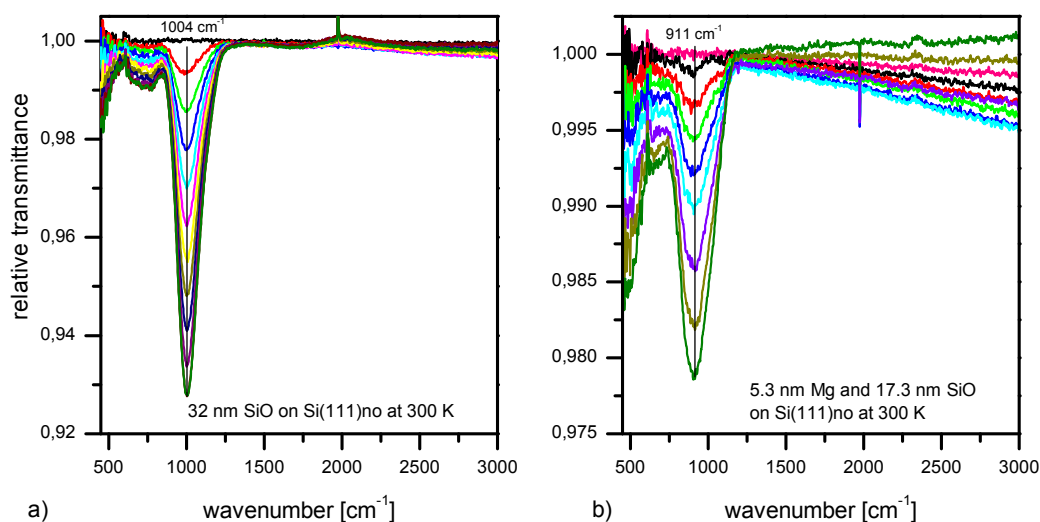


Abbildung 4.11.: a) relative Transmissionsmessung von SiO auf Si(111)no. b) relative Transmissionsmessung bei Co-Verdampfung von SiO und Mg auf Si(111)no. Die verwendeten Aufdampfpraten würden, bei einer Bulkdicke, Endfilmschichten einer Dicke von 5.3 nm Mg und 17.3 nm SiO entsprechen.

Verdampfung von SiO und Mg auf einer Si(111)no Oberfläche. Im Vergleich zu einem Transmissionsspektrum von SiO auf Si(111)no in Abbildung 4.11a ist sofort zu sehen, dass sich die Resonanzfrequenz der Si-O Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Betrachtet man die aufgedampfte Menge an SiO, so wäre eine höhere Absorption der Si-O Streckschwingung zu erwarten. Da im Spektrum selbst kein metallisches Verhalten vorzufinden

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

ist, kann daraus geschlossen werden, dass die Mg Partikel in die SiO Schicht eingebaut werden und für die Peakverschiebung der Si-O Streckschwingung verantwortlich sind.

Um dieses Mischsystem näher zu untersuchen wurde in Abbildung 4.12a

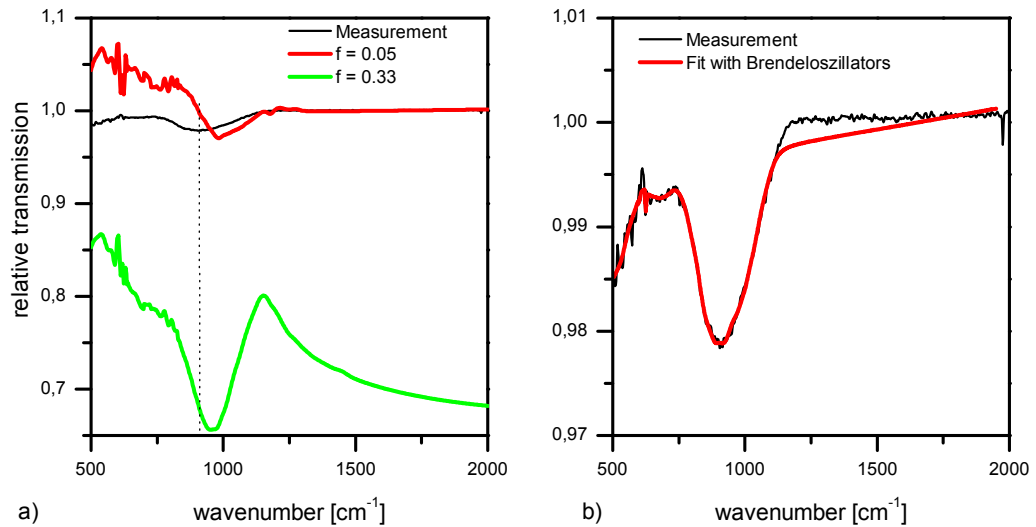


Abbildung 4.12.: a) Fits mit Bruggeman-Modell und unterschiedlichen Volumenfüllfaktoren f an ein relatives Transmissionsspektrum von SiO und Mg auf Si(111)no. b) SiO und Mg auf Si(111)no mit Fit einer dielektrischen Funktion aus vier Brendel Oszillatoren. Die verwendeten Aufdampfraten würden, bei einer Bulkdicke, Filmdicken von 5.3 nm Mg und 17.3 nm SiO entsprechen.

versucht ein Bruggeman-Modell an die Messdaten anzufitten. Hierbei wurde zu Beginn ein Volumenfüllfaktor von 0.33 gewählt, um so kugelförmige Einschlüsse des Magnesiums zu modellieren. Als Modellierung für das Mg wurde ein Drude-Modell mit frequenzabhängigen Drudeparametern verwendet. Es zeigt sich deutlich, dass dies die Messdaten nicht beschreiben kann. Eine etwas bessere Übereinstimmung gelang mit einem kleineren Volumenfüllfaktor, welcher folglich die Einschlüsse des Magnesiums verringert. Jedoch erreicht auch diese Modellierung keine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Besonders auffällig ist, dass die Verschiebung der Si-O Schwingung zu kleinen Wellenzahlen nicht erklärt werden kann. Diese Analyse mit dem Bruggeman-Modell zeigt, dass die komplexe Morphologie des Mischsystems nicht durch die im Bruggeman-Modell gemachten Annahmen beschrieben werden kann. Es wurde nun versucht mit vier Brendel-Oszillatoren den Absorptionspeak in Abbildung 4.11b zu modellieren. Abbildung 4.12b zeigt den erhaltenen

4.5. Co-Verdampfung von SiO und Mg

Fit, wobei die Fitparameter der einzelnen Brendeloszillatoren in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind. Die Modellierung mit den Brendeloszillatoren kann den Peak ausreichend gut beschreiben. Momentan fehlt noch ein adäquates Modell um die Co-Verdampfungsexperimente zufriedenstellend zu beschreiben. Das Hauptproblem liegt dabei in der Komplexität der aufgedampften Schicht. Es ist bisher nicht bekannt, ob sich die Magnesiumpartikel homogen in die SiO Schicht einlagern oder ob sich einzelne Cluster bilden.

Brendeloszillatoren			
Position	Stärke	Dämpfung	Breite
499.5	346.9	0.013	57.9
678.6	173.5	0.018	53.7
885.9	486.8	0.005	66.1
1003.0	321.0	0.019	55.5
$\epsilon_{\infty} = 3.61$			
Schichtdicke		22.6 nm	

Tabelle 4.2.: Erhaltene Fitparameter der Brendeloszillatoren für Abbildung 4.12b.

Des Weiteren fällt ein besonderes Verhalten in Abbildung 4.11b bei hohen Wellenzahlen auf. Zu Beginn sinkt die Transmission ab und verhält sich somit analog zum Verhalten beim Inselwachstum von Mg (vergleiche Abbildung 4.4). Doch nach einiger Zeit nimmt die Transmission bei hohen Wellenzahlen wieder zu und übersteigt die 100% Linie. Um dem beobachteten Verhalten bei hohen Wellenzahlen auf den Grund zu gehen wurde eine Schichtmessung gemacht bei der SiO auf einen dünnen Mg Film aufgedampft wurde. Abbildung 4.13a zeigt hierbei das Verhalten von Beginn an.

In Abbildung 4.13b wird die unmittelbare Anfangsphase hervorgehoben. Es wird deutlich, dass sobald der Shutter geöffnet wird und sich SiO auf die Mg Oberfläche anlagern kann, sich die Transmission rapide erhöht. Wobei dies bei einer SiO Filmdicke von ca. 1 nm sein Maximum erreicht. Gerade zu hohen Wellenzahlen erreicht man durch die SiO Schicht eine um mehr als 20% höhere Transmission. Es deutet sich hier an, dass eine dünne SiO Schicht auf Mg als Antireflexionsschicht fungiert und dadurch auch die relative Transmission erhöht wird.

Nimmt man als Referenz die erste dünne 1 nm SiO Schicht und trägt die relativen Transmissionsspektren auf, so wird aus Abbildung 4.13c deutlich, dass sich die Si-O Schwingung wie bekannt bei 1004 cm^{-1} ausbildet. Dies lässt

4. Experimentelle Resultate und Diskussion

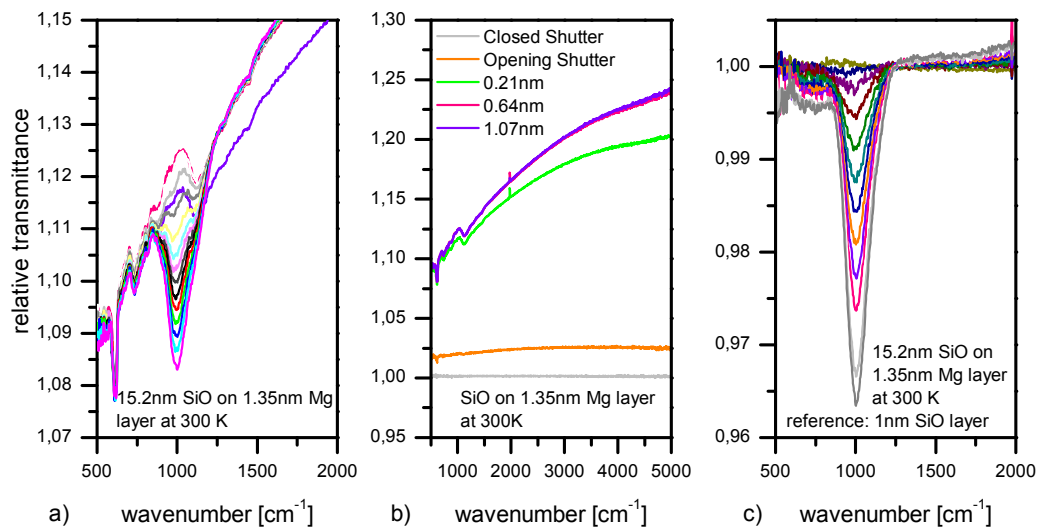


Abbildung 4.13.: Relative Transmissionsspektren von SiO auf Mg. a) Als Referenzspektrum wurde der Mg Film verwendet. b) Beginn des SiO Aufdampfens mit identischer Referenz wie in a. c) Als Referenzspektrum wurde die erste 1 nm dünne SiO Schicht verwendet.

darauf schließen, dass hauptsächlich die Wechselwirkung an der SiO-Mg Grenze für die Erhöhung der Transmission zu hohen Wellenzahlen verantwortlich ist.

Zu Beginn der Arbeit war geplant, analoge Untersuchungen auch für eine Co-Verdampfung von Fe und SiO durchzuführen. Jedoch leerte sich bei der ersten Co-Verdampfungsmessung von SiO und Fe der SiO Tiegel. Es konnte daher bei dieser Messung keine klaren Rückschlüsse auf das Transmissionsverhalten gezogen werden. Im Folgenden wurde die UHV-Kammer belüftet und der Dreifachverdampfer ausgebaut um den SiO Tiegel wieder neu zu befüllen. Leider war es zeitlich nicht mehr möglich die UHV-Kammer auszuheizen und den SiO Tiegel auszugasen um danach aussagekräftige Messungen durchzuführen. Für diese Bachelorarbeit standen daher leider keine Daten zu dieser Messung zur Verfügung.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Schichtsysteme aus SiO, Mg und Fe auf Siliziumoberflächen thermisch verdampft und mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers *in situ* unter UHV untersucht. Bei der Charakterisierung des Siliziumwafers traten Doppelmodulationen im Spektrometer auf, welche der Geometrie des Aufbaus geschuldet sind. Durch eine Veränderung des Strahlganges könnte versucht werden diesen möglichen systematischen Fehler zu beheben.

Es stellte sich bei der Schichtmessung mit SiO auf Si heraus, dass das verwendete SiO durch die lange Lagerung nicht mehr in reiner Form vorlag, sondern sich durch Feuchtigkeit SiO_x mit $x > 1$ gebildet hat. Dadurch verschob sich die Peakposition der asymmetrischen Si-O Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen wodurch die Modellierung mit Brendeloszillatoren Abweichungen zu den bekannten Literaturwerten ergab.

Die Untersuchungen der Metallfilme auf unterschiedlich präparierten Siliziumoberflächen zeigte einen direkten Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit mit dem Wachstumsverhalten der Metallfilme. Hierbei konnten Fano-artige Wechselwirkungen der freien Ladungsträger mit der Si-O Schwingung erkannt werden. Für große Schichtdicken konnte ein Drude-ähnliches Verhalten der Transmissionsspektren nachgewiesen und auch erfolgreich modelliert werden.

Bei dem Co-Verdampfungsexperiment mit SiO und Mg konnte der qualitative Verlauf bei hohen Wellenzahlen des relativen Transmissionspektrums durch die Interaktion zwischen SiO und Mg erklärt werden. Es zeigte sich, dass sich die Peakposition der Si-O Schwingung, vermutlich durch die Einlagerung der Magnesiumpartikel im SiO Film, zu kleinen Wellenzahlen verschiebt. Es gelang nicht, dieses Verhalten durch eine Modellierung mit einem Bruggeman-Modell zu erklären. Es gilt daher nun ein adäquates Modell zu finden, welches die komplexe Morphologie des entstandenen Filmes erklären kann.

6. Literaturverzeichnis

- [1] WETZEL, S.: *Dampfdruckmessungen und infrarotspektroskopische Untersuchung der Kondensation und des Temperns von Siliziummonoxid*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff Institut für Physik, 2008.
- [2] KLEVENZ, M.: *Infrarot-Spektroskopie und Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [3] NOEBEL, S.: *Untersuchung des Wachstums dünner Aluminiumfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff Institut für Physik, 2008.
- [4] BRENDDEL, R. und D. BORMANN: *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. Journal of Applied Physics, 71:1–6, 1992.
- [5] ISHIKAWA, KENJI, KUNIHICO SUZUKI und SHIGERU OKAMURA: *Asymmetric peak line shape of infrared dielectric function spectra for thermally grown silicon dioxide films*. Journal of Applied Physics, 88(12):7150–7156, 2000.
- [6] LOVRINCIC, R.: *Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [7] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Annalen der Physik, 416:665–679, 1935.
- [8] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. II. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Vielkristallen der nichtregulären Systeme*. Annalen der Physik, 417:645–672, 1936.
- [9] LUST, M.: *Der Einfluss von CO auf das Wachstum von ultradünnen Metallfilmen untersucht mittels IR-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff Institut für Physik, 2001.
- [10] SINTHER, M.: *UHV-Studien zur oberflächenverstärkten Infrarotabsorption auf rauen Kupferfilmen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2002.

6. Literaturverzeichnis

- [11] RICHARDSON, ROBERT L., HUSHENG YANG und PETER R GRIFFITHS: *Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers*. Applied Spectroscopy, 52(25):572–578, 1998.
- [12] FIEDLER, LARS, STUART NEWMAN und STEPHAN BAKAN: *Correction of detector nonlinearity in Fourier transform spectroscopy with a low-temperature blackbody*. Appl. Opt., 44(25):5332–5340, 2005.
- [13] HUNKLINGER, SIEGFRIED: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München ; Wien, 2007.
- [14] SCOUT: *software package for optical spectroscopy, by M.Theis Hard- and Software*.
- [15] KLEVENZ, M., S. WETZEL, M. MÖLLER und A. PUCCI: *Evaporation and Condensation of SiO and SiO₂ Studied by Infrared Spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 64(3):298–303, Mar 2010.
- [16] TAZAWA, M., H. KAKIUCHIDA, G. XU, P. JIN und H. ARWIN: *Optical constants of vacuum evaporated SiO film and an application*. Journal of Electroceramics, 16(4):511–515, 2006.
- [17] FAHSOLD, G., A. BARTEL, O. KRAUTH, N. MAGG und A. PUCCI: *Infrared optical properties of ultrathin Fe films on MgO(001) beyond the percolation threshold*. Phys. Rev. B, 61(20):14108–14113, May 2000.
- [18] PRIEBE, A.: *Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2002.

A. Anhang

A.1. Fitparameter der Brendeloszillatoren des Si-Wafers

Brendeloszillatoren			
Position	Stärke	Dämpfung	Breite
529.8	6.2	0.001	47.6
535.0	5.9	0.018	44.8
567.8	4.0	6.190	17.4
609.4	8.6	8.302	8.0
621.6	3.3	0	4.1
646.6	5.4	0	48.5
678.4	2.1	0	20.5
734.0	4.7	0	14.7
759.3	5.2	0	28.9
780.3	3.8	0	17.8
818.0	4.8	22.928	7.5
884.2	7.7	0	35.0
967.5	7.3	78.794	1.1
1120.1	5.7	67.816	18.4
1160.0	2.9	43.230	49.6
1261.6	1.1	0.410	16.9
1298.7	2.6	0.023	23.9
1378.8	3.0	0.023	40.8
1449.8	3.1	31.281	13.4
$\epsilon_{\infty} = 11.7$			
Schichtdicke		740 μm	

Tabelle A.1.: Fitparameter der Brendeloszillatoren zum Transmissionspektrum des Si-Wafers (Abbildung: 3.4).

Erklärung

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

Heidelberg, den 4. Juli 2011

.....
Matthias Bruder