

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Markus Klevenz

Optische Eigenschaften von Blei-Nanodrähten auf Si(335)/Au

Diplomarbeit

HD-KIP 06-39

KIRCHHOFF-INSTITUT FÜR PHYSIK

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit im Studiengang Physik vorgelegt von Markus Klevenz aus Speyer 2006

Optische Eigenschaften von Blei-Nanodrähten auf Si(335)/Au

Die Diplomarbeit wurde von Markus Klevenz ausgeführt am Kirchhoff-Institut für Physik unter der Betreuung von Prof. Dr. Annemarie Pucci

Optische Eigenschaften von Blei-Nanodrähten auf Si(335)/Au:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter UHV-Bedingungen Blei-Nanodrähte durch Aufdampfen von Blei (Pb) auf eine gestufte Si(335)/Au-Oberfläche hergestellt. Die Stufen dienen dabei als eindimensionale Diffusionskanäle für die Bleiatome und es entsteht ein makroskopisches Array parallel angeordneter Nanodrähte. Mittels Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie und Reflexionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich war es möglich, den strukturellen Phasenübergang sowie den gesamten Wachstumsprozess zu beobachten und zu jedem Zeitpunkt die entstandene Struktur zu charakterisieren. Aufgrund der in den Drähten angeregten Resonanzen können Rückschlüsse auf deren Größe getroffen werden. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 275 K und 305 K durchgeführt. Bei 275 K sind Drähte mit einer mittleren Breite von etwa 60 nm und einer mittleren Länge von bis zu $0.9\,\mu\mathrm{m}$ entstanden. Bei $305\,\mathrm{K}$ erhält man um 20%längere Drähte, die jedoch schon eine mittlere Breite von bis zu 140 nm aufweisen. Daraus ergibt sich ein Aspektverhältnis von 8 für 305 K und von 11 bis 15 für 275 K. Die Unterschiede können auf ein verändertes Diffusionsverhalten der Bleiatome bei verschiedenen Temperaturen zurückgeführt werden. Die durch die Infrarot-Strahlung induzierten Ströme verursachen eine Feldverstärkung, die in der nächsten Umgebung der Drähte am stärksten ist. Für die im Fernfeld gemessene mittlere quadratische Feldverstärkung erhält man bei 305 K Werte um 10 und bei 275 K Werte zwischen 10 und 17.

Optical properties of self-assembled Pb nanowires on Si(335)/Au:

Within the framework of this thesis lead nanowires were produced by molecular beam epitaxy on a vicinal Si(335)/Au surface under UHV conditions. The steps of the vicinal surface serve as one-dimensional diffusion channels for the atoms and lead to the self-assembly of an macroscopic array of aligned nanowires. The optical properties of this system were studied by infrared spectroscopy and reflection of light in the visible range. We were able to observe phase transitions and to characterize the structure during the whole growth process. This was possible due to the observation of excited resonances parallel and perpendicular to the wires which provide an insight into their size. The measurements were performed at 275 K and 305 K. At 275 K wires were grown with an average length up to $0.9 \,\mu$ m and a width of about 60 nm. At 305 K one gets 20% longer wires, which have a width up to 140 nm. These observations lead to aspect ratios of the wires of about 8 for 305 K and in-between 11 and 15 for 275 K. The differences are due to temperature dependent diffusion properties of the lead atoms. The induced currents cause an field enhancement nearby the wires which is higher at 275 K than at 305 K.

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	5	1			
2	System						
	2.1	Grund	lagen	3			
		2.1.1	Vicinale Oberflächen	3			
		2.1.2	Si(335)/Au mit Pb	6			
	2.2 State of the Art - Literatur						
		2.2.1	Wachstumsphasen	7			
			2.2.1.1 Wetting Layer $(d < 1.3 \text{ ML})$	7			
			2.2.1.2 Keimbildungprozess $(d \approx 1.3 \text{ ML})$	7			
			2.2.1.3 Wachstum der Drähte $(d > 1.3 \text{ ML})$	8			
			2.2.1.4 Wachstum der Drähte $(d > 12 \text{ ML})$	9			
		2.2.2	Eigenschaften der Drähte	9			
3	Theorie						
	3.1	Eigens	schaften von Blei (Pb)	13			
	3.2	Optisc	he Messungen	17			
		3.2.1	Allgemeines	17			
		3.2.2	Dünne Filme	19			
			3.2.2.1 Transmission	19			
			3.2.2.2 Reflexion	20			
	3.3	3 Antennen					
		3.3.1	Resonanzen	22			
		3.3.2	Drahtwachstum	23			
		3.3.3	Extinktions querschnitt (EQ) \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	25			
4	Exp	erimer	ntelles	29			
	4.1	Aufba	u	29			
		4.1.1	UHV-Kammer	29			
		4.1.2	Probenhalter	30			
		4.1.3	Verdampfer	30			
		4.1.4	Fouriertransformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR)	32			
		4.1.5	R eflection H igh E nergy E lectron D iffraction (RHEED)	35			
		4.1.6	Reflexionsmessungen (VIS)	35			
		4.1.7	Atomkraftmikroskop (AFM)	36			
	4.2	Durch	führung	37			
		4.2.1	Vorarbeiten	37			

		4.2.2	Ausrichten der Probe	38			
		4.2.3	Flashen	38			
		4.2.4	Präparation von Si(335)/Au	38			
		4.2.5	Messung	40			
5	Res	ultate	und Diskussion	41			
	5.1	Pb auf	$FSi(111)-(7 \times 7)$ bei $T = 120 \text{ K}$	41			
		5.1.1	IR-Messungen	41			
		5.1.2	Diskussion	46			
	5.2	Pb auf	$Si(335)/Au$ bei $T = 305 \mathrm{K}$	47			
		5.2.1	AFM-Messungen	47			
		5.2.2	IR-Messungen	49			
		5.2.3	Reflexionsmessungen (im sichtbaren Spektralbereich)	53			
		5.2.4	Diskussion	57			
	5.3	Pb auf	$Si(335)/Au$ bei $T = 275 \mathrm{K}$	59			
		5.3.1	IR-Messungen	59			
		5.3.2	Reflexionsmessungen (im sichtbaren Spektralbereich)	62			
		5.3.3	Diskussion	64			
	5.4	ich von Pb auf Si(335)/Au bei $275 \mathrm{K}$ und $305 \mathrm{K}$	66				
		5.4.1	IR-Messungen	66			
		5.4.2	Reflexionsmessungen (im sichtbaren Spektralbereich)	69			
		5.4.3	Diskussion	70			
6	Zus	ammer	nfassung	73			
7	Aus	sblick 7!					
A	Anh	ang	• 1 6	77			
	A.1	Drahte	ergenschaften)) 77			
		A.1.1	SIM- und LEEM-Messungen	((
	1.0	A.1.2 DUEE		79			
	A.2	RHEE	D-Oszillationen	(9			
	A.3	Definit	Con der Monolage (ML) für Blei und Gold	81			
		A.3.1		81			
		A.3.2		81			
	A.4	Bestim	nmung der Aufdampfrate	81			
	A.5	Verwei	ndete Bleidaten	82			
	A.6	Verwei	ndete Siliziumdaten	83			
	A.7	Umrec	hnungstabelle	83			
Li	terat	urverz	eichnis	85			

1 Einleitung

Die Nanotechnologie¹ hat in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen und durchdringt bereits eine Vielzahl wissenschaftlicher Bereiche. Sie befasst sich mit Strukturen, deren Größe von einzelnen Atomen (\sim 1nm) bis hin zu 100 nm reicht. In diesen Größenordungen können sich die physikalischen Eigenschaften maßgeblich von den Eigenschaften makroskopischer Proben des Materials unterscheiden. Gerade dies macht sie für die meisten Wissenschaftler interessant. Desweiteren werden Nanostrukturen als Schlüsseltechnologie für die verschiedensten Anwendungsgebiete von Biotechnik über Elektronik bis hin zur Medizin gesehen.

Die Herstellung kann in zwei Methoden unterteilt werden: *Bottom-Up* und *Top-Down*. In der *Top-Down*-Methode werden Nanostrukturen aus größeren Materialmengen erzeugt. Das wohl bekannteste Verfahren ist die Lithographie, die bei der Herstellung moderner Computerchips eingesetzt wird. Bei der fortschreitenden Miniaturisierung dieser Strukturen stoßen diese Verfahren jedoch an ihre Grenzen und es muss nach Alternativen gesucht werden.

Viel versprechend scheint dabei die *Bottom-Up*-Methode zu sein. Hierbei werden die gewünschten Nanostrukturen aus einzelnen Atomen bzw. Molekülen zusammengesetzt. Es werden meist Selbstorganisationseffekte ausgenutzt um die Bauteile in die gewünschte Form zu bringen. Das wohl bekannteste Beispiel ist der lebende Organismus, bei dem aus diffusen Zellklumpen komplexe Organismen entstehen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass sehr große Flächen geordneter Nanostrukturen mit relativ geringem Zeit- und Kostenaufwand produziert werden können.

Gestufte Siliziumoberflächen dienen dabei oft als *Template* für deren Herstellung, da sie bis auf die atomare Skala geordnet sind. Die durch diese Stufen hervorgerufene Anisotropie ist es, die für die Selbstorganisation der Atome verantwortlich ist. Die Stufen dienen als eindimensionale Diffusionskanäle für die, z.B. durch Aufdampfen auf die Oberfläche gebrachten, Atome und verursachen das Entstehen von Nanostrukturen wie Drähten oder Quantenpunkten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Phänomen genutzt um Blei-Nanodrähte auf gestuften Siliziumoberflächen unter UHV-Bedingungen herzustellen. Die Entstehung konnte durch Transmissionsmessungen im infraroten Spektralbereich und Reflexionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich *in situ* beobachtet werden. Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften der Struktur zu jedem Zeitpunkt zu charakterisieren.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Kapitel 2 dient als kurze Einführung und es wird im wesentlichen beschrieben, was aus

¹Die Vorsilbe Nano entstammt dem griechischen Wort nanos = Zwerg.

1 Einleitung

der Literatur bereits über das System (Blei-Nanodrähte auf einer gestuften Si(335)-Oberfläche) bekannt ist. Zuerst werden die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten Siliziumoberfläche, sowie die für die Entstehung der Blei-Nanodrähte verantwortlichen Mechanismen erläutert und danach die an diesem System bereits durchgeführten Messungen. Dabei werden vor allem die verschiedenen Phasen des Wachstumsprozesses und deren Temperaturabhängigkeit diskutiert.

Kapitel 3 stellt die theoretischen Grundlagen bereit, die zum Verständnis und zur Auswertung der Messergebnisse benötigt werden.

In Kapitel 4 ist die UHV-Apparatur beschrieben, in der die Blei-Nanodrähte hergestellt und die Messungen daran vorgenommen wurden. Außerdem ist die genaue Durchführung des Experiments (von der Oberflächenpräparation bis hin zu den Einstellungen der Messinstrumente) beschrieben.

In Kapitel 5 werden die Resultate der Messungen vorgestellt, ausführlich analysiert und diskutiert. Die Ergebnisse werden im sechsten Kapitel abschließend zusammengefasst.

Kapitel 7 gibt einen Ausblick über die an dem System noch durchführbaren Messungen. Des Weiteren werden einige Anwendungsmöglichkeiten für diese Strukturen vorgeschlagen.

2 System

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Blei-Nanodrähte auf einer gestuften Si(335)/Au-Oberfläche untersucht. In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis benötigten Grundlagen, sowie die aus Messungen [1, 2, 3, 4] bereits bekannten Eigenschaften des Systems dargestellt werden.

2.1 Grundlagen

2.1.1 Vicinale Oberflächen

Eine *vicinale* Oberfläche entsteht, wenn beim Schneiden eines Kristalls die Schnittebene um einen kleinen Winkel von einer stabilen Kristallebene abweicht. Diese besteht aus monoatomaren Stufen und Terrassen, welche die Orientierung der stabilen Oberfläche aufweisen. Solche *vicinale* oder gestufte Oberflächen haben in den letzten Jahren zunehmend an Aufmerksamkeit in der aktuellen Forschung gewonnen, da sie sich hervorragend als *Template* für das Wachstum von Nanostrukturen bis hin zu eindimensionalen Systemen eignen. Vor allem die einfache und schnelle Produktionsweise machen diese Nanostrukturen auch für technische Anwendungen interessant. Sie können als Alternative zur Lithographie und anderen Techniken gesehen werden. Da die Strukturen bisher jedoch nur unter UHV-Bedingungen produziert werden können, ist das technische Ziel, diese nach der Herstellung durch eine Schutzschicht zu stabilisieren, so dass sie auch unter Umwelteinflüssen stabil bleiben.

In der vorliegenden Arbeit werden die optischen Eigenschaften und das Wachstum der Nanostruktur selbst, in unserem Fall speziell von Blei (Pb) auf Si(335)/Au, charakterisiert.

Die vicinale Si(335)-Oberfläche

Die Si(335)-Oberfläche gehört zur Familie der stabilen gestuften Si(111)-Oberflächen, die in Richtung [$\overline{112}$] geneigt bzw. fehlorientiert sind. Dabei bezeichnet (335) die makroskopische Ebene, welche durch die Neigung entsteht. Diese besteht mikroskopisch aus (111)-Terrassen und Stufen, deren Kanten in Richtung [$\overline{110}$] laufen und somit eine Anisotropie hervorrufen. Diese Klasse von Oberflächen kann unter der Bezeichnung Si(p,p,p+2), mit ungeradem p, zusammengefasst werden [5, 6, 7, 8]. Die geometrischen Eigenschaften sind in Tabelle 2.1 angegeben und in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

	Si(p,p,p+2)	Si(335)
Neigungswinkel	$\arctan\left(\frac{\sqrt{2}}{(1.5p+1)}\right)$	14.42°
Terrassenbreite	$(p+\frac{2}{3})\cdot\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\cdot a_0$	1.22 nm

Tabelle 2.1: Eigenschaften von gestuftem Si(p,p,p+2) und Si(335).





Abbildung 2.1: Geometrische Veranschaulichung der Si
(335)-Oberfläche.

Step Bunching

Step Bunching ist ein allgegenwärtiges Phänomen auf gestuften Oberflächen. Die Hauptursache hierfür ist die Minimierung der Oberflächenenergie. Es ist oft energetisch günstiger¹, größere Terrassen zu formen, auf denen sich Rekonstruktionen (wie z.B. Si(111)- (7×7)) bilden können [9], um eine Verringerung der Oberflächenenergie zu erreichen. Dadurch entstehen unregelmäßige Facetten von größeren Terrassen und zusammengewanderten Stufen; daher der Name Step Bunching.

Für die meisten Untersuchungen ist dieses Phänomen störend, da man dadurch keine wohldefinierte Oberfläche vorfindet. Es ist jedoch bekannt, dass durch Erhöhen der Temperatur eine regelmäßige Anordnung hergestellt, und diese durch das Aufbringen einer Submonolage Gold (0.28ML² bei Si(335)) auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden kann. Dabei wird die Goldmenge so gewählt, dass sich eine einatomare Kette auf jeder Terrasse ausbildet, die diese stabilisiert und somit das *Step Bunching* unterdrückt. Diese Goldketten sind bereits Objekt zahlreicher Untersuchungen [8, 10, 11, 12, 13], da sie ein viel versprechendes Modell für theoretisch vorhergesagte Eigenschaften eindimensionaler Systeme darstellen.

Solch eine wohlgeordnete anisotrope Oberfläche (siehe Abbildung 2.2) dient uns als Muster für das Wachstum von Blei-Nanodrähten.



Abbildung 2.2: STM³-Bild (30×30 nm²) einer wohlgeordneten Si(335)/Au-Oberfläche aus [14]. Es sind einatomare Goldketten auf den Terrassen zu sehen, die entlang der Richtung [110] laufen.

¹Aufgrund freier Bindungen der Oberflächenatome.

²ML steht als Abkürzung für Monolagen. Zur Definition einer Monolage siehe Anhang A.3.

 $^{^{3}}$ STM = scanning tunneling microscope.

2.1.2 Si(335)/Au mit Pb

Auf das vorher beschriebene *Template*, im folgenden auch als Substrat bezeichnet, wird nun Blei aufgedampft. Dabei kommt es zum Wachstum von Nanodrähten bzw. länglichen Inseln, die Gegenstand der Untersuchung der Diplomarbeit sind. Das Wachstum der Drähte kann auf folgende Mechanismen und deren Zusammenspiel zurückgeführt werden:

- 1. Anisotropie des Substrats: Die Terrassen dienen als eindimensionale Diffusionskanäle und die Stufen als Barrieren (Ehrlich-Schwoebel-Barriere), welche die Bleiatome im Idealfall nicht überwinden können. Dies führt zur Diffusion der Atome entlang der Kanäle bis diese auf eine bereits vorhandene Insel treffen.
- 2. Hohe Mobilität der Bleiatome: Aus STM-Messungen auf Si(111)-(7×7) [15] ist bekannt, dass Bleiatome bei Raumtemperatur sehr mobil sind, was die Diffusion und die Bildung von Drähten erst ermöglicht.



Abbildung 2.3: LEEM⁴-Bilder von Pb auf Si(533)/Au⁵ bei T = 295 K aus [4], welche die ersten drei Wachtumsphasen zeigen: a) 1.2 ML, b) 1.3 ML, c) 1.4 ML und d) 1.5 ML Blei.

 $^{^{4}}LEEM = low energy electron microscope.$

⁵Aufgrund der Symmetrie des Kristallgitters ist die (335)-Oberfläche identisch mit der (533)-Oberfläche.

2.2 State of the Art - Literatur

In diesem Unterkapitel sollen die bereits bekannten Eigenschaften von Blei auf Si(335)/Au vorgestellt werden. Vor allem M. Jałochowski (Lublin, Polen) und E. Bauer (Arizona, USA) beschäftigen sich ausgiebig mit diesem System. Es wurden Messungen mit RHEED⁶, STM, LEEM⁷ und Reflexionsmessungen im IR⁸-Bereich durchgeführt. Diese sollen durch unsere Messungen der IR-Transmission und der Reflexion im sichtbaren Spektralbereich ergänzt werden.

2.2.1 Wachstumsphasen

In der Literatur werden vier Wachstumsphasen beschrieben, die im folgenden einzeln vorgestellt und diskutiert werden. Mit d ist dabei die effektive Schichtdicke⁹ des aufgedampften Materials bezeichnet, die sich aus dessen Dichte berechnet. Bei Blei entspricht eine Monolage (ML) einer aufgedampften Dicke von 0.286 nm in [111]-Richtung¹⁰.

2.2.1.1 Wetting Layer (d < 1.3 ML)

Beim Aufdampfen bis zu einer Dicke von ca. 1.3 ML bildet sich zuerst eine amorphe Deckschicht auf dem gesamten Substrat, das sogenannte *Wetting Layer* (WL) (siehe Abbildung 2.3 a)). Die Bildung solch einer Schicht ist temperaturunabhängig und auch beim Filmwachstum auf Si(111) zu beobachten [16]. Die Dicke d_{WL} des WL kann direkt aus den Messungen bestimmt und für spätere Berechnungen als Parameter verwendet werden.

2.2.1.2 Keimbildungprozess $(d \approx 1.3 \text{ ML})$

Nach der Bildung des *Wetting Layers* kommt es zum Keimbildungsprozess (siehe Abbildung 2.3 zwischen a) und b)), der äußerst wichtig ist für die Morphologie des gesamten *Arrays*, da er die Anzahl der Drähte bestimmt. Dieser Prozess hängt stark von der Temperatur ab und kann im Rahmen einer *Mean-Field*-Nukleationstheorie beschrieben werden. Die Keimbildungsdichte m ist darin durch folgende Abhängigkeit gegeben [4]:

$$m \sim \left(\frac{R}{\nu}\right)^{i/(i+2)} \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right)$$
 (2.1)

wobei R die Aufdampfrate, ν die Schwingungsfrequenz des Adatoms, und i die kritische Clustergröße ist. E_n berechnet sich aus der Oberflächenaktivierungsenergie E_d und der Bindungsenergie eines kritischen Clusters E_i mit der Formel $E_n = (E_i + i E_d)/(i+2)$. Der Prozess wurde in [4] ausführlich untersucht und diskutiert.

 $^{^{6}}$ RHEED = reflection high energy electron diffraction.

⁷LEEM = low energy electron microscope.

 $^{^{8}}$ IR = Infrarot

 $^{^9\}mathrm{Dabei}$ nimmt man an, dass sich ein glatter Film bildet.

¹⁰Die genaue Berechnung einer Monolage ist in A.3 im Anhang beschrieben.

In Abbildung 2.4 ist explizit die Abhängigkeit in einem Arrehnius-Plot dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass typische Werte für m im Bereich zwischen $1 \cdot 10^7 \,\mathrm{cm}^{-2}$ und $1 \cdot 10^9 \,\mathrm{cm}^{-2}$ liegen. In dieser Arbeit wird m für $T = 305 \,\mathrm{K}$ direkt aus AFM¹¹-Aufnahmen bestimmt.



Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeit der Nukleationsdichte aus [4].

2.2.1.3 Wachstum der Drähte (d > 1.3 ML)

Nach der Keimbildung beginnen die Drähte rasch zu wachsen (siehe Abbildung 2.3 b) bis d)). Dies lässt sich dadurch erklären, dass das *Wetting Layer* zwar erhalten bleibt, aber alle hinzukommenden Atome zum Drahtwachstum beitragen, was auch sehr gut in STM-Aufnahmen zu erkennen ist (siehe Abbildung A.1 und A.2 im Anhang). Auch dieser Prozess ist stark temperaturabhängig. Für höhere Temperaturen werden die Stufenbarrieren für die Bleiatome ,durchsichtig' und der anisotrope ,Zwang' geht langsam verloren, wodurch die Drähte verstärkt in die Breite wachsen oder sich gar nur Inseln bilden. Für niedrigere Temperaturen kommt es aufgrund der höheren Nukleationsdichte zu immer kürzeren Drähten. Aus diesen Beobachtungen lässt sich ein optimaler Temperaturbereich von 260 K bis 280 K bestimmen, in dem die Drähte mit dem höchsten Aspektverhältnis (Länge zu Breite) entstehen. In Tabelle 2.2 sind die verschiedenen Temperaturbereiche als Übersicht zusammengefasst. Die Daten hierzu wurden aus [4] entnommen.

 $^{^{11}}AFM = atomic force microscope.$

Ein Großteil der Messungen wurden deshalb im optimalen Temperaturbereich durchgeführt. Dies macht die direkte Vergleichbarkeit mit unseren Messungen bei Raumtemperatur schwierig, da unglücklicherweise im Bereich dieser Temperatur die Stufen nicht mehr als perfekte Barrieren dienen und die Drähte daher breiter werden.

2.2.1.4 Wachstum der Drähte (d > 12 ML)

Nach 12 ML beginnen die Drähte sehr stark in die Breite zu wachsen, wodurch sich das Aspektverhältnis sehr stark verringert. Diese Phase wird in der Literatur kaum beschrieben, was sicherlich daran liegt, dass derart dicke Drähte eher uninteressant sind, da sie keine Nanostrukturen mehr darstellen. Auch in unseren Untersuchungen ist das Augenmerk auf die ersten drei Wachstumsphasen gerichtet.

Tabelle 2.2: Auflistung der Temperaturbereiche und der dazugehörigen Eigenschaften.

Temperatur	Nukleations dichte \boldsymbol{m}	Länge	Breite	Form
$< 260 \mathrm{K}$	$> 1 \cdot 10^8 \mathrm{cm}^{-2}$	$< 1\mu\mathrm{m}$	60 - 100 nm	Triangel
260 - 280 K	$1\cdot 10^8\mathrm{cm}^{-2}$	$1 - 2 \ \mu m$	60 - 100 nm	Triangel
$> 280 \mathrm{K}$	$< 1 \cdot 10^8 {\rm cm}^{-2}$	$< 1\mu\mathrm{m}$	>100 nm	Trapezoid

2.2.2 Eigenschaften der Drähte

Geometrische Eigenschaften

Form, Breite, Höhe und Länge der Drähte variieren natürlich mit der aufgedampften Bleimenge und der Temperatur. Daher können diese Parameter stets nur in Abhängigkeit von Temperatur und aufgedampfter Bleidicke angegeben werden. Für Temperaturen unterhalb von 280 K sind die Drähte triangelförmig und oberhalb von 280 K eher trapezförmig. In Tabelle 2.3 sind die aus STM- und LEEM-Bildern in der Literatur entnommenen Werte zusammengefasst¹².

Bleimenge	Temperatur	Länge	Breite	Höhe	Form	Ref.
1.5 ML	$265\mathrm{K}$	$0.5 - 0.8 \ \mu m$	$60\mathrm{nm}$	_	Triangel	[4]
3.0 ML	220 K	$0.8 - 1.2 \ \mu m$	$60\mathrm{nm}$	$10\mathrm{nm}$	Triangel	[1]
3.0 ML	$250\mathrm{K}$	$0.5 - 0.9 \ \mu m$	$60\mathrm{nm}$	$12\mathrm{nm}$	Triangel	[3]
6.6 ML	280 K	$1.0 - 2.0 \ \mu m$	$60\mathrm{nm}$	_	Triangel	[2]
6.6 ML	$326\mathrm{K}$	$0.4 - 0.8 \ \mu m$	$100 - 200 \mathrm{nm}$	—	Trapezoid	[4]

Tabelle 2.3: Eigenschaften der Drähte.

 $^{12}\mathrm{Einige}$ Bilder, sowie ein Modell des Drahtes sind in A.1.2 im Anhang dargestellt.

Optische Eigenschaften

Bisher wurden Reflexionsmessungen im IR-Bereich (bei ausgewählten Wellenlängen) und bei 2 eV durchgeführt [1, 3]. Die Ergebnisse daraus sollen hier kurz dargestellt werden. In [1] wurden Messungen mit s-polarisiertem Licht, mit elektrischem Feld senkrecht und parallel zur Drahtachse, durchgeführt. Dabei wurde die Änderung der Reflexion $\Delta R/R = (R^{\text{Si}+\text{Pb}} - R^{\text{Si}})/R^{\text{Si}}$ gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.5 gezeigt. Sowohl in a), als auch in b) ist deutlich ein "Knick" in den Spektren bei etwa 1.5 ML zu erkennen, welcher auf den Phasenübergang zwischen *Wetting Layer* und dem Beginn des Drahtwachstums zurückzuführen ist. Durch die wachsenden Drähte kommt es anschließend zu einem anisotropen Verhalten. Die Spektren gleicher Energien nehmen in a) und in b) unterschiedliche Verläufe.

Bei der Messung parallel zu den Drähten steigt die Reflexion mit abnehmender Energie an. Durch das einfallende Licht werden Wechselströme (AC) entlang der Drähte induziert, was auf die ,freien' Elektronen, die im Rahmen des Drudemodells beschrieben werden können, zurückzuführen ist. Senkrecht zu den Drähten können keine AC induziert werden, da diese zu schmal sind im Vergleich zur Wellenlänge, was eine geringere Reflexion bewirkt. Es ist zu beobachten, dass die Reflexion nachdem sie bei 0.8 eV ihr Maximum erreicht für höhere Energien wieder abnimmt, was auf die Bandstruktur von Blei zurückzuführen ist, da hier bereits Interbandübergänge einsetzen.

In Abbildung 2.6 ist $\Delta R_{\parallel}/\Delta R_{\perp}$ gegenüber der Dicke aufgetragen, was als direktes Maß für die Anisotropie des Systems gesehen werden kann. Für 0.35 eV und 0.40 eV ist die Anisotropie am stärksten, und lässt vermuten, dass für kleinere Energien sogar noch höhere Werte erreicht werden.

Für diese Energien ist somit auch eine Anisotropie in der IR-Transmission zu erwarten. Der Verlauf bei 2 eV kann direkt mit den in dieser Arbeit durchgeführten Reflexionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich verglichen werden.

In [3] wird die Abhängigkeit der Anisotropie von der Temperatur betrachtet und die Daten mit Hilfe von Dünnschichtformeln (siehe Kapitel 3.2.2.2) quantitativ ausgewertet. Wie erwartet ist die Anisotropie bei T = 265 K am größten.

Da es sonst keine weiteren Untersuchungen zu diesem System gibt, stellen die von uns durchgeführten Messungen eine gute Ergänzung zu den bereits bekannten Eigenschaften dar.

¹³Die Achsenbeschriftung wurde gegenüber der des Originalpapers geändert, da in dieser ein Fehler enthalten ist.



Abbildung 2.5: Reflexionsänderung $\Delta R/R$ von Pb auf Si(335)/Au bei T = 265 K für s-polarisiertes Licht senkrecht a) und parallel b) zu den Drahtachsen (aus [1]).



Abbildung 2.6: Anisotropie des Systems¹³ Si(335)/Au mit Pb (aus [1]).

3 Theorie

In diesem Kapital werden die relevanten Eigenschaften von Blei und anschließend die zum Verständnis und zur Auswertung der Ergebnisse benötigten theoretischen Grundlagen dargestellt.

3.1 Eigenschaften von Blei (Pb)

Die Wechselwirkung von Materie mit Licht wird im Rahmen von Maxwells Theorie durch die frequenzabhängige, komplexe Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ beschrieben, die sich für Metalle aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzt:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \epsilon^{\rm IB} + \epsilon^{\rm FE}. \tag{3.1}$$

In dieser Funktion sind für nicht magnetische Medien ($\mu = 1$) bereits die vollständigen makroskopischen Materialeigenschaften enthalten. Dabei beschreibt ϵ_{∞} den Beitrag der quasigebundenen Elektronen bzw. die Polarisation der Atomrümpfe [17], ϵ^{FE} den der quasifreien Elektronen und ϵ^{IB} die Interbandübergänge. Aus der Telegraphengleichung [18, 19] erhält man den Zusammenhang mit der komplexen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}.$$
(3.2)

Abhängig von der Frequenz des eingestrahlten Lichts können verschiedene Beiträge dominieren.

Im infraroten Spektralbereich spielen Interbandübergänge kaum eine Rolle und die Reaktion des Mediums auf die einfallende Welle ist durch das Verhalten der quasifreien Elektronen bestimmt. Dies kann im Rahmen des *Drude-Sommerfeld* Modells beschrieben werden.

Das Drude-Modell [17] ist ein klassisches Modell, das 1900 entwickelt wurde und dessen Hauptidee darin besteht, die Elektronen in einem Metall als freies Elektronengas zu behandeln [20]. Es wurde 1928 von Sommerfeld weiterentwickelt [17] und um den quantenmechanischen Charakter der Elektronen erweitert. Die Elektronen müssen demnach der Schrödingergleichung und dem Pauli-Prinzip gehorchen und die klassische Boltzmann-Verteilung wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung ersetzt. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen wird durch die Einführung einer effektiven Masse berücksichtigt. Somit erhält man für die Leitfähigkeit [17, 21]:

$$\sigma(\omega) = \frac{n e^2}{m_{\text{eff}}} \frac{1}{1/\tau - i\omega} = \frac{\sigma_{\text{DC}}}{1 - i\omega\tau}.$$
(3.3)

Wie man sieht, ist durch diesen Zusammenhang für $\omega \to 0$ direkt die Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{\rm DC}$ gegeben. Deswegen ist die Infrarotspektroskopie besonders dazu geeignet kontaktfrei die Leitfähigkeit eines Systems zu bestimmen. Durch Einsetzen in Gl. 3.2 erhält man für $\epsilon(\omega)$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\mathrm{i}}{\epsilon_0 \omega} \frac{n e^2}{m_{\mathrm{eff}}} \frac{1}{1/\tau - \mathrm{i}\omega} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_{\mathrm{P}}^2}{\omega^2 + \mathrm{i}\omega \,\omega_{\tau}}$$
(3.4)

und für dessen Real- bzw. Imaginärteil:

$$\Re(\epsilon) = \epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{\rm P}^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} , \qquad (3.5)$$

$$\Im(\epsilon) = \epsilon_2 = \frac{\omega_{\rm P}^2 \omega_{\tau}}{\omega^3 + \omega \omega_{\tau}^2} \tag{3.6}$$

mit den frequenzunabhängigen Drudeparametern [22, 23]:

$$\omega_{\rm P} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{\rm eff}}} \quad \text{und} \quad \omega_{\tau} = \frac{1}{\tau}.$$
(3.7)

In Metallen¹ gilt $\omega_{\rm P} \gg \omega_{\tau}$ und für $\omega = \omega_{\rm P}$ wird ϵ_1 gerade 0. Dies ist die Eigenfrequenz der Longitudinalschwingung des Elektronengases und wird deswegen auch Plasmafrequenz $\omega_{\rm P}$ genannt. Für eingestrahlte Frequenzen oberhalb von $\omega_{\rm P}$ werden Metalle durchlässig für elektromagnetische Wellen, unterhalb wird der Brechungsindex imaginär und im Medium können sich keine Wellen mehr ausbreiten. Dies führt dazu, dass die Reflexion maximal wird. ω_{τ} ist die Relaxationsrate² der Elektronen nahe der Fermikante³, die durch die Stöße mit Defekten und Phononen bestimmt ist. Dadurch ist auch die mittlere freie Weglänge $l_{\rm mfp}$ der Elektronen gegeben

$$l_{\rm mfp} = \tau \cdot v_{\rm Fermi} \ . \tag{3.8}$$

Die *Bulk*werte für Blei bei Raumtemperatur sind in Tabelle 3.1 angegeben. Die mittlere freie Weglänge von $l_{\rm mfp} \approx 6.7$ nm der Elektronen im *Bulk* ist wesentlich geringer als die Größenordnung, die man für die Drähte erwartet. Aus diesem Grund sollte die Stoßrate nicht durch die Form und die Größe der Drähte [24] beeinflusst werden und klassische *Size*-Effekte eigentlich keine Rolle spielen. Geht man allerdings zu niedrigeren Temperaturen über, so wird die freie Weglänge größer und Stöße der Elektronen mit den Rändern müssen berücksichtigt werden [25, 26, 27]. Für Blei ist die Verwendung des Drude-Modells bis etwa $0.8 \,\mathrm{eV} \ (\approx 6500 \,\mathrm{cm}^{-1})$ gerechtfertigt.

¹Unter der Annahme, dass $\epsilon_{\infty} = 1$, was für Metalle im Infraroten meist gerechtfertigt ist.

²Inverse Lebensdauer.

³Nach dem Stoß müssen die Elektronen einen freien Platz vorfinden, deswegen können nur diese zur Leitfähigkeit beitragen.

Parameter	Wert	Referenz
$\omega_{ m P}$	62000 cm^{-1}	[22]
$\omega_{ au}$	$1450 \ {\rm cm^{-1}}$	[22]
$v_{\rm Fermi}$	$1.83 \cdot 10^{6} \frac{\text{m}}{\text{s}}$	[17]
$l_{ m mfp}$	$6.7\mathrm{nm}$	

Tabelle 3.1:Bulkeigenschaften von Blei.

Im sichtbaren Spektralbereich kommt es zu Abweichungen [28, 29] von dem vorher diskutierten Drudeverhalten, da nun die Energie der Photonen ausreicht, um Interbandübergänge anzuregen. Dabei liefern vor allem die direkten Übergänge der parallelen Bänder⁴ von Blei einen großen Beitrag zu $\epsilon(\omega)$ [29]. Die von Anderson und Gold [30] auf Grundlage eines Vier-Parameter-Modells vorgeschlagene Bandstruktur ist in Abbildung 3.1 dargestellt und befindet sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Man sieht, dass das von Liljenvall *et al.* [31] experimentell gefundene Einsetzen von Interbandübergängen bei ca. 1 eV durch die parallel verlaufenden Bänder am W Punkt verursacht wird. Das daraufhin folgende breite Absorptionsband bis zu 3.5 eV ist auf Übergänge zwischen den (Σ_3) und (Σ_1) Bändern, sowie den parallelen Bändern entlang W-L und W- Γ zurückzuführen.

Bei der bisherigen Diskussion der Eigenschaften von Blei ist man stets von den Bulkeigenschaften ausgegangen. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System handelt es sich allerdings um ein amorphes Wetting Layer mit einer Dicke von etwa 1.3 ML (≈ 0.4 nm) und darauf wachsenden Drähten. Es ist davon auszugehen, dass das Verhalten dieser Strukturen stark von dem oben diskutierten abweicht. So ist für die Elektronen im Wetting Layer die freie Weglänge durch die Ränder, Korngrenzen und den amorphen Charakter selbst gegeben. Eine kürzere freie Weglänge bedeutet im Drude-Modell eine erhöhte Stoßrate und somit ein gegenüber dem Bulk erhöhter Imaginärteil von $\epsilon(\omega)$. Dies ist auch für das anfängliche Verhalten der Drähte zu erwarten, solange diese noch nicht größer als die freie Weglänge der Elektronen im Bulk sind. Auch die Bandstruktur muss sich erst im Laufe des Wachstums der Drähte ausbilden, um die oben besprochenen Eigenschaften zu zeigen. So ist anzunehmen, dass vor der Ausbildung der Bänder diese stark verbreitert sind und wesentlich mehr Übergänge erlaubt sind. Außerdem ist zu erwarten, dass die Form und Struktur der Drähte selbst einen Einfluß auf die Eigenschaften haben.

⁴Parallele Bänder sind typisch für polyvalente Metalle.



Abbildung 3.1: Bandstruktur von Blei aus [30].

3.2 Optische Messungen

3.2.1 Allgemeines

Nachdem im vorherigen Kapitel die Eigenschaften von Blei und des Systems in Form der Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ diskutiert wurden, sollen diese nun mit den daran durchgeführten Messungen in Zusammenhang gebracht werden. Die optischen Eigenschaften eines Mediums sind über die Maxwellgleichungen durch die Relation

$$n = \tilde{n} + i\kappa = \sqrt{\epsilon} \tag{3.9}$$

mit der Dielektrizitätsfunktion verknüpft. Nach \tilde{n} und κ umgeformt erhält man somit

$$\tilde{n}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{|\epsilon| + \Re(\epsilon)}$$
 und $\kappa(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{|\epsilon| - \Re(\epsilon)}.$

Durch Lösen der Wellengleichung im Medium erhält man für eine sich in z-Richtung ausbreitende elektromagnetische (EM) Welle

$$E(z,t) = E_0 \exp\left[i\left(\frac{\tilde{n}\omega}{c}z - \omega t\right)\right] \exp\left(-\frac{\omega\kappa}{c}z\right).$$
(3.10)

Dies beschreibt eine exponentiell gedämpfte EM-Welle im Medium mit der Dispersion \tilde{n} und der Absorption⁵ κ . Im Vakuum gilt $\epsilon = 1$ und somit $\tilde{n} = 1$ und $\kappa = 0$, die EM-Welle kann sich dort also ungehindert ausbreiten. Die Entfernung δ , nach der die Wellenamplitude auf den *e*-ten Teil ihres Ausgangswertes E_0 gedämpft wurde, definiert die Eindringtiefe

$$\delta = \frac{c}{\omega\kappa}.\tag{3.11}$$

Trifft nun eine EM-Welle auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien, so wird ein Teil der Strahlung reflektiert und der andere Teil dringt in das Medium ein. Dort kann es je nach Medium teilweise, ganz oder gar nicht absorbiert und gestreut werden. Das Verhalten an einer Grenzfläche kann aus den Stetigkeitsbedingungen der Tangentialkomponente der elektrischen und magnetischen Felder an der Grenzfläche abgeleitet werden. Dies führt für den Übergang von einem Material mit Brechungsindex n_i zu einem mit n_j auf die Fresnelschen Gleichungen für die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten für sbzw. p-Polarisation⁶ des einfallenden Lichts.

$$r_{ij,p} = \frac{n_j \cos \phi_i - n_i \cos \phi_j}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j} \qquad t_{ij,p} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j} \qquad (3.12)$$

$$r_{ij,s} = \frac{n_i \cos \phi_i - n_j \cos \phi_j}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j} \qquad \qquad t_{ij,s} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j} \qquad (3.13)$$

 ${}^{5}\kappa$ wird auch oft als Extinktionskoeffizient bezeichnet.

⁶Bei s - Polarisation schwingt das E-Feld senkrecht zur Einfallsebene und bei p - Polarisation parallel dazu.

Betrachtet man nun ein 3-Schicht-System wie es in Abbildung 3.2 gezeigt ist, so müssen zusätzliche Reflexionen an den Grenzen von Medium 2 zu 3 und von Medium 2 zu 1 berücksichtigt werden. Dies führt zu einer geometrischen Reihe und man erhält folgende



Abbildung 3.2: Darstellung der Reflexion und Transmission eines 3-Schicht-Systems.

Koeffizienten für dieses System:

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

$$(3.14)$$

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

$$= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}$$
(3.15)

Dabei berücksichtigt der Faktor $e^{i\beta}$ die Phasenänderung⁷ der Welle in Medium 2 im Vergleich zu Medium 1. Diese ist gegeben durch [32]

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2 \phi_1}.$$
(3.16)

Diese Formeln bilden die Grundlage für die in optischen Transmission- und Reflexionsmessungen beobachteten Phänomene. Durch Einsetzen der Fresnelgleichungen (3.12) oder (3.13) erhält man das gewünschte Transmission- bzw. Reflexionsvermögen [33] des

 $^{^7\}mathrm{Da}\;\beta$ komplex ist wird somit auch die Absorption in Medium 2 berücksichtigt.

Systems mit

$$R = |r_{123}|^2 \quad \text{und} \quad T = \frac{n_3 \cos \phi_3}{n_1 \cos \phi_1} |t_{123}|^2.$$
(3.17)

Bisher wurden alle Zusammenhänge in allgemeiner Form dargestellt. In der weiteren Betrachtung wird nun dieser Formalismus auf die Gegebenheiten im Experiment angewandt.

3.2.2 Dünne Filme

Im Fall von sehr dünnen Filmen gilt $d \ll \lambda$, so dass die Exponentialfunktion in (3.14) und (3.15) entwickelt werden kann. Dies führt auf Näherungsformeln für Transmission und Reflexion. Bei den hier vorgestellten Formeln wurden nur Terme bis zur 1. Ordnung in d/λ betrachtet.

3.2.2.1 Transmission

Für die relative Transmission bei senkrechtem Lichteinfall und transparentem Substrat⁸ gilt

$$T_{\rm rel} = 1 - \frac{2\pi d/\lambda}{\frac{1}{2}(n_3 + n_1)} \Im(\epsilon_2).$$
(3.18)

Betrachtet man nun einen im Vakuum auf Silizium aufgedampften Film, so ergibt sich mit $n_1 = 1$ und $n_3 = n_{Si}$ für die relative Transmission

$$T_{\rm rel} = 1 - \frac{2\pi d/\lambda}{\frac{1}{2}(n_{\rm Si}+1)} \Im(\epsilon_2).$$
(3.19)

Darin beschreibt ϵ_2 die gesuchten Eigenschaften des Films. Vergleicht man dies mit der relativen Transmission eines freistehenden Films $(n_1 = n_3 = 1)$:

$$T_{\rm rel} = 1 - 2\pi \frac{d}{\lambda} \Im(\epsilon_2), \qquad (3.20)$$

so ist sofort ersichtlich, dass der Einfluss des Substrats auf die Transmission durch den Faktor

$$\frac{1}{\frac{1}{2}(n_{\rm s}+1)}$$
 (3.21)

gegeben ist. Da sich die Drähte auf Silizium befinden, muss dies bei der späteren Betrachtung der relativen Transmission durch diesen Faktor berücksichtigt werden.

 $^{^{8}\}epsilon_{3} = \text{reell.}$

3.2.2.2 Reflexion

Bei der Betrachtung der Reflexion⁹ geht man von dem vereinfachten Modell aus, dass sich keine Bleidrähte, sondern ein Bleifilm mit einer effektiven Dicke *d* ausbildet (siehe Abbildung 3.3). Die Struktur und die Form der Drähte wird darin durch anisotrope Eigenschaften des Films in Form einer anisotropen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = (\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}, \epsilon_{\perp})$ berücksichtigt.



Abbildung 3.3: Darstellung des für die Reflexion angenommenen anisotropen Modells.

Analog zu den Formeln für die Transmission erhält man für die Reflexion unter dem Winkel ϕ für s-polarisiertes Licht [34]:

$$\frac{R^{\rm Si+Pb} - R^{\rm Si}}{R^{\rm Si}} = \frac{8\pi \cdot d \cdot \cos(\phi)}{\lambda} \cdot \Im\left\{\frac{\epsilon^{\rm Pb} - \epsilon^{\rm Si}}{\epsilon^{\rm Si} - 1}\right\}.$$
(3.22)

Und für p-polarisiertes Licht:

$$\frac{R^{\mathrm{Si+Pb}} - R^{\mathrm{Si}}}{R^{\mathrm{Si}}} = \frac{8\pi \cdot d \cdot \cos(\phi)}{\lambda} \cdot \Im\left\{ \left(\frac{\epsilon^{\mathrm{Pb}} - \epsilon^{\mathrm{Si}}}{\epsilon^{\mathrm{Si}} - 1}\right) \left(\frac{1 - \frac{\epsilon^{\mathrm{Pb}} + \epsilon^{\mathrm{Si}}}{\epsilon^{\mathrm{Pb}} \cdot \epsilon^{\mathrm{Si}}} \cdot \sin^{2}(\phi)}{1 - \frac{1 + \epsilon^{\mathrm{Si}}}{\epsilon^{\mathrm{Si}}} \cdot \sin^{2}(\phi)}\right) \right\}.$$
 (3.23)

Beide Gleichungen sind aufgrund des kleinen Imaginärteils von $\epsilon^{\rm Si}$ nur sehr schwach¹⁰ vom Realteil von $\epsilon^{\rm Pb}$ abhängig. Diese Annahme ist im IR-Bereich stets erfüllt. Im sichtbaren Spektralbereich gilt dies allerdings nur bis herab zu etwa 470 nm, da durch die einsetzenden direkten Bandübergänge der Imaginärteil von $\epsilon^{\rm Si}$ danach stark zunimmt und der Einfluß des Realteils von $\epsilon^{\rm Pb}$ nicht mehr vernachlässigbar¹¹ ist. Deswegen wurde bei der Auswertung der Reflexionsmessungen der Realteil von $\epsilon^{\rm Pb}$ auf den jeweiligen Bulkwert [22] gesetzt und nur der Imaginärteil in Abhängigkeit von der Dicke bestimmt. Die für Silizium und Blei verwendeten Daten sind in Tabelle A.2 und Tabelle A.1 im Anhang angegeben.

⁹Da im sichtbaren Spektralbereich $\Im(\epsilon^{Si}) \neq 0$ gilt, gibt die Grenzschicht von Silizium zu Vakuum keinen zusätzlichen Beitrag zur Reflexion und muss nicht berücksichtigt werden.

 $^{^{10}\}mathrm{An}$ Gleichung (3.22) ist das sofort ersichtlich, wenn man z.B. für $\epsilon^{\mathrm{Si}} = 11 + i\,0.1$ einsetzt.

¹¹Oberhalb von 470 nm ist der Beitrag des Realteils von $\epsilon^{\rm Pb}$ zur Reflexion geringer als 3%.

Aufgrund der Messgeometrie (siehe Abbildung 3.4) ist bei s-polarisiertem Licht das elektrische Feld entlang der Drähte gerichtet und bei p-polarisiertem Licht senkrecht dazu. Bei p-polarisiertem Licht besitzt der E-Feldvektor eine Komponente parallel und senkrecht zur Oberfläche. Dies kann im Rahmen des anisotropen Modells von Dignam *et. al* berücksichtigt werden [35]. Die Reflexion setzt sich darin aus zwei Teilen zusammen, wobei der Anteil senkrecht zur Oberfläche wesentlich kleiner ist als der parallel dazu¹². Geht man von einem quadratischen Drahtquerschnitt aus, so kann man den Imaginärteil senkrecht zur Oberfläche mit dem parallelen gleichsetzen und die Formel aus [35] reduziert sich auf Formel (3.23). Somit erhält man aus den Reflexionsmessungen mit s-polarisiertem Licht $\Im(\epsilon_{\parallel}^{Pb})$ und aus den Messungen mit p-polarisiertem Licht $\Im(\epsilon_{\perp}^{Pb})$. Vergleicht man diese beiden Werte, so ist dies ein direktes Maß für die Anisotropie des Systems, und Unterschiede können direkt auf die Form und die Größe der Drähte zurückgeführt werden.

Man kann sich nun noch überlegen, wie die Reflexion für Bleifilme aussehen könnte. Betrachtet man nur die freien Elektronen (siehe Gleichung (3.6)), so erwartet man, dass die Reflexion mit der Dicke für größere Wellenlängen stärker ansteigt als für kürzere, da $\Im(\epsilon^{\text{Pb}}) \sim \lambda$ für $\omega \gg \omega_{\tau}$. Allerdings wurden die Messungen im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt, wo bereits Interbandübergänge und somit die Bandstruktur bzw. deren Ausbildung eine nicht unerhebliche Rolle spielen.



(a) p-Polarisation: Der E-Feldvektor liegt in der Einfallsebene.



(b) s-Polarisation: Der E-Feldvektor steht senkrecht zur Einfallsebene.



 $^{^{12}\}mathrm{Dies}$ wurde für dünne Bleifilme in [36] gezeigt.

3.3 Antennen

3.3.1 Resonanzen

Durch ein einfallendes elektromagnetisches Feld können in metallischen Objekten Kollektivbewegungen der freien Elektronen angeregt werden. Diese sogenannten Plasmonen sind von der Geometrie sowie den Materialeigenschaften des Objekts abhängig. In Abbildung 3.5 ist die Frequenz der Plasmonen in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses (L/A) gezeigt. Man sieht, dass es zwei Zweige gibt, wenn man von einem sphärischen Partikel zu einem Rotationsellipsoid der Länge L und der Breite A übergeht. Einen für Anregungen entlang der langen Achse und einen entlang der kurzen Achse. Im Bereich $A < L \ll \lambda$ können die Plasmonen im Rahmen der klassischen quasistatischen Mie-Theorie [37] beschrieben werden. Kommt L in die Größenordnung der Wellenlänge λ müssen zusätzliche Effekte, wie Retardierung, etc. berücksichtigt werden. Dies kann im Rahmen der Antennentheorie beschrieben werden.



Abbildung 3.5: Plasmonenresonanzen aus [38].

Als einfachstes Modell ist die Resonanzfrequenz einer idealen makroskopischen Antenne $(L \approx \lambda; A \ll \lambda; \sigma = \infty)$ durch die Bedingung

$$L = \frac{\lambda}{2n} \tag{3.24}$$

gegeben. Darin beschreibt L die Länge der Antenne und n den Brechungsindex des sie umgebenden Mediums. Dieser ist hier durch den effektiven Brechungsindex [39]

$$n_{\rm eff} = \sqrt{\frac{1}{2}(1+n_{\rm Si}^2)} \tag{3.25}$$

gegeben, der berücksichtigt, dass sich die Drähte auf einem Siliziumsubstrat befinden. Im IR-Bereich kann $n_{\rm Si} = 3.42$ [40] gesetzt werden. Bei den hier betrachteten Drähten ist allerdings die Bedingung $A \ll \lambda$ für Gleichung (3.24) nicht erfüllt und die Resonanzfrequenz, sowie die Form der Resonanz sind somit vom Aspektverhältnis (L/A) und der Form der Drähte abhängig. Diese Abhängigkeiten sind in [41] diskutiert und führen zu geringen Abweichungen in der Resonanzfrequenz von der einer idealen Antenne. Da man bei dem hier betrachteten System keine genaue Aussage über Form, Länge und Breite der Drähte, sowie deren Verteilungen machen kann, werden diese Abhängigkeiten nicht weiter berücksichtigt.

3.3.2 Drahtwachstum

Aus der zeitlichen Entwicklung der Lage der Resonanz in einem Aufdampfexperiment kann mit Hilfe von Gleichung (3.24) eine Aussage über die Entwicklung der mittleren Länge $\langle L \rangle$ der Drähte gewonnen werden. Aus dieser Information und des hier vorgestellten Modells, dessen Grundidee die Massenerhaltung ist, können einige interessante Parameter des System abgeleitet werden.

Die Länge $\langle L \rangle$ als Funktion der mittleren Schichtdicke d ist gegeben durch:

$$\left\langle L\right\rangle \left(d\right) = \frac{V}{F_{\text{Draht}}} \cdot \frac{1}{N} = \frac{d}{F_{\text{Draht}}} \cdot \frac{F}{N}$$

Dabei ist V das aufgedampfte Volumen an Blei, F_{Draht} der mittlere Querschnitt eines Drahtes, N die Anzahl der Drähte, F die bedampfte Fläche und d die aufgedampfte Dicke der Bleischicht. Ersetzt man nun N/F durch die Drahtdichte m und d durch die effektive Dicke $d_{\text{eff}} = d - d_{\text{WL}}$, die berücksichtigt, dass das Wetting Layer nicht zu den Drähten beiträgt, so erhält man:

$$\langle L \rangle \left(d \right) = \frac{d - d_{\mathrm{WL}}}{F_{\mathrm{Draht}}} \cdot \frac{1}{m}$$

Da der Drahtquerschnitt natürlich auch mit der aufgedampften Bleimenge wächst, wird dessen Abhängigkeit durch das Ersetzen

$$F_{\text{Draht}} \to F_{\text{Draht}} \cdot \left(\frac{d - d_{\text{WL}}}{1 \text{ nm}}\right)^{\alpha} \quad \text{mit} \quad 0 \le \alpha \le 1$$
 (3.26)

berücksichtigt. Darin wurde $((d-d_{\rm WL})/(1 \text{ nm}))^{\alpha}$ als dimensionsloser Gewichtungsfaktor für die Variation des Drahtquerschnitts eingeführt¹³. $\alpha = 1$ bedeutet, dass der Draht nur im Querschnitt wächst, und $\alpha = 0$, dass er nur in der Länge wächst und der Querschnitt konstant bleibt. Mit dem zusätzlichen Parameter β wird berücksichtigt, dass sowohl m als auch F_{Draht} nicht sehr genau bekannt sind und man erhält somit als endgültige

¹³Durch das Teilen mit der Einheit nm wurde erreicht, dass der Gewichtungsfaktor zwar dimensionslos ist, aber sich in Abhängigkeit von den Werten der effektiven Dicke $(d - d_{WL})$ in nm ändert.

3 Theorie



Abbildung 3.6: Modellierung der Drahtlänge mit $\beta = 1$ und $\alpha = 0.6$.

Formel für die Länge in nm:

$$\langle L \rangle (d) = \left(\frac{d - d_{\rm WL}}{1 \text{ nm}}\right)^{(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{\beta \cdot F_{\rm Draht} \cdot m} \quad .$$
 (3.27)

Mit dieser Formel sollen später die Drahtlängen angefittet werden.

Um die aus mehreren Messungen ermittelten Parameter α und β miteinander vergleichen zu können, werden für die Nukleationsdichte m und F_{Draht} bei allen Messungen bzw. Fits die gleichen Werte angenommen. Der Faktor β setzt sich somit aus β_m , als Korrektur für die Nukleationsdichte, und β_{F} , als Korrektur für den Drahtquerschnitt, zu $\beta = \beta_m \cdot \beta_{\text{F}}$ zusammen. Ist einer der beiden Werte bekannt, so kann die andere Größe daraus berechnet werden. Da sich die Nukleationsdichte m während des Aufdampfens nicht ändert, ist es möglich daraus den durchschnittlichen Drahtquerschnitt F_{Draht} zu jedem Zeitpunkt zu bestimmen.

Für die Nukleationsdichte wird ein Wert von $m = 5.0 \cdot 10^7 \,\mathrm{cm}^{-2}$ angenommen, der aus AFM-Messungen hervorgeht (siehe Kapitel 5.2.1). Der Drahtquerschnitt wird durch einen dreieckigen Draht mit einer Breite von 100 nm und einer Höhe von 20 nm angenähert. Dies führt zu einem Drahtquerschnitt von $F_{\text{Draht}} = 1000 \,\mathrm{nm}^2$. Somit ergibt sich für die Länge in nm:

$$\langle L \rangle \left(d \right) = \left(\frac{d - d_{\rm WL}}{1 \text{ nm}} \right)^{(1-\alpha)} \frac{1}{\beta} \cdot 2000.$$
 (3.28)

An dieser Stelle kann eine grobe Abschätzung¹⁴ der Drahtlänge gemacht werden um zu kontrollieren, ob die Formel korrekt und die angenommenen Werte vernünftig sind. Da die Dicke $(d - d_{\rm WL})$ zwischen 0 und 3 nm liegt und $1 - \alpha$ nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, erwartet man Drahtlängen zwischen 0 und 6000 nm, welche gut mit den in der Literatur beobachteten Drahtlängen übereinstimmen (siehe Tabelle 2.3). In Abbildung 3.6 ist eine Kurve für $\beta = 1$ und $\alpha = 0.6$ gezeigt.

¹⁴Unter der Annahme, dass die Näherungswerte korrekt sind, was bedeutet, dass $\beta = 1$ ist.

3.3.3 Extinktionsquerschnitt (EQ)

Aus Transmissionsmessungen lässt sich der Extinktionsquerschnitt σ_{ext} eines Drahtes [42] gemäß

$$T_{\rm rel} = 1 - \sigma_{\rm ext} \frac{1}{A} \frac{2}{(n_{\rm s} + 1)}$$
(3.29)

bestimmen. Dabei ist A die durch den einfallenden IR-Strahl ausgeleuchtete Fläche und der Faktor $2/(n_s + 1)$ berücksichtigt , wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde (siehe Gleichung (3.21)), den Einfluß des Substrats auf die relative Transmission. Geht man zu einem Ensemble von N Drähten über, so erhält man

$$T_{\rm rel} = 1 - \bar{\sigma}_{\rm ext} \frac{N}{A} \frac{2}{(n_{\rm s} + 1)}$$
(3.30)

mit dem durch das Ensemble verursachten mittleren Extinktionsquerschnitt $\bar{\sigma}_{\text{ext}}$ eines Drahtes. Ersetzt man nun noch N/A durch die Drahtdichte m, erhält man

$$\bar{\sigma}_{\text{ext}} = (1 - T_{\text{rel}}) \frac{1}{m} \frac{(n_{\text{s}} + 1)}{2}.$$
 (3.31)

Der aus den Messungen bestimmte effektive Extinktionsquerschnitt kann mit theoretischen Berechnungen verglichen werden. Es gibt einige theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet, die sowohl die genaue Form, Materialeigenschaften der Drähte, Retardierung, als auch den Einfluss des Substrats berücksichtigen [43, 44]. Allerdings basieren diese alle auf numerischen Simulationen auf der Basis von CDE, FTDT und EMT¹⁵ und beschreiben meist nur einzelne Drähte [43] oder Arrays ungeordneter Drahthaufen [44]. Aus diesem Grund sind sie für die Beschreibung des hier betrachteten Systems nicht direkt anwendbar. In [45] ist eine von Van Vleck *et al.* für den Extinktionsquerschnitt eines einzelnen, ideal leitenden Zylinders abgeleitete analytische Formel dargestellt. Aufgrund der darin gemachten Näherungen¹⁶ und Annahmen ist diese eher qualitativ anzuwenden. Sie ist zwar in der Lage die Resonanzfrequenz zu beschreiben, führt jedoch auf einen um den Faktor 3-6 zu großen Extinktionsquerschnitt [42, 41].

Abbildung 3.7 zeigt ein gemessenes Extinktionsspektrum eines Gold-Nanodrahtes zusammen mit einem nach van Vleck *et al.* theoretisch berechneten Extinktionsspektrum eines perfekt leitenden Zylinders. Die Extinktionsquerschnitte σ_{ext} sind in Bezug auf den geometrischen Querschnitt σ_{geom} angegeben. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz kommt zum einen durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der tatsächlichen Drahtlänge zustande und zum anderen dadurch, dass bei dem berechneten Extinktionsquerschnitt der Einfluß des Substrats nicht berücksichtigt wurde. Der berechnete EQ ist in diesem Fall fünf mal größer als der gemessene. Weitere Eigenschaften wie die

¹⁵ CDE = coupled dipole equations.

FTDT = finite-difference time-domain.

EMT = effectiv medium theory.

¹⁶Dabei wurde nach Ordnungen von $\log(L/A)^{-1}$ entwickelt. L und A sind die Länge und die Breite des Drahtes. Die Näherung ist also umso besser je größer das Aspektverhältnis L/A ist.

für abnehmende Aspektverhältnisse erwartete Verschiebung der Resonanzfrequenz von dem Wert der idealen Antenne $L = \lambda/2$ hin zu kleineren Wellenlängen sind in [41, 46] diskutiert.



Abbildung 3.7: Berechneter und gemessener Extinktionsquerschnitt eines einzelnen Goldnanodrahtes aus [47].

Modellierter Extinktionsquerschnitt eines Drahtensembles

Trotz der erwähnten Unzulänglichkeiten der Formel von Van Vleck *et al.* soll versucht werden eine qualitative Aussage über den erwarteten effektiven Extinktionsquerschnitt zu gewinnen. Da Länge, Breite und Form der einzelnen Bleidrähte, sowie deren Verteilung nicht exakt bekannt sind, sondern nur anhand der Experimente und Literaturdaten abgeschätzt werden können, müssen zuerst einige Annahmen getroffen werden:

- Der Längenverteilung der Drähte liegt eine Normalverteilung $N(L, \overline{L}, \Delta L)$ zugrunde.
- Das Aspektverhältnis L/A ist für alle Drähte konstant.
- Die Drähte wechselwirken untereinander nicht.

Somit ist es möglich den effektiven EQ zu bestimmen:

$$\bar{\sigma}_{\text{ext}}(\bar{L}, \Delta L, A, \omega) = \int_0^\infty \sigma(L, A, \omega) \cdot N(L, \bar{L}, \Delta L) dL$$
(3.32)

mit \bar{L} als Mittelwert der Drahtlängen, um den die Normalverteilung mit der Standardabweichung ΔL verteilt ist, der Breite A der Drähte, die durch das Aspektverhältnis festgelegt ist und der Wellenzahl ω . In Abbildung 3.8 sind einige berechnete effektive Extinktionsquerschnitte dargestellt. Man sieht, dass beim Wachstum der Drähte sich die Resonanz immer deutlicher ausgeprägt und zu kleineren Wellenzahlen ω bzw. größeren Wellenlängen wandert. Zudem ist ersichtlich, dass die Lage und Stärke der Resonanz nicht nur von der Länge der Drähte, sondern auch vom Aspektverhältnis abhängen.

3.3 Antennen



Abbildung 3.8: Mit der Formel von van Vleck *et al.* [46] modellierte effektive Extinktionsquerschnitte idealer Antennen für verschiedene Parameter. Die x-Achse gilt für beide Schaubilder (rechtes und linkes).
4 Experimentelles

Dieses Kapitel dient als kurze Einführung in den Aufbau der Apparatur sowie die verwendeten Messinstrumente und die anschließende Versuchsdurchführung.

4.1 Aufbau

Hier sollen die wichtigsten Bestandteile der Ultrahoch-Vakuum-Apparatur (UHV) vorgestellt werden. In Abbildung 4.1 ist der Gesamtaufbau schematisch dargestellt.



Abbildung 4.1: Gesamtaufbau der Messapparatur [48].

4.1.1 UHV-Kammer

Die UHV-Kammer besteht aus Transfersystem und Experimentierkammer, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt sind. Dabei wird die Transferkammer durch eine Turbomolekularpumpe und die Hauptkammer durch eine Ionengetterpumpe, sowie eine LN_2 gekühlte Titan-Sublimations-Pumpe (TSP) gepumpt. Der Druck in der Experimentierkammer wird über eine Heißkathoden-Messröhre gemessen und lag während der gesamten Messungen unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der niedrige Druck ist für die Messungen äußerst wichtig, da bereits kleine Veränderungen und Verschmutzungen auf der Oberfläche des Substrats das Wachstum erheblich beeinflussen können.

4.1.2 Probenhalter

Der verwendete Probenhalter ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Er wurde von Florian Kost konstruiert [49]. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden einige Änderungen zur Verbesserung des Stromflusses durch die Probe und deren Lagerung vorgenommen. Die Eigenschaften des Probenhalters sind im wesentlichen durch die Geometrie des Aufbaus und die Anforderungen durch das Experiment bestimmt. Er muss äußerst hohe Temperaturen aushalten (beim *Flashen* bis zu 1500 K) und geometrisch so gebaut sein, dass er den flachen Einfall des RHEED-Strahls (siehe Abbildung 4.6 auf Seite 35) auf den Wafer nicht behindert. Es wäre wünschenswert, den Probenhalter dahingehend zu verbessern, dass die Probe innerhalb der Probenebene gedreht werden kann, doch dies würde sowohl einen Umbau des Probenhalters, als auch des Manipulators erfordern.



Abbildung 4.2: Probenhalter.

4.1.3 Verdampfer

Die Kammer ist mit einem Goldverdampfer und einem Bleiverdampfer ausgestattet, die unter einem Winkel von 30° auf die Kammermitte gerichtet sind. Auf der gegenüberliegenden Seite der Kammer befindet sich jeweils eine Quarzwaage, mit der die Aufdampfrate sehr genau bestimmt werden kann (siehe Abbildung 4.3). Die Eichung der Quarzwaage wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit mit RHEED-Oszillation von Pb auf Si(111) nochmals kontrolliert (siehe A.2 im Anhang) und bestätigt. Als Goldverdampfer dient ein Elektronenstoßverdampfer. Die aus einem Filament austretenden Elektronen werden durch eine Spannung von 1000 V zu einem Tiegel, der auf positivem Potential liegt, hin beschleunigt und dieser dadurch erhitzt. Durch Ändern des Filamentstroms regelt man die Anzahl der austretenden Elektronen und somit die Temperatur des Tiegels bzw. die Aufdampfrate. Die Außenwände des Verdampfers werden durch eine Wasserleitung gekühlt, da ansonsten bei diesen Temperaturen (weit über 1000°C am Tiegel) der Druck in der Kammer durch Ausgasen der erhitzten Umgebung wesentlich verschlechtert würde und unerwünschte Materialien auf die Probe gelangen könnten.

Der Bleiverdampfer [49] hingegen besteht aus einem Al_2O_3 Tiegel, um den ein Wolframfilament gelegt ist. Hier werden nur Temperaturen von ca. 500°C erreicht, weswegen eine zusätzliche Kühlung nicht erforderlich ist. Die Umgebung ist durch ein Molybdänblech von Filament und Tiegel abgeschirmt. Am Boden des Tiegels ist ein Thermoelement angebracht. Dadurch ist es möglich die Temperatur über einen PID¹-Regler (Eurotherm) einzustellen und sehr stabile Aufdampfraten zu erzielen.



Abbildung 4.3: Blick in die Experimentierkammer.

 $^{^{1}\}mathrm{PID} = \mathrm{Proportional Integral Differenzial.}$

4.1.4 Fouriertransformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR)

Bei dem hier verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Bruker Tensor 27, welches mit einem DTGS-Detektor [48] und einer Lichtquelle (dem Globar) ausgestattet ist. Der Globar ist ein durch Widerstandsheizung zum Glühen gebrachtes Stück Siliziumcarbid. Der IR-Strahl wird über ein Spiegelsystem [49] durch ein KBr²-Fenster in die Kammer ein- und über Parabolspiegel wieder aus der Kammer ausgekoppelt und auf den Detektor fokussiert. In der Einkoppelkammer befindet sich ein Polarisator, mit dem die gewünschte Polarisation, in unserem Fall parallel und senkrecht zu den Drähten, eingestellt werden kann. Sowohl Einkoppelkammer, Detektorkammer als auch das Gerät selbst werden mit trockener Luft gespült. Der Strahlengang ist in Abbbildung 4.4 gezeigt. Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten sei auf frühere Diplomarbeiten [49, 48] verwiesen.



Abbildung 4.4: Strahlengang in der Kammer.

²Kaliumbromid.

Im folgenden soll noch kurz auf die Funktionsweise (siehe auch Abbildung 4.5) des FTIR-Spektrometers eingegangen werden. Das vom Globar gelieferte Strahlprofil wird mittels eines Michelsoninterferometers fouriertransformiert. Dabei wird der einfallende IR-Strahl zuerst durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die an einem festen und einem beweglich Spiegel reflektiert und danach wieder zusammengeführt werden. Durch Verfahren des beweglichen Spiegels entsteht ein Gangunterschied Δx zwischen den beiden Teilstrahlen. Geht man von einer einfallenden ebenen Welle aus, so ergibt sich für das Feld am Detektor folgende Formel:

$$E(x,t) = E_1(x,t) + E_2(x,t)$$

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

Es wird dort die Intensität $I(\Delta x)$ gemessen:

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

Geht man durch Aufsummieren aller Wellenzahlen zu polychromatischem Licht über, so erhält man

$$I(\Delta x) = \int_0^\infty I_0(k)(1 + \cos(k\Delta x))dk$$

=
$$\int_0^\infty I_0(k)dk + \int_0^\infty I_0(k) \cdot \cos(k\Delta x)dk$$

Daraus ist ersichtlich, dass der erste Teil eine Konstante ist, die vom Strahlprofil, Detektor etc. abhängt, und der zweite Teil, der die Änderung der Intensität am Detektor ausmacht, gerade die Fouriertransformierte der Intensitäten des gesamten Frequenzspektrums darstellt. Durch Rücktransformation erhält man somit die Intensität I in Abhängigkeit von der Wellenzahl k:

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

Dies ermöglicht es relativ schnell, Spektren über einen großen Frequenzbereich aufzunehmen. Das so erhaltene Spektrum hängt natürlich stark von den Eigenschaften des Globar, Detektor und anderen Komponenten wie Fenster, Polarisator, etc. ab. Um diese Einflüsse zu eliminieren wird das an einer Probe gemessene Spektrum stets auf ein Referenzspektrum bezogen und die relative Transmission $T_{\rm rel}$ angegeben:

$$T_{\rm rel} = \frac{\rm Spektrum_{Probe}}{\rm Spektrum_{Referenz}}.$$

4 Experimentelles

Somit erhält man den gesuchten Beitrag der verwendeten Probe. Als Referenzspektrum dient dabei meist ein Leerkanalspektrum oder das Spektrum des verwendeten Substrats. Der Frequenzbereich des Spektometers liegt zwischen 400 cm⁻¹ und 7500 cm⁻¹. In der Infrarotspektroskopie ist es üblich, die Frequenz in der Einheit cm⁻¹ anzugeben und mit $\omega = 1/\lambda$ zu bezeichnen. In Tabelle A.3 im Anhang sind für die in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen die Umrechnungen von eV zu cm⁻¹ und zur Wellenlänge λ angegeben.

Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten werden stets mehrere *Scans* durchgeführt und über diese gemittelt. Bei *in situ* Messungen muss man sich jedoch zwischen einem hohen Signal-Rausch-Verhältnis und einer hohen zeitlichen Auflösung entscheiden. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde stets über 50 *Scans* gemittelt, dennoch ist das Rauschen ab 6000 cm^{-1} so stark, dass diese Daten nicht verwendet werden konnten. Durch die für die Zukunft geplante Verwendung eines MCT³-Detektors, der sich durch eine wesentlich geringere Ansprechzeit auszeichnet, könnten die Messungen wesentlich verbessert werden. Die benutzte Blende war bei allen Messungen auf 1 mm eingestellt, dies entspricht einem Strahldurchmesser von 1.8 mm auf der Probe. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 16 cm^{-1} aufgenommen.



Abbildung 4.5: Funktionsweise des IR-Spektrometers (Bild aus [50]).

³Mercury Cadmium Tellur.

4.1.5 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

Beim RHEED werden Elektronen hoher Energie, in der Regel zwischen 10 und 20 keV, verwendet. Die Geometrie (siehe Abbildung 4.6) des Systems erlaubt es, sehr genau die Morphologie der Oberfläche zu bestimmen. Durch den geringen Einfallswinkel (1-5°) dringen die Elektronen nur in die obersten Schichten ein, weswegen das RHEED sehr oberflächensensitiv ist. Das auf einem Fluoreszenzschirm beobachtete Interferenz-Bild liefert somit eine Aussage über die Beschaffenheit der Oberfläche. Man kann dadurch sehr gut die Präparation der Oberfläche und die Rekonstruktionen darauf charakterisieren. Der Vorteil des RHEED-Systems⁴ besteht vor allem darin, dass durch den streifenden Einfall der Elektronen die Richtung senkrecht zur Oberfläche für andere Messinstrumente frei bleibt. Dies ermöglicht es, die Oberfläche gleichzeitig mit anderen Messmethoden zu beobachten, was besonders sinnvoll bei Filmwachstum ist. In dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau liegt die Einfallsebene des RHEED-Strahls senkrecht zu den Stufen und somit auch zu den Drahtachsen.



Abbildung 4.6: Darstellung der RHEED-Geometrie.

4.1.6 Reflexionsmessungen (VIS)

Der Strahl einer Halogenlampe wird über ein Glasfaserkabel unter einem Winkel von 35° zur Probe durch ein Glasfenster in die Kammer eingekoppelt und auf diese fokussiert (siehe Abbbildung 4.4). Vor dem Fenster ist ein Polarisator installiert, mit dem die gewünschte Polarisationsrichtung eingestellt werden kann. Dabei ist bei s-Polarisation das elektrische Feld entlang der Drahtachse und bei p-Polarisation senkrecht zur Drahtachse gerichtet. Der an der Probe spiegelnd reflektierte Strahl wird über ein Glasfenster und eine Linse zuerst in ein Glasfaserkabel und danach in das Spektrometer USB2000 [51] der Firma Ocean Optics geleitet, das im wesentlichen aus einem Gitter zum Trennen der

 $^{^{4}}$ z.B. gegenüber LEED = low energy electron diffraction.

4 Experimentelles

Wellenlängen und einem Silizium-CCD-Array als Detektor besteht, dessen Werte direkt vom Computer ausgelesen werden. Hierzu wurde ein Labview-Programm implementiert, mit dem es möglich ist, die Parameter des Spektrometers optimal einzustellen und die bei einer Messung anfallenden Daten zu speichern und direkt zu beobachten. Während der Experimente wurde alle zwei Sekunden ein Spektrum aufgenommen und dabei jeweils über 150 Spektren gemittelt. Dadurch war es möglich ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis (> 1000) und gleichzeitig eine sehr hohe Zeitauflösung zu erreichen.

Der Spektralbereich ist durch die Lampe, das Spektrometer, die Glasfasern und den Polarisator bestimmt. In Abbildung 4.7 a) ist ein typisches Reflexionsspektrum gezeigt. Man erkennt, dass aufgrund der Intensität nur Werte im Bereich zwischen circa 500 nm und 740 nm rauscharme Ergebnisse liefern können. Beachtet man nun noch die Eigenschaften des Polarisators, die in Abbildung 4.7 b) gezeigt sind, so erhält man einen sinnvollen Spektralbereich von 500 nm bis 740 nm mit einer spektralen Auflösung von 2 nm.



s-polarisiertem Licht.

Abbildung 4.7: Eigenschaften der Reflexionsmessungen.

4.1.7 Atomkraftmikroskop (AFM)

Das AFM⁵ ist ein *Multi Mode* Instrument "MMAFM-2" der Firma Digital Instruments und ist kein Bestandteil der Kammer, sondern steht in einem separaten Raum. Hier können Proben, die nach dem Aufdampfen aus der Kammer ausgeschleust werden, *ex situ* betrachtet werden. Allerdings ist es fraglich, wie sich die Strukturen durch das Ausschleusen aus dem UHV verändern. Im günstigsten Fall oxidiert die Probe ein wenig, ohne dass die vorhandenen Strukturen zerstört werden. Allerdings können bereits leichte Temperaturänderungen das Aussehen der Probe beeinflussen, weswegen die aus AFM-Bildern gewonnenen Parameter eher als Anhaltspunkt und nicht als genaues Maß

⁵atomic force microscope.

5mm

[110]

für Versuchsparameter herangezogen werden sollten. Alle Bilder wurden im *tapping* mode mit einer Spitze (Veeco, MPP-11100) mit dem Radius $r \approx 10 \text{ nm}$ und einer Resonanzfrequenz von ca. $f_0 = 300 \text{ kHz}$ aufgenommen. Zur Funktionsweise des AFM sei auf die Literatur verwiesen [52, 53].

4.2 Durchführung

In diesem Abschnitt wird die genaue Durchführung des Experiments beschrieben. Die sorgfältige Präparation der Oberfläche ist dabei besonders wichtig. Die Eigenschaften der verwendeten Silizium-Wafer⁶ sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Dicke	$375~\mu{ m m}$	
Breite	$5 \mathrm{mm}$	
Länge	20 mm	
Vorderseite	poliert	
Rückseite	poliert	0.0
Orientierung	(335)	20mm •
Тур	p-Typ	
Dotiersubstanz	Bor	
Spez. Widerstand	$0.3-0.5 \ \Omega \mathrm{cm}$	

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Silizium-Waferstücke.

4.2.1 Vorarbeiten

Zuerst wird der Silizium-Wafer mit Aceton gereinigt und danach in einem Plastikbehälter für 15 min in ein Ultraschallbad mit Aceton und anschließend weitere 15 min in ein Ultraschallbad mit Methanol gegeben. Beim darauffolgenden Einspannen in den Probenhalter ist darauf zu achten, dass dies möglichst gerade geschieht, damit ein gleichmäßiger Stromfluß beim *Flashen*⁷ gewährleistet ist. Die Tantalplättchen, durch die der Wafer gehalten wird dürfen nur sehr leicht angezogen werden, sodass sie eine nicht zu große mechanische Kraft ausüben. Zusätzliche Kräfte können beim *Flashen* zu Verformungen oder gar zum Bruch des Wafers führen. Der Probenhalter wird nun zuerst in das Transfersystem eingeschleust, welches dann nochmals ausgeheizt wird, um den Druck in der Hauptkammer nicht zu verschlechtern und anschließend an den Manipulator in der Hauptkammer übergeben.

⁶Dieser wurde von unserem Kooperationspartner M. Jałochowski (Lublin, Polen) bereitgestellt. ⁷Des *Flachen* wird in Abschnitt 4.2.3 auf Seite 38 orklärt

 $^{^7\}mathrm{Das}\ Flashen$ wird in Abschnitt 4.2.3 auf Seite 38 erklärt.

4.2.2 Ausrichten der Probe

Die Probe muss so ausgerichtet werden, dass sie mittig in der Kammer steht. Dies geschieht mit zwei Laserdioden. Diese werden zuerst auf ca. 17 cm (Kammermitte) fokussiert und anschließend so justiert, dass die eine auf das Fadenkreuz im gegenüberliegenden Fenster gerichtet ist und die andere auf den schwarzen Punkt in der Kammer. Danach wird die Probe in den Strahlengang gefahren und deren Position so eingestellt, dass sich die beiden Laserstrahlen in einem Punkt in der Mitte der Probe treffen. Die exakte Winkeleinstellung, so dass der IR-Strahl senkrecht und der VIS-Strahl unter einem Winkel von 35° auf die Oberfläche trifft, wird durch Maximierung des Reflexionssignals der VIS-Apparatur erreicht. Hat man so die geometrische Mitte der Kammer bestimmt, muss noch überprüft werden, ob der über Spiegel eingekoppelte IR-Strahl ebenfalls mittig ist. Ist dies nicht der Fall, muss nachjustiert werden.

4.2.3 Flashen

In der Kammer wird die Probe nun durch Erhitzen weiter gereinigt. Dies geschieht durch Widerstandsheizung. Dabei wird ein direkter Strom durch den Silizium-Wafer geschickt und dieser durch den Leistungsabfall stark erhitzt⁸.

Zunächst wird die Probe über Nacht bei einem Strom von 1-2 A ausgegast. Anschließend wird ein konstanter Strom von $I_1 = 1$ A durch die Probe geschickt und ein zusätzlicher Strom I_2 kurz (1-2s) hinzu geschalten. Dieser Vorgang wird als Flashen bezeichnet. Es wird solange mit dem Strom I_2 geflacht bis die Druckerhöhung Δp kleiner $2 \cdot 10^{-10}$ mbar ist. Während des Flashens sollte der Druck in der Kammer stets unter $5 \cdot 10^{-10}$ mbar bleiben. Bis 7 A kann der Strom I_2 in 0.5 A Schritten erhöht werden, danach nur noch in 0.1 A Schritten. Die Temperatur kann mit einem Labview-Programm kontrolliert werden, das aus dem Widerstand der Si-Wafers dessen Temperatur ermittelt [41]. Dies ist möglich, da ab ca. 700 K der Widerstand des Siliziums nahezu unabhängig von dessen Dotierung ist (siehe Abbildung 4.8). Bei einem Strom von $I_2 \approx 6$ A wird die Oxidschicht entfernt und es wird zum ersten Mal ein strukturiertes RHEED-Bild sichtbar. Nun muss solange weiter geflasht werden, bis auch der Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt ist, was meist erst bei Strömen von $I_2 \approx 11 - 13$ A der Fall ist. Dabei muss besonders vorsichtig vorgegangen werden, da ein zu langer Puls leicht zum Schmelzen des Wafers führen kann. Mit dem RHEED kann beobachtet werden, ob die Oberfläche rein ist. Asymmetrien und verschwommene Spots in den RHEED-Bildern weisen auf noch vorhandene Verschmutzungen der Oberfläche hin.

4.2.4 Präparation von Si(335)/Au

Auf die gereinigte Oberfläche werden nun 0.28 ML Gold aufgedampft und danach die Probe kurz auf 900°C ($I = 1.7 \,\mathrm{A}$) erhitzt, gefolgt von einer schrittweisen Temperaturerniedrigung über 3 min bis auf Raumtemperatur. Dieser Vorgang wird als *Tempern*

⁸Die Stromrichtung muss dabei entlang der Stufen gerichtet sein, da es ansonsten zu *Step Bunching* kommt.



Abbildung 4.8: Berechneter Widerstand von p-dotiertem $(n_{\rm A} = 1.5 \cdot 10^{20} \,\mathrm{m}^{-3})$ und undotiertem Silizium aus [41].

bezeichnet und führt dazu, dass sich einatomare Goldketten auf jeder Terrasse bilden, die das *Step Bunching* unterdrücken und somit für eine perfekt geordnete Oberfläche (siehe Abbildung 2.2) sorgen. Auch dieser Vorgang kann mit dem RHEED kontrolliert werden (siehe Abbildung 4.9).

Diese einatomaren Goldketten sind bereits Gegenstand der aktuellen Forschung, da sie ein eindimensionales System darstellen, das besonders interessante theoretisch vorausgesagte Eigenschaften⁹ besitzen soll. Bis jetzt konnten diese Eigenschaften allerdings noch nicht nachgewiesen werden.

Das Tempern wird auch später dazu verwendet, die Bleischicht wieder zu entfernen. Durch ein zweites Tempern wird die perfekte Si(335)/Au-Oberfläche wieder hergestellt und ein weiteres Experiment kann durchgeführt werden. Es ist also nicht nötig die Probe jedes mal neu mit Gold zu bedampfen.



(a) Si(335) nach dem Flashen.

(b) Si(335)/Au nach dem Tempern. Durch die geordnete Oberfläche entstehen zusätzliche Spots.

Abbildung 4.9: RHEED-Bilder zur Kontrolle der Oberflächenpräparation.

⁹Man geht davon aus, dass das Modell der Fermiflüssigkeit hier zusammen bricht und das 1d-Modell der Luttingerflüssigkeit gilt.

4.2.5 Messung

Hat man so eine Si(335)/Au-Oberfläche hergestellt kann mit den Messungen begonnen werden. Zuerst muss die Aufdampfrate des Pb-Ofens mit Hilfe der Quarzwaage bestimmt werden. Ist dies geschehen wird der *Shutter* geschlossen und die Probe in die Kammermitte gefahren. Nun werden die Referenzspektren (Si(335)/Au) aufgenommen und anschließend die Messungen (IR und VIS) gestartet. Die Einstellungen der Messprogramme sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Laufen alle Messungen, kann der *Shutter* des Bleiofens geöffnet werden. Nachdem 15 ML aufgedampft sind, wird der *Shutter* wieder geschlossen, die Messungen gestoppt und nochmals die Aufdampfrate bestimmt. Typische Aufdampfraten lagen bei etwa 0.5 ML/min für Blei und 0.1 ML/min für Gold mit einem Fehler von weniger als 5%. Die Messgeometrie für die Reflexionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich sind in Abbildung 3.4 auf Seite 21 dargestellt und die für die IR-Messungen in Abbildung 4.10.

FTIR-Spektrometer			
Blende ¹⁰ 1 mm			
Auflösung	$16\mathrm{cm}^{-1}$		
Scans (Referenz)	1000		
Scans (Probe)	50		
$t_{ m Scan}$	$0.304\mathrm{s}$		

Tabelle 4.2: Einstellungen der Messprogramme.

VIS-Spektrometer			
Integrationszeit	6 ms		
Scans	150		
Aufnahmeintervall	2s		



Abbildung 4.10: Darstellung der Messgeometrie für die IR-Messungen. Die auf der Probe wachsenden Drähte sind als orangene Strukturen angedeutet. Bei paralleler Polarisation ist das E-Feld entlang der Strukturen gerichtet und bei senkrechter Polarisation senkrecht dazu.

 $^{^{10}\}mathrm{Bei}$ einer Blende von 1 mm hat der IR-Strahl einen Durchmesser von 1.8 mm auf der Probe.

5 Resultate und Diskussion

Dieses Kapitel stellt den Hauptbestandteil der Arbeit dar. Zur besseren Übersichtlichkeit soll deshalb kurz die Gliederung vorgestellt werden.

Es werden zuerst die Ergebnisse für Bleifilme auf einer rekonstruierten Si(111)- (7×7) -Oberfläche dargestellt. Diese Messungen dienten dazu, die Funktionsweise des gesamten Aufbaus anhand eines bekannten Systems zu testen [54, 16], da zu Beginn der Arbeit einige Umbauten an der Kammer vorgenommen worden waren.

Das Hauptaugenmerk der Arbeit lag allerdings auf dem Wachstum von Blei-Nanodrähten auf der gestuften Si(335)/Au-Oberfläche. Dies wurde bei den Temperaturen T = 305 K und T = 275 K untersucht und wird im Anschluß an die Filme detailliert diskutiert. Das Kapitel lässt sich somit in folgende Abschnitte unterteilen:

- Pb auf Si(111)-(7×7) bei $T = 120 \,\mathrm{K}$
- Pb auf Si(335)/Au bei T = 305 K
- Pb auf Si(335)/Au bei T = 275 K
- Vergleich von Pb auf Si(335)/Au bei T = 305 K und T = 275 K

5.1 Pb auf Si(111)-(7×7) bei T = 120 K

Bei dem hier beschriebenen Experiment wurde Blei auf eine rekonstruierte Si(111)-(7×7)-Probe aufgedampft. Diese Oberfläche erhält man durch Flashen eines Si(111)-Wafers mit bis zu 1500 K. Auf dem RHEED-Schirm erscheint das charakteristische Beugungsbild der (7×7)-Rekonstruktion (siehe Abbildung 5.1), wodurch die Präparation der Oberfläche kontrolliert werden kann. Anschließend wurde die Probe auf 120 K gekühlt und Blei aufgedampft. Während des Aufdampfens wurden IR-Transmissionsmessungen durchgeführt und das RHEED-Bild beobachtet. Daraus erhält man Aufschluß über die Morphologie der Oberfläche während des Filmwachstums. Die Ergebnisse des von mir wiederholten Experiments sollen hier nur kurz vorgestellt werden. Details können dem bereits veröffentlichten Artikel [16] entnommen werden.

5.1.1 IR-Messungen

In Abbildung 5.2 sind ausgewählte Transmissionsspektren der Messung zu sehen. Für $0 \,\mathrm{ML}$ erhält man wie erwartet die $100\,\%$ -Linie. Zu diesem Zeitpunkt ist noch kein Blei aufgedampft und das gemessene Spektrum entspricht dem Referenzspektrum. Bis



Abbildung 5.1: RHEED-Bild der Si(111)- (7×7) -Oberfläche. Zwischen dem nullten und dem ersten Lauering sind 6 zusätzliche Ringe aufgrund der (7×7) -Rekonstruktion zu erkennen.

zu 4 ML nimmt die Transmission nahezu gleich für alle Wellenzahlen ab, während bei mehr als 6 ML sich der Verlauf der Spektren deutlich ändert. Die Transmission nimmt für geringere Wellenzahlen nun stärker ab als für höhere. Dies ist auf das Verhalten der ,freien' Elektronen zurückzuführen, die im Rahmen des Drudemodells¹ beschrieben werden können (siehe Abschnitt 3.1). Betrachtet man Gleichung (3.19) für die relative Transmission, so ist ersichtlich, dass die Abnahme zum einen durch die Dicke des Films und zum anderen durch den Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion des aufgedampften Bleifilms gegeben ist. An Gleichung (3.6) für den Imaginärteil erkennt man, dass die beobachteten Spektren typisches Drudeverhalten aufweisen.



Abbildung 5.2: Ausgewählte Transmissionsspektren von Pb auf Si(111)-(7x7) bei T = 120 K.

¹Das Drude-Sommerfeld Modell wird im Folgenden mit Drudemodell abgekürzt.

Analyse der IR-Messungen

Um die Unterschiede während des Wachstums genauer zu untersuchen, wurde bei bestimmten Wellenzahlen ein Schnitt durch alle Spektren gelegt, und über 100 cm^{-1} integriert, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Dadurch erhält man eine Aussage über den zeitlichen Verlauf (während des Aufdampfens) der relativen Transmission bei bestimmten Wellenzahlen (Abbildung 5.3). Der Verlauf kann in fünf Abschnitte unterteilt werden.



Abbildung 5.3: Si(111)- (7×7) mit Pb: Schnitt bei verschiedenen Wellenzahlen. Die unteschiedlichen Wachstumsphasen sind durch gestrichelte Linien voneinander abgegrenzt.

Bis zu etwa einer Monolage können keine Änderungen in der Transmission beobachtet werden. Die aufgedampfte Bleimenge scheint die Transmission noch nicht zu beeinflussen. Danach nimmt die Transmission linear mit der Dicke ab. Die Abnahme ist dabei unabhängig von der Wellenzahl. Dies ist auf die Bildung eines amorphen *Layers* zurückzuführen, dessen amorpher Charakter auch an den RHEED-Bildern zu erkennen ist. Aufgrund des ungeordneten Films gibt es nur diffuse Streuung und es sind keine Beugungspunkte mehr zu beobachten. Das RHEED-Bild verschwindet vollständig.

Bei etwa 5 ML fällt die Transmission plötzlich stark ab und verläuft für verschiedene Wellenzahlen unterschiedlich. An dieser Stelle findet ein struktureller Phasenübergang statt. Der gesamte Film ordnet sich zu einem polykristallinen Film um. Dadurch erscheint auf dem RHEED-Schirm wieder ein Beugungsbild, das von der (111)-Oberfläche des Bleifilms geprägt ist. RHEED-Oszillationen² zeigen, dass der Film nun Monolage-für-Monolage wächst [55].

²Zu diesem Zeitpunkt war die Apparatur zur Aufnahme der Oszillationen noch nicht installiert. Es liegen daher keine Daten dazu vor. Dennoch konnten die Oszillationen in der Intensität des RHEED-Bildes direkt beobachtet werden.

Zwischen 5.5 ML und 9 ML sieht man leichte Oszillationen im Signal, die für größere Dicken verschwinden oder zumindest aufgrund des Rauschens nicht mehr sichtbar sind. Diese sind auf *Size*-Effekte zurückzuführen und im Rahmen der von Ashcroft und Trivedi vorgeschlagenen Theorie [56] zu verstehen.

Die Theorie besagt, dass es aufgrund der Rauhigkeit des Films³ zu Oszillationen mit der Periode von einer Monolage in der Leitfähigkeit kommt. Darüber hinaus sollte es Oszillationen mit der Periode von zwei Monolagen geben, die durch Quanten-*Size*-Effekte (QSE) hervorgerufen werden, die allerdings bei diesen Messungen nicht beobachtet werden konnten.

Im klassischen Modell von Fuchs und Sondheimer [25, 26], das die Streuung der Elektronen an der Oberfläche behandelt⁴, kann dieses Verhalten auch beschrieben werden. Die Gleichung für die Stoßrate ist darin gegeben durch:

$$\omega_{\tau} = \omega_{\tau,\text{Bulk}} + \frac{3}{8}(1-p)v_{\text{F}}\frac{1}{d},\tag{5.1}$$

mit der Fermigeschwindigkeit $v_{\rm F}$ der Elektronen, der Dicke d des Films und dem Parameter p, der die Wahrscheinlichkeit angibt, dass die Elektronen an der Oberfläche elastisch gestreut werden. (1-p) beschreibt den Anteil der diffus gestreuten Elektronen. Diese verursachen eine Erhöhung der Streurate und verringern somit die Leitfähigkeit des Films. Durch die Oszillationen der Oberflächenrauhigkeit kommt es nun auch zu solchen im Parameter p. Dieser ist also keine Konstante, sondern abhängig von der Dicke d. Dies spiegelt sich direkt in der Leitfähigkeit des Films und somit in der Transmission wieder.

Fit der Spektren

Die bisher gemachten Beobachtungen legen Nahe die Spektren mit dem Drudemodell zu beschreiben. Hierzu wurde angenommen, dass die Plasmafrequenz ω_P und die Stoßrate ω_{τ} von der Filmdicke *d* abhängen [57]. Diese Annahme ist gerechtfertigt da, wie vorher erläutert, QSE und CSE⁵ direkte Auswirkungen auf die Leitfähigkeit haben, und die damit verbundenen Drudeparameter somit auch von der Dicke abhängen müssen. Mit der kommerziell erhältlichen Software SCOUT [58] wurden die Daten zwischen 1500 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ angefittet. Das Silizium-Substrat wurde dabei mit $\epsilon = 11.70$ [40] und einer Rauhigkeit beschrieben, die an die gemessene Transmission angepasst wurde. Wie Abbildung 5.4 zeigt, ist es dadurch möglich die Messungen sehr gut zu beschreiben.

Die Fitprozedur liefert erst ab 5 ML physikalisch sinnvolle Werte, da der Film vorher amorph ist und nicht mit dem Drudemodell beschrieben werden kann.

In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse für die Fitparameter $\omega_{\rm P}(d)$ und $\omega_{\tau}(d)$ dargestellt.

³Bei einer vollständigen Monolage ist die Rauhigkeit am geringsten und bei einer halbzahligen Monolage am größten.

⁴Dieses Modell beschreibt die klassischen *Size*-Effekte (CSE).

⁵Klassische *Size*-Effekte.



Abbildung 5.4: Ausgewählte gefittete und gemessene Spektren von Pb auf Si(111)-(7x7) mit $\omega_{\rm P}$ und ω_{τ} , als Parameter des verwendeten Drudemodells. Es ist kaum ein Unterschied zwischen gemessenen (durchgezogene Linie) und gefitteten (gestrichelte Linie) Spektren zu erkennen.



Abbildung 5.5: Aus den Fits ermittelte Drudeparameter ($\omega_{\rm P}$ und ω_{τ}).

Im Bereich zwischen 5 ML und 9 ML sind leichte Oszillationen in der Plasmafrequenz und der Stoßrate zu erkennen. Die Minima liegen bei 6 ML und 7 ML. An diesen Stellen ist genau eine atomare Lage vollendet und der Film weist somit eine geringere Rauhigkeit auf. Dies führt zu Minima in der Leitfähigkeit und folglich auch in den Drudeparametern. Dieses Verhalten ist aus direkten Gleichstrommessungen an ultradünnen Filmen bekannt [59, 60]. Für größere Dicken wird der Einfluß der Oberfläche immer geringer und die Oszillationen im Transmissionssignal sind nicht mehr zu erkennen.

Für sehr dicke Filme sollten sich die gefitteten Drudeparameter den *Bulk*werten annähern. In Abbildung 5.5 b) wurden, um dies zu überprüfen, die Daten über 1/d aufgetragen. Legt man nun eine Gerade durch die Datenpunkte und verlängert diese bis zu $1/d \rightarrow 0$, so erhält man für die Stoßrate $\omega_{\tau} \approx 320 \text{ cm}^{-1}$. Dies liegt etwas unterhalb des aus Literaturdaten errechneten Wertes von $\omega_{\tau} \approx 550 \text{ cm}^{-1}$. Für die Plasmafrequenz ergibt sich ein Wert von $\omega_{\rm P} \approx 65400 \text{ cm}^{-1}$. Die Abweichung zum *Bulk*wert (62000 cm⁻¹) beträgt in etwa 10%. In Anbetracht der Ungenauigkeiten in den bekannten *Bulk*werten liefern diese Näherungen vernünftige Ergebnisse.

5.1.2 Diskussion

Beim Wachstum eines Bleifilms auf Si(111)-(7x7) konnte der Phasenübergang bei etwa 5 ML, bei dem sich die Bleiatome von einem amorphen zu einem kristallinen Film umordnen, eindeutig identifiziert werden. Das darauf folgende Monolage-für-Monolage Wachstum ist aus leichten Oszillationen in der Transmission ableitbar und schlägt sich auch in den durch Anfitten der Spektren bestimmten, dickenabhängigen Drudeparametern $\omega_P(d)$ und $\omega_{\tau}(d)$ nieder. Diese stehen in direktem Zusammenhang mit der Leitfähigkeit des Films.

Berücksichtigt man die Auswirkung des Monolage-für-Monolage Wachstums auf den Parameter p, liefert bereits das einfache klassische Modell von Fuchs und Sondheimer eine gute Erklärung für die beobachteten Ozillationen. Um jedoch den Verlauf der Plasmafrequenz zu beschreiben, muss man auf das etwas kompliziertere Modell von Ashcroft und Trivedi zurückgreifen und zusätzlich beachten, dass das Ferminiveau sich ebenfalls mit der Dicke d ändert [16].

Wie gezeigt wurde bietet die IR-Spektroskopie eine elegante Möglichkeit die Leitfähigkeit eines Films zu bestimmen. Die Ergebnisse entsprechen denen aus bereits vorher durchgeführten und veröffentlichten Messungen [16] und konnten als Bestätigung der korrekten Funktionsweise der Apparatur gesehen werden.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse des Wachstums von Blei-Nanodrähten auf Si(335)/Au vorgestellt. Wie man sehen wird, unterscheiden sich die Spektren sehr deutlich von denen eines leitfähigen Films.

5.2 Pb auf Si(335)/Au bei T = 305 K

Die bei T = 305 K durchgeführten Messungen liegen oberhalb des von Jałochowski et al. vorgeschlagenen optimalen Temperaturbereichs (siehe Tabelle 2.2 auf Seite 9). Man erwartet deshalb Drähte, die aufgrund der nicht mehr so stark wirkenden Stufenbarrieren nicht nur in die Länge, sondern auch stark in die Breite wachsen. Im folgenden sollen zuerst die AFM-Messungen vorgestellt werden, da aus ihnen einige wichtige Parameter hervorgehen. Im Anschluß daran werden die IR-Transmissions- und die VIS-Reflexions-Messungen diskutiert.

5.2.1 AFM-Messungen



Abbildung 5.6: AFM-Bild von 12 ML Pb auf Si(335)/Au bei T = 305 K.

In Abbildung 5.6 sind Aufnahmen einer mit 12 ML Pb bedampften Si(335)/Au Oberfläche gezeigt. In beiden Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass beim Bedampfen eine Mischung aus länglichen Strukturen und eher runden Inseln entstanden ist. Abbildung A.3 auf Seite 78 zeigt ein LEEM-Bild aus der Literatur [4], auf dem das gleiche Verhalten zu sehen ist. Im folgenden wird zwischen Inseln und Drähten unterschieden, wobei diejenigen Strukturen als Drähte bezeichnet werden, deren Aspektverhältnis⁶ größer als zwei ist. Die Drähte weisen alle entlang der erwarteten [110] - Richtung in der auch die Stufen verlaufen.

Vergleicht man Abbildung 5.6 a) und b), so ist deutlich zu erkennen, dass in b) die Strukturen wesentlich breiter sind, was auf die Oxidation des Bleis an Luft zurückzuführen sein könnte. Dieser Prozess und eventuelle andere Veränderungen der Strukturen

 $^{^6\}mathrm{Das}$ Aspektverhältnis ist definiert als das Verhältnis von Länge zu Breite der Strukturen.

machen es schwierig, die aus AFM-Bildern ermittelten Größen direkt mit den aus UHV-Messungen (IR, VIS) extrahierten Parametern zu vergleichen. Es ist unklar, was nach dem Ausschleusen bis hin zur AFM-Aufnahme tatsächlich mit den Strukturen passiert. Durch die Oxidation ändert sich jedoch lediglich die Größe der Strukturen und nicht deren Dichte. Deswegen wurde aus den AFM-Bildern die Nukleationsdichte m bestimmt. Auch die Länge sollte im Rahmen der Meßgenauigkeit im wesentlichen die gleiche bleiben bzw. sich nur geringfügig ändern. Es wurden acht AFM-Bilder verschiedener Stellen auf der Probe ausgewertet. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.1 und in Abbildung 5.7 als Histogram der Drahtlängen dargestellt. Der Wert der Nukleationsdichte liegt bei $5.0 \cdot 10^7$ cm⁻² und stimmt sehr gut mit den Daten aus der Literatur überein⁷. Dieser Wert wurde auch für den Fit der Drahtlängen, sowie der Berechnung des effektiven Extinktionsquerschnitts verwendet.

Tabelle 5.1: Nukleationsdichte aus acht AFM-Bildern mit einer Gesamtfläche von 1568 μ m².

Anzahl		Dichte $[10^7 {\rm cm}^{-2}]$		
Drähte	Inseln	Drähte Inselu		
361	425	2.3 2.7		
786		5.0		

Aus dem Histogram folgt, dass die mittlere Drahtlänge $\overline{L} = (700 \pm 50)$ nm beträgt. Setzt man diesen Wert in Gleichung (3.24) für die Resonanzlänge ein so erhält man eine Resonanzfrequenz von $\omega = (2834 \pm 200) \text{ cm}^{-1}$. Die gemessene Resonanzfrequenz vor dem Ausschleusen lag bei $\omega = (2650 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$. Gemessener und berechneter Wert stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein, was als Bestätigung des in Gleichung (3.24) verwendeten effektiven Brechungsindex gesehen werden kann.



Abbildung 5.7: Längenverteilung der Drähte.

⁷siehe Abbildung 2.4 auf Seite 8.

5.2.2 IR-Messungen

In Abbildung 5.8 ist der Verlauf zweier, bis auf die Polarisation des Lichts identischer, Experimente dargestellt. Die Polarisation wurde so eingestellt, dass in a) das E-Feld parallel zur Drahtachse und in b) senkrecht dazu schwingt. Das erste Spektrum entspricht 0 ML und bildet wie erwartet die 100 %-Linie. Zwischen jedem weiteren Spektrum wurde eine Monolage Blei aufgedampft.



Abbildung 5.8: IR-Transmissions-Spektren⁸ während des Aufdampfens von Pb. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurde je 1 ML aufgedampft. Das erste Spektrum entspricht 0 ML und das letzte 15 ML.

Vergleicht man die Transmission beider Polarisationen, so ist sehr deutlich die Anisotropie des Systems zu erkennen, die mit der aufgedampften Dicke zunimmt.

In a) ist zu beobachten, dass die relative Transmission zu Beginn gleichmäßig für alle Wellenzahlen abnimmt. Ab etwa 3 ML bildet sich langsam ein Minimum in den Spektren aus, das dann zu kleineren Wellenlängen wandert und sich immer stärker ausprägt. Dieses Minimum ist auf die Anregung von Resonanzen in den Drähten zurückzuführen. Parallel zu den Drähten können nun Ströme induziert werden, die besonders stark sind, wenn gerade die Resonanzbedingung erfüllt ist, und die Drähte als Antennen wirken. In b) hingegen bildet sich kein Minimum aus und die Transmission nimmt für hohe Wellenzahlen wesentlich stärker ab als für kleine. Dieses Verhalten ist aus dem Wachstum von Inselfilmen bekannt und ist vermutlich auf den Beitrag der Inseln zurückzuführen. Betrachtet man die Spektren etwas genauer, so könnte man denken, dass sich im Bereich um $4500 \,\mathrm{cm}^{-1}$ ebenso eine Resonanz ausbildet, die durch die Breite der Inseln oder Drähte gegeben ist. Allerdings ist es schwer eine genauere Aussage darüber zu treffen, da bereits ab $4000 \,\mathrm{cm}^{-1}$ das Rauschen ziemlich stark wird. Der Peak bei ca. $2300 \,\mathrm{cm}^{-1}$ kommt durch Anregung der Streckschwingung von CO₂-Molekülen zustande und ist auf den veränderten CO₂-Gehalt in der trockenen Luft, mit der das Spektrometer gespült wird, zurückzuführen.

⁸Die x-Achsenbeschriftung gilt sowohl für Bild a), als auch für Bild b).

Um zwei verschiedene Messungen, wie in Abbildung 5.8, überhaupt miteinander vergleichen zu können, muss die Reproduzierbarkeit gewährleistet sein. Dazu wurde am Ende jeder Messung die Polarisation gedreht, um zu kontrollieren, ob es sich wirklich um das gleiche System handelt. In Abbildung 5.9 sind zwei weitere Messungen gezeigt. Der Vergleich der drei Messungen aus Abbildung 5.9 und 5.8 a) verdeutlicht die gute Reproduzierbarkeit und ermöglicht somit die Vergleichbarkeit der Messergebnisse. Es ist nur am CO₂-Peak zu erkennen, dass es sich um drei verschiedene Messungen handelt.



Abbildung 5.9: IR-Transmissions-Spektren zwei verschiedener Messungen während des
Aufdampfens von Pb auf Si(335)/Au bei paralleler Polarisation (T = 305 K).
Zwischen zwei aufgetragenen Spektren wurde je 1 ML aufgedampft. Man
sieht, dass die Messungen sehr gut reproduzierbar sind.

Analyse der IR-Messungen

Zur weiteren Auswertung wurde analog zum vorherigen Abschnitt bei bestimmten Wellenzahlen ein Schnitt durch alle Spektren gelegt und über ein Intervall von 100 cm^{-1} integriert, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Dies ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Zuerst ist der Verlauf bei beiden Polarisationsrichtungen und allen Wellenzahlen relativ gleich, dann kommt es bei ca. 1.3 ML zu einem "Knick" und die Kurven verschiedener Wellenzahlen laufen auseinander. Dieser Verlauf kann dadurch erklärt werden, dass sich zuerst eine amorphe Deckschicht auf der gesamten Oberfläche bildet, das *Wetting Layer*, dessen Transmission aufgrund des amorphen Charakters unabhängig von der Wellenzahl ist. Am "Knick" findet ein struktureller Phasenübergang statt. Das *Wetting Layer* ist vollendet und die Drähte fangen an zu wachsen. Die Transmission ist nun durch die Form der wachsenden Drähte und Inseln bestimmt. Aus der Lage des "Knick" kann die Dicke des *Wetting Layers d*_{WL} auf ± 0.1 ML genau bestimmt werden. Diese Größe geht später als Parameter in den Fit der Drahtlängen mit ein.



Abbildung 5.10: Es ist der zeitliche Verlauf der Transmission bei bestimmten Wellenzahlen von Pb auf Si(335)/Au bei T = 305 K gezeigt. Hierzu wurde bei diesen Wellenzahlen ein Schnitt durch alle Spektren gelegt und über ein Intervall von 100 cm^{-1} integriert.

Bei senkrechter Polarisation des elektrischen Feldes nimmt die Transmission nach der Ausbildung des *Wetting Layers* nahezu linear mit der Dicke ab. Diese langsame lineare Abnahme ist vermutlich auf die Zunahme des geometrischen Querschnitts der Inseln und Drähte zurückzuführen. Für größere Wellenzahlen ist die Abnahme wesentlich stärker. Dies ist ein typisches Verhalten bei Inselwachstum.

Die bisher gemachten Beobachtungen stimmen sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Eigenschaften überein (siehe Abschnitt 2.2).

Aus den Transmissionsspektren können mit Hilfe von Gleichung (3.31) die mittleren Extinktionsquerschnitte $\bar{\sigma}_{ext}$ bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 5.11 für ausgewählte Dicken gezeigt. Man sieht, dass sie Werte bis zu $2.0 \cdot 10^{-8}$ cm² annehmen und für höhere Dicken wesentlich größer sind. Dies ist auf die Zunahme der Größe der Drähte zurückzuführen und wird später noch genauer mit dem geometrischen Querschnitt verglichen.

Um das Drahtwachstum genauer zu beschreiben, wurde aus jedem Spektrum die Resonanzfrequenz bestimmt und daraus mit Hilfe von Gleichung (3.24) die mittlere Drahtlänge berechnet. Somit erhält man eine Information über das Längenwachstum der Drähte während des Aufdampfens. Beim Auslesen der Resonanzfrequenz wurde der Fehler auf $\pm 50 \,\mathrm{cm}^{-1}$ abgeschätzt. Dies führt auf einen Fehler in der Länge der Drähte von weniger als 3%. Das Längenwachstum, sowie ein mit dem in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Modell durchgeführter Fit⁹ werden in Abbildung 5.12 gezeigt.

 $^{^9\}mathrm{Hierzu}$ wurden die Werte der mittleren Schichtdicke entsprechend 2 bis 12 ML verwendet.



Abbildung 5.11: Extinktionsquerschnitte von Pb auf Si(335)/Au bei $T=305\,\mathrm{K}.$ Nach Gleichung (3.31) mit $m=5.0\cdot10^7\,\mathrm{cm}^{-2}$ und $n_{\mathrm{Si}}=3.42$ berechnet.



Abbildung 5.12: Das Schaubild zeigt die nach Gleichung (3.24) aus den Spektren ermittelten Resonanzlängen und die Fitkurve (rot; nach Gleichung (3.28)) für Pb auf Si(335)/Au bei T=305 K.

Man beobachtet, dass die mittlere Drahtlänge nur zu Beginn sehr stark anwächst und danach gegen einen Sättigungswert zu laufen scheint. Dies stimmt mit den Beobachtungen aus [4] überein, wo ab 12 ML ein verstärktes Wachstum der Drähte in die Breite beobachtet wurde. Der Fit zeigt, dass das angenommene Modell in der Lage ist, die gemessenen Daten sehr gut¹⁰ zu beschreiben, und vernünftige Werte für die Fitparameter liefert. Die Fitergebnisse sind in Tabelle 5.2 angegeben. Der Wert von β weist darauf hin, dass der Drahtquerschnitt zu klein angenommen wurde. Er scheint um den Faktor 2.6 größer zu sein, wenn man davon ausgeht, dass die Nukleationsdichte richtig ist. Dies sollte hier der Fall sein, da diese aus den AFM-Bildern bestimmt wurde. Der Wert von α liegt recht nahe an dem Wert von 2/3, bei dem der Draht in alle drei Wachstumsrichtungen gleich schnell wachsen würde. Da α aber größer als 2/3 ist, scheint der Querschnitt des Drahtes etwas schneller zu wachsen als dessen Länge. Dies würde bedeuten, dass zu Beginn des Wachstums das größte Aspektverhältnis vorliegt. Es ist allerdings schwer, darüber eine genauere Aussage zu treffen, da der Beitrag der Höhe und der Breite zum Drahtquerschnitt nicht voneinander getrennt werden können. Es wäre auch denkbar, dass sich die Form des Drahtquerschnittes selbst ändert. Die bisher gefundenen Ergebnisse scheinen ein klarer Hinweis darauf zu sein, dass durch die erhöhte Temperatur die Stufenbarrieren bereits ,durchsichtig' geworden sind.

Tabelle 5.2: Fitergebnisse für T = 305 K.

Versuch	$d_{\rm WL}$	α	β
MK15	$1.3\mathrm{ML}$	0.716 ± 0.004	2.66 ± 0.01
MK16	$1.3\mathrm{ML}$	0.701 ± 0.004	2.60 ± 0.01
MK17	$1.3\mathrm{ML}$	0.717 ± 0.004	2.60 ± 0.01

5.2.3 Reflexionsmessungen (im sichtbaren Spektralbereich)

In Abbildung 5.13 sind einige Reflexionsspektren für beide Polarisationsrichtungen (sund p-Polarisation)¹¹ zu sehen. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurden jeweils 2 ML aufgedampft. Zur weiteren Auswertung wurde bei 500 nm, 600 nm und 700 nm jeweils ein Schnitt durch alle Spektren gelegt und über einen Bereich von 20 nm integriert, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Die so erhaltenen Reflexionsverläufe bei 500 nm, 600 nm und 700 nm sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Es handelt sich wieder um zwei verschiedene Experimente, deren Reproduzierbarkeit ebenso gewährleistet¹² ist.

 $^{^{10}\}mathrm{Der}$ Regressionskoeffizient war bei allen Fits größer als 0.98.

¹¹Bei s-Polarisation schwingt das E-Feld entlang der Drahtachse und bei p-Polarisation senkrecht zur Drahtachse (siehe Abbildung 3.4 auf Seite 21).

¹²Die Reflexionsmessungen wurden gleichzeitig mit den vorher gezeigten IR-Messungen durchgeführt.



Abbildung 5.13: Reflexionsspektren von Pb auf Si(335)/Au bei verschiedenen Dicken (T = 305 K). Die Beschriftung der x-Achse gilt für a) und b).



Abbildung 5.14: Reflexionsverläufe während des Aufdampfens von Pb auf Si(335)/Au bei 500 nm, 600 nm und 700 nm (T = 305 K).

Auch in diesen beiden Diagrammen ist deutlich der Phasenübergang bei etwa 1.3 ML zu sehen. Die Dicke des Wetting Layers $d_{\rm WL}$ kann hier wesentlich genauer bestimmt werden, da alle zwei Sekunden ein Spektrum aufgenommen wurde. Für größere Wellenlängen steigt die Reflexion stärker an. Dies ist auf den Beitrag der "freien" Elektronen¹³ zurückzuführen. Vor dem Phasenübergang ist die Steigung konstant und danach wird sie langsam geringer.

Dies könnte zwei Ursachen haben. Zum einen das Wachstum der Drähte und deren Form, da diese in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge liegen, und zum anderen die sich ausbildende Bandstruktur in den Drähten.

Analyse der Reflexionsmessungen

Um die Messungen direkt miteinander vergleichen zu können wurde, wie in Abschnitt 3.2.2.2 beschrieben, der Imaginärteil von $\epsilon^{\rm Pb}$ senkrecht und parallel zu den Drähten abgeschätzt. Für den Realteil von $\epsilon^{\rm Pb}$ wurde der jeweilige Bulkwert¹⁴ [22] eingesetzt.



(a) Imaginärteil von $\epsilon^{\rm Pb}$ parallel zum Draht.

Abbildung 5.15: Aus der Reflexion bestimmter Imaginärteil von ϵ^{Pb} .

Nach dem Phasenübergang ist der Verlauf des Imaginärteils bei beiden Polarisationen sehr ähnlich. Er fällt nahezu exponentiell ab und scheint gegen einen konstanten Wert unterhalb des Bulkwerts zu laufen (was durch den Einfluß der Drähte verursacht wird). Dieser Verlauf ist auf die bessere Ausbildung der Energiebänder und der damit verbundenen Verringerung der erlaubten Interbandübergänge zurückzuführen. Dieser Vorgang scheint den Verlauf zu dominieren. Geht man nun davon aus, dass Interbandübergänge für beide Polarisationen den gleichen Beitrag liefern, so können Abweichungen direkt auf die Struktur der Probe zurückgeführt werden. Um diese Abweichungen besser zu erkennen, wurde der Imaginärteil der parallelen Komponente von $\epsilon^{\rm Pb}$ durch den der

¹³Wenn man davon ausgeht, dass der Einfluss der sich ausbildenden Bandstruktur für diese Wellenlängen nahezu gleich ist.

 $^{^{14}}$ Die verwendeten *Bulk*werte sind im Anhang A.5 angegeben.

senkrechten Komponente geteilt. Dies kann als direktes Maß für die Anisotropie des Systems gesehen werden. Der dazugehörige Plot ist in Abbildung 5.16 gezeigt.



Abbildung 5.16: Anistropie des Imaginärteils von ϵ^{Pb} von Pb auf Si(335)/Au bei T=305K.

Die Anisotropie ist zuerst recht hoch, nimmt dann ein lokales Minimum beim Phasenübergang ein, steigt danach wieder an, durchläuft ein lokales Maximum und scheint für große Dicken gegen 1 zu streben¹⁵. Dieser Verlauf ist folgendermaßen zu erklären: Die starke Anisotropie zu Beginn ist auf die *vicinale* Oberfläche selbst zurückzuführen, welche durch die Terrassen und Stufen hervorgerufen wird [61, 62]. Anschließend kommt es zu einer starken Verminderung der Anisotropie, die durch das *Wetting Layer* verursacht wird. Diese Eigenschaft *vicinaler* Oberflächen und der Einfluß eines aufgebrachten Materials auf die Anisotropie ist aus RAS¹⁶-Messungen bekannt [61, 62, 63, 64]. Nachdem somit die Anisotropie stark verringert wurde, kommt es anschließend zu einem erneuten Anstieg, der durch die sich ausbildenden Drähte hervorgerufen wird. Daher wird im Folgenden das Augenmerk auf den Verlauf ab etwa 1.5 ML gelegt.

Für 500 nm ist die Anisotropie am größten und hat ein Maximum bei ca. 5 ML. An dieser Stelle sind die Drähte gerade so breit, dass durch das einfallende Licht Querresonanzen angeregt werden können. Nimmt man wieder Gleichung (3.24) für die Resonanzen als Grundlage ($L \approx \lambda/5$), so müsste die durchschnittliche Breite bei etwa 100 nm liegen. Für eine Wellenlänge von 600 nm scheint das Maximum bei 8 ML und für 700 nm bei 13 ML zu liegen. Dies würde bedeuten, dass die Drähte langsam in die Breite wachsen.

 $^{^{15}\}mathrm{Ein}$ Wert von 1 bedeutet, dass beide Imaginärteile gleich groß sind und keine Anisotropie mehr vorliegt.

 $^{^{16}}$ RAS = reflectance anisotropy spectroscopy.

Wellenlänge [nm]	Resonanzlänge [nm]	Position der Resonanz [ML]
500	100	5
600	120	8
700	140	13

Tabelle 5.3: Querresonanzen der Drähte aus der Anisotropie der Reflexion.

Somit kann man aus der Anisotropie das Wachstum der Drähte in die Breite bestimmen. Dieser Zusammenhang ist in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

5.2.4 Diskussion

Anhand des letzten Abschnitts wird klar, dass es durch die Beobachtung der Transmissionsspektren möglich ist, Aufschluss über das Wachstumsverhalten der Drähte zu gewinnen. Das angewandte Modell (siehe Abschnitt 3.3.2) ist in der Lage dieses Wachstum zu beschreiben und ermöglicht es die Eigenschaften noch genauer zu charakterisieren. Dabei weisen die beiden Fitparameter darauf hin, dass die Drähte stärker im Querschnitt als in die Länge wachsen und der Drahtquerschnitt größer ist als erwartet. Dies ist in gutem Einklang mit der beobachteten Anisotropie der Reflexionsmessungen, die es ermöglicht, Informationen über das Wachstum der Drähte in deren Breite zu gewinnen. Kombiniert man die Ergebnisse, so erhält man das in Tabelle 5.4 angegebene Schema für die Eigenschaften der Drähte. Man erkennt, dass die Drähte stärker in die Höhe¹⁷ wachsen als in die Breite. Das Aspektverhältnis bleibt während des Wachstums konstant. In den AFM-Aufnahmen beträgt die Höhe der Drähte etwa 80 nm bei 12 ML Pb und bestätigt die aus dem Modell errechneten Werte.

Tabelle 5.4: Drahteigenschaften bei T = 305 K.

Dicke [ML]	Länge [nm]	Breite [nm]	Höhe [nm]	Aspektverhältnis	$\bar{\sigma}_{\mathrm{ext}}/\bar{\sigma}_{\mathrm{geom}}^{18}$
5	780	100	54	7.8	10.9
8	930	120	69	7.8	10.8
13	1100	140	88	7.8	10.7

In Tabelle 5.4 ist noch das Verhältnis von Extinktionsquerschnitt $\bar{\sigma}_{ext}$ zu geometrischem Querschnitt¹⁸ $\bar{\sigma}_{geom}$ im Resonanzmaximum angegeben. Ein Verhältnis größer 1 bedeutet, dass der tatsächliche Extinktionsquerschnitt größer ist als der geometrische. Der Grund hierfür sind die im Draht induzierten Ströme, die ein Feld erzeugen, das sich mit dem einfallenden Feld überlagert. Je größer das Verhältnis ist, desto stärker sind die induzierten Ströme und das dadurch verursachte Nahfeld des Drahtes. Das Verhältnis

¹⁷Die Höhe wurde unter der Annahme, dass die Drahtform dreieckig ist aus dem Modell für das Drahtwachstum bestimmt.

 $^{^{18}\}text{Der}$ geometrische Querschnitt ist durch $\bar{\sigma}_{\text{geom}} = \text{Länge} \cdot \text{Breite}$ gegeben.

kann somit als Maß für die Feldverstärkung in der Drahtumgebung gesehen werden und nimmt hier Werte zwischen 10 und 11 an.

Bei senkrechter Polarisation wäre es auch denkbar, dass die Querresonanz der Drähte zum Vorschein kommt, was allerdings im Widerspruch zu den AFM-Messungen steht, da dies einer Breite der Drähte von etwa 400 nm entsprechen würde. Ausserdem ist das Rauschen zu groß, um tatsächlich eine Aussage darüber treffen zu können. Die beobachteten IR-Merkmale bei Polarisation senkrecht zu den Stufen sind folglich auf die Pb-Inseln zurückzuführen.

5.3 Pb auf Si(335)/Au bei T = 275 K

Die gleichen Messungen wie im vorherigen Abschnitt wurden hier bei einer Temperatur von T = 275 K durchgeführt. Diese Temperatur liegt in dem aus der Literatur bekannten optimalen Bereich und man erwartet Drähte mit einem wesentlich besseren Aspektverhältnis und eine höhere Drahtdichte. Dies sollte sich auch in den Spektren bemerkbar machen. AFM-Messungen konnten nicht durchgeführt werden, da sich beim Ausschleusen die Probentemperatur erhöht und dabei Umordnungen auf der Probe stattfinden. Deshalb können einige Größen nur anhand von Literaturdaten abgeschätzt werden.

5.3.1 IR-Messungen

In Abbildung 5.17 sind die Transmissionsspektren beider Polarisationsrichtungen zu sehen. Auch hier spiegelt sich die starke Anisotropie des Systems wieder Auf den ersten Blick sind keine großen Unterschiede zu den Messungen bei T = 305 K zu erkennen. Ab ca. 3 ML bildet sich wieder eine Resonanz aus, die zu kleineren Wellenzahlen wandert. Im Vergleich zu T = 305 K (Abbildung 5.8) liegen die Resonanzen bei gleicher Dicke bei etwas größeren Wellenzahlen und weisen eine geringere Transmission auf, was auf die erhöhte Drahtdichte und kürzere Drähte zurückgeführt werden kann. Diese Unterschiede werden im nächsten Abschnitt genauer diskutiert. Bei senkrechter Polarisation dominiert wieder der Beitrag der Inseln.



Abbildung 5.17: IR-Transmissions-Spektren während des Aufdampfens von Pb auf Si(335)/Au bei T = 275 K. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurde je 1 ML aufgedampft. Das erste Spektrum entspricht 0 ML und das letzte 15 ML.

Analyse der IR-Messungen

In Abbildung 5.18 sind Schnitte bei verschiedenen Wellenzahlen gezeigt. Darin lässt sich wieder sehr gut der Phasenübergang erkennen und somit die Dicke des *Wetting Layers* bestimmen. Diese liegt hier bei etwa 1.4 ± 0.1 ML. Davor ist der Verlauf durch die Bildung des amorphen *Wetting Layers* bestimmt und die Transmissionsänderung ist für alle Wellenzahlen gleich. Danach fächern die Kurven auf und zeigen unterschiedliche Verläufe. In paralleler Polarisation ist dies durch die Ausbildung der Resonanzen bestimmt. Bei senkrechter Polarisation beobachtet man einen nahezu linearen Abfall der Transmission, was auf die wachsenden Inseln zurückgeführt werden kann.



Abbildung 5.18: Zeitlicher Verlauf der Transmission bestimmter Wellenlängen bei $T = 275 \,\mathrm{K}.$

Die aus den Spektren mit paralleler Polarisation berechneten Extinktionsquerschnitte sind in Abbildung 5.19 für einige ausgewählte Dicken gezeigt. Diese nehmen Werte von bis zu $1.0 \cdot 10^{-8}$ cm⁻² an und zeigen große Ähnlichkeit zu denen bei 305 K (siehe Abbildung 5.11).

Aus den Resonanzpositionen lassen sich wieder die mittleren Drahtlängen bestimmen. Diese sind hier etwas geringer als bei T = 305 K (vgl. Abbildung 5.12). Der Verlauf ist in Abbildung 5.20 zusammen mit einer Fitkurve zu sehen. Die Fitergebnisse sind in Tabelle 5.5 angegeben. Auch hier werden die Daten sehr gut durch das Modell beschrieben. Es wurde mit den gleichen Parametern wie bei 305 K gefittet. Die Drahtdichte m ist hier allerdings wesentlich höher. Aus der Literatur (siehe Abbildung 2.4 auf Seite 8) lässt sich der Wert auf etwa $1.0 \cdot 10^8$ cm⁻² abschätzen. Man hat also doppelt so viele Drähte bzw. Inseln wie bei 305 K. Der Wert β für die Korrektur des Drahtquerschnitts und der Drahtdichte setzt sich somit aus dem Faktor $\beta_m \approx 2$ für die Dichte und β_F für den Querschnitt zu $\beta = \beta_m \cdot \beta_F$ zusammen. Da $\beta_F > 1$, ist der tatsächliche Drahtquerschnitt zwar größer als der im Fit angenommene Wert, jedoch ist die Korrektur geringer als bei T = 305 K (vgl. Tabelle 5.2).



Abbildung 5.19: Extinktionsquerschnitte ausgewählter Dicken bei T = 275 K nach Gleichung (3.31) mit $m = 1.0 \cdot 10^8$ cm⁻² und $n_{\rm S} = 3.42$ berechnet.



Abbildung 5.20: Das Schaubild zeigt die nach Gleichung (3.24) aus den Spektren ermittelten Resonanzlängen und die Fitkurve (rot; nach Gleichung 3.28).

Dies bedeutet, dass die Drähte hier einen kleineren Querschnitt haben und schmaler geworden sind. Die Werte für α zeigen, dass der Drahtquerschnitt schneller wächst als die Länge des Drahtes und lässt vermuten, dass zu Beginn das Aspektverhältnis am größten ist.

Tabelle 5.5: Fitergebnisse bei T = 275 K.

Versuch	$d_{\rm WL}$	α	β	$\beta_{\rm m}$	$\beta_{\rm F}$
MK21	$1.40\mathrm{ML}$	0.780 ± 0.004	2.94 ± 0.01	2	1.47
MK22	$1.45\mathrm{ML}$	0.774 ± 0.004	2.93 ± 0.01	2	1.47

5.3.2 Reflexionsmessungen (im sichtbaren Spektralbereich)

In Abbildung 5.21 sind die Messungen der Reflexion bei 500 nm, 600 nm und 700 nm für beide Polarisationsrichtungen (s- und p-Polarisation) gezeigt. Die Reflexion steigt zunächst linear an bis zur Vollendung des *Wetting Layers*, dann kommt es zu einem "Knick" und der Anstieg nimmt zu größeren Dicken langsam ab. Der Verlauf ist dem bei T = 305 K (vgl. Abbildung 5.14) sehr ähnlich und kann analog erklärt werden.



Abbildung 5.21: Aus den Reflexionsspektren errechnete Reflexionsverläufe bei 500 nm, 600 nm und 700 nm von Pb auf Si(335)/Au bei T = 275 K.

Analyse der Reflexionsmessungen

Um Informationen über die geometrischen Eigenschaften der Drähte zu gewinnen, wurde wieder die Dielektrizitätskonstante und die daraus resultierende Anisotropie bestimmt. Diese Verläufe sind in Abbildung 5.22 und 5.23 gezeigt.

Der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten kann als eine Mischung aus Drudemodell,



Abbildung 5.22: Aus der Reflexion von Pb auf Si(335)/Au bei T = 275 K bestimmter Imaginärteil von ϵ^{Pb} .

Interbandübergängen und Form der Drähte gesehen werden. Für größere Dicken strebt die Dielektrizitätskonstante gegen einen konstanten Wert, der etwas unterhalb des Bulkwerts¹⁹ liegt.

Durch die in Abbildung 5.23 gezeigte Anisotropie kann wieder direkt eine Aussage über die Drahtform getroffen werde. Nach der Verminderung der Anisotropie kommt es im Vergleich zu T = 305 K (vgl. Abbildung 5.16) *nicht* zu einem erneuten Anstieg und für 700 nm verschwindet die Anisotropie sogar. Folglich gibt es keine Drähte, die eine Breite von 140 nm besitzen und in denen eine Querresonanz angeregt werden kann. Auch für 500 nm und 600 nm ist die Anisotropie im Vergleich zu 305 K (Abbildung 5.16) sehr gering. Dies bedeutet, dass nur sehr wenige Drähte mit einer Breite größer als 100 nm auf der Probe vorkommen. Die Drähte sind hier also um einiges schmaler. Der Grund hierfür sind die für die Bleiatome schwerer zu überwindenden Stufenbarrieren.

Der aus der Literatur bekannte Wert für die Breite der Drähte liegt in diesem Temperaturbereich bei etwa 60 nm. Die Resonanz liegt also im UV^{20} -Bereich. Das Wachstum in die Breite ist hieraus nicht wie zuvor direkt zu bestimmen. Allerdings kann mit Gewissheit festgestellt werden, dass die Drahtbreite geringer als 140 nm ist. Der Großteil der Drähte ist sogar schmaler als 100 nm. Die nicht vorhandene Anisotropie bei 700 nm kann als Bestätigung für das angewandte Modell betrachtet werden. Dadurch, dass die Strukturen nicht in der Größenordnung der Wellenlänge liegen, führt dies für beide Polarisationsrichtungen zur gleichen Dielektrizitätskonstanten, die nahe an dem aus der Literatur bekannten *Bulk*wert von 12.7 liegt.

¹⁹siehe Tabelle A.1 im Anhang.

 $^{^{20}\}mathrm{UV}$ = Ultraviolett.


Abbildung 5.23: Anisotropie des Imaginärteils von ϵ^{Pb} von Pb auf Si(335)/Au bei T = 275 K.

5.3.3 Diskussion

Wie man sieht, entsprechen die gemachten Beobachtungen den Erwartungen. Die Drähte scheinen zwar kürzer, aber durch die gleichzeitige Erhöhung der Drahtdichte, auch kleiner im Drahtquerschnitt geworden zu sein. Aus den Reflexionsmessungen lässt sich die Breite diesmal nicht direkt bestimmen, aber sie liefern zumindest eine obere Grenze dafür. Geht man von dem in der Literatur angegebenen Wert für die Breite von 60 nm aus, so lässt sich auch hier wieder ein Schema mit den Eigenschaften der Drähte aufstellen (siehe Tabelle 5.6). Das Aspektverhältnis liegt im Bereich zwischen 10 und 15. Da für alle Drahtlängen eine Breite von 60 nm angenommen wurde und dies vermutlich nicht der Realität entspricht, kann das Schema nur als grobe Abschätzung der Größenverhältnisse gesehen werden. Für 5 und 8 ML liefert dies auch durchaus vernünftige Werte für die Höhe²¹ der Drähte. Bei 13 ML scheint die Drahthöhe allerdings zu groß zu sein. Die Drähte sind hier vermutlich etwas breiter. Das Verhältnis von Extinktions- zu geometrischen Querschnitt nimmt Werte zwischen 10 und 17 an. Die Feldverstärkung in der Drahtumgebung ist dadurch größer als bei 305 K (vgl. Tabelle 5.4). Dies stimmt mit den Erwartungen überein, dass durch größere Aspektverhältnisse auch höhere Feldverstärkungen verursacht werden [42].

²¹Die Höhe wurde aus dem Modell für das Drahtwachstum bestimmt, unter der Annahme, dass die Drahtform dreieckig ist.

Dicke [ML]	Länge [nm]	Breite ²² $[nm]$	Höhe [nm]	Aspektverhältnis	$\bar{\sigma}_{\rm ext}/\bar{\sigma}_{\rm geom}$
5	700	60	50	11.7	10.7
8	790	60	80	13.2	13.6
13	900	60	123	15.0	16.5

Tabelle 5.6: Drahteigenschaften bei $T = 275 \,\mathrm{K}$.

Alle diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Werten aus der Literatur überein. Durch die Änderung der Temperatur ist es zu kleinen Abweichungen im Vergleich zu 305 K gekommen. Diese Abweichungen sollen nun noch etwas genauer betrachtet werden.

²²Aus der Literatur [4].

5.4 Vergleich von Pb auf Si(335)/Au bei 275 K und 305 K

Hier sollen nun die vorher diskutierten Messungen im Detail miteinander verglichen und einige Größen etwas genauer quantifiziert werden. Die beobachteten Unterschiede sollten im Wesentlichen auf die Breite der Drähte aufgrund der unterschiedlichen Wirksamkeit der Stufenbarrieren bei verschiedenen Temperaturen und der Änderung der Drahtdichte m zurückzuführen sein.

5.4.1 IR-Messungen

In Abbildung 5.24 sind die IR-Transmissions-Messungen für 4 ML, 8 ML und 12 ML nochmals gegenüber gestellt. Im direkten Vergleich sieht man, dass bei paralleler Polarisation die Resonanzen bei T = 275 K bei größeren Wellenzahlen liegen. Die Drähte sind somit bei T = 275 K kürzer. Jedoch sind die Resonanzen stärker und breiter geworden. Dies ist auf die höhere Drahtdichte zurückzuführen. In senkrechter Polarisation sieht man ein ähnliches Verhalten. Für T = 275 K fällt die Transmission zwar erst für etwas höhere Wellenzahlen ab, aber ab 4500 cm⁻¹ dann sogar stärker als für T = 305 K. Für diesen Verlauf ist zum einen die größere Anzahl der Inseln verantwortlich und zum anderen müssen die Inseln kleiner bzw. schmaler geworden sein. Dies erklärt, dass für kleinere Wellenzahlen die relative Transmission höher ist.



Abbildung 5.24: Vergleich der IR-Spektren von 4 ML, 8 ML und 12 ML bei T = 275 K und T = 305 K.

Extinktionsquerschnitt

Die aus den Transmissionsspektren bestimmten Extinktionsquerschnitte beider Temperaturen sind für $6 \,\mathrm{ML}$ und $12 \,\mathrm{ML}$ in Abbildung 5.25 gezeigt. Es ist zum einen eine

Verschiebung der Resonanz sichtbar und zum anderen, dass die Extinktionsquerschnitte für 275 K nur etwa halb so groß sind wie für 305 K. Vergleicht man dies mit den simulierten Querschnitten in Abbildung 5.26²³, so ist dies ein klarer Hinweis darauf, dass sich bei 275 K das Aspektverhältnis der Drähte erhöht oder gar verdoppelt hat. Die Verschiebung der Resonanzen kommt durch die veränderte Länge der Drähte zustande. Die Änderung des Aspektverhältnisses bewirkt zwar auch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz, kann jedoch im Vergleich zur Längenänderung vernachlässigt werden. Dadurch geht hervor, dass die Drähte kürzer geworden sind. Für das erhöhte Aspektverhältnis ist somit ausschließlich die Veränderung der Drahtbreite verantwortlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Stufenbarrieren für die Bleiatome bei 275 K wesentlich schwerer zu überwinden sind und das Wachstum der Drähte dadurch stärker entlang der Stufen erfolgt.



Abbildung 5.25: Vergleich der Extinktionsquerschnitte bei T = 275 K und T = 305 K.

Drahtwachstum

Wie bereits gezeigt wurde, sind die Resonanzen bei 275 K zu etwas größeren Wellenzahlen gewandert. Dadurch sind die daraus bestimmten Längen der Drähte etwas geringer geworden. In Abbildung 5.27 ist dies zusammen mit den Fitkurven für beide Temperaturen dargestellt. Die Drähte sind um etwa 20 % kürzer. Es ist auch ersichtlich, dass zu Beginn das Wachstum der Drahtlängen nahezu gleich verläuft. Vergleicht man nun nochmals die Fitparameter in Tabelle 5.7 und berücksichtigt, dass sich der Korrekturfaktor β bei 275 K aus der Korrektur der Drahtdichte²⁴ β_m und des Drahtquerschnitts β_F zusammensetzt, so folgt, dass der Drahtquerschnitt bei 275 K wesentlich geringer ist. Geht man von der doppelten Anzahl an Drähten mit der gleichen Länge wie bei

 $^{^{23} \}mathrm{oder}$ mit denen in Abbildung 3.8 auf Seite 27.

²⁴Aus der Literatur ist bekannt, dass die Drahtdichte bei 275 K in etwa doppelt so hoch wie bei 305 K ist, weswegen $\beta_m \approx 2$ angenommen wurde.





305 K aus, so müsste β_F bei 275 K gerade halb so groß sein und die Drähte den halben Querschnitt haben. β_F ist jedoch um ca. 15% größer, was dem Anteil, der durch die Verkleinerung der Drahtlängen hinzugekommen ist, entspricht.

Das Modell liefert also das Ergebnis, dass der Drahtquerschnitt und somit die Breite der Drähte bei 275 K geringer ist und dadurch das Aspektverhältnis höher. Allerdings ist bei beiden Temperaturen der Faktor α größer als 2/3. Dies bedeutet, dass die Wurzel aus dem Drahtquerschnitt schneller als die Länge der Drähte wächst und, wenn der Draht genauso schnell in die Breite wie in die Höhe wächst, sich das Aspektverhältnis mit zunehmender Dicke verschlechtert. Dies geschieht bei 275 K sogar schneller als bei 305 K. In Abbildung 5.27 fällt auf, dass sich das Längenwachstum fast vollständig innerhalb der ersten Sekunden nach der Vollendung des *Wetting Layers* bzw. des Keimbildungsprozesses abspielt. Dies lässt vermuten, dass die Drähte kurz danach die größten Aspektverhältnisse aufweisen und das gesamte weitere Wachstum durch das Geschehen kurz nach dem Keimbildungsprozesses bestimmt ist.

Tabelle 5.7: Vergleich der Fitergebnisse bei $T = 275$ K und $T = 308$	óΚ
---	----

$T{=}275\mathrm{K}$			$T = 305 \mathrm{K}$			
Versuch	α	$\beta_{\rm m}$	$eta_{ m F}$	Versuch	α	β
MK21	0.780 ± 0.004	2	1.47 ± 0.01	MK15	$0.716 \pm, 0.004$	2.66 ± 0.01
MK22	0.774 ± 0.004	2	1.47 ± 0.01	MK16	0.701 ± 0.004	2.60 ± 0.01
				MK17	0.717 ± 0.004	2.60 ± 0.01



Abbildung 5.27: Vergleich der Drahtlängen bei 275 K und 305 K. Es sind die Daten, sowie die dazugehörigen Fitkurven (nach Gleichung (3.28)) gezeigt.

5.4.2 Reflexionsmessungen (im sichtbaren Spektralbereich)

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, kann über die aus Reflexionsmessungen bestimmten Dielektrizitätskonstanten die Anisotropie für das System bestimmt werden. Diese gibt Aufschluss über die Breite der Drähte, da die Wellenlänge des verwendeten Lichts in der Lage ist Querresonanzen in den Drähten anzuregen.

Anisotropie

In Abbildung 5.28 ist für die beiden Temperaturen die Anisotropie für die Wellenlängen 500 nm, 600 nm und 700 nm gezeigt. Für 275 K ist eigentlich kaum noch eine Anisotropie vorhanden. Selbst für 500 nm und 600 nm ist die Anisotropie nur geringfügig größer als 1. Die Ursache hierfür ist, dass das verwendete Licht zu langwellig ist um Querresonanzen anzuregen. Deswegen kann es nur sehr wenige Drähte oder Inseln geben, die eine Breite von 100 nm und mehr aufweisen und eigentlich keine Drähte, die breiter als 140 nm sind. Dies lässt vermuten, dass die Drähte tatsächlich die in der Literatur angegebene Breite von 60 nm aufweisen.

Bei 305 K weicht die Ansiotropie allerdings sehr wohl von 1 ab. Aus dem Verlauf der Anisotropie, kann wie in Abschnitt 5.2.3 gezeigt wurde, die mittlere Breite der Drähte abgeschätzt werden. Die durch das einfallende Licht angeregten Querresonanzen entsprechen in etwa 1/5 der Wellenlänge. Die Breite der Drähte rangiert somit im Bereich zwischen 100 nm und 140 nm. Setzt man die hieraus ermittelten Breiten in das Modell für die Drahtlängen ein, so bekommt man Aufschluss über die Höhe der Drähte. Wie in Tabelle 5.4 gezeigt wurde liefert dies verünftige Werte für die Höhe der Drähte, die sich mit den Beobachtungen aus den AFM-Messungen decken. Dies

kann als Bestätigung für das hier verwendete vereinfachte Modell zur Auswertung der Reflexionsmessungen gesehen werden. Die Reflexionsmessungen zeigen also die gleichen Tendenzen wie die zuvor diskutierten IR-Messungen. Sie sind sogar noch in der Lage, die Drahtbreite für $305 \,\mathrm{K}$ zu quantifizieren und für $275 \,\mathrm{K}$ eine obere Grenze für diese zu setzen.



Abbildung 5.28: Vergleich der Anisotropie bei 275 K und 305 K.

5.4.3 Diskussion

Alle Messungen und Modelle liefern unabhängig voneinander die gleichen Ergebnisse. Die Breite der Drähte ist für 275 K um einiges geringer als für 305 K. Sie haben vermutlich die aus der Literatur bekannte Breite von 60 nm. Es ist jedoch nicht möglich, die genaue Breite anzugeben, sondern nur eine obere Grenze von 140 nm als Richtwert. Die durchschnittliche Länge ist um etwa 20% geringer als bei 305 K. Daraus ergeben sich um bis zu 50% höhere Aspektverhältnisse. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, denn durch die niedrigere Temperatur sind die Stufenbarrieren für die Bleiatome schwerer zu überwinden, was die Diffusion der Bleiatome und das Wachstum der Drähte entlang der Stufen begünstigt. Die Verringerung der Drahtlängen ist eine direkte Konsequenz aus der Verdopplung der Drahtdichte.

Die wichtigsten Parameter für beide Temperaturen sind in Tabelle 5.8 nochmals gegenübergestellt. Für 275 K erhält man nicht nur Drähte mit höherem Aspektverhältnis, sondern auch höhere Feldverstärkungen im Nahfeld des Drahtes. Zusätzlich ist die Drahtdichte fast doppelt so hoch und die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Drähte nahe bei einander liegen, deswegen umso größer. An diesen Stellen zwischen zwei Drähten sollte die

Eigenschaft	$T{=}275{\rm K}$	$T = 305 \mathrm{K}$
Drahtdichte m	$1.0 \cdot 10^8 \mathrm{cm}^{-2}$	$5.0 \cdot 10^7 \mathrm{cm}^{-2}$
Drahtlänge \bar{L}	bis zu $0.9\mu{\rm m}$	bis zu $1.1\mu{\rm m}$
Drahtbreite \bar{A}	< 100 nm	bis zu 140 nm
Aspektverhältnis \bar{L}/\bar{A}	11 - 15	≈ 8
$ar{\sigma}_{ m ext}/ar{\sigma}_{ m geom}$	10-17	10-11

Tabelle 5.8: Vergleich der Eigenschaften der Drähte bei 275 K und 305 K.

Feldverstärkung noch wesentlich höher sein [43]. Die Orte derart hoher Feldverstärkung (*hot spots*) machen solche Strukturen für die oberflächenverstärkte Infrarot-Absorption (SEIRA)²⁵ [65, 66, 67] und die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)²⁶ [68] interessant. Dazu werden unter anderem Feldverstärkungseffekte genutzt, um Adsorbate auf der Oberfläche zu spektroskopieren. Durch die Feldverstärkung wird die Wechselwirkung der Adsorbate mit der einfallenden Strahlung sehr stark erhöht, was es zum Teil überhaupt erst ermöglicht diese zu spektroskopieren.

Durch die aufgedampfte Bleimenge kann die Länge der Drähte und somit die Lage der Resonanz variiert werden. Dadurch ist je nach Adsorbat eine spezielle Oberfläche mit der gewünschten Resonanzfrequenz realisierbar.

 $^{26}\mathrm{SERS}$ = surface enhanced raman scattering.

 $^{^{25}}$ SEIRA = surface enhanced infrared absorption.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurden in einer UHV-Apparatur Bleifilme und Blei-Nanodrähte durch Aufdampfen auf ein geeignetes Silizium-Substrat hergestellt. Der Wachstumsprozess konnte dabei *in situ* mittels FTIR-Spektroskopie, RHEED und Reflexionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich beobachtet und charakterisiert werden. Dadurch erhält man Aufschluss über die verschiedenen Wachstumsphasen und detaillierte Informationen über die erzeugten Strukturen.

Beim Wachstum von dünnen Bleifilmen auf Si(111)-(7x7) bei 120 K ist bis etwa 5 ML ein amorphes Wachstum zu beobachten. Danach kommt es zu einem Phasenübergang und der Film ordnet sich zu einem kristallinen Film um, dessen Spektren Drudeverhalten aufweisen und mit dickenabhängigen Drudeparametern beschrieben werden können. Es wurden sowohl Oszillationen in den Transmissionsspektren, als auch in den Drudeparametern beobachtet, welche auf *Size*-Effekte zurückzuführen sind. Man erhält also durch die FTIR-Spektroskopie direkten Aufschluss über die Morphologie des Films und nach dem Phasenübergang über dessen Leitfähigkeit, die sich mit direkten Messungen der Gleichstromleitfähigkeit decken. Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften des Films kontaktfrei zu jedem Zeitpunkt während des Wachstumsprozesses zu charakterisieren.

Bei den darauf folgenden Experimenten wurde das Wachstum von Blei-Nanodrähten auf einer gestuften Si(335)/Au-Oberfläche untersucht. Durch die Anisotropie der Oberfläche kommt es dabei zu gerichteter Diffusion der Bleiatome entlang der Stufen, was die Entstehung eines Arrays mit parallel angeordneten Nanodrähten hervorruft. Die durch die Stufenkanten verursachten Potentialbarrieren sind je nach Temperatur für die Bleiatome stärker oder weniger stark wirksam. Um diesen Effekt in den Messungen nachzuweisen, wurde eine geeignete Probenkühlung konstruiert, mit der es möglich ist, nahezu alle Temperaturen zwischen 120 K und Raumtemperatur zu realisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum der Blei-Nanodrähte bei 275 K und 305 K untersucht. Es zeigt sich, dass durch die polarisationsabhängigen Messungen der IR-Transmission das Wachstum der Drähte sehr gut charakterisiert werden kann. Bei etwa 1.3 ML konnte der Phasenübergang, bei dem das Drahtwachstum einsetzt beobachtet werden. In paralleler Polarisation zur Drahtachse werden anschließend durch die IR-Strahlung Resonanzen in den Drähten angeregt, durch deren Lage die mittlere Länge der Drähte bestimmt werden kann. Dadurch ist es möglich, das Wachstum der Drähte in deren Länge direkt zu beobachten und dies mit einem geeigneten Modell zu beschreiben. Somit erhält man zusätzliche Informationen über die Form, den Querschnitt und das Wachstum der Drähte. Die durchgeführten Reflexionsmessungen

6 Zusammenfassung

im sichtbaren Spektralbereich geben Aufschluss über die Breite der Drähte, da es auch hier zu Resonanzen kommt, allerdings nicht entlang der Drahtachse, sondern zu Querresonanzen entlang der Breite der Drähte.

Durch die Kombination der beiden Messmethoden erhält man zu jedem Zeitpunkt während des Wachstumsprozesses detaillierte Informationen über die Eigenschaften der Drähte. Je nach Temperatur lag die Länge der Drähte bei etwa 1 μ m und die Breite erreichte bis zu 140 nm.

Für die Messungen bei 275 K erhält man gegenüber den Messungen bei 305 K um etwa 20% kürzere Drähte, die jedoch auch halb so breit sind und deswegen ein höheres Aspektverhältnis (bis zu 15) aufweisen. Zusätzlich entstehen bei 275 K nahezu doppelt so viele Drähte. Diese Beobachtungen sind eine direkte Konsequenz der Wirksamkeit der Stufenbarrieren und des Nukleationsprozesses.

Durch die in den Drähten induzierten Ströme kommt es zu Feldverstärkungen in der nächsten Umgebung der Drähte. Das Verhältnis von Extinktionsquerschnitt zu geometrischen Querschnitt kann als Mass für die Verstärkung genommen werden und erreicht bei $275 \,\mathrm{K}$ Werte zwischen 10 zu 17 und für $305 \,\mathrm{K}$ Werte von ungefähr 10.

Es hat sich gezeigt, dass die IR-Spektroskopie hervorragend geeignet ist kontaktfrei die Eigenschaften sowohl von Bleifilmen, als auch von Blei-Nanodrähten zu bestimmen. Die gleichzeitig durchgeführten Reflexionsmessungen ermöglichen es die Blei-Nanodrähte nahezu vollständig zu charakterisieren und zusätzliche Größen wie Aspektverhältnisse und Verstärkungsfaktoren anzugeben. Dadurch ist es möglich das Wachstum während des gesamten Prozesses zu kontrollieren.

7 Ausblick

Durch die in dieser Arbeit gefundenen Eigenschaften der Blei-Nanodrähte eröffnen sich neue Möglichkeiten für Experimente.

So könnte man z.B. Adsorbate, deren Absorptionsbande im Bereich der Resonanzfrequenz der Drähte liegt (z.B. CO), untersuchen um noch genauere Informationen über die Verstärkungseffekte zu erhalten. Diese Experimente könnten direkt in der UHV-Kammer durchgeführt werden.

Interessant wäre sicherlich auch eine zusätzliche Schicht aufzudampfen um die Oxidation zu verhindern und die Strukturen auch außerhalb der UHV-Kammer nutzen zu können. Dazu würde sich Gold anbieten, da ein Goldofen bereits in die Kammer integriert ist. Daraus ergibt sich eine weitere Fragestellung, wie sich die Goldschicht auf die Eigenschaften der vorhandenen Struktur auswirkt.

Aber auch das System selbst bietet noch viele offene Fragen. Da z.B. der Nukleationsprozess nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Aufdampfrate abhängt, hat man somit zusätzlich zur Temperatur noch einen weiteren Parameter, dessen Einfluss auf das Wachstum untersucht werden kann. Durch die Verwendung eines geeigneten MCT-Detektors wäre es ausserdem möglich, den Bereich zwischen 5000 cm⁻¹ und 8000 cm⁻¹ noch genauer zu betrachten.

Letzten Endes bleibt noch die Möglichkeit das Substrat selbst (z.B. durch eine Si(557)-Oberfläche) oder das Material, das aufgedampft wird, zu variieren.

A Anhang

A.1 Drahteigenschaften

Hier sind einige Bilder gezeigt, aus denen Informationen über die Drähte entnommen wurden, sowie ein Modell zur Drahtform.

A.1.1 STM- und LEEM-Messungen

Die gezeigten STM-Bilder wurden in der Gruppe von M. Jałochowski (Lublin, Polen) aufgenommen.





Fig. 2. $80 \times 80 \text{ nm}^2$ STM scan of the Si(533) sample covered with 1.7 ML Pb. The temperature at the deposition, and during the measurement, was equal to 220 K. The elongated island is just emerging from the surrounding "sea" of the short nanowires aligned along the Si(335) step edges. The lower panel shows the cross-section of the island.

Fig. 3. $2 \times 2 \,\mu m$ STM scan of the same sample as in Fig. 2, but with the Pb coverage equal to 3 ML. The extremely long nanowires are aligned perfectly parallel and form a macroscopic matrix of metallic nanoantennas. The lower panel shows the cross-section of the nanowire.

Abbildung A.1: STM-Bilder aus [1].

A Anhang



(a) Large-area, $3\,\mu m \times 3\,\mu m$ STM topographic image of the Si(335) substrate with Pb nanowires produced at the temperature equal to 250 K, after deposition of about 3 ML of Pb. The height of the wires is equal to 12 nm.



(b) Growth of the nanowire during Pb deposition at 237 K. Two STM scans from the same place of the sample are displayed. Left image shows a small nanowire during its nucleation, after deposition of about 1.5 ML of Pb. The right image is recorded after deposition of additional 1/20 ML of Pb onto the left sample.

Abbildung A.2: STM-Bilder aus [3].



Abbildung A.3: LEEM-Bild mit 6.6 ML Pb auf Si(335)/Au bei T = 326 K aus [4]. Das Bild zeigt einen Ausschnitt mit einem Durchmesser von 8 μ m.

A.1.2 Drahtmodell

In Abbildung A.4 das in [2] anhand von STM- und RHEED-Messungen vorgeschlagene Modell eines auf der Si(335)/Au wachsenden Drahtes gezeigt.



(a) Top view of about 200nm long part of a nanowire grown on Si(335)/0.28Au at 250K. Panel at bottom shows cross-section of wire. Image was recorded at constant current mode of 3.53 nA and sample bias of 1.93 V.



(b) The model of mesoscopic Pb wire on Si(533) derived from RHEED and STM measurements.



A.2 RHEED-Oszillationen

Die Beobachtung von RHEED-Intensitäts-Oszillationen ist besonders nützlich bei der Untersuchung von Film bzw. Schichtwachstum. Man hat dadurch die Möglichkeit, die Art des Wachstums, die Morphologie des Films, und die Aufdampfrate zu bestimmen. Der RHEED-Strahl fällt dabei unter einem sehr geringen Winkel (1-2°) auf die Oberfläche ein und ist deswegen besonders sensitiv auf die oberste(n) Schicht(en). Änderungen in der Oberflächenrauhigkeit wirken sich somit direkt auf die Intensität des spiegelnd reflektierten Strahles aus, dessen zeitlicher Intensitätsverlauf mittles einer Photodiode oder eines CCD-Chips, etc. aufgezeichnet wird. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung A.5 illustriert. Die Intensität ist am größten, wenn gerade eine Monolage vollendet und die Oberfläche nahezu "glatt" ist. Bei einer halben Monolage hingegen nimmt die Intensität aufgrund der an der "rauhen" Oberfläche diffus gestreuten Elektronen ein Minimum an. Dies führt zu den beobachteten RHEED-Oszillationen.

A Anhang



Abbildung A.5: Darstellung der RHEED-Oszillation während des Wachstums einer Monolage (aus [69]).

Gemessene RHEED-Oszillationen

Beim Wachstum von Pb auf Si(111)/Au bei T = 120 K wurden die in Abbildung A.6 gezeigten RHEED-Oszillationen beobachtet. Daraus lässt sich die Zeit, die zum Aufdampfen einer Monolage benötigt wird, bestimmen. Es wurde der Abstand der Maxima zwischen t = 350 s und t = 900 s verwendet, da erst hier Monolagenwachstum von Pb auf Pb stattfindet. Vorher ist das Wachstum durch das Verhalten von Pb auf Si bestimmt. Aus Abbildung A.6 a) und b) erhält man $\Delta t = 122 \pm 3$ s. Die Quarzwaage zeigte eine Aufdampfrate von 0.024 Å/s an, was $\Delta t = 119 \pm 5$ s für das Aufdampfen einer Monolage entspricht. Die beiden Werte stimmen im Rahmen ihrer Fehler sehr gut überein. Wäre dies nicht der Fall, so wäre der *Toolingfaktor*¹ zu korrigieren.



Abbildung A.6: RHEED-Oszillationen von Pb auf Si(111) bei T = 120 K aus zwei nacheinander durchgeführten Experimenten.

¹Der *Toolingfaktor* ist in Abschnitt A.4 erklärt.

A.3 Definition der Monolage (ML) für Blei und Gold

Der Begriff Monolage ist nicht eindeutig und hängt stets von der zu Grunde gelegten Kristallebene ab. Deswegen werden die verwendeten Größen hier vorgestellt.

A.3.1 Gold

Bei der Definition einer Monolage Gold wird der Notation in der Literatur [70] gefolgt. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich auf der Si(111)-Oberfläche in jeder Einheitszelle ein Goldatom niederlässt. Eine Monolage entspricht somit $7.84 \cdot 10^{14}$ Atome/ cm² bzw. auf einer Fläche² von F = 0.1277 nm² adsorbiert ein Goldatom. Daraus erhält man für die Dicke $d_{\rm ML}$ einer Monolage

$$d_{\rm ML}^{\rm Au} = \frac{V_{\rm PEZ}}{F} \cdot \frac{1}{\text{Anzahl der Atome in der primitiven Einheitszelle}} \approx 1.33\text{\AA}.$$
 (A.1)

Darin bezeichnet V_{PEZ} das Volumen der primitiven Einheitszelle von Gold³.

A.3.2 Blei

Die Dicke einer Monolage Blei⁴ wurde in der [111]-Richtung berechnet. Dabei geht man von dem fcc-Gitter aus und berechnet den Abstand zweier (111)-Ebenen. Dieser ist gegeben durch

$$d_{\rm ML}^{\rm Pb} = \frac{a}{\sqrt{3}} \approx 2.86 \text{\AA}.$$
 (A.2)

A.4 Bestimmung der Aufdampfrate

Die Aufdampfraten werden mit Quarzwaagen bestimmt. In diesen befindet sich ein Quarzkristall, der mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt wird. Wird nun Gold bzw. Blei auf den Kristall aufgedampft, so ändert sich dessen Masse und seine Resonanzfrequenz verschiebt sich. Diese Frequenzänderung wird gemessen und ist proportional zur Masse des aufgedampften Materials. Mit der Fläche F des Quarzes und der Materialdichte ρ lässt sich daraus die aufgedampfte Dicke

$$d = \frac{\Delta m}{\rho} \frac{1}{F}$$

bestimmen. Es ist noch zu berücksichtigen, dass sich der Quarz nicht an der Stelle der Probe, sondern weiter entfernt befindet. Dies geschieht durch einen einfach zu berechnenden geometrischen Faktor, dem *Toolingfaktor*.

 $^{^2 {\}rm Fläche}$ der Einheitszelle auf der Si(111)-Oberfläche.

³Gold: fcc-Gitter, a = 4.08 Å, $V_{PEZ} = a^3$ mit 4 Atomen in der PEZ.

⁴Blei: fcc-Gitter, a = 4.95 Å.

A.5 Verwendete Bleidaten

Da bei den Reflexionsmessungen der Beitrag des Realteils von ϵ^{Pb} nahezu vernachlässigbar ist wurde dieser auf den *Bulk*wert gesetzt. Die verwendeten Daten hierzu wurden aus Ordal *et al.* [22] entnommen und sind in Tabelle A.1 angegeben.

Wellenlänge λ [nm]	ϵ_1	ϵ_2
500	-8.00	11.2
600	-8.25	13.2
700	-9.58	12.7

Tabelle A.1: Verwendete Bleidaten von $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ aus [22].

In Abbildung A.7 ist die Dielektrizitätsfunktion von Blei zusammen mit dem dazugehörigen Drudemodell ($\omega_{\rm P} = 62000 \,{\rm cm}^{-1}$ und $\omega_{\tau} = 1450 \,{\rm cm}^{-1}$) gezeigt. Man sieht, dass es durch das Einsetzen von Interbandübergängen für große Wellenzahlen (ab 6500 cm⁻¹) zu deutlichen Abweichungen vom Drudeverhalten kommt.



Abbildung A.7: Dielektrizitätsfunktion von Blei aus [22].

A.6 Verwendete Siliziumdaten

Die für die Dielektrizitätsfunktion von Silizium verwendeten Werte zur Auswertung der Reflexionsmessungen wurden aus den von Aspnes *et al.* [71] durch Ellipsometrie erhaltenen Daten entnommen und sind in Tabelle A.2 angegeben.

Wellenlänge λ [nm]	ϵ_1	ϵ_2
500	14.321	0.093
600	15.587	0.215
700	18.481	0.605

Tabelle A.2: Verwendete Silizumdaten von $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ aus [71].

Zur Berechnung der Extinktionsquerschnitte aus den IR-Messungen wurde ein Wert von $\epsilon = 11.70$ aus [40] verwendet.

A.7 Umrechnungstabelle

Wellenlänge λ [nm]	Wellenzahl $\omega = 1/\lambda \ [\mathrm{cm}^{-1}]$	Energie [eV]
10000	1000	0.12
5000	2000	0.25
3500	2857	0.35
3100	3226	0.40
2500	4000	0.50
2070	4831	0.60
1770	5650	0.70
1550	6452	0.80
1380	7246	0.90
1200	8333	1.03
1100	9091	1.13
1000	10000	1.24
900	11111	1.38
800	12500	1.55
700	14286	1.77
600	16667	2.07
500	20000	2.48
400	25000	3.10

Tabelle A.3: Umrechnung der verwendeten Wellenlängen.

Literaturverzeichnis

- STRÓŻAK, M., V. HNATYUK und M. JAŁOCHOWSKI: Optical properties of Pb nanowires on Si(335). Vacuum, 74:241–245, 2004.
- [2] JALOCHOWSKI, M. und E. BAUER: Growth of metallic nanowires on anisotropic Si substrates: Pb on vicinal Si(001), Si(755), Si(533), and Si(110). Surface Science, 480:109– 117, 2001.
- [3] JAŁOCHOWSKI, M., M. STRÓŻAK und R. ZDYB: Reflectance anisotropy during growth of Pb nanowires on well ordered Si(335) surface. Applied Surface Science, 211:209–215, 2003.
- [4] JAŁOCHOWSKI, M. und E. BAUER: Self-assembled parallel mesoscopic Pb-wires on Au-modified Si(533) substrates. Progress in Surface Science, 67:79–97, 2001.
- [5] BASKI, A.A., S.C. ERWIN und L.J. WHITMAN: The Structure of Silicon Surfaces from (001) to (111). Surface Science, 392(69), 1997.
- [6] BASKI, A.A. und L.J. WHITMAN: Quasiperiodic Nanoscale Faceting of High-Index Si Surfaces. Phys. Rev. Lett., 74(6), 1995.
- [7] CHADI, D.J.: Theoretical study of the atomic structure of silicon (211), (311), and (331) surfaces. Phys. Rev. B, 29(2):785, 1984.
- [8] CRAIN, J.N., J.L. MCCHESNEY, FAN ZHENG, M.C. GALLAGHER, P.C. SNIJDERS, M. BISSEN, C. GUNDELACH, S.C. ERWIN und F.J. HIMPSEL: *Chains of gold atoms with tailored electronic states.* Phys. Rev. B, 69(12), 2004.
- [9] PHANEUF, R. J., N. C. BARTELT, ELLEN D. WILLIAMS, W. ŚWIĘCH und E. BAUER: Low-energy electron-microscopy investigations of orientational phase separation on vicinal Si(111) surfaces. Phys. Rev. Lett., 67(21):2986–2989, 1991.
- [10] CRAIN, J.N., A. KIRAKOSIAN, K.N. ALTMANN, C. BOMBERGER, S.C. ERWIN, J.-L. MCCHESNEY, J. L. ANDLIN und F.J. HIMPSEL: *Fractional Band Filling in an Atomic Chain Structure*. Phys. Rev. Lett., 90(17):176805, 2003.
- [11] STAROWICZ, P., O. GALLUS, TH. PILLO und Y. BAER: Size Effects in Photoemission of One-Dimensional Metals. Phys. Rev. Lett., 89(25):256402, 2002.
- [12] ROBINSON, I.K., P.A. BENNETT und F.J. HIMPSEL: Structure of Quantum Wires in Au/Si(557). Phys. Rev. Lett., 88(9), 2002.
- [13] NAGAO, T., S. YAGINUMA, T. INAOKA und T. SAKURAI: One-Dimensional Plasmon in an Atomic-Scale Metal Wire. Phys. Rev. Lett., 97:116802, 2006.

- [14] JAŁOCHOWSKI, M.: Monoatomic rows of Au on Si(335). http://www.fnano.umcs.lublin.pl/GalObrSTM/galobr1.htm.
- [15] GOMEZ-RODRIGUEZ, J.M., J.J. SAENZ, A.M. BARO, J.-Y. VEUILLEN und R.C. CINTI: Real-Time Observation of the Dynamics of Single Pb Atoms on Si(111)-(7×7) by Scanning Tunneling Microscopy. Phys. Rev. Lett., 76(5):799, 1996.
- [16] PUCCI, A., F. KOST, G. FAHSOLD und M. JALOCHOWSKI: Infrared spectroscopy of Pb layer growth on Si(111). Phys. Rev. B, 74:125428, 2006.
- [17] ASHCROFT, N.W. und N.D. MERMIN: Solid State Physics. Saunders College Publishing, 1976.
- [18] FLIESSBACH, T.: Elektrodynamik. Spektrum Akademischer Verlag, 2004.
- [19] CZYCHOLL, G.: Theoretische Festkörperphysik. Vieweg, 2000.
- [20] DRESSEL, M., K. LASSMANN und M. SCHEFFLER: Drudes Weg zur Festkörperphysik. Physik Journal, 5(7), 2006.
- [21] HUNKLINGER, S.: Festkörperphysik-Vorlesungsskript, 2003.
- [22] ORDAL, M.A., L.L. LONG, R.J. BELL, S.E. BELL, R.R. BELL, R.W. ALEXANDER, JR. und D.A. WARD: Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared and far infrared. Appl. Opt., 22(7):1099, 1983.
- [23] ORDAL, M.A., R.J. BELL, R.W. ALEXANDER, JR., L.L. LONG und M.R. QUERRY: Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W. Appl. Opt., 22(7), 1983.
- [24] DINGLE, R. B.: The Electrical Conductivity of Thin Wires. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 201(1067):545, 1950.
- [25] FUCHS, K. Proc. Cambridge Philos. Soc., 34(100), 1938.
- [26] SONDHEIMER, E.H.: The Mean Free Path of Electrons in Metals. Adv. Phys., 1(1), 1952.
- [27] STEINHÖGL, W., G. SCHINDLER, G. STEINLESBERGER und M. ENGELHARDT: Sizedependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range. Phys. Rev. B, 66(075414), 2002.
- [28] JALOCHOWSKI, M., M. STRÓŻAK und R. ZDYB: Anomalous optical absorption in ultrathin Pb films. Phys. Rev. B, 66:205417, 2002.
- [29] HÜTTNER, BERND: Optical properties of polyvalent metals in the solid and liquid state: lead. J.Phys.: Condens. Matter, 7:907–918, 1995.
- [30] ANDERSON, J. R. und A. V. GOLD: Fermi Surface, Pseudopotential Coefficients, and Spin-Orbit Coupling in Lead. Phys. Rev., 139(5A):A1459–A1481, 1965.
- [31] ABELÈS, F.: Optical Properties of Lead in the energy range 0.6 6 eV. Phil. Mag., 22(176):243, 1970.

- [32] TESCHNER, U. und K. HÜBNER: IR-Spectroscopy of Thin Insulating Films on Semiconductors. phys. stat. sol. (b), 159:917, 1990.
- [33] STENZEL, O.: Das Dünnschichtspektrum. Akademie Verlag, 1996.
- [34] MCINTYRE, J.D.E. und D.E. ASPNES: Differential reflection spectroscopy of very thin surface films. Surf. Sci, 24:417, 1971.
- [35] DIGNAM, M.J., M. MOSKOVITS und R.W. STOBIE: Specular Reflectance and Ellipsometric Spectroscopy of oriented molecular layers. Trans. Faraday. Soc., 67:3306, 1971.
- [36] STRÓŻAK, M., V. HNATYUK und M. JAŁOCHOWSKI: Size effects in IR-optical properties of ultrathin Pb quantized films. ArXiv Condensed Matter e-prints, 2006.
- [37] BOHREN, C. F. und D. R. HUFFMANN: Absorption and scattering of light by small particles. New York, Wiley-Interscience, 1983.
- [38] FAHSOLD, G.: IR Spectroscopic Investigation of Quantum Confinement and Plasmon Properties of Metal Nanowires. Vortrag beim Heraeus Seminar in Bad Honnef, 2005.
- [39] KREIBIG, U. und M. VOLLMER: Optical properties of metal clusters. Springer, 1995.
- [40] INSTITUTE, IOFFE PHYSICO-TECHNICAL: http://www.ioffe.rssi.ru.
- [41] NEUBRECH, F.: Untersuchung plasmonischer und thermischer Eigenschaften von Goldnanodrähten mittels Infrarot-Spektroskopie. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [42] NEUBRECH, F., T. KOLB, R. LOVRINCIC, G. FAHSOLD und A. PUCCI: Resonances of Individual Metal Nanowires in the Infrared. eingereicht bei Applied Physics Letters.
- [43] AIZPURUA, J., GARNETT W. BRYANT, LEE J. RICHTER, F. J. GARCÍA DE ABAJO, BRIAN K. KELLEY und T. MALLOUK: Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy. Physical Review B, 71(235420), 2005.
- [44] PODOLSKIY, V.A., A.K. SARYCHEV, E.E. NARIMANOV und V.M. SHALAEV: Resonant light interaction with plasmonic nanowire systems. J. Opt. A: Pure Appl. Opt, 7:S32, 2005.
- [45] RUCK, T.G. (Herausgeber): Radar Cross Section Handbook, Band 1. Plenum Press, 1970.
- [46] VAN VLECK, J. H., F. BLOCH und M. HAMERMESH: Theory of Radar Reflection from Wires or Thin Metallic Strips. Journal of Applied Physics, 18:274, 1946.
- [47] NEUBRECH, F.: Vortrag: IR Spectroscopy of gold nanowires. private Kommunikation.
- [48] LOVRINCIC, R.: Quanten-Size-Effekte und Phasenübergänge in Bismut-Nanodrähten. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2005.
- [49] KORCZAK, Z. und T. KWAPINSKI: Electrical conductance at initial stage in epitaxial growth of Pb. Condensed Matter, 0601(667), 2006.

- [50] SINGER, K.: Infrarot-optische und statische Leitfähigkeitsuntersuchungen von ultradünnen Cu-Filmen auf Si(111)-(7×7). Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2000.
- [51] INC., OCEAN OPTICS: USB 2000 Fiber Optic Spectrometer Operating Instructions. Also available as http://www.oceanoptics.com/products/usb2000.asp.
- [52] SARID, D.: Scanning Force Microscopy. Oxford Universität Press, New York, USA, 1991.
- [53] BINNIG, G., C. F. QUATE und CH. GERBER: Atomic Force Microscope. Phys. Rev. Lett., 56:930–933, 1986.
- [54] KOST, F.: Präparation von dünnen Filmen und Nanodrähten aus Blei und deren Analyse mittels IR-Spektrospie. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2005.
- [55] ZDYB, R., M. JALOCHOWSKI und M. STRÓŻAK: Optical recognition of structural and electronic transformation of Pb ultrathin films. J.Phys.: Condens. Matter, 16:S4345–S4352, 2004.
- [56] TRIVEDI, N. und N.W. ASHCROFT: Quantum size effects in transport properties of metallic films. Phys. Rev. B, 38(17), 1988.
- [57] FAHSOLD, G.AND PUCCI, A.: Non-Contact measurement of thin-film conductivity by ir spectroscopy. Advances in Solid State Physics, 43, 2003.
- [58] THEISS, M.: SCOUT software package for optical spectroscopy.
- [59] JALOCHOWSKI, M. und E. BAUER: Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films. Phys. Rev. B, 38(8):5272–5280, 1988.
- [60] JALOCHOWSKI, M. und E. BAUER: Resistance oscillations and crossover in ultrathin gold films. Phys. Rev. B, 37(15):8622–8626, 1988.
- [61] KIPP, LUTZ, D. K. BIEGELSEN, J. E. NORTHRUP, L.-E. SWARTZ und R. D. BRINGANS: Reflectance Difference Spectroscopy: Experiment and Theory for the Model System Si(001):As and Application to Si(001). Phys. Rev. Lett., 76(15):2810–2813, 1996.
- [62] GAVRILENKO, V. I. und FRED H. POLLAK: Surface-induced optical anisotropy of the (001) and (113) silicon surfaces. Phys. Rev. B, 58(19):12964–12969, 1998.
- [63] YASUDA, T., L. MANTESE, U. ROSSOW und D. E. ASPNES: Surface-Induced Optical Anisotropies of Single-Domain (2 × 1) Reconstructed (001) Si and Ge Surfaces. Phys. Rev. Lett., 74(17):3431–3434, 1995.
- [64] POWER, J.R., T. FARRELL, P. GERBER, S. CHANDOLA, P. WEIGHTMAN und J.F. MCGILP: The influence of monolayer coverages of Sb on the optical anisotropy of vicinal Si(001). Surface Science, 372:83–90, 1997.
- [65] OSAWA, M., K. KURAMITSU, A. HATTA und H. SEKI: Electromagnetic effect in enhanced infrared absorption of adsorbed molecules on thin metal films. Surf. Sci., 175(787-793), 1986.

- [66] ENDERS, D. und A. PUCCI: Surface enhanced infrared absorption of octadecanthiol on wet-chemically prepared Au nanoparticle films. Applied Physics Letters, 88, 2006.
- [67] NAKAO, Y. und H. YAMADA: Enhanced infrared ATR spectra of surface layers using metal films. J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom., 45:189–196, 1987.
- [68] OTTO, A., H. MROZEK, H. GRABHORN und W. AKEMANN: Surface-enhanced Raman scattering. J. Phys. Condens. Matter, 4:1143–1212, 1992.
- [69] PLOOG, K.: Microscopical structuring of solids by molecular beam epitaxy. Angewandte Chemie, 27(5):593-621, 1988.
- [70] ZDYB, R., M. JALOCHOWSKI und M. STRÓŻAK: Gold-induced faceting on Si(533) surface studied by RHEED. Vacuum, 63:107–112, 2001.
- [71] ASPNES, D. E. und A. A. STUDNA: Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. Phys. Rev. B, 27(2):985, 1983.

Danksagung

Abschliessend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Diplomarbeit begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. A. Pucci für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die hervorragende Betreuung während des ganzen Jahres.

Herrn Priv.-Doz. Dr. M. DeKieviet für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. M. Jałochowski und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, unter denen ich besonders K. Skrobas, M. Kisiel und V. Hnatyuk hervorheben möchte. Während meines Aufenthalts in Lublin konnte ich sehr viel über das untersuchte System lernen und auch danach blieb keine Frage unbeantwortet.

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die große Hilfsbereitschaft und das tolle Arbeitsklima. Explizit möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Fahsold, Robert Lovrincic, Frank Neubrech, Florian Kost und Olaf Skibbe bedanken, die mir zu jedem Zeitpunkt mit Rat und Tat zur Seite standen.

dem Team der mechanischen Werkstatt um Herrn Lamade für die Anfertigung der konstruierten Bauteile.

Ganz besonderen Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin Ramona die mich während meines Studiums in jeder Hinsicht bestmöglich unterstützt haben. Erklärung:

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

Heidelberg, den

.....

.....

Unterschrift