

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

**Diplomarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Florian Kost
aus Kirn
2005**

Präparation von dünnen Filmen und
Nanodrähten aus Blei und deren Analyse
mittels IR-Spektroskopie

Die Diplomarbeit wurde von Florian Kost ausgeführt am
Kirchhoff-Institut für Physik
unter der Betreuung von
Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Fahsold

Präparation von dünnen Filmen und Nanodrähten aus Blei und deren Analyse mittels IR-Spektroskopie:

Im Rahmen der Arbeit wurde ein in-situ FTIR-Spektroskopie Experiment aufgebaut, für welches eine bereits vorhandene UHV-Apparatur verwendet wurde. Insbesondere waren die Komponenten für den IR-Strahlengang zu konstruieren sowie ein RHEED-Aufbau erstmalig in das Gesamtsystem zu integrieren. Weiterhin waren die für die Experimente benötigten Bauteile zu entwickeln. Mit dem Neuaufbau wurde Blei auf verschiedene Siliziumsubstrate aufgedampft und zunächst das Wachstum von dünnen Filmen in senkrechter Transmissionsgeometrie mit Infrarotspektroskopie untersucht. Parallel zur Infrarotspektroskopie wurden Messungen mit sichtbarem Licht in Reflexion durchgeführt. Die Oberfläche wurde durch das aufgebaute RHEED-System charakterisiert und verschiedene Einflüsse auf das Wachstum studiert. Hierbei waren Beschaffenheit der Oberfläche, Temperatur und Anisotropie des Substrats von besonderem Interesse. Es war zu erwarten, dass auf einer gestuften Oberfläche Bleidrähte entlang der Stufenkanten entstehen. Die Messergebnisse der Transmission für die dünnen Filme wurden mit dem Drude-Modell gefittet und daraus das Verhalten von Plasmafrequenz und Stoßrate untersucht. Diese beiden Parameter sind unmittelbar mit der Leitfähigkeit verknüpft. Es war der Frage auf den Grund zu gehen, ob mit IR-Spektroskopie die gleichen Phänomene beim Wachstum dünner Schichten zu beobachten sind wie beispielsweise mit Gleichstrommessungen. Darüber hinaus war zu ergründen, ob die Spektroskopie zusätzliche Informationen liefert.

Preparation of thin lead films and nanowires and their analysis by ir-spectroscopy:

Within the framework of this thesis, an in-situ FTIR-spectroscopy experiment has been established using an existing UHV-apparatus. New modules for the ir-optical path had to be constructed and a RHEED-setup integrated in the total system. The components needed for the experiments had to be developed. With the rebuilt setup, lead has been evaporated on different silicon substrates to investigate the growth of thin films by means of infrared spectroscopy in perpendicular transmittance. Reflectance measurements have been carried out simultaneously. The surface has been characterised by the arranged RHEED-system and different influences on the growth modes were investigated. The character of the surface, temperature and anisotropy of the substrate were of special interest. Regarding the vicinal surface, the formation of lead wires along the steps was expected. The thin film transmission has been fitted with the drude model to investigate the behaviour of plasma frequency and relaxation rate. Both parameters are directly connected to the conductivity. The question was whether one can find the same phenomena investigated with dc-measurements using ir-spectroscopy and if it provides additional information.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Das Drude-Modell	3
2.2	Effektiv-Medien-Modelle	7
2.3	Der klassische Size-Effekt (CSE)	9
2.4	Der Quanten-Size-Effekt (QSE)	11
2.5	Erwartungen zu den Spektren von Pb-Drähten auf Silizium	12
2.6	Streuung	14
2.7	Vorstudie: Resonanz von Golddrähten (Messungen an der Synchrotronquelle ANKA)	16
3	Experimentelle Grundlagen	19
3.1	Materialeigenschaften von Silizium	19
3.1.1	Si(111)-(7×7)	20
3.1.2	Gestuftes Silizium	20
3.1.3	Undotiertes Silizium	21
3.1.4	Dotiertes Silizium	23
3.2	Wachstum und Präparation von Nanodrähten	24
3.3	Charakterisierung mittels RHEED	25
4	Experimenteller Aufbau	31
4.1	Die UHV-Apparatur	31
4.1.1	Die Infrarotfenster	33
4.1.2	Der Pb-Verdampfer	33
4.1.3	Der Au-Verdampfer	35
4.1.4	Die Quarzwaagen	35
4.1.5	Der Probenhalter	35
4.1.6	Das RHEED-System	39
4.2	Die Optik	40
4.2.1	Der IR-Strahlengang	41
4.2.2	Das VIS-Spektrometer	41
4.2.3	Die Spiegelkammern	41
4.2.4	Das FTIR-Spektrometer	44
5	Vorbereitung der Experimente	49
5.1	Justierung der Bauelemente	49
5.1.1	Der Verdampfer	49
5.1.2	Die Reflexionsmessung	49

Inhaltsverzeichnis

5.1.3	Das RHEED-System	50
5.1.4	IR-Messungen	50
5.2	Präparation von Silizium	51
5.2.1	Chemische Reinigung der Oberfläche	51
5.2.2	Herstellung von Si(111)-(7×7)	52
5.2.3	Herstellung von Si(111)-(6×6)Au	53
5.2.4	Herstellung von Si(335)-(6×6)Au	54
5.3	Stabilität der Messapparatur	55
5.4	Temperaturmessung	55
5.4.1	Temperaturbestimmung durch das Emissionsspektrum	56
5.4.2	Temperaturbestimmung durch Widerstandsmessung	58
6	Experimente, Auswertung und Diskussion	59
6.1	Pb/Si(111)-(7×7)	59
6.1.1	Messergebnisse der IR-Spektroskopie	60
6.1.2	Analyse und Fitergebnisse der IR-Messungen	61
6.1.3	Diskussion	64
6.2	Pb/Si(111)-(6×6)Au	69
6.2.1	Messergebnisse der IR-Spektroskopie	69
6.2.2	Analyse und Fitergebnisse der IR-Messungen	70
6.2.3	Diskussion	71
6.3	Pb auf Au/Si(335) bei LN	78
6.3.1	Messergebnisse der IR-Spektroskopie	78
6.3.2	Analyse und Fitergebnisse der IR-Messungen	79
6.3.3	RHEED-Experimente	79
6.3.4	Diskussion	80
6.4	Pb auf Au/Si(335) bei RT	84
6.4.1	Messergebnisse der IR-Spektroskopie	84
6.4.2	Analyse der IR-Messungen	85
6.4.3	RHEED-Experimente	86
6.4.4	VIS-Experimente	86
6.4.5	Diskussion	86
6.5	Polarisationsabhängige Messungen von Pb auf Au/Si(335)	90
6.5.1	Messergebnisse der IR-Spektroskopie	90
6.5.2	Analyse der IR-Messungen	91
6.5.3	VIS-Experimente	93
6.5.4	AFM-Experimente	94
6.5.5	Diskussion	94
7	Vergleichende Diskussion	101
8	Zusammenfassung	105
9	Anhänge	111
9.1	Anhang A: Verbogenes Silizium nach Heizung mit Stromfluss	111
9.2	Anhang B: Konstruktionsunterlagen	112
9.3	Anhang C: Posterbeitrag zur DPG 2005	116

1 Einleitung

Die Nanotechnologie gilt zunehmend als Technologie der Zukunft. Anwendungen entstehen zum Beispiel im Bereich der Brennstoff- und Solarzellen, in der Umwelttechnik und auch in der Informationstechnik. Unter Nanostrukturen sind Objekte zu verstehen, die etwa 1 bis 100nm groß sind. Die physikalischen Eigenschaften von Strukturen in dieser Größenordnung hängen nicht allein von der Art des Materials, sondern auch von ihrer Gestalt ab. Insbesondere werden im Rahmen der Diplomarbeit dünne Filme und Nanodrähte untersucht. Dünne Filme spielen heute in verschiedenen Bereichen der Industrie eine Rolle. Ihre Einsatzgebiete sind vielfältig. Sie finden Verwendung für Beschichtungen in der Optik, für die Entwicklung neuartiger Katalysatoren oder in der Chipindustrie. Bei der Prozessortechnologie dienen sie dazu, Wärmeentwicklung durch den elektrischen Widerstand zu minimieren. Im Gesundheitsbereich werden sie angewendet, um künstliche Gelenke durch organische Nanooberflächen für den menschlichen Körper verträglicher zu machen. Nanodrähte kommen in der zunehmenden Miniaturisierung elektrischer Schaltkreise zum Einsatz. Auch in der Biosensorik finden sich Anwendungsgebiete.

In der Arbeit sollen sowohl dünne Bleifilme als auch Blei-Nanodrähte auf Siliziumsubstraten hergestellt werden. Diese werden mit Infrarotspektroskopie in Transmission und sichtbarem Licht in Reflexion untersucht. Zusätzlich steht ein RHEED-System zur Verfügung, um die Oberflächen während der einzelnen Experimente zu charakterisieren.

Es sollen zunächst die theoretischen Grundlagen gelegt werden, um die im Rahmen der Diplomarbeit angesprochenen Zusammenhänge zu verstehen. Kapitel 2 beschäftigt sich daher zunächst mit dem Drude-Modell, mit dem die elektronischen Transportphänomene in einem Metall beschrieben werden. Das Modell wird später benötigt, um die Resultate der Experimente interpretieren zu können. Die Ober- und Grenzflächen der Strukturen im Nanometerbereich bestimmen deren optischen und elektrischen Eigenschaften. Es werden Quanteneffekte angesprochen, die in diesen Größenskalen von Bedeutung sind. Abschließend werden speziell für das System Blei auf Silizium Simulationen durchgeführt. Man erhält eine Vorstellung von den Zusammenhängen, wie sie später im Experiment zu erwarten sind.

Kapitel 3 betrachtet die Hintergründe, die für die experimentelle Seite der Arbeit relevant sind. Es werden die Materialeigenschaften von Silizium behandelt, die entscheidenden Einfluß auf die Messergebnisse haben. Speziell die gestufte Form der Substratoberfläche ist Voraussetzung für das Wachstum der Nanodrähte. Diese muß in besonderer Weise präpariert werden, bevor der Herstellungsprozess begonnen werden kann.

In Kapitel 4 wird die Apparatur vorgestellt, mit der die Messungen durchgeführt werden. Es waren zahlreiche Änderungen vorzunehmen und neue Komponenten in den Gesamtaufbau zu integrieren. Die einzelnen Bauteile werden besprochen und ihre Funktionsweisen erläutert. Der Fokus liegt hierbei auf den neu installierten Komponenten.

1 Einleitung

Im darauf folgenden Kapitel wird die Arbeitsweise mit dem System vorgestellt. Es sind verschiedene Vorkehrungen zu treffen, bevor mit den eigentlichen Messungen begonnen werden kann. Die Apparatur muß verschiedene Kriterien erfüllen, um aussagekräftige Daten aufnehmen zu können. Zum einen müssen alle Bauteile korrekt justiert werden, zum anderen muß eine ausreichende Stabilität der Signale gewährleistet sein. Weiterhin muß die Siliziumprobe eine ausreichend saubere Oberfläche aufweisen, um reproduzierbare Resultate zu erzielen. Die einzelnen Arbeitsschritte, die hierfür notwendig sind, werden erläutert.

Die eigentlichen Experimente und deren Auswertung finden sich in Kapitel 6. Zunächst werden dünne Bleifilme bei tiefen Temperaturen auf Si(111)-(7×7) hergestellt. Anschließend wird die Oberfläche vor der Messung mit einer dünnen Goldschicht bedampft und das Experiment wiederholt. Man erhält auf diese Weise Informationen über den Einfluß der Oberflächenpräparation auf das Messergebnis. Des Weiteren wird eine gestufte Si(335)-Probe mit einer dünnen Goldschicht versehen und Blei bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft. Auf gestuften Siliziumsubstraten wurden von anderen Arbeitsgruppen bereits Nanodrähte hergestellt und mit Gleichstromexperimenten untersucht. Es soll studiert werden, ob mit Infrarotspektroskopie die gleichen Phänomene beobachtet werden und ob gegebenenfalls zusätzliche Informationen über das System gewonnen werden können. Das Licht wird hierzu sowohl unpolarisiert als auch polarisiert auf die Probe gestrahlt.

2 Theoretische Grundlagen

Bei der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften von Nanostrukturen sind zwei wesentliche Einflüsse zu unterscheiden. Zum einen hängen die Eigenschaften von der Form, zum anderen vom Material ab. Die Gliederung des Kapitels ist derart, dass zunächst der Einfluß des Materials, anschließend der Einfluß der Form auf die physikalischen Eigenschaften besprochen wird.

2.1 Das Drude-Modell

Das Drude-Modell beschreibt elektronische Transportphänomene in einem Leiter. Es wurde um 1900 von Drude und Lorentz entwickelt, weshalb es auch unter dem Namen “Drude-Lorentz-Modell” bekannt ist. Es geht vom Einfluß der äußeren Kräfte auf ein mittleres Teilchen aus. Multipliziert man das System, das ein einzelnes Elektron beschreibt, mit der Zahl der Teilchen, bzw. ihrer Dichte, erhält man das makroskopische Verhalten. Es wird dabei die Annahme der so genannten “Ein-Elektron-Näherung” gemacht, was bedeutet, dass die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt wird. Das Kräftegleichgewicht für ein Teilchen der Masse m und der Ladung q führt zunächst zu folgender Form:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + \frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{r}} + D\mathbf{r} = \mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{r} \times \mathbf{B}). \quad (2.1)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt die inneren Kräfte. Der erste Term stellt die Trägheitskraft dar, der Term $\frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{r}}$ beschreibt die Reibungs- und $D\mathbf{r}$ die Rückstellkraft. Dem gegenüber stehen die äußeren Kräfte, also Coulomb- und Lorentzkraft. Es wird hier angenommen, dass die äußere Störung nur durch elektromagnetische Felder verursacht wird. Handelt es sich um ein quasifreies Teilchen, also ein Leitungselektron mit $q = -e$ oder ein Loch mit $q = e$, so wird $D = 0$ gesetzt. Diese Annahme soll hier zunächst gültig sein, bedarf später jedoch einer genaueren Betrachtung. Zum einen ist dann zu beachten, dass m die effektive Masse wiedergibt, wodurch die Bandstruktur des Materials berücksichtigt wird. Zum anderen bewegt sich das Teilchen dann nicht im Vakuum, sondern in einem Medium mit einer Dielektrizitätskonstanten $\epsilon \neq 1$. Unter dem Begriff *quasifrei* ist zu verstehen, dass ein Valenzelektron im Metall nicht an ein einzelnes Atom gebunden ist. Es liegt ein Elektronengas mit positiven Ionenrümpfen und frei beweglichen negativen Ladungsträgern vor. Die Gesamtheit ist wieder elektrisch neutral. Diese Anordnung wird auch als *Plasma* bezeichnet. Für diesen Fall freier Ladungsträger deutet man \mathbf{r} als den mittleren Driftweg aller Ladungsträger, $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_D$ als deren Driftgeschwindigkeit und τ als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen (Stoßzeit). Die Ladungsträger werden somit nur noch während der Zeit τ vom äußeren

2 Theoretische Grundlagen

Feld beschleunigt. Man spricht von erinnerungslöschenden Stößen, womit zum Ausdruck gebracht werden soll, dass die Teilchen nach dem Stoß keine Information mehr über die vom beschleunigenden Feld aufgeprägte Vorzugsrichtung haben. Betrachtet man den Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$, fällt die Reibungskraft in Gleichung (2.1) weg. Es treten dann keine Stöße mehr auf und die Driftgeschwindigkeit würde linear mit der Zeit anwachsen. Für den Fall ohne Magnetfeld erhält man:

$$\mathbf{v}_D = \frac{\mathbf{F}}{m}t = \frac{q}{m}\mathbf{E}t. \quad (2.2)$$

Zunächst sei das \mathbf{E} -Feld konstant, also zeitunabhängig. Betrachtet man den Einschaltvorgang eines konstanten elektrischen Feldes, so wächst dieses exponentiell mit der Zeit an:

$$\mathbf{v}_D^+(t) = \mathbf{v}_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (2.3)$$

Hier tritt die Relaxationszeit in einem Term auf, der das beliebige Anwachsen der Geschwindigkeit begrenzt. Wird das Feld wieder abgeschaltet, klingt es entsprechend

$$\mathbf{v}_D^-(t) = \mathbf{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.4)$$

ab. Der Faktor \mathbf{v}_0 ist hierbei der stationäre Wert der Driftgeschwindigkeit für $\tau \rightarrow \infty$:

$$\mathbf{v}_0 = \frac{q}{m}\mathbf{E}\tau. \quad (2.5)$$

Für den stationären Fall $\mathbf{v}_D = \mathbf{v}_0 = \frac{q}{m}\mathbf{E}\tau$ findet man also einen linearen Zusammenhang zwischen der mittleren Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und dem beschleunigenden elektrischen Feld. Es kann nun die Beweglichkeit definiert werden durch

$$\mathbf{v}_D = \mu\mathbf{E}$$

mit $\mu = \frac{q}{m}\tau$. Sie hängt also im Wesentlichen von der Stoßzeit τ ab.

Für den Fall ohne Magnetfeld erhält man statt (2.1) die Form

$$m\dot{\mathbf{r}} + \frac{m}{\tau}\mathbf{r} = q\mathbf{E}. \quad (2.6)$$

Weiterhin soll ein elektrisches Wechselfeld betrachtet werden. Im elektrischen Wechselfeld wird die Bewegung der Elektronen nicht nur durch Streueffekte begrenzt, sondern auch durch ihre Trägheit. Dies führt zu einer frequenzabhängigen, komplexen Leitfähigkeit. Das elektrische Wechselfeld soll harmonische Form haben:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.7)$$

Da die quasifreien Elektronen durch das elektrische Feld eine Kraft erfahren, die mit der-

selben Frequenz oszilliert, sollten auch die Elektronen diese Zeitabhängigkeit in ihrer Geschwindigkeit aufweisen. Die Lösungen lauten

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.8)$$

Aus der Differentialgleichung (2.6) wird so die lineare Gleichung

$$-i\omega m \mathbf{v} + \frac{m}{\tau} \mathbf{v} = q \mathbf{E} \quad (2.9)$$

mit der Lösung

$$\mathbf{v} = \frac{q\tau}{m} \mathbf{E} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (2.10)$$

Makroskopisch entspricht \mathbf{v} einer Stromdichte:

$$\mathbf{j} = qn\mathbf{v} = \frac{q^2 n \tau}{m} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} \cdot \mathbf{E}. \quad (2.11)$$

Hier steht n für die Ladungsträgerdichte im Medium. Durch das Ohmsche Gesetz

$$\mathbf{j} = \sigma(\omega) \mathbf{E} \quad (2.12)$$

wird die **dynamische Leitfähigkeit** definiert. Es wird die Stromdichte mit der am Ort der Stromdichte vorhandenen Feldstärke \mathbf{E} verknüpft. Man spricht vom linearen Response der Elektronen und meint, dass ein fließender Strom pro Volumen entsteht, wenn ein elektrisches Feld \mathbf{E} auf ein Material mit der Leitfähigkeit σ trifft. Diese ist gegeben durch

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega_\tau - i\omega} \quad (2.13)$$

mit der **statischen Leitfähigkeit** $\sigma_0 = \varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau}$. Für den Fall $\omega \rightarrow 0$, also für ein konstantes elektrisches Feld, geht die dynamische in die statische Leitfähigkeit über. Für $\omega \rightarrow \infty$ wird $\sigma(\omega)$ beliebig klein. Die Elektronen können dann den Wechselfeldern nicht mehr folgen. Die insgesamt komplexe Leitfähigkeit bedeutet eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung. Des Weiteren wurden hier die Abkürzungen

$$\omega_\tau = \frac{1}{\tau} \quad (2.14)$$

für die Stoßfrequenz und

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (2.15)$$

2 Theoretische Grundlagen

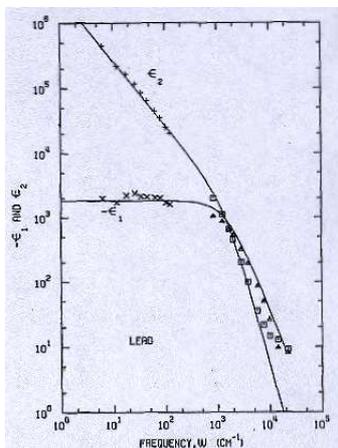
für die Plasmafrequenz verwendet mit $q = e$ und m^* der effektiven Masse der Elektronen im Festkörper. Die Plasmafrequenz ist im Wesentlichen ein Maß für die Dichte der Elektronen. Man führe sich vor Augen, dass die Elektronen durch das äußere \mathbf{E} -Feld zu longitudinalen Schwingungen angeregt werden. Da das gesamte quasifreie Elektronengas angeregt wird, kann dies als kollektive Schwingung um die positiven Ionenrümpfe angesehen werden, deren Resonanzfrequenz gerade der Plasmafrequenz entspricht. Der Stoßfrequenz ω_τ kommt, wie bereits beschrieben, die Rolle einer Reibung zu. Ausgehend von den Maxwellgleichungen kann die Beschreibung für die dielektrische Funktion hergeleitet werden (vgl. [1]). Es sollen hier nur die Ergebnisse aufgeführt werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.16)$$

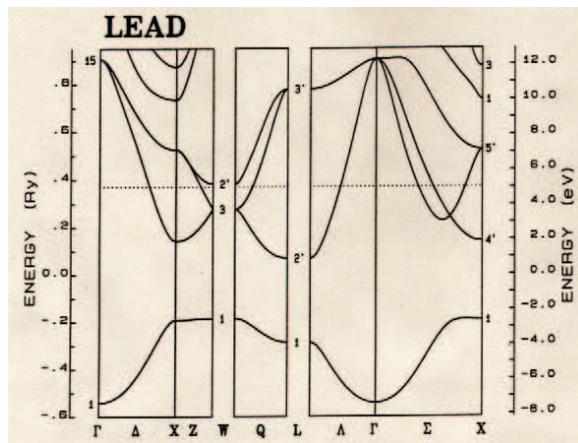
$$\sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa \quad (2.17)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma_{\text{dyn}}(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\omega_\tau}. \quad (2.18)$$

Die Gleichungen beschreiben die Aufteilung der dielektrischen Funktion in Real- und Imaginärteil. Den Brechungsindex gibt n wieder, κ beschreibt den Extinktionskoeffizienten und ε_∞ die relative Dielektrizitätskonstante des Stoffes. Bisher wurden die Zusammenhänge allgemein behandelt, Abbildung 2.1 zeigt nun den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Blei, weil dieses Material in den Experimenten Verwendung finden soll. Der dargestellte Zusammenhang wird in einer späteren Diskussion nochmal aufgegriffen.



(a)



(b)

Abbildung 2.1: (a) Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Blei in Abhängigkeit von der Wellenzahl. Die durchgezogene Linie beschreibt das Drude-Modell. Die Symbole kennzeichnen gemessene Werte verschiedener Quellen [aus [2]]. (b) Bandstruktur von Blei (priv. com.).

2.2 Effektiv-Medien-Modelle

Diese Theorie wurde 1904 von Maxwell-Garnett entwickelt. Sie beschreibt die Eigenschaften von heterogenen Materialien, indem sie effektive dielektrische Konstanten einführt. Es handelt sich dabei um kleine Kugeln mit einer dielektrischen Funktion ϵ_1 , die in ein Wirtsmedium mit einer dielektrischen Funktion ϵ_2 eingebettet sind. Das Wirtsmedium wird auch als Matrix bezeichnet (vgl. Abbildung 2.2). Die Kugeln haben alle gleichen Radius und füllen dabei den relativen Volumenanteil f aus, den sogenannten Füllfaktor. Wird der Füllfaktor größer, vertauschen sich die Rollen von eingebetteten Teilchen und Matrix. Die Werte $f = 1$ und $f = 0$ stellen die Randbedingungen dar und sollen die reinen dielektrischen Eigenschaften der Materialien wiedergeben. In dieser Arbeit werden Strukturen im Nanometerbereich mit Infrarotstrahlung untersucht. Das Infrarote liegt im Wellenlängenbereich von einigen Mikrometern und somit ist die Wellenlänge wesentlich größer als das untersuchte Objekt. Das führt dazu, dass über einen größeren Bereich gemittelt wird. Somit ist es gerechtfertigt, die dielektrische Funktion als eine effektive Größe anzunehmen. Das Maxwell-Garnett-Modell vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln. Daher ist es nur für kleine Füllfaktoren f gültig.

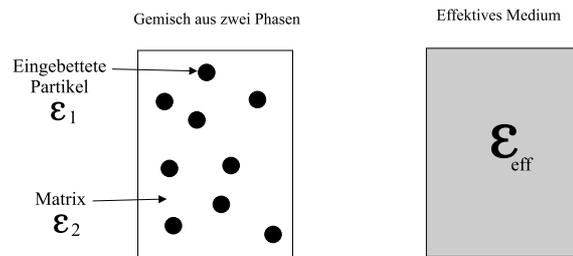


Abbildung 2.2: Grundprinzip des Effektiv-Medien-Modells.

Es gilt zwischen der mikroskopischen Polarisierbarkeit α der Kugeln und der makroskopischen Suszeptibilität $\chi = \epsilon_{\text{eff}} - 1$ die Clausius-Mosotti-Beziehung. Im Gegensatz zur Berechnung für Kristallgitter geht hier noch die dielektrische Funktion ϵ_2 der Matrix ein. Im Folgenden steht n für die Dichte der Dipole, die vom eingestrahltten Feld induziert werden:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_2}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_2} = \frac{\alpha n}{3}. \quad (2.19)$$

Die Polarisierbarkeit einer Kugel mit der dielektrischen Funktion ϵ_1 und dem Radius r , die in ein homogenes Substrat ϵ_2 eingebettet ist, lautet

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}. \quad (2.20)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die modifizierte Clausius-Mosotti-Beziehung ein, so erhält

2 Theoretische Grundlagen

man

$$\frac{1}{3}\alpha n = N \frac{V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{gesamt}}} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}. \quad (2.21)$$

Schließlich gelangt man zur Mischungsformel von Maxwell-Garnett

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_2}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_2} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}, \quad (2.22)$$

die man in expliziter Form für die effektive dielektrische Konstante umschreiben kann:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_2 \frac{\epsilon_1(1 + 2f) + 2\epsilon_2(1 - f)}{\epsilon_1(1 - f) + \epsilon_2(2 + f)}. \quad (2.23)$$

Die Gleichung wird auch als Rayleighsche Kugelformel bezeichnet, da sie sich auf einen Mischkörper aus Kugeln beschränkt. Da in dieser Arbeit Drähte untersucht werden sollen, ist eine analoge Formel für Zylinder von besonderem Interesse. Die zylindrische Form entspricht zwar nicht der genauen Gestalt, soll an dieser Stelle als Näherung jedoch genügen. Man findet für eingebettete Zylinder, die parallel ausgerichtet sind, in Richtung senkrecht zur Zylinderachse (Rayleighsche Zylinderformel, vgl. [3]):

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_2}{\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_2} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}. \quad (2.24)$$

Diese Formeln gelten auch für unregelmäßige Verteilungen der Kugeln, bzw. Zylinder unter der Voraussetzung, dass der relative Volumenanteil klein ist.

Bruggemann wählte 1935 einen anderen Weg. Auch er behandelt ein Mischsystem, welches aus zwei Substanzen mit den dielektrischen Funktionen ϵ_1 und ϵ_2 zusammengesetzt ist. Das Fundament seines Modells sind zunächst vier Anforderungen, die an das System gestellt werden:

1. Homogene Struktur der Aggregate,
2. Kleinheit der Aggregate in Relation zum Gesamtsystem,
3. Ungeordnete Verteilung der Aggregate über das Gesamtsystem,
4. Gleiche Form der Aggregate beider Substanzen.

Auch hier wollen wir uns auf den für uns interessanten Fall beschränken. Es wird ein zweidimensionales System von parallelen Zylindern untersucht. Die Substanzen haben die dielektrischen Funktionen ϵ_1 , ϵ_2 und stehen im Verhältnis $f_1 : f_2$. Die Zwischensubstanz

wird durch passende Zusammenfügung von großen und kleinen Zylindern bis auf einen verschwindenden Rest unterdrückt. Es folgt

$$f_1 + f_2 = 1. \quad (2.25)$$

Bei Zylindern wird die effektive dielektrische Funktion parallel und senkrecht zur langen Achse unterschieden. Bruggemann erhält in seiner Arbeit von 1935 die beiden Formeln

$$\epsilon_{\text{eff}}^{\parallel} = f_1 \epsilon_1 + f_2 \epsilon_2, \quad (2.26)$$

$$(\epsilon_{\text{eff}}^{\perp})^2 - (f_1 - f_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2)\epsilon_{\text{eff}}^{\perp} - \epsilon_1 \epsilon_2 = 0. \quad (2.27)$$

2.3 Der klassische Size-Effekt (CSE)

Ist die Schichtdicke d von der Größenordnung der freien Weglänge λ_{frei} der Elektronen im Bulk-Material, so muss die Streuung der Elektronen an der Probenoberfläche berücksichtigt werden. Es entsteht durch die Grenzflächen ein zusätzlicher Beitrag zur Streurate. Die Oberfläche hat bei spiegelnder Reflexion keinen Einfluss, da lediglich die Normalkomponente des Geschwindigkeitsvektors negiert wird. Falls sich die Oberflächeneigenschaften des Materials für verschiedene Temperaturen ändern, ist auch der CSE temperaturempfindlich. Für Blei beträgt die mittlere freie Weglänge ungefähr 10nm. Die Erklärung für das Verhalten dünner Schichten wurde von Fuchs und Sondheimer geliefert. Das Modell geht aus der Boltzmann-Gleichung für Bulk-Elektronen, die an der Filmoberfläche teilweise reflektiert und teilweise gestreut werden, hervor. Nimmt man diffuse und elastische Oberflächenstreuung an, erhält man eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Filmdicke. Zur Vereinfachung kann man zwei Näherungsformeln unterscheiden:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8}(1-p)\frac{\lambda_{\text{frei}}}{d} \quad (d \gg \lambda_{\text{frei}}) \quad (2.28)$$

und

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \frac{\lambda_{\text{frei}}}{d} \frac{1}{\ln(\lambda_{\text{frei}}/d)} \quad (d \ll \lambda_{\text{frei}}). \quad (2.29)$$

Hierbei ist d die Dicke des Films und p der Spekularitätsparameter. Er gibt an, welcher Anteil der Elektronen spiegelnd an der Oberfläche reflektiert wird. Der erste Fall ist eine besonders gute Näherung für große p und für Verhältnisse von $d/\lambda_{\text{frei}} \approx 0.1$. Die zweite Gleichung ist nur gültig für $d \ll \lambda_{\text{frei}}$ und kleine p .

Mit zunehmender Schichtdicke d schwankt auch die Streuzentrendichte an der Oberfläche periodisch. Dies führt zu einer periodischen Schwankung des Parameters p und somit zu einer Oszillation der Leitfähigkeit, bzw. des Widerstandes. Man entnimmt Abbildung 2.3, dass der Widerstand tatsächlich periodisch mit den Monolagen (ML) oszilliert. Es handelt

2 Theoretische Grundlagen

sich hierbei um Blei auf einer Si(111)-(7×7)-Oberfläche. Im Diagramm ist die Differenz $\rho - \rho_f$ gegen die Filmdicke aufgetragen. Der Parameter ρ_f gibt den Widerstand des Films an, ρ ist der Widerstand, wie er sich aus dem Modell von Fuchs und Sondheimer berechnet. Es finden während des Wachstums der ersten 4 ML keine Oszillationen statt. Nach dem strukturellen Übergang bei dieser Dicke setzt die 1 ML-Oszillation ein. Auch in der vorliegenden Arbeit soll die Leitfähigkeit dünner Schichten untersucht werden. In erster Linie steht hierbei das Instrument der Infrarotspektroskopie zur Verfügung. Es soll untersucht werden, ob es hierfür geeignet ist und es stellt sich die Frage, ob damit ähnliche Oszillationen beobachtet werden können.

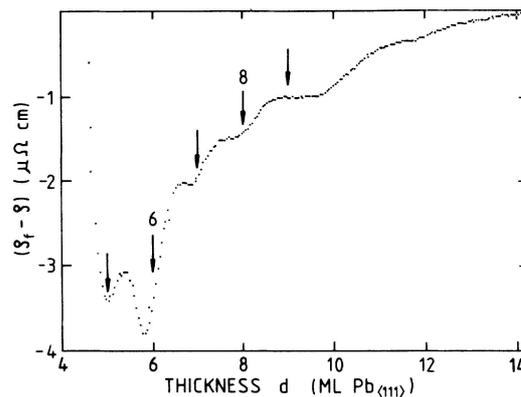


Abbildung 2.3: Widerstand eines Pb-Films auf Si(111)-(7×7) als Funktion der Filmdicke bei 95K [aus [4]].

Man entnimmt der Literatur, dass zwischen einem dünnen Film und einem einzelnen Nano draht bereits deutliche Unterschiede festzustellen sind. In Abbildung 2.4 sind die Werte für Film und Draht im Fall von Kupfer aufgetragen. Es soll hier als weiteres Beispiel dienen.

Das Diagramm zeigt den Verlauf des spezifischen Widerstands für Filme und Drähte in Abhängigkeit von der Dicke. Die Werte für die Drähte wurden durch Widerstandsmessungen ermittelt ([6]), diejenigen für die Filme mittels Infrarotspektroskopie. Es ist dem Graphen zu entnehmen, dass der elektrische Widerstand des Kupfers bei diesen Dimensionen größer ist als der Wert für Bulk-Kupfer ($1.75 \mu\Omega \text{ cm}$). Dem Experiment liegen verschiedene Theorien zugrunde. Das Modell von Fuchs-Sondheimer beschreibt ursprünglich den spezifischen Widerstand für dünne Filme. Später wurde es erweitert und kann nun auch auf dünne Drähte angewandt werden. Es wird auch hier angenommen, dass die Elektronen an der Oberfläche spiegelnd reflektiert oder abhängig vom empirischen Parameter p diffus gestreut werden. Das Modell von Mayadas und Shatzkes berücksichtigt die Streuung an Korngrenzen, die ebenfalls den elektrischen Widerstand erhöht. Man kann die beiden Modelle kombinieren, indem man die spezifischen Widerstände entsprechend der Matthiesenschen Regel addiert.

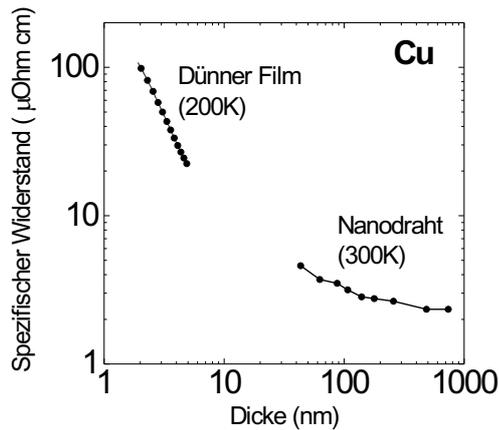


Abbildung 2.4: Vergleich zwischen dem spezifischen Widerstand dünner Filme und dem einzelner Nanodrähte für Kupfer [aus [5]].

Nach ihr setzt sich die Gesamtstreurate aus den Einzeltermen zusammen:

$$\frac{1}{\tau_{\text{ges}}} = \frac{1}{\tau_{\text{FS}}} + \frac{1}{\tau_{\text{MS}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Hg}}}. \quad (2.30)$$

Hier bezeichnet τ_{Hg} die Hintergrundstreuung der Elektronen an Phononen, Elektronen und Defekten.

2.4 Der Quanten-Size-Effekt (QSE)

Ist die Schichtdicke von der Größenordnung der Wellenlänge des Elektrons ($\frac{d}{\lambda} \sim O(10^2)$), wird die diskrete Natur der Elektronenenergielevels entscheidend. Damit Quanten-Size-Effekte beobachtbar sind, ist es nötig, dass die Aufspaltung der Energielevel bei der Fermienergie viel größer ist als die Verbreiterung der Energieniveaus. Die Verbreiterung kommt durch verschiedene Streumechanismen zustande (Elektron-Phonon-Streuung, Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Defekt-Streuung usw.). Das bedeutet, dass die Filmdicke nicht sehr viel größer als die freie Weglänge sein darf. Die Dimension der Probe muss in einer Richtung genügend klein, die Reflektivität an den Grenzflächen ausreichend groß sein. Dadurch wird die inelastische Streuung genügend schwach, um die nötige Kohärenz für Interferenz zu erreichen. Nimmt man an, dass die Dimension in z-Richtung klein ist, erhält man nach [4] für die QSE-Bedingung $k_z = n\pi/d$ (n eine ganze Zahl). Für Elektronen an der Fermifläche

2 Theoretische Grundlagen

erhält man somit

$$d = \frac{n\pi}{k_z} = \frac{n\lambda_F}{2}. \quad (2.31)$$

Die Filmdicke d kann nur in Vielfachen der Dicke einer Monolage d_0 anwachsen, also $d = md_0$ mit einer ganzen Zahl m . Mit m_1 und m_2 erhält man die Bedingung

$$m_1 d_0 \leq d \leq m_2 d_0 \quad (2.32)$$

mit

$$md_0 \approx n\lambda_F/2 \quad (m_1 \leq m \leq m_2). \quad (2.33)$$

Dieser Sachverhalt soll kurz am Beispiel Blei veranschaulicht werden. Die Fermienergie für Blei beträgt $E_F = 9.8 \text{ eV}$ und die effektive Masse in [111]-Richtung $m^* = 1.14m_0$. Damit ist die Fermiwellenlänge $\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2m^*E_F}} = 0.366 \text{ nm}$. Die Dicke einer [111]-Monolage im Bulk beträgt $d_0 = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0.286 \text{ nm}$, wobei a die Gitterkonstante von Blei bezeichnet. Man erhält für das Verhältnis $\frac{\lambda_F}{2} : d_0 = 2 : 3.12 \approx 2 : 3$. Demnach ist die QSE-Bedingung $md_0 \approx n\frac{\lambda_F}{2}$ näherungsweise für die Werte $(m, n) = (2, 3)$ und $(4, 6)$ erfüllt. Man findet dann keine Übereinstimmung mehr bis $(m, n) = (7, 11)$ und $(9, 14)$ und schließlich $(13, 20)$ und $(20, 31)$.

Abbildung 2.5 zeigt ähnlich wie Abbildung 2.3 die Oszillation des Widerstandes. Hier wurde jedoch zusätzlich eine Au(6×6)-Struktur auf dem Siliziumsubstrat hergestellt. Man erkennt nun Oszillationen mit einer Periode von zwei Monolagen statt wie bisher mit nur einer Monolage. Außerdem sind Minima bei 2, 4, 6 und 8 Monolagen zu sehen, deren Tiefe mit zunehmender Filmdicke schnell abnimmt. Eine zweite Gruppe von Oszillationen startet bei 9ML und ist bei 13ML am besten ausgeprägt. Es handelt sich hierbei um die Werte, für welche die QSE-Bedingung näherungsweise erfüllt ist. Die Periodizität von 1ML ist bei der mit Gold präparierten Probe nur in Form von sehr schwach ausgeprägten Schultern bei 3, 5, und 7ML zu sehen. Die Grenzschicht der Si(111)-(7×7)-Oberfläche streut die Elektronen diffus in alle Richtungen, während die Si(111)-Au(6×6) einen beträchtlichen Anteil spiegelnd reflektiert.

2.5 Erwartungen zu den Spektren von Pb-Drähten auf Silizium

Um einen Einblick zu gewinnen, wurde zunächst das Absorptionsverhalten von Bleifilmen verschiedener Dicke auf einem Siliziumsubstrat ermittelt. Die Berechnungen wurden mit SCOUT durchgeführt. Die hierfür benötigten Materialeigenschaften wurden [2] entnommen. In dieser Arbeit wurden ebenfalls Messreihen verschiedener Arbeitsgruppen mit dem Drude-Modell verglichen. Man entnimmt Abbildung 2.1, dass die Theorie bis etwa 4000 cm^{-1} gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Aus diesem Grund werden später

2.5 Erwartungen zu den Spektren von Pb-Drähten auf Silizium

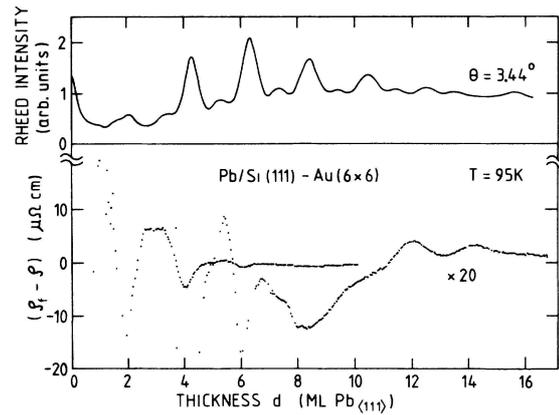


Abbildung 2.5: Widerstand eines Pb-Films auf einem mit Au bedampften Si-Substrat als Funktion der Filmdicke bei 95K [aus [4]].

die Spektren aus den Experimenten nur bis zu diesem Wert gefittet, da der Software ebenfalls das Drude Modell zugrunde liegt. Ausgehend vom Drude Modell ist es erforderlich, in die Rechnungen zum einen die Plasmafrequenz ω_p , zum anderen die Dämpfungsfrequenz ω_τ eingehen zu lassen. Für die hier betrachteten Simulationen wurden die Werte für das Bulkmaterial benutzt. Mit SCOUT hat der Benutzer die Möglichkeit, eine elektromagnetische Welle zu simulieren, die auf einen “Stapel” vorher definierter Schichten (*layer stack*) einfällt. Die Materialien lassen sich anhand ihrer optischen Eigenschaften (Konstanten) spezifizieren, die Filmdicke lässt sich ebenfalls vorgeben. Im vorliegenden Fall soll ein Siliziumwafer simuliert werden, auf den Bleifilme verschiedener Dicke aufgedampft werden. Für Silizium geht die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 10$ in die Berechnungen ein. Für Blei wurden die Daten aus Tabelle 2.1 verwendet. Der Wert für ω_τ bei 120K wurde nach

$$\frac{\omega_\tau(T_1)}{\omega_\tau(T_2)} = \frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} \quad (2.34)$$

berechnet und Daten für den spezifischen Widerstand $\rho(T)$ aus [7].

Tabelle 2.1: Bleidaten [aus [2]].

Filmdicke	$\omega_p[\text{cm}^{-1}]$	$\omega_\tau[\text{cm}^{-1}]$ bei Raumtemperatur	$\omega_\tau[\text{cm}^{-1}]$ bei 120K
variabel	62000	1450	530

Mit diesen Werten erhält man einen Verlauf für die Transmission von Blei auf Silizium gemäß Abbildung 2.6. Es ist zu sehen, dass bei Wellenzahlen um 2000 cm^{-1} die Transmission für einen 1nm dicken Bleifilm von 100% auf ca. 70% absinkt. Demzufolge sollte im Experiment eine deutliche Änderung während des Aufdampfens zu beobachten sein. Der gestrichelten Linie kommt besondere Bedeutung zu. Hier ist eine um 20% höhere Stoßra-

2 Theoretische Grundlagen

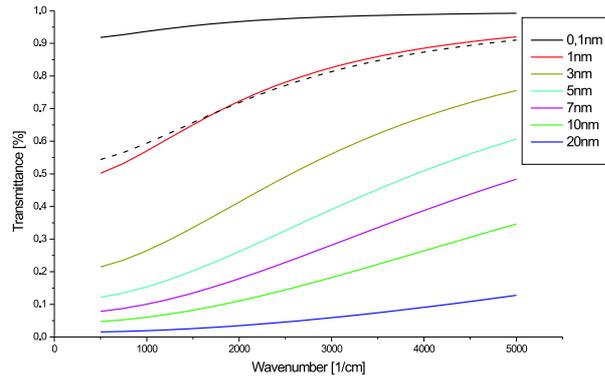


Abbildung 2.6: Berechnetes Transmissionsverhalten von Bleischichten verschiedener Dicke auf einem Siliziumsubstrat (vgl. Text).

te in die Rechnung eingegangen, d.h. es war $\omega_\tau = 1740\text{cm}^{-1}$. Man sieht, dass dadurch die Transmission bei kleineren Wellenzahlen ansteigt, während sie für größere Wellenzahlen etwas absinkt.

2.6 Streuung

Hier soll kurz auf die Streuung am einzelnen Draht eingegangen werden. Es wurden Spektren für unendlich lange Drähte, sowie für Drähte mit endlicher Länge berechnet. Das nötige Werkzeug hierfür wurde [8] entnommen. Es handelt sich um einen idealen Leiter, der die geometrischen Voraussetzungen $L > \frac{\lambda}{4}$ erfüllt. In diesem Zusammenhang wird nur die Rückstreuung betrachtet.

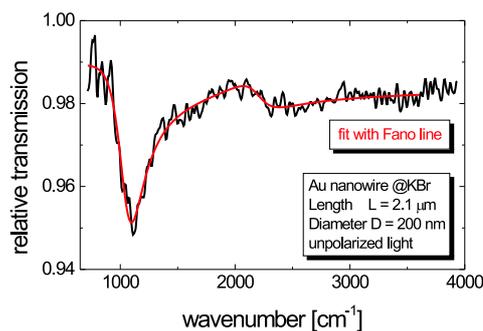


Abbildung 2.7: IR-Spektrum eines Golddrahtes auf KBr-Substrat mit Fitkurve. Es sind zwei Resonanzen zu sehen [aus [9]].

Der Draht liegt in der Einfallsebene des elektrischen Feldes. Abbildung 2.7 zeigt ein Transmissionspektrum für einen Draht endlicher Länge und einem Durchmesser von 200nm. Die Kurve nimmt einen asymmetrischen Verlauf. Man sieht die erste Resonanz bei einer Wellenzahl von $\omega \approx 1100\text{cm}^{-1}$, was einer Wellenlänge von $\lambda = 9\mu\text{m}$ entspricht. Dieser Wert liegt im Bereich des mittleren Infraroten (MIR). Auf diesen Zusammenhang wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

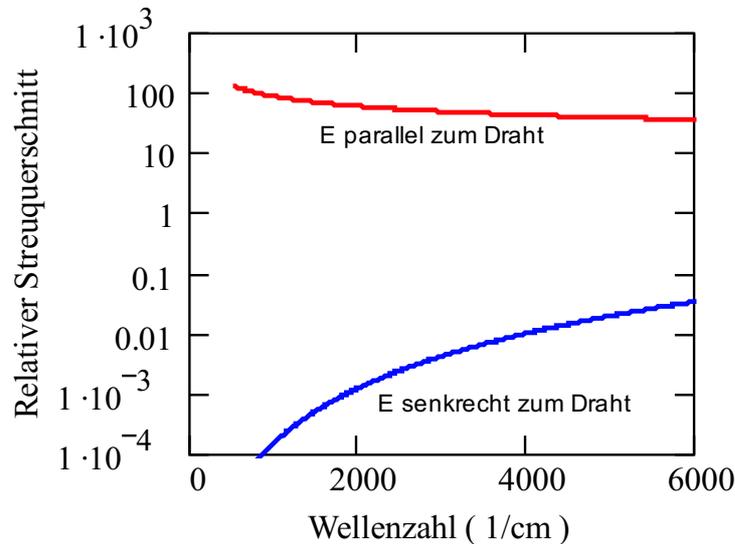


Abbildung 2.8: Relativer Streuquerschnitt für einen unendlich langen Draht mit einem Durchmesser von 60nm.

Die Schwingungsebene des elektrischen Feldes (senkrecht oder parallel zum Draht) ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden soll die Wellenlänge größer sein als die Dicke des zu untersuchenden Drahtes, also $\lambda \gg D$. Für die Eindringtiefe gilt $\lambda_{\text{Skin}} \ll D$. Der unterschiedliche Verlauf für die beiden Fälle ist in Abbildung 2.8 für einen ideal leitenden Draht unendlicher Länge dargestellt. Der relative Streuquerschnitt gibt den errechneten Wert relativ zum geometrischen Streuquerschnitt an. Ist das elektrische Feld parallel zum Draht polarisiert, steigt der relative Streuquerschnitt mit abnehmender Wellenzahl und ist außerdem über den gesamten Bereich größer als der geometrische Streuquerschnitt. Bei senkrechter Polarisation verhält es sich umgekehrt. In den Experimenten mit Polarisator in Abschnitt 6.5 ist das **E**-Feld derart polarisiert, dass es parallel zu den gegebenenfalls entstandenen Drähten schwingt.

In der vorliegenden Arbeit werden jedoch keine einzelnen Drähte untersucht. Die Probe wird in einem größeren Gebiet mit einem Infrarotstrahl ausgeleuchtet, so dass im Endeffekt über diesen Bereich integriert wird. Deshalb ist der Anteil der Drähte am gesamten beleuchteten Bereich von Interesse. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 6.4.1 nochmal aufgegriffen.

2.7 Vorstudie: Resonanz von Golddrähten (Messungen an der Synchrotronquelle ANKA)

Zum Vergleich zu den Messungen vor Ort wurden Messungen an der Synchrotronquelle im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Die Anlage ist mit einem Infrarotmikroskop, in welches der Strahl eingekoppelt wird, ausgestattet. Es besteht die Möglichkeit, sowohl in Transmission als auch in Reflexion zu messen (vgl. Abbildung 2.9).

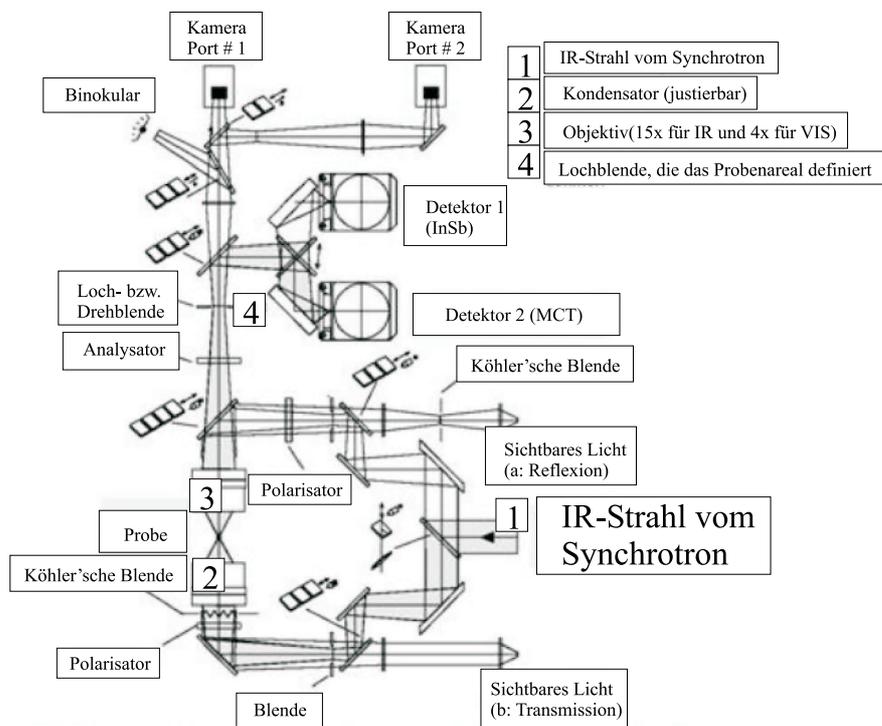


Abbildung 2.9: Der optische Strahlengang im (a) Reflexions- und (b) Transmissionsmodus am IR-Scope II der Firma BRUKER Optics.

Das Infrarotmikroskop hat typischerweise einen Strahldurchmesser von ungefähr $8.3\mu\text{m}$. Der Wellenlängenbereich reicht von $1\mu\text{m}$ bis $10\mu\text{m}$. Das entspricht einem Energiebereich von 1000-10000 Wellenzahlen. Mit dem Gerät wurden Golddrähte auf einem Kaliumbromid-Substrat untersucht. Man ist mit dem Mikroskop in der Lage, einzelne Drähte herauszusuchen und anschließend mit dem Infrarotstrahl zu untersuchen. Auf diese Weise wurde das Spektrum in Abbildung 2.7 aufgenommen.

Im Gegensatz zu den Spektren der dünnen Filme in Abbildung 2.6, sind dort zwei Resonanzen erkennbar. Sie entsprechen der Anregung von *Oberflächen-Plasmon-Polaritonen* (*Plasmon SP*). An dieser Stelle ist auf die anfängliche Annahme in Sektion 2.1 nochmal Bezug zu nehmen. Es wurde die Rückstellkraft in Gleichung (2.1) gleich Null gesetzt. Dies ist für die hier beschriebenen physikalischen Phänomene jedoch nicht gerechtfertigt, da die Rückstellkraft für die Resonanzen im Spektrum verantwortlich ist. In einer starken Vereinfachung

2.7 Vorstudie: Resonanz von Golddrähten (Messungen an der Synchrotronquelle ANKA)

kann man die Zusammenhänge folgendermaßen beschreiben: Die Oberflächen-Plasmon-Polaritonen entstehen durch Kopplung zwischen dem elektromagnetischen Feld und Oberflächenplasmonen. Die Resonanz wird durch Laufzeitkopplung hervorgerufen, nicht etwa durch räumliche Kopplung. Die Ladung braucht Zeit, um durch den Draht zu propagieren. Stimmt diese Zeit mit der Zeit T überein, die das Licht für eine Periode braucht, so treten Resonanzeffekte auf. Die Ladung braucht dann entsprechend $t = \frac{T}{2}$, um von einem Ende des Drahtes zum anderen zu propagieren. Das Plasmon SP bewegt sich also mit der Geschwindigkeit $c_{\text{SP}} = \frac{2L}{T}$. Das Licht braucht für eine Periode die Zeit $T = \frac{\lambda}{c}$. Daraus erhält man die Resonanzbedingung im Draht:

$$T = \frac{2L}{c_{\text{SP}}} = \frac{\lambda}{c}, \quad (2.35)$$

$$L = \frac{\lambda}{2}. \quad (2.36)$$

Während im vorangegangenen Abschnitt die Wellenlänge deutlich größer war als die Objektgröße, ist sie hier von gleicher Größenordnung. Abbildung 2.10 zeigt die Dispersion für Oberflächen-Plasmon-Polaritonen. Sie ist als durchgezogene Linie dargestellt. Bei der Frequenz $\frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{2}}$ werden transversale optische Gitterschwingungen durch Absorption von Photonenenergie angeregt. Diese strahlen Photonenenergie gleicher Frequenz wieder ab. Longitudinale Phononen können durch ein transversales elektromagnetisches Feld nicht angeregt werden. Die beiden Zweige der Oberflächen-Plasmon-Polaritonen nähern sich asymptotisch jeweils der Lichtkurve und der dispersionslosen Oberflächenplasmonkurve an. Es existieren keine Anregungen im Frequenzbereich zwischen ω_{P} und $\omega_{\text{S}} = \frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{2}}$. Der Wert ω_{P} entspricht der Resonanzfrequenz für Bulkmaterial. In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wird der Infrarotstrahl senkrecht auf den Draht gerichtet, so dass der elektrische Feldvektor \mathbf{E} konstant entlang des Nanodrahtes ist. In diesem Fall ist dann die Wellenlänge sehr groß, so dass $q_{\parallel} = 0$ gesetzt werden kann. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die verschiedenen formabhängigen Werte für die Position der Plasmonenresonanz. Den verschiedenen Werten liegen geometrieabhängige Formfaktoren zugrunde, die von der Polarisation abhängen.

Tabelle 2.2: Positionen der Plasmonenresonanz ω_{R} für Proben verschiedener Geometrie im Vakuum [aus [10]].

Geometrie	Resonanzfrequenz	Werte für Blei [cm^{-1}]
Bulk	$\omega_{\text{R}} = \omega_{\text{P}}$	62000
Ebene Oberfläche	$\omega_{\text{R}} = \frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{2}}$	43840
Dünner Film	$\omega_{\text{R}} \approx \frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{2}}$	43840
Zylinder (\perp)	$\omega_{\text{R}} = \frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{2}}$	43840
Kugel	$\omega_{\text{R}} = \frac{\omega_{\text{P}}}{\sqrt{3}}$	35795

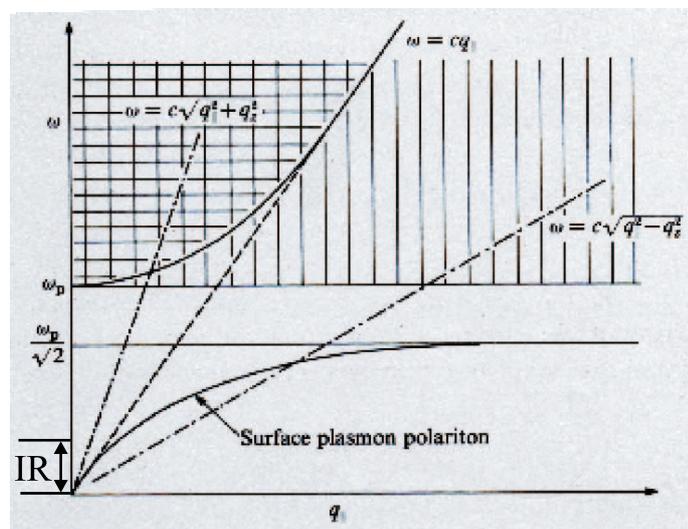


Abbildung 2.10: Dispersion von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (durchgezogene Linie) [aus [11]]. Der Infrarotbereich befindet sich am unteren Ende der Skala.

3 Experimentelle Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen erklärt, die für ein Durchführen der Experimente nötig sind. Zunächst steht die Physik des Siliziums im Vordergrund. Da das Silizium als Substrat dient, ist dessen Leitfähigkeit in den Messungen zu berücksichtigen. Es soll zunächst die Oberfläche diskutiert werden, danach die elektrischen Eigenschaften des Materials. Anschließend wird erläutert, warum die beiden Materialien Blei und Gold für den Herstellungsprozess der Pb-Drähte verwendet wurden. Als letztes wird das RHEED-Prinzip eingeführt, da mit dieser Komponente das Gesamtsystem Pb-Au-Si charakterisiert werden soll.

3.1 Materialeigenschaften von Silizium

Silizium ist ein Halbleiter, der bei einer Temperatur von 0K eine Bandlücke von $E_g = 1.17 \text{ eV}$ aufweist und bei 300K eine Bandlücke von $E_g = 1.12 \text{ eV}$ hat. Man entnimmt Abbildung 3.1, dass es sich um einen indirekten Halbleiter handelt, da die Extrema im \mathbf{k} -Raum nicht am selben Ort liegen. Für einen Intradbandübergang ist also die Mitwirkung eines Phonons erforderlich.

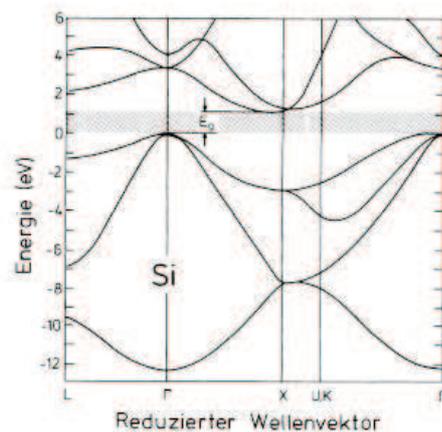


Abbildung 3.1: Bandstruktur von Silizium [aus [12]].

3.1.1 Si(111)-(7×7)

Das Element kristallisiert in Diamantstruktur, einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit zweiatomiger Basis. Ein Atom der Basis befindet sich im Ursprung und das andere bei $a \cdot (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, wobei $a = 5.42 \text{ \AA}$ die Kantenlänge der Volumeneinheitszelle ist. In [111]-Richtung sind die Siliziumatome in Doppellagen angeordnet. Der Abstand in der Doppellage beträgt 0.76 \AA und der Abstand zwischen den Doppellagen 2.39 \AA . Bei einem Schnitt entlang der (111)-Ebene treten an der Oberfläche ungesättigte Valenzen auf, welche als *dangling bonds* bezeichnet werden. Sie sind energetisch ungünstig, was zu einer Umordnung der Atome der oberen Lage führt. Hierbei handelt es sich um eine so genannte Rekonstruktion der Oberfläche, um ihre freie Energie zu verringern. Die energetisch günstigste Anordnung der Atome auf einer Si(111)-Oberfläche ist die (7×7)-Struktur. Sie wird vom *dimer-atom-stacking-fault*-Modell (DAS-Modell [13]) beschrieben. Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen eine schematische Darstellung.

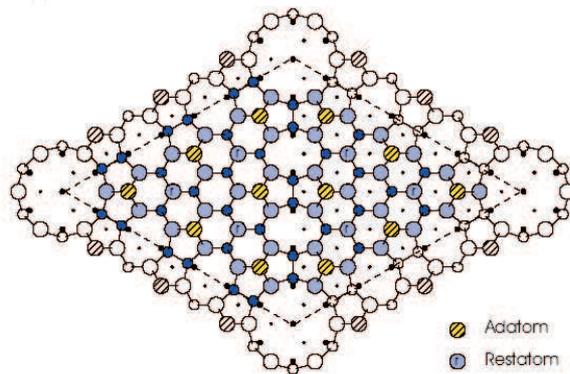


Abbildung 3.2: Si(111)-(7×7)-Oberfläche nach dem DAS-Modell [aus [14]].

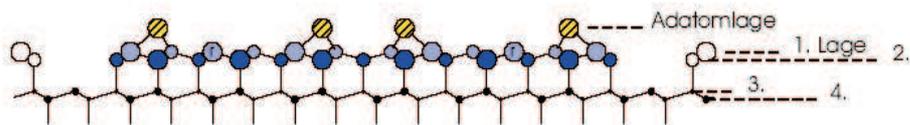


Abbildung 3.3: Seitliche Ansicht der Si(111)-(7×7)-Oberfläche. Schnitt entlang der langen Achse [aus [14]].

3.1.2 Gestuftes Silizium

Wird ein Festkörper unter einem flachen Winkel relativ zu seinen kristallographischen Achsen geschnitten, so besteht die neue Oberfläche aus einer regelmäßigen Abfolge von Stufen monoatomarer Höhe und Terrassen. Diese gestufte Oberfläche nennt man auch *vizinale*

Oberfläche (Abbildung 3.4(a)). Sie hat mindestens einen höheren Millerschen Index. Schneidet man einen Festkörper parallel zu einer seiner kristallographischen Achsen, entsteht eine niedrigindizierte Oberfläche. Sie bildet im Idealfall eine einzige Terrasse, ist also eben.

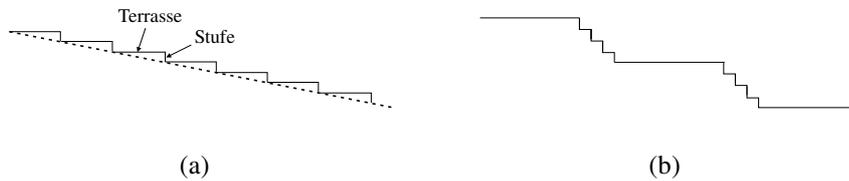


Abbildung 3.4: (a) Schnitt durch eine vizinale Oberfläche und (b) Stufenbündeln in schematischer Darstellung.

Bei thermischer Anregungen sind diese Kristalloberflächen keineswegs statisch. Es lösen sich beispielsweise einzelne Atome aus den Stufen und diffundieren über die Oberfläche. Erhöht man die Temperatur, können Stufen und Terrassen aufräumen. Für spätere Erörterungen ist es nötig, den Begriff des *Stufenbündelns* (*“step bunching”*) einzuführen. Es handelt sich um einen Phasenübergang auf einer vizinalen Oberfläche, welcher durch kurzreichweitige attraktive Stufenwechselwirkungen verursacht wird. Statt gleichmäßig angeordneten Terrassen und Stufen entsteht beim Stufenbündeln eine Folge von benachbarten Stufen, gefolgt von entsprechend breiteren Terrassen (Abbildung 3.4(b)). Bei tiefen Temperaturen rücken die Stufen zusammen und bündeln. Bei höheren Temperaturen laufen sie aus Entropie-Gründen auseinander. Die Struktur des gestuften Siliziums im Experiment lässt sich durch eine Submonolage Gold stabilisieren. Bedampft man das Substrat bei Raumtemperatur mit Gold und erhitzt anschließend, erreicht man eine gleichmäßige Verteilung monoatomarer Stufen (Näheres hierzu in Abschnitt 3.2).

3.1.3 Undotiertes Silizium

Die Probe soll im Experiment mit Strom geheizt werden. Daher ist es sinnvoll, zum einen den Verlauf des Widerstandes und zum anderen den Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zu betrachten. Die Leitfähigkeit berechnet sich zu

$$\sigma = e(\mu_n + \mu_p)n(T), \quad (3.1)$$

wobei $n(T)$ die temperaturabhängige Dichte der Elektronen darstellt und μ die Beweglichkeit der Elektronen, bzw. Löcher. Die Dichte der Elektronen erhält man mit

$$n(T) = n_i \left[\frac{T}{300K} \right] e^{\frac{-E_g}{2k_b} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300K} \right)}. \quad (3.2)$$

Hier gibt n_i die Ladungsträgerkonzentration bei einer Temperatur von 300K an. Für Silizium

3 Experimentelle Grundlagen

wird ein Wert von $1.5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ angenommen. Mit den Parametern für die Beweglichkeiten $\mu_n = 1500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ und $\mu_p = 450 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ kann man den Verlauf darstellen (Abbildung 3.5). Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit spielt eine untergeordnete Rolle und wird daher außer Acht gelassen.

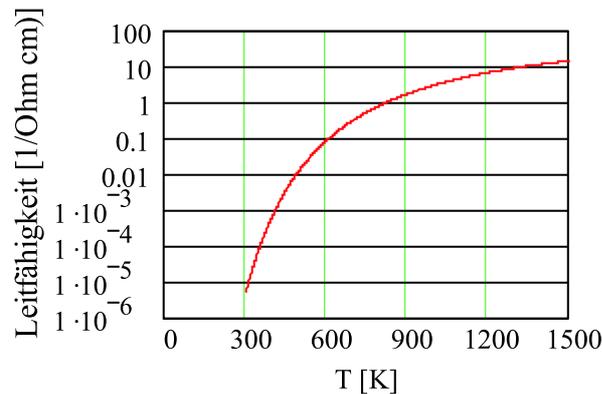


Abbildung 3.5: Leitfähigkeit von undotiertem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur.

Um den Widerstand in gleicher Weise aufzutragen, ist es notwendig, die geometrischen Abmessungen der Probe zu kennen. Es handelt sich um einen Wafer mit einer Länge $L = 15\text{mm}$, einer Breite $B = 5\text{mm}$ und einer Dicke $D = 0.5\text{mm}$. Der Widerstand R berechnet sich dann zu

$$R(T) = \frac{L}{BD\sigma(T)}. \quad (3.3)$$

In Vorbereitung auf das Experiment wurde ein Siliziumwafer der gegebenen Dimensionen vorab unter Vakuumbedingungen untersucht. Die Vorgehensweise soll an dieser Stelle nur dazu dienen, die Wertebereiche, in denen man sich bewegt, abzustecken. Hier besteht kein Anspruch auf hohe Genauigkeit. Trägt man sowohl die gemessenen Werte als auch die im Voraus bestimmten gegeneinander auf, erhält man einen Zusammenhang, wie er in Abbildung 3.6 gezeigt ist. Die große Abweichung lässt sich durch die mangelnde Qualität der Temperaturmessung erklären. Es wurde ein Thermoelement verwendet, das nicht angepunktet, sondern durch mechanische Spannung leicht gegen das Substrat gedrückt wurde. Vermutlich war der Wärmekontakt nicht ausreichend. In späteren Versuchsdurchführungen wurde eine andere Methode gewählt und bessere Ergebnisse erzielt.

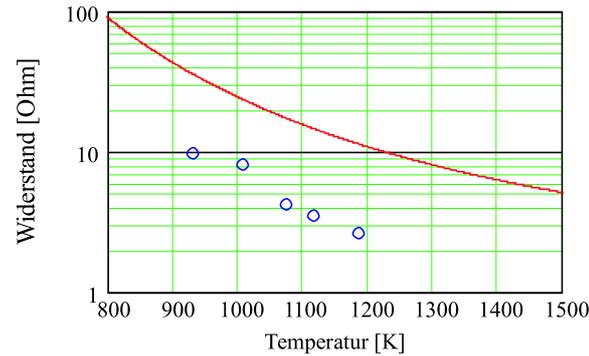


Abbildung 3.6: Berechneter Widerstand von undotiertem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur als durchgezogene Linie. Gemessene Werte des Widerstandes sind als Punkte dargestellt.

3.1.4 Dotiertes Silizium

Die Leitfähigkeit für dotiertes Silizium enthält einen zusätzlichen Beitrag für die Ladungsträgerkonzentration der Donatoren. Dieser Beitrag n_D wird addiert:

$$\sigma = e(\mu_n + \mu_p)(n(T) + n_D). \quad (3.4)$$

Im Testaufbau wurde ein Siliziumwafer unbekannter Dotierung verwendet.

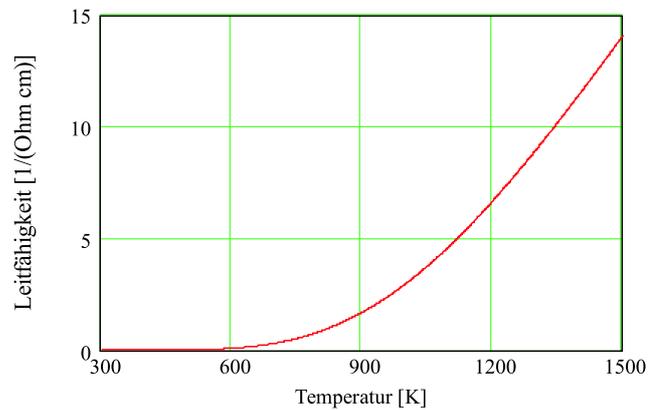


Abbildung 3.7: Leitfähigkeit von dotiertem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur mit $n_D = 10^3 n_i$.

In den Graphen sind deutliche Unterschiede zwischen den dotierten und den undotierten Proben erkennbar. Bis zu einer Temperatur von ungefähr 600K spielt die intrinsische Ladungs-

trägerdichte für den dotierten Halbleiter keine große Rolle. Erst oberhalb dieser Temperatur liefert dieser Prozess einen merklichen Beitrag (vgl. Abbildung 3.7). Hier setzt die Eigenleitung ein. Das Fermi-Niveau liegt etwa in der Mitte der Bandlücke und die Konzentration der freien Ladungsträger nimmt mit der Temperatur stark zu.

3.2 Wachstum und Präparation von Nanodrähten

Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits angedeutet, ist es möglich, auf einer gestuften Siliziumoberfläche Nanodrähte wachsen zu lassen. Die gestufte Struktur dient dabei als eine Art Schablone, die eine unidirektionale Anisotropie über einen großen Bereich gewährleistet. Die Drähte ordnen sich dann parallel zu den Stufen an und man erhält eine makroskopische Fläche, auf der die Drähte alle in einer Richtung gleich orientiert sind. Vizinale Si(111)-Oberflächen sind für gewöhnlich in hohem Maß ungeordnet. Bei Temperaturen unterhalb der $\text{Si}(1 \times 1) \leftrightarrow (7 \times 7)$ -Rekonstruktion besteht die Oberfläche aus rekonstruierten Si(111)-(7×7) Terrassen und Stufenbündeln. Si(1×1) stellt also die Hochtemperaturphase des Materials dar. Unter 870 °C bricht die vizinale Struktur der Oberfläche in eine hügelartige auf. Somit sind diese Substrate für das Wachstum geordneter Drähte ungeeignet. Die Morphologie der Oberfläche wird unter anderem von ihrer freien Energie bestimmt, welche wiederum durch Adsorbate beeinflusst werden kann. Es hat sich herausgestellt, dass Gold für diesen Zweck besonders gut geeignet ist. In [15] wurde festgestellt, dass für Si(755) eine gleichmäßige Verteilung monoatomarer Stufen erreicht werden kann. Hierzu wurde das Substrat mit einer gewissen Menge Gold bedampft und anschließend erhitzt. Die optimale Bedeckung wird dann erreicht, wenn man genau die Menge Gold aufdampft, die benötigt wird, um auf jeder Si(111)-Terrasse eine einzelne atomare Kette zu bilden. Abweichungen von dieser Menge führen zur Bildung von andersartig orientierten Facetten (kleine Bereiche mit einer von der mittleren Fläche abweichenden Orientierung). Offensichtlich stabilisieren eindimensionale Goldketten die Oberfläche und verhindern das Auftreten von Stufenbündeln. Die gleiche Technik der Präparation kann auch auf andersartig geschnittene Substrate angewendet werden. Für die Si(335)-Oberfläche wurden in den Experimenten jeweils 0.28ML Gold aufgedampft (vgl. [16]). Durch diese hochgradig asymmetrische Struktur wird eine eindimensionale Diffusion der Bleiatome auf der Oberfläche gewährleistet. Diese eindimensionale Diffusion in Verbindung mit der Diskrepanz zwischen den Gitterkonstanten von Blei ($a_{\text{Pb}} = 4.95 \text{ \AA}$) und Silizium ($a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$) führt zur Bildung von länglichen parallelen Bleidrähten. Diese Verteilung zugunsten der länglichen Kristalle gegenüber einer isometrischen Form wird dadurch begründet, dass durch längliche Kristalle die Spannungen auf der Oberfläche besser ausgeglichen werden können. Durch sie werden die hervorgerufenen Spannungen durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten am effektivsten kompensiert. Auch die hohe Beweglichkeit von Blei bei Raumtemperatur machen dieses Material interessant. Auf geordneten Si(533)-Substraten bilden sich die Nanodrähte spontan nach einer Bleibedeckung von $1 \pm 0.2 \text{ ML}$. Man sieht in den LEEM-Aufnahmen aus Abbildung 3.8, dass die Drähte bei einer Goldbedeckung von 0.28ML am besten ausgebildet sind.

Die Dichte der Drähte ist für die Probe mit der optimalen Goldbedeckung am geringsten.

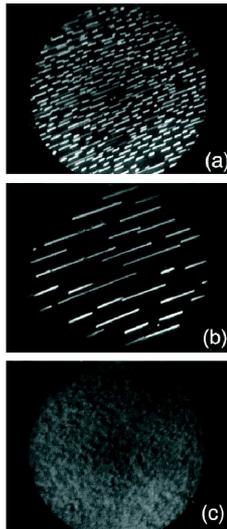


Abbildung 3.8: LEEM-Bilder einer Si(533)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 6.6ML Pb bei 250K. Die Substrate in (a), (b) und (c) sind mit jeweils 0, 0.28 und 0.63ML Gold bedeckt. Die Inseln in (c) werden von LEEM nicht aufgelöst. Der Durchmesser der Bilder entspricht $8\mu\text{m}$ [aus [16]].

Wird weiter aufgedampft, etwa bis 12ML, bilden sich keine neuen Inseln. Die hohe Beweglichkeit der Bleiatome führt dazu, dass sie sich an den Enden bereits vorhandener Inseln anlagern. Nach einer aufgedampften Menge von etwa 2ML Blei weisen die Drähte eine Breite von etwa $60 \pm 2\text{ nm}$ und eine Höhe von etwa $10 \pm 1\text{ nm}$ auf. Ihre Länge entspricht einigen μm und sie besitzen eine keilartige Form (vgl. [16]). Die längsten Drähte können für Temperaturen zwischen 260 und 280K hergestellt werden. Unterhalb dieses Bereichs bilden sich lediglich kürzere Drähte und es erhöht sich ihre Dichte. Oberhalb von 280K ist zwar die Drahtdichte die gleiche wie im optimalen Temperaturbereich, doch werden die Drähte breiter und außerdem trapezoidförmig. Im Experiment sollen die Bleidrähte später bei Raumtemperatur hergestellt werden.

3.3 Charakterisierung mittels RHEED

Da es sich bei der RHEED-Anlage um eine neue Komponente des Gesamtaufbaus handelt, soll hier etwas ausführlicher auf deren Funktionsweise eingegangen werden. Sie wurde komplett von der Arbeitsgruppe von M. Jalochowski in Lublin (Polen) konstruiert und gefertigt.

Das RHEED-System (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) arbeitet mit der Beugung schneller Elektronen. Für die Wellenlänge der Elektronen gilt die de Broglie-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}. \quad (3.5)$$

3 Experimentelle Grundlagen

Die Prinzipien der Wellenoptik lassen sich auf die Optik von Materiewellen übertragen. Bei hohen Energien, wie sie beim RHEED benutzt werden, wird die Wellenlänge der Elektronen entsprechend klein. Die Strahlung wird demnach energiereicher und es sind während des Experiments entsprechende Vorkehrungen zu treffen, um sich vor der Röntgenstrahlung zu schützen. RHEED-Apparaturen arbeiten typischerweise mit einer Elektronenstrahlenergie von 5 bis 50 keV. Elektronen haben eine starke Wechselwirkung mit Materie. Sie treffen die Probe unter streifendem Einfall und anschließend auf den Leuchtschirm, auf dem das zu untersuchende Muster entsteht (Abbildung 3.9). Durch den streifenden Einfall wird zum einen erreicht, dass der Strahl weniger tief in die Probe eindringt und somit geringere Wechselwirkung mit Phononen erfährt, zum anderen erhöht sich die Oberflächenempfindlichkeit. Die Elektronen tasten nur die ersten beiden Atomlagen ab. Beim RHEED werden inelastisch und elastisch gestreute Elektronen automatisch separiert. Elastisch gestreute Elektronen haben genügend Energie, um den Schirm nach dem Streuprozess zu erreichen, während die inelastisch gestreuten aufgrund ihrer geringen Energie nicht mehr detektiert werden.

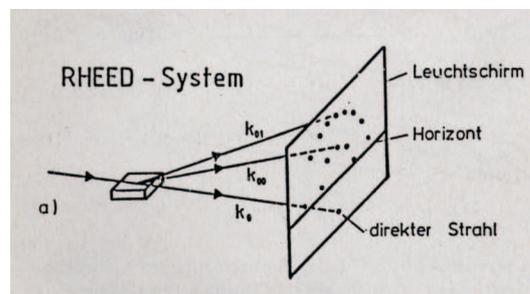


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Entstehung eines RHEED-Beugungsmusters [aus [17]].

Um das entstehende Beugungsbild zu verstehen, ist es sinnvoll, sich die Konstruktion der Ewald-Kugel nochmal vor Augen zu führen. Zunächst gibt man den einfallenden Wellenvektor \mathbf{k}_0 vor. Man definiert den Streuvektor $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, wobei \mathbf{k} der Wellenvektor des gestreuten Strahls ist. Es muss die Streubedingung erfüllt werden, die besagt, dass der Streuvektor dem reziproken Gittervektor \mathbf{G} entsprechen muss:

$$\mathbf{K} = \mathbf{G}. \quad (3.6)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, so ist die Überlagerung der Streuwellen konstruktiv, man kann also einen Beugungsreflex beobachten. Man kann dies geometrisch veranschaulichen, indem man zunächst das reziproke Gitter darstellt. Ausgehend vom einfallenden Strahl \mathbf{k}_0 kann man dann im reziproken Raum eine Kugel mit dem Radius k_0 konstruieren. Die Streubedingung ist immer dann erfüllt, wenn auf dieser Ewald-Kugel Punkte des reziproken Gitters liegen (siehe Abbildung 3.10).

Um tiefer in die Grundlagen der Streuung einzusteigen, siehe [18].

Innerhalb dieser Diplomarbeit wird der RHEED-Aufbau in erster Linie benutzt um festzu-

3 Experimentelle Grundlagen

zillationen der RHEED-Intensität ausgeführt werden (vgl. Abbildung 3.13). Sie sind für das Aufwachsen der Bleifilme von Bedeutung.

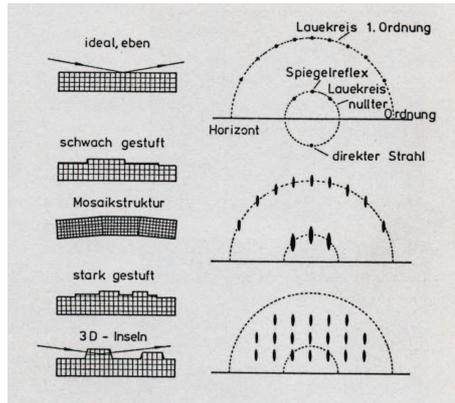


Abbildung 3.12: Beispiele für Oberflächenstrukturen und entsprechende RHEED-Bilder [aus [17]].

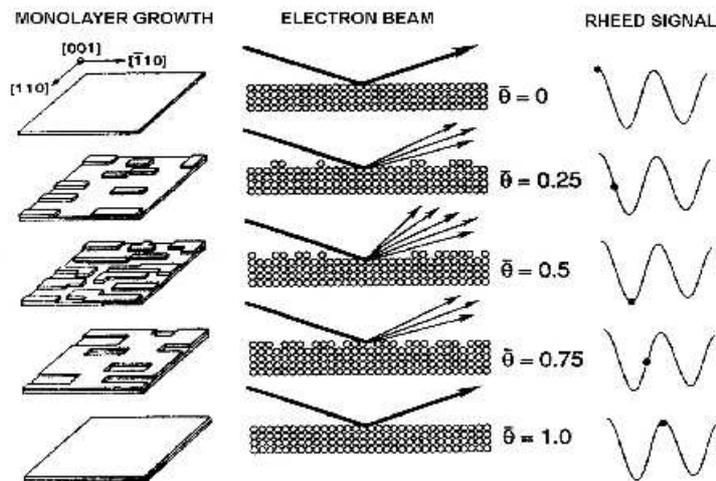


Abbildung 3.13: RHEED-Oszillationen [aus [19]] .

Eine abgeschlossene Monolage sollte für 2D-Wachstum wenig Rauigkeit aufweisen. Bei weiterem Aufdampfen bilden sich 2D-Keime und die Rauigkeit erreicht ihr Maximum für halbe Oberflächenbelegung. Zum Abschluss der Monolage nimmt die Rauigkeit wieder ab. Entsprechend verhält sich die Intensität des RHEED-Signals am Fluoreszenzschirm. An der glatten Oberfläche wird der Strahl spiegelnd reflektiert und die Intensität nimmt ihren maximalen Wert an. Wird die Oberfläche rauer, so wird der Elektronenstrahl diffus gestreut und das Signal nimmt ab. Auf diese Weise ist man in der Lage, anhand der durchlaufenen Perioden die Anzahl der Monolagen abzuzählen.

Als letzter Punkt in diesem Zusammenhang sollen noch RHEED-Bilder von einigen Siliziumstrukturen aufgeführt werden. Man erhält eine grobe Vorstellung von den Mustern, wie man sie im Experiment erwartet. Als Beispiel für eine ideale Fläche zeigt Abbildung 3.14 zunächst eine Si(111)-Oberfläche mit (7×7) -Überstruktur. Die auf Kreisbögen angeordneten Beugungspunkte sind deutlich zu erkennen.

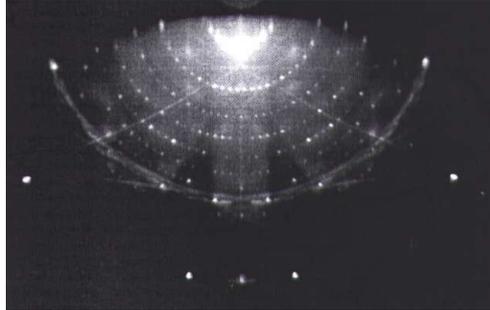


Abbildung 3.14: RHEED-Beugungsbild einer Si(111)-Fläche mit (7×7) -Überstruktur entlang dem [110]-Azimuth [aus [20]].

Während des Experiments soll zunächst Gold auf die Siliziumoberfläche aufgebracht werden. In Abbildung 3.15 sieht man die Beugungsreflexe für eine reine Si(335)-Oberfläche, auf der später die Nanodrähte entstehen. Bringt man eine kleine Menge Gold auf die Probe, ändert sich das Beugungsmuster merklich. Das Ergebnis einer mit 0.28ML Gold bedeckten Si(335)-Oberfläche ist in Abbildung 3.16 zu sehen.

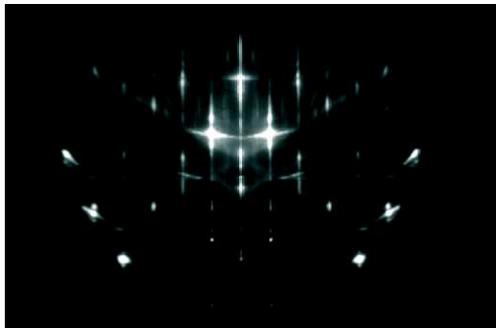


Abbildung 3.15: RHEED-Bild einer reinen Si(335)-Oberfläche (priv. com. Prof. M. Jalochowski).

Schließlich soll noch das Aufdampfen des Bleis mit dem RHEED-Aufbau untersucht werden. Abbildung 3.17 zeigt diesen Prozess in verschiedenen Schritten. Das erste Bild zeigt die noch unbedampfte Oberfläche zu Beginn des Experiments. Es ist zu sehen, dass die anfänglich deutlichen Reflexe sich während der Bleianlagerung nach und nach verkleinern. Zusätzlich entwickeln sich weitere Beugungsreflexe, die in (d)-(f) zu erkennen sind. Diese länglichen Streifen können der Reflexion an Pb(111)-Facetten zugeordnet werden.

3 Experimentelle Grundlagen



Abbildung 3.16: RHEED-Bild einer Si(335)-Oberfläche mit 0.28 ML Gold bedeckt (priv. com. Prof. M. Jaloehowski).

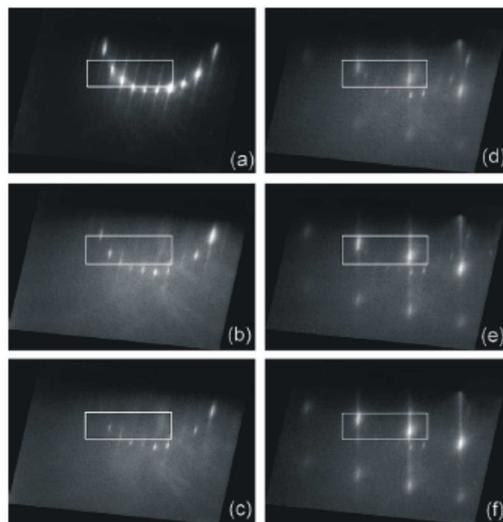


Abbildung 3.17: RHEED-Beugungsbilder während des Aufdampfens von Blei auf Si(533)/0.28Au bei 250K. (a) wurde kurz vor der Bleianlagerung aufgenommen, (b)-(f) nach einer Anlagerung von 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 und 1.5 Monolagen Blei. Die Si(111) Ebene ist parallel zu den horizontalen Rändern des Bildes ausgerichtet [aus [16]].

4 Experimenteller Aufbau

Im vorliegenden Kapitel soll ein Überblick über die einzelnen Apparaturen und ihre Funktionsweisen gegeben werden. Im Wesentlichen werden die während der Arbeit vorgenommenen Beiträge zum Neuaufbau des Experiments vorgestellt und die restlichen Komponenten kurz zusammengefasst. Die Hauptbestandteile des Aufbaus sind die **Ultrahoch-Vakuum-Apparatur (UHV)** und die Optik, insbesondere das **Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR)**. Zunächst zeigt Abbildung 4.1 einen Überblick über den Gesamtaufbau.

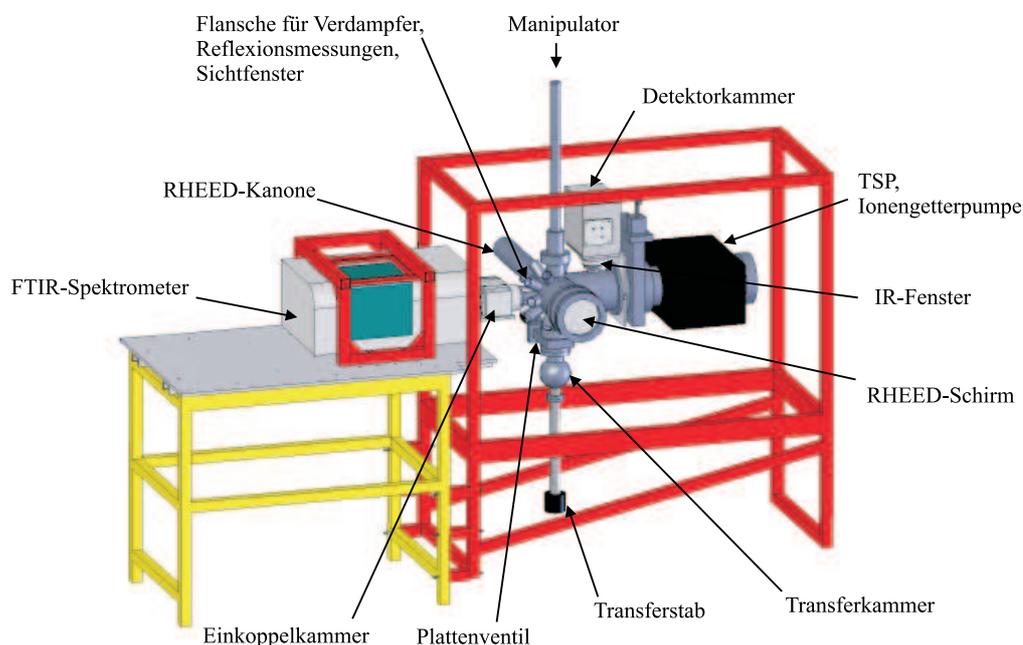


Abbildung 4.1: Gesamtaufbau des Experiments mit Darstellung der Hauptbestandteile.

4.1 Die UHV-Apparatur

Die UHV-Anlage stellt den Kern des Versuchsaufbaus dar. Hier wird die Probe eingeschleust und kann unter den erforderlichen Bedingungen präpariert und untersucht werden. Die Anlage ist unterteilt in Transfer- und Hauptkammer, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt sind. Das Transfersystem erlaubt das Einbringen der Probe in die Apparatur, ohne sie belüften zu müssen. Die Probe wird in den Transferbereich eingeschleust, der anschließend wieder durch eine Turbomolekularpumpe abgepumpt wird. Danach wird das Plattenventil

4 Experimenteller Aufbau

geöffnet und die Probe mit einem Transferstab in die Analysekamer durchgereicht, wo sie vom Manipulator aufgenommen werden kann. Der Manipulator erlaubt sowohl eine Positionsänderung der Probe in x-, y- und z-Richtung, als auch eine Drehung um die z-Achse. Durch diese Vorgehensweise des Einbringens der Probe wird der Druck in der Hauptkammer kaum beeinträchtigt. Somit stellt diese Möglichkeit einen großen Vorteil dar, da ein Öffnen der Kammer eine aufwendige Prozedur nach sich zieht, um den gewünschten Enddruck wieder zu erreichen. Dieser ist Voraussetzung, um die Probe vor Verunreinigungen durch Gase zu schützen. Die Experimente sollten bei einem Druck von $p \approx 10^{-10}$ mbar durchgeführt werden. Um diesen Bereich zu erreichen, ist es nötig, die Anlage stufenweise abzupumpen: Zunächst wird das Vorvakuum hergestellt [Drehschieberpumpe, $p \approx 10^{-2}$ mbar], anschließend das Hochvakuum [Turbomolekularpumpe, $p \approx 10^{-7}$ mbar]. Das UHV wird erreicht durch Ausheizen der Anlage und Kombination von Ionengetterpumpe und Titansublimationspumpe [$p \approx 10^{-10}$ mbar].

Die Druckmessungen werden an verschiedenen Stellen der Kammer durchgeführt. Um das Vorvakuum zwischen Turbomolekular- und Drehschieberpumpe zu messen, wird eine Pirani-Messröhre verwendet. Im Transferbereich wird der Druck durch eine Kaltkathodenmessröhre bestimmt. Eine weitere Kaltkathodenmessröhre sowie eine Heisskathodenmessröhre stehen an der Analysekamer zur Verfügung.

Abbildung 4.2 zeigt vorab das Innere der Ultrahochvakuum-Kammer mit einigen der im Folgenden beschriebenen Komponenten.

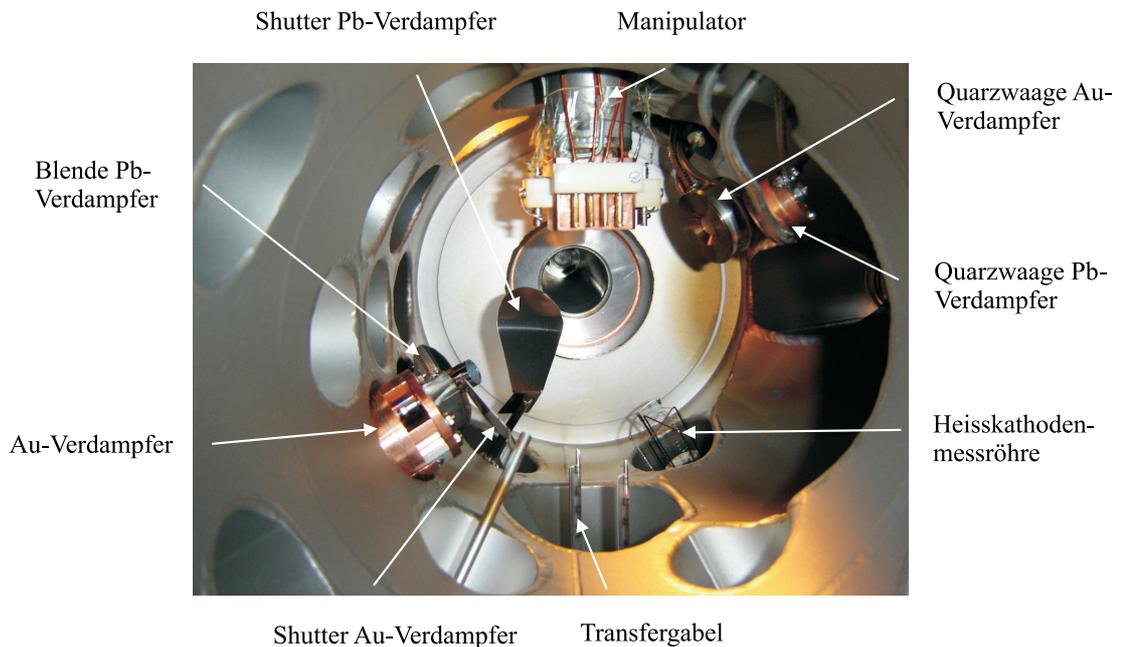


Abbildung 4.2: Blick ins Innere der UHV-Kammer durch Flansch 0. Gegenüberliegend Flansch 4, auf den die RHEED-Gun installiert wurde (hier noch nicht abgebildet). Zur Belegung der Flanschnummerierungen vgl. [21].

Die beiden Verdampfer für Blei und Gold werden dazu benutzt, um die Materialien auf dem Substrat aufzudampfen. Mit Hilfe der Shutter kann man während des Betriebs der Verdampfer verhindern, dass Material auf die Probe gelangt. Zur Bestimmung der aufgedampften Menge stehen die beiden Quarzwaagen zur Verfügung. Das Siliziumsubstrat wird auf dem Probenhalter eingespannt, der mit der Transfergabel in die Kammer eingebracht und an den Manipulator angekoppelt wird.

4.1.1 Die Infrarotfenster

Da im beschriebenen Experiment die Probe mit Infrarotlicht untersucht werden soll, muss der Infrarotstrahl ohne große Verluste in die Analysekommer eingekoppelt werden. Für die Fenster muss ein Material gewählt werden, welches in diesem Wellenlängenbereich möglichst durchlässig ist, sich also im relevanten Bereich durch eine hohe Transmission auszeichnet. In Abbildung 4.3 ist die Transmission für verschiedene Fenstermaterialien, u. a. Kaliumbromid (KBr) aufgetragen, welches für diesen Zweck offensichtlich besonders gut geeignet ist. Optisch polierte Fenster aus Alkalihalogenid-Einkristallen wie KBr sind jedoch im Vergleich zu Glas sehr empfindlich und müssen vor Feuchtigkeit geschützt werden. Daher müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden, die in den folgenden Abschnitten noch näher erläutert werden.

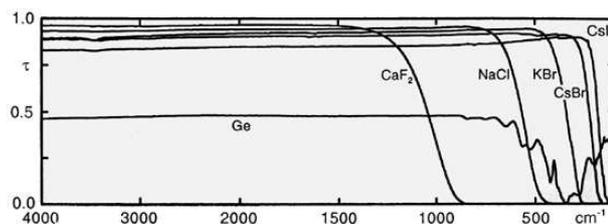


Abbildung 4.3: Transmission von Kaliumbromid und anderen Fenstermaterialien [22].

Für die Fenster sind Schutzdeckel vorgesehen, die einen KF-Anschluss haben und somit abgepumpt werden können. Dadurch ist das Material über längere Zeiten hinweg vor Feuchtigkeit geschützt. Die Fenster wurden derart konstruiert, dass die Zwischenräume differentiell gepumpt werden können (vgl. Abbildung 4.4). Diese Möglichkeit wird derzeit noch nicht genutzt, ist aber jederzeit einsatzbereit. Die Dicke der KBr-Scheiben wurde entsprechend der Vorgaben des Herstellers gewählt. Die Fenster müssen der Beanspruchung durch die vorliegenden Druckverhältnisse Stand halten.

4.1.2 Der Pb-Verdampfer

Dieses Bauteil wird benutzt, um die gewünschte Menge Blei auf den Siliziumwafer aufzudampfen. Um die Größenverhältnisse zu veranschaulichen, wurde in Abbildung 4.5 zusätzlich ein Maßstab abgeleitet. Für die Konstruktion waren verschiedene Überlegungen

4 Experimenteller Aufbau

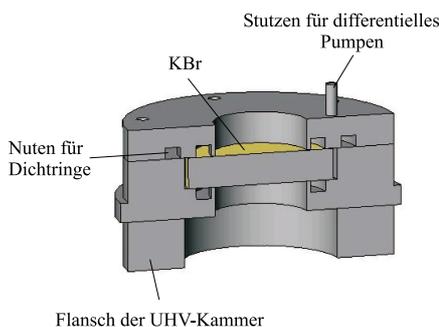


Abbildung 4.4: Aufbau zur Integration der IR-Fenster in das Gesamtsystem.

von Bedeutung. Zum einen sollte die Temperatur in der Nähe des Bleis möglichst zuverlässig bestimmt werden können. Auf diese Weise kann man den Temperaturen ihre jeweiligen Aufdampfraten zuordnen und somit möglichst reproduzierbare Ergebnisse erzielen. Die absoluten Temperaturen sind in diesem Zusammenhang nicht relevant, denn es genügt, die Aufdampfrate bei verschiedenen Durchläufen reproduzierbar wiederherstellen zu können.

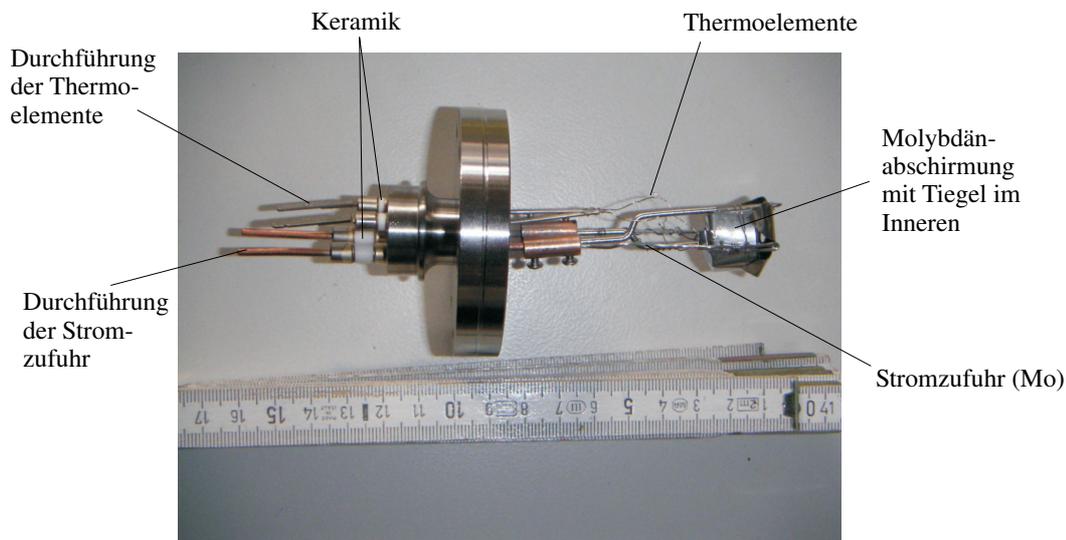


Abbildung 4.5: Bleiverdampfer.

Auch hier wurden Materialien verwendet, die in den gegebenen Temperaturbereichen möglichst wenig ausgasen. Der Tiegel, in den das Blei eingefüllt wird, besteht aus Al_2O_3 . Um ihn ist ein Wolframfilament gewickelt, welches sich durch ohmsche Verluste erwärmt sobald ein Strom fließt. Dadurch wird das Blei im Inneren erhitzt. Das Material hat einen Schmelzpunkt von 327.5°C . Der Wolframdraht hat Kontakt zu zwei Molybdänstäben, die für die Stromzufuhr sorgen. Berührungen zwischen dem stromführenden Wolframfilament und den restlichen Bauteilen sind natürlich zu vermeiden. Die benötigte Leistung für diesen Heizprozess sollte so gering wie möglich gehalten werden, damit sich das umgebende Material mög-

lichst wenig erwärmt. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, den Tiegel samt Filament mit einem Molybdänschirm zu umschließen. Dadurch werden die Verluste durch Wärmestrahlung minimiert. Am Boden des Tiegels wurde eine Kerbe eingefräst, in welche das Thermoelement eingelegt wird. Die Drähte des Thermoelements werden nach unten herausgeführt und sind durch eine Keramik vor einem Kurzschluss geschützt. Die Keramik dient zusätzlich dem Zweck, die Position des Tiegels zu fixieren. Es besteht die Gefahr, dass sich die Position des Tiegels während des ersten Hochheizens des Verdampfers verändert. Daher ist es zweckmäßig, beim ersten Durchlauf den Tiegel durch eine zusätzliche Halterung zu stabilisieren. Es ist zu beachten, dass der Verdampfer mittig im Flansch sitzt und auf die Kammermitte ausgerichtet werden muss. Um einerseits das Innere der UHV-Kammer nicht mehr als nötig mit Blei zu bedampfen und andererseits einen Fleck gewünschter Größe auf der Probe zu erhalten, wurde vor dem Verdampfer eine Blende in das Flanschrohr eingesetzt. Typische Aufdampfraten während der Experimente waren im Bereich 1.8 bis $2.5 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$. Der Verdampfer schließt einen Winkel von 38.56° mit der x-y-Ebene und einen Winkel von 17° mit der x-z-Ebene ein (zur Bezeichnung der Ebenen vgl. Abbildung 4.10, beide verlaufen durch die Probe). Diese Werte gelten auch für den im Folgenden beschriebenen Goldverdampfer.

4.1.3 Der Au-Verdampfer

Im Gegensatz zum Bleiverdampfer arbeitet der Goldverdampfer mit Elektronenstoßheizung. Elektronen, die aus der Glühwendel austreten, werden durch eine Hochspannung (typischerweise 1kV) auf den Tiegel hin beschleunigt, welcher auf positivem Potential liegt. Bei diesem Bauteil müssen höhere Temperaturen erreicht werden als beim Bleiverdampfer, da Gold einen Schmelzpunkt von 1063°C hat. Die typischen Aufdampfraten bei den Goldexperimenten bewegen sich zwischen 0.3 und $0.5 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$.

4.1.4 Die Quarzwaagen

Es sollen noch kurz die Quarzwaagen aufgeführt werden, mit der die Menge des aufgedampften Materials bestimmt wird. Der Kernstück der Waage ist ein Schwingquarz, dessen Schwingfrequenz sich mit zunehmender Schichtdicke ändert. Das Gerät wird mit einer Wasserkühlung auf konstanter Temperatur gehalten, da die Eigenfrequenz des Quarzes mit der Temperatur variiert. Für eine detaillierte Beschreibung der Zusammenhänge siehe [21]. Die Quarzwaagen schließen jeweils einen Winkel von 45.19° mit der x-y-Ebene und einen Winkel von 35° mit der x-z-Ebene ein (zur Bezeichnung der Ebenen vgl. Abbildung 4.10, beide verlaufen durch die Probe).

4.1.5 Der Probenhalter

Der Probenhalter (vgl. Abbildung 4.6) ist ein wesentlicher Bestandteil des Experiments und muss vielen verschiedenen Anforderungen genügen. Die erste und zugleich trivialste Bedingung ist, dass die geometrischen Abmessungen des Probenhalters derart definiert sind, dass

4 Experimenteller Aufbau

er durch einen CF65-Flansch in die Transferkammer eingebracht werden kann. Weiterhin sollte sich die Probe in der Kammermitte befinden, also muss diese auf dem Halter derart positioniert sein, dass sie sich genau unterhalb der drehbaren Achse des Manipulators befindet. Die Kontakte, die während des Experiments dem Dampfstrahl ausgesetzt sind, sollten keinen Kurzschluss erleiden. Der Probenhalter muss kurzzeitig Temperaturen bis 1200°C aushalten können, langfristig Temperaturen um 600°C . Zusätzlich sollen Temperaturen bis 80K erreicht werden. Folglich müssen Materialien verwendet werden, die bei solchen Temperaturen weder weich werden noch ausgasen. Es soll ein Strom bis zu 12A durch die Probe geschickt werden; gleichzeitig sollte der Wafer leicht austauschbar sein. Des Weiteren ist zu beachten, dass Silizium sehr spröde ist und daher eine spannungsfreie Lagerung vonnöten ist. Hierzu müssen die beiden Molybdänschenkel auf der gleichen Ebene liegen.

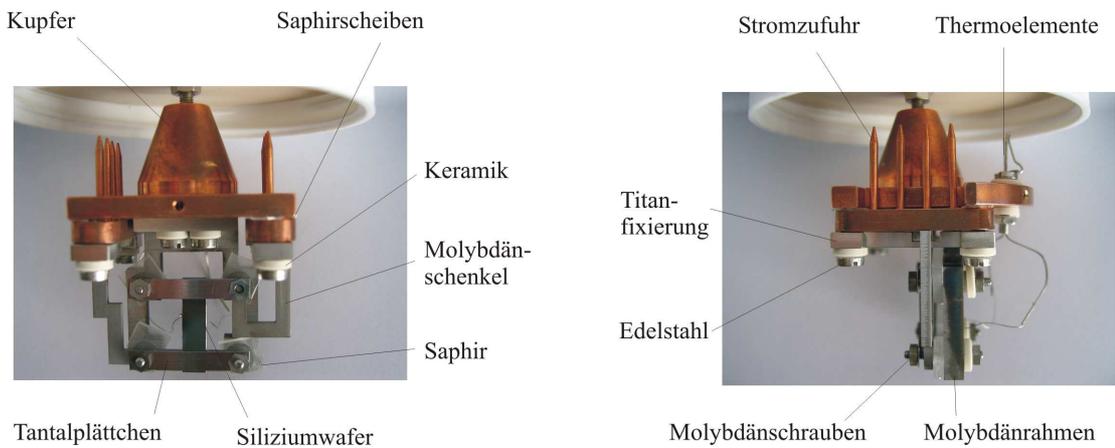


Abbildung 4.6: Probenhalter von vorne (links) und seitlich (rechts).

Zwei seitliche Anschläge auf dem Molybdänrahmen für den Wafer dienen zum Wiederfinden der Position. Die Lagerung des Wafers wurde gegenüber den Schenkel ein wenig erhöht, damit er für den RHEED-Elektronenstrahl besser erreichbar ist, ohne dass andere Elemente des Probenhalters beeinträchtigt werden. Auf diese Weise erreicht man außerdem eine bessere Fixierung des Siliziums durch das Tantalplättchen. Anfängliche Probleme mit einer inhomogenen Heizung der Probe konnten dadurch behoben werden, dass das Tantalblech derart geformt wurde, dass es nur an einem einzigen Punkt in der Mitte die Probe berührt. Auch unterhalb des Wafers wurde ein Tantalplättchen eingelegt, das einen punktförmigen Kontakt zum Wafer gewährleistet. Dadurch erreicht man eine homogene Stromverteilung und somit auch eine homogene Emission. Es ist darauf zu achten, dass die Probe symmetrisch eingespannt wird, da es sonst zu Verbiegungen des Wafers kommen kann (vgl. Anhang A). Die Titanfixierung stellt guten Kontakt zwischen Molybdän und Kupfer sicher und bringt eine größere Auflagefläche mit sich. Die Keramikeinsätze dienen zur Stromisolation zwischen Edelstahlschrauben/Kupfer und Molybdänschrauben/Molybdänschenkel. Zur Stromisolation zwischen Kupfer und Titan befinden sich dort dünne Saphirplättchen, die gleichzeitig die Kälte vom Kryostaten gut weiterleiten. Da in Transmission gemessen werden soll, ist zu beachten, dass sich vor und hinter dem Wafer kein weiteres Material be-

finden darf. Um die Temperatur bestimmen zu können, sind zwei Thermoelemente an der Platte angebracht. Je nach Kontaktierung kann die Temperatur am Kryostaten oder die Temperatur der Probe festgestellt werden. Da das Nickel aus dem Thermoelementdraht auf die Probe diffundiert, wird man die Temperaturmessung der Probe nur einmalig vornehmen, um damit eine andere Methode zu eichen. Damit der Probenhalter mit der Transfergabel aufgenommen und in z-Richtung verschoben werden kann, sind zwei Vertiefungen von unten in die Platte eingelassen. Die Edelstahlschrauben, die die beiden Stifteleisten für die Stromzufuhr an der Kupferplatte fixieren, dürfen das Innere des Bohrlochs nicht berühren. Ansonsten fließt der Strom entlang des geringsten Widerstandes und somit nicht durch das Silizium. Da die Bohrlöcher der Stifteleisten aus diesem Grund großzügig bemessen sind, ist außerdem darauf zu achten, dass die Stifteleisten so an der Kupferplatte befestigt werden, dass die Pins später ins Gegenstück am Manipulator passen. Aus diesem Grund wurde eine Schablone angefertigt, die gewährleistet, dass sich die stromführenden Pins und die Thermoelemente an der korrekten Position befinden. Der Probenhalter wird in die Schablone eingesetzt und dann erst die Edelstahlschrauben festgezogen. Abschließend werden die einzelnen Bauelemente auf Durchgang geprüft. Insgesamt wurde auf eine kompakte Bauweise zugunsten einer guten Beweglichkeit geachtet.

Der Kupferblock darf sich während des Experiments nicht zu stark erhitzen. Aus diesem Grund wurde vorher eine Abschätzung der Temperaturverteilung vorgenommen, um die optimalen Maße des Probenhalters zu bestimmen. Thermisches Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn die zum Kupferblock geführte Leistung über die Molybdänverbindung gleich der vom Kupferblock abgestrahlten Leistung ist (vgl. Abbildung 4.7). Ohne dabei zu sehr ins Detail zu gehen, soll der Weg an dieser Stelle kurz skizziert werden.

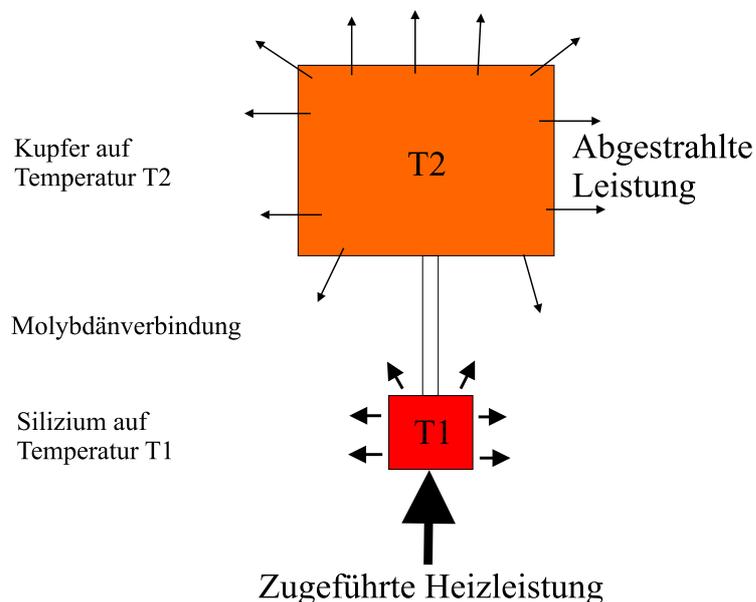


Abbildung 4.7: Skizze zur Abschätzung des Wärmeaustauschs.

Mit dem Wärmeleitvermögen $\lambda(T)$ von Molybdän und dem Querschnitt q der Verbindung

4 Experimenteller Aufbau

sowie dessen Länge l ist die zum Kupferblock übertragene Leistung

$$P = \frac{q \cdot \lambda(T)}{l} (T_1 - T_2). \quad (4.1)$$

Die abgestrahlte Leistung des Kupferblocks der Fläche A_2 wird beschrieben durch

$$P = \sigma \cdot A_2 \cdot (T_2^4 - T_{\text{Raum}}^4). \quad (4.2)$$

Man kann nun die Leistung gegen die Temperatur des Kupfers auftragen. Werden hierbei die Abmessungen der Molybdänverbindung oder auch die Fläche des Kupferblocks variiert, kann man anhand dieses Verlaufs die günstigsten Parameter für die spätere Konstruktion abschätzen:

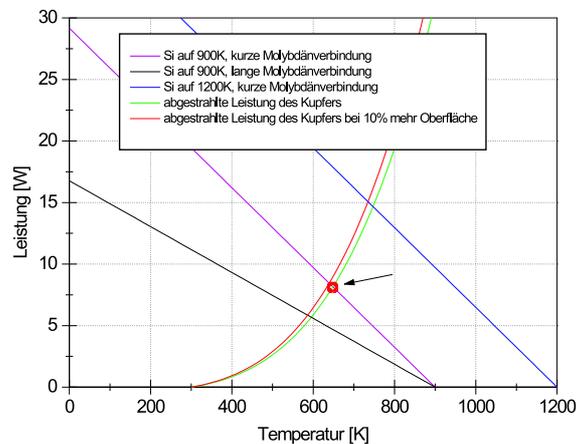


Abbildung 4.8: Abgestrahlte Leistung des Kupferblocks und übertragene Leistung vom Molybdän bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlich langen Verbindungsstücken.

Die Schnitte zwischen den Geraden und den Kurven in Abbildung 4.8 entsprechen dem thermischen Gleichgewicht, da die abgestrahlte gleich der zugeführten Leistung ist. Der für die Konstruktion wesentliche Punkt ist im Graphen markiert. Es ist zu sehen, dass die lange Molybdänverbindung zwischen Kupfer und Silizium deutlich bessere Ergebnisse bringt, während die Größe der Kupferoberfläche geringeren Einfluss hat. Offensichtlich ist es hier sinnvoll, sich für eine lange Verbindung zwischen Kupfer und Silizium zu entscheiden. Aus diesem Grund macht der obere Molybdänschenkel des Probenhalters zunächst eine Biegung nach unten bevor er das Kupfer kontaktiert (vgl. Abbildung 4.6). Die Abschätzung geht davon aus, dass der Wärmekontakt zwischen den einzelnen Bauteilen ideal ist. Da dies im Experiment nicht der Fall ist, ist die zum Kupferblock übertragene Leistung geringer als berechnet. Weiterhin ist die Wärmeleitfähigkeit von Molybdän temperaturabhängig und

$\lambda(300\text{K}) = 138 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ größer als die Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Dies führt ebenfalls dazu, dass die tatsächliche Leistung geringer ist als die berechnete. Die Abschätzung gibt also eine obere Grenze an und ist demzufolge sicherlich gültig.

4.1.6 Das RHEED-System

Das Funktionsprinzip des RHEED wurde bereits in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Es sollen im Folgenden noch die technischen Einzelheiten des Geräts etwas genauer erläutert werden. Die Elektronen werden von einem Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0.15mm emittiert (vgl. Abbildung 4.9). Man arbeitet mit Filamentströmen I_F von typischerweise 2.9A und beschleunigt die Elektronen bis zu einer Energie von 20keV. Diese Energie liegt im Bereich der Röntgenstrahlung, die von $\lambda = 0.1 - 10\text{\AA}$, entsprechend Quantenenergien von 1-100keV, angesetzt wird. Daher ist es zweckmäßig, vor Messbeginn eventuell austretende Strahlung mit einem Zählrohr zu detektieren. Der gemessene Wert sollte stets unterhalb des Grenzwerts von $0.2 \frac{\mu\text{Sv}}{\text{h}}$ liegen. Der Elektronenstrom wird vom Potential der Wehnelt-Elektrode W gesteuert. Deren Potential kann wiederum durch Justieren eines einstellbaren Widerstandes R_W angepasst werden.

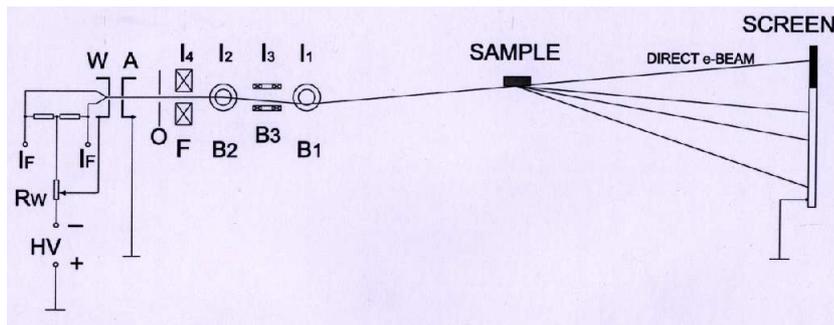


Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau des JS6 RHEED Systems.

Man arbeitet mit Strömen zwischen 10 und $50\mu\text{A}$. Das System reguliert sich selbst. Erhöht sich der Elektronenstrom, so verringert sich das Potential der Wehnelt-Elektrode relativ zum Potential des Filaments und der Strom wird reduziert. Verringert sich hingegen der Elektronenstrom, so reduziert sich dieses negative Potential und es können mehr Elektronen passieren. Gleichzeitig fungiert die Wehnelt-Elektrode als Teil der Kathodenlinse mit sehr kurzer Brennweite. Die Elektronen werden fokussiert und bilden einen so genannten "Crossover". So bezeichnet man die kleine (virtuelle) Elektronenquelle mit einem Durchmesser von mehreren Zehntel Mikrometern. Zusammen mit der Blende (O) bestimmen die Eigenschaften des Crossovers zu großen Teilen die erreichbare Auflösung im \mathbf{k} -Raum, sowie die Intensität des Beugungsbildes. Der Durchmesser der Blende beträgt 0.5mm und stellt einen Kompromiss zwischen der Auflösung im \mathbf{k} -Raum (kleineres Loch) und einer ausreichenden Intensität des Beugungsmusters (größeres Loch) dar. Der Elektronenstrahl wird von der Spule F fokussiert. Normalerweise werden die Elektronen auf den

4 Experimenteller Aufbau

Leuchtschirm fokussiert, aber wenn die Probe oder der Einfallswinkel sehr schmal ist, kann es zweckmäßig sein, dass der Fokus zwischen Probe und Schirm zu liegen kommt. Das verschlechtert zwar die Auflösung, erlaubt aber ein hinreichend helles Muster. Die Spulenpaare B_1 , B_2 und B_3 bestimmen den Einfallswinkel und die Position des Spots auf der Probe. Die Spulen B_2 lenken den Strahl nach unten, das Paar B_1 lenkt ihn wieder nach oben. Man kann also den Einfallswinkel durch Anpassen der entsprechenden Spulenströme I_1 und I_2 einstellen. Entsprechend sind die Spulen B_3 für die Ablenkung in horizontaler Richtung zuständig. Die Größe des Spots wird letztlich vom Crossover und der Vergrößerung der Magnetspulen bestimmt.

4.2 Die Optik

Hier werden die beiden Komponenten erläutert, mit denen die optischen Messungen durchgeführt werden. Zunächst soll kurz über die Reflexionsmessungen im visuellen Bereich gesprochen, anschließend auf die Methoden der Infrarotspektroskopie eingegangen werden. Vorab liefert Abbildung 4.10 einen Überblick über die gesamte Optik.

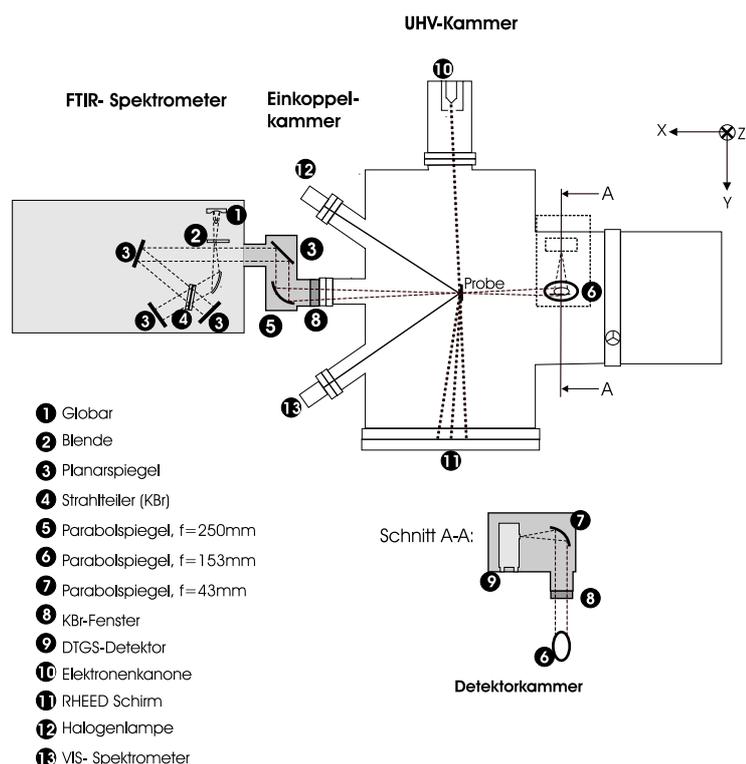


Abbildung 4.10: Strahlengang des Versuchsaufbaus.

4.2.1 Der IR-Strahlengang

Je nach Position des Umlenkspiegels im FTIR-Spektrometer wird der Strahl entweder zum Detektor im Spektrometerinneren gelenkt oder durch den Ausgang aus dem Gerät ausgekoppelt. Im vorliegenden Experiment wird der Strahl durch diesen Ausgang geführt, durch den Versuchsaufbau gelenkt und trifft anschließend auf den externen Detektor (vgl. Abbildung 4.10). Wird das parallele Licht aus dem Spektrometer ausgekoppelt, trifft es zunächst auf einen planaren Spiegel ((3) in der Einkoppelkammer). Dieser lenkt den Strahl um auf einen Parabolspiegel mit 250mm Brennweite (5). Bei den beiden Spiegeln wurde eine Dreipunkt-lagerung verwendet. Dadurch ist man in der Lage, den Fokus exakt auf das Zentrum in der UHV-Kammer zu justieren. Der Strahl fällt dann durch das KBr-Fenster hindurch und trifft auf die Probe. Dort wird in Transmission gemessen und der Strahl anschließend vom nächsten Parabolspiegel mit einer Brennweite von 42mm (6) aufgefangen. Dieser kann sowohl um die z-Achse gedreht als auch begrenzt um die y-Achse verkippt werden. Einmal korrekt justiert, bleibt er jedoch in seiner festen Position. Das parallele Licht läuft anschließend entlang der z-Achse durch das zweite KBr-Fenster und trifft auf den letzten Parabolspiegel (7), wo der Strahl dann auf den Detektor fokussiert wird.

4.2.2 Das VIS-Spektrometer

Für die Reflexionsmessungen wurde das Spektrometer USB2000 der Firma Ocean Optics verwendet, als Lichtquelle dient eine Halogenlampe. Sowohl das Signal von der Lichtquelle zur Probe als auch die von der Probe zum Detektor wird durch Glasfasern übertragen. Durch Linsen können die Brennpunkte entsprechend eingestellt werden. Die Informationen werden mit der entsprechenden Software in einer Labview-Umgebung bearbeitet. Das hierfür verwendete Programm wurde auf die genauen Anforderungen der Experimente angepasst und entsprechend modifiziert. Es können dort verschiedene Einstellungen zu den Aufnahmebedingungen spezifiziert werden. Die wichtigsten Parameter sind die Anzahl der zu mittelnden Spektren und die Integrationszeit. Erhöht man die Anzahl der zu mittelnden Spektren, erreicht man ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Integrationszeit gibt an, in welchen Zeitabständen die Daten aufgenommen werden. Sie ist mit der Belichtungszeit einer Kamera vergleichbar. Auf die Arbeitsweise mit dem Aufbau wird in 5.1.2 näher eingegangen.

4.2.3 Die Spiegelkammern

Um den Strahl in die Analysekommer ein- und wieder auskoppeln zu können war es nötig, zwei Spiegelkammern zu konstruieren. Die Einkoppelkammer steht zur Verfügung, um den Strahl aus dem Spektrometer auf die Probe zu fokussieren. Die Detektorkammer hingegen wird gebraucht, um den Strahl aus der Hauptkammer auf den Detektor zu richten.

4.2.3.1 Die Einkoppelkammer

Bei der Konstruktion der Einkoppelkammer (vgl. Abbildungen 4.11 und 4.12) waren mehrere Voraussetzungen zu berücksichtigen. Einerseits war der Abstand zum Spektrometer möglichst gering zu halten und der Abstand zur Probe war durch die Brennweite des Parabolspiegels ($f = 250\text{mm}$) vorgegeben. Der Spiegel sollte in Strahlrichtung verschiebbar sein, um den Brennpunkt in dieser Richtung ebenfalls verschieben zu können.

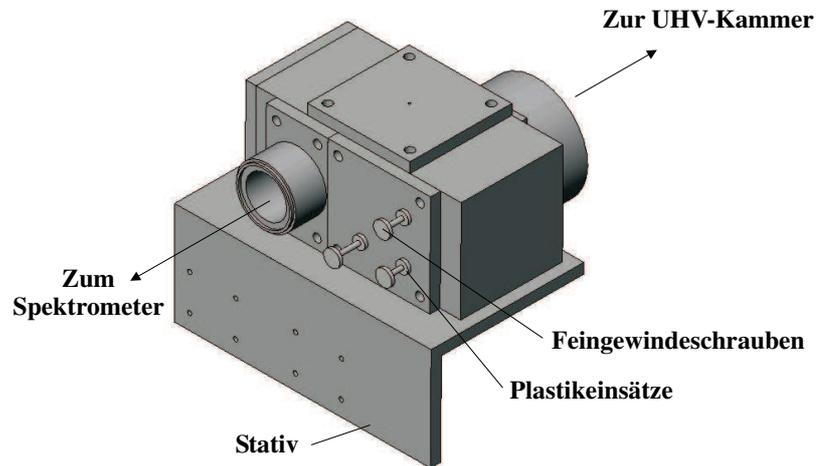


Abbildung 4.11: Einkoppelkammer.

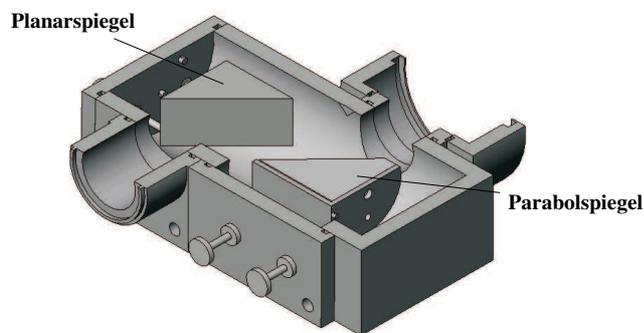


Abbildung 4.12: Schnitt durch die Einkoppelkammer (Sicht von oben).

Um später eventuelle Manipulationen am Strahl vornehmen zu können, wurde eine Öffnung im Deckel vorgesehen. Diese Option steht zwar jederzeit zur Verfügung, bleibt derzeit aber noch ungenutzt. In der Austrittsöffnung, also zwischen Spiegel- und UHV-Kammer, wurde ein Polarisator eingesetzt. Die Möglichkeit eines Zwischenfokus in der Kammer wurde angedacht, später jedoch zugunsten eines planaren Spiegels wieder verworfen. Eine möglichst

leichte Justage des Strahls sollte hierbei im Vordergrund stehen. Um das System so modular wie möglich zu halten, wurden die Dichtnuten in die jeweiligen Deckel integriert, nicht in die Kammer selbst. Es wurde auf eine einheitliche Form der Nuten geachtet, um später die gleichen Dichtringe verwenden zu können. Die Spiegelhalterungen waren nach Vorgabe der gekauften Spiegel zu konstruieren. Die beste Lösung hierbei war eine Dreipunktlagerung mit Feingewindeschrauben, deren Gegenstücke, jeweils ein Plastikeinsatz, in die Deckel eingeklebt wurden. Ein großer Vorteil dieser Lösung gegenüber früheren ist, dass man nun die Möglichkeit hat, den Infrarotstrahl von außen zu justieren, ohne in das System eingreifen zu müssen. Außerdem können die Änderungen auf diese Weise deutlich schneller vorgenommen werden und das Ergebnis kann instantan, beispielsweise über eine CCD-Kamera, beobachtet werden. Die Schrauben am planaren Spiegel sollten einmal justiert und dann in ihrer Position belassen werden, da hier nur eine mittige Ausrichtung des Strahls im Vordergrund steht. Der Brennpunkt des Parabolspiegels ist auf die Kammermitte auszurichten. Auch diese Einstellungen sollten nicht mehr verändert werden. Um die Spiegelkammer möglichst stabil zwischen Spektrometer und UHV-Kammer zu halten, wurde ein Stativ mit dem Spektrometer verschraubt, auf das die Spiegelkammer ebenfalls aufgeschraubt wurde. Auf diese Weise behält man stets die gleiche Position relativ zur Lichtquelle. Als letztes waren noch die Verbindungsstücke zum Spektrometer und zum Kammerflansch zu erstellen. Bei letzterem war die Länge derart festzulegen, dass der Fokus genau auf die Probe fällt, wenn sich der Spiegel in seiner Nullposition befindet. Dabei war der Brechungsindex der KBr-Fenster zu berücksichtigen, der den Strahlengang nochmal modifiziert. Über die Öffnung zum Spektrometer wird die Einkoppelkammer mit Stickstoff (oder Druckluft) geflutet, der durch ein kleines Loch im Deckel wieder entweichen kann. Dadurch bleiben die empfindlichen KBr-Fenster vor Feuchtigkeit geschützt.

4.2.3.2 Die Detektorkammer

Bei der Detektorkammer (vgl. Abbildung 4.13) waren ähnliche und noch ein paar weitere Bedingungen zu beachten. Der Strahl fällt in z-Richtung in die Kammer ein. Hier waren jedoch keine besonderen Vorgaben bezüglich der Abstände einzuhalten, da der einfallende Infrarotstrahl parallel ist. Auch bei dieser Kammer wurden Dreipunktlagerungen verwendet; der Fokus des Spiegels sollte auf dem Detektorchip zu liegen kommen. Zunächst wurde Wert auf die Austauschbarkeit des Detektors gelegt. Zurzeit wird noch ein DLATGS-Detektor (*deuterated L-alanine doped triglycine sulphate*) verwendet, es wurden aber auch die Maße eines Mercury-Cadmium-Telluride-Detektors (MCT) abgenommen und bei der Konstruktion der Kammer berücksichtigt. Beim DLATGS-Detektor handelt es sich um einen pyroelektrischen Detektor, der beim Auftreffen des infraroten Lichts eine Temperaturänderung erfährt, wodurch sich das interne Dipolmoment ändert. Die Änderung der Polarisation kann dann als Spannungspuls nachgewiesen werden. Für den Detektor wurde eine möglichst starre, stabile Lagerung umgesetzt; die vorgegebene Schwalbenschwanzhalterung wurde in den Aufbau integriert. Für die Stromzufuhr wurde im Boden der Kammer eine Öffnung vorgesehen und außerdem berücksichtigt, dass das Kabel während der Bewegung des Detektors möglichst wenig beansprucht werden soll. Um eine sensible Justage des Detektors zu rea-

lisieren war es notwendig, an dieser Stelle einen langen Hebel zu verwenden. Die Position des Hebels ist von außen mit einer Feingewindeschraube verstellbar, wodurch man bei der Einstellung der Detektorposition sehr genau wird.

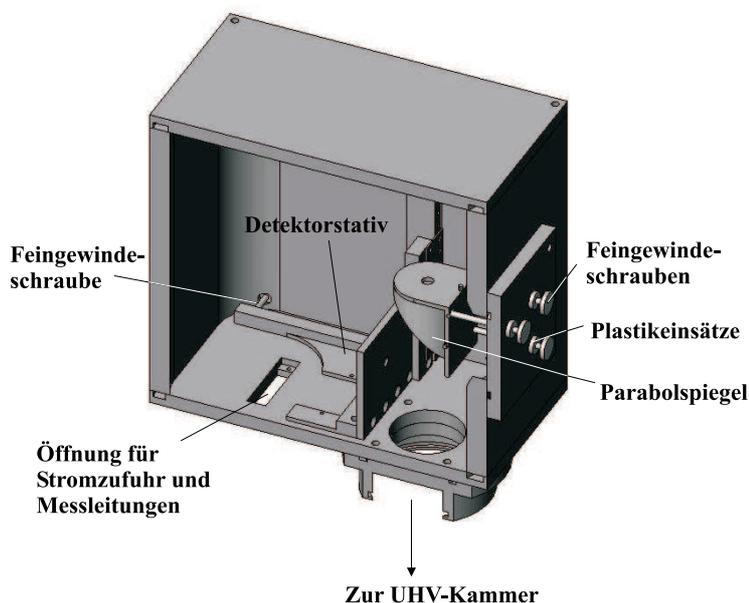


Abbildung 4.13: Detektorkammer.

Um die auftretende Reibung möglichst gering zu halten, ist es von Vorteil, mit der Einstellschraube seitlich anzugreifen. Um auch die Detektorkammer mit Stickstoff oder Druckluft zu spülen, wurde in den Boden ein Schlauchanschluss eingelassen. Er dient zum Spülen der Kammer, da auch hier das Gas wieder durch ein kleines Loch im Deckel entweichen kann. Ein anderer Anschluss im Boden dient zur Weiterleitung des Schlauchs vom Infrarotfenster nach außen. Dieses Fenster kann ebenfalls differentiell gepumpt werden. Um die Position der Detektorkammer bezüglich der UHV-Kammer immer wiederzufinden, wird eine Halterung mit der UHV-Kammer verschraubt. In diese kann die Detektorkammer immer wieder an derselben Position eingesetzt werden.

4.2.4 Das FTIR-Spektrometer

Die Proben werden mit dem Fouriertransform-Infrarot-Spektrometer untersucht. Es handelt es sich dabei um das Modell Tensor 27 der Firma Bruker. Das Gerät arbeitet in einem Spektralbereich von 370 cm^{-1} bis 7500 cm^{-1} mit Standard-KBr-Strahlteiler. Innerhalb des Spektrometers nimmt der Strahl einen Verlauf wie er in Abbildung 4.10 gezeigt ist. Dort sind auch die einzelnen Bauteile beschrieben. Es soll zunächst kurz die Funktionsweise eines solchen Spektrometers zusammengefasst werden. Das Gerät arbeitet mit einem zweiarmigen Michelson-Interferometer. Der einfallende Strahl trifft auf einen Strahlteiler, an dem

er in zwei Teilstrahlen zerlegt wird. Diese laufen entlang der beiden Arme und werden an dem festen, bzw. beweglichen Spiegel reflektiert. Danach werden die beiden Strahlen wieder zusammengeführt und können interferieren, da auf den verschiedenen Wegen ein Gangunterschied x entstanden ist. Die einfallende Welle habe die Form

$$E(x, t) = E_0 \cdot e^{i(kx - \omega t)}. \quad (4.3)$$

Nach Durchlaufen der beiden Wege ergibt sich für die Feldstärke am Detektor:

$$E(x, t) = \frac{E_0}{2} e^{i(kx - \omega t)} (1 + e^{ikx}). \quad (4.4)$$

Man erhält die Intensität $I(x)$ durch Bilden des Betragsquadrats:

$$I(x) = |E|^2 = EE^* = \frac{E_0}{2} (1 + \cos(kx)) = I_0 (1 + \cos(kx)). \quad (4.5)$$

Je nach Position des Spiegels durchläuft die Intensität demnach abwechselnd Maxima $I = I_0$ und Minima $I = 0$. In den bisherigen Annahmen ist davon ausgegangen worden, dass es sich um eine monochromatische Lichtquelle handelt. Dies ist jedoch nicht der Fall, es müssen also zusätzliche Frequenzen in den Berechnungen berücksichtigt werden. Um dies zu erreichen, wird über alle Wellenzahlen integriert und es ist außerdem zu beachten, dass der Wert I_0 nun von der Wellenzahl k abhängt:

$$I(x) = \int_0^\infty I(k) (1 + \cos(kx)) = \int_0^\infty I(k) \cos(kx) + const. \quad (4.6)$$

Eine Fouriertransformation dieses Interferogramms $I(x)$ liefert das Frequenzspektrum $I(k)$. Es ergibt nur Sinn, positive Wellenzahlen k in der Rechnung zu berücksichtigen, also $k > 0$:

$$I(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{ikx} I(x) dx. \quad (4.7)$$

Das Augenmerk liegt hier weniger auf dem Interferogramm, obwohl es bereits die gesamte Information enthält. Vielmehr ist man am Frequenzspektrum interessiert, da man mit diesem Spektrum die physikalisch relevanten Fragestellungen wesentlich einfacher bearbeiten kann. Die Fouriertransformation wird von der Software OPUS übernommen. In den folgenden Kapiteln soll die gängige Notation der Wellenzahl als ω benutzt werden. Im vorliegenden Fall war es zweckmäßig, die Wellenzahl mit k zu bezeichnen, um Missverständnisse zu vermeiden. Abbildung 4.14 zeigt einige Beispiele für Interferogramme und entsprechende Spektren.

Die Transmission des Substrats berechnet sich zu

$$\text{Transmission} = \frac{\text{Einkanalspektrum}_{\text{Probe}}}{\text{Einkanalspektrum}_{\text{Referenz}}} \quad (4.8)$$

4 Experimenteller Aufbau

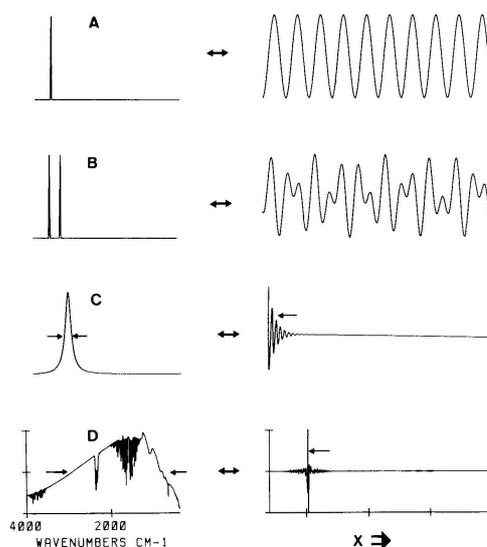


Abbildung 4.14: Beispiele für Spektren (links) und den ihnen entsprechenden Interferogrammen (rechts). **A:** eine monochromatische Linie, **B:** zwei monochromatische Linien, **C:** Lorentz-Linie, **D:** breitbandiges Spektrum einer polychromatischen Quelle [aus [23]].

Zu Beginn einer Messung ergibt sich ein Verlauf, wie er in Abbildung 4.15 zu sehen ist. Die Transmission nimmt ihren maximalen Wert an und man spricht von der 100%-Linie. Es ist zu erkennen, dass das Signal bei kleinen und großen Wellenzahlen zunehmend verrauschter wird. Dies kann erklärt werden, wenn man zunächst das Leerkanalspektrum betrachtet (vgl. Abbildung 4.16). Es ist zu sehen, dass die Intensität bei kleinen und großen Wellenzahlen deutlich abnimmt. Da das Transmissionsspektrum mit der Referenz, also dem Einkanal-spektrum von reinem Silizium, normiert wird, dividiert man bei der Berechnung durch sehr kleine Werte.

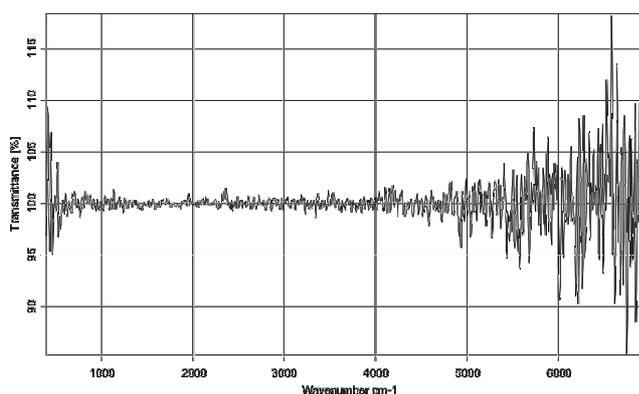


Abbildung 4.15: 100%-Linie eines Transmissionsspektrums.

Dadurch entstehen die großen Schwankungen. Durch diese Vorgehensweise der Berechnung wie sie aus Gleichung (4.8) hervorgeht, werden außerdem die Gerätefunktionen eliminiert. Bei sehr kleinen Wellenzahlen ($\omega < 400\text{cm}^{-1}$) wird das KBr undurchlässig. Dies ist bei den vorliegenden Messungen jedoch nicht von Belang.

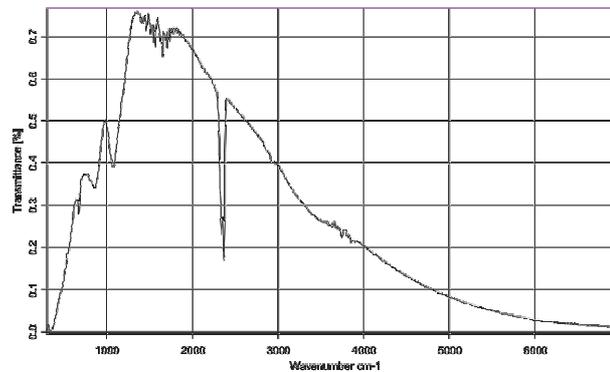


Abbildung 4.16: Leerkanaalspektrum des eingekoppelten IR-Strahls in die UHV-Kammer.

Das Rauschen läßt sich verringern, indem man die Anzahl der Scans, also die Anzahl der Einzelmessungen, variiert. Je öfter man mißt und den Mittelwert bildet, desto rauschärmer und somit aussagekräftiger ist das Resultat. Für die Experimente ist es zweckmäßig, eine Einstellung zu wählen, die das Rauschen in akzeptablen Grenzen und außerdem die Messdauer so kurz wie möglich hält. Je kürzer die Messdauer ist, desto mehr Spektren können während der Aufdampfphase aufgenommen werden. Dadurch gewinnt man mehr Informationen über den zeitlichen Verlauf des Experiments. Die Spektren in den Experimenten wurden jeweils mit 20 Scans aufgenommen, die Referenz mit 200.

4 Experimenteller Aufbau

5 Vorbereitung der Experimente

Im vorliegenden Kapitel wird ein Überblick über die Arbeitsweise mit der Apparatur gegeben. In Vorbereitung auf die Messungen sind verschiedene Vorkehrungen zu treffen, um ein möglichst aussagekräftiges Ergebnis zu erzielen.

5.1 Justierung der Bauelemente

Für das Experiment ist es von großer Wichtigkeit, dass die einzelnen Bauelemente korrekt aufeinander ausgerichtet sind. Hierzu wurden verschiedene Methoden angewendet. Es soll kurz auf die Vorgehensweisen eingegangen werden (vgl. Abbildung 4.2).

5.1.1 Der Verdampfer

Der Verdampfer muss auf den Kammermittelpunkt ausgerichtet werden. Zunächst wird ein Probenhalter in die Kammer eingeschleust, an den ein Keramikplättchen mit Markierung montiert wurde. Die Markierung soll den Kammermittelpunkt kennzeichnen. Auf einen Flansch wird eine Laserdiode aufgesetzt und der Spot auf den Mittelpunkt des gegenüberliegenden Flansches justiert. Somit ist gewährleistet, dass der Laserstrahl durch den Kammermittelpunkt verläuft. Mit einer zweiten Laserdiode und analoger Vorgehensweise findet man den Kammermittelpunkt als Schnittpunkt der beiden Laserstrahlen. Anschließend wird der Probenhalter in den Strahlengang gefahren und die Markierung mit dem Laserpunkt in Deckung gebracht. Die Markierung kennzeichnet jetzt den Mittelpunkt der UHV-Kammer. Die Blende des Verdampfers muss nun so ausgerichtet werden, dass sie mittig im entsprechenden Rohr sitzt. Hierzu wird ein längeres Rohr auf den Flansch aufgesetzt und der Kammermittelpunkt durch die Blende hindurch aus größerer Entfernung anvisiert. Der Verdampfer muss bei der Herstellung schon derart konstruiert werden, dass er nach dem Einsetzen in den Flansch auf den Mittelpunkt der Kammer ausgerichtet ist. Deswegen wird er vorab testweise in ein Rohr eingesetzt und die Position des Tiegels ebenfalls aus einiger Entfernung mit einem Fernrohr kontrolliert und gegebenenfalls modifiziert.

5.1.2 Die Reflexionsmessung

Bei der Reflexionsmessung ist die Vorgehensweise ganz ähnlich zur vorherigen. Auch hier wird zunächst der Lichtstrahl auf den Kammermittelpunkt justiert. Hier wird zur Justierung gleich der Probenhalter mit entsprechender Probe verwendet. Es ist sicherzustellen, dass

5 Vorbereitung der Experimente

die Lichtquelle auf das Silizium fokussiert wird und nicht auf Bauteilen des Probenhalters gestreut wird. Das lässt sich durch Drehen der Probe feststellen. Wird das Silizium getroffen, ist eine große Winkelabhängigkeit zu sehen, d.h. dass schon bei kleinen Änderungen des Winkels große Änderungen im Signal zu sehen sind. Es ist weiterhin darauf zu achten, dass das gemessene Signal zu Messbeginn nicht zu große Werte annimmt, da die Reflexion während des Experiments zunimmt und der Detektor daher möglicherweise in den Overload geht. Das Signal steigt während des Aufdampfens maximal um etwa 25%. Die Lichtquelle wird auf die Probe fokussiert, während die Linse, die das Detektorsignal übermittelt, defokussiert wird. Dadurch wird sichergestellt, dass der gesamte ausgeleuchtete Bereich auch detektiert wird. Es ist außerdem darauf zu achten, dass man vor dem Experiment abwartet, bis sich die Lichtquelle stabilisiert hat. Dies gilt grundsätzlich auch für andere Messungen, beispielsweise die Infrarotexperimente.

5.1.3 Das RHEED-System

Beim RHEED-System ist es wesentlich, mit einem möglichst kleinen Einfallswinkel zu messen. Er sollte maximal zwischen 1° und 2° liegen. Dadurch wird man empfindlicher für die Oberfläche. Bei der gegebenen Geometrie bedeutet das, dass der Abstand zwischen direktem und zentralem Strahl auf dem Leuchtschirm nicht größer sein sollte als 1cm. Sowohl RHEED-Gun als auch der Schirm sind fest mit der UHV-Kammer verbunden. Die Justierarbeiten beschränken sich daher auf die Einstellungen an der Wehnelt-Elektrode und den verschiedenen Spulen. Diese ändern sich mit jedem Einschleusen einer neuen Probe. Bei den RHEED-Messungen ist darauf zu achten, dass alle abmontierbaren Magnete von der UHV-Kammer entfernt werden, da die Felder sonst das Ergebnis beeinflussen.

5.1.4 IR-Messungen

Der Infrarotstrahl muss auf das Zentrum der Probe justiert werden. Hierzu verwendet man den ADC-Zähler in der Spektrometersoftware OPUS. Er gibt die Counts an, die vom Detektor registriert werden. Zunächst wird der Strahl im Vakuum derart positioniert, dass man maximale Intensität am Detektor erhält. Vorab ist zu erwarten, dass der ADC-Wert für ein gegebenes Material im Vergleich zum Vakuum deutlich abnimmt. Für Silizium fällt das Signal auf etwa 60% seines ursprünglichen Wertes. Ist sichergestellt, dass der Infrarotstrahl den Siliziumwafer trifft, wird die Position der Probe verändert. Sie wird jeweils in x- und y-Richtung durchfahren. Ändert sich die Anzahl der Counts schlagartig, hat man den Rand des Wafers oder ein anderes Material des Probenhalters erreicht. Anschließend sind die Werte der äußersten Positionen an den Mikrometerschrauben abzulesen und die Probe kann mittig zum Infrarotstrahl ausgerichtet werden. Auf ähnliche Weise kann der Durchmesser des Spots vermessen werden. Der Infrarotstrahl wird über die Kante des Substrats geführt und die Einstellungen für Maximum und Minimum der Intensität an den Mikrometerschrauben abgelesen. Zusätzlich ist das Übersetzungsverhältnis zu berücksichtigen: Der Probenhalter wird um etwa 1mm ausgelenkt, wenn die Mikrometerschraube um 0.46mm verdreht wird.

Ein Blendendurchmesser von 1mm liefert damit einen Spot auf der Probe mit einem Durchmesser von 1.84mm.

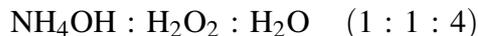
5.2 Präparation von Silizium

Für die Siliziumpräparation wurden verschiedene Methoden angewendet. Nach mehreren Durchläufen fiel die Entscheidung zugunsten einer zeitsparenden Vorgehensweise aus, die trotzdem zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Es sollen zunächst die verschiedenen Verfahrensweisen vorgestellt werden.

5.2.1 Chemische Reinigung der Oberfläche

Details zur chemischen Präparation von Siliziumoberflächen findet man in [24].

Zu Beginn der Präparation werden alle zu verwendenden Gefäße und Pinzetten im Ultraschallbad in destilliertem Wasser gereinigt und mit "Millipore"-Wasser gespült. Bei letzterem handelt es sich um bidestilliertes Wasser, das direkt vor der Präparation zusätzlich über eine "Millipore"-Reinigungssäule aktivkohlegefiltert wird. Es ist somit sauberer als handelsübliches deionisiertes Wasser, welches immer noch Spuren von Kohlenwasserstoffen enthält. Um organische Rückstände zu entfernen, werden alle Geräte zusätzlich 10 Minuten in einer Mischung aus



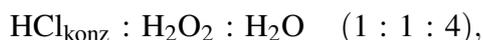
gereinigt. Um mögliche Rückstände der Oxidationslösung zu vermeiden, werden vor allem die Gefäße nochmals mehrfach in "Millipore"-Wasser gespült. Speziell für die Reinigung der Si(111)-Oberfläche wurde folgendes Verfahren verwendet:

- Vorätzen des thermischen Oxids 5 Minuten lang bei 80°C in



anschließend mehrfaches Spülen des Wafers mit "Millipore"-Wasser. Dieses Verfahren kann in Quarzglasgefäßen durchgeführt werden.

- Das Substrat wird 5 Minuten in gepufferter Flußsäure (Selectipur) bei Raumtemperatur belassen. Beim anschließenden Spülen mit "Millipore"-Wasser findet keine Benetzung mehr statt. Da alle fluoridhaltigen Lösungen auf Glas ätzend wirken, muss hier mit Teflongefäßen und Kunststoffpinzetten gearbeitet werden.
- Erneute 10-minütige Oxidation des Substrats bei 80°C in



anschließend mehrfaches Spülen mit "Millipore"-Wasser.

5 Vorbereitung der Experimente

- Ätzen in 40%iger Ammoniumfluoridlösung für $6\frac{1}{2}$ Minuten bei Raumtemperatur. Dadurch wird die Wasserstoffterminierung erreicht. Anschließend muss die Probe nach kurzem Spülen in "Millipore"-Wasser schnellstmöglich in die UHV-Kammer eingeschleust werden.

5.2.2 Herstellung von Si(111)-(7×7)

Während mehrerer Experimente hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine andere Art der Siliziumpräparation anzuwenden. Hier steht das "Flashen" im Vordergrund, d.h. die Reinigung des Siliziums durch schnellen Temperaturanstieg (vgl. Abbildung 5.1). Es war nötig, verschiedene Netzteile miteinander zu verschalten, um die Prozedur durchzuführen (vgl. Abbildung 5.2). Bei Raumtemperatur braucht es je nach Probe unterschiedlich hohe Spannungen, um den Vorgang in Gang zu setzen. Anschließend braucht es hohe Ströme, um ausreichende Temperaturen erreichen zu können. In den ähnlichen Experimenten von Jalo-chowski et al. hat sich folgende Vorgehensweise bewährt: Zunächst wird das Silizium für einige Sekunden auf 1500K erhitzt, um die Oxidschicht und Verunreinigungen zu entfernen. Das Oxid verdampft bereits bei Temperaturen um 800°C. Beim Abkühlen entsteht die (7×7)-Überstruktur. Diese Methode hat sich auch in den vorliegenden Experimenten als zuverlässig erwiesen. Für etwa 2-3 Sekunden wird ein Strom von typischerweise 12A bei 15V durch die Probe geschickt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Druck nicht über einige 10^{-8} mbar steigt. Vor Messbeginn wurde die Probe durchschnittlich etwa 10 mal auf diese Weise behandelt. Zwischen den einzelnen Durchläufen ist abzuwarten, bis sich der Druck wieder in dem anfänglichen Bereich eingestellt hat. Durch dieses Verfahren umgeht man ein längeres Ausheizen der Probe. Durch langes Heizen können Verunreinigungen des Probenhalters auf das Substrat diffundieren. Der Prozedur geht lediglich eine Reinigung des Wafers im Ultraschallbad voraus: Zuerst wird das Substrat in Aceton gereinigt, anschließend in Methanol.



Abbildung 5.1: Glühendes Silizium im Vakuum. Eine homogene Stromverteilung führt zu einer homogenen Emission und somit zu einer gleichmässigen Wärmeverteilung.

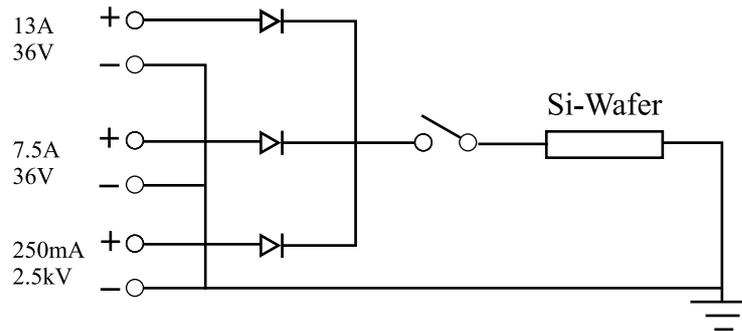


Abbildung 5.2: Schaltplan zum Flashen der Siliziumprobe.

5.2.3 Herstellung von Si(111)-(6×6)Au

Bei Raumtemperatur werden etwa 1.2 ML Gold auf das Substrat aufgebracht. An dieser Stelle soll kurz erläutert werden, in welcher Art und Weise der Begriff Monolage im Folgenden zu verstehen ist.

Man geht davon aus, dass sich ein Goldatom pro Silizium-Elementarzelle anlagert (vgl. Abbildung 5.3).

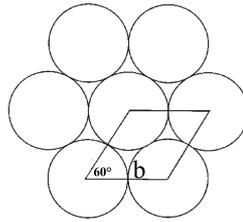


Abbildung 5.3: Primitive Elementarzelle von Si(111).

Das durch das Parallelogramm gekennzeichnete Gebiet hat den Flächeninhalt

$$F = b^2 \cdot \sin 60^\circ, \quad (5.1)$$

wobei

$$b = \frac{\sqrt{2}a_{\text{Si}}}{2}. \quad (5.2)$$

Der Term $\frac{\sqrt{2}a_{\text{Si}}}{2}$ beschreibt den Abstand zwischen zwei Siliziumatomen. Auf diese Fläche lagert sich jeweils ein Goldatom an. Eine Monolage Gold auf der Oberfläche lässt sich dann berechnen durch

5 Vorbereitung der Experimente

$$d_{\text{Au}}^{\text{ML}} = \frac{V_{\text{Au}}^{\text{PEZ}}}{F} = \frac{a_{\text{Au}}^3 \cdot \frac{1}{4}}{b^2 \sin 60^\circ}. \quad (5.3)$$

Hier beschreibt $V_{\text{Au}}^{\text{PEZ}}$ das Volumen der primitiven Elementarzelle von Gold. Berechnet man dieses Volumen durch die dritte Potenz der Gitterkonstanten a , so muss anschließend durch die Anzahl der Goldatome dividiert werden, die sich in diesem Volumen befinden. Gold hat eine kubisch flächenzentrierte Struktur und somit vier Atome im Volumen a_{Au}^3 . Man erhält die Dicke einer Monolage, indem man das gegebene Volumen auf seine Grundfläche bezieht. Im vorliegenden Fall handelt es sich hierbei wie bereits erwähnt um die Silizium-Elementarzelle. Somit ist man in der Lage, die Monolagenschichtdicke zu berechnen, wenn die Gitterkonstante des Materials bekannt ist. In den Experimenten wurde entweder Blei oder Gold auf die Probe aufgedampft. Für die beiden Materialien gelangt man zu folgenden Ergebnissen:

Au: 1 nm = 7.5 ML,
Pb: 1 nm = 4.19 ML.

Nachdem etwas mehr als eine Monolage Gold auf das Substrat aufgebracht wurde, wird für 10 Sekunden auf etwa 600°C- 700°C erhitzt und die Temperatur innerhalb der nächsten 90 Sekunden allmählich wieder heruntergefahren. Der Phasenübergang von Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Au zu Si(111)-(6×6)Au findet bei ca. 300°C statt. Es wird mit Stromfluss geheizt, wobei sich folgende Vorgehensweise als zuverlässig erwiesen hat:

- Probe flashen mit $I = 12\text{A}$, $U = 15\text{V}$
- 1.2 ML Gold aufdampfen
- Heizen bis ca. 600°C - 700°C: $I = 1.5\text{A}$, $U = 10\text{V}$
- Abkühlen bis ca. 300°C: alle 10 Sekunden den Strom um 0.1A verringern bis $I = 150\text{mA}$
- Abkühlen bis Raumtemperatur: alle 20 Sekunden den Strom um 0.02A verringern bis $I = 0\text{A}$

5.2.4 Herstellung von Si(335)-(6×6)Au

Bei der gestuften Oberfläche ist zu beachten, dass deutlich weniger Gold auf das Substrat aufgebracht werden muss. Es hat sich gezeigt, dass 0.28ML ein geeigneter Wert ist, um die gewünschte Struktur herzustellen (vgl. [16]). Die dann folgende Prozedur verläuft analog zur Herstellung von Si(111)-(6×6)Au.

5.3 Stabilität der Messapparatur

Bevor mit den Aufnahmen der Messdaten begonnen werden kann, muss sichergestellt werden, dass sich das System während der Messung stabil verhält. Es ist zu beobachten, ob sich vor Beginn der Messung die Werte bereits in Abhängigkeit von der Zeit leicht ändern. Abbildung 5.4 zeigt ein Beispiel für die Transmission des infraroten Lichts in Abhängigkeit von der aufgedampften Schichtdicke. Es ist vermerkt, zu welchen Zeitpunkten der Aufdampfvorgang begonnen und beendet wurde. Da sich die Schichtdicke vor Öffnen und nach Schließen des Shutters nicht ändert, sollte die Transmission im Idealfall dort einen konstanten Verlauf zeigen. Dieses Verhalten ist in den vorliegenden Experimenten in allen Fällen gegeben. Wäre die Transmission vor Öffnen und nach Schließen des Shutters monoton fallend, müsste dies auch bei der Analyse der Spektren berücksichtigt werden. Das Besprochene gilt ebenfalls für die Reflexionsmessungen mit sichtbarem Licht.

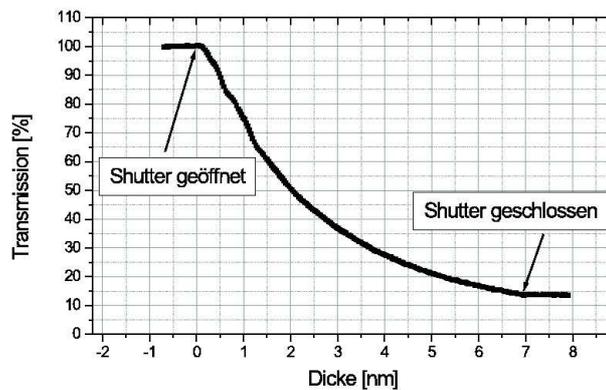


Abbildung 5.4: Illustration der Stabilität des Meßsystems. Vor und nach dem Aufdampfen sollte die Transmission einen konstanten Wert annehmen.

5.4 Temperaturmessung

Die Messung der Temperatur kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Zum einen ist es möglich, die Temperatur aus der Strahlungsverteilung der geheizten Probe zu ermitteln. Diese leuchtet im sichtbaren Bereich und man kann die Farbe mit Literaturdaten vergleichen und die Temperatur somit durch Vergleiche feststellen. Diese Methode dient jedoch nur einer groben Einteilung der Proben temperatur. Zur genaueren Analyse wurden zwei weitere Möglichkeiten detaillierter untersucht.

5.4.1 Temperaturbestimmung durch das Emissionsspektrum

Eine interessante Art die Temperatur zu bestimmen, ist die Aufnahme eines Emissionsspektrums des glühenden Siliziums, denn es lässt sich der Planckschen Strahlungskurve auf eindeutige Weise eine Temperatur zuordnen:

$$E(T, \lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1}. \quad (5.4)$$

Abbildung 5.5 zeigt ein Beispiel für das Emissionsspektrum einer geheizten Siliziumprobe.

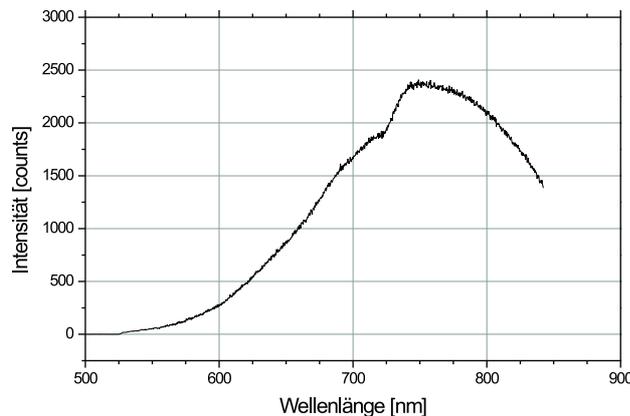


Abbildung 5.5: Beispiel für ein Emissionsspektrum von glühendem Silizium.

Zur Temperaturmessung benutzt man die Steigung der Flanke auf der hochfrequenten Seite des Spektrums, die auf den mittleren Wert normiert wird:

$$D(T, \lambda) = \frac{E(T, \lambda + \Delta\lambda) - E(T, \lambda)}{E(T, \lambda + \Delta\lambda) + E(T, \lambda)}. \quad (5.5)$$

Somit wird der Einfluss des Emissionsvermögens und gleichzeitig auch der Einfluss von spektrometerspezifischen Parametern (der Detektor reagiert möglicherweise bei verschiedenen Frequenzen unterschiedlich empfindlich) berücksichtigt.

Vorab wurden Messungen im Pumpstand durchgeführt, um die Experimente später in der Ultrahochvakuumkammer unter den bestmöglichen Bedingungen durchzuführen. Es handelt sich dabei um ein kleines Volumen, das mit einer Turbomolekularpumpe als letzter Stufe schnell ausgepumpt werden kann. Am Pumpstand hat man die Möglichkeit, zügige Transfers durchzuführen und gegebenenfalls Bauteile wie Probenhalter oder Bleiverdampfer vorab bereits zu testen. Auch die hier vorgestellte Methode zur Temperaturbestimmung wurde dort vorab untersucht (vgl. Abbildungen 5.6 und 5.1).

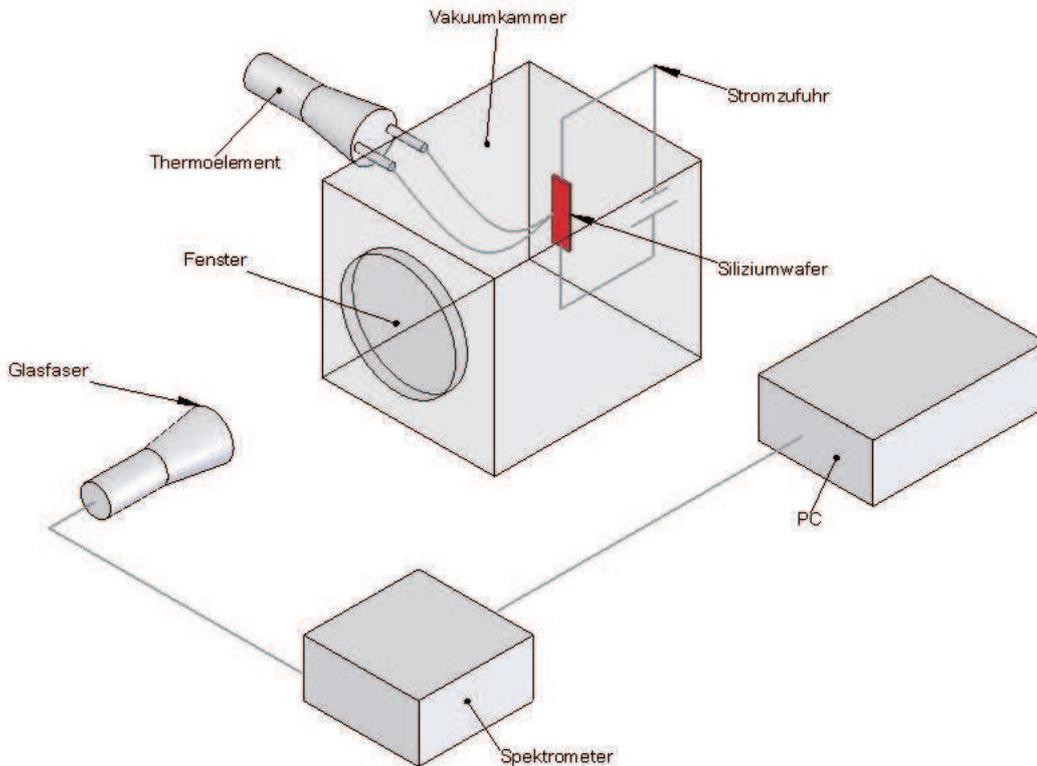


Abbildung 5.6: Testaufbau zur pyrometrischen Temperaturmessung mit Heizung durch Stromfluß.

In verschiedenen Experimenten in der UHV-Kammer wurde überprüft, ob sich die Temperatur aus der Steigung des Emissionsspektrums sinnvoll und reproduzierbar ermitteln lässt. Hierzu wurden zunächst verschiedene Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, wobei die Temperatur zunächst mittels Thermoelement gemessen wurde. Aus den gewonnenen Daten konnte eine Eichkurve ermittelt werden, die der Temperatur die jeweilige normierte Steigung der Planckschen Strahlungskurve eindeutig zuordnet. Diese Zuordnung der beiden Größen wurde in ein Labviewprogramm implementiert, welches somit die Emissionsspektren aufnehmen und gleichzeitig die ermittelte Temperatur darstellen konnte. Die Temperatur wurde erneut gleichzeitig mit einem Thermoelement bestimmt und der so gemessene Wert mit dem der neuen Methode verglichen. Die beiden Werte wichen bis zu einem Absolutwert von 60°C voneinander ab. Es ist anzunehmen, dass die Bestimmung der Eichkurve bei diesem Prozess den größten Fehler liefert. Es ist von großer Wichtigkeit, dass das Thermoelement bei dieser Messung guten Kontakt zur Probe hat und gleichzeitig selbst möglichst wenig Wärme abführt. Dies wird durch sehr dünne Drähte erreicht, die mit leichtem Druck federnd gegen die Probe gedrückt werden, doch war bei der Eichmessung die Kontaktierung u.U. nicht optimal. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind außerdem die Rah-

menbedingungen (Druck, thermischer Kontakt zum Probenhalter etc.) zum Zeitpunkt der Bestimmung der Eichkurve unterschiedlich zu denen der späteren Messungen.

5.4.2 Temperaturbestimmung durch Widerstandsmessung

Einen besseren Ansatz zur Temperaturbestimmung bietet die Widerstandsmessung. Diese ist dann sinnvoll einsetzbar, wenn wir uns in dem Temperaturbereich befinden, in dem die Eigenleitung einsetzt, unterschiedliche Dotierungen der Probe also keine Rolle mehr spielen. Vorab wurde der Widerstand von Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die theoretischen Grundlagen hierzu sind in den Abschnitten 3.1.3 und 3.1.4 beschrieben. Es hat sich gezeigt, dass sich diese Theoriekurven nur unkomfortabel und unzureichend an die gemessenen Werte anfitzen lassen. Im vorliegenden Versuch hat es sich als zweckmäßiger erwiesen, eine phänomenologische Beschreibung zu benutzen, die [25] entnommen wurde:

$$\log_{10} \sigma_i = 4.247 - 2.924 \cdot 10^{-3} T^{-1}, \quad (5.6)$$

wobei σ_i die intrinsische Leitfähigkeit bis 1273K bezeichnet. Es wird σ_i in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und die Temperatur T in K angegeben. Mit dieser Beschreibung und den gemessenen Werten gelangt man zu einer Darstellung gemäß Abbildung 5.7.

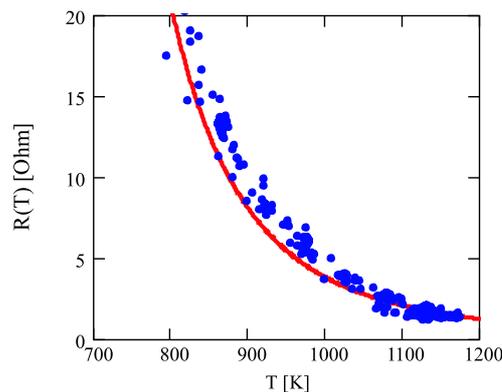


Figure 5.7: Widerstand von Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linie gibt den Verlauf der phänomenologischen Beschreibung wieder, die Punkte kennzeichnen Meßwerte.

Aufgrund der zufriedenstellenden Übereinstimmung wurde dieser phänomenologische Ausdruck ins Messprogramm (Labview) implementiert. Der Widerstand der Probe wird bestimmt und unter Berücksichtigung der geometrischen Abmessungen (vgl. Gleichung (3.3)) errechnet man die Temperatur. Zur Eichung der Temperaturmessung wurde hier ein Thermoelement mit Glas auf dem Substrat fixiert. Hierzu wurde das Glas geschmolzen und aufgetropft. Offensichtlich war der Wärmekontakt hier wesentlich besser als bei der Versuchsreihe in Abschnitt 3.1.3.

6 Experimente, Auswertung und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die durchgeführten Messungen vorgestellt und diskutiert. Die einzelnen Experimente unterteilen sich jeweils in Messungen im Infrarotbereich, im sichtbaren Bereich und in die Aufnahme von RHEED-Bildern. Die RHEED-Bilder dienen in erster Linie dazu, die Oberfläche der Probe zu charakterisieren, um beispielsweise den Zustand der Probe zum Zeitpunkt des Messbeginns zu bestimmen. Sie wurden bereits in Abschnitt 4.1.6 beschrieben und sollen hier nicht näher ausgeführt werden. Die Abfolge der einzelnen Abschnitte sind inhaltlich derart gegliedert, dass ein Experiment jeweils verschiedenen Untersuchungen dienlich ist:

- Einfluß der Oberflächenpräparation:
Blei auf Si(111)-(7×7) bei -150°C (LN),
Blei auf Si(111)-(6×6)Au bei LN,
- Einfluß der gestuften Oberfläche:
Blei auf Si(111)-(6×6)Au bei LN,
Blei auf Au/Si(335) bei LN,
- Einfluß der Temperatur:
Blei auf Au/Si(335) bei LN,
Blei auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur (RT),
- Einfluß der Polarisierung:
Blei auf Au/Si(335) bei RT,
Blei auf Au/Si(335) bei RT mit Polarisator.

Zunächst werden die Ergebnisse der einzelnen Teilbereiche einzeln vorgestellt und analysiert. Am Ende der Abschnitte werden sie zusammen diskutiert.

6.1 Pb/Si(111)-(7×7)

In diesem Teil der Arbeit wird vorgestellt, wie Bleifilme auf einer Si(111)-(7×7)-Oberfläche hergestellt wurden. Zum einen soll dadurch geklärt werden, ob es gelingt, eine gute Oberfläche des Substrats zu realisieren. Die Messungen dienen weiterhin zu Vergleichszwecken für spätere Versuche, in denen gestufte Substrate verwendet werden. Es soll geklärt werden, ob

es möglich ist, mit Infrarotspektroskopie die gleichen physikalischen Phänomene am System zu beobachten wie das beispielsweise für Gleichstrommessungen der Fall ist. Außerdem ist davon auszugehen, dass die Spektroskopie weitere Informationen liefert, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind.

Für dieses Experiment wurde eine Probe mit Spezifikationen verwendet, wie sie in Tabelle 6.1 angegeben sind.

Tabelle 6.1: Materialdaten der Probe für das Experiment Pb/Si(111)-(7×7).

Dicke	375μm
Breite	5mm
Länge	20mm
Vorderseite	poliert
Rückseite	poliert
Orientierung	(111)
Typ	n-Typ
Dotiersubstanz	Phosphor
Spez. Widerstand	1-10 Ωcm

Die Messungen im vorliegenden Versuchsteil wurden alle bei gekühlter Probe durchgeführt. Der Probenhalter erreicht bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff Temperaturen von bis zu -150°C . In dieser Messreihe wurde zunächst die Si(111)-(7×7)-Struktur hergestellt. Die Probe wurde aus dem Strahlengang herausgefahren und die Aufdampfrate des Bleis sowohl zu Beginn der Messungen als auch am Ende bestimmt. Da die beiden Werte minimal voneinander abwichen, wurde hier später ihr Mittelwert ($R = 2.2 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$) herangezogen, um die Messergebnisse auszuwerten. Nachdem die Aufdampfrate ermittelt wurde, wird der Shutter des Verdampfers geschlossen, die Probe an ihre ursprüngliche Position gefahren und die einzelnen Messungen gestartet. Zunächst wird die Stabilität der einzelnen Signale abgewartet, erst dann wird der Shutter wieder geöffnet (vgl. Abschnitt 5.3). Es ist darauf zu achten, dass die Messungen aufeinander synchronisiert werden, es sollte beispielsweise bei allen vermerkt werden, zu welchem Zeitpunkt der Shutter geöffnet wurde. Das Experiment wurde dreimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen und um eventuell einmalig auftauchende Phänomene zu charakterisieren. Insgesamt wurden etwa 24ML Blei auf die Probe aufgebracht. Während des Aufdampfens betrug der Druck in der Kammer im Mittel $7 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$.

6.1.1 Messergebnisse der IR-Spektroskopie

Es soll zunächst ein Überblick über die Messdaten gegeben werden. Ein Durchlauf der Versuchsreihe wurde exemplarisch herausgenommen (vgl. Abbildung 6.1). Das erste Spektrum befindet sich bei 100%. Während des Aufdampfens wird der Film dicker und weniger Licht

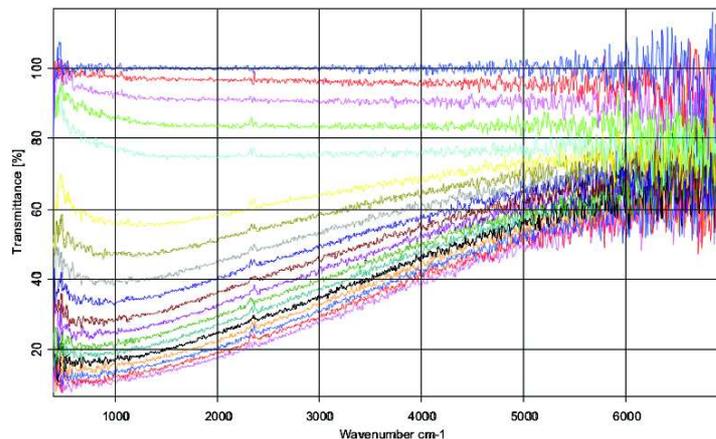


Abbildung 6.1: IR-Spektren während der Pb-Evaporation auf Si(111)-(7×7). Zwischen zwei gezeigten Spektren wurden je 0.35nm Blei aufgedampft. Es ist jedes 10. Spektrum dargestellt.

wird transmittiert. Die Spektren wandern nach unten. Die Struktur bei etwa 2300cm^{-1} entspricht der infrarotaktiven Streckschwingung des linearen Moleküls CO_2 . Das Restgas befindet sich noch im Strahlengang des Spektrometers, welcher mit trockener Luft gespült wird. Während des Versuchs ändert sich also die Menge des Gases geringfügig und man sieht die sich verändernde Konzentration relativ zum Zeitpunkt der aufgenommenen Referenz.

6.1.2 Analyse und Fitergebnisse der IR-Messungen

Man erkennt bereits in den Rohdaten, dass dem Signal im Bereich von 1000cm^{-1} die größten Änderungen widerfahren. Nun ist es interessant, sich die zeitliche Entwicklung der Transmission anzuschauen, um zusätzliche Information zu gewinnen. Da die zeitliche Entwicklung der Änderung der Schichtdicke entspricht (eine konstante Aufdampfrate vorausgesetzt), wird im Folgenden stets die Transmission in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. Auf diese Weise kann man feststellen, bei welchen Dicken Veränderungen eintreten. Um ein rauschärmeres Signal analysieren und Strukturen besser auflösen zu können, wurde über die zu untersuchenden Spektralbereiche integriert. Falls nicht explizit anders beschrieben, wurde jeweils über 100cm^{-1} integriert, also im Fall von 1000cm^{-1} von 950cm^{-1} bis 1050cm^{-1} . Abbildung 6.2 zeigt die Transmission während des Wachstums eines Bleifilms auf Si(111)-(7×7).

Zu Beginn des Aufdampfens bleibt das Signal kurzzeitig konstant. Das aufgedampfte Material hat noch keinen Einfluß auf die Transmission. Bis zu einer Schichtdicke von etwas mehr als 1.5nm nimmt die Transmission für verschiedene Wellenzahlen annähernd den gleichen Verlauf. Lediglich im Fall von 1000cm^{-1} zeigt sich bereits in diesem Bereich ein etwas anderes Verhalten, und zwar ein leicht größerer Wert für die Transmission. Dann zeigt sich eine plötzliche Abnahme im Signal, besonders deutlich für die kleineren Wellenzahlen. Anschließend entwickelt sich allmählich wieder ein ähnlicher Verlauf für alle Frequenzen.

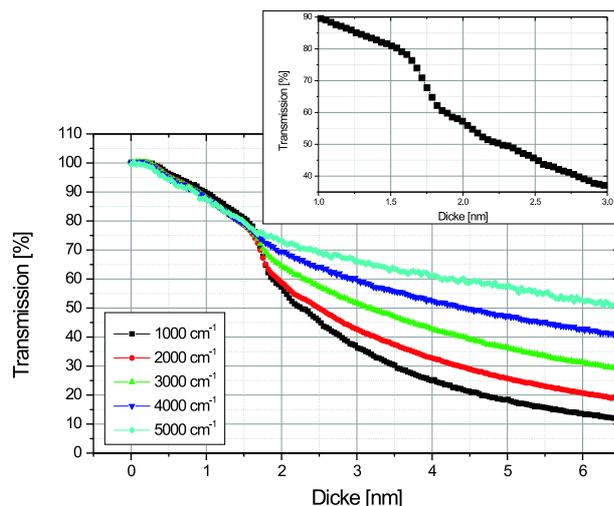


Abbildung 6.2: Zeitliche Entwicklung der Transmission während des Wachstums von Pb auf Si(111)-(7×7) für verschiedene Wellenzahlen. Im Inset ist der Bereich um den Phasenübergang für 1000cm⁻¹ vergrößert dargestellt. Es ist 1nm = 4.2ML.

Zunächst soll anhand dieses Beispiels noch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dargestellt werden. Das Experiment wurde dreimal durchgeführt, mit jeweils anderen Aufdampfzeiten. Abbildung 6.3 zeigt erneut die zeitliche Entwicklung der Transmission bei 1000cm⁻¹. Offensichtlich gibt die Messapparatur die Ergebnisse verschiedener Durchläufe in gleicher Weise wieder. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die Präparation in allen drei Fällen gleichermaßen gut gelungen ist. Bei der Bestimmung der Schichtdicke wird angenommen, dass die Aufdampfrate während des gesamten Experiments konstant ist. Trotzdem kann es jedoch zu Schwankungen kommen, was eine fehlerhafte Bestimmung der Filmdicke zur Folge hat. Angesichts der gleichen Verläufe kann an dieser Stelle bereits ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Ergebnissen um einmalige Phänomene handelt. Der Bereich von 1000cm⁻¹ wurde ausgewählt, weil hier die größten Änderungen zu sehen sind. Der Verlauf läßt sich grob in drei Teilbereiche gliedern. Zunächst sinkt die Transmission ohne erkennbare Strukturen im Signal, dann nimmt sie bei einer Dicke von ca. 1.5nm rapide ab. Nach dem Abfall, im dritten Teilbereich, sind leichte Oszillationen im Signal zu erkennen. Ihre Ursache wird später in diesem Abschnitt behandelt.

Wie bereits in Abschnitt 2.5 beschrieben, wurden die Spektren mit dem Drude-Modell gefittet. Für die Darstellung wurden jeweils Spektren bei bestimmten Filmdicken ausgewählt (vgl. Abbildung 6.4).

Es soll kurz geprüft werden, ob die Annahme eines freien Elektronengases gerechtfertigt ist. Es muss die mittlere freie Weglänge deutlich größer sein als der typische Atomdurchmesser oder die Gitterkonstante $a_{\text{Pb}} = 4.95\text{\AA}$. Die Parameter, die in den einzelnen Fits angepasst werden, sind Plasmafrequenz ω_{P} und Stoßrate ω_{τ} . Aus der Stoßrate erhält man die Stoßzeit

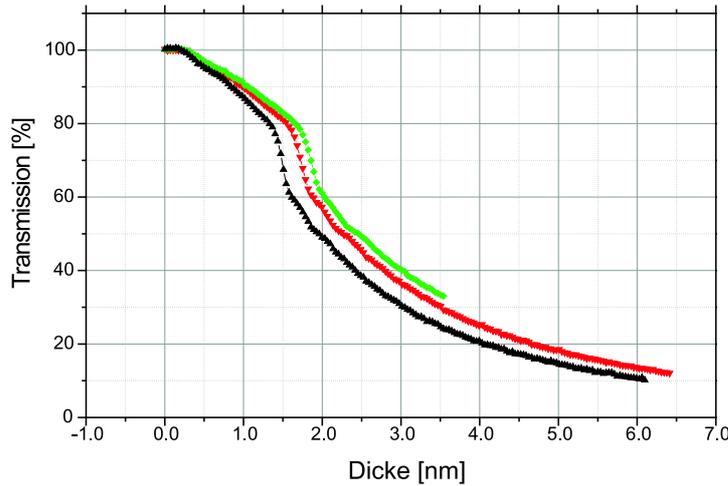


Abbildung 6.3: Drei gleiche Messungen zum Filmwachstum von Blei auf Si(7×7). Die Ergebnisse können mit dem Meßaufbau zufriedenstellend reproduziert werden.

τ und kann die mittlere freie Weglänge über $l_{\text{frei}} = v_F \tau$ ermitteln. Hierbei entspricht v_F der Fermigeschwindigkeit im Material. Für Blei ist $v_F = 1.38 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Wenn die mittlere freie Weglänge also größer sein soll als die Gitterkonstante, gilt für die Stoßrate (in $[\text{cm}^{-1}]$) $\omega_\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c\tau} = \frac{l_{\text{frei}}}{cv_F}$. Die Stoßrate muß also kleiner sein als ca. 92900cm^{-1} . Dies ist in allen Fällen gegeben.

Da in den Fits sowohl Stoßrate ω_τ als auch Plasmafrequenz ω_P als Fitparameter eingehen, kann man sich deren Entwicklung während des Filmwachstums genauer betrachten (vgl. Abbildung 6.5). Man entnimmt den Fits in Abbildung 6.4, dass die Übereinstimmung im Bereich bis zu 2nm nicht zufriedenstellend ist. Insofern ist Vorsicht angebracht, wenn man konkrete Aussagen über die Fitergebnisse macht und daraus Schlüsse zieht. Im Diagramm ist ω_P auf den Bulkwert 62000cm^{-1} und ω_τ auf den Bulkwert bei gekühlter Probe (120K) 530cm^{-1} normiert (siehe Tabelle 2.1). Diese beiden Werte wurden bei sämtlichen Auswertungen der beiden Drudeparameter verwendet. Da die Plasmafrequenz quadratisch in die Leitfähigkeit eingeht, wird hier die entsprechende Abhängigkeit aufgetragen. Weiterhin ist die Abweichung vom Drude-Modell als durchgezogene Linie dargestellt. Der Absolutwert soll in diesem Zusammenhang keine Rolle spielen. Es soll gezeigt werden, wie gut die Spektren im Laufe der Aufdampfphase von der Theorie beschrieben werden. Hierzu sind nur die Relativwerte von Interesse. Man sieht, dass der Fehler der Fits zu kleinen Schichtdicken übergehend sehr schnell ansteigt, so dass man wenig über die Echtheit der Ergebnisse für die Fitparameter aussagen kann. Von großen Schichtdicken kommend steigt die Abweichung bis $d = 2.5 \text{nm}$ um nahezu eine Größenordnung an. Die Spektren werden in diesem Bereich durch das Modell also deutlich schlechter beschrieben als bei größeren Filmdicken. Dies geht wie bereits erwähnt ebenfalls aus Abbildung 6.4 hervor. Aus diesem Grund ergibt es Sinn, eine etwas abgewandelte Vorgehensweise zu wählen. Da die Fits vor allem im Bereich kleiner Wellenzahlen $\omega < 1500 \text{cm}^{-1}$ abweichen, wurden zusätzliche Simulationen durchgeführt, die die Spektren nur im Bereich von 1500cm^{-1} bis 4000cm^{-1} beschreiben (siehe

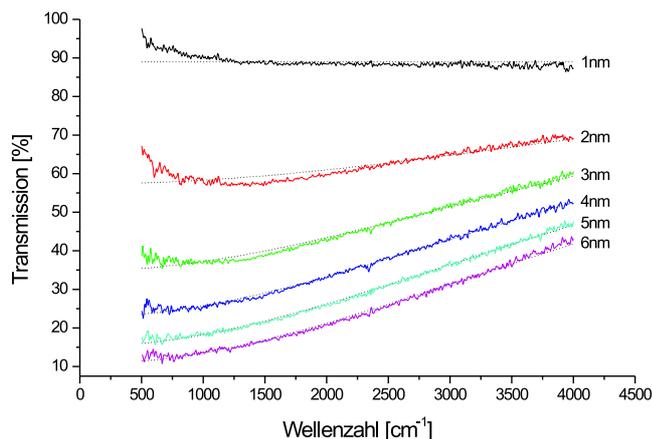


Abbildung 6.4: IR-Spektren von Pb auf Si(111)-(7×7) (durchgezogen). Fit mit Drude-Modell (gestrichelt).

Abbildung 6.6).

Schon auf den ersten Blick sieht man eine deutlich bessere Übereinstimmung, vor allem bei geringen Schichtdicken. Es ist zu erwarten, dass auch die Fitparameter nun genauere Schlüsse auf die eigentlichen physikalischen Hintergründe zulassen. Sie sind in Abbildung 6.7 zu sehen.

6.1.3 Diskussion

In den Rohdaten ist zunächst zu erkennen, dass gegen Ende des Experiments die Transmission relativ zur unbedampften Probe mit steigender Wellenzahl zunimmt. Zu Beginn des Experiments, bei noch geringen Bleimengen auf der Probe, sinkt die Transmission zu großen Wellenzahlen hin leicht ab. Charakteristisch ist das Spektrum, bei dem die Transmission nahezu unabhängig von der Wellenzahl verläuft. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Perkolation* (vgl. [26]). Bei dieser Dicke beginnen sich die entstehenden Strukturen auf dem Substrat gegenseitig zu berühren. Es findet sich ein durchgängiger Pfad von einer Substratkante zur anderen und die Gleichstromleitfähigkeit des Adsorbats setzt ein. Es handelt sich dabei nicht zwingend um einen geschlossenen Film. Auffällig ist weiterhin ein größerer Sprung zwischen dem fünften und dem sechsten aufgetragenen Spektrum. Dieser ist bei etwa 1000 cm^{-1} am ausgeprägtesten und deutet auf Veränderungen hin.

In RHEED-Messungen sind ähnliche Phänomene zu beobachten wie sie in Abbildung 6.2 gezeigt sind. Abbildung 6.8 zeigt Intensitätssoszillationen des RHEED-Strahls während des Bleiwachstums auf dem vorliegenden Substrat wie sie bereits im theoretischen Teil (vgl. 4.1.6) angesprochen wurden. Man findet in [27], dass der Bleifilm bis zu einer kritischen Dicke amorph aufwächst. In den RHEED-Beugungsbildern macht sich dies dadurch bemerk-

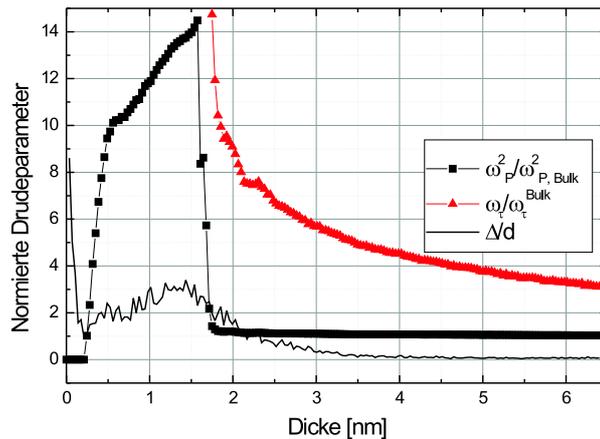


Abbildung 6.5: Experiment Pb auf Si(111)-(7×7). Stoßrate ω_τ und Plasmafrequenz ω_p als Funktion der Filmdicke, beide auf die Bulkwerte normiert. Als durchgezogene Linie ist die Abweichung Δ vom Drude-Modell normiert auf die jeweilige Schichtdicke d dargestellt.

bar, dass währenddessen keinerlei Streifen zu beobachten sind. Nach der kritischen Dicke kommt es zum Phasenübergang in den kristallinen Zustand, ab dem auf dem RHEED-Bild Beugungsmuster zu erkennen sind. Dies ist im IR-Transmissionsverhalten als der deutlichste Effekt zu erkennen.

Man entnimmt den Fits von 500 bis 4000cm^{-1} , dass die Theorie für große Filmdicken gut mit den gemessenen Spektren übereinstimmt. Das Drude-Modell basiert jedoch auf den Annahmen für Bulk-Material, so dass bei kleineren Filmdicken sichtbare Unterschiede zwischen Theorie und Experiment auftauchen. Das Modell geht außerdem von einem geschlossenen Film auf dem Siliziumsubstrat aus. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass der Film noch nicht ganz geschlossen ist, obwohl er schon leitfähig ist. Weiterhin ist darauf hinzuweisen, dass eigentlich noch eine Frequenzabhängigkeit der beiden Parameter ω_p und ω_τ zu berücksichtigen wäre (siehe [26]). Dies wurde in den vorliegenden Simulationen jedoch nicht mit einbezogen.

Gegenüber der Darstellung der Fitparameter aus Abbildung 6.5 ist das Maximum der Abweichung in Abbildung 6.7 verschwunden. Von großen Dicken kommend bis $d = 2.5\text{nm}$ wächst der Fehler bei den Fits von 1500 bis 4000cm^{-1} nicht mehr um eine Größenordnung, sondern nur noch um Faktor 2. Ab dem Bereich $d = 1.5$ bis $d = 1.8\text{nm}$ werden allerdings auch diese Simulationen unbrauchbar. Der Inset in Abbildung 6.7 zeigt den vergrößerten Bereich 1.5 bis 3nm . Es ist zu sehen, dass in erster Linie die Streuung an Defekten dominiert: Die Oszillationen von ω_τ sind weit deutlicher ausgeprägt als die von ω_p . Um zu sehen, ob die Änderung der Drudeparameter mit dem Transmissionssignal korreliert, wurden beide zur Übersicht in Abbildung 6.9 aufgetragen. In der kristallinen Phase ist die Änderung der

6 Experimente, Auswertung und Diskussion

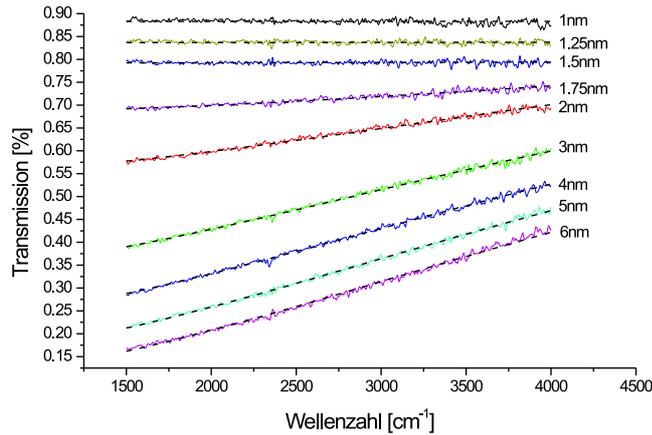


Abbildung 6.6: IR-Spektren von Pb auf Si(111)-(7×7) (durchgezogen). Fit mit Drude-Modell (gestrichelt) von 1500 bis 4000cm⁻¹.

Transmission offensichtlich auf die Änderung der Stoßrate zurückzuführen.

Die Oszillationen im Transmissionssignal lassen insofern eine Interpretation für das Filmwachstum zu, als dass es sich scheinbar um Lagenwachstum handelt. Für kleinere Dicken lässt die Simulation keine Aussagen zu. Der Verlauf kann als Oszillation des Spekularitätsparameters p gedeutet werden (vgl. Abschnitt 2.3). Die Streuzentrendichte an der Oberfläche schwankt periodisch und somit auch die die Streurrate und die Leitfähigkeit. Eine Änderung der elektronischen Struktur ist nur andeutungsweise zu erkennen. Dies folgt unter anderem aus der Tatsache, dass der Film bereits 2nm dick ist. Auswirkungen der Bandstruktur und somit Änderungen der Plasmafrequenz sind bei kleineren Dicken zu erwarten. Für den Gleichstromfall, also $\omega = 0$, entnimmt man Gleichung (2.13), dass die Leitfähigkeit unmittelbar vom Term $\frac{\omega_p^2}{\omega_\tau}$ abhängt. Die Änderungen der Leitfähigkeit und damit der Absorption, bzw. Transmission sind also auf Streueffekte zurückzuführen.

Nach Gleichung (2.28) ist $\sigma \sim d$. Damit gelangt man für konstante Plasmafrequenz zur Relation $(\omega_\tau - \omega_{\tau,\text{bulk}}) \sim \frac{1}{d}$. Diese Abhängigkeit läßt also auf den CSE schließen. Um darzulegen, dass im vorliegenden Experiment ein CSE vorliegt, wurden in Abbildung 6.10 die entsprechenden Größen aufgetragen. Es ist zu sehen, dass im Bereich von etwa 2.3nm das lineare Verhalten einsetzt. Unterhalb dieser Schichtdicke setzen die Oszillationen ein, für große Schichtdicken sollte sich die Stoßfrequenz dem Wert für Bulkmaterial annähern. Man entnimmt dem Verlauf, dass dieses Verhalten zutrifft. In den folgenden Abschnitten werden diese Zusammenhänge nochmal aufgegriffen und näher erläutert.

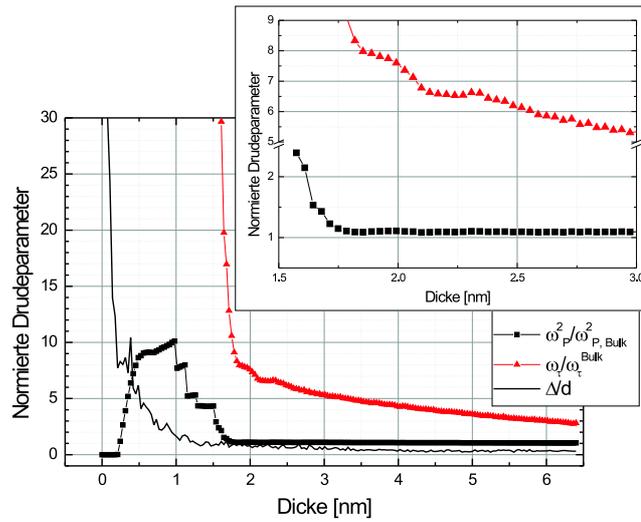


Abbildung 6.7: Experiment Pb auf Si(111)-(7×7). Stoßrate ω_τ und Plasmafrequenz ω_p als Funktion der Filmdicke, beide auf die Bulkwerte normiert. Ergebnisse aus den Fits von 1500 bis 4000cm^{-1} . Als durchgezogene Linie ist die Abweichung Δ vom Drude-Modell normiert auf die jeweilige Schichtdicke d dargestellt.

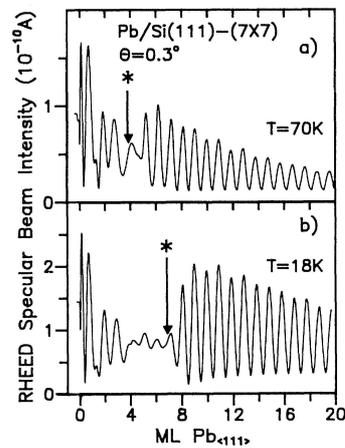


Abbildung 6.8: RHEED-Intensität Oszillationen während des Wachstums von Pb auf Si(111)-(7×7) bei verschiedenen Temperaturen. Der Stern markiert die Filmdicke, ab der Streifen im RHEED-Beugungsbild zu sehen sind [aus [27]].

6 Experimente, Auswertung und Diskussion

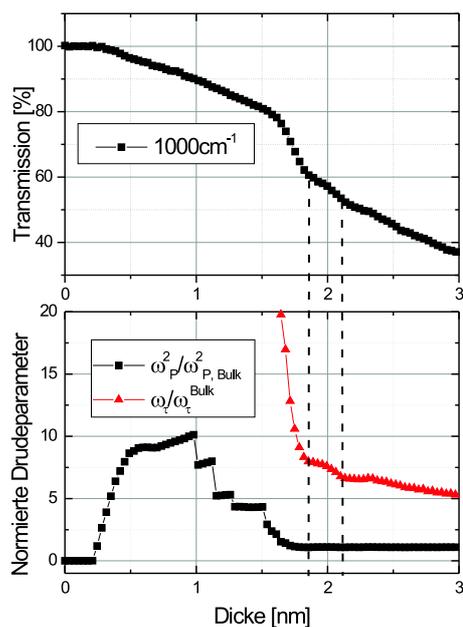


Abbildung 6.9: Experiment Pb auf Si(111)-(7×7). Vergleich des Transmissionsverhaltens bei 1000cm^{-1} mit den gefitteten Drudeparametern.

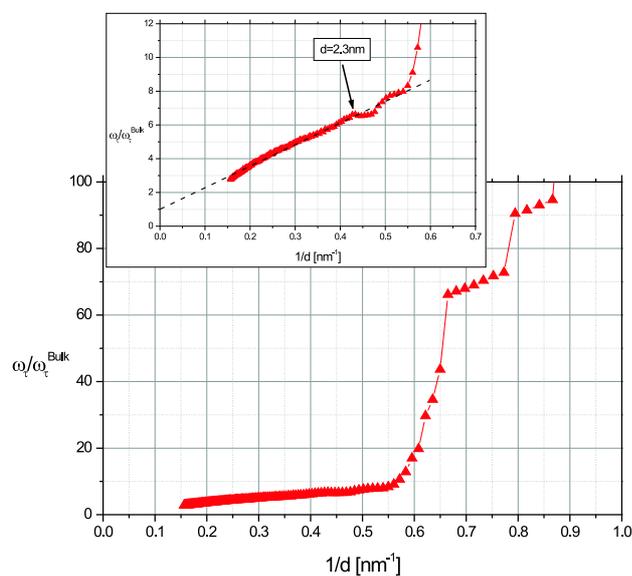


Abbildung 6.10: Experiment Pb auf Si(111)-(7×7). Normierte Stoßrate gegen reziproke Schichtdicke d . Als Hilfslinie wurde eine Gerade eingezeichnet. Das lineare Verhalten ist auf den CSE zurückzuführen.

6.2 Pb/Si(111)-(6×6)Au

Die vorliegende Versuchsreihe unterscheidet sich zur vorherigen nur in der Präparation der Oberfläche. Durch die Deposition von etwa einer Monolage Gold wird die Oberfläche glatter. Später werden die Drähte auf gestuften Substraten hergestellt, die mit einer geringen Goldmenge bedampft und dadurch stabilisiert werden. Das Experiment Blei auf Si(111)-(6×6)Au dient dazu sicherzustellen, ob die Oberfläche in zufriedenstellender Art und Weise präpariert werden kann. Nur dann kann sinnvoll eine gestufte Oberfläche behandelt werden. Auf Si(111)-(6×6)Au-Oberflächen wurden bei RHEED-Messungen Oszillationen im Intensitätssignal beobachtet. Eine interessante Fragestellung ist, ob dieses Verhalten auch mit Infrarotspektroskopie beobachtet werden kann.

Für diese Experimente wurde dieselbe Probe wie in den vorangegangenen verwendet, auch hier wurden die Messungen bei gekühlter Probe durchgeführt. Es wurde zunächst die Si(111)-(7×7)-Struktur hergestellt und vor der Bleievaporation eine Goldschicht von 1.2ML auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wurde die Oberfläche präpariert wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Die weiteren Messungen wurden analog zum vorhergehenden Experiment durchgeführt.

6.2.1 Messergebnisse der IR-Spektroskopie

Zunächst wird wieder ein Überblick über die aufgenommenen Spektren gegeben (siehe Abbildung 6.11).

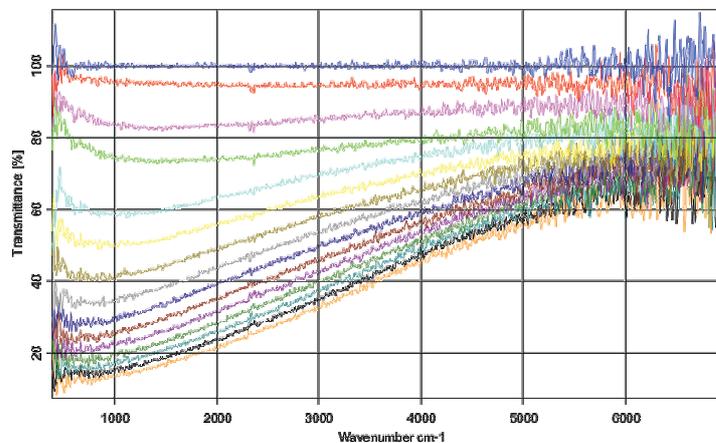


Abbildung 6.11: IR-Spektren während der Pb-Evaporation auf Si(111)-(6×6)Au. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurden je 0.37nm Blei aufgedampft. Es ist jedes 10. Spektrum dargestellt.

Es ist zu sehen, dass die Spektren wieder einen für Metalle charakteristischen Verlauf zeigen (vgl. Abschnitt 2.5).

6.2.2 Analyse und Fitergebnisse der IR-Messungen

Abbildung 6.12 zeigt wie im vorherigen Abschnitt auch zunächst die Entwicklung der Transmission.

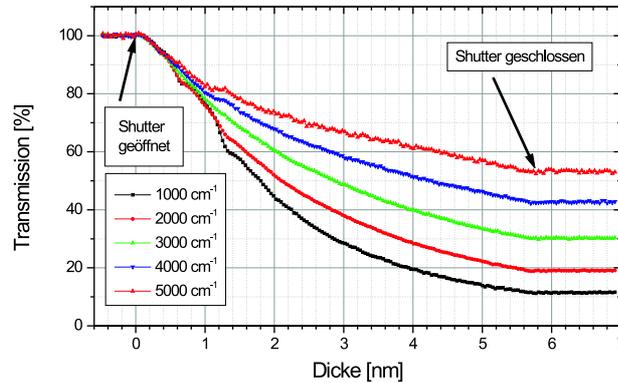


Abbildung 6.12: Zeitliche Entwicklung der Transmission während des Filmwachstums von Blei auf Si(111)-(6×6)Au für verschiedene Wellenzahlen. Es ist 1nm = 4.2ML.

Betrachtet man diese, erkennt man im Bereich von ca. 0.6 und 1.3nm lokale Minima in der Transmission von Licht mit der Wellenzahl 1000cm^{-1} . Für 5000cm^{-1} hingegen handelt es sich um lokale Maxima. Erneut soll die zeitliche Entwicklung für den Fall von 1000cm^{-1} und zusätzlich für 5000cm^{-1} genauer untersucht werden. Sie ist in Abbildung 6.13 gegen die Anzahl der aufgedampften Monolagen dargestellt.

Auch hier kann wegen des metallischen Verlaufs der Spektren wieder mit der Software SCOUT gefittet werden. Es wurden die Spektren wie im vorhergehenden Experiment sowohl von 500 als auch von 1500cm^{-1} ab gefittet. Ähnlich wie in Abschnitt 6.1.1 waren die Übereinstimmungen zu den Meßergebnissen bei 1500 bis 4000cm^{-1} deutlich besser, so dass nur diese Ergebnisse im Folgenden vorgestellt werden sollen. Man entnimmt Abbildung 6.14, dass die Übereinstimmung erneut sehr gut ist.

Die Ergebnisse für die Fitparameter sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Zur Auftragung ist zu sagen, dass die dargestellte Abweichung im Vergleich zu Abbildung 6.7 hier um Faktor 10 vergrößert wurde. Für die Stoßfrequenz ist über den gesamten Bereich ein Abfall zu sehen, der stationäre Wert ist also noch nicht erreicht. Das Modell liefert ab etwa 1.2nm Schichtdicke eine gute Beschreibung der Spektren. Bis zu dieser Dicke steigt die Abweichung von großen Schichtdicken kommend um Faktor 2.

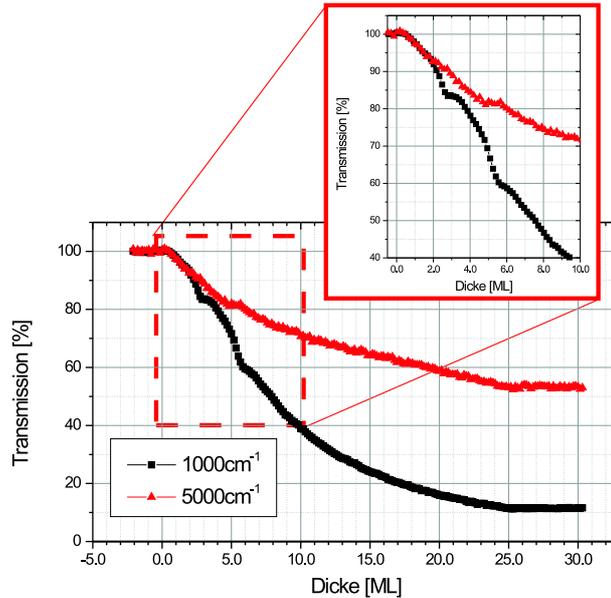


Abbildung 6.13: Oszillationen in der Transmission während des Wachstums von Pb auf Si(111)-(6×6)Au.

6.2.3 Diskussion

Im Gegensatz zum Bleiwachstum auf Si(111)-(7×7) beobachtet man im Fall von Si(111)-(6×6)Au keine Entstehung einer amorphen Schicht. Die Wechselwirkung zwischen der goldbeschichteten Oberfläche und dem Blei ist deutlich ausgeprägter als die zwischen Blei und reinem Silizium. Das kristalline Wachstum wird von Anfang an erzwungen und das Gold bleibt während des Wachstums auf der Siliziumoberfläche lokalisiert. Diese Information entnimmt man den deutlichen Oszillationen in Abbildung 6.13, die bei etwa 2,8 und 5,6 Monolagen sehr ausgeprägt sind; dazwischen sind noch leichte Schultern zu erkennen. Der wesentliche Unterschied zum Wachstum auf Si(111)-(7×7) ist also der, dass bei einem Si(111)-(7×7)-Substrat erst ein struktureller Phasenübergang bei etwa 5 ML einsetzt, bevor das Lagenwachstum beginnt. Im Fall von Pb auf Si(111)-(6×6)Au wächst der Film von Beginn an kristallin.

Eine Erklärung für Änderungen in der Transmission (vgl. Abbildung 6.13), die durch Adsorbate verursacht werden (*adsorbate-induced change in the broadband transmission ACBT*), entnimmt man [28]. Der Wert $\frac{\Delta T}{T}$ kann für ein Anwachsen der Stoßrate sowohl positiv (für $\omega < \omega_\tau$) als auch negativ (für $\omega > \omega_\tau$) werden. Ein Anwachsen der Plasmafrequenz hingegen führt stets zu positiven Werten. Offensichtlich liegt hier in erster Linie eine Änderung der Stoßrate ω_τ vor, doch können Schwankungen in ω_p dadurch nicht ausgeschlossen werden. Dies soll im Folgenden näher erörtert werden.

Es ist denkbar, dass es sich im vorliegenden Fall um 2ML-Oszillationen handelt. Dass der

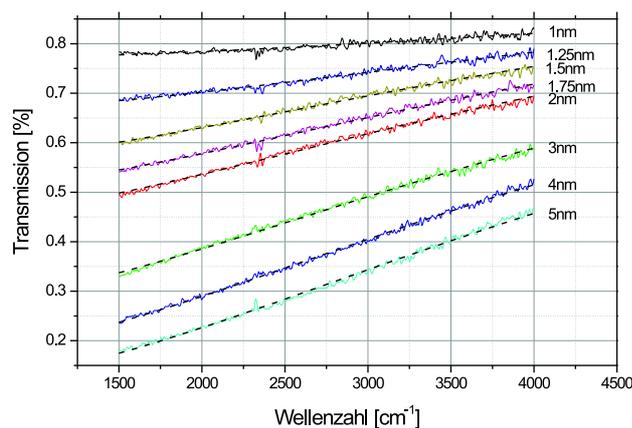


Abbildung 6.14: IR-Spektren von Pb auf Si(111)-(6×6)Au (durchgezogen). Fit mit Drude-Modell (gestrichelt).

tatsächliche Wert etwas größer ist, kann auf die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Blei und Silizium zurückzuführen sein. Auch eine fehlerhafte Bestimmung der Schichtdicke ist nicht auszuschließen. Oszillationen mit einer Periode von zwei Monolagen sind ebenfalls in den RHEED-Oszillationen zu beobachten (vgl. Abbildung 6.16).

Die 2ML-Oszillationen könnten eine Folge des QSE sein. Wie eingangs besprochen, hat man diesen Effekt bereits in Gleichstrommessungen bei Pb auf Si(111)-(6×6)Au beobachtet (siehe Abschnitt 2.3). Der Effekt ist nahezu temperaturunabhängig. Die Periode von einer Monolage kann durch die Oszillation der Oberflächenrauigkeit erklärt werden, die auch die Oszillation des spezifischen Widerstands verursacht. Mit zunehmender Temperatur steigt die Anzahl der Monolagen, die an der Entwicklung der Grenzschicht beteiligt sind. Ist die Grenzschicht bei geringen Temperaturen nur über eine Monolage ausgedehnt, so sind es bei höheren Temperaturen drei oder mehr. Daraus folgt, dass die 1ML-Periode von tiefen Temperaturen zu höheren übergehend früher verloren geht als die 2ML-Periode des QSE. Betrachtet man sich außerdem die Energien der einzelnen Monolagen (Abbildung 6.17), so stellt man zum einen fest, dass die Oszillationen mit zunehmender Anzahl n der Monolagen gedämpft werden. Außerdem erkennt man, dass bei kleinen n Filme mit einer geraden Anzahl an Monolagen energetisch stabiler sind als solche mit einer ungeraden Anzahl. Offensichtlich liegt hier Doppellagenwachstum vor, d.h. wenn man hier von drei Lagen spricht, handelt es sich eigentlich um eine Mischung aus Bereichen mit zwei und solchen mit vier Monolagen. Insofern könnte man den gezeigten Verlauf auch als CSE interpretieren, da dort ebenfalls beobachtet wird, dass die Oszillationen mit einer Periode von 2ML stärker ausgeprägt sind als solche mit einer Periode von 1ML. Um genauere Aussagen zu machen, werden die Ergebnisse im Folgenden näher untersucht.

Ähnlich wie im vorhergehenden Experiment zeigt die Stoßrate in Abbildung 6.15 deutliche-

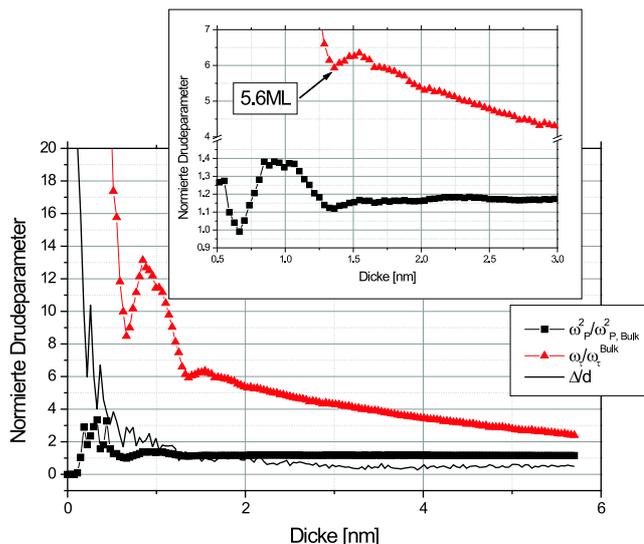


Abbildung 6.15: Experiment Pb auf Si(111)-(6×6)Au. Stoßrate ω_τ und Plasmafrequenz ω_p als Funktion der Filmdicke, beide auf die Bulkwerte normiert. Ergebnisse aus den Fits von 1500 bis 4000cm⁻¹. Als durchgezogene Linie ist die Abweichung Δ vom Drude-Modell normiert auf die jeweilige Schichtdicke d dargestellt.

re Änderungen als die Plasmafrequenz. Auch hier ist die Änderung der Transmission auf Streueffekte zurückzuführen. Die Oszillationen, die in Abbildung 6.13 zu sehen sind, finden jedoch bereits bei Schichtdicken statt, die das Modell nicht beschreiben kann. Im Inset in Abbildung 6.15 ist ein lokales Minimum markiert. Es entspricht einer Schichtdicke von 5.6ML. Dieser Wert stimmt mit dem zweiten lokalen Minimum in der Transmission überein. Um zu überprüfen, ob die Fitergebnisse mit den Transmissionmessungen korrelieren, ist es sinnvoll, die beiden wieder so darzustellen, wie es in Abbildung 6.18 gezeigt ist. Das Minimum bei 1.6nm entspricht etwa 2.8ML, was ebenfalls die Transmissionsergebnisse bestätigt. Allerdings ist das Modell in diesem Bereich wie bereits erwähnt nicht sehr zuverlässig, so dass dieses Resultat nicht unbedingt als Erklärung der Sachlage herangezogen werden kann. Schenkt man den Simulationen in diesem Bereich trotzdem Vertrauen, stellt man fest, dass auch die Plasmafrequenz einen Teil zur Änderung der Leitfähigkeit, und somit der Transmission, beiträgt. Es wurde die prozentuale Änderung des Maximums bei 0.9nm relativ zur Grundlinie, die die beiden lokalen Minima (Fußpunkte) verbindet, berechnet. Demnach ändert sich ω_τ um etwa 60% und ω_p um etwa 30%. Eine Änderung der Plasmafrequenz ist auf eine Änderung der Bandstruktur zurückzuführen. Dies ist eine Folge des QSE. Man entnimmt Gleichung (2.15), dass die Ladungsträgerdichte und die effektive Masse in die Plasmafrequenz eingehen. Aus Standard-Lehrbüchern der Festkörperphysik wird ersichtlich, dass die effektive Masse der Elektronen im Festkörper mit der Krümmung der Energiefläche verknüpft ist. Eine Änderung der Bandkrümmung hat also unmittelbar eine Änderung der effektiven Masse und somit der Plasmafrequenz zur Folge. Verschieben sich weiterhin die

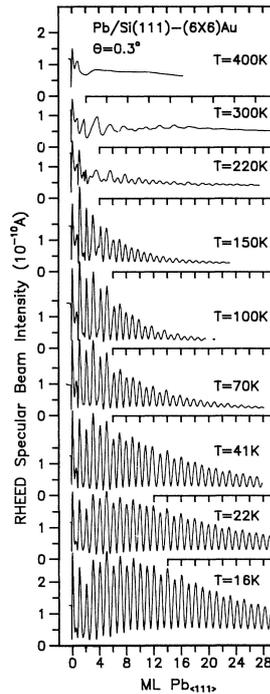


Abbildung 6.16: RHEED-Intensität Oszillationen während des Wachstums von Pb auf Si(111)-(6×6)Au bei verschiedenen Temperaturen [aus [27]].

Bänder relativ zur Fermienergie, stehen entweder mehr oder weniger freie Elektronen zur Verfügung. Dies wirkt sich ebenfalls auf die Plasmafrequenz aus. Zwar ist der größte Anteil an der Änderung im Transmissionssignal nach wie vor auf die Streuung zurückzuführen, doch spielen scheinbar auch Variationen in der Bandstruktur eine Rolle.

Es fällt außerdem auf, dass die Plasmafrequenz ω_p zu groß ist, ihren Bulkwert am Ende des Experiments also noch nicht erreicht hat. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die Goldschicht zusätzlich einen Beitrag liefert. Dann wäre allerdings zu erwarten, dass der Einfluss der Goldschicht mit zunehmender Pb-Schichtdicke abnimmt. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Eine anderer Grund könnte sein, dass die angegebene Schichtdicke zu klein ist. Zunächst geht man von der Näherung für die Absorption $A \sim \omega_p^2 d$ aus und zieht den von der Simulation bestimmten Wert $\omega_p^2 = 1.2\omega_{p,\text{bulk}}^2$ für die Plasmafrequenz heran. Es soll nun angenommen werden, dass auch in diesem Experiment der Bulkwert für die Plasmafrequenz erreicht wurde. Daraus ergibt sich, dass die Schichtdicke d größer sein muß, um den vorgegebenen Wert für die Absorption wieder zu erreichen. Es muß also die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Schichtdicke d etwa 20% kleiner angenommen wurde als es tatsächlich der Fall war.

Betrachtet man das Beersche Gesetz und berücksichtigt zusätzlich den Einfluß des CSE, so findet man für kleine Schichtdicken d eine Abhängigkeit der Absorption $A \approx 1 - T$ gemäß $A \sim d^2$. Dieser Zusammenhang lässt sich für den Fall von Pb auf Si(111)-(6×6)Au unter-

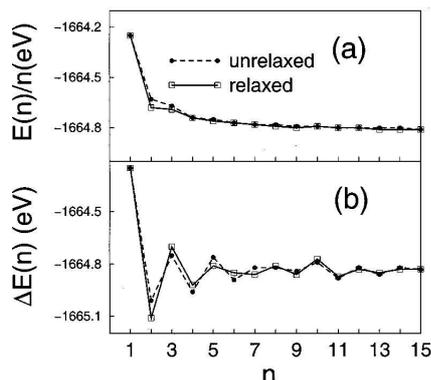


Abbildung 6.17: (a) Monolagenenergien $E(n)/n$ für relaxierte und nicht-relaxierte Pb(111)-Plättchen als Funktion der Anzahl der Monolagen n . (b) Zugehörige Energieunterschiede $\Delta E(n)$ [aus [29]].

suchen, da hier das kristalline Wachstum schon von Beginn an vorliegt (siehe Abbildung 6.19). Für den Bereich bis 0.2nm liegen die gemessenen Daten unterhalb der Theoriekurve. Dies hängt mit den ersten aufgenommenen Spektren der Transmission zusammen, die offensichtlich geringfügig von der 100%-Linie abweichen. Trotzdem beschreibt die theoretische Kurve sehr gut den gemessenen Verlauf, kann also als weiterer Beweis für den CSE herangezogen werden.

Auch dieses Experiment wurde wieder auf ein Verhalten $(\omega_\tau - \omega_{\tau,\text{bulk}}) \sim \frac{1}{d}$ überprüft. Die Analyse ist in Abbildung 6.20 zusammen mit dem Experiment Si(111)-(7×7) zu sehen. Die Stoßraten geben den Verlauf gut wieder, allerdings weichen sie bei großen Schichtdicken etwas ab. Das gezeigte Verhalten würde bedeuten, dass die Stoßrate für große Dicken kleiner als der Bulkwert ist. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der angenommene Wert für die Stoßrate bei 120K aus Tabelle 2.1 zu groß ist. Da dieser Wert nach Gleichung (2.34) berechnet wurde, ist es wahrscheinlich, dass die tatsächliche Temperatur des Substrats geringer war als die gemessene. Geht man von einer geringeren Temperatur aus, ist auch der entsprechende Wert für ω_τ kleiner. Es ist außerdem zu sehen, dass die Stoßrate für die mit Gold bedampfte Probe durchgehend geringer ist. Das kann bedeuten, dass der Film, der von Beginn an kristallin wächst, eine höhere Kristallinität aufweist als ein Film, der ab einer bestimmten Dicke von der amorphen Phase in die kristalline umklappt. Die Streuung an den Grenzflächen ist in beiden Experimenten der dominierende Prozeß, da die Stoßrate mit zunehmender Filmdicke abnimmt. Würde die Streuung an Korngrenzen überwiegen, wäre nicht zu erwarten, dass der Effekt mit zunehmender Schichtdicke geringer wird. Außerdem variiert die Stoßrate mit abgeschlossenen Monolagen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich in erster Linie um Streuung an den Grenzflächen handelt.

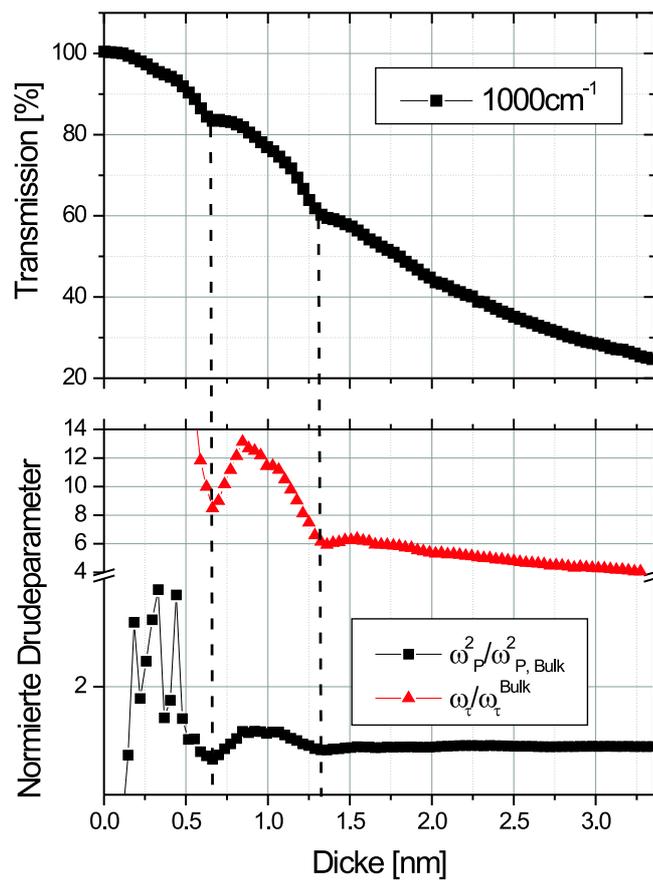


Abbildung 6.18: Experiment Pb auf Si(111)-(6×6)Au. Vergleich des Transmissionsverhaltens bei 1000cm^{-1} mit den gefitteten Drudeparametern.

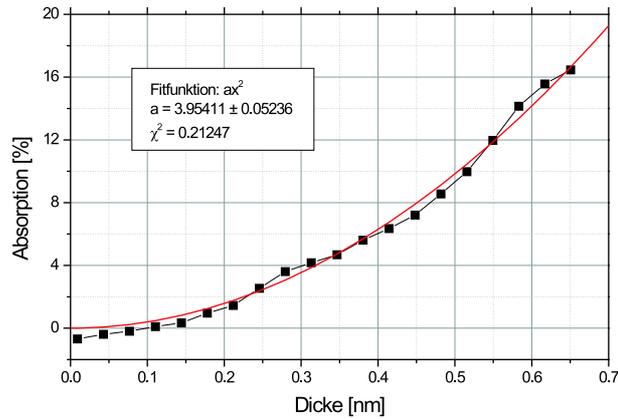


Abbildung 6.19: Meßwerte der Absorption eines Bleifilms auf Si(111)-(6×6)Au bei kleinen Schichtdicken (Quadrate). Fit zeigt die quadratische Abhängigkeit von d (durchgezogen).

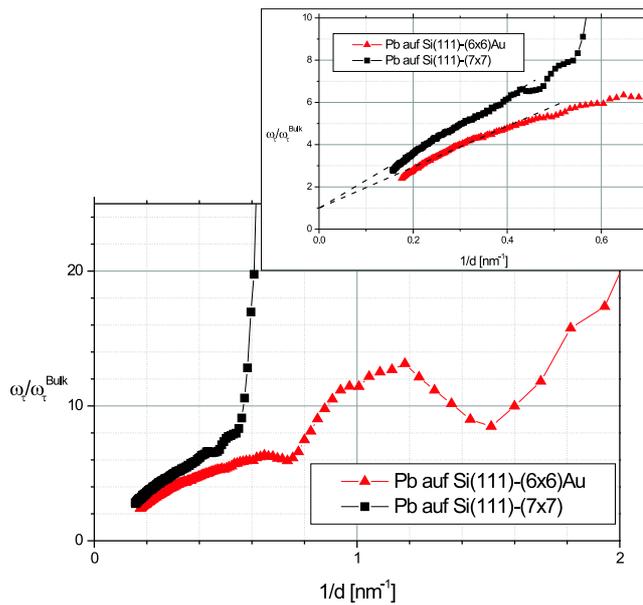


Abbildung 6.20: Experiment Pb auf Si(111)-(6×6)Au und Si(111)-(7×7). Normierte Stoßrate gegen reziproke Schichtdicke d . Das lineare Verhalten ist auf den CSE zurückzuführen.

6.3 Pb auf Au/Si(335) bei LN

Im vorliegenden Teil wird zunächst Blei auf Au/Si(335) bei -150°C aufgedampft. Dieses Experiment zusammen mit dem folgenden soll unter anderem dazu dienen, das Wachstumsverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen. Da die Temperatur Einfluss auf die Mobilität der Bleiatome hat, ist zu erwarten, dass bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Strukturen entstehen.

Bei einem gestuften Substrat ist bei den richtigen Bedingungen die Entstehung von Bleidrähten entlang den Stufenkanten zu erwarten. Für dieses Experiment, sowie für sämtliche folgende, wurde eine Probe mit den folgenden Spezifikationen verwendet:

Tabelle 6.3: Materialdaten der Probe für das Experiment Pb auf Au/Si(335).

Orientierung	(335)
Typ	p-Typ
Dotiersubstanz	Bor
Spez. Widerstand	0.3-0.5 Ωcm

Die Oberfläche wurde gemäß der Vorgehensweise in Abschnitt 5.2.4 präpariert. Die Arbeitsweise für das Aufdampfen verläuft analog zu den vorherigen Experimenten, auch hier wird die Probe gekühlt.

6.3.1 Messergebnisse der IR-Spektroskopie

Als erstes soll wieder ein Überblick über die gemessenen Daten gegeben werden:

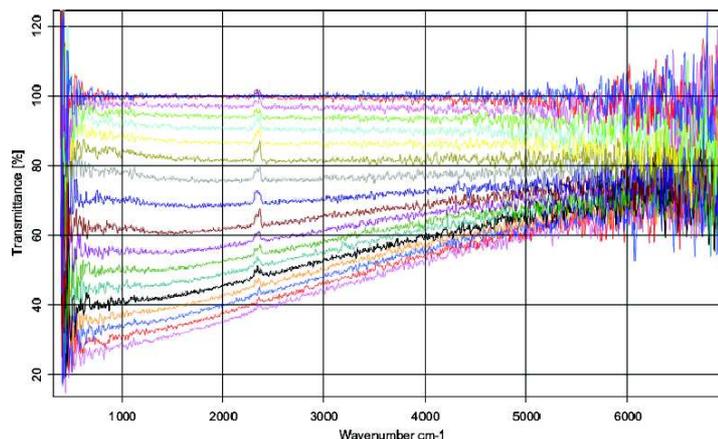


Abbildung 6.21: IR-Spektren während der Pb-Evaporation auf Au/Si(335) bei 123K. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurden je 0.19nm Blei aufgedampft. Es ist jedes 10. Spektrum dargestellt.

Die Spektren weisen für größere Dicken wieder den typisch metallischen Verlauf auf.

6.3.2 Analyse und Fitergebnisse der IR-Messungen

Die Transmission zeigt während des Aufdampfens ein Verhalten, wie es in Abbildung 6.22 dargestellt ist.

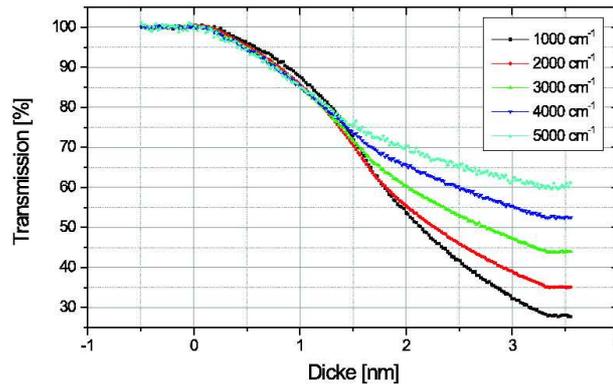


Abbildung 6.22: Zeitliche Entwicklung der Transmission während des Filmwachstums von Blei auf Au/Si(335) für verschiedene Wellenzahlen.

Für Wellenzahlen von 2000cm^{-1} bis 5000cm^{-1} nimmt die Transmission annähernd den gleichen Verlauf bis zu einer aufgedampften Bleimenge, die einer Schichtdicke von etwas mehr als 1nm entspricht. Danach fächert die Entwicklung für verschiedene Wellenzahlen auf. Der Verlauf für 1000cm^{-1} weicht etwas von den anderen ab. Es liegt anfangs eine höhere Transmission vor, der Schnittpunkt mit den anderen Verläufen erfolgt erst später.

Abbildung 6.23 zeigt wieder die auf dem Drude-Modell basierenden Fits für ausgewählte Schichtdicken. Es wurde von 1500 bis 4000cm^{-1} gefittet. Auch hier findet man eine gute Übereinstimmung zu den Spektren im ausgewählten Bereich. Die Ergebnisse für die Fitparameter ω_p und ω_τ zeigt Abbildung 6.24.

6.3.3 RHEED-Experimente

Nach dem Aufdampfen von 13.8ML Blei auf das gestufte Substrat wurden RHEED-Bilder aufgenommen. Die Stromwerte I_1 bis I_3 des RHEED-Systems sind von der genauen Position des Probenhalters in der UHV-Kammer abhängig. Es wurde mit einem Elektronenstrom von $I_{\text{beam}} = 27\mu\text{A}$ gemessen. Abbildung 6.25(a) zeigt eine Aufnahme von etwa 14ML im Vergleich mit einer Aufnahme, die [30] entnommen wurde. Es ist tendenziell ein vergleich-

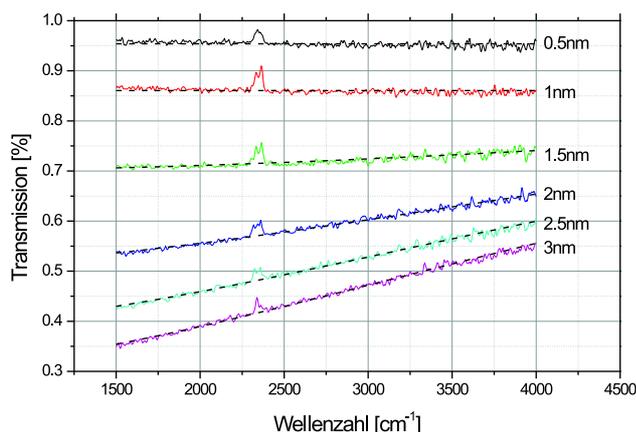


Abbildung 6.23: IR-Spektren von Pb auf Au/Si(335) (durchgezogen). Fit mit Drude-Modell (gestrichelt).

bares Muster zu erkennen. Die RHEED-Messungen an dem neu installierten Aufbau bedürfen noch einiger Verbesserungen. Zum einen lädt sich der Probenhalter beim Elektronenbeschuss statisch auf, so dass der e^- -Strahl abgelenkt und das Beugungsbild verzerrt wird. Dies kann durch einen Schirm behoben werden, der den Probenhalter vor statischer Aufladung schützt. Weiterhin kann der Prozess der Bildaufnahme verbessert werden. Hier würde beispielsweise eine bessere Optik oder eine geeignetere Kamera mit entsprechender Software weiterhelfen. Beide Maßnahmen sind in Planung.

6.3.4 Diskussion

Betrachtet man sich Abbildung 6.22, liegen bei tiefen Temperaturen auf den ersten Blick noch keine längeren Drähte vor, es handelt sich um Inselwachstum. Im Transmissionssignal ist im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten kein kristallines Wachstum zu beobachten, da keine Oszillationen im Signal auftreten. Es handelt sich während der gesamten Aufdampfphase um amorphe Strukturen.

Abbildung 6.26 zeigt LEEM-Bilder von Bleidrähten auf einem gestuften Substrat bei verschiedenen Temperaturen. Es ist zu sehen, dass die Drahtdichte zu geringeren Temperaturen anwächst, während sich die Länge der Drähte merklich verkürzt. Abbildung 6.26(a) zeigt Drähte bei einer Temperatur von 237K. Im vorliegenden Experiment auf Au/Si(335) wurden die Drähte bei 123K hergestellt. Es ist also zu erwarten, dass es sich um eine noch höhere Drahtdichte und um noch kürzere Drähte handelt.

Die Simulation der Fits ist sinnvoll für Schichtdicken $d > 1.3\text{nm}$. Den Fits zufolge treten keine Oszillationen in Stoßrate und Plasmafrequenz auf. Dies deckt sich mit den Erwartungen aus der Transmission, da hier ebenfalls keinerlei Oszillationen zu beobachten sind. Auch

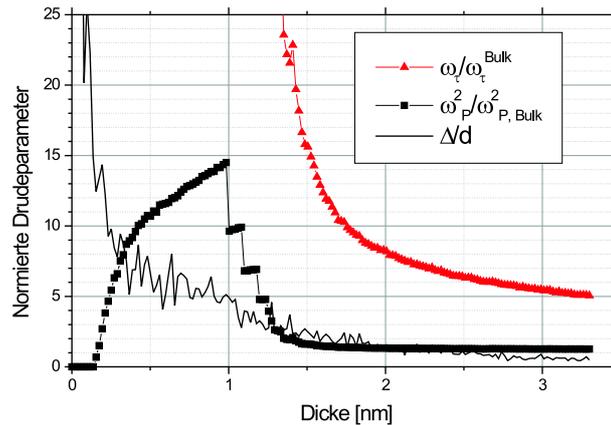


Abbildung 6.24: Experiment Pb auf Au/Si(335). Stoßrate ω_τ und Plasmafrequenz ω_p als Funktion der Filmdicke, beide auf die Bulkwerte normiert. Ergebnisse aus den Fits von 1500 bis 4000cm^{-1} . Als durchgezogene Linie ist die Abweichung Δ vom Drude-Modell normiert auf die jeweilige Schichtdicke d dargestellt.

bei diesem Experiment wird der Bulkwert für die Plasmafrequenz nicht ganz erreicht. Auch hier ist es möglich, dass die Schichtdicke d größer war als angenommen. Es handelt sich dann um eine Abweichung von etwa 26%.

Die Auswirkungen des CSE werden in Abbildung 6.27 mit den vorherigen verglichen. Das erwartete Verhalten ist gut zu sehen, allerdings wurde bei diesem Experiment zu wenig Material aufgedampft, um Aussagen über das Verhalten bei größeren Schichtdicken machen zu können. Der Film auf dem gestuften Substrat und der auf Si(111)-(7×7) haben vergleichbare Stoßraten. Offensichtlich hat wie bereits erwähnt der von Beginn an kristallin wachsende Film auf Si(111)-(6×6)Au die wenigsten Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur. Es war nicht zu erwarten, dass die Stoßrate für das Experiment Pb auf Au/Si(335) geringer ist als die für Pb auf Si(111)-(6×6)Au, da auf dem gestuften Substrat nur amorphe Strukturen entstanden sind, in denen die Elektronen mehr gestreut werden als in geordneten Kristallen. Es sei nochmal daran erinnert, dass auf der gestuften Probe wesentlich weniger Gold aufgedampft wurde als auf dem Si(111)-Substrat. Es dient hier nur zur Stabilisierung der Stufen. Man entnimmt der Darstellung, dass der Film, der einen Phasenübergang zur kristallinen Struktur durchlaufen hat, eine vergleichbare Stoßrate aufweist wie die Schicht, die auf dem gestuften Substrat aufgewachsen ist. Die Kristallinität eines Films auf Au/Si(335) scheint deutlich geringer zu sein als die eines Films auf Si(111)-(6×6)Au. Auch hier überwiegt die Streuung an Grenzflächen.

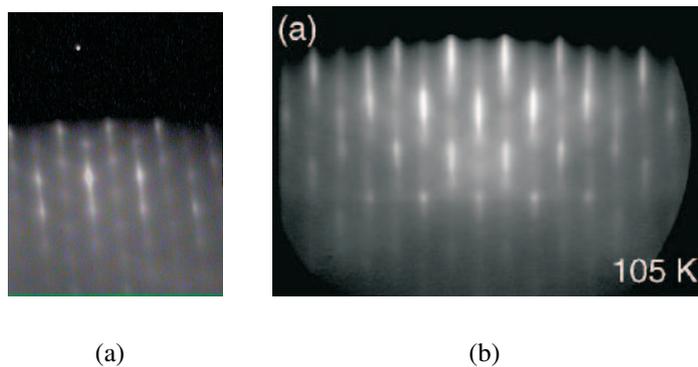


Abbildung 6.25: (a) Aufgenommenes RHEED-Beugungsmuster von 13.8ML Pb auf Au/Si(335) bei 123K. (b) RHEED-Muster von 12ML Pb auf Si(335) bei 105K aus [30].

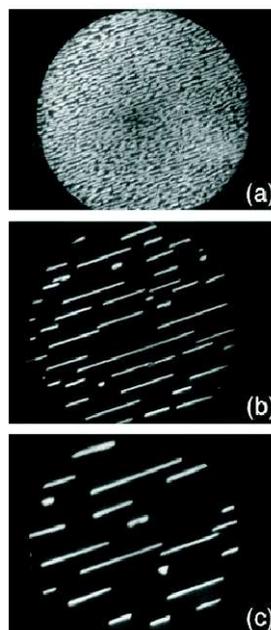


Abbildung 6.26: LEEM-Bilder von 6.6 ML Pb auf Si(755)/0.2Au bei 237, 276 und 326K für (a)-(c). Das sichtbare Gebiet hat einen Durchmesser von $8\mu\text{m}$ [aus [15]].

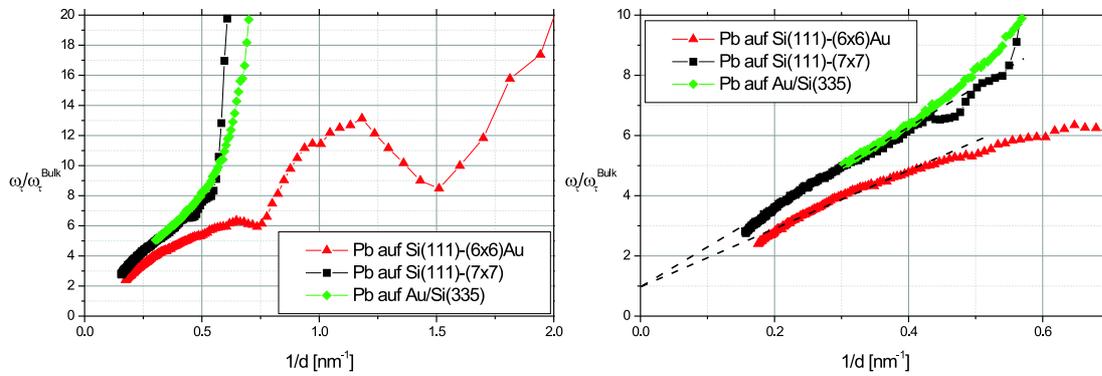


Abbildung 6.27: Vergleich der Experimente Pb auf Au/Si(335), Si(111)-(6×6)Au und Si(111)-(7×7). Normierte Stoßrate gegen reziproke Schichtdicke d . Das lineare Verhalten ist auf den CSE zurückzuführen.

6.4 Pb auf Au/Si(335) bei RT

Die bisherigen Experimente wurden alle bei gekühlter Probe durchgeführt. Das nun folgende, sowie die anschließenden wurden bei Raumtemperatur realisiert. Der Versuch zusammen mit dem vorhergehenden gibt Einblicke in das Wachstum der Strukturen bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei Raumtemperatur wird erwartet, dass sich gut ausgebildete Drähte entlang der Stufenkanten entwickeln. Es soll untersucht werden, ob Infrarotspektroskopie ein geeignetes Instrument ist, um die Entstehung der Nanostrukturen zu beobachten. Das Experiment schlägt eine Brücke zum vorhergehenden durch die unterschiedlichen Temperaturen unter sonst gleichen Bedingungen, sowie zum folgenden durch die Tatsache, dass hier unpolarisiertes Licht verwendet wurde.

6.4.1 Messergebnisse der IR-Spektroskopie

Ein Überblick über die gemessenen Daten lässt schon auf den ersten Blick deutliche Unterschiede zu den Messungen bei gekühlter Probe erkennen (siehe Abbildung 6.28).

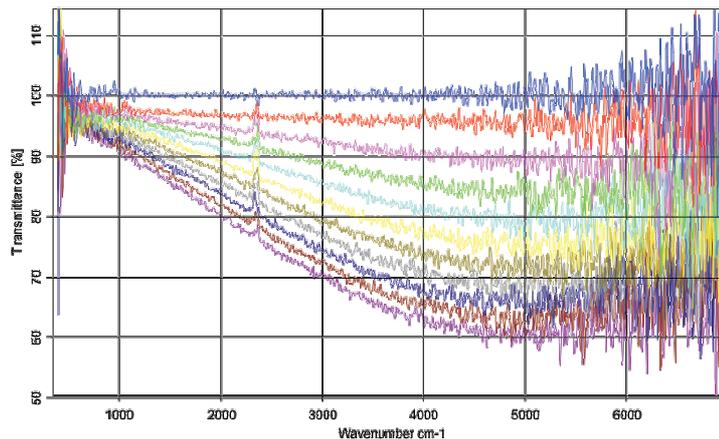


Abbildung 6.28: IR-Spektren während der Pb-Evaporation auf Au/Si(335) bei RT. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurden je 0.37nm Blei aufgedampft. Es ist jedes 10. Spektrum dargestellt.

Die Spektren zeigen keinen metallischen Verlauf mehr. Während bei gekühlter Probe die Transmission für kleinere Wellenzahlen schneller sinkt als für hohe, verhält sich das System bei Raumtemperatur umgekehrt. Dort macht sich eine Veränderung der Transmission zunächst für große Wellenzahlen, also für kleine Wellenlängen, bemerkbar. Da kein metallischer Film vorliegt, lassen sich die gezeigten Spektren nicht mit dem Drude-Modell beschreiben. Die Spektren nehmen bis etwa 4000cm^{-1} einen näherungsweise linearen Verlauf und knicken dann ab.

6.4.2 Analyse der IR-Messungen

In der zeitlichen Entwicklung (vgl. Abbildung 6.29) macht sich das oben beschriebene Verhalten dadurch bemerkbar, dass die Kurven für 4000cm^{-1} und 5000cm^{-1} deutlich dichter beieinander liegen.

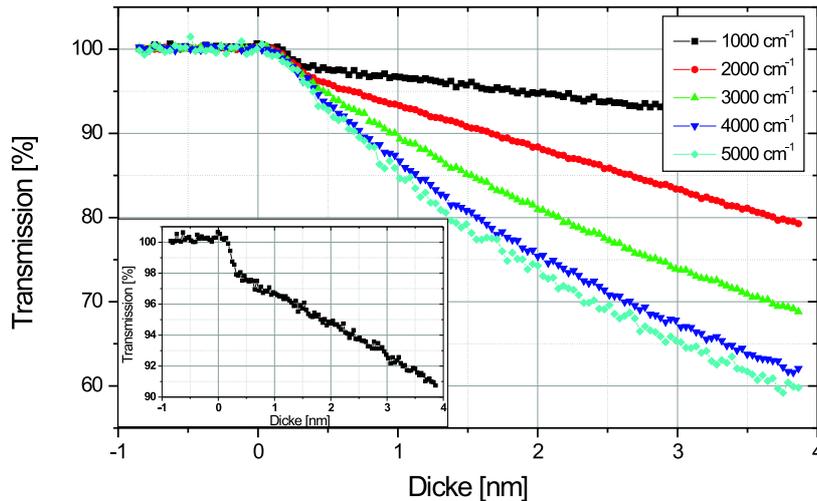


Abbildung 6.29: Zeitliche Entwicklung der Transmission während des Wachstums von Pb auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur für verschiedene Wellenzahlen. Der Inset zeigt den Verlauf gesondert für 1000cm^{-1} .

Auch hier ist der Fall 1000cm^{-1} interessant, da dort bei etwa 0.25nm die größte Änderung auftritt. Man sieht dort, dass die Transmission nach dem Öffnen des Shutters bei $d = 0$ linear mit der Schichtdicke abnimmt und bei $d \approx 0.3\text{nm}$ abknickt. Das entspricht etwas mehr als 1ML. Bis zu dieser Filmdicke ist die Leitfähigkeit konstant, da die Absorption $A \sim d$.

Die Spektren wurden testweise mit dem Bruggeman-Modell gefittet (vgl. Abschnitt 2.2). Es sollte an dieser Stelle nur geprüft werden, ob dieses Modell eine geeignete Beschreibung für die gemessenen Daten liefert. Das Ergebnis der Simulation war, dass die Fits von 500 bis 4000cm^{-1} die Spektren zwar gut zu beschreiben schienen, doch waren die angepassten Fitparameter weit außerhalb des physikalisch sinnvollen Wertebereichs. Die einzelnen Fitergebnisse sollen daher nicht vorgestellt werden. Offensichtlich liefert das Modell hier keine gute Beschreibung der gegebenen Verhältnisse.

6.4.3 RHEED-Experimente

Auch hier wurden nach der Bleideposition RHEED-Beugungsbilder aufgenommen. Abbildung 6.30 zeigt das entsprechende Bild im Vergleich zu einem ähnlichen Fall in der Literatur. Ähnlich zum vorhergehenden Fall für die gekühlte Probe ist hier tendenziell die gleiche Anordnung zu erkennen. Es sind Beugungspunkte zu sehen, wie sie im Fall von dreidimensionalen Inseln zu erwarten wären. Dies wurde in Abschnitt 3.3 bereits behandelt (vgl. Abbildung 3.12).

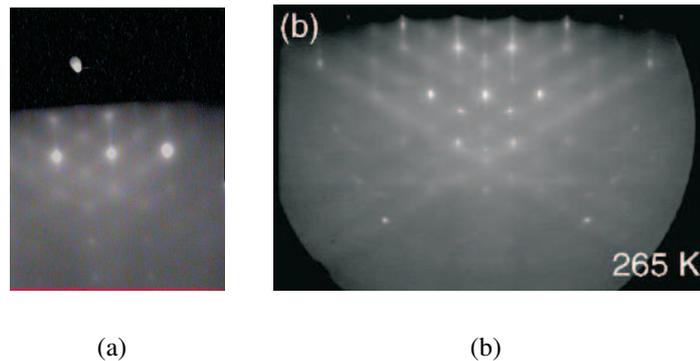


Abbildung 6.30: (a) Aufgenommenes RHEED-Beugungsmuster von 13.8ML Pb auf Au/Si(335) bei RT. (b) RHEED-Muster von 12ML Pb auf Si(335) bei 265K aus [30].

6.4.4 VIS-Experimente

Da auf den gestuften Oberflächen bei Raumtemperatur günstige Bedingungen für das Drahtwachstum gegeben sind, wurde hier gesondert die Änderung der Reflexion während des Aufdampfens untersucht. Auch bei den visuellen Messungen waren Stabilität und Reproduzierbarkeit der Messdaten gewährleistet. Abbildung 6.31 zeigt das erste und letzte Spektrum des Experiments. Während der Aufdampfphase wurde alle 20 Sekunden ein Spektrum aufgenommen. Es ist zu sehen, dass das Signal sehr verrauscht ist. Dies hätte durch Wahl einer höheren Integrationszeit im Messprogramm verbessert werden können. Auch für die visuellen Spektren ist die zeitliche Entwicklung der Reflexion von Interesse.

Um einen weniger verrauschten Verlauf auswerten zu können, wurde auch hier um einen größeren Bereich um die zu untersuchende Wellenlänge herum integriert. Abbildung 6.32 zeigt die Entwicklung der Reflexion bei 550nm. Es wurde von 400 bis 500nm integriert.

6.4.5 Diskussion

Die Transmission in Abbildung 6.28 steigt ab 4000cm^{-1} wieder leicht an. Hier handelt es sich möglicherweise um ein Ensemble von Drahtresonanzen. Wird über alle Drahtresonanzen

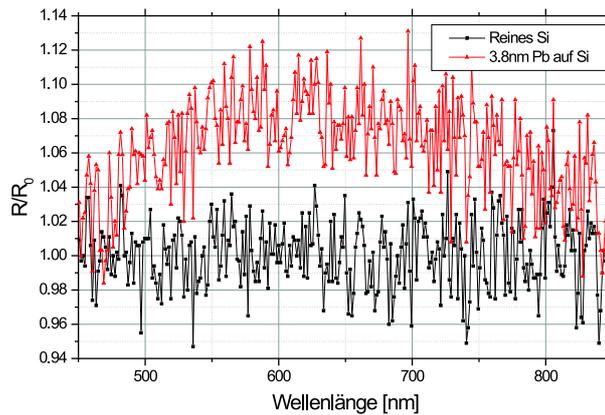


Abbildung 6.31: Relative Änderung der Reflexion visueller Spektren während der Pb-Evaporation auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur. Referenz ist reines Silizium. Messung mit unpolarisiertem Licht. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur das erste und das letzte Spektrum des Experiments dargestellt.

zen gemittelt, wie es im vorliegenden Experiment der Fall ist, erhält man eine verbreiterte Resonanz, die einer mittleren Drahtlänge entspricht. Sie befindet sich zwischen 5000 und 6000cm^{-1} , was einer mittleren Länge von etwa 0.83 bis $1\ \mu\text{m}$ entspricht. Aus verschiedenen Gründen ist diese Abschätzung jedoch mit Vorsicht zu betrachten. Zum einen ist in dieser sehr groben Betrachtung die materialbedingte Abweichung von der optischen Weglänge im Vakuum nicht berücksichtigt. Eigentlich sollte die dielektrische Funktion ϵ_{eff} von Silizium und Vakuum in die Rechnung eingehen. Durch den vergleichsweise großen Wert für Silizium von $\epsilon = 10$ haben die Spiegelladungen, die auf dem Substrat entstehen, größeren Einfluß. Die Ladungen werden zu einem größeren Teil neutralisiert und die Rückstellkräfte werden geringer. Dadurch verschiebt sich die Resonanz zu kleineren Frequenzen. Weiterhin wäre die Form der Drähte zu beachten. Wird das Verhältnis Drahtlänge : Drahtdicke größer, so verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu größeren Wellenzahlen. Für die Abschätzung der Drahtlängen würde das bedeuten, dass sie kürzer werden, wenn man die endliche Dicke berücksichtigt.

Bei dem Knick in Abbildung 6.29 handelt es sich um den sogenannten *wetting layer* (vgl. [16]). Es bildet sich zunächst eine Schicht aus, auf der die Strukturen aufwachsen. Anschließend setzt das Wachstum von Clustern ein. Der Knick macht deutlich, dass es sich nicht länger um einen Film handelt, sondern dass nun andere Strukturen entstehen. Man entnimmt dem Verlauf der Transmission, dass die neuen Strukturen beobachtbare Effekte verursachen. Wäre dies nicht der Fall, müsste die Transmission nach Entstehung des *wetting layers* einen konstanten Wert annehmen. Die Bildung des *wetting layers* bringt eine zusätzliche Problematik mit sich: Befinden sich nun Dipole auf der Oberfläche, werden die Rückstellkräfte sogar noch kleiner als es bei Silizium der Fall ist. Die Resonanz verschiebt sich zu noch

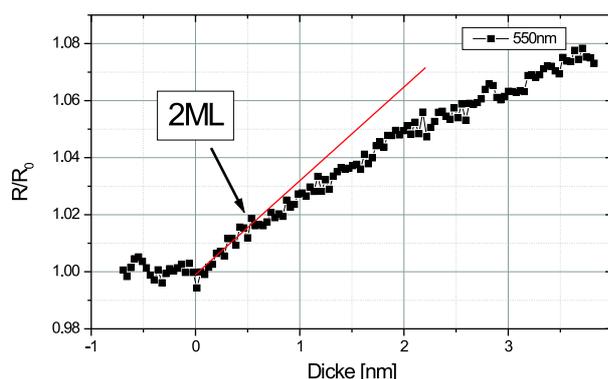


Abbildung 6.32: Zeitliche Entwicklung der Reflexion visueller Spektren während der Pb-Evaporation auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur für 550nm. Es ist ein leichter Knick bei etwa 0,5nm Schichtdicke erkennbar. Zum Vergleich ist eine rote Ursprungsgerade eingezeichnet.

kleineren Frequenzen und außerdem wird die Anregbarkeit des Systems geringer. Da nun andere Strukturen auf dem Substrat entstehen, ist der Begriff Schichtdicke im Grunde nicht mehr adäquat. Trotzdem soll er hier weiter Verwendung finden, um ausgezeichnete Stellen im Diagramm zu kennzeichnen. Da das Substrat bereits eine zweizählige Anisotropie aufweist, ist davon auszugehen, dass auch die darauf wachsenden Cluster der Anisotropie folgen. Ob es sich bei den Strukturen um Drähte handelt, ist nicht eindeutig feststellbar. Weiterhin ist auffällig, dass die Transmission für 1000cm^{-1} deutlich weniger schnell abfällt als in den bisher behandelten Fällen. Das hängt damit zusammen, dass die Cluster auf dem Substrat weniger Licht absorbieren als ein leitender Film. Da die Cluster getrennt voneinander auf der Oberfläche sitzen, bilden sie keine leitende Struktur und haben somit weniger Einfluß auf die Transmission.

Abbildung 6.33 zeigt die Transmission für Blei auf Au/Si(335) für verschiedene Temperaturen. Bis ungefähr 0,3nm beschreiben die beiden Messungen den gleichen Verlauf. Dann knickt die Transmission bei Raumtemperatur ab, während die Transmission der gekühlten Probe dem bisherigen Verlauf folgt. Wie bereits erwähnt hängt das mit der Clusterbildung auf der Oberfläche zusammen. Bei der gekühlten Probe kommt es offensichtlich nicht zur Entstehung von Clustern, es handelt sich um einen amorphen Film. Anscheinend hat die Temperatur ganz erheblichen Einfluss auf das Wachstum auf dem Substrat. Die Bleiatome treffen auf die Probe und können aufgrund ihrer thermischen Energie auf der Oberfläche in zwei Dimensionen diffundieren. Bei gekühlter Probe ist die im Mittel zurückgelegte Strecke der Adsorbatatome kleiner als bei Raumtemperatur. Diese Weglänge wird bestimmt von der kinetischen Energie und der Diffusionsbarriere, die beide temperaturabhängig sind. Die Atome bleiben bei geringer Temperatur näher an der Auftreffstelle. Es bilden sich viele kleine Inseln, die schon bei kleiner Dicke zusammenwachsen können. Im vorliegenden Fall jedoch

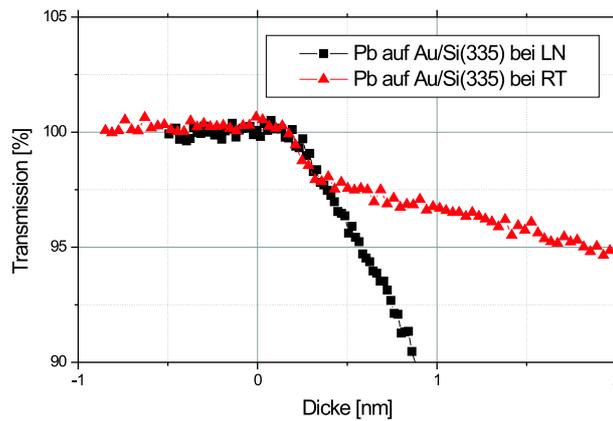


Abbildung 6.33: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Transmission für Pb auf Au/Si(335) bei verschiedenen Temperaturen.

ist die Diffusionsstrecke aufgrund der höheren Temperatur im Mittel größer und es bilden sich große Inseln mit großem Abstand voneinander (vgl. Abbildung 6.26). Sobald mehrere Adsorbatatome aufeinander treffen, bildet sich ein Keim, an dem sich weitere Atome anlagern können. Weitere Ursachen für die Keimbildung sind Stufen, Kanten und Oberflächen-defekte. Dort liegen Potentialminima vor. Nach dem Öffnen des Shutters steigt die Anzahl der Keimzentren, welche anfangs kleine Abmessungen haben, an. Im weiteren Verlauf werden die Zentren größer, ihre Anzahl bleibt jedoch nahezu gleich.

Bei den Reflexionsmessungen ist in Abbildung 6.32 bei etwa 0.5nm Schichtdicke ein leichter Knick im Verlauf erkennbar. Der Wert entspricht etwa 2ML Blei. Sollte dieser Effekt auf die Bleidräfte zurückzuführen sein, müsste er bei Messung mit polarisiertem Licht deutlicher sichtbar werden. Dies wurde durchgeführt und wird in Abschnitt 6.5 behandelt.

6.5 Polarisationsabhängige Messungen von Pb auf Au/Si(335)

Im vorliegenden Versuchsteil wurde linear polarisiertes Infrarotlicht in Transmission und linear polarisiertes sichtbares Licht in Reflexion gemessen. In beiden Fällen war die Polarisation parallel zu den Stufen auf dem Substrat und somit parallel zu gegebenenfalls entstehenden Nanodrähten. Das Experiment wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Auch hier sind die vorhandenen Vor- und Nachteile der Infrarotspektroskopie, sowie die zusätzlich gewonnenen Informationen, zu analysieren.

6.5.1 Messergebnisse der IR-Spektroskopie

Zunächst sollen wieder die Rohdaten dargestellt werden (Abbildung 6.34).

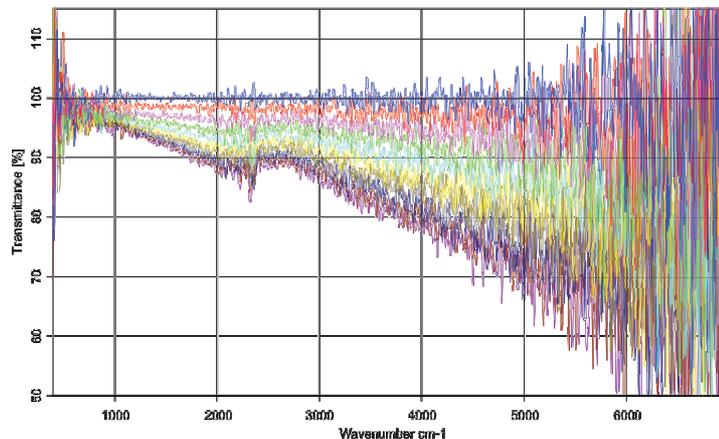


Abbildung 6.34: IR-Spektren während der Pb-Evaporation auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur. Das IR-Licht ist parallel zu den Substratstufen polarisiert. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurden je 0.34nm Blei aufgedampft. Es ist jedes 10. Spektrum dargestellt.

Erwartungsgemäß sieht man auch bei polarisationsabhängiger Messung keinen metallischen Verlauf mehr. Interessanterweise findet sich im Bereich bei 2400cm^{-1} ein Knick im Verlauf, der mit zunehmender Schichtdicke ausgeprägter wird. Dieser wird ungünstigerweise zusätzlich von den Peaks der CO_2 -Streckschwingung bei 2349cm^{-1} überlagert. Die Transmission sinkt bis etwa 2000cm^{-1} , steigt dann leicht an und fällt ab ca. 2700cm^{-1} wieder ab.

Nach der Versuchsdurchführung wurden weitere polarisationsabhängige Spektren aufgenommen. Es wurde der Polarisator so eingestellt, dass das Licht parallel zu den Substratstufen polarisiert ist. Dann wurde der Polarisator jeweils um 90° gedreht und erneut gemessen. Nach einem Umlauf erhält man zwei Spektren mit Polarisation parallel und zwei Spektren mit Polarisation senkrecht zu den Stufen. Da zu untersuchen ist, ob Drähte entstanden sind, muss man in diesem Zusammenhang Kenntnisse des Systems vor und nach der

Bleideposition haben. Ist nichts über das System vor Entstehung der Drähte bekannt, haben auch die gemessenen Spektren selbst keinerlei Aussagekraft, denn dann können die beobachteten Effekte nicht eindeutig den entstandenen Strukturen zugeordnet werden. Abbildung 6.35(a) zeigt daher die polarisationsabhängigen Messungen auf Au/Si(335), also vor dem Pb-Aufdampfen, Abbildung 6.35(b) zeigt die gleichen Messungen nach der Bleideposition.

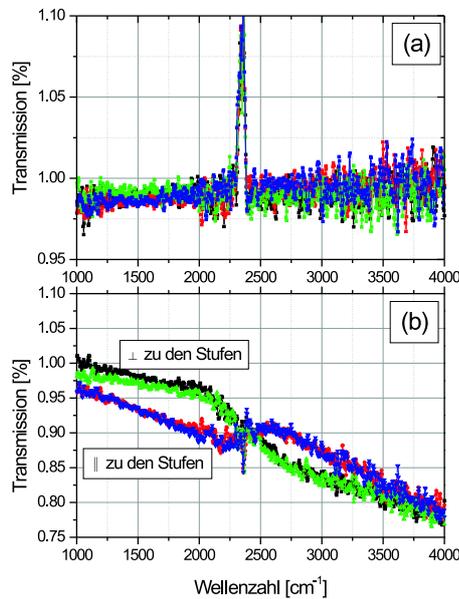


Abbildung 6.35: Polarisationsabhängige Messungen von (a) Au/Si(335) und von (b) Pb auf Au/Si(335). Grün und schwarz zeigt Polarisation senkrecht, rot und blau parallel zu den Stufen.

6.5.2 Analyse der IR-Messungen

Abbildung 6.36 zeigt die zeitliche Entwicklung der Transmission für verschiedene Wellenzahlen.

Es wurde jeweils über 500cm^{-1} integriert. Gleich nach Öffnen des Shutters ist der Verlauf für verschiedene Frequenzen nahezu identisch. Zunächst bleiben alle Kurven bei 100%, sinken dann gemeinsam ab und spalten erst bei etwa 0,3nm Schichtdicke auf. Man stellt fest, dass sich die verschiedenen Graphen gleichmässig auffächern, lediglich im Bereich 2000 bis 3000cm^{-1} liegen die Verläufe dichter beieinander, sind im Fall von 2000 und 2500cm^{-1} sogar nahezu deckungsgleich. Dies ist auf die Struktur bei 2400cm^{-1} zurückzuführen. Der Inset betrachtet gesondert die Transmission bei 2300 und 2600cm^{-1} . Hier wurde über jeweils 100cm^{-1} integriert. Es ist zu sehen, dass das Licht mit 2300cm^{-1} weniger stark transmittiert wird als das der höheren Frequenz. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum restlichen

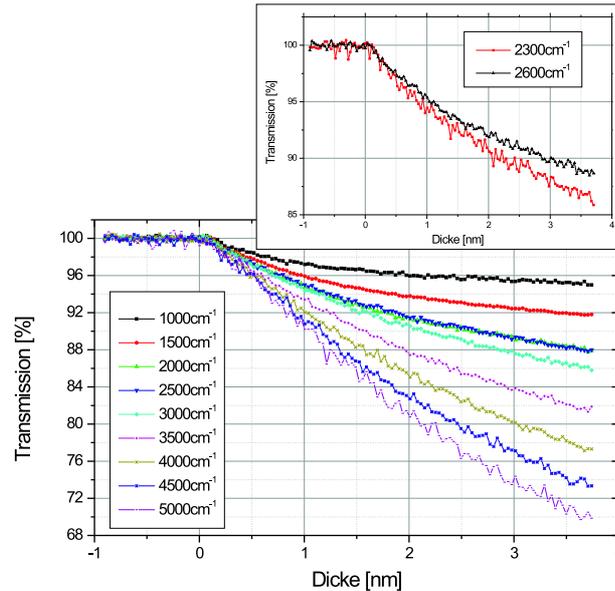


Abbildung 6.36: Zeitliche Entwicklung der Transmission während des Wachstums von Pb auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur für verschiedene Wellenzahlen. Polarisation parallel zu den Stufen. Der Inset betrachtet zwei Sonderfälle (vgl. Text).

Schaubild. Es ist außerdem zu sehen, dass der Knick im Bereich von 0.3nm im vorliegenden Fall deutlich weniger ausgeprägt ist, als das im vorhergehenden Experiment (siehe Abbildung 6.37) der Fall war.

Um gegebenenfalls Einflüsse des Polarisators zu berücksichtigen, ist es wichtig, sich die Einkanalspektren der verschiedenen Messungen anzuschauen. In Abbildung 6.38 sind die Einkanalspektren für eine Messung mit und eine Messung ohne Polarisator gezeigt. Es handelt sich hier um Vakuum-Einkanalspektren ohne Probe im Strahlengang. Man sieht deutlich, dass der Polarisator gerade im interessanten Bereich die Transmission entscheidend beeinflusst. Während das Spektrum ohne Polarisator im Bereich von ungefähr 2000 bis 3000 cm^{-1} bis auf den CO_2 -Peak einem nahezu linearen Verlauf folgt, sind im Spektrum mit Polarisator deutliche Veränderungen zu erkennen.

Abbildung 6.39 zeigt die Einkanalspektren des Experiments mit jeweils um 90° verdrehtem Polarisator. Sie sind auf ein Vakuum-Einkanalspektrum ohne Polarisator normiert. Die beiden Einstellungen entsprechen später der Polarisation senkrecht und parallel zum Draht, hier jedoch handelt es sich wieder um Messungen ohne Probe im Strahlengang. Es ist zu sehen, dass die Intensitäten für die beiden Richtungen deutlich unterschiedlich sind.

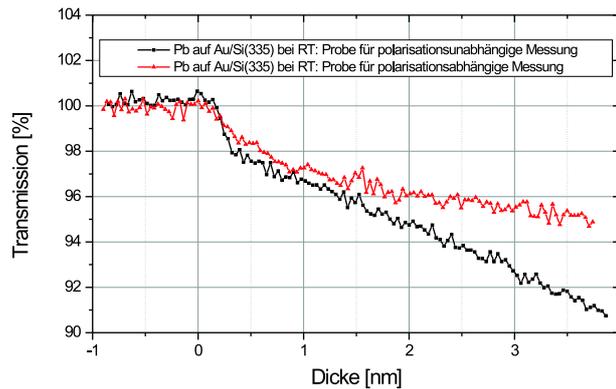


Abbildung 6.37: Zeitliche Entwicklung der Transmission bei 1000cm^{-1} für Pb auf Au/Si(335) bei RT. Die beiden Graphen entsprechen zwei unterschiedlichen Probenpräparationen. Die Probe für die polarisationsunabhängigen Messungen war offensichtlich besser präpariert.

6.5.3 VIS-Experimente

Polarisationsabhängige Messungen wurden ebenfalls für den Fall von sichtbarem Licht durchgeführt. Abbildung 6.40 gibt eine Übersicht über die Rohdaten. Es ist zu sehen, dass oberhalb einer gewissen Schichtdicke ein Sprung in der Reflexion auftritt. Außerdem sieht man ab 600nm für größere Schichtdicken eine Entwicklung zu größeren Änderungen in der Reflektivität. Bei kleinen Schichtdicken ist in diesem Bereich noch ein nahezu konstanter Verlauf gegeben.

Um den zeitlichen Verlauf darzustellen, wurde über jeweils 20nm integriert, also beispielsweise bei 600nm von 590 bis 610nm. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.41 zu sehen. Die Werte unterhalb von ungefähr 500nm sind auf den Detektor zurückzuführen und stellen keine besondere Physik dar. Der besprochene Sprung in der Reflektivität ist nun bei etwa 2.2 nm Schichtdicke zu sehen. Bis zu einer Schichtdicke von etwa 0.3 bis 0.4nm scheint die Reflektivität für verschiedene Frequenzen in gleicher Weise zu steigen. Danach fächern die verschiedenen Wellenzahlen unterschiedlich auf, doch verfolgt jede einzelne einen linearen Anstieg. Offensichtlich findet sich bei der Dicke von 0.3 bis 0.4nm, was etwa 1.3 bis 1.7ML entspricht, eine Änderung in der Reflektivität, die näherer Untersuchungen bedarf. Die Strukturen, die vom linearen Verlauf abweichen, haben keinen physikalischen Ursprung und sind auf Änderungen der Lichtverhältnisse während der Versuchsdurchführung, wie beispielsweise das Einschalten der Raumbelichtung, zurückzuführen.

Um das Verhalten bis ungefähr 0.4nm aus Abbildung 6.41 näher zu untersuchen, wurden die Werte für den Verlauf bei 800nm von den Werten bei 500nm subtrahiert. Handelt es sich im Anfangsbereich für beide Wellenlängen tatsächlich um einen gleichen Anstieg, sollte das Ergebnis einen horizontalen Verlauf haben. Wie man dem Diagramm in Abbildung 6.42

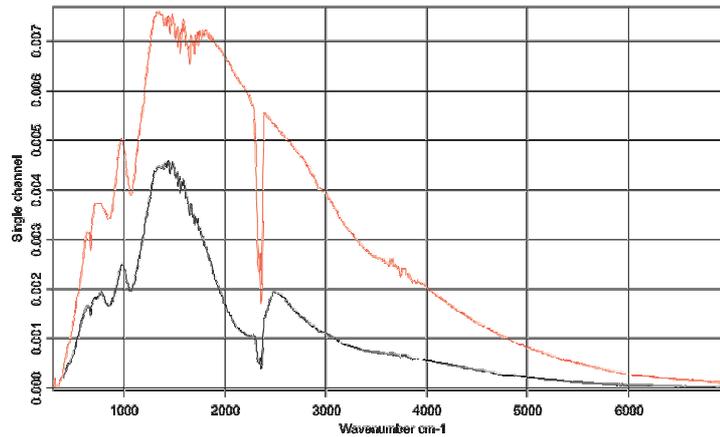


Abbildung 6.38: Vakuumspektren mit Polarisator (oben mit höherer Intensität) und ohne Polarisator (unten mit geringerer Intensität).

entnimmt, ist dies nicht der Fall. Schon im Anfangsbereich unterscheiden sich die beiden Entwicklungen voneinander.

6.5.4 AFM-Experimente

Ohne näher auf die Funktionsweise des AFM (*atomic force microscope*) einzugehen, soll es an dieser Stelle nur genutzt werden, um einen zusätzlichen Anhaltspunkt zur Analyse der Daten zu gewinnen. Um Details über die Arbeitsweise mit dem Gerät zu erfahren, siehe [31]. Die Probe wurde nach den letzten UHV-Messungen aus der Kammer ausgeschleust und am Mikroskop untersucht. Es wurde darauf geachtet, dass der Transfer vom Vakuum zum Mikroskop möglichst zügig durchgeführt wurde. Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass dabei die auf der Probe befindlichen Strukturen maßgeblich beeinflusst worden sind. Abbildung 6.43 zeigt einen Bereich der Größe 5 auf $5\mu\text{m}$. Unterschiedliche Höhen sind farblich gekennzeichnet. Es ist zu sehen, dass sich keine länglichen parallelen Drähte ausgebildet haben.

6.5.5 Diskussion

In den IR-Rohdaten in Abbildung 6.34 ist zu sehen, dass sich der Knick in den Spektren stets bei gleicher Wellenzahl befindet. Da die Drähte während des Aufdampfens wachsen und länger werden, wäre eigentlich anzunehmen, dass sich auch die Resonanzfrequenz verschiebt. Die Tatsache, dass dies nicht der Fall ist, weist darauf hin, dass es sich um einen Messfehler handelt und nicht auf die Wechselwirkung des Infrarotlichts mit den Elektronen in den Drähten zurückzuführen ist. Um die beobachteten Effekte zu bestätigen oder zu widerlegen, wurden hierzu zusätzlich Rechnungen durchgeführt. Es wurde ein mittlerer Streuquerschnitt

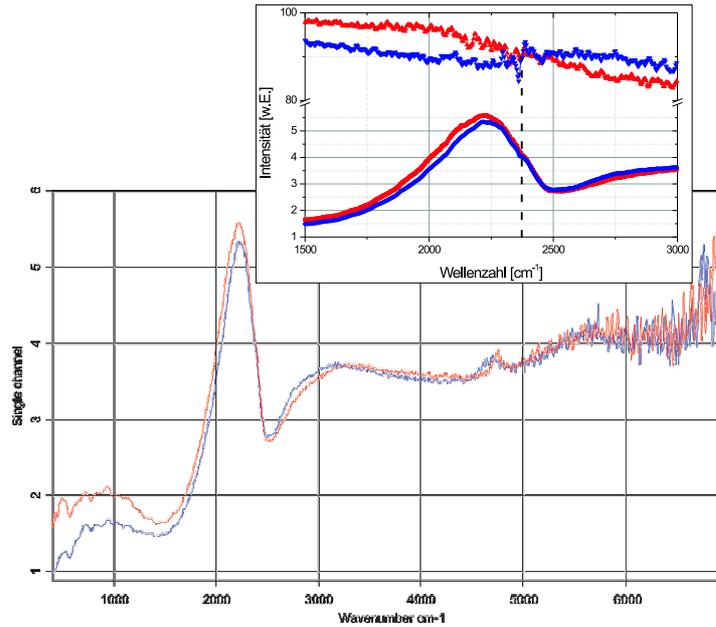


Abbildung 6.39: Vakuüm-Einkanalspektren mit Polarisator jeweils um 90° verdreht; normiert auf Vakuüm-Einkanalspektrum ohne Polarisator. Der Inset zeigt eine Vergrößerung und zusätzlich die entsprechenden Transmissionsspektren nach dem Aufdampfen von 3.75nm Pb.

errechnet, der die gegebenen Verhältnisse widerspiegelt:

$$\overline{\sigma(\omega)} = \frac{\int_{0.1\mu\text{m}}^{10\mu\text{m}} \sigma(L, \omega) \rho(L) dL}{\int_{0.1\mu\text{m}}^{10\mu\text{m}} \rho(L) dL} \quad (6.1)$$

Hierbei ist $\sigma(L, \omega)$ der Streuquerschnitt eines endlich langen Zylinders (Herleitung siehe [8]), der von der Länge L des Drahtes abhängt. Die Beschreibung für $\sigma(L, \omega)$ ist nur gültig für Drahtlängen $L > \frac{\lambda}{4}$, ist also für kleine Wellenzahlen nicht mehr anwendbar. Aus diesem Grund wurden die Simulationen für das vorhergehende Experiment nicht vorgestellt, da die Drahtlängen dort zwischen 0.8 und 1 μm abgeschätzt wurden. Die Kalkulationen haben gezeigt, dass nur sehr kurze Drahtlängen den Verlauf annähernd beschreiben würden, für die das Modell im gegebenen Wellenzahlbereich allerdings nicht mehr brauchbar ist. Der Parameter $\rho(L)$ gibt eine Verteilungsfunktion der Längen an. Es wurde eine Normalverteilung mit verschiedenen Mittelwerten und einer Standardabweichung von 0.6 angenommen. Dieser verhältnismäßig kleine Wert nimmt an, dass sich die Längen der Drähte kaum unterscheiden. Diese Annahme ist im vorliegenden Fall nicht unbedingt gültig, es soll an dieser Stelle jedoch nur qualitativ abgeschätzt werden, wie sich die Transmission während des

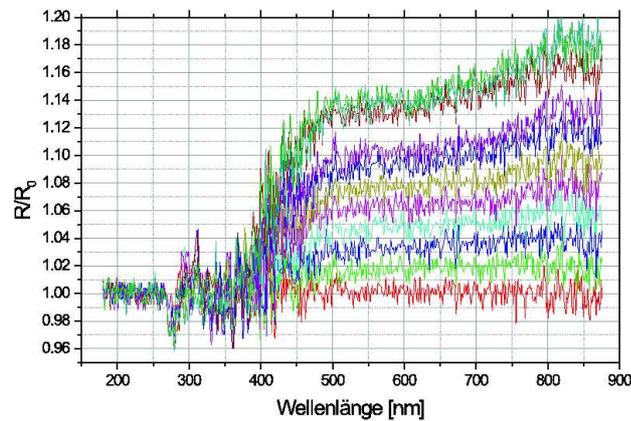


Abbildung 6.40: Relative Änderung der Reflexion visueller Spektren während der Pb-Evaporation auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur. Referenz ist reines Silizium, das eingestrahle Licht ist parallel zu den Stufen polarisiert. Zwischen den Spektren liegen jeweils 100s. Die Aufdampftrate beträgt $R=2.15 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$.

Wachstums verhält. Die Absorption hängt von der Anzahl der Drähte N pro Fläche und dem mittleren Streuquerschnitt ab: $A \sim N\sigma(\omega)$. An dieser Stelle ist es sinnvoll, vorangegangene Experimente anderer Gruppen zu Vergleichszwecken heranzuziehen. Man entnimmt [16], dass die Dichte der beim Aufdampfen entstehenden Inseln bei einer Temperatur von 300K etwa $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ entspricht. Bei dieser Temperatur entstehen Drähte, die etwa 60nm breit und mehrere μm lang sind. Nimmt man an, dass die Drähte $4 \mu\text{m}$ lang sind, kann man abschätzen, wie groß die Fläche ist, die sie auf einem Gebiet der Größe 1 cm^2 bedecken. Man kommt zu dem Ergebnis, dass etwa 12% der Oberfläche von den Drähten bedeckt wird. Man entnimmt Abbildung 6.44 den Verlauf für die Transmission. Deren Werte sind in willkürlichen Einheiten angegeben, denn an dieser Stelle ist nur der Verlauf von Interesse. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Resonanz für verschiedene Drahtlängen, also während des Wachstums, verschiebt. Wählt man den Wert für die Standardabweichung größer, verschwindet der Knick in der Transmission. Geht man also von der realistischen Annahme aus, dass die Längen der Drähte sehr unterschiedlich sind, lässt sich der gemessene Verlauf nicht mehr wiedergeben. Dies weist darauf hin, dass der gemessene Effekt keinen Ursprung hat, der in den Drähten zu suchen ist. Allerdings gibt die Simulation den abfallenden Verlauf des Transmissionsspektrums gut wieder.

Die Tatsache, dass der Knick in Abbildung 6.37 bei den unterschiedlichen Experimenten unterschiedlich ausgeprägt ist, ist wahrscheinlich auf die Präparation der Probe zurückzuführen. Beim vorherigen Experiment findet man eine klare Unterscheidung zwischen dem Wachsen des *wetting layers* und dem Wachsen der Inseln. Die Probe war hier deutlich besser präpariert.

6.5 Polarisationsabhängige Messungen von Pb auf Au/Si(335)

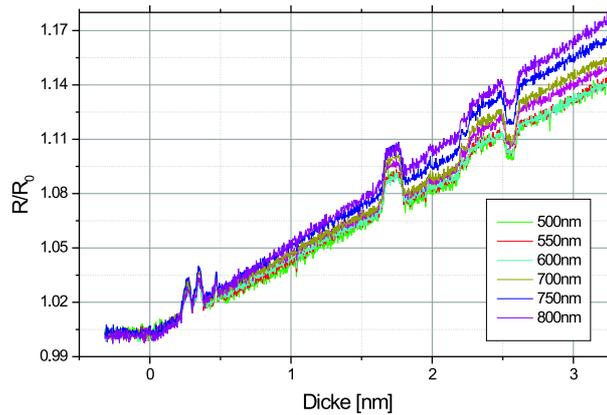


Abbildung 6.41: Zeitliche relative Änderung der Reflexion visueller Spektren während der Pb-Evaporation auf Au/Si(335) bei Raumtemperatur. Referenz ist reines Silizium, das eingestrahlte Licht ist parallel zu den Stufen polarisiert.

Im Schaubild 6.35(b) schneiden sich die beiden Verläufe für die unterschiedlichen Polarisierungen bei etwa 2400cm^{-1} . Unterhalb davon wird Licht, das senkrecht zu den Stufen polarisiert ist, mehr transmittiert als parallel polarisiertes. Oberhalb davon verhält es sich umgekehrt. Tendenziell lässt sich dieses Verhalten auch schon auf reinem Au/Si(335) erkennen. Es ist nun herauszuarbeiten, ob dieser Effekt von entstandenen Drähten herrührt oder ob es beispielsweise ein Effekt der Fehljustierung ist. Da der Probenhalter während des Experiments in z-Richtung verschoben wird, ist nicht ganz auszuschließen, dass er sich unter Umständen etwas verdreht hat. Dies würde auch zu einer Anisotropie führen. Bei einer Anisotropie ist außerdem zu erwarten, dass die Messung mit polarisiertem Licht senkrecht zu den Stufen andere Effekte zeigt als bei Polarisation parallel zu den Stufen. Man sollte also in einem Fall eine Veränderung beobachten, die im anderen nicht zu sehen ist. Im vorliegenden Fall verhalten sich die beiden Messungen komplementär. Es ist nicht der Fall, dass in einer Polarisation ein Effekt auftritt, der in der anderen Polarisation nicht zu sehen ist. Der Effekt ist bei beiden Polarisationsrichtungen gleichermaßen ausgeprägt. Er ist also unter Umständen nicht auf Anisotropie zurückzuführen.

Im Idealfall wäre beim Drehen des Polarisators für senkrechte und parallele Polarisation die gleiche Intensität zu erwarten gewesen (Abbildung 6.39). Aus den Messungen ging außerdem hervor, dass für die beiden Einstellungen 0° und 180° etwas verschiedene Verläufe gegeben waren. Auch dieses Verhalten wäre für den Idealfall nicht zu erwarten gewesen, da die beiden Einstellungen die gleichen Meßergebnisse liefern müssten. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Einstellungen 180° und 270° im Diagramm nicht dargestellt. Für die Analyse der Transmissionsspektren ist weiterhin der Schnittpunkt der beiden Verläufe bei etwa 2400cm^{-1} von entscheidender Bedeutung. Offensichtlich beobachtet man Effekte, wie sie in Abbildung 6.35 zu sehen sind, bereits in Spektren ohne Probe im Strahlengang. Im Inset in

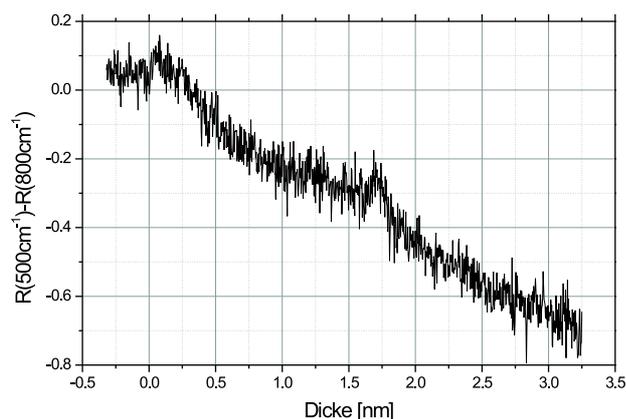


Abbildung 6.42: Differenz der Reflektivitäten bei 800cm^{-1} und 500cm^{-1} .

Abbildung 6.39 ist eine Vergrößerung dargestellt und zusätzlich die Transmissionsspektren nach dem Aufdampfen von etwa 3.7nm Blei. Der obere Verlauf entspricht der Polarisation senkrecht zu den Stufen, der untere parallel dazu. Man sieht, dass die Überschneidung in den Einkanal-Vakuumspektren bei gleichen Wellenzahlen stattfindet wie die der Transmissionsspektren. Die Ergebnisse sind folglich mit umso mehr Skepsis zu betrachten.

Um die VIS-Messungen zu interpretieren, sollen zunächst analoge Messungen aus [32] zur differentiellen Reflexion (DR) herangezogen werden (vgl. Abbildung 6.45). Dort wurde mit STM Messungen sichergestellt, dass sich tatsächlich Nanodrähte entlang der Stufen gebildet haben. Bis zu 2ML Blei hängt die differentielle Reflexion für Licht der Energie 2eV linear von der Schichtdicke ab. Für niedrige Energien wie 0.35eV treten hier sogar negative Werte für DR auf. Auch in diesen Messungen finden sich offensichtlich für die verschiedenen Energien anfänglich bereits unterschiedliche Verläufe. Der Wellenlängenbereich 400 bis 850nm entspricht Energien von 1.46 bis 3.11eV . Die optischen Eigenschaften lassen sich mit der Art und Weise, wie das Blei auf dem Substrat aufwächst, erklären. Im Anfangsstadium des Aufdampfens hat das Blei keinen metallischen Charakter, was auf die amorphe Struktur zurückzuführen ist. Die ganze Oberfläche ist mit kurzen unidirektionalen Strukturen aus Bleiatomen bedeckt, die sich entlang der Substratstufen ausrichten. Ab einer Bedeckung von etwa 2ML erreichen sie eine Länge im Mikrometerbereich. Man entnimmt Abbildung 6.45(b), dass die differentielle Reflexion für Polarisation parallel zu den Substratstufen und bei niedrigen Energien proportional mit der Bedeckung anwächst. Das Licht induziert Gleichströme entlang der Bleidrähte, die sich wie Antennen verhalten. Die Energieabhängigkeit ist im Einklang mit der Theorie der Anregung freier Elektronen. Die Reflexion steigt an für niedrige Energien und nimmt ab für hohe Energien. Dieses Verhalten findet sich auch in den vorliegenden Messungen. Für das energiereiche Licht (500nm) nimmt die Reflexion stärker ab als für langwelligeres Licht. Der Wert, bis zu dem das Blei laut Literatur amorph auf dem Substrat aufwächst, stimmt in etwa mit dem Wert aus den unpolarisierten Messungen überein

6.5 Polarisationsabhängige Messungen von Pb auf Au/Si(335)

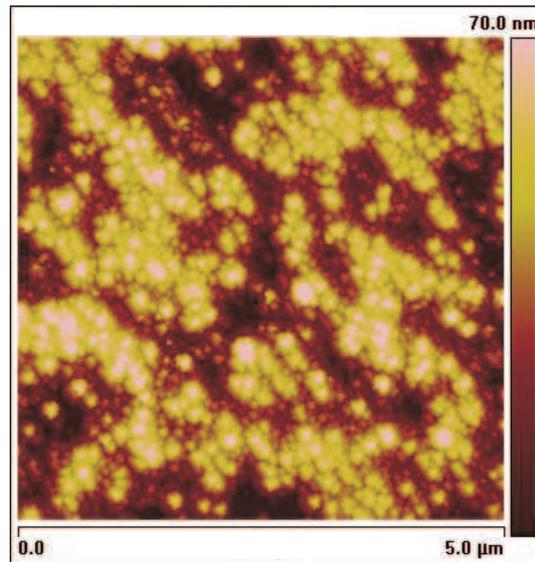


Abbildung 6.43: AFM-Aufnahme: Es wurden bei Raumtemperatur etwa 3.7nm Blei auf Au/Si(335) aufgedampft.

(vgl. Abbildungen 6.32).

Im AFM-Bild in Abbildung 6.43 ist tendenziell eine Vorzugsrichtung der entstandenen Strukturen zu erkennen. Es wäre denkbar, dass die Drähte während des Transfers in einzelne Stücke zerfallen sind. In dem Fall sollte jedoch noch die ursprüngliche Form zu erkennen sein, was nicht der Fall ist. Falls Drähte auf dem Substrat gewachsen sind, wurden diese während des Transfers zum Mikroskop zerstört.

6 Experimente, Auswertung und Diskussion

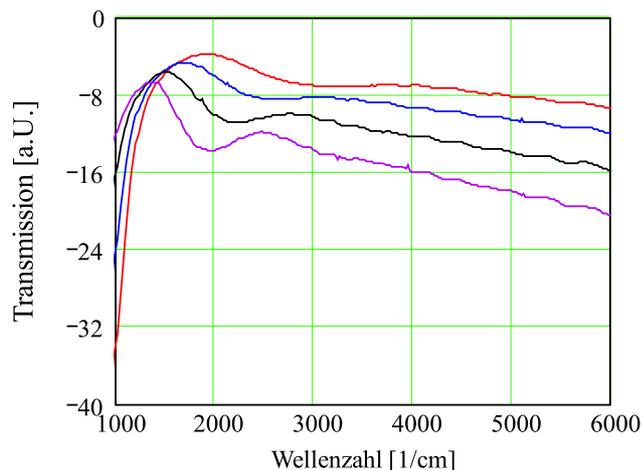


Abbildung 6.44: Berechnete Transmission einer mit Drähten bedeckten Fläche für verschiedene mittlere Drahtlängen. Die Verläufe entsprechen von oben nach unten mittleren Längen von 5, 6, 7 und $8\mu\text{m}$.

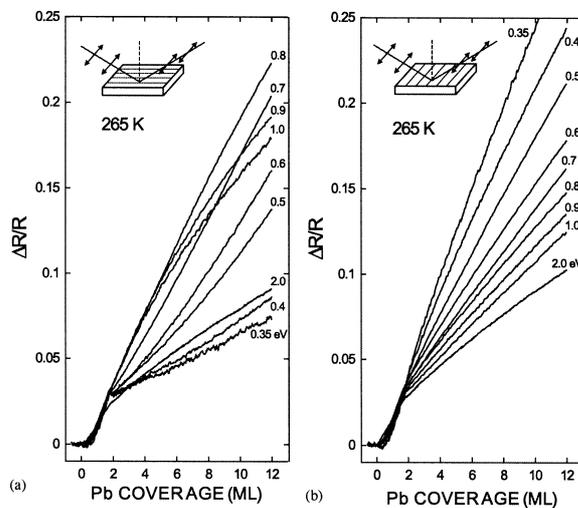


Abbildung 6.45: Differentielle Reflexion als Funktion der Schichtdicke für Si(335) bei 265K. Die Energie der Photonen ist jeweils angezeigt. (a) zeigt Messungen bei linearer Polarisation senkrecht zu den Substratstufen, (b) parallel dazu. [aus [32]].

7 Vergleichende Diskussion

Zu Beginn des vorhergehenden Kapitels wurde darauf hingewiesen, dass sich die Experimente entsprechend den verschiedenen Einflüssen untersucht wurden.

Als Übersicht zu den Experimenten ohne Polarisationsabhängigkeit zeigt Abbildung 7.1 die zeitliche Entwicklung der Transmissionen alle in einem Diagramm. Es ist der Verlauf bei 1000cm^{-1} für die ersten 6ML dargestellt. Dort sind auf einen Blick die Auswirkungen der Substratpräparation, der gestuften Oberfläche und der Temperatur zu sehen.

Der Einfluß der Oberflächenpräparation wirkt sich unmittelbar auf das Wachstum der Filme aus. Auf der unbehandelten Si(111)-(7×7)-Oberfläche wächst der Film zunächst amorph und klappt dann in die kristalline Phase um. Ist die Oberfläche mit ca. 1ML Gold präpariert, wächst der Film von Beginn an kristallin. Dies zeigt sich in der Modulation des Transmissionssignals, welche dem CSE und teilweise dem QSE zuzuordnen sind. Bei der unbehandelten Oberfläche waren keine Quanteneffekte zu beobachten. Die Oberflächenpräparation hat also dahingehend Einfluß auf das Wachstum, als dass man dadurch eine unterschiedliche Kristallinität des wachsenden Films erreichen kann. Die Oszillationen im Transmissionssignal der unbehandelten Si(111)-(7×7)-Oberfläche waren in erster Linie der Änderung der Stoßrate zuzuordnen. Die Elektronen werden hauptsächlich an den Grenzflächen gestreut, da der Effekt mit zunehmender Schichtdicke schwächer wird und außerdem die Oszillation der Stoßfrequenz mit der Oszillation des Transmissionssignals korreliert. An dieser Stelle spielt die sich verändernde Rauigkeit der Grenzfläche eine Rolle. Bei der Si(111)-(6×6)Au-Probe spielen auch Änderungen der Bandstruktur eine Rolle, die sich in der Variation der Plasmafrequenz widerspiegeln.

Der Einfluss der gestuften Oberfläche wirkt sich dahingehend aus, dass keine Oszillationen im Transmissionssignal zu beobachten waren. An dieser Stelle ist zu beachten, dass auf das gestufte Substrat deutlich weniger Gold aufgedampft wurde als auf die Si(111)-Probe. Es dient bei Si(335) nur zur Stabilisierung der Stufen. Es ist weder ein Phasenübergang noch ein kristallines Wachstum von Beginn an zu beobachten. Auf dem gestuften Substrat wächst ein amorpher Film. Die Stufen sind Voraussetzung für die Entstehung der unidirektionalen Strukturen. Sie stellen die zweizählige Anisotropie zur Verfügung, der auch die wachsenden Strukturen folgen, sobald ihre thermische Energie ausreichend groß ist.

In den bisherigen Spektren war ab einer bestimmten Schichtdicke stets ein metallischer Verlauf zu sehen (vgl. Abbildung 2.6). Sie konnten mit dem Drude-Modell gefittet und die Fitparameter untersucht werden. Es wurde ein deutlicher Einfluß der Oberfläche beobachtet. Für die glatte Si(111)-(6×6)Au-Oberfläche zeigt die Plasmafrequenz eine Modulation, die bei den anderen Experimenten in diesem Maß nicht beobachtbar ist. Lediglich das Experiment Pb auf Si(111)-(7×7) zeigt noch leichte Variationen in ω_p nach dem Übergang in die

7 Vergleichende Diskussion

kristalline Phase. Für die gestufte Oberfläche ist keine Oszillation für die Plasmafrequenz zu beobachten. Die Tatsache, dass der Bulkwert in den Experimenten teilweise zu groß war, ist vermutlich auf eine fehlerhafte Bestimmung der Schichtdicke zurückzuführen.

Der Einfluss der Temperatur macht sich unmittelbar im Wachstum bemerkbar. Während bei ca. -120°C ein amorpher Film auf dem Substrat aufwächst, liegt bei Raumtemperatur Inselwachstum vor. Die Spektren zeigen bei höheren Temperaturen keinen metallischen Verlauf mehr. Es entsteht zunächst ein *wetting layer*, auf dem die Strukturen wachsen. Die Entstehung des *wetting layers* ist unmittelbar in den Transmissionsverläufen zu sehen. Bei gekühlter Probe wächst ein amorpher Film, da die Adsorbatatome nahe an ihrer Auftreffstelle bleiben. Es ist kein Wechsel vom Film zu anderen Strukturen zu beobachten. Bei Raumtemperatur jedoch ist nach der Entstehung des *wetting layers* ab 0.3nm ein geringerer Abfall in der Transmission zu sehen. Das bedeutet zum einen, dass nun neue Strukturen entstehen und weiterhin, dass diese beobachtbare Effekte zeigen. Dies erkennt man daran, dass das Signal weiter abnimmt und nicht etwa nach Entstehung des *wetting layers* einen konstanten Verlauf beschreibt. Die Adsorbatatome auf dem Substrat haben noch genug thermische Energie, um sich auf der Oberfläche zu bewegen. Es bilden sich Keime, die an die sich weitere Atome anlagern. Auf diese Weise entstehen dreidimensionale Strukturen. Da die Probe eine zweizählige Anisotropie aufweist, ist es wahrscheinlich, dass sich auch die wachsenden Strukturen der Anisotropie anpassen.

Der Auswirkungen der Polarisation des eingestrahnten Lichtes auf die Messungen kann nur bedingt beurteilt werden. Zum einen erschwert die unterschiedliche Qualität der Probenpräparation den Vergleich der Experimente, zum anderen hat der Polarisator selbst maßgeblichen Einfluß. Es wäre zu erwarten gewesen, dass man durch polarisationsabhängige Messungen die Auswirkungen der Anisotropie besser bewerten kann. Nach Abwägung der gegebenen Informationen ist es wahrscheinlich, dass bei diesem Experiment keine Drähte auf dem Substrat entstanden sind. Das macht einen Vergleich mit dem vorhergehenden Experiment, bei dem die Präparation besser war und voraussichtlich Drähte vorliegen, schwierig. Der Einfluß der Polarisation kann dann sinnvoll beurteilt werden, wenn ansonsten möglichst gleiche Bedingungen vorliegen.

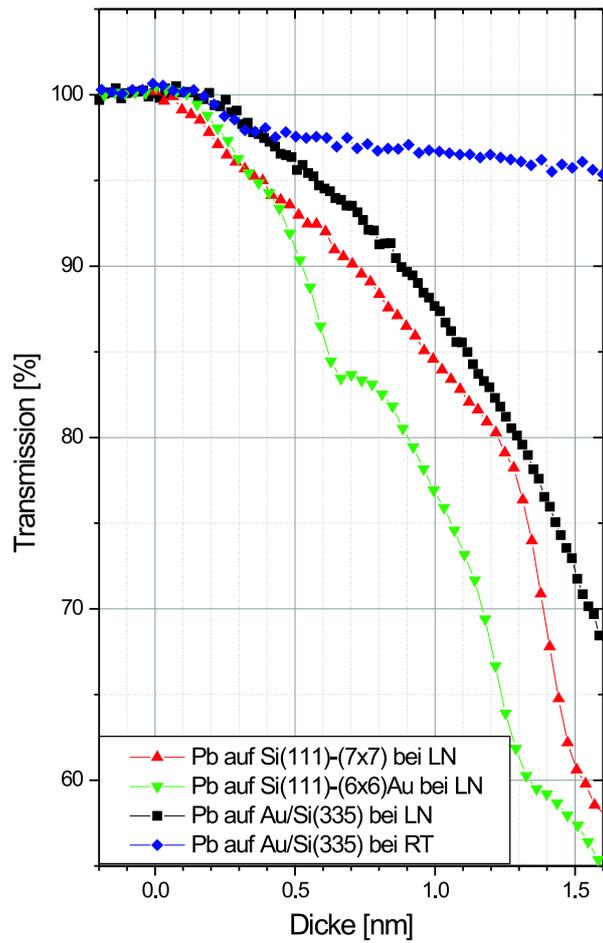


Abbildung 7.1: Übersicht der zeitlichen Entwicklung der Transmission bei 1000cm^{-1} für alle Experimente mit unpolarisiertem Licht.

7 *Vergleichende Diskussion*

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde ein in-situ FTIR-Spektroskopie Experiment aufgebaut, für welches eine bereits vorhandene UHV-Apparatur verwendet wurde. Es waren verschiedene Komponenten zu konstruieren und zu fertigen. Für den IR-Strahlengang wurden Spiegelkammern entwickelt, die den Strahl in die UHV-Kammer einkoppeln und den austretenden Strahl auf den Detektor fokussieren. Weiterhin war erstmalig ein RHEED-System in den Gesamtaufbau zu integrieren, mit dem die Oberflächen charakterisiert werden können. Die benötigten Bauteile wie Bleiverdampfer und Probenhalter waren zu konstruieren und auf die besonderen Bedingungen der Experimente anzupassen. Im Hinblick auf die Probenpräparation wurden verschiedene Möglichkeiten getestet und verglichen. Die Entscheidung fiel zugunsten einer zeitsparenden Methode, mit der man in der Lage ist, die Oberfläche zuverlässig und reproduzierbar zu reinigen. Es handelt sich dabei um das Heizen der Probe mit Stromfluß, wobei die Elektronik gemäß den Anforderungen zu verschalten war. Der Gesamtaufbau ermöglicht somit die Untersuchung von dünnen Filmen mit IR-Spektroskopie, Reflexionsmessungen im sichtbaren Bereich und RHEED-Aufnahmen zur gleichen Zeit. Es war der Frage auf den Grund zu gehen, ob man mit IR-Spektroskopie die gleichen Effekte an den zu untersuchenden Systemen beobachten kann wie das beispielsweise bei Gleichstrommessungen der Fall ist. Dies wurde erstmalig gezeigt.

Mit dem Neuaufbau wurden dünne Bleifilme auf einem Si(111)-(7×7)-Substrat bei einer Temperatur von etwa -150°C unter UHV-Bedingungen hergestellt. Das Filmwachstum wurde mit Infrarotspektroskopie untersucht und charakterisiert. Es war zu beobachten, dass die Bleifilme bis zu einer bestimmten Schichtdicke amorph aufwachsen und dann ein Phasenübergang stattfindet. Nach dem Phasenübergang liegt ein kristalliner Film vor und es waren leichte Oszillationen in der Transmission zu sehen. Der metallische Film konnte sehr gut mit dem Drude-Modell beschrieben werden. Da die Simulation bei kleinen Wellenzahlen allerdings keine zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, wurde nur im Bereich von 1500 bis 4000cm^{-1} an die Spektren angefügt. Es hat sich herausgestellt, dass die Oszillationen in der Transmission auf die Änderung der Steurrate während des Aufdampfprozesses zurückzuführen sind.

Im nächsten Experiment, ebenfalls bei gekühlter Probe, wurde ca. 1ML Gold auf dasselbe Substrat aufgebracht, bevor mit der Bleievaporation begonnen wurde. Das führt dazu, dass die Oberfläche glatter wird. Es war zu sehen, dass keine amorphe Struktur aufwächst, sondern dass der Film von Beginn an kristallin wächst. Weiterhin waren die Oszillationen in der Transmission deutlich ausgeprägter als ohne Goldschicht. Auch in diesem Fall ist dieser Effekt in erster Linie auf die Änderungen der Steurrate ω_{τ} zurückzuführen. In Bereichen kleinerer Schichtdicken steigt die Abweichung zum Drude-Modell rasch an und die Simulation beschreibt die gegebenen Verhältnisse nicht mehr so gut wie bei größeren Film-dicken. Schenkt man den Werten in diesen Bereichen trotzdem Vertrauen, kommt man zu

dem Schluß, dass auch Änderungen der elektronischen Struktur des Materials (Bandstruktur) eine Rolle spielen. Dies konnte so bei der Oberfläche ohne Goldschicht nicht festgestellt werden. Die Oszillationen wurden erstmalig mit IR-Spektroskopie beobachtet.

Als nächstes wurde ein gestuftes Substrat Si(335) verwendet, welches ebenfalls gekühlt und vorher mit einer Submonolage Gold beschichtet wurde. Auch hier nahmen die Spektren einen metallischen Verlauf. Allerdings waren keine vergleichbaren Strukturen in der zeitlichen Entwicklung der Transmission zu beobachten. Ein Ergebnis, das von den Resultaten der Fitparameter bestätigt wurde, denn auch für die Plasmafrequenz und die Stoßrate waren keine Variationen zu beobachten. Bei tiefen Temperaturen wird die Beweglichkeit der Bleiatome eingeschränkt und während des Aufdampfens entsteht eine amorphe Schicht aus kleinen Bleiclustern. Der wesentliche Unterschied zu den vorhergehenden Experimenten ist also der, dass bei dem gestuften Substrat weder ein Phasenübergang stattfindet noch Oszillationen im Transmissionssignal zu beobachten sind. Die gestufte Oberfläche ist Voraussetzung für das Wachstum unidirektionaler Strukturen.

Messungen für dasselbe Substrat bei Raumtemperatur lieferten Spektren, die keinen metallischen Verlauf mehr aufwiesen. Es war auffällig, dass die Transmission bei 1000cm^{-1} weniger schnell abfällt als in den vorhergehenden Experimenten. Das ist in der aufgedampften Struktur begründet. Es handelt sich dabei um einzelne Cluster, die keine leitende Struktur bilden und somit weniger Licht absorbieren als ein Film. Sie entstehen auf dem *wetting layer*. Für die gestuften Substrate war zu erwarten, dass sich Bleidrähte entlang den Stufenkanten ausbilden. Es wurden die aufgenommenen RHEED-Beugungsbilder mit Aufnahmen aus der Literatur verglichen. Bei letzteren wurde durch STM sichergestellt, dass es sich tatsächlich um Drähte auf dem Substrat handelt (siehe [32]). Der Vergleich ergab, dass tendenziell die gleichen Strukturen zu sehen sind. Weiterhin wurde das Wachstum der Bleidrähte mit unpolarisierten Reflexionsmessungen untersucht. Es war zu beobachten, dass die Reflexion ab einer ausgezeichneten Schichtdicke langsamer anwächst als bisher. Es handelte sich zunächst um eine amorphe Struktur ohne metallischen Charakter, anschließend wahrscheinlich um längliche Pb-Drähte.

Abschließend wurden Messungen durchgeführt, in denen sowohl das IR-Licht in Transmission als auch das visuelle Licht in Reflexion parallel zu den Substratstufen polarisiert war. Eine Analyse der Ergebnisse ergab, dass die Probe in diesem Versuch weniger gut präpariert war als in den vorhergehenden. Nach Auswertung aller Ergebnisse erscheint die Entstehung von Drähten bei dieser Versuchsreihe wenig wahrscheinlich.

Literaturverzeichnis

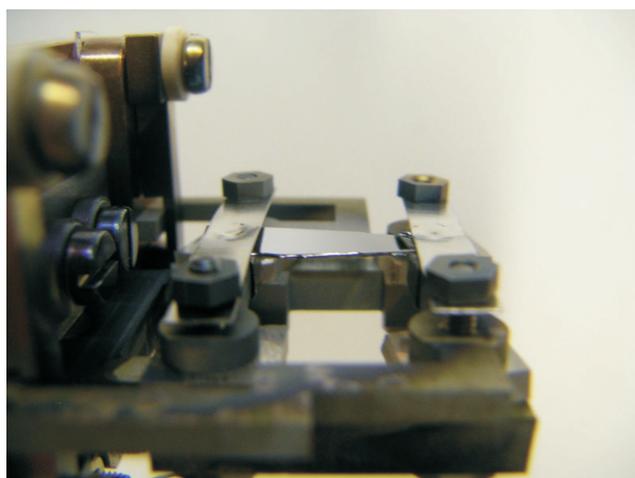
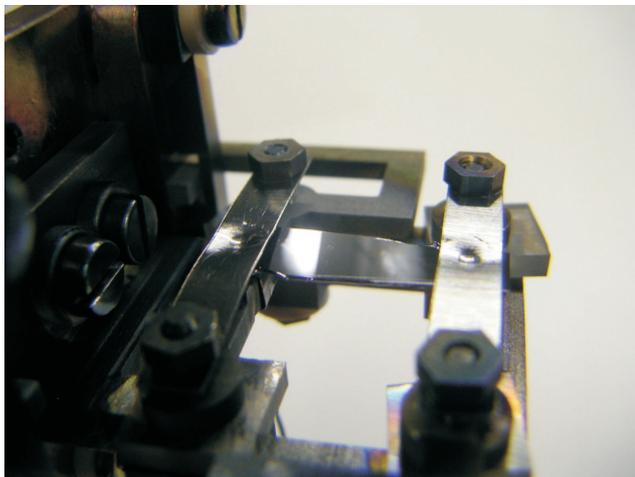
- [1] SINGER, K.T.T.: *Infrarot-optische und statische Leitfähigkeitsuntersuchungen von ultradünnen Cu-Filmen auf Si(111)-(7x7)*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [2] ORDAL, M.A, L.L. LONG, S.E. BELL, R.R. BELL, JR. ALEXANDER, R.W. und C.A. WARD: *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared and far infrared*. Applied Optics, 22(7):1099–1119, 1983.
- [3] BRUGGEMANN, D.A.G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*. In: *Annalen der Physik*, Band 5, Seiten 636–664. 1935.
- [4] JALOCHOWSKI, M. und E. BAUER: *Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films*. PRB, 38(8):5272–5280, 1988.
- [5] FAHSOLD, G.: *Vortrag Bad Honnef 2005: Quantum confinement and plasmon properties of metal nanowires*.
- [6] STEINHÖGL, W., G. SCHINDLER, G. STEINLESBERGER und M. ENGELHARDT: *Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range*. PRB, 2003.
- [7] MOLA, E.E., J. BORRAJO und J.M. HERAS: *Electrical resistivity of evaporated thin cobalt films; an approach based on the Mayadas-Shatzkes model*. Surf. Sci., 34:561, 1973.
- [8] RUCK, GEORGE T., DONALD E. BARRICK, WILLIAM D. STUART und CLARENCE K. KRICHBAUM: *Radar cross section handbook*, Kapitel 4.3 Circular cylinders of finite length. Plenum Press, 1970.
- [9] FAHSOLD, G., T. KOLB, F. KOST, F. NEUBRECH, A. PUCCI, M.E. TOIMIL-MOLARES, T. CORNELIUS, S. KARIM und R. NEUMANN: *Resonance enhanced confinement of infrared light by individual metal nanowires*. In Vorbereitung.
- [10] KREIBIG, U. und M. VOLLMER: *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [11] ZANGWILL, A.: *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1996.
- [12] IBACH, H. und H. LÜTH: *Festkörperphysik*, Kapitel 12. Halbleiter. Springer-Verlag, 1988.

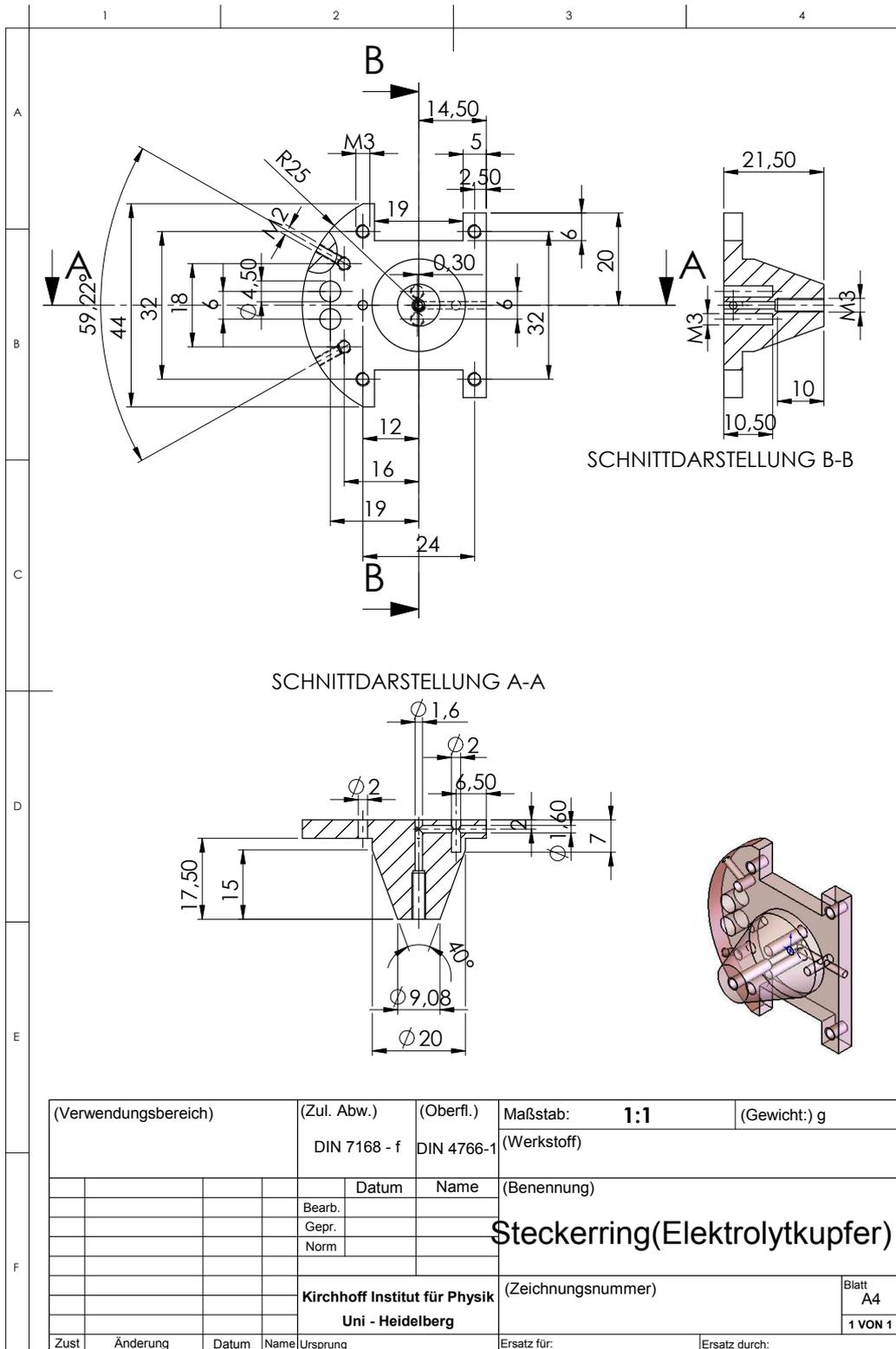
- [13] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO, S. TAKAHASHI und M. TAKAHASHI: *Structure analysis of Si(111)-(7x7) reconstructed surface by transmission electron diffraction*. SurfSci, 164:367–392, 1985.
- [14] SCHILLINGER, R.: *NMR-Experimente zur elektronischen Struktur der Si(111)-(7x7)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Phillips-Universität Marburg, 2003.
- [15] JALOCHOWSKI, M. und M. BAUER: *Growth of metallic nanowires on anisotropic Si substrates: Pb on vicinal Si(755), Si(533) and Si(110)*. SurfSci, 480:109–117, 2001.
- [16] JALOCHOWSKI, M. und E. BAUER: *Self-assembled parallel mesoscopic Pb-wires on Au-modified Si(533) substrates*. Progress in Surface Science, 67:79–97, 2001.
- [17] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Kapitel 3.6 Beugung mit Elektronen-, Röntgen- und Atomstrahlen. Teubner Studienbücher, 1994.
- [18] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*, Kapitel 2. Strukturbestimmung. 2003.
- [19] PLOOG, K.: *Microscopical structuring of solids by molecular beam epitaxy*. Angewandte Chemie-Int. English ed., 27(5):593–621, 1988.
- [20] INSTITUTE OF PHYSICS, UNIVERSITY OF M. CURIE-SKLODOWSKA LUBLIN/POLAND: *JS6 RHEED system for surface studies*, 2005.
- [21] ZIEGLER, M.: *Aufbau einer UHV-Apparatur zur Messung der Leitfähigkeit von dünnen Metallfilmen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2002.
- [22] VIBRATIONAL SPECTROSCOPY. URL: http://131.104.156.23/Lectures/CHEM_207/CHEM_207_Pictures_IR/IR_Windowmaterials_20.gif.
- [23] GRONHOLZ, J. und W. HERRES: *Understanding FT-IR Data Processing*. Dr. Alfred Huethig Publishers.
- [24] LAMBERS, J.: *Untersuchung der photochemisch induzierten Oxidation wasserstoffterminierter Siliziumoberflächen mittels FTIR-Transmissionsspektroskopie*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2002.
- [25] O., MADELUNG: *Semiconductors: Data Handbook*. Springer Verlag, 2004.
- [26] FAHSOLD, G. und A. PUCCI: *Non-contact measurement of thin-film conductivity by infrared spectroscopy*. Advances in Solid State Physics, 43, 2003.
- [27] JALOCHOWSKI, M., M. HOFFMANN und E. BAUER: *Pb layer-by-layer growth at very low temperatures*. PRB, 51(11):7231–7238, 1995.
- [28] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Adsorbate-induced changes in the broadband infrared transmission of ultrathin metal films*. PRB, 65(235408), 2002.

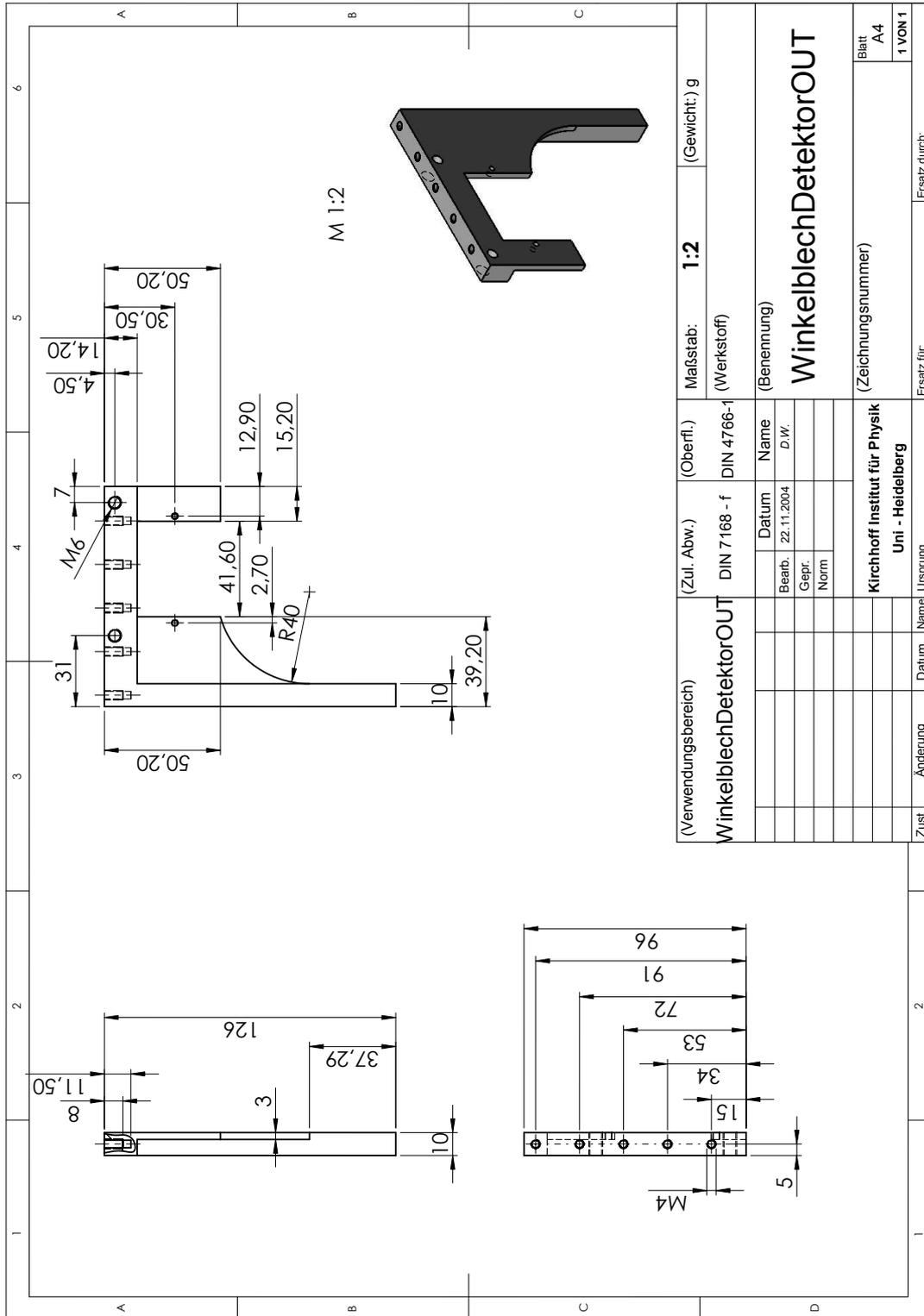
- [29] MATERZANINI, G., P. SAALFRANK und P.J.D. LINDAN: *Quantum size effects in metal films: Energies and charge densities of Pb(111) grown on Cu(111)*. PRB, 63(235405), 2001.
- [30] JALOCZOWSKI, M., M. STROZAK und R. ZDYB: *Reflectance anisotropy during growth of Pb nanowires on well ordered Si(335) surface*. Applied Surface Science, 2003.
- [31] GEHRING, B.: *Wachstum von Nano-Clustern aus Kupfer auf CaF₂(111) und Infrarotabsorption von adsorbiertem CO*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2004.
- [32] STROZAK, M., V. HNATYUK und M. JALOCZOWSKI: *Optical properties of Pb nanowires on Si(335)*. Vacuum, 2003.

9 Anhänge

9.1 Anhang A: Verbogenes Silizium nach Heizung mit Stromfluss







(Verwendungsbereich)	(Zul. Abw.)	(Oberfl.)	Maßstab:	(Gewicht); g
WinkelblechDetektorOUT	DIN 7168 - f	DIN 4766-1	1:2	
	Datum	Name	(Werkstoff)	
	Bearb. 22.11.2004	D.W.		
	Gepr.		(Benennung)	
	Norm		WinkelblechDetektorOUT	
			(Zeichnungsnummer)	Blatt A4
				1 VON 1
Zust.	Änderung	Datum	Name	Ersatz durch:
			Kirchhoff Institut für Physik	
			Uni - Heidelberg	

9.3 Anhang C: Posterbeitrag zur DPG 2005



Kirchhoff-Institut für Physik
Universität Heidelberg

Conductivity and preparation of nanowires

F. Kost, T. Kolb, R. Lovrincic, F. Neubrech, A. Pucci and G. Fahsold
Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg
M. Jalochofski and V. Hnatyuk,
Institute of Physics, Maria Curie-Sklodowska University Lublin

Introduction

The investigation of metal nanowires is feasible with infrared-spectrometric experiments, which allow analysing these wires in a non-contact mode. Since the wires behave as antennas, they show resonances in the mid infrared range. On the one hand, these resonances can be used to determine size and shape of the wires, but on the other hand, they affect the investigation of material properties.

By measuring the infrared transmission spectra of nanowires, one can determine various characteristics. In this regard, size-effects in their conductivity are of special interest. On the basis of model calculations, the measured transmission spectra give information on the dynamic conductivity.

The nanowires will be prepared on a silicon surface and will be analysed under ultra-high vacuum conditions. With the arranged setup, it is possible to monitor the growth process with RHEED and to acquire infrared spectra at the same time.

Preparation of nanowires

(State of the art)

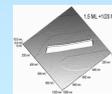
• preparation of nanowires on stepped silicon



Nanowires on Si(533) after a Pb-deposition of 1.5 ML.

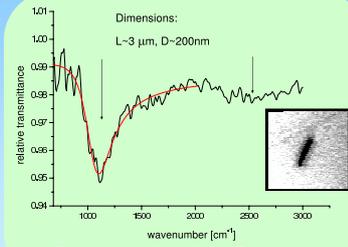


• perfect crystallinity
• clean faceted surfaces
• well defined shape
• perfect orientation



M. Jalochofski, M. Strozak, R. Zdyb, Appl. Surf. Sci. 211 (2003), 209

Results



IR-spectrum: Au-nanowire on KBr substrate. Two resonances can be seen.

Goals

The objective is to develop and test an appropriate method of measuring conductivity with a non-contact probe. On this basis, the charge transport properties on metal nanowires with a diameter $\approx 60\text{nm}$ can be studied. In these size ranges, quantum size effects must be taken into account.

Investigation of charge transport

(State of the art)

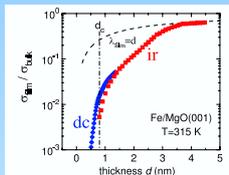
• methods

> with electrical contacts

e.g. microscopic 4-point probes
[http://omicon.de]



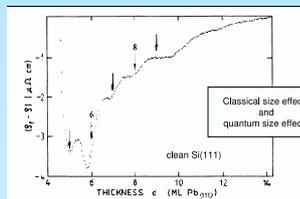
> non-contact mode



IR-spectroscopy

Dc conductivity of Fe on MgO(001) from infrared spectroscopy and dc conductivity measurements. G. Fahsold et al., Thin Solid Films 428 (2003) 107

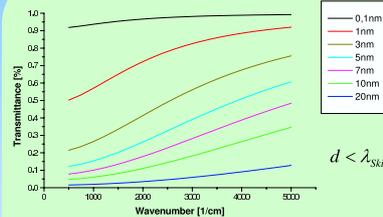
• charge transport properties of thin films



M. Jalochofski, E. Bauer Phys. Rev. B 38, 5272 (1988)

Calculations

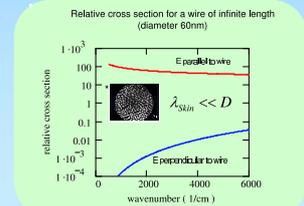
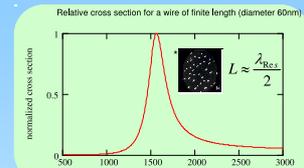
• material properties:



Calculated transmission of Pb layers on silicon with variable thickness d . Dielectric properties of Pb bulk* are used.

* M.A. Ordal, Applied Optics Vol. 22 No. 7, 1099 (1983)

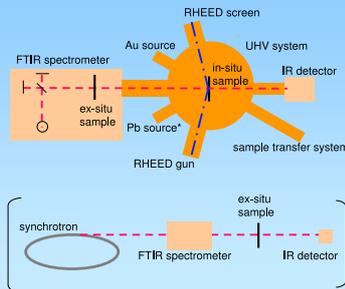
• shape properties:



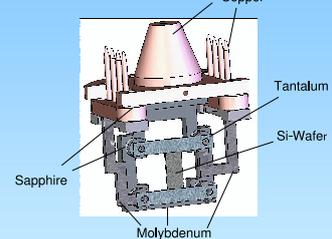
* LEEM images from Jalochofski and Bauer, Progress in Surface Science 67 (2001) 79-97

Experiments

• experimental setup



• sampleholder



- Preparation of Pb nanowires on Si(557)
- Monitoring the growth process with RHEED
- Investigation by infrared spectroscopy

Acknowledgements: This work is supported by DFG (SPP 1165)

Danksagung

Ich möchte allen danken, die mich im Laufe meiner Diplomarbeit unterstützt und begleitet haben. Insbesondere danke ich

Herrn Priv.-Doz. Gerhard Fahsold für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe. Weiterhin möchte ich ihm danken für die hervorragende Betreuung sowie für die anregende Zusammenarbeit. Seine lehrreichen Hinweise und konstruktiven Ratschläge waren mir stets vom großem Nutzen.

Frau Prof. Dr. A. Pucci danke ich für die Möglichkeit, in Ihrer Arbeitsgruppe die Diplomarbeit durchführen zu dürfen. Ich danke ihr für ihre Anregungen und Ratschläge.

Ich danke Herrn Prof. M. Jalochowski aus Polen für seine nützlichen Hinweise während der gesamten Diplomarbeit und besonders für seine Hilfe während seines Aufenthalts in Heidelberg. Seine Erfahrung hat diese Arbeit sehr bereichert.

Mein Dank gilt Dr. Y.-L. Mathis und seinen Mitarbeitern von der Synchrotronquelle ANKA in Karlsruhe.

Herrn Dr. Patrik Patzner danke ich für seine Hilfe bei der chemischen Reinigung der Siliziumproben.

Ich möchte mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die kollegiale Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere danke ich Olaf Skibbe für seine Unterstützung und Hilfestellung während der Konstruktionsphase und des Schreibens. Dominik Enders möchte ich danken für seine Hilfsbereitschaft und vielseitigen Hinweise. Matthias Lust und Andreas Priebe danke ich für ihre Unterstützung und Ermutigungen gerade in der Anfangsphase der Arbeit. Mein Dank gilt Frank Neubrech und Robert Lovrincic für die gute Stimmung im Büro.

Ich danke der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Lamade für die Anfertigung der verschiedenen Bauteile sowie der elektronischen Abteilung für die Fertigstellung der entsprechenden elektronischen Geräte.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder Christian sowie meiner Freundin Stephanie Fesser.

Erklärung:

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

Heidelberg, den

.....

Unterschrift