Optische Leitfähigkeit dünner Goldfilme im infraroten Spektralbereich

Von der Fakultät Mathematik und Physik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Tobby Bert Brandt
geboren in Leipzig

Hauptberichter:	Prof. Dr. Martin Dressel
Mitberichter:	Prof. Dr. Wolfgang Bolse
Tag der mündlichen Prüfung:	19.02.2008

1. Physikalisches Institut

Universität Stuttgart
2008

Inhaltsverzeichnis

Abstract **1**

Motivation **11**

1 Theorie des Elektronentransports in dünnen Metallfilmen

1.1 DC-Elektronentransport in dünnen, geschlossenen Metallfilmen..... **13**

1.1.1 Drudemodell im Limit ω→0..... **13**
1.1.2 Klassischer „Size Effect“ bei dünnen Filmen ……..... **18**
1.1.3 „Quantum Size Effect“ bei dünnen Filmen ……..... **26**
1.1.4 Temperaturabhängiger Elektronentransport in granularen Metallfilmen……. **28**

1.2 AC-Elektronentransport in dünnen Metallfilmen ……..... **31**

1.2.1 Effective Medium Theorien……..... **31**

1.2.1.1 Effective Medium Approximation …… **32**
1.2.1.2 Scaling Theorie ……. **34**

1.2.2 Optische Eigenschaften dünner Dipolschichten..... **36**

1.2.2.1 Begriffe und Definitionen……..... **36**
1.2.2.2 Oberflächensuszeptibilitäten dünner Metallfilme …… **42**

1.2.3 Drude-Modell..... **50**

1.2.3.1 Charakteristische Frequenzbereiche des Drude-Modells… **51**
1.2.3.2 Grenzen und Erweiterungen des Drude-Modells…… **53**

2 Stand der Forschung

2.1 DC-Elektronentransport in dünnen Metallfilmen..... **58**
2.2 AC-Elektronentransport in dünnen Metallfilmen..... **61**

2.1.1 Effective Medium Theorien ……..... **61**
2.2.2 Beschreibung dünner Metallfilme nach dem Drude-Modell..... **64**
2.2.3 Beschreibung dünner Metallfilme nach Bedeaux und Vlieger **68**

3 Experimentelles

3.1 Experimenteller Aufbau **71**

3.1.1 Die Präparationsanlage……..... **72**

3.1.1.1 Schleusenkammer **74**
3.1.1.2 Verteilereinheit **75**
3.1.1.3 Präparationskammer **76**
3.1.1.4 Analysekammer **79**

3.1.2 Die Analyseanlage **80**

3.1.2.1 Die Transporteinheit der Analyseanlage **82**
3.1.2.2 Die UHV-Kammer der Analyseanlage **83**

3.1.3 Der Probenhalter **89**
3.1.4 Das Infrarot-Spektrometer **90**

3.2 Probenpräparation **93**
3.3 Probentransfer **98**
3.4 Optische Messungen **99**

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Metallischer Bereich **103**

4.1.1 Datenanalyse - metallischer Bereich..... **105**

4.1.1.1 Auswertungen nach dem Drude-Modell……..... **105**
4.1.1.2 Auswertung mit Lorenz-Oszillatoren…..... **112**

4.1.2 Diskussion - metallischer Bereich..... **114**

4.1.2.1 Die Leitfähigkeit der metallischen Goldfilme……... **114**
4.1.2.2 Die Plasmafrequenz ω_p **122**
4.1.2.3 Die Streurate γ_τ. **123**
4.1.2.4 Die Hochfrequenzleitfähigkeit dünner Metallfilme nahe der Perkolationsschwelle ……..... **125**

4.2 Granulare Goldfilme..... **129**

4.2.1 Datenanalyse - granulare Goldfilme **129**
4.2.2 Diskussion - granulare Goldfilme ..……..... **131**

4.2.2.1 Metall-Isolator Übergang am System Si(111)-Au..... **132**
4.2.2.2 Die Leitfähigkeit der granularen Goldfilme..... **136**

4.3 Monolagenbereich **151**

4.3.1 Datenanalyse - Monolagenbereich **151**

4.3.1.1 Simulation der Reflektivität der Si(111)6x6-Au-Oberfläche mit Lorentz-Oszillatoren **153**
4.3.1.2 Simulation der Reflektivität der Si(111)6x6-Au- durch Multipolwechselwirkungen **153**

4.3.2 Diskussion - Monolagenbereich **156**

4.3.2.1 Beschreibung der Si(111)6x6-Au-Oberfläche nach Bedeaux/Vlieger **159**
4.3.2.2 Interbandübergänge **165**
4.3.2.3 Elektronenhüpfprozesse **166**
4.3.2.4 Generalisiertes Drude-Modell nach N. V. Smith **166**
4.3.2.5 Oberflächenzustände **166**

5 Zusammenfassung **169**

5.1 Geschlossene Metallfilme **170**
5.2 Granulare Metallfilme **172**
5.3 Monolagenbedeckung auf Si(111) **174**

6 Literaturverzeichnis **175**

7 Anlagen **181**

Abkürzungsverzeichnis **187**

Liste der verwendeten Symbole **189**

Danksagung **195**

Abstract

1 Motivation

The electronic transport in systems with reduced dimensionality is a very interesting field of scientific research. How do electrons, restricted to two dimensions, react on an applied electromagnetic perturbation? Do they feel the boundary conditions, and what influence have the different interactions at the metal/vacuum and metal/substrate interface?

The aim of this work was to find answers to these kinds of questions and to present new experimental facts that can contribute to a more sophisticated level in understanding the phenomena of electron transport in two-dimensional metallic systems. To perform experiments on two-dimensional electron systems involves also an examination how electron systems change the response to an applied perturbation during a dimensional crossover. There are only a few experiments done to investigate the dimensional crossover from three to two dimensions as well as the transition from two to one.

It is known from literature that ultra-thin metal films can be prepared reproducible in UHV [18, 33-35]. These metallic films can be used as model systems for the observation of electron transport in low dimensional systems as well as for the investigation of the dimensional crossover from three to two to one dimension in DC and spectroscopic measurements. Especially the dimensionality of thin gold films evaporated on Si(111)(7x7) surfaces is tuneable over the whole range [1,18]. Therefore very thin gold films in the thickness range of 9nm down to 0,14nm, representing one monolayer, prepared on Si(111)(7x7) were chosen as model system in the investigations.

How to investigate the thin metal films? Because the electron transport depends on the frequency of the applied field and the temperature, these two parameters were tuned in the experiments. Due to the high refractive index of silicon and the requirements given before reflectivity measurements in the frequency range from 600cm^{-1} up to 6000cm^{-1} have been performed in the temperature range from 300K down to 5K. The investigations presented here are the first systematic temperature and frequency dependent measurements of the reflectivity on thin gold films in the infrared range.

2 Preparation and Measurement

Thin gold films with a thickness in the range of 9nm down 0,43nm were evaporated on the Si(111)(7x7) surface. The preparation and characterization was done in a vacuum chamber under ultra high vacuum conditions with a base pressure well below 10^{-10}mbar. The structure of the very thin gold films was analysed using ***L**ow **E**lectron **E**nergy **D**iffraction* (LEED). For thicker films the film morphology was observed using ***S**canning **E**lectron **M**icroscopy* (SEM).

After preparation the samples were transferred to an separate optical cryostat, which then was incorporated in the spectrometer. During the transport, the base pressure has to be well below the 10^{-9}mbar, otherwise the very thin gold films would be contaminated with residual gases like carbon or hydrogen. The frequency dependent reflectivity of the gold films was measured in the range between 600cm^{-1} up to 6000cm^{-1} using Fourier Transform IR-Spectroscopy under ultra high vacuum conditions. During the whole optical measurements, the pressure in the vacuum chamber did not exceed the limit of 10^{-9}mbar. Due to contamination even under this ***U**ltra **H**igh **V**acuum* (UHV) conditions, the maximum time for preparation, transport and reflectivity measurements of the samples could not exceed about 20 hours. Therefore it was not possible to measure more than six different temperatures (300K, 200K, 100K, 50K, 20K and 5K) on a single gold film.

3 Metallic Films

3.1 The Frequency Dependence of Metallic Films

The frequency dependence of the reflectivity of the 9nm and 5nm gold films shows a clear metallic behaviour. The reflectivity drops with increasing frequencies. The reflectivity data of these films can be fitted using the classical Drude formalism.

The temperature dependence of the conductivity of the 9nm and 5nm gold film shows also a metallic behaviour. The conductivity drops with increasing frequency starting from approximately 10% of the DC values of bulk gold in the low frequency range.

The conductivity of the 5nm gold film shows a more pronounced drop with increasing frequency as well as lower values than the conductivity of the 9nm gold film. This result can be addressed to the classical size effect, known from DC-electron transport phenomena described by the model of Fuchs and Sondheimer [119]. This model had to be extended to describe also the frequency dependence. It turns out, that the specularity parameter p in the Fuchs-Sondheimer model still holds to describe the frequency dependent conductivity in two-dimensional film.

3.1 The Temperature Dependence of Metallic Films

The temperature dependence of the reflectivity of the 9nm and 5nm gold film shows metallic behaviour. The reflectivity increases with increasing temperature. As expected from the Drude model, the increase of the reflectivity is more pronounced for lower frequencies.

The temperature dependence of the conductivity of the 9nm and 5nm gold film shows also a metallic behaviour. The conductivity increases with increasing temperature. The temperature dependence vanishes below 50K and the residual conductivity in the low frequency limit reaches values in the range of 10 percent of the residual low temperature DC conductivity of bulk gold. The residual conductivity of the 5nm gold film shows higher values than the conductivity of the 9nm gold film.

These phenomena might be caused by the increasing roughness of the 5nm gold film with respect to the 9nm gold film. In general the observed temperature characteristic of the conductivity fits to the predictions made by the classical size effect theories like for example the Fuchs-Sondheimer model.

This is not true anymore for the temperature dependence of the scattering rate obtained from the Drude-fits of the 9nm and 5nm gold film. The change of the scattering rate of the 5nm gold film relative to its value at 300K is larger than the relative change of the 9nm gold film. These phenomena could be explained as an increase of the Debye-Temperature θ_D due to an increasing contribution of surface phonon modes to the surface scattering rate at lower temperatures and thinner films.

3.3 The Thickness Dependence of the Plasma Frequency of Metallic Films

The obtained plasma frequency ω_p shows higher values for the 9nm gold film than for the 5nm gold film. This phenomenon is well known from literature, where experimental data have been simulated successfully using a thickness dependent plasma frequency [33-35]. Up to now there is no commonly accepted interpretation of this thickness dependence of the plasma frequency ω_p.

With respect to the morphology of thin gold films, evaporated on silicon surfaces, the increase of the plasma frequency might be caused by a dependence of the electron density or the electron mass on the film thickness due to a larger number of surface atoms, contributing to the electronic transport of the system. A change in the dispersion of the surface bands due to the influence of an intermixing layer at the Si(111)-Au interface might be, for example, responsible for the change of the electron mass or density. The electron density could also be changed by an increased number of traps in the surface region.

4 Metal to Insulator Transition

4.1 The Frequency Dependence at the MIT

The frequency dependence of the reflectivity vanishes at a nominal thickness of about 2nm. Below 2nm it is inverted with respect to 5nm and 9nm films indicating a ***M****etal to* ***I****nsulator* ***T****ransition* (MIT) for very thin films. In this region the reflectivity increases with increasing frequency.

The frequency dependence of the conductivity also shows this MIT at film thickness around 2nm. The frequency dependence is inverted: at low frequencies it drops to zero, whereas at higher frequencies the conductivity reaches values well above the values of the metallic 5nm and 9nm gold films.

4.1 The Temperature Dependence at the MIT

The temperature dependence of the reflectivity vanishes at a nominal thickness of 2nm gold evaporated on Si(111). The temperature dependence below 2nm is inverted with respect to the thicker films, indicating an activated transport in this region.

The conductivity also shows this MIT at film thickness around 2nm with weak temperature dependence. But this temperature dependence is also frequency dependent. A closer look at the 3nm film shows, that this film exhibits an activated behaviour at low frequencies and an metallic temperature behaviour at higher frequencies. Therefore one can argue that the MIT depends on frequency.

5 Granular Films

5.1 The Frequency Dependence of Granular Films

The frequency dependence of the reflectivity of gold films with a thickness below 2nm (granular gold films) is characterized by a well pronounced maximum. Gold films with two different thicknesses have been measured. For the gold film with a thickness of 1nm, the maximum occurs at around 4500cm^{-1}. The 0,42nm thick film shows a maximum at 5500cm^{-1}. Generally, the reflectivity decreases with decreasing film thickness. At higher frequencies the reflectivity drops very strongly at around 7000cm^{-1} where the reflectivity is going to be lower than the reflectivity of the silicon substrate. This seems to be an artefact due to the limited frequency range of the spectrometer. The band edge of silicon is above 9000cm^{-1}.

The frequency dependence of the conductivity of the granular gold films also shows maxima at different frequencies depending on film thickness. In contrast to the reflectivity data, the maximum in the frequency dependence shift to higher frequencies if the film thickness is decreased. The 0,42nm gold film shows a maximum at 5200cm^{-1} whereas for the 1nm gold film it occurs around 4500cm^{-1}.

Within the frequency range between 1000cm^{-1} and 5000 cm^{-1} the conductivity increases with decreasing film thickness. At around 5500cm^{-1} the conductivity of the 1nm gold film drops below the value at the MIT. The 0.42nm gold film is going to show the same behaviour for slightly higher frequencies compared with the 1nm film.

The qualitative behaviour of the frequency dependent conductivity can be explained using the generalized Drude model given by N. V. Smith [113]. Within this model the electron-electron collisions are not elastic, as assumed in the original Drude model. Finally, the partly inelastic electron-electron collisions result in a well pronounced peak in the infrared conductivity for discontinuous two-dimensional metal films [113].

5.2 The Temperature Dependence of Granular Films

The temperature dependence of the reflectivity of the granular gold films is found to be characteristic for an activated electron transport. The reflectivity of the 1nm gold film increases with temperature in the frequency range from 1500cm-1 up to 6500cm^{-1}. Outside this range the temperature dependence vanishes. The 0.42nm gold film does not show any temperature dependence. In all cases the reflectivity data of the 1nm gold film was below the values of the 2nm gold film.

The temperature dependence of the conductivity of the granular gold films is characteristic for activated electron transport. The conductivity of the 1nm gold film increases with temperature. For this film the temperature dependence starts to become relevant at 1000cm^{-1} and does not vanish in the high frequency limit of the measured frequency range, like observed in the reflectivity data. A signature of classical size effects has not been observed.

The temperature dependence of the conductivity observed in the dgranular gold films can in principal be explained by tunnelling process as well as by interband transitions in the surface region of the silicon crystal.

5.3 The Electron Transport in Granular Films

The temperature und frequency dependence of the 1.0nm and 0,42nm granular gold films can not be described using one common model. In most models either the frequency or the temperature dependence leads to inconsistencies. To solve this problem, the reflectivity respectively the conductivity of thin gold films had to be described as a combination of different electron transport mechanisms for the different thickness ranges. How much the electron transport mechanism contributes to the "*integrated transport*" of the electron system depends than on the thickness-dependence of each of these mechanisms. The thickness dependencies of the different contributions are sketched in Fig.1.

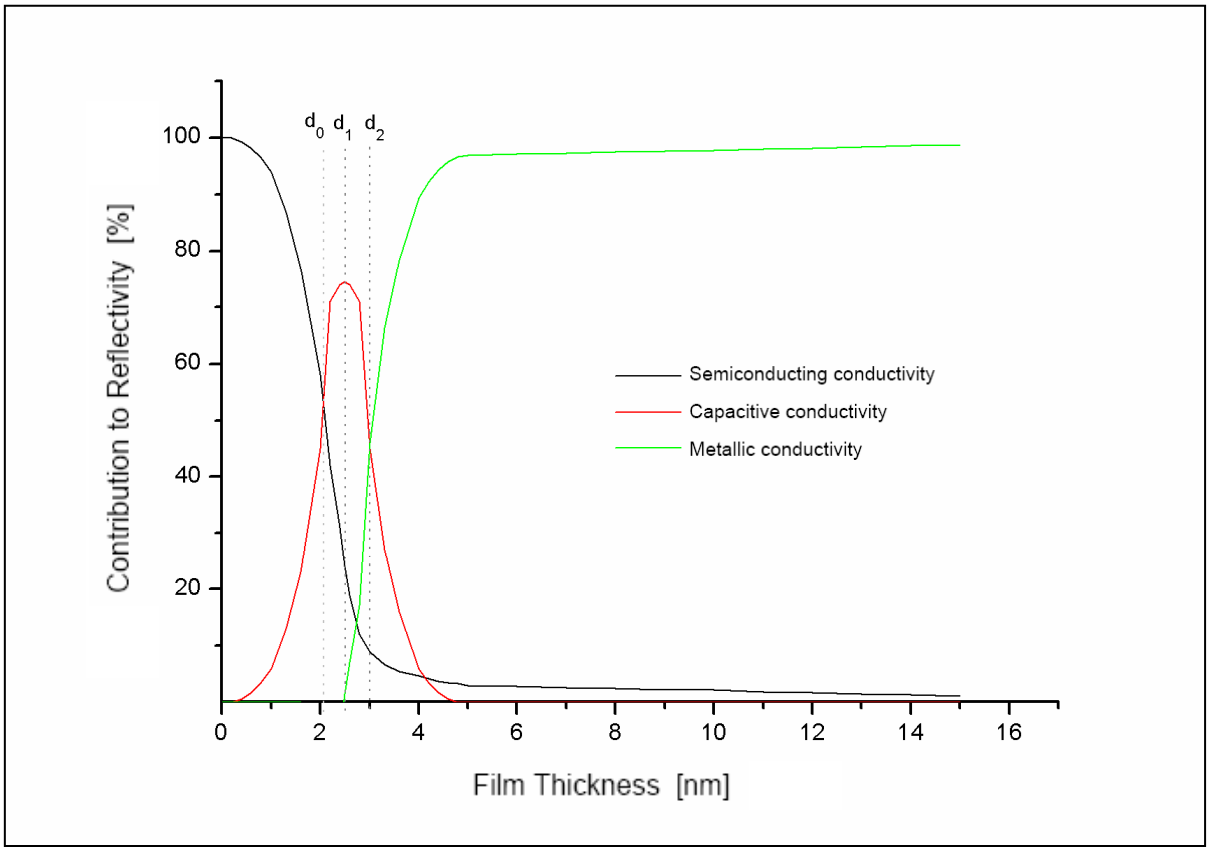


Figure 1

Thickness dependence of the relevant electron transport mechanisms. How much each mechanism contributes to the "*intergrated transport*", depends on the film thickness.

The electron transport in granular gold films can be described in a qualitative way by considering three different mechanisms. Far above the percolation threshold the transport in mainly given by the closed metal film and can be described by the Drude model. Around the percolation threshold the capacitive coupling between the clusters had to be taken into account. In this regime the model developed by N.V. Smith is appropriate to describe the frequency dependence but fails to explain the temerature induced effect. Towards very low coverages the transport through the Si-substrate is dominant. Here the conductivity can be described by the thermally activated transport in semiconductors. According to the integrated transport model the MIT can occur at different thicknesses depending on temperature and frequency.

6 Monolayer Regime

For one monolayer of gold respectively a nominal thickness of 0,14nm gold, evaporated at the silicon crystal, the well known Si(111)6x6-Au reconstruction was observed. The experimental data do not show any temperature dependence. Therefore only the 300K data are discussed.

6.1 The Frequency Dependence the Reflectivity of Si(111)6x6-Au

The reflectivity of Si(111)6x6-Au shows a peak at 1200cm^{-1}. The reflectivity data were can in principle be simulated by the formalism of Bedeaux/ Vlieger. Within this description, the Si(111)6x6-Au system is considered as a monolayer of multipole moments with interactions between the metallic clusters as well as between the metal clusters and the substrate. To perform the calculations, the real structure of the Si(111)6x6-Au reconstructed surface has to be simplified. The surface of the silicon crystal was assumed to be an insulating flat surface covered by thin, spherical gold plates with a high of 0,14nm.

The conductivity of Si(111)6x6-Au shows a high peak at 1200cm^{-1}. Below and above this maximum the conductivity can be described by different power laws.

The exponents observed do not fit to the expected values given in mean field theories, for example the scaling model which is especially valid to explain the conductivity phenomena in two-dimensional granular metal films.

The conductivity maximum can in principal be explained within the model explained in Fig.1. From photoemission spectroscopy experiments it is known that at the Si(111)(6x6) surface low energy surface states exist, that can explain the observed conductivity in the framework of an of an interband transition.

6 Outlook

Optical spectroscopy is a very powerful tool for the characterization of transport properties in ultra-thin metal thin films. There are no contact problems as in DC measurements, and the additional frequency information allows a much deeper understanding of the relevant processes in low dimensions.

Ultrathin gold films evaporated on Si(111)(7x7) surfaces show a large variety of different phenomena in their optical response. To verify the different transport mechanisms, additional structure information is needed, for example from ***A***tomic ***F***orce ***M***icroscopy (AFM) or x-ray investigations.

As could be shown in this thesis Fourier Transform Spectroscopy is sensitive to a monolayer of metal, namely the Si(111)6x6-Au surface which still shows a significant signature in the reflectivity data. It seems to be possible to characterize even nominal film thicknesses of less than one monolayer of gold on Si(111), a thickness range where the well known atomic wires can be prepared on vicinal surfaces. The preparation of these quasi one-dimensional metallic structures was already done under UHV conditions. Unfortunately no spectroscopic characterization of these structures was possible within this work.

Polarisation dependent measurements on these atomic wires would be an interesting next step. The spacing between the atomic wires in the system Si(111)-Au can be tuned easily by changing the miss cut of the vicinal surface and the evaporation rate of the gold film.

FTIR measurements allow a better energy resolution compared to photoemission experiments and they enable the direct access to transport properties.

One disadvantage of the Si-Au system is the formation of a not well defined intermixing layer above one monolayer. Especially thin Pb and Ag films did not form this intermixing layer on Si(111) and are therefore promising candidates for the study of the dimensional crossover form three to two dimensions in ultra-thin metal films. In general the dielectric function of a material is complex and can therefore not be obtained by a single reflectivity measurement. Spectroscopic ellipsometry in the ***I***nfra ***R***ed spectral region (IR) would be an interesting method to overcome this restriction.

Motivation

There's plenty of room at the bottom…

Mit diesem Statement gab der Physik-Nobelpreisträger Richard Feynman (1918 - 1988) auf dem Jahrestreffen der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft in Pasadena, Kalifornien, zum Jahreswechsel 1959/60 den Startschuss für ein Gebiet, das seitdem als Nanotechnologie bekannt geworden ist.

Die Errungenschaften der Nanotechnologie sind heute aus vielen Bereichen des täglichen Lebens nicht mehr wegzudenken. Die fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente dringt in atomare Größen vor, wo Wissenschaft und Forschung vor neue Herausforderungen gestellt werden. Dabei ist die Physik des elektronischen Transports in reduzierten Dimensionen ein sehr wichtiges Forschungsgebiet, wenn man bedenkt, dass bereits die anwendungsorientierte Forschung an Transistoren im Größenbereich von 10nm arbeitet, was kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Elektronen in einem normalen Metall. Einer weitergehenden Miniaturisierung stellt sich somit zwangsläufig die Frage nach veränderten physikalischen Gesetzmäßigkeiten in den Weg. Zumal zum einen die Erfahrung zeigt, dass mit neuen Phänomenen zu rechnen ist, wie beispielsweise mit dem Auftreten des Quanten-Hall-Effekts in zweidimensionalen Elektronensystemen. Andererseits zeigt die Theorie klare Grenzen der Gültigkeit der Gesetze des makroskopischen elektronischen Transports auf. Als Hinweis sei auf das Versagen der theoretischen Beschreibung eines dreidimensionalen Elektronensystems bei Übergang zu einer Dimension verwiesen.

Im Allgemeinen lassen sich Elektronensysteme durch ihre Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz beschreiben. Deshalb bieten Experimente, welche frequenz- und temperaturabhängig Fragen an das Verhalten der Elektronensysteme, möglich bei Übergang von einer Dimensionalität zur anderen (dimensionaler Crossover), stellen, eine exzellente Möglichkeit, den elektronischen Transport auf atomarer Skala zu untersuchen. Die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Elektronensystemen stellt eine elegante Methode dar, solche Experimente durchzuführen.

Ziel dieser Arbeit war es, anhand ultradünner metallischer Filme (***U****ltra* ***T****hin* ***M****etallic* ***F****ilms*, UTMF) das Verhalten von Elektronen bei zunehmender Einschränkung der Dimensionalität des zur Verfügung stehenden Bewegungsfreiraums mittels optischer Methoden zu untersuchen. Die aus Messungen zur Gleichstromleitfähigkeit bekannten Phänomene der „***C****lassical* ***S****ize* ***E****ffects*“ (CSE) sollten erstmals temperaturabhängig und frequenzabhängig untersucht werden. Die Herstellung von sehr dünnen Metallfilmen einer bestimmen Dicke ist mit den derzeitigen experimentellen Möglichkeiten im Ultrahochvakuum (UHV) möglich und sehr gut reproduzierbar. Die Variation der Dimensionalität der UTMF bei der Probenherstellung lässt sich somit präzise und reproduzierbar einstellen. Als Modellsystem für die UTMF dienen Goldfilme mit nominellen Schichtdicken zwischen 9nm und Bedeckungen im Submonolagenbereich, präpariert auf sauberen Si(111)-Oberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen. Diese Systeme bieten theoretisch die Möglichkeit, die Dynamik der Elekronen vom makroskopischen Verhalten bis hin zur eindimensionalen Beschränkung temperaturabhängig zu untersuchen. Zum Teil kontroverse Diskussionen anhand von winkelaufgelöster Photoemissiosspektroskopie (engl. ***A****ngle* ***R****esolved* ***P****hoto* ***E****mmission* ***S****pectroscopy*, ARPES) Experimenten an quasi-eindimensionalen Goldstrukturen der Si(111)-Au5x2-Oberflächen [1] lassen deutlich den Bedarf an alternativen Untersuchungsmethoden erkennen. Optische Untersuchungen dieser Systeme unter Ausnutzung der Grenzbereiche der experimentellen Möglichkeiten des verwendeten Versuchsaufbaus waren das Ziel dieser Arbeit.

Kapitel 1

Theorie des Elektronentransports in dünnen Metallfilmen

1.1 DC-Elektronentransport in dünnen, geschlossenen Metallfilmen

1.1.1 Drude-Modell im Limit ω→0

Der DC-Elektronentransport, oder Strom, basiert auf der gerichteten Bewegung von Elektronen oder, allgemeiner formuliert, von Ladungsträgern. Um die gerichtete Bewegung aufrecht zu erhalten, ist eine treibende Kraft erforderlich, anderenfalls würde der Strom aufgrund von Wechselwirkungen mit der Umgebung durch Relaxationsprozesse zum Erliegen kommen. Diese treibende Kraft für geladene Teilchen stellt das elektrische Feld $\vec{E}$ dar. In linearer Näherung - welche zumindest für homogene Materialien gültig ist – verhält sich der Strom I beziehungsweise die Stromdichte $\vec{j}$ proportional zum angelegten elektrischen Feld und einem materialspezifischen Parameter, welcher die Kopplung der Elektronen zur Umgebung beschreibt.

Dieser Parameter wird als spezifische elektrische Leitfähigkeit σ, oder als spezifischer elektrische Widerstand ρ, eingeführt. Nach dem Ohm'schen Gesetz hängen diese Größen wie folgt voneinander ab:

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}\,, \quad \sigma_{DC} = \frac{1}{\rho} \tag{1.1}$$

Alle diese Größen haben im allgemeinen Fall Vektor- oder Tensorcharakter. Vereinfachend soll hier lediglich mit der skalaren Schreibweise fortgefahren werden.

Für eine genauere Betrachtung der Leitfähigkeit ist es notwendig, die Einflüsse materialspezifischer Parameter und die damit verbundenen Prozesse im Detail zu verstehen. Das etablierte Modell für die Beschreibung der Leitfähigkeit in Metallen ist das von Drude. Elektronen e mit der Masse m werden als frei beweglich und untereinander wechselwirkungsfrei angenommen. Die Ladung e und die Elektronendichte n_e sind weitere Charakteristika der Elektronen in einem freien Elektronengas. Die Kopplung der Ladungsträger an die Umgebung wird mit der Relaxationszeit τ beschrieben. Diese beschreibt die Zeit, in der sich ein Elektron durchschnittlich zwischen zwei Streuprozessen, beschleunigt durch das elektrische Feld E, frei bewegt. Nach einem Streuprozess hat das Elektron seinen Impuls vollständig verloren. In diesem einfachen Modell findet man folgenden Ausdruck für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}. \tag{1.2}$$

Die DC-Leitfähigkeit ist proportional zur Ladungsträgerdichte n_e, der Elektronenladung e, der Relaxationszeit τ und dem Kehrwert der Elektronenmasse m_e. Die Gleichstromleitfähigkeit wird über die Streurate $\gamma_\tau = 1/\tau$ und die Plasmafrequenz $\omega_p = 2e(\pi n_e / m_e)^{1/2}$ beschreiben. Die Plasmafrequenz ω_p ist ein Maß für die mittlere Dichte der freien Ladungsträger pro Einheitsvolumen und weist materialspezifischen Charakter auf. Für Metalle gilt allgemein die Abschätzung $1/\tau << \omega_p$. Die Leitfähigkeit im Grenzfall $\omega \to 0$ lässt sich wie folgt angeben:

$$\sigma_{DC}(\omega = 0) = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \tag{1.3}$$

Auf den ersten Blick beschreibt Gleichung (1.2) frühere Experimente gut. Bei genauerer Betrachtung der Gleichung ergeben sich jedoch Widersprüche. Da Elektronen Fermionen sind, können entsprechend dem Pauli-Prinzip nur Elektronen mit Energien nahe der Fermienergie in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Dann sollte allerdings die Anzahl der an dem Stromfluss teilnehmenden Elektronen stark reduziert sein.

Wenn man das Problem unter Berücksichtigung der Gültigkeit des Pauli-Prinzips mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung korrekt behandelt, kommt man zum gleichen Ergebnis, wie in Gleichung (1.2) dargestellt. Dabei müssen allerdings die Größen m_e und τ angepasst werden. Die renormierten Größen heißen dann „effektive Masse“ m beziehungsweise „Relaxationszeit der Elektronen nahe der Fermifläche“. In dieser Beschreibung tragen nur Elektronen mit Energien nahe der Fermienergie zum Transport bei. Konsequenterweise bewegen sich alle Elektronen mit der gleichen Geschwindigkeit, der Fermigeschwindigkeit v_{Fermi}. Die Beschleunigung der Elektronen zwischen zwei Stoßprozessen durch das elektrische Feld ist gering, so dass die Elektronengeschwindigkeit sich nicht signifikant ändert. Mit der Relaxationszeit τ und der Fermigeschwindigkeit v_{Fermi} wird die mittlere freie Weglänge dann wie folgt definiert:

$$l = v_{Fermi}\tau \ . \tag{1.4}$$

Der endliche Widerstand in Metallen wird durch Streuung verursacht. Dabei wird der gerichtete Stromtransport beeinträchtigt. Die Frage ist dann, was genau die Elektronen dazu veranlasst, ihre Bewegungsrichtung statistisch zu verteilen?

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur, bei $T=0K$, bewegen sich die Atome in einem Kristallgitter nicht. Somit kann Streuung der Elektronen an Gitterschwingungen ausgeschlossen werden. Man kann auch die Möglichkeit der Streuung an den Gitteratomen selbst als Stoßprozess eliminieren, da die periodische Ordnung der Gitteratome die Formation von Blochwellen vorgibt. Blochwellen sind Eigenfunktionen eines periodischen Gitters. Deshalb werden Elektronen in einem perfekten Kristallgitter nicht gestreut. Es ist die Abweichung der realen Kristallstruktur von der idealen Periodizität, welche zur Streuung und zu Energieverlusten der Leitungselektronen führt. Verunreinigungen oder Gitterdefekte zerstören die Translationsinvarianz des Kristallgitters. Streuung an diesen Defekten resultiert in einem endlichen Widerstand, auch bei tiefen Temperaturen.

Als Defekte werden beispielsweise Fehlstellen, Korngrenzen und Versetzungen bezeichnet. Der durch Gitterdefekte hervorgerufene spezifischer Restwiderstand ρ_0 ist temperaturunabhängig. Mittels ρ_0 kann die mittlere freie Weglänge für Leitungselektronen zwischen zwei Streuprozessen angegeben werden:

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{m v_{Fermi}}{n e^2 l_{imp}} . \tag{1.5}$$

Bei Temperaturen $T>0K$ werden Elektronen grundsätzlich durch Gitterschwingungen, die Phononen, beeinflusst. In Folge dessen steigt der Widerstand beziehungsweise verringert sich die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Eine Beschreibung dieser Vorgänge liefert das Debye-Modell. Mit der Debye-Frequenz wird eine energetische Grenze für die möglichen Phononenmoden definiert, die cut-off-Frequenz ω_{Debye}:

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_{Debye} \tag{1.6}$$

Dabei bezeichnet k_B die Bolzmann-Konstante und Θ_D die Debye-Temperatur. Mit zunehmender Temperatur steigt sowohl die Anzahl möglicher Phononenmoden als auch die Besetzungszahl in den möglichen Moden bis etwa $T \approx \Theta_D$ an. Demzufolge nimmt die Gesamtzahl angeregter Phononen rapide mit der Temperatur im Bereich $T<\Theta_D$ zu und der Widerstand steigt entsprechend stark an. Ab $T>\Theta_D$ können keine weiteren Phononenmodes besetzt werden, die Gesamtzahl der Phononen als auch der Widerstand steigen linear an. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ kann mit Hilfe der Bloch-Grüneisen-Theorie wie folgt beschrieben werden:

$$\rho_{Phonon}(T) = K \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \cdot \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{\left(e^x - 1\right) \cdot \left(1 - e^{-x}\right)} . \tag{1.7}$$

Bis jetzt wurden die Streuung an Verunreinigungen und Defekten separat von der temperaturabhängigen Änderung des spezifischen Widerstandes behandelt. In Experimenten müssen beide Effekte gleichzeitig betrachtet werden. Aufgrund experimenteller Beobachtungen können die beiden Beiträge ρ_0 und ρ_{Phonon} als voneinander unabhängig betrachtet werden.

Die Effekte der Elektronenstreuung an Phononen und die Streuung an Gitterdefekten addieren sich somit linear zu einem resultierenden spezifischen Gesamtwiderstand ρ. Die „Matthiessen's Regel" postuliert, dass die inversen Streulängen additiv zu einer gesamten inversen Streulänge sind:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_{imp}} + \frac{1}{l_{Phonon}(T)}, \quad \text{mit} \quad \rho = \rho_0 + \rho_{Phonon}(T). \tag{1.8}$$

In manchen Fällen sind in Experimenten Abweichungen von der Matthiessen-Regel [48,49] beobachtet worden. Abgesehen von Korrekturen zum spezifischen Widerstand, die in dünnen Filmen auftreten, sind Abweichungen von der „Matthiessen-Regel" nicht Gegenstand weiterer Betrachtungen in dieser Arbeit. In Abbildung 1.1 wird die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Metallen nach Bloch-Grüneisen und Debye dargestellt.

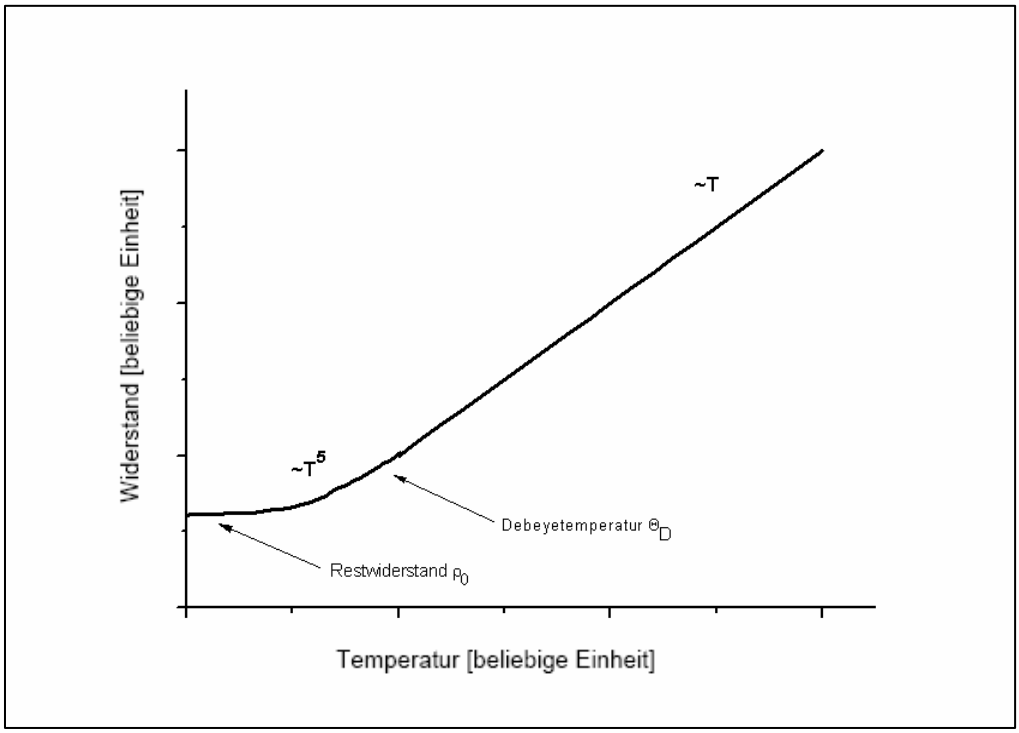


Abbildung 1.1

Darstellung der $\rho(T)$-Abhängigkeit in Metallen. Der spezifische Restwiderstand ρ_0 dominiert bei tiefen Temperaturen. Für $T>\Theta_D$ steigt der spezifische Widerstand proportional zur Temperatur.

1.1.2 Klassischer „Size Effect“ bei dünnen Filmen

Bei sehr dünnen Metallfilmen der Filmdicke d nimmt der Anteil der Oberflächenregion am Gesamtvolumen des Films proportional zu $1/d$ zu. Infolgedessen nimmt der Einfluss der Oberfläche auf die freie Bewegung der Elektronen, die sogenannte Oberflächenstreuung, gleichermaßen zu. Der Beitrag der Oberflächenstreuung, die Oberflächenstreurate $\gamma_s(d)$ skaliert dabei ebenfalls mit $1/d$, und lässt sich in Abhängigkeit der Fermigeschwindigkeit der Elektronen angeben als

$$\gamma_s(d) = \alpha(d)\frac{1}{d}\frac{v_F}{4\pi c} \quad . \tag{1.9}$$

Der Rauhigkeitsparameter $\alpha(d)$ beschreibt die Topologie der Filmoberfläche und entspricht über die Zuordnung $\alpha=1-p$ dem Spiegelparameter aus dem Fuchs-Sondheimer-Modell. Aufgrund der Oberflächenstreuung der Elektronen ergeben sich viele interessante Eigenschaften für dünne Metallfilme. Da diese Effekte durch die in einer Richtung eingeschränkte Dimensionalität der Elektronensysteme bedingt werden, werden diese Phänomene allgemein unter dem Begriff „Size Effect“ zusammengefasst. Es wird zwischen den sogenannten „Classical Size Effect“ (CSE) und den „Quantum Size Effects“ (QSE) unterschieden. Bei den QSE werden die entsprechenden Phänomene relevant, wenn die Phasenkohärenzlänge der Elektronen größer oder gleich der Filmdicke ist.

Diese spezifischen Eigenschaften dünner Filme wurden erstmals Mitte der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts untersucht und stellen auch heute noch ein breit gefächertes, nach wie vor spannendes Forschungsgebiet dar.

Mit der Bloch-Grüneisen-Theorie besitzt man eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten zur Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von dreidimensional ausgedehnten Metallen. In diesem Bild, vergleiche Abbildung 1.1, bedingt die Defektdichte im Volumen des Metalls den spezifischen Restwiderstand ρ_0, und das Phononenspektrum wird charakterisiert durch die Debye-Temperatur Θ_D, welche die Temperatur angibt, ab der die Phononemmoden zunehmend besetzt werden – die Streuung an Phononen somit relevant wird. Im Modell dreidimensionaler metallischer Elektronensysteme wird eine Abhängigkeit des Probenwiderstandes

$$R_e(d) = \rho \cdot \frac{L}{bd}, \tag{1.10}$$

von der Probenlänge L, der Filmdicke d, der Probenbreite b und dem spezifischen Widerstand ρ erwartet. Der spezifische Widerstand ρ ist in dieser Beschreibung eine Materialkonstante und somit unabhängig von den geometrischen Abmessungen der Probe. Es ist klar, dass dieses Modell seine Gültigkeit verliert, wenn die Annahmen, auf denen es beruht, nicht mehr gültig sind. In Abhängigkeit der Filmdicke müssen einige Annahmen verändert werden.

Im Gegensatz zu dreidimensional ausgedehnten metallischen Systemen gewinnen all jene physikalischen Effekte an Bedeutung, deren relevante Längenskalen in die Größenordnung der Probe kommen, so beispielsweise auch die Streuung der Elektronen an der Probenoberfläche. Abhängig vom jeweils betrachteten physikalischen Phänomen, kann die kritische Längenskala beispielsweise die Fermiwellenlänge λ_F, die mittlere freie Weglänge für Streuung an Verunreinigungen l_{imp}, die Phasenkohärezlänge l_φ oder eine andere Korrelationslänge sein.

Im Fall des spezifischen elektrischen Widerstandes dünner Metallfilme sind die relevanten Größen die mittlere freie Weglänge der Elektronen l und die Phasenkohärenzlänge l_φ. Diese Argumentation lässt sich auch auf Phononen übertragen. wenn man berücksichtigt, dass die im Verhältnis zum Volumen verschiedene Koordination der Oberflächenatome in modifizierten Eigenschaften der Gitterschwingungen bei relevanter Einschränkung der Dimensionalität der Probe resultiert.

Auch experimentelle Gesichtspunkte verlangen theoretische Berücksichtigung, da die strukturellen Eigenschaften dünner Filme nicht identisch mit denen dickerer sind. Letztlich ist der elektrische Widerstand in dünnen metallischen Filmen das Resultat der Kopplung von Elektronen mit Phononen sowie den strukturbedingten Einflüssen der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Oberfläche. Verschiedene strukturelle, elektronische Aspekte werden in Abbildung 1.2 skizziert.

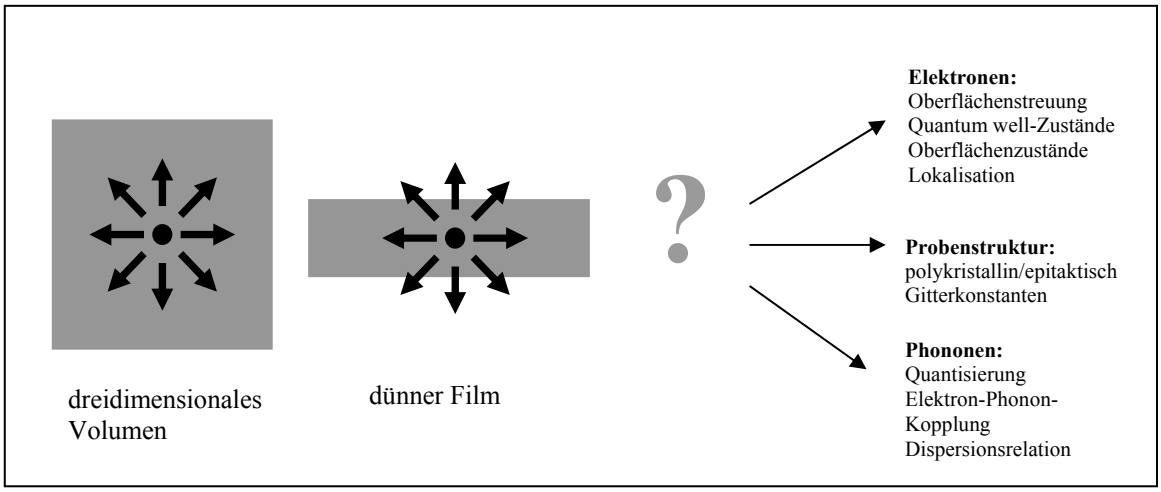


Abbildung 1.2

Schematische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstandes beim Übergang von dreidimensionalen zu zweidimensionalen Systemen. Ab $l>d$, angedeutet durch die Pfeile, müssen neue Aspekte berücksichtigt werden.

Das Fuchs-Sondheimer-Modell entstand aus den grundlegenden Ideen von Thomson aus dem Jahr 1901 [50]. Als erster berechnete Fuchs den elektrischen DC-Widerstand in dünnen Filmen unter Berücksichtigung der Oberfläche [118]. Sondheimer überarbeitete den ursprünglichen Ansatz von Fuchs, und das resultierende Modell wird seitdem übereinstimmend als Fuchs-Sondheimer(FS)-Modell bezeichnet [119]. Das FS-Modell ist eine quasiklassische „Size Effect"-Theorie (CSE). Dabei wird die Bolzmann-Gleichung für eine Elektronenverteilungsfunktion bei gegebenen Randbedingungen gelöst. Als Maß für die Stärke der „Size Effects" wird der Parameter κ als das Verhältnis zwischen Filmdicke d und der mittleren freien Weglänge der Elektronen l für makroskopisch ausgedehnte Systeme eingeführt:

$$\kappa = \frac{d}{l} \ . \tag{1.11}$$

Die mittlere freie Weglänge l der Elektronen ist aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung temperaturabhängig. Generell weisen aber große Werte für κ auf in allen Raumrichtungen entsprechend ausgedehnte Proben hin.

Das impliziert vielfache Elektronenstreuprozesse im Volumen, bevor das Elektron die Oberfläche erreicht. Für dünne Filme gilt $\kappa<1$, das bedeutet, die Elektronen werden oft an der Oberfläche gestreut, bevor ein Streuprozess im Volumen des Films auftritt.

Der „Size Effect“ des spezifischen elektrischen Widerstandes in dünnen Filmen wird durch Effekte bei der Streuung oder der Reflektion der Elektronen an der Oberfläche bestimmt. Im FS-Modell wird die Annahme von zwei möglichen Oberflächenstreuvorgängen gemacht, siehe Abbildung 1.3. Entweder werden Elektronen spiegelnd an der Oberfläche reflektiert, in diesem Fall hat die Oberfläche keinen Einfluss auf den elektronischen Transport, oder diffuse Oberflächenstreuung tritt auf. Im ersten Fall stellt der Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche eine Erhaltungsgröße dar, wohingegen bei diffuser Streuung der über alle möglichen Stoßprozesse gemittelte Impuls der Elektronen nach dem Streuvorgang verschwindet. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine spiegelnde Streuung stattfindet, wird mit dem Spiegelparameter p angegeben. Für diffuse Streuung ergibt sich analog dazu die Größe $1-p$ als Maß für die Häufigkeit des Auftretens dieses Prozesses.

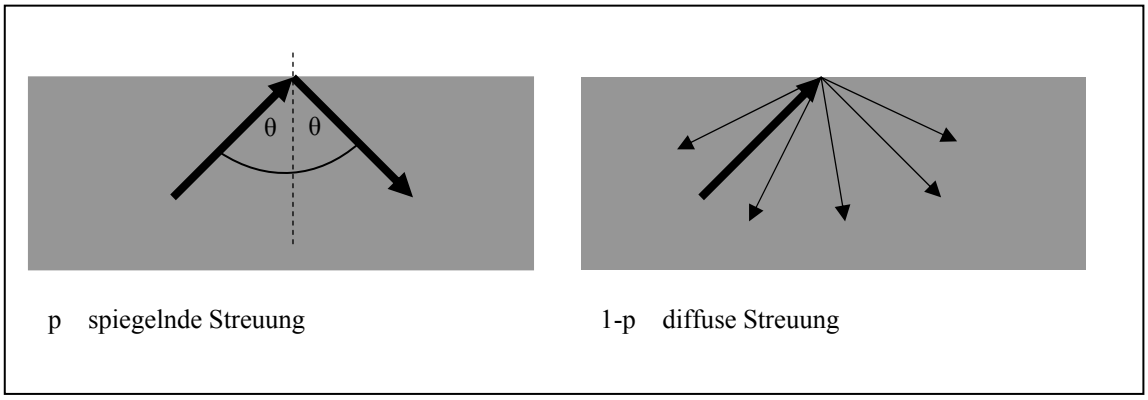


Abbildung 1.3

Darstellung der zwei Streuvorgänge, die im Fuchs-Sondheimer-Modell betrachtet werden. Bei spiegelnder Streuung hat die Oberfläche keinen Einfluss auf den elektronischen Transport. Die diffuse Streuung hingegen hat Auswirkungen auf den Widerstand der Elektronen bei Oberflächenkontakt.

Die linearisierte Boltzmann-Gleichung wird unter Annahme geeigneter Randbedingungen für die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion der Elektronen gelöst. Bei dieser Berechnung werden über den Parameter p die beiden möglichen Fälle berücksichtigt.

Somit ergibt sich letztendlich die folgende von Sondheimer erstmals für den spezifischen Widerstand der Elektronen in dünnen Filmen angegebene Abhängigkeit:

$$\frac{1}{\rho_{Film}} = \frac{1}{\rho_{bulk}}\left[1 - \frac{3}{2\kappa}(1-p)\int_0^1 du\left(u-u^3\right)\frac{1-e^{-\kappa/u}}{1-pe^{-\kappa/u}}\right] . \tag{1.12}$$

In dieser Gleichung ist über die Beziehung $u=cos\theta_i$ der Einfallswinkel θ_i gegenüber der Oberflächennormalen, unter dem die Elektronen auf der Oberfläche auftreffen, vergleiche dazu auch Abbildung 1.3, parametrisiert. Der spezifische elektrische Widerstand in räumlich ausgedehnten Körpern ρ_{bulk} ist nicht nur einfach ein Koeffizient in Gleichung (1.12), vielmehr ist diese Größe auch in κ, mit der mittleren freien Weglänge korreliert, enthalten. Im Fall von spiegelnder Elektronstreuung an der Filmoberfläche *(p=1)* oder für sehr dicke Filme ($\kappa \gg 1$) entspricht der spezifische elektrische Widerstand des Films dem spezifischen Widerstandswert im Volumen makroskopischer Proben.

Ein Problem des FS-Modells resultiert aus der Tatsache, dass die Filmoberfläche und die Grenzfläche zwischen Substrat und Metallfilm als ununterscheidbar angenommen werden. In realen Experimenten würde man aber von verschiedenen Einflüssen der beiden, physikalisch teilweise unterschiedlichen, Randbedingungen auf den Elektronentransport ausgehen. Lucas erweiterte unter diesem Gesichtspunkt das ursprüngliche Modell, indem er zwei unabhängige Spiegelparameter p_1 und p_2 für die Filmoberfläche und die Grenzfläche einführte [53]. Die Bestimmung von p_1 und p_2 aus experimentellen Daten erwies sich als äußerst schwierig. So ergibt sich letztendlich keine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen dem Modell von Lucas und dem Fuchs-Sondheimer-Modell.

Das Soffer-Modell stellt eine Erweiterung des Fuchs-Sondheimer-Modells dar. Obwohl das Fuchs-Sondheimer-Modell verschiedene Aspekte des elektrischen Widerstandes dünner Filme sehr erfolgreich erklärt, lässt sich aus experimenteller Sicht keine Beziehung zwischen p und irgendeiner messbaren Eigenschaft der Proben herstellen. Die Zuordnung des phänomenologischen Spiegelparameters p zu messbaren quantitativen Größen stellt die von Soffer vorgenommene Erweiterung dar [54]. Soffer berechnete die Elektronenstreuung an einer rauen Oberfläche. Leitungselektronen werden bei dieser Beschreibung als ebene Wellen betrachtet.

Jeder Punkt der Filmoberfläche soll die ankommende Elektronenwelle isotrop streuen. Aus der Wellennatur der Elektronen folgt die Erscheinung der gestreuten Elektronen als konstruktive Interferenz aller von der Oberfläche ausgehenden kohärenten Teilwellen.

Analog zu Optik führt eine perfekte Oberfläche zu einer perfekten Reflektion aufgrund der Kohärenz der Teilwellen, wohingegen bei einer rauen Oberfläche, aufgrund statistisch verteilter Phasenänderungen der Teilwellen, diffuse Streuung entsteht.

Soffer parametrisierte die Oberfläche mit einer Rauhigkeit h und einer Korrelationslänge. Analog zum FS-Modell wird die Boltzmann-Gleichung mit Randbedingungen gelöst, aber das Resultat für ρ_{film} hängt stark von der jeweiligen Oberflächenkorrelation ab. Im Fall verschwindender Oberflächenkorrelation ist das Soffer- Modell mit dem FS-Modell identisch, ausgenommen winkelabhängige Parameter.

$$\frac{1}{\rho_{film}} = \frac{1}{\rho_{bulk}}\left[1 - \frac{3}{2\kappa}\int_0^1 du(u-u^3)\frac{\left(1-p(u)(1-e^{-\kappa/u}\right)}{1-p(u)e^{-\kappa/u}}\right]$$

$$p(u) = \exp\left[-\left(\frac{2\pi h}{\lambda_F}\right)u^2\right] \quad , \qquad u = \cos\theta_i \,. \tag{1.13}$$

Die Elektronenstreuung an der Filmoberfläche hängt vom Verhältnis zwischen der Rauhigkeit h und der Fermiwellenlänge λ_F sowie weiterhin dem Einfallswinkel θ_i der Elektronen ab. Wie man es erwarten würde, ist der Wert von $p(\theta)$ sehr klein für große Rauhigkeiten h und geht gegen eins für glatte Oberflächen mit $h \rightarrow 0$. Der bedeutende Unterschied zwischen den beiden Modellen von Fuchs-Sondheimer, Gleichung (1.12) und Soffer, Gleichung (1.13) betrifft das Verhalten der Elektronen, die sich grundsätzlich hauptsächlich parallel zur Oberfläche bewegen. Bei Fuchs-Sondheimer hängt die Elektronenstreuung nicht vom Einfallswinkel ab, unter dem die Elektronen an der Oberfläche gestreut werden. Alle Elektronen tragen somit vergleichbar zum Stromfluss bei.

Das Modell von Soffer liefert, entsprechend der obigen Formulierung $p(u) \rightarrow 1$ für $\theta_i \rightarrow 0$, eine andere Beschreibung derart, dass die Elektronen, die zum Stromtransport beitragen, sich also überwiegend parallel zur Filmoberfläche bewegen, nur schwach an der Filmoberfläche gestreut werden. Bei hohen Temperaturen oder großen Werten für κ ergibt sich nur ein sehr kleiner Korrekturbeitrag zum spezifischen Widerstand,

aber bei tiefen Temperaturen oder kleinen κ wird die Korrektur des „Size Effekts“ des spezifischen elektrischen Widerstands gegenüber der Beschreibung bei FS teilweise reduziert [18], vergleiche Gleichung (1.12) und (1.13).

Die Streuung an Korngrenzen oder „Internal Size Effect“ (Mayadas-Shatzkes) setzt die räumliche Beschränkung des Elektronentransports in Bezug zu einer weiteren Ursache. Experimente mit Aluminiumfilmen zeigten bei abnehmender Filmdicke eine so starke Zunahme des Widerstandes, dass der bisher vorgestellte normale „Size Effect“ nicht als alleinige Ursache in Bertacht gezogen werden kann [55]. Es ist weiterhin bekannt, dass die Korngröße in dünnen Filmen generell mit steigender Filmdicke bis zu einer bestimmten Grenze zunimmt, der Korndurchmesser liegt für gewöhnlich in der gleichen Größenordnung, wie die Filmdicke selbst. Somit kann in polykristallinen dünnen Filmen der Elektronentransport nicht durch dickenabhängige Volumenstreuung beschrieben werden.

Mayadas und Shatzkes berücksichtigten den Einfluss der Streuung an den Korngrenzen [55-57] und konnten damit die experimentellen Daten sehr gut beschreiben. Dieser so genannte „Internal Size Effect“ ist parametrisiert durch den Korndurchmesser D und einem Reflektionskoeffizienten $R_{.size\text{-}effect}$ für Streuvorgänge an den Korngrenzen. Im Fall vernachlässigbarer Streuung an der Oberfläche ($p=1$) ergibt sich folgendes Resultat:

$$\frac{1}{\rho_{film}} = \frac{1}{\rho_{bulk}} 3\left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha_\rho}{2} + \alpha_\rho^{\,2} - \alpha_\rho^{\,3} \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha_\rho}\right)\right]$$
$$mit \qquad \alpha_\rho = \frac{l}{D} \cdot \frac{R_{size-effect}}{1 - R_{size-effect}}. \tag{1.14}$$

Wenn man die Oberflächenstreuung wie bei Fuchs-Sondheimer mit berücksichtigt, ergibt sich letztlich ein komplexerer Ausdruck [57].

Der „Size Effect“ des Kristallgitters beschreibt weitere dimensionsabhängige Korrekturen der Kristalleigenschaften, die in der Literatur üblicherweise als die Parameter von stabilen Systemkonfigurationen makroskopischer Proben angegeben werden. In Abhängigkeit der Probenherstellung und der Präparationsmethode (Sputtern, Verdampfen, Ionenimplantation...) können diese Parameter von den Literaturwerten abweichen [58].

In dünnen Metallfilmen führt ein Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Substrat und Filmmaterial neben verschiedenen Wachstumsarten (Volmer-Weber, Stranski-Krastanov, Frank van der Merve [59]) auch zu einer Umordnung der atomaren Struktur an der Substratoberfläche. Eine Minimierung der gesamten potenziellen Energie von Substrat plus Oberfläche resultiert in verschiedenen Effekten, wie Rekonstruktion oder Relaxation der Oberfläche [60]. Bei zusätzlich starker Reaktivität der Atome des dünnen Metallfilms mit den Substratatomen werden die Ordnungsprozesse, welche mitunter auch stark temperaturabhängig sind, noch komplexer, wie zu Beispiel bei dem System Gold auf Silizium [12]. Infolge der Anpassung der Materialeigenschaften können drastische Unterschiede zu den Volumeneigenschaften auftreten, wie etwa der Übergang von fcc zu bcc Ordnung bei dünnen Eisenfilmen [61], stark erhöhte Elektron- und Lochmobilitäten oder Metall-Isolator-Übergänge in Si/SiGe und Ge/SiGe Heterostrukturen [62,63].

An der Grenzfläche Material/Vakuum kommt es ebenfalls zu Umordnungsphänomenen, wobei die gegenüber dem Volumen veränderte Koordination der Oberflächenatome dann die Ursache für die Ausbildung rekonstruierter oder relaxierter Strukturen ist.

Wie wirken sich solche Strukturmodifikationen an Grenzflächen auf den Elektronentransport aus? Oberflächenstreuung der Elektronen kann zu einem Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstandes in dünnen Metallfilmen gegenüber Volumenmaterial führen. Ist aber Elektronenstreuung an Phononen in der oberflächennahen Region vergleichbar zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Volumen? Die niedrige Koordination der Oberflächenatome, verglichen mit der hoch koordinierten Anordnung der Atome im Volumen, kann über eine leichte Änderung der Gitterparameter einen Unterschied in den Schwingungsmoden der Oberflächenatome relativ zur Situation im Volumen bewirken. Volumenatome sind fest mit ihren Nachbarn verbunden. Oberflächenatome können sich dagegen ungezwungener um ihre Gleichgewichtslage bewegen.

Eine Veränderung der Gitterschwingungen respektive der Phononendispersionsrelation in der Oberflächenregion wird bei Probendimensionen in nm Bereich beobachtet. Die vorgestellten Beispiele belegen deutlich den indirekten Einfluss der oberflächenspezifischen Modifikationen der Gitterstruktur kristalliner Systeme. Das Verhalten von Oberflächenphononen wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht. Es existiert diesbezüglich ein allgemein akzeptiertes und gefestigtes Verständnis der auftretenden Phänomene.

Abschließend soll hervorgehoben werden, dass es weder eine temperaturabhängige noch eine frequenzabhängige Beschreibung der vorgestellten CSE-Theorien gibt. Der einzige vergleichbare theoretische Ansatz einer allerdings nur frequenzabhängigen Beschreibung wird in Abschnitt 2.2.2 im Rahmen einer erweiterten Drude-Theorie vorgestellt.

1.1.3 „Quantum Size Effect“ bei dünnen Filmen

Die Theorien des „Classical Size Effect“ haben sich bewährt bei der Erklärung der experi-mentellen Befunde zur Widerstandsabhängigkeit als Funktion der Filmdicke bei dünnen Metallfilmen (Filmdicke größer 10nm) mittlerer Qualität, das bedeutet eine Phasenkohärenzlänge der Elektronen kleiner gleich der Größenordnung der Filmdicke. Wenn man allerdings nahezu ideal einkristalline Filme herstellt, deren Phasenkohärenzlängen sich um Größen-ordnungen von der Filmdicke unterscheidet, kann der elektronische Transport nicht länger innerhalb des Bildes der CSE - Theorien verstanden werden [64-67].

Eine realistischere Beschreibung bei Filmen hoher Qualität, respektive Kohärenzlängen größer als die Filmdicke, bietet die quantenmechanische Betrachtung des Films als Potentialtopf, der durch beide Grenzflächen beschränkt wird. Aus der Lösung der Schödinger-Gleichung für die Leitungselektronen unter Berücksichtigung der Randbedingungen eines zweidimensionalen Potenzialtopfes folgt eine nach wie vor ungehinderte Bewegung der Elektronen parallel zur Filmoberfläche, gegeben durch einen kontinuierlich veränderlichen Wertebereich des Wellenvektors k_{II} und eine quantisierte Komponente des Wellenvektors $k_{\perp}$. Aus dem diskreten Wertebereich des Wellenvektors senkrecht zur Filmoberfläche folgt die Quantelung von Energie und Impuls der Elektronen in dieser Richtung [68].

$$\begin{aligned}
&\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp}, \quad \vec{k}_{\perp} = \frac{N\pi}{d}, \quad N \in (0,1,2,...\infty), \\
&N \le N_{\max} = \mathrm{int}\left[\left(\frac{d}{\hbar\pi}\right)\sqrt{2mE_F}\right] \\
&E_N\left(\vec{k}_{\parallel}\right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} + E_{0,N}\,.
\end{aligned} \tag{1.15}$$

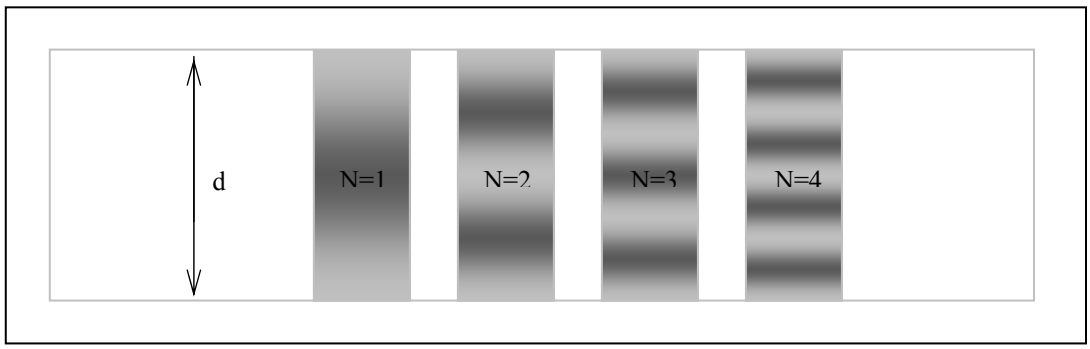


Abbildung 1.4

Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Eigenzustände (QWS) des Potenzialtopfes für *N=1,2,3,4* für eine beliebige aber bestimmte Filmdicke *d*. Dunkle Bereiche zeigen hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an, wohingegen helle Regionen eine niedrige bis verschwindende Häufigkeit darstellen sollen.

Die Quantisierung der Energie impliziert das Auftreten von gebundenen Zuständen (*engl.* ***Q****uantum* ***W****ell* ***S****tates; QWS*), den Eigenzuständen des Systems mit den zugehörigen Eigenfunktionen für die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit. Die *N* verschiedenen Eigenzustände des Potentialtopfes sowie deren zugehörige Energie bilden, ähnlich der Bandstruktur bei Festkörpern, sogenannte Minibänder mit einer in Filmebene parabolischen Dipersionsrelation aus. Mit zunehmender Filmdicke steigt auch die Anzahl dieser Minibänder bei sich gleichermaßen langsam verringerndem energetischen Abstand ΔE_n zwischen den Energieniveaus. Wenn ΔE_n kleiner wird als die, durch eventuell vorhandene Streumechanismen mit der Streurate τ bedingte, Bandbreite der einzelnen Zustände, macht es keinen Sinn, das System weiterhin als quantisiert zu betrachten. Eine notwendige Bedingung für das Vorhandensein einer Quantisierung definiert folgende Relation:

$$\Delta E_n \approx \frac{E_{Fermi}}{n_{\max}} >> \frac{\hbar}{\tau} \quad . \tag{1.16}$$

Für dicke Filme gilt diese Beziehung nicht. Wenn aber ΔE_n mit abnehmender Filmdicke kleiner wird, müssen die Quantum Well States berücksichtigt werden. Wenn die Wellenfunktion der QWS betrachtet wird, findet man eine endliche,

variierende Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb des Films, aber keine Möglichkeit für die Elektronen, sich an der Filmoberfläche aufzuhalten, siehe Abbildung 1.4. Für das Auftreten von Oberflächenzuständen (sogenannten Shockley-Zuständen), beispielsweise an (111) orientierten Au oder Ag Oberflächen, gilt ein zumindest qualitativ inverses Bild des soeben Beschrie-benen. Der bevorzugten Präsenz an der Oberfläche folgt ein exponentieller Abfall der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei zunehmender Eindringtiefe in das Filmvolumen [69].

Wie bereits in Gleichung 1.15 gezeigt, ist die hervorstechendste Eigenschaft dünner Filme im Quantenregime das Auftreten von quantisierten Elektronenmoden. Diese Quantisierung führt zu einer stufenweisen Erhöhung der Anzahl der Minibänder n_{max} mit zunehmender Filmdicke d, was sich wiederum in einem oszillierenden Verhalten des elektrischen Widerstandes äußert. Mit zunehmender Filmdicke wird immer dann ein neuer Streukanal für die Leitungselektronen zugänglich, wenn die Fermienergie ein neues Miniband erreicht. Als Folge dessen sinkt die Leitfähigkeit an dieser Schwelle deutlich ab. Von diesem Blickwinkel aus ist der elektrische Widerstand dünner Filme einfach zu verstehen: die Quantisierung von Energie und Impuls der Elektronen in einer Raumrichtung führt zu oszillatorischen Verhalten der Dickenabhängigkeit des Widerstandes - dem „Quantum Size Effect“ (QSE) mit der Periodizität $\lambda_F/2$ [68,71-77]. Dieser Effekt stellt nicht das quantenmechanische Analogon des oszillatorischen Verhaltens des spezifischen elektronischen Widerstandes im CSE dar, bei dem die Periodizität mit der Dicke einer Monolage $d_{Monolage}$ korreliert ist, die ihrerseits durch den entsprechend gleichermaßen oszillierenden Spiegelparameter p während eines „layer-by-layer“- Wachstums verursacht wird.

1.1.4 Temperaturabhängiger Elektronentransport in granularen Metallfilmen

Ein dünner, granularer Metallfilm mit einer Schichtdicke d geringer als die systemspezifische Filmdicke d_0 an der Perkolationsschwelle besteht aus einer Anordnung von statistisch in Größe, Form und mittlerem Abstand zueinander auf der Substratoberfläche verteilten Metallinseln. Im Modell von R. M. Hill [16,17] wird ein zweidimensionales Array sphärischer Partikel mit gleichem Durchmesser und einheitlichem Abstand voneinander auf einer isolierenden Unterlage betrachtet. Drei Metallpartikel p, q und r, siehe Abbildung 1.5, sind linear in Richtung des angelegten elektrischen Feldes $\vec{E}$ angeordnet.

Jedes Partikel besitzt den Durchmesser $d_{Cluster}$ sowie die Austrittsarbeit η, und wird durch die Strecke mit dem Betrag s von seinem Nachbarn separiert. Das mittlere elektrische Feld $\vec{E}$, das zwischen den Elektroden anliegt, verschiebt die Fermienergieniveaus der Partikel relativ zueinander um den Betrag eV.

Ausgehend von der Darstellung in Abbildung 1.5 lässt sich der Elektronentransport bei entsprechend isolierender Substratoberfläche über Tunnelprozesse der Elektronen zwischen den Metallpartikeln über folgenden Ansatz für die Transmissionsfunktion $D(\hat{E}_x)$ beschreiben.

$$D\left(\hat{E}_x\right) = \exp\left\{-\frac{4\pi}{\hbar}\int \left[2m\left(\phi_x - \hat{E}_x\right)\right]^{1/2} d\hat{E}_x\right\} \tag{1.17}$$

Dabei beschreibt $D(\hat{E}_x)$ die Wahrscheinlichkeit, mit der Elektronen der Masse m und Energie $\hat{E}_x$ in Richtung des angelegten elektrischen Feldes $\vec{E}$ die Potentialbarriere der Höhe Φ_x und Breite s am Ort x durchtunneln. Die Temperaturabhängigkeit des elektronischen Transports wird in diesem Modell durch die prinzipielle Temperaturabhängigkeit des Tunnelprozesses bestimmt.

Die Transmissionsfunktion kann unter Verwendung der Energiedifferenz δE als Aktivierungsenergie vereinfacht werden zu

$$D\left(\hat{E}_x\right) = \exp\left(-A\bar{\phi}^{1/2}\right)\exp[-B\left(\eta - \hat{E}_x + \delta\hat{E}\right)\ ] \tag{1.18}$$

mit

$$A = \frac{4\pi\Delta s}{\hbar}(2m)^{1/2}; \quad \bar{\phi} = \frac{1}{\Delta s}\int_{s_1}^{s_2}\phi_x dx; \quad B = A/\left(2\bar{\phi}^{1/2}\right),$$

wobei $\eta - \hat{E}_x + \delta\hat{E} < \bar{\phi}$ gilt. Die Aktivierungsenergie beschreibt die Energie, die notwendig ist, um den Widerstand zu überwinden, der sich durch das Coulombfeld eines geladenen Partikels dem elektronischen Transport entgegenstellt.

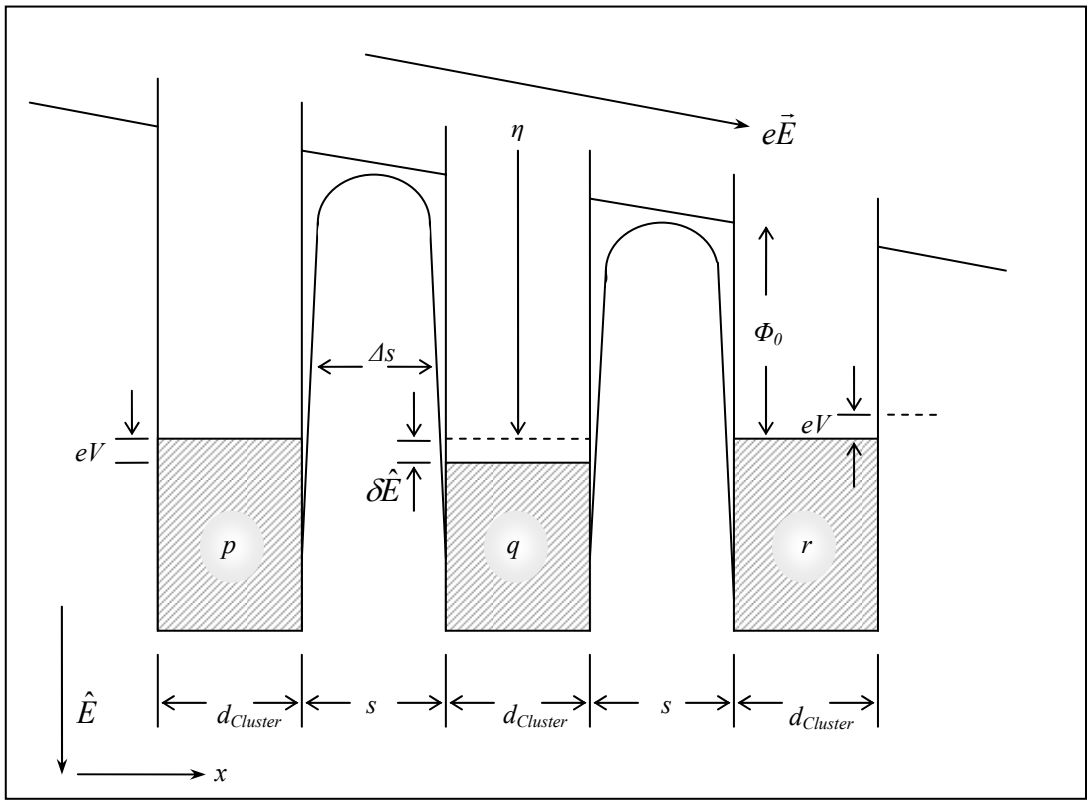


Abbildung 1.5

Energiediagramm für drei Metallpartikel linear in Richtung des angelegten elektrischen Feldes $\vec{E}$ orientiert. Die ungestörte Barrierehöhe wird durch Φ_0 , die Potentialdifferenz zwischen zwei benachbarten Partikeln mit V, und die Austrittsarbeit des Metalls wird mit η gekennzeichnet. Die Fermienergie in Partikel q ist um den Betrag $\delta\hat{E}$ gegenüber der Fermienergie in den Partikeln p und r abgesenkt. Die Energie wird mit E bezeichnet.

Der Term $\overline{\phi}$ bezeichnet die mittlere Barrierehöhe und Δs steht für eine reduzierte Barrierebreite. Beide Größen sind abhängig von der Potentialform und Spiegelladungskräften, welche ihrerseits durch die reale Form der metallischen Inselcluster bestimmt wird. Die Punkte in der Barriere, an denen das Potential gleich der Fermienergie der Partikel ist, stellen die Integrationsgrenzen s_1 und s_2 dar.

Für kleine Abstände s zwischen den Partikeln gilt in guter Näherung $\Delta s=s-12/(\varepsilon\Phi_0)$ mit der relativen dielektrischen Funktion des Substrats ε und der unkorrigierten Barrierehöhe Φ_0. Nach weiteren Berechnungen können schließlich für zwei Grenzfälle folgende Abhängigkeiten für die Stromdichte pro Einheitsfläche durch eine Barriere angegeben werden:

$\delta E > kT$: $$J(V,T) = \frac{8\pi me}{\hbar^3 B^2}\sinh\left(\frac{eV}{kT}\right)\frac{\pi BkT}{\sin \pi BkT}\exp\left(A\bar{\phi}^{1/2}\right)\exp\left(-\frac{\delta\hat{E}}{kT}\right), \quad (1.19)$$

$\delta E < kT$: $$J(V,T) = \frac{8me}{\hbar^3 B^2}\sinh\left(\frac{eV}{kT}\right)\frac{(\pi BkT)^2}{\sin \pi BkT}\exp\left(-A\bar{\phi}^{1/2}\right)\left(\frac{kT}{\delta\hat{E}}\right). \quad (1.20)$$

Mit dem Grenzfall $\delta\hat{E} > kT$ wird thermisch aktivierter Elektronentransport innerhalb des Ensembles von metallischen Partikeln auf der isolierenden Oberfläche beschrieben. In der entsprechenden Gleichung (1.19) repräsentiert der Term $\exp(-\delta\hat{E}/kT)$ den thermisch aktivierbaren Beitrag zum Elektronentransport. Diese Temperaturabhängigkeit wird modifiziert durch temperaturabhängige Anteile tunnelnder Elektronen, gegeben durch $\pi BkT/\sin \pi BkT$.

Für $\delta\hat{E} > kT$ wird in Gleichung (1.20) gezeigt, dass die resultierende Leitfähigkeit kein aktivierter Prozess ist; die Temperaturabhängigkeit wird in diesem Fall nur noch durch die Temperaturabhängigkeit des Tunnelprozesses bestimmt. Da dieser Effekt sehr klein ist, kann der spezifische elektrische Widerstand innerhalb der Metallpartikel in diesem Fall nicht vernachlässigt werden. In Abhängigkeit der Stärke beider Effekte kann der Temperaturkoeffizient der resultierenden Leitfähigkeit entweder positiv oder negativ sein.

1.2 AC-Elektronentransport in dünnen Metallfilmen

1.2.1 Effective Medium Theorien

Die zeitlich veränderliche Anregung von Elektronen liefert eine einzigartige Möglichkeit, die dynamischen Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und mit ihrer Umgebung zu untersuchen. Historisch gesehen wurde die erste frequenzabhängige Beschreibung metallischer Filme 1904 von Maxwell-Garnett [78] vorgenommen. Er beschrieb die Farbe von Gläsern durch Wechselwirkung von kleinen sphärischen, metallischen Clustern im Glas mit dem einfallenden Licht. Dabei spielt die Polarisierbarkeit α der metallischen Cluster eine zentrale Rolle und ist gegeben durch:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_a d_{Cluster}^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a} \tag{1.21}$$

wobei ε_a die dielektrische Konstante von Glas, ε die komplexe, frequenzabhängige „Konstante“ des Metalls und $d_{Cluster}$ der Radius der metallischen Inseln repräsentieren. In dieser Beschreibung wird die effektive, komplexe, frequenzabhängige, dielektrische Konstante ε_{eff} des metallischen Glases definiert als

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_a}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_a} = \Phi_V \frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a'} \tag{1.22}$$

Mit dem Volumenanteil Φ_V der metallischen Inseln am Gesamtvolumen kann unter Anderem die Farbe metallischer Gläser erklärt werden. Im gleichen Artikel wurde diese Theorie auch auf sehr dünne, metallische Filme mit granularer Struktur angewandt. Die Maxwell-Garnett-Theorie beschreibt das Verhalten dünner metallischer Filme jedoch nur qualitativ.

Seit dieser Zeit wurden dünne Metallfilme vielfach über Ansätze mit einer effektiven dielektrischen Konstante, den sogenannten „***E**ffective-**M**edium **T**heories*“ (EMT) nach Maxwell-Garnett, beschrieben.

1.2.1.1 Effective Medium Approximation

Die „***E**ffective-**M**edium **A**pproximation*“ (EMA) nach Bruggeman stellt eine Variante der EMT dar, welche für eine einfache Beschreibung der optischen Eigenschaften dünner metallischer Filme geeignet ist.

Wenn Strahlung der Wellenlänge λ mit den elektronisch leitfähigen Bereichen eines Metall-Isolator-Systems wechselwirkt, erscheint eine Beschreibung der elektronischen Eigenschaften über eine ortsabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\omega,r)$ nicht sinnvoll, wenn im entsprechenden Experiment die integrale Gesamtreaktion des Systems in Form einer, bezüglich der räumlichen Auflösung „gemittelten Antwort“, gemessen wird. Für alle Experimente, in denen für die Größe der metallischen Cluster a im Verhältnis zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung $\alpha << \lambda$ gilt, ist die Beschreibung über effektive Leitfähigkeiten und entsprechend korrelierte Größen zulässig und stellt die grundlegende Annahme aller Beschreibungen über effektive Größen innerhalb der EMT dar. In Abbildung 1.5 wird diese zentrale Idee der EMT illustriert.

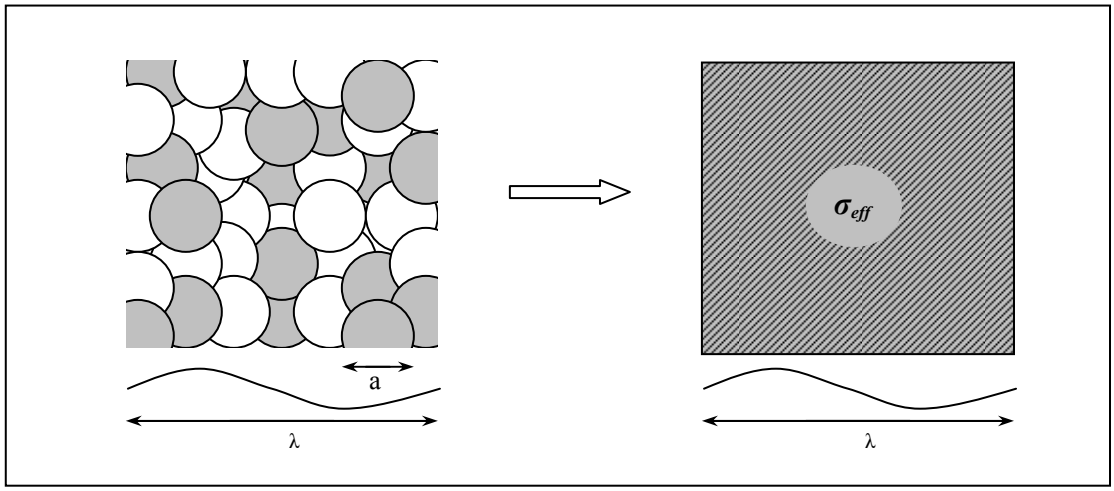


Abbildung 1.6

Der allen EMT gemeinsame Ansatz der Definition einer effektiven, über die räumlichen Inhomogenitäten gemittelten Observablen. Mit Bezug auf die Leitfähigkeit dünner Metallfilme bei Anregung mit Strahlung der Wellenlänge λ stellen die metallischen Cluster bei räumlichen Ausdehnungen $\alpha<<\lambda$ ein System dar, welches mit einer approximierenden, effektiven, dann aber homogenen Leitfähigkeit beschrieben werden kann.

Eine gebräuchliche Beschreibung „mittlerer Antworten“ von Elektronen auf optische Anregungen, über die Betrachtung effektiver Observablen, stellt die EMA dar. Diese Theorie wurde entwickelt von Bruggeman [21] und verallgemeinert von Stroud [108,109]. In dieser Beschreibung werden metallische Cluster betrachtet, welche von einem Medium umgeben sind, welches die „gemittelte Antwort“ der gesamten Mixtur aus metallischen Clustern und der isolierenden Umgebung auf optische Anregungen liefert. Wenn keine Wechselwirkungen aufgrund von Depolarisierungseffekten zwischen den metallischen Clustern vorliegen, lässt sich die effektive Leitfähigkeit σ_{eff} als Funktion der Leitfähigkeiten der metallischen und der isolierenden Bereiche angeben. Unter der Annahme reiner Dipolwechselwirkungen zwischen den in d^* Dimensionen sphärischen Clustern (mit $d^*=2$ im Fall dünner granularer Metallfilme) ergibt sich folgende selbstkonsistente Gleichung

$$\Phi_V \frac{\sigma_m - \sigma_{eff}}{\sigma_m + (d^* - 1)\sigma_{eff}} + (1 - \Phi_V)\frac{\sigma_i - \sigma_{eff}}{\sigma_i + (d^* - 1)\sigma_{eff}} = 0 . \tag{1.23}$$

In dieser Gleichung beschreibt σ_m die Leitfähigkeit des Metalls, σ_i die Leitfähigkeit des Isolators und Φ_V den Volumenanteil des Metalls an der Filmschicht einer bestimmten Dicke. Die EMA fordert einen Metall-Isolator-Übergang (***M**etal to **I**nsulator **T**ransition, MIT*) bei der Perkolationsschwelle $\Phi_V = \Phi_{Vpercolation} = 1/d^*$, für dünne Metallfilme somit $\Phi_{Vpercolation} = 0{,}5$. Hervorzuheben ist, dass Gleichung (1.23) keine Variable enthält, welche die Größenordnung der Inhomogenitäten innerhalb des Metall-Isolator Komposita beschreibt.

1.2.1.2 Scaling Theorie

Ein spezielles Modell der EMT ermöglicht beziehungsweise verbessert die Beschreibung von Systemen mit Volumenanteilen des Metalls nahe der Perkolationsschwelle. In diesem Bereich formen sich metallische Cluster zu sehr großen Gebilden, so dass die räumlichen Abmessungen dieser Strukturen dem Bereich der Wellenlängen der anregenden Strahlung entsprechen, und die Bedingung $\alpha << \lambda$ gleichermaßen verletzt wird.

Um zweidimensionale granulare Metallfilme zu untersuchen, entwickelte Yagil et al die so genannte „*Scaling Theorie*“ [24] als Erweiterung der EMA-Beschreibung. In diesem Ansatz wird die Clusterformation berücksichtigt, vergleiche Abbildung 1.7

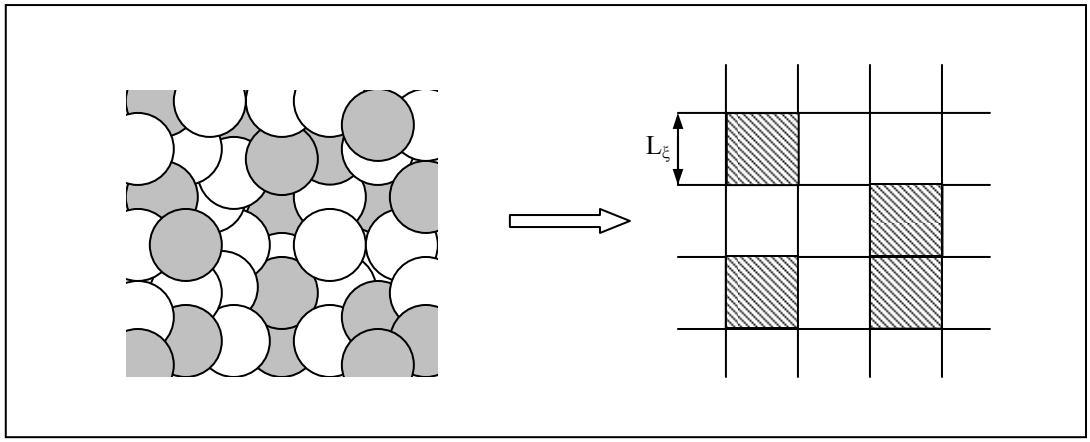


Abbildung 1.7

Die Approximation der realen Struktur nach der Scaling Theorie. Das zweidimensionale Komposit aus Metall und Isolator ist unterteilt in Quadrate der Kantenlänge L_ξ dargestellt. Es gibt somit zwei verschiedene Arten von Quadraten, die mit metallischem und die mit isolierendem Charakter. Die Gesamtantwort des Systems erhält man durch Integration über alle lokalen Beiträge, respektive der Berücksichtigung aller Quadrate.

Die Scaling Theorie basiert auf der Definition zweier Parameter. Die Inhomogenität der Metallclustergeometrie wird durch die Kohärenzlänge ξ, als ein Maß für die typische Clustergröße, beschrieben als

$$\xi = \xi_0 \left| \Phi_V - \Phi_{Vpercolation} \right|^{-\nu}. \tag{1.24}$$

Die Konstante ξ_0 liegt in der Größenordnung der Gitterkonstante. Im Bereich der Perkolationsschwelle mit $\Phi_V \rightarrow \Phi_{Vpercolation}$ divergiert die Kohärenzlänge ξ mit dem kritischen Exponenten ν. Die Distanz, welche die Ladungsträger, hier die Elektronen, unter dem Einfluss der anregenden elektromagnetischen Welle in der Zeit einer Periode dieser Anregung zurücklegen, wird als anormale Diffusionslänge $L_D(\omega)$ bezeichnet und ist gegeben durch die in Gleichung (1.25) dargestellte Abhängigkeit.

$$L_D(\omega) = B_\xi \xi_0 (\lambda / \xi_0)^{1/(2+\theta_C)} \propto \omega^{-1/(2+\theta_C)}. \tag{1.25}$$

Der Parameter B_ξ stellt einen Koeffizienten in der Größenordnung von Eins dar. Der kritische Exponent θ_C beschreibt den anormalen Diffusionsprozess der Elektronen. Für zweidimensionale, perkolierte Systeme gelten ν=0,75 und $\theta_C=0,79$ [24,111].

Die Wechselwirkung des zweidimensionalen Gesamtsystems setzt sich, entsprechend Abbildung 1.7, aus den Beiträgen der einzelnen lokalen Reaktionen der als Quadrate mit der Kantenlänge L_ξ abstrahierten Teilbereiche auf die einfallende elektromagnetische Strahlung zusammen. In diesem Bild ist die effektive Leitfähigkeit eines jeden Quadrats der Indizierung j, gegeben als σ_j. Einige Quadrate weisen metallischen Charakter auf, die Metallcluster bilden eine geschlossene Formation. Andere Quadrate zeigen isolierende Eigenschaften. Die mittlere Leitfähigkeit für metallische Quadrate $\sigma_{av(m)}$ ist durch die Scaling Funktion gegeben als [106]

$$\sigma_{av(m)} = \sigma_m L_\xi^{-\mu^*/\nu} F\left((\sigma_i / \sigma_m) L_\xi^{(\mu^* + s^*)/\nu} \right), \tag{1.26}$$

mit σ_m und σ_i als Leitfähigkeiten der metallischen beziehungsweise isolierenden Teilquadrate. Die kritischen Exponenten μ^* und s^* beschreiben die Divergenz der frequenzunabhängigen Gleichstromleitfähigkeit und der entsprechenden dielektrischen Konstante [111].

In Abhängigkeit der Parameter $L_D(\omega)$ und ξ lässt sich die Wechselwirkung in zwei charakteristischen Szenarien darstellen.

Für $L_D(\omega)<<\xi$ wird die Reaktion auf die einfallende Strahlung über einen Längenbereich kleiner der Größe der metallischen Cluster gemittelt, die optischen Observablen sind ortsabhängig. Die Gesamtreaktion setzt sich aus der einfachen Addition der lokalen Beiträge der Teilgebiete mit Abmessungen im Bereich der Größenordnung von $L_D(\omega)$ zusammen.

Für $L_D(\omega)>>\xi$ stellt die Verteilung aller möglicher lokaler Leitfähigkeiten σ_j einen eng um σ_{av} verteilten Wertebereich dar. Die Reaktion des gesamten Systems kommt dem Verhalten eines Mediums mit der Leitfähigkeit σ_{av} sehr nahe. In diesem Fall stimmt die Scaling Theorie mit den herkömmlichen EMT überein.

1.2.2 Optische Eigenschaften dünner Multipolschichten

Die vorgestellte Theorie wurde von D. Bedeaux und J. Vlieger 2001 entwickelt [40] und beschreibt die optischen Eigenschaften dünner granularer Metallfilme auf rauen Oberflächen. In beiden Fällen wird die Strukturgröße als klein gegenüber der Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung angenommen. Diese theoretische Behandlung berücksichtigt dabei, neben der eventuell vorhandenen Wechselwirkungen von Metallclustern auf Oberfläche untereinander, im Gegensatz zu den Beschreibungen der EMT, auch explizit die Wechselwirkung zwischen den metallischen Clustern und dem Substrat,.

Die Bedeutung dieser theoretischen Arbeit liegt in der Herleitung der optischen Observablen der Reflexion, Transmission und Absorption von Licht in Abhängigkeit von Suszeptibilitäten, die ihrerseits ausschließlich über die Anwendung der Maxwell-Gleichungen als „ab-initio“-Berechnungen aus den Annahmen folgen.

1.2.2.1 Begriffe und Definitionen

Vom elektromagnetischen Standpunkt aus ist eine Oberfläche definiert als eine Diskontinuität zwischen zwei unendlich ausgedehnten Halbräumen verschiedener dielektrischer oder magnetischer Eigenschaften des Volumenmaterials. Wenn diese Grenzfläche keinen scharfen Übergang im Sinne der Annahmen der Fresnel-Theorie darstellt, wird die Bestimmung der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten komplizierter.

Eine dreidimensionale, strukturierte Grenzfläche steigert diese Komplexität entsprechend. Die Ursache für diese Schwierigkeiten ist in der komplizierten Beschreibung der dielektrischen Funktion senkrecht zur Grenzfläche begründet.

Granulare Filme als Paradebeispiele dünner Metallfilme auf isolierenden Substraten sind für die Betrachtung derartiger Problemstellung geradezu prädestiniert. Außer den EMT-Ansätzen gab es bis in die 70er Jahre des vorherigen Jahrhunderts hinein keine theoretische Beschreibung für nichtgeschlossene Metallfilme. Bedeaux/Vlieger entwickelte in dieser Zeit einen Formalismus, welcher, basierend auf den Maxwell-Gleichungen (MWG), mit Hilfe sogenannter Überschussgrößen (engl. *Excess Quantities*) und Oberflächensuszeptibilitäten (engl. *Surface Suszeptiblities*) dünne inhomogene Metallfilme beschreibt.

Die Überschussgrößen werden als die Differenz zwischen den realen Feldern (Größen) und den zur Grenzfläche hin extrapolierten entsprechenden Größen des Volumenmaterials definiert. Allgemein lässt sich eine solche Größe wie folgt darstellen:

$$\vec{X}_{ex}(\vec{r},t) \equiv \vec{X}(\vec{r},t) - \vec{X}^{+}(\vec{r},t)\theta(z) - \vec{X}^{-}(\vec{r},t)\theta(-z) \tag{1.27}$$

Die Frequenzabhängigkeit ist implizit in dieser Notation enthalten. Die Indizes + und – beschreiben die aus den zugehörigen volumenspezifischen Größen extrapolierten Größen für den Bereich $z>0$ und $z<0$. Weiterhin stellt $\theta(z)$ die Heaviside-Funktion dar mit $\theta(z)\equiv 1$ für $z>0$ und $\theta(z)\equiv 0$ für $z<0$. Aus dieser Definition folgt, dass die Überschussgrößen nur in der Grenzfläche signifikanten Einfluss auf irgendwelche Wechselwirkungen haben, da beispielsweise für das elektrische Feld gilt:

$$E(r,\omega) \rightarrow E^{\pm}(r,\omega) \quad wenn \quad z \rightarrow \pm\infty \tag{1.28}$$

Die Formulierung der Anschlussbedingungen an der Grenzfläche über die Maxwell-Gleichungen bei Verwendung der jeweiligen Überschussgrößen in Form von Gleichung 1.27 führt, unter der Annahme, dass die Volumengrößen $\vec{X}^{-}$ und $\vec{X}^{+}$ zusammen mit der ebenfalls volumenbezogenen dielektrischen Funktion $\varepsilon_{\pm}$ die Maxwell-Gleichungen ebenso erfüllen, zu folgender Darstellung:

$$\left[E_{II}^{+}(r)-E_{II}^{-}(r)\right]_{z=0}=(i/c)\omega\hat{z}\times M_{II}^{s}(r_{II})-\nabla_{II}P_{z}^{s}(r_{II}) \tag{1.29a}$$

$$\left[D_{z}^{+}(r)-D_{z}^{-}(r)\right]_{z=0}=-\nabla_{II}P_{II}^{s}(r_{II}) \tag{1.29b}$$

$$\left[H_{II}^{+}(r)-H_{II}^{-}(r)\right]_{z=0}=(i/c)\omega\hat{z}\times P_{II}^{s}(r_{II})-\nabla_{II}M_{z}^{s}(r_{II}) \tag{1.29c}$$

$$\left[B_{z}^{+}(r)-B_{z}^{-}(r)\right]_{z=0}=-\nabla_{II}M_{II}^{s}(r_{II}) \tag{1.29d}$$

mit dem Nabla-Operator ∇_{II} parallel und dem Einheitsvektor $\hat{z}$ normal zur Grenzfläche z=0, für alle Vektoren projiziert auf die *xy*-Ebene durch den Index *II* angedeutet und der Bezeichnung der z-Komponenten durch den Index z.

Die Oberflächensuszeptibilitäten ergeben sich aus der Notwendigkeit, für die weitere Diskussion Bestimmungsgleichungen einzuführen, welche die Überschussgrößen der Grenzfläche mit den extrapolierten Größen der Medien beider Teilvolumina zueinander in Relation setzen. Diese Zuordnung gelingt nur über die Einführung integrierter Überschussgrößen für die Polarisations- und Magnetisierungsdichte $P^{s}(r_{II})$ beziehungsweise $M^{s}(r_{II})$.

Diese Größen tauchen bereits in den Gleichungen (1.29a-d) als Ausdruck für die in z-Richtung integrierten Beiträge der Polarisierungs- und Magnetisierungsdichte auf und ergeben sich letztlich aus der Darstellung der Singularitäten der elektromagnetischen Felder *X* an der Grenzfläche in der Form

$$X(r)=X^{-}(r)\theta(-z)+X^{s}(r)\delta(z)+X^{+}(r)\theta(z). \tag{1.30}$$

Die integrierten Überschussgrößen der elektromagnetischen Felder sind wie folgt definiert:

$$D_{II}^{s}(r_{II})=\int_{-\infty}^{\infty}dzD_{ex,II}(r) \qquad E_{z}^{s}(r_{II})=\int_{-\infty}^{\infty}dzE_{ex,z}(r) \tag{1.31a}$$

$$B_{II}^{s}(r_{II})=\int_{-\infty}^{\infty}dzB_{ex,II}(r) \qquad H_{z}^{s}(r_{II})=\int_{-\infty}^{\infty}dzH_{ex,z}(r) \tag{1.31b}$$

Zur Vereinfachung werden weiterhin nur nichtmagnetische Materialien betrachtet. Dementsprechend ist $M^{s}(r_{II})=0$.

Die integrierte Überschussgröße der Polarisierungsdichte an der Oberfläche ist definiert als

$$P^s(r_{II}) = \xi_e^s(\omega)\left[E_{II,\Sigma}(r_{II}), D_{z,\Sigma}(r_{II})\right]. \tag{1.32}$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer stellt einen Vektor dar. Das elektrische Feld $E_{II,\Sigma}(r_{II},\omega)$ beinhaltet die x-, y-Komponenten, während die z-Komponente der dielektrischen Verschiebung $D_{z,\Sigma}(r_{II},\omega)$ ebenfalls die normal zur Grenzfläche orientierte Komponente der Oberflächenpolarisierungsdichte $P^s(r_{II})$ liefert. Der Index Σ bezeichnet den arithmetischen Mittelwert der Volumengrößen beiderseits der Grenzfläche, es gilt $E_{II,\Sigma}(r_{II}) = (E_{II}^+(r_{II}) + E_{II}^-(r_{II}))/2$. Die Zuordnung in Gleichung (1.32) wird durch den Grenzflächentensor $\xi_e^s(\omega)$ definiert [7,8].

$$\xi_e^s(\omega) = \begin{pmatrix} \gamma' & 0 & 0 \\ 0 & \gamma' & 0 \\ 0 & 0 & \beta' \end{pmatrix} \tag{1.33}$$

Die Koeffizienten γ' und β' werden als Oberflächensuszeptibilitäten oder auch Zuordnungskoeffizienten erster Ordnung bezeichnet. Die konkrete Definition dieser beiden Größen hängt von der Struktur der metallischen Cluster und deren Orientierung auf der Substratoberfläche ab. Ein einfaches Beispiel wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Diese Oberflächensuszeptibilitäten beschreiben generell die Fähigkeit der Grenzfläche, in paralleler und senkrechter Richtung relativ zur Flächenorientierung polarisiert mit der elektromagnetischen Anregung wechselzuwirken. Die Abhängigkeit der Oberflächensuszeptibilitäten von der räumlichen Variation der Oberflächeneigenschaften wurde vernachlässigt, indem nur lokale Abhängigkeiten der integrierten Überschussgrößen von den extrapolierten Feldern des Volumenbereichs betrachtet werden. In diesem Spezialfall beinhaltet der Grenzflächentensor $\xi_e^s(\omega)$ in Gleichung (1.33) lediglich diagonale Einträge. Bei nicht regelmäßig angeordneten Verteilungen metallischer Cluster auf der Oberfläche werden auch die nichtdiagonalen Matrixeinträge des Grenzflächentensors relevant. Diese Matrixelemente lassen sich in Abhängigkeit von Oberflächensuszeptibilitäten zweiter Ordnung δ'' und τ'' [44,45] darstellen. Diese beiden Größen sind in der Größenordnung $d_{Oberfläche}/\lambda$ kleiner als die Koeffizienten β' und γ', wobei $d_{Oberfläche}$ die Dicke der optisch aktiven Oberflächenschicht und λ die Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung beschreibt.

Invarianten sind die Kombinationen der zuvor eingeführten Oberflächensuszeptibilitäten, welche für die theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften verwendet werden können. Die Oberflächensuszeptibilitäten an sich sind ungeeignet für eine direkte Beschreibung der realen optischen Eigenschaften einer Dipol- oder Multipolschicht. Diese Tatsache resultiert aus der Notwendigkeit, die Position der Grenzfläche für die theoretische Beschreibung sinnvoll zu definieren. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten.

Eine geeignete Position wäre die Substratoberfläche. Die alternative Wahl stellt eine Ebene durch die z-Position des, dem Maximum der zugehörigen statistischen Verteilung entsprechenden, Mittelpunktes der Metallinseln dar.

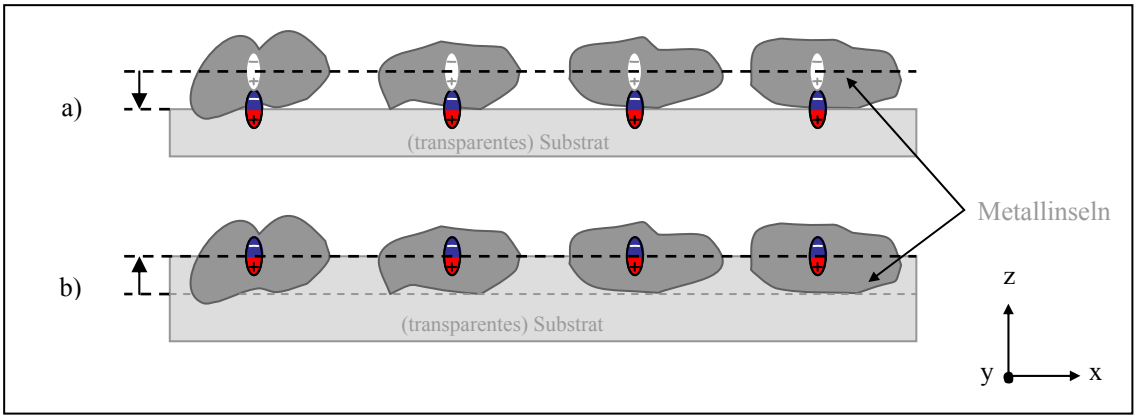


Abbildung 1.8

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Position der Grenzfläche sinnvoll zu definieren. In a) wird die Grenzfläche in die Ebene der Substratoberfläche gelegt. Dabei werden die Dipole der Metallinseln entsprechend verschoben, was der Einführung von Multipolmomenten entspricht. Im zweiten Fall (b) wird das Substrat so expandiert, dass die Substratoberfläche in der Ebene der mittleren Dipolposition in z-Richtung der Metallinselfilmbedeckung zu liegen kommt.

Bei der ersten Wahl ist es erforderlich, die Dipole aus dem Zentrum der Metallinseln in die Position der Substratoberfläche zu verschieben. Bei der zweiten Möglichkeit muss die Substratoberfläche in die Position des Mittelpunktes der Metallinseln verlegt werden, was einer „Expansion“ des Substratmaterials entspricht. Das Entscheidende ist, dass beide Möglichkeiten zu verschiedenen Oberflächensuszeptibilitäten führen. Mit Hinblick auf die Tatsache, dass experimentelle Resultate unabhängig von der Definition der Position der Grenzfläche sind,

können diese Resultate nur von entsprechend invarianten Kombinationen der Oberflächensuszeptibilitäten abhängen. In der Theorie der optischen Eigenschaften von Multipolschichten werden alle messbaren Größen in Abhängigkeit dieser Invarianten dargestellt.

Die Fresnel-Koeffizienten sind für die Simulation der optischen Eigenschaften dünner Filme essentiell wichtig. Diese Größen stellen für das betrachtete Experiment an den dünnen Goldfilmen die Observablen dar, welche durch entsprechend invariante Kombinationen der Oberflächensuszeptibilitäten, über die Polarisierbarkeiten der Mutipolbeschreibung ausgewertet werden können. Anders ausgedrückt, gibt es keine anderen Größen, die eine Auswertung nach Bedeaux/Vlieger ermöglichen.

Die Betrachtung soll auf die Oberflächensuszeptibilitäten erster Ordnung beschränkt werden, da diese Koeffizienten bei der Beschreibung metallischer Inselfilme einen dominanten Einfluss haben. Eine vollständige theoretische Beschreibung unter Berücksichtigung von Invarianten, welche abhängig von Oberflächensuszeptibilitäten zweiter Ordnung sind, wird in der Literatur [40] dargestellt.

Die Berechnung der Fresnel-Koeffizienten in den zwei Polarisierungszuständen s_p und p_p, unter Annahme der Gültigkeit der Anschlussbedingungen der MWG, Gleichung (1.29), sowie ausschließlicher Verwendung der Definition der Oberflächensuszeptibilitäten in Gleichung (1.30) kann in [40,8,15,16] nachvollzogen werden und folgt den bekannten Methoden einschlägiger Fachbücher [13,14].

Für s-Polarisation ergibt sich:

$$r_s(\omega) = \frac{n_- \cos\theta_i - n_+ \cos\theta_t + i(\omega/c)\gamma'}{n_- \cos\theta_i + n_+ \cos\theta_t - i(\omega/c)\gamma'} \tag{1.34a}$$

$$t_s(\omega) = \frac{2n_- \cos\theta_i}{n_- \cos\theta_i + n_+ \cos\theta_t - i(\omega/c)\gamma'} \tag{1.34b}$$

mit dem Einfallswinkel θ_i, dem Reflexionswinkel θ_R und dem Transmissionswinkel θ_T, wie in Abbildung 1.9 definiert, sowie dem komplexen Brechungsindex $n_{+/-}=(\varepsilon_{+/-})^{1/2}$ des Bulkmaterials. Der Einfluss der Grenzfläche auf die s-Polarisation wird nur durch den Parameter γ' in Gleichung (1.34) berücksichtigt. Das entspricht der bereits einführend in Gleichung (1.33) vorgestellten physikalischen Bedeutung dieser Größe.

Für p-Polarisation ergibt sich:

$$r_p(\omega) = \frac{\kappa_-(\omega) - i(\omega/c)\gamma' \cos\theta_i \cos\theta_t + i(\omega/c) n_- n_+ \varepsilon_- \beta' \sin^2\theta_i}{\kappa_+(\omega) - i(\omega/c)\gamma' \cos\theta_i \cos\theta_t - i(\omega/c) n_- n_+ \varepsilon_- \beta' \sin^2\theta_i} \tag{1.35a}$$

$$r_p(\omega) = \frac{2n_- \cos\theta_i \left[1 + (\omega/2c)^2 \varepsilon_- \gamma' \beta' \sin^2\theta_i\right]}{\kappa_+(\omega) - i(\omega/c)\gamma' \cos\theta_i \cos\theta_t - i(\omega/c) n_- n_+ \varepsilon_- \beta' \sin^2\theta_i} \tag{1.35b}$$

mit der folgenden Notation:

$$\kappa_\pm(\omega) = \left[n_+ \cos\theta_i \pm n_- \cos\theta_t\right] \left[1 - \frac{\omega^2}{4c^2} \varepsilon_- \gamma' \beta' \sin^2\theta_i\right] \tag{1.35c}$$

Parallel polarisierte elektromagnetische Strahlung kann im Bereich der Grenzfläche sowohl parallel als auch senkrecht zu ihr orientierte Anregungen hervorrufen. Die unterschiedlich polarisierten Anregungen werden in Gleichung (1.35) durch die, bisher nicht näher spezifizierten, Oberflächensuszeptibilitäten γ' und β' definiert.

Die allgemeine Definition der Parameter γ' und β' lässt sich über Gleichung (1.33) konkretisieren. Die Oberflächensuszeptibilitäten γ' und β' sind demzufolge Funktionen der parallelen und senkrechten Polarisierungsanteile der granularen Metalloberfläche. Da diese Polarisierbarkeiten von der Form und Anordnung der Metallcluster abhängen, wird durch die Bedeutung von γ' und β' in den Gleichungen (1.34) und (1.35) auch die bereits erwähnte strukturelle Abhängigkeit der Oberflächensuszeptibilitäten verständlich.

1.2.2.2 Oberflächensuszeptibilitäten dünner Metallfilme

Die bisherige Beschreibung ist ohne explizite Definition der Oberflächensuszeptibilitäten γ' und β' nicht auf konkrete experimentelle Ergebnisse anwendbar. Erst die Kenntnis der Abhängigkeiten der Oberflächensuszeptibilitäten von den filmstruktursepezifischen Polarisierbarkeiten der entsprechenden Oberfläche ermöglicht eine Korrelation der theoretischen Beschreibung der optischen Eigenschaften über Multipolmomente mit den experimentellen Ergebnissen.

Die Berechnung der, über die Polarisierbarkeiten gleichermaßen filmstrukturspezifischen, Oberflächensuszeptibilitäten stellt einen erheblichen Aufwand dar, weil die strukturabhängigen Anteile der Polarisierbarkeit, die parallel zur Oberfläche orientierte Komponente α_{II},

beziehungsweise die senkrecht zur Oberfläche orientierte Komponente $\alpha_\perp$, nur über sehr aufwendige Rechnungen bestimmt werden können. Abbildung 1.8 illustriert die Definition der Polarisierungsbestandteile anhand eines Metallclusters, stellvertretend für die Betrachtung einer granularen Metalloberfläche.

Die Oberflächensuszeptibilitäten sind als Funktionen der Ladungsverteilung ρ^* und der Polarisierbarkeiten der metallischen Inselcluster definiert als

$$\gamma' = \rho^* \alpha_{II}, \qquad \beta' = \rho^* \alpha_\perp . \tag{1.36}$$

Die Bestimmung dieser senkrechten und parallelen Polarisationsanteile stellt dann auch den großen Vorteil und Nachteil der Methode nach Bedeaux/Vlieger gleichermaßen dar.

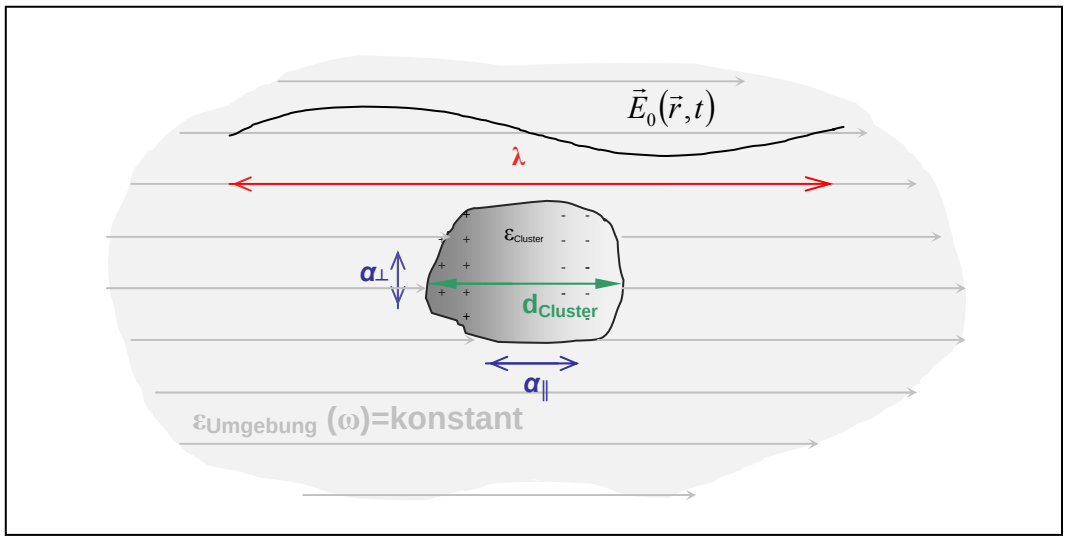


Abbildung 1.9

Darstellung der Polarisierbarkeit eines metallischen Clusters beliebiger Form in einer Umgebung homogener dielektrischer Eigenschaften. In Abhängigkeit der Polarisierungsrichtung der eintreffenden elektromagnetischen Strahlung bildet sich parallel und senkrecht zur Oberfläche orientierte Polarisation der Cluster aus. Für $d_{Cluster} << \lambda$ ist eine Beschreibung über die Laplace-Gleichung als quasistatischer Grenzfall der MWG zulässig.

Bei periodischen Anordnungen einfacher Clustergeometrien ermöglicht die analytische Berechnung der Polarisierbarkeiten, im Gegensatz zu den zahlreichen Modellen der EMT, eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen [45].

Für die überwiegend große Anzahl realer, perkolierter Systeme, mit statistisch verteilten Formen, Größen und Verteilungen der metallischen Cluster, wird die Berechnung der Polarisierbarkeiten hingegen entweder unpraktikabel aufgrund enormer Rechenaufwände, oder prinzipiell deutlich ungenauer durch eine, notwendigerweise abstrakte, Approximation statistischer verteilter Größen mittels handhabbarer periodischer Anordnungen derselben.

Für die Berechnung der Polarisierbarkeiten ist die Kenntnis der Filmstruktur notwendig. Die Struktur der granularen Goldfilme ist jedoch nicht explizit bekannt. Um eine Vorstellung über die Herleitung der Polarisierbarkeiten und somit die Bestimmung der Oberflächensuszeptibilitäten zu vermitteln, wird die Bestimmung der Polarisierbarkeit anhand des einfachen Beispiels periodisch angeordneter, sphärischer Metallcluster auf einer isolierenden Substratoberfläche vorgestellt. Dieser Spezialfall wird für die Interpretation der Messdaten an sehr dünnen Goldfilmen noch relevant sein.

Die Berechnung der Polarisierbarkeiten α_{II} beziehungsweise $\alpha_{\perp}$ für die Dipolwechselwirkung zwischen Metallclustern und Substratoberfläche folgt dem Ansatz, die reale Situation im quasistatischen Limit der Maxwell Gleichungen, über die Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \Psi(r) = 0 \tag{1.37}$$

für das elektrostatische Potential *Ψ(r)* zu beschreiben. Gleichung (1.37) gilt für Cluster, welche viel kleiner sind als die Wellenlänge der eintreffenden elektromagnetischen Strahlung. In Abbildung 1.10 wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einer Grenzfläche für den Spezialfall sphärischer, teilweise in die Substratoberfläche hineinragender Metallcluster, vereinfacht dargestellt.

Unter Berücksichtigung von Symmetrieeigenschaften der räumlichen Ausdehnung der metallischen Inselcluster kann das Potenzial *Ψ(r)* in beliebiger Multipolordnung nach sphärischen oder ellipsoiden Koordinaten, abhängig von der Clusterform, entwickelt werden. Der Koordinatenursprung ist entweder im Zentrum der Cluster O oder entlang der vertikalen Symmetrieachse beliebig angeordnet wählbar, vergleiche Abbildung 1.10. Der Einfluss der Substratoberfläche wird durch Betrachtung der Spiegelladungsverteilung im Punkt O' über den Formalismus der „*charge image technique*“ [44] berücksichtigt.

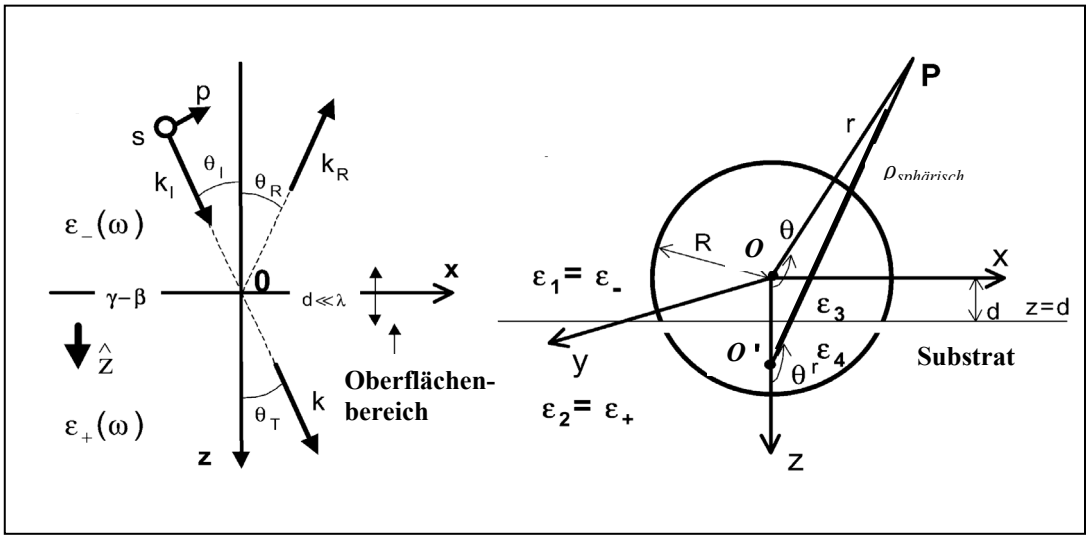


Abbildung 1.10

Darstellung der Wechselwirkungsvorgänge von elektromagnetischer Strahlung an der Grenzfläche zweier Medien verschiedener dielektrischer Eigenschaften: a) in herkömmlicher, makroskopischer Betrachtungsweise, b) nach dem Ansatz von Bedeaux/Vlieger als Wechselwirkung metallischer Cluster, deren Symmetriemittelpunkt O im Abstand d von der Grenzfläche entfernt angenommen wird. Die Spiegelladungsverteilung im Punkt O' auf der Substratoberfläche bildet, als Gegenpart zu den Ladungsverteilungen der Metallcluster auf der Oberfläche, die Grundlage dazu, die Wechselwirkungen der Substratoberfläche mit dem metallischen Film über Multipolverteilungen mit zu berücksichtigen.

Die Entwicklung des Potenzials lässt sich für die Verteilung von, teilweise in der Substratoberfläche eingebetteten, sphärischen Clustern wie folgt angeben:

$$\psi_1(r) = \psi_0(r) + \sum_{lm}^{l\neq 0} A_{lm} r^{-l-1} Y_l^m(\theta,\phi) + \sum_{lm}^{l\neq 0} A_{lm}^r \rho_{sphärisch}^{-l-1} Y_l^m(\theta^r,\phi^r), \tag{1.38a}$$

$$\psi_2(r) = \psi_0^t(r) + \sum_{lm}^{l\neq 0} A_{lm}^t r^{-l-1} Y_l^m(\theta,\phi)\ , \tag{1.38b}$$

$$\psi_3(r) = \psi_0(r) + \sum_{lm}^{l\neq 0} B_{lm} r^l Y_l^m(\theta,\phi) + \sum_{lm}^{l\neq 0} B_{lm}^r \rho_{sphärisch}^l Y_l^m(\theta^r,\phi^r), \tag{1.38c}$$

$$\psi_4(r) = \psi_0(r) + \sum_{lm}^{l\neq 0} B_{lm}^t r^l Y_l^m(\theta,\phi), \tag{1.38d}$$

mit (r,θ,ϕ) und $(\rho_{sphärisch},\theta^r,\phi^r)$ als sphärische Koordinaten eines Punktes innerhalb der Ladungsverteilung um den Punkt $\mathcal{O}$ beziehungsweise $\mathcal{O}$, vergleiche Abbildung 1.10. Die Summation läuft dabei über $l=0...\infty$ und $-l...m...+l$. Der Ausschluss der Summation über $l=0$ in Gleichung (1.38) ist eine Konsequenz, welche aus der Annahme folgt, dass in der Multipolverteilung im Oberflächenbereich keine weiteren freien Ladungsträger vorhanden sind [44]. Die vier Teilpotenziale beziehen sich jeweils auf die vier Bereiche verschiedener dielektrischer Funktionen ε_1, ε_2, ε_3 und ε_4, repräsentativ für die verschiedenen Materialanordnungen in den zwei Halbebenen von Substrat und Umgebung. In den Gleichungen (1.38a–d) werden die Potenziale durch eine Reihenentwicklung nach den sphärischen Harmonischen

$$Y_l^m(\theta,\phi)=\left[\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta)(-1)^m e^{im\phi} \tag{1.39}$$

unter Verwendung der Legendre-Funktionen in der Form

$$P_l^m(x)=\frac{1}{2^l\,l!}\left(1-x^2\right)^{m/2}\left(\frac{d}{dx}\right)l+m\left(x^2-1\right)^l \quad \text{für} \quad m\geq 0$$

$$P_l^m(x)=(-1)^l\left(\frac{(l+m)\,!}{(l-m)\,!}\right)P_l^{-m}(x) \quad \text{für} \quad m<0\,,$$

dargestellt. Auch die Entwicklungskoeffizienten A_{lm}, B_{lm}, A_{lm}^r, B^r, A_{lm}^t und B_{lm}^t werden eingeführt [13]. Die Indizes r und t kennzeichnen die Koeffizienten der an der Grenzfläche der jeweiligen Medien reflektierten beziehungsweise transmittierten Strahlungsanteile, $\Psi_0(r)$ die eintreffende elektromagnetische Strahlung, sowie $\psi_0^t(r)$ den entsprechend in das Substrat transmittierten Anteil.

Die Bestimmung der multipolaren Entwicklungskoeffizienten gelingt unter zusätzlicher Berücksichtigung der Anschlussbedingungen für das Potenzial $\Psi(r)$ und die normal zur Substratoberfläche orientierte Komponente der dielektrischen Verschiebung $\varepsilon(\omega)\partial_n\psi(r)$ mit mit $\partial_n=\hat{n}\cdot\nabla$ an den jeweiligen Grenzflächen. Dabei stellt $\varepsilon(\omega)$ die frequenzabhängige dielektrische Funktion jeweils eines der vier Medien dar. Ebenfalls unter Verwendung der „*charge image technique*“ reduziert sich die Anzahl der unbekannten multipolaren Entwicklungskoeffizienten durch die in Gleichung (1.40a-b) vorgestellten Abhängigkeiten auf die zwei Parameter A_{lm} und B_{lm} [44]:

$$A_{lm}^{r} = (-1)^{l+m} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} A_{lm}, \qquad A_{lm}^{t} = \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} A_{lm} \tag{1.40a}$$

$$B_{lm}^{r} = (-1)^{l+m} \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_3 + \varepsilon_4} B_{lm}, \qquad B_{lm}^{t} = \frac{2\varepsilon_3}{\varepsilon_3 + \varepsilon_4} B_{lm} . \tag{1.40b}$$

Üblicherweise wird bei der Berechnung der Oberfläche einer Sphäre die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta,\phi)$ als Funktion der Winkel (θ,ϕ) benutzt. Diese Vorgehensweise führt zu zwei linearen Gleichungssystemen für die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten A_{lm} und B_{lm} mit $m=0,\pm1$. In Bezug zur Realität entspricht jeder Wert $m=0,\pm1$ einem speziellen Symmetriezustand, respektive einer bestimmten Einfallsrichtung der elektromagnetischen Strahlung (senkrecht oder parallel zur Substratoberfläche). Für die Berechnung von Polarisierbarkeiten höherer Ordnung, beispielsweise bei quadrupolarer Kopplung, werden auch die linearen Gleichungssysteme mit $m=\pm2$ benötigt.

Die Polarisierbarkeiten für sphärische Cluster können in Abhängigkeit der ersten Koeffizienten der Multipolentwicklung in Medium 1, vergleiche Abbildung 1.10, angegeben werden als

$$\alpha_{\perp} \cong A_{10}, \qquad \alpha_{II} \cong A_{11} . \tag{1.41}$$

Für beliebige Clustergeometrien werden die filmstrukturspezifischen Eigenschaften der Polarisierbarkeiten generell über den kompletten Satz der Entwicklungskoeffizienten A_{lm}, B_{lm}, A_{lm}^{r}, B_{lm}^{r}, A_{lm}^{t} und B_{lm}^{t} der Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta,\phi)$ bestimmt, welche die filmstrukturspezifischen Potenzialverteilungen der metallischen Cluster in der Grenzfläche über eine geeignete Reihendarstellung abbilden. Allein über diese Entwicklungskoeffizienten wird die filmstrukturspezifische Information den Polarisierbarkeiten zugeordnet. Die Entwicklungskoeffizienten sind generell abhängig von der Stärke und Richtung der einfallenden elektrischen Feldkomponente $\vec{E}_0$ und besitzen letztlich die gleiche Einheit, wie die in Gleichung (1.21) eingeführte Polarisierbarkeit.

Der Vollständigkeit halber sollen an dieser Stelle die Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung τ'' und δ'' auch erwähnt werden. Über die Betrachtung entsprechend höherer Multipolordnungen bei der Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten

in den Gleichungen (1.38a-d) lassen sich analog zu Gleichung (1.36) mit γ' und β' Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung angeben. Diese Koeffizienten haben Quadrupolcharakter und sind bei der Beschreibung dünner metallischer Inselfilme von untergeordneter Bedeutung, da in diesem Fall γ' und β' dominieren (Dipolcharakter). Bei der Betrachtung rauer Oberflächen werden diese Quadrupolterme allerdings benötigt.

Die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den metallischen Clustern wurde bisher noch nicht bei der Herleitung der Polarisierungen für die regelmäßig angeordneten sphärischen Cluster berücksichtigt, lediglich die Wechselwirkung mit der Substratoberfläche ist in den Zuordnungen in Gleichung (1.41) enthalten.

Die Wechselwirkung zwischen den sphärischen Clustern kann ebenfalls über entsprechende Polarisierbarkeiten, die sogenannten „Zwischen-Cluster-Polarisierbarkeiten" $\alpha_{\perp}^{I}$ und α_{II}^{I}, dargestellt werden. Diese Zwischen-Cluster-Polarisierbarkeiten lassen sich durch die Polarisierbarkeiten $\alpha_{\perp}$und α_{II} in Verbindung mit einer Wechselwirkungsfunktion *I* darstellen:

$$\alpha_{\perp}^{I} = \frac{\alpha_{\perp}}{1-2\alpha_{\perp} I_{\perp}^{20}}, \qquad \alpha_{II}^{I} = \frac{\alpha_{II}}{1-\alpha_{II} I_{II}^{20}}. \tag{1.42}$$

Die Wechselwirkungsfunktionen $I_{\perp,II}^{20}$ werden definiert durch

$$I_{\perp}^{20} = \frac{1}{L^3\sqrt{20\pi\varepsilon_-}}\left[S_{20} - \left(\frac{\varepsilon_- - \varepsilon_+}{\varepsilon_- + \varepsilon_+}\right)\widetilde{S}_{20}^{r}\right] \tag{1.43a}$$

$$I_{II}^{20} = \frac{1}{L^3\sqrt{20\pi\varepsilon_-}}\left[S_{20} + \left(\frac{\varepsilon_- - \varepsilon_+}{\varepsilon_- + \varepsilon_+}\right)\widetilde{S}_{20}^{r}\right]. \tag{1.43b}$$

Die Größe S_{20} beschreibt die Wechselwirkung mit den direkt benachbarten Dipolmomenten der metallischen Cluster und berücksichtigt die filmstrukturspezifischen Merkmale des jeweiligen Systems über die Summation über alle Ladungsverteilungen, in der Form

$$S_{20} = \sum_{i\neq 0}\left(\frac{L}{r}\right)^3 Y_2^0(\theta,\phi)\Big|_{r=R_i}, \qquad S_{20}^{r} = \sum_{i\neq 1}\left(\frac{L}{r}\right)^3 Y_2^0(\theta,\phi)\Big|_{r=R_{ir}}. \tag{1.44}$$

Analog dazu wird die Wechselwirkung S_{20}^{r}der als Spiegelbild der Dipolverteilung der metallischen Cluster in der Substratoberfläche induzierten Spiegeldipolverteilung durch die Wechselwirkung der entsprechend benachbarten, induzierten Dipole, angeordnet in der Substratoberfläche, berücksichtigt. Der Parameter L_{Gitter} bezeichnet die Gitterkonstante der regelmäßig auf der Substratoberfläche angeordneten Dipole.

Zusammenfassend kann die Beschreibung der optischen Eigenschaften dünner, granularer Metallfilme nach Bedeaux/Vlieger folgendermaßen skizziert werden:

Für sehr geringe Bedeckungsgrade, respektive große Abstände zwischen den metallischen Clustern auf der Substratoberfläche, lassen sich die Polarisierbarkeiten anhand einer bekannten Clusterform exakt über die Lösung der Laplace-Gleichung (1.37) für dieses System bestimmen. Die Polarisierbarkeiten werden dabei explizit durch die Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktionen der Laplace-Gleichung in der Darstellung des entsprechend gewählten Koordinatensystems in Gleichungen (1.38a-d) filmstrukturspezifisch definiert. Aus den Polarisierbarkeiten lassen sich die Oberflächensuszeptibilitäten über die Zuordnungen in Gleichung (1.41) bestimmen. Diese sind zunächst nicht unabhängig von der z-Position entlang der Oberflächennormalen. Invarianten, definiert als z-positionsunabhängige Linearkombinationen der Oberflächensuszeptibilitäten, stellen als Parametrisierung der Messgrößen die Verbindung zu experimentellen Daten her.

Für größere Bedeckungsgrade kommt zur Wechselwirkung zwischen metallischen Clustern und der Substratoberfläche die Wechselwirkung zwischen den Metallclustern hinzu. Diese zusätzliche Wechselwirkung wird durch entsprechend definierte Polarisierbarkeiten, die „Zwischen-Cluster-Polarisierbarkeiten“ $\alpha_{\perp}^{I}$ und α_{II}^{I}, beschrieben. Diese Größen werden durch die Polarisierbarkeiten $\alpha_{\perp}$ und α_{II} einerseits, als auch durch die Wechselwirkungsfunktionen andererseits, über die Definition in Gleichung (1.42) bestimmt. Die Wechselwirkungsfunktionen werden durch Summation über die Ladungsverteilungen in der Metallschicht und deren Spiegelladungsverteilung in der Substratoberfläche mitbestimmt.

Aufgrund der Summation über die Ladungsverteilungen in Gleichung (1.44) spezifiziert die filmstrukturspezifische Verteilung der Cluster auf der Substratoberfläche die Wechselwirkungsfunktion in Gleichung (1.43).

Diese Wechselwirkungsfunktion prägt über Gleichung (1.42) den Einfluss der Cluster-Cluster-Wechselwirkung gleichermaßen in den weiteren Rechenablauf ein, wie auch die filmstrukturspezifische Clustergeometrie bei Definition der Polarisierbarkeiten in Gleichung (1.41), über die Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktionen der Laplace-Gleichung (1.39a-d) in der Darstellung nach Kugelflächenfunktionen, Berücksichtigung bei der weiteren Beschreibung findet.

1.2.3 Drude-Modell

Die Beschreibung eines metallischen Systems über die Abstraktion sich untereinander wechselwirkungsfrei bewegender Elektronen wurde bereits zu Beginn dieses Kapitels, bei der Beschreibung der frequenzunabhängigen Leitfähigkeit, vorgestellt. Die Gleichstromleitfähigkeit (DC-Leitfähigkeit) wurde in den Gleichungen (1.2) und (1.3) in Abhängigkeit der Streurate und der Plasmafrequenz angegeben als

$$\sigma_{DC}(\omega = 0) = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi}.$$

Die frequenzabhängige Leitfähigkeit ist eine komplexwertige Größe und lässt sich über die Relaxationszeit τ und die Plasmafrequenz ω_p als

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{1}{1/\tau - i\omega}, \tag{1.45}$$

mit den Real- und Imaginärteilen σ_1 beziehungsweise σ_2 in der Form

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \quad \text{und} \quad \sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{1.46}$$

darstellen. Innerhalb des Drude-Modells lassen sich, neben der komplexwertigen Leitfähigkeit, alle optischen Größen vollständig über die Plasmafrequenz ω_p und die Streurate $\gamma_\tau = 1/\tau$ beschreiben. Allgemein gilt $1/\tau << \omega_p$.

1.2.3.1 Charakteristische Frequenzbereiche des Drude-Modells

Alle optischen Größen zeigen, in drei charakteristischen Frequenzbereichen ein unterschiedliches, frequenzbereichsspezifisches Verhalten.

Anhand von Abbildung 1.11 lassen sich, stellvertretend für alle Observablen, bezüglich des relativen Abstandes dieser Messgrößen von der Streurate und der Plasmafrequenz verschiedene Frequenzabhängigkeiten des Real- und Imaginärteils der Leitfähigkeit, erkennen. Diese bereichsspezifischen Eigenschaften stellen eine, für die Diskussion experimenteller Ergebnisse sinnvolle, allgemein gebräuchliche Argumentationshilfe dar.

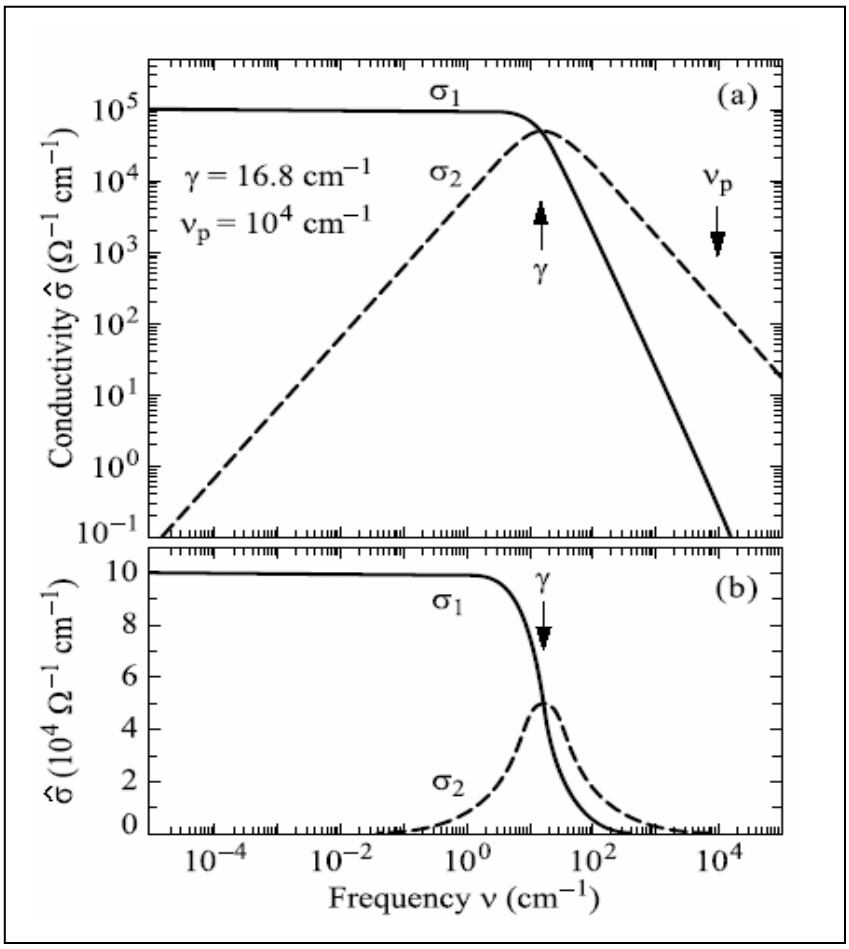


Abbildung 1.11

Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ berechnet nach Drude für typische Werte der Drude-Parameter, Plasmafrequenz $\omega_p = 10^4 cm^{-1}$ und Streurate $\gamma_\tau = 16{,}8 cm^{-1}$ a) logarithmische und b) lineare Skalierung der Leitfähigkeit. [13].

Das Hagen-Rubens-Regime ist für niedrige Frequenzen definiert. Was „*niedrig*“ bedeutet, ist vom jeweiligen Material abhängig. Der Gültigkeitsbereich, innerhalb dessen eine Beschreibung nach dem Hagen-Rubens-Regime sinnvoll erscheint, lässt sich durch die Abschätzung $\omega\tau << 1$ abgrenzen. In diesem Frequenzbereich werden die optischen Eigenschaften eines Systems hauptsächlich durch die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} bestimmt. Für den frequenzabhängigen Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit σ_1 beziehungsweise σ_2 gilt

$$\sigma_{DC} \approx \sigma_1(\omega) >> \sigma_2(\omega), \tag{1.47a}$$

$$\sigma_2(\omega) \approx \sigma_{DC}\omega\tau = \frac{\omega_p^2\tau^2}{4\pi}\omega << \sigma_1(\omega). \tag{1.47b}$$

Die Reflektivität lässt sich in Abhängigkeit der Drude-Parameter σ_{DC}, τ und ω_p angeben als

$$R(\omega) \approx 1 - \left(\frac{2\omega}{\pi\sigma_{DC}}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{8\omega}{\omega_p^2\tau}\right)^{1/2}. \tag{1.48}$$

Der Übergangsbereich stellt den Frequenzbereich dar, der durch die beiden Frequenzen der Streurate $\gamma_\tau = 1/\tau$ und die Plasmafrequenz ω_p begrenzt wird. Im Gegensatz zum Hagen-Rubens-Regime kann der Ausdruck $(\omega\tau)^2$ in Gleichung (1.46) nicht vernachlässigt werden. Wie auch in Abbildung 1.11 ersichtlich, definiert die Streurate γ_τ die Übergangsfrequenz, bei der die Leitfähigkeitsbeiträge σ_1 und σ_2 der komplexwertigen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ einander gleichen. Für $\omega >> \gamma_\tau$ ergibt sich in erster Näherung

$$\sigma_1(\omega) \approx \frac{\sigma_{DC}}{(\omega\tau)^2} \quad \text{und} \quad \sigma_2(\omega) \approx \frac{\sigma_{DC}}{\omega\tau}. \tag{1.49}$$

Für höhere Frequenzen folgt daraus eine Dominanz des Imaginärteils der Leitfähigkeit relativ zum Betrag des realen Anteils. Die Reflektivität kann wie folgt angegeben werden:

$$R(\omega) \approx 1 - \frac{2}{\omega_p\tau} \approx 1 - \frac{1}{(\pi\sigma_{DC}\tau)^{1/2}}. \tag{1.50}$$

Der transparente Bereich umfasst alle Frequenzen, welche größer als die Plasmafrequenz ω_p sind. Für diesen Frequenzbereich sind der signifikante Abfall der Reflektivität und der Leitfähigkeit charakteristisch. Für die frei beweglichen Elektronen wird es mit proportional zur Frequenz schnellerem Wechsel von Betrag und Richtung der anregenden elektromagnetischen Felder zunehmend unmöglich, auf diese Änderung zu reagieren.

In Folge dessen wechselwirkt die elektromagnetische Strahlung weniger mit den Elektronen; sie gelangt gleichermaßen ungestörter durch das Metall, die Reflektivität nimmt ab. Für höherfrequente Strahlung mit $\omega > \omega_p$ werden Metalle somit transparent. Die Beiträge der komplexen Leitfähigkeit fallen in diesem Frequenzbereich mit zunehmender Frequenz kontinuierlich wie folgt ab:

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-2} \quad \text{und} \quad \sigma_2(\omega) \propto \omega^{-1}. \tag{1.51}$$

1.2.3.2 Grenzen und Erweiterungen des Drude-Modells

Die Temperaturabhängigkeit von Metallen wird in der Definition der Drude-Parameter τ und ω_p und somit auch bei daraus abgeleiteten Darstellungen optischer Messgrößen nicht explizit berücksichtigt.

Für die DC-Leitfähigkeit σ_{DC} kann, unabhängig vom Drude-Modell, die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes $\rho(T)$ mit Hilfe der Bloch-Grüneisen-Theorie über Gleichung (1.7) beschrieben werden. Dem Ansatz nach Bloch-Grüneisen liegt wiederum das Debye-Modell zugrunde, welches die Streuung der Elektronen an Phononen als die alleinige Ursache der Temperaturabhängigkeit betrachtet. Nach der Matthiesen-Regel summieren sich die Effekte der Elektronenstreuung an Phononen mit allen weiteren Streubeiträgen (siehe Gleichung (1.8) in Abschnitt 1.1.1) linear zu einem spezifischen Gesamtwiderstand $\rho(T)$:

$$\frac{1}{l(T)} = \frac{1}{l_{imp}} + \frac{1}{l_{Phonon}(T)}, \quad \text{mit} \quad \rho(T) = \rho_0 + \rho_{Phonon}(T).$$

Da nach Gleichung (1.4) die Relaxationszeit τ direkt proportional von der mittleren freien Weglänge, respektive der Streulänge l, abhängt, kann bei Gültigkeit der Matthiesen-Regel und der Annahme einer ausschließlich durch Phononen hervorgerufenen

Temperaturabhängigkeit bei Metallen nach dem Debeye-Modell davon ausgegangen werden, dass über die Definition der Streurate $\gamma_\tau = 1/\tau$ für den Elektron-Phonon-Streuprozess die Temperaturabhängigkeit über $\gamma_{Phonon}(T) = 1/\tau_{Phonon}(T)$ in die Beschreibung nach Drude gleichermaßen „übernommen" wird.

Die Berücksichtigung klassischer „Size Effekte" in der Drude-Theorie ist sowohl bei der Relaxationszeit τ als auch bei der Plasmafrequenz ω_p per Definition nicht enthalten. Beide Parameter hängen nicht explizit von Raumkoordinaten ab.

Ein Einfluss der räumlichen Begrenzung bei realen Medien wirkt sich indirekt, über die Abhängigkeit der Streurate vom Oberflächenanteil am Gesamtvolumen, auf die Beschreibung freier Elektronen nach Drude aus. Die Streurate lässt sich, ohne Beschränkung der allgemeinen Gültigkeit, für reale Systeme angeben zu

$$\gamma_\tau(\omega, d) = \gamma_s(d) + \gamma_\tau(\omega)_{bulk}\,, \tag{1.52}$$

mit der Oberflächenstreurate $\gamma_s(d)$, vergleiche Gleichung (1.9) und der resultierenden Streurate aller Beiträge von Streuprozessen im Volumenbereich des Mediums $\gamma_\tau(\omega)_{bulk}$. Dabei berücksichtigt der Rauhigkeitsparameter $\alpha(d)=1-p$ über den Spiegelparameter p die klassischen Size Effekte im Rahmen der Fuchs-Sondheimer-Theorie [36-37].

Eine Verallgemeinerung der Drude-Theorie ist über die bisher vorgestellten Ergänzungen zur Temperaturabhängigkeit und Berücksichtigung räumlich begrenzten Elektronentransports hinaus in vielfältiger Art und Weise möglich.

Bei zweidimensionalen Systemen wird häufig eine verallgemeinerte Drude-Theorie für die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse verwendet, bei der, neben der Frequenzabhängigkeit der Streurate, die Plasmafrequenz als schichtdickenabhängig angenommen wird [33-35]. Prinzipiell lassen sich experimentelle Daten unter Verwendung eines erweiterten Parametersatzes besser simulieren; eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist somit nicht verwunderlich.

Ein weiterer Ansatz wird durch die Verallgemeinerung der Drude-Theorie durch Betrachtung teilinelastischer Stoßprozesse der Elektronen nach N.V. Smith präsentiert [113]. Ein elektromagnetischer Impuls, welcher zum Zeitpunkt $t=0$ auf ein Elektronensystem trifft,

bewirkt eine resultierende Bewegung der Elektronen, die über einen zeitlich veränderlichen Elektronenstrom *j(t)* dargestellt werden kann. Die frequenzabhängige komplexe Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ ergibt sich dann als Fouriertransformierte von *j(t)*:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \int_0^\infty j(t)\exp(i\omega t)dt \,. \tag{1.53}$$

Für einen zeitlich scharfen Impuls des elektromagnetischen Feldes ist der Einfluss auf die Elektronenbewegung zum Zeitpunkt *t=0* gegenüber anderen Wechselwirkungen dominant, und die Elektronen bewegen sich nahezu ideal frei, resultierend in einem entsprechenden Ausdruck für den Elektronenstrom zu diesem initialen Zeitpunkt [113]:

$$j(t=0) = ne^2 / m \;.$$

Der Realteil der komplexwertigen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ ergibt unter Verwendung von *j(t=0)* und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass *j(t)* und $\hat{\sigma}(\omega)$ Fouriertransformierte der jeweils anderen Größe darstellen, den folgenden Ausdruck [113]:

$$\int_0^\infty \sigma(\omega)d\omega = \left(\frac{\pi}{2}\right)j(0) = \frac{\omega_p^2}{8}, \tag{1.54}$$

wobei die Plasmafrequenz eingeführt wurde als $\omega_p^2 = 4\pi ne^2 / m$. Der induzierte Strom nimmt mit der Zeit ab. Diese Zeitabhängigkeit wird über die Relaxationszeit τ wie folgt abgebildet:

$$j(t)/j(0) = \exp(-t/\tau) \,. \tag{1.55}$$

Einsetzen dieser Abhängigkeit in Gleichung (1.53) führt letztlich zur Darstellung der komplexen Leitfähigkeit im Bild des Drude-Modells entsprechend Gleichung (1.46).

Unter Verwendung der Poisson-Statistik kann für ein Elektron, welches zeitlich zufällig verteilte Kollisionen mit einem mittleren Zeitintervall τ zwischen zwei Stoßereignissen erfährt, die Wahrscheinlichkeit für *n* Zusammenstöße innerhalb des Zeitintervalls *(0,t)* durch die Poisson-Verteilung gegeben zu

$$p_n(0,t) = (t/\tau)^n \exp(-t/\tau)/n! \,. \tag{1.56}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass kein Stoßereignis stattfindet, beträgt *exp(-t/τ)*. Entsprechend kann Gleichung (1.56) als erster Term in der Reihendarstellung betrachtet werden, welche alle nachfolgenden Kollisionen mit berücksichtigt:

$$j(t)/j(0) = \exp(-t/\tau)\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n (t/\tau)^n / n!\right]. \tag{1.57}$$

Der Koeffizient c_n berücksichtigt den Anteil der ursprünglichen Elektronengeschwindigkeit, welcher nach der n-ten Kollision noch erhalten ist. Eingesetzt in Gleichung (1.54) ergibt sich die generalisierte Darstellung der Leitfähigkeit in einem gleichermaßen modifizierten Drude-Modell als

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{ne^2\tau/m}{(1-i\omega\tau)}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1-i\omega\tau)^n}\right]. \tag{1.58}$$

Die Einführung teilinelastischer Stoßprozesse in Gleichung (1.58) ist der zentrale Ansatz, welcher dieser generalisierten Formulierung der Drude-Theorie zugrunde liegt.

Verglichen mit frequenzabhängigen Streuraten oder filmdickenabhängigen Plasmafrequenzen [33-35] erscheint diese Überlegung durchaus vielversprechend. Ein teilinelastischer Stoßprozess von ansonsten frei beweglichen Elektronen gleicht eher dem Bild eines realen Gases und entspricht damit durchaus einem denkbaren Szenario.

Kapitel 2

Stand der Forschung

Sehr dünne Metallfilme werden nach geschlossenen und inhomogenen Systemen unterschieden. Das Auftreten einer geschlossenen Bedeckung wird unterhalb von etwa 5 bis 10 nm nur in sehr wenigen Fällen beobachtbar und wenn, dann nur bei sehr tiefen Temperaturen, da erst dann die sublimierten Atome bei Auftreffen auf die Substratoberfläche nicht mehr in der Lage sind, sich zu bewegen. Diese gleichermaßen eingefrorenen Positionen der bei Sublimationsprozessen auf der Substratoberfläche statistisch verteilt eintreffenden Atome, führen letztlich zu geschlossenen, sehr dünnen Metallschichten. Bei Erwärmung dieser Systeme werden die Metallatome durch Diffussionsprozesse auf der Substratoberfläche die energetisch günstigsten Positionen, entsprechend minimaler potenzieller Gesamtenergie der Oberfläche, einnehmen. Bei Metallbedeckungen auf isolierenden Substratoberflächen unterhalb der Perkolationsschwelle bilden sich unregelmäßig angeordnete Inselverteilung metallischer Cluster.

Bei zunehmenden nominalen Filmdicken wird ein Phasenübergang von isoliertem Verhalten zu elektrisch leitendem Verhalten an der sogenannten Perkolationsschwelle beobachtet. Die Perkolationsschwelle $\Phi_{Vpercolation}$ ist als der Bedeckungsgrad definiert, ab dem für den Volumenanteil Φ_V eines Metalls in der Oberflächenschicht erstmals ein, mit Bezug auf die DC-Leitfähigkeit geschlossener, elektrisch leitender Pfad entsteht. Die nominelle Filmdicke an der Perkolationsschwelle ist stark vom sublimierten Metall und dem Substrat abhängig.

2.1 DC-Elektronentransport in dünnen Metallfilmen

Historisch gesehen stellten DC-Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Metallfilmen lange Zeit die einzige Möglichkeit dar, den elektronischen Transport dieser Systeme zu untersuchen. Size Effekte sind die prominentesten Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Im Bereich der klassischen Size Effekte wurden bereits in den Jahren zwischen 1950 und 1960 recht umfangreiche Untersuchungen zum elektronischen DC-Transport an dünnen Metallfilmen durchgeführt. Diese Effekte werden durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche hervorgerufen und treten immer dann in Erscheinung, wenn der Anteil der Oberfläche am Gesamtvolumen des betrachteten Systems entsprechend groß wird. Für dünne Metallfilme lassen sich für den Spezialfall frequenzunabhängigen Elektronentransports die klassischen Size Effekte beispielsweise anhand der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes nachweisen. Ein Anstieg der Debye-Temperatur Θ_D ist in diesem Fall charakteristisch für den dominanten Einfluss der Oberflächenstreuung der Elektronen, welche, durch den daraus resultierenden, hohen und temperaturunabhängigen Restwiderstand bedingt, den Übergang zum temperaturabhängigen Bereich bei Metallen entsprechend zu höheren Temperaturen hin verschiebt, vergleiche auch Abbildung 2.1.

Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen in diesem Forschungsgebiet. Der aktuelle Stand der Forschung wird sehr gut zusammengefasst in einer Arbeit von U. Kästle [18] präsentiert. In dieser Arbeit wurde an sehr dünnen Goldfilmen eine Drift der Debye-Temperatur sehr gründlich untersucht.

Generell sind die experimentellen Möglichkeiten so weit fortgeschritten, dass bei der Beobachtung von klassischen Size Effekten sehr genau geprüft werden muss, ob das beobachtete Verhalten der Messgröße nicht auch charakteristisch für Quantum Size Effekte sein kann. Abbildung 2.2 präsentiert eine Messung der Temperaturabhängigkeit der DC-Leitfähigkeit eines dünnen Goldfilms, in der das Problem der Unterscheidbarkeit zwischen klassischen und quantenmechanischen Size Effekten offensichtlich wird.

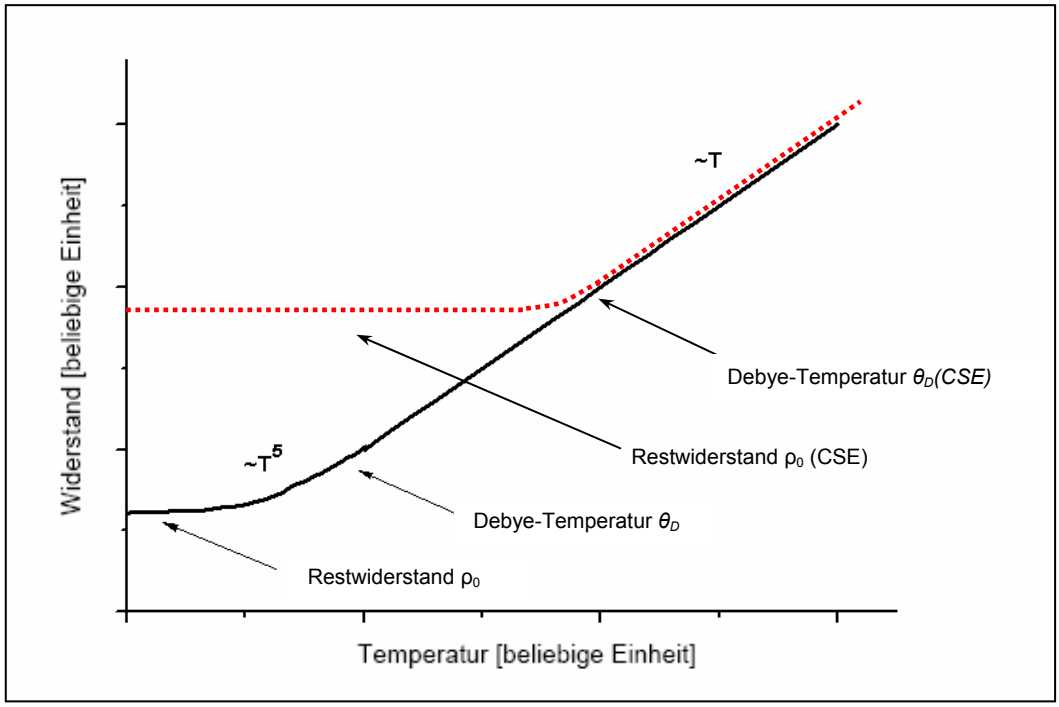


Abbildung 2.1

Darstellung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Metallen. Die Linie kennzeichnet das normale Verhalten von makroskopisch ausgedehnten Proben. Die gestrichelte Linie stellt die Situation für einen dünnen metallischen Film dar. Der dominante Einfluss der Oberflächenstreuung der Elektronen bewirkt über einen stark erhöhten Restwiderstand eine Verschiebung der Debye-Temperatur Θ_D zu höheren Temperaturen.

Die Quantum Size Effekte und die klassischen Size Effekte unterscheiden sich signifikant in Theorie und experimenteller Beobachtung. Es existieren viele Veröffentlichungen auf dem Gebiet der klassischen Size Effekte, aber nur wenige Arbeiten zum quantenmechanischen Pendant, da diese Experimente, aufgrund der Überlagerung der klassischen, beziehungsweise quantenmechanischen Signaturen, sehr schwierig zu interpretieren sind. In Abbildung 2.2 wird diese Situation anhand der Ergebnisse von Messungen der spezifischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme verschiedener Dicken und Elektronendichten *n* vorgestellt.

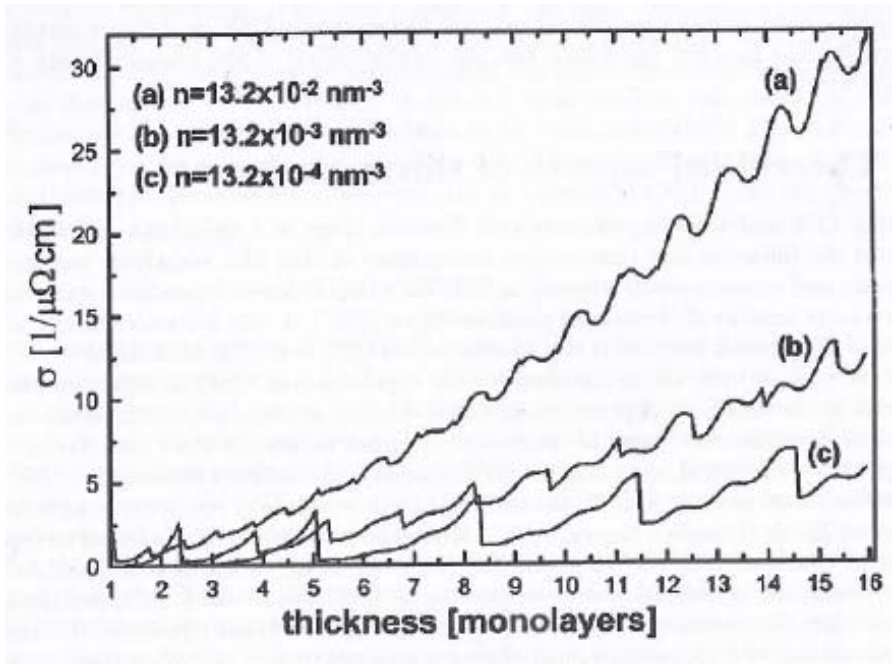


Abbildung 2.2

Berechnung der Dickenabhängigkeit der DC-Leitfähigkeit von dünnen Metallfilmen für verschiedene Elektronendichten *n* nach einem Experiment von J.Th.M. De Housson et al. [110]. Die Quantum Size Effekte zeigen diskrete Stufen in der Leitfähigkeit (c), während die klassischen Size Effekte nur langsame Oszillationen mit der Periodizität der Dicke einer Monolage (a) verursachen. Die Überlagerung beider Effekte (b) erschwert sehr häufig die Unterscheidbarkeit zwischen beiden Effekten.

Durch verbesserte technische Bedingungen bleibt das Forschungsgebiet frequenzunabhängigen Elektronentransports, bis in die heutige Zeit hinein, sehr lebendig. Beispielsweise erlaubt die Kontrolle über Selbstordnungseffekte die Herstellung exakt definierter, regelmäßig strukturierter, dünner Metallfilme. Die Kenntnis dieser Strukturinformation an sich ermöglichte dann neue, seither nicht zugängliche Vergleiche zwischen Theorie und Experiment im Bereich der *Size Effekte*. Eine gute Übersicht über den aktuellen Erkenntnisstand findet sich in der Arbeit von U. Kästle über temperaturabhängige Untersuchungen der DC-Leitfähigkeit dünner strukturierter Goldfilme [18].

2.2 AC-Elektronentransport in dünnen Metallfilmen

2.2.1 Effective Medium Theorien

Optische Untersuchungen an inhomogenen Systemen lassen sich unter Verwendung gemittelter, effektiver Größen gut beschreiben. Erste Untersuchungen wurden von C.G. Granqvist und O. Hunderi mit Transmissionsmessungen an Goldcluster auf Glassubstraten durchgeführt [19]. Die experimentellen Daten konnten über die Effective Medium Theorie (EMT) nach Maxwell-Garnett interpretiert werden. Dabei wurden die Cluster über das Drude-Modell mit angepassten Parametern γ_τ und ω_p größenabhängig beschrieben. Die Kenntnis der Filmstruktur wird für eine derartige Auswertung essentiell benötigt. In der Folgezeit wurden weitere Untersuchungen unter dem Aspekt der Anwendbarkeit verschiedener Varianten der Beschreibung nach Maxwell-Garnett [20] und Bruggeman [21] hauptsächlich von der Göteborger Gruppe um Granqvist, Niklasson und Hunderi durchgeführt [22].

Die Beschreibung über diese herkömmlichen Effective Medium Theorien (EMT) gilt allerdings nur für metallische Inselfilme mit geringem Bedeckungsgrad. Für höhere Füllfaktoren und speziell für Bedeckungen im Bereich der Perkolationsschwelle p_c sind diese theoretischen Ansätze nicht anwendbar.

Die „General Aggregate Theory“ und die „Scaling Theory“ adressiert das prinzipielle Versagen der herkömmlichen EMT mit dem Argument, dass die quasistatische Annahme für die dielektrische Funktion an der Perkolationsschwelle ungültig ist [23,24]. Dies wird mit der Unsinnigkeit der Notation der Dielektrischen Funktion für den Fall begründet, dass die Cluster mit elektromagnetischer Strahlung auf einer Längenskala $L_D(\omega)$ wechselwirken, welche viel kleiner als die entsprechende Korrelationslänge ξ in Gleichung (1.28) für Inter-Cluster-Wechselwirkungen ist. In Abbildung 2.3 wird, exemplarisch für die Effective Medium Theorien, anhand der EMA die Leitfähigkeit eines zweidimensionalen, inhomogenen Metallfilms im Vergleich zu den entsprechenden experimentell bestimmten Daten vorgestellt.

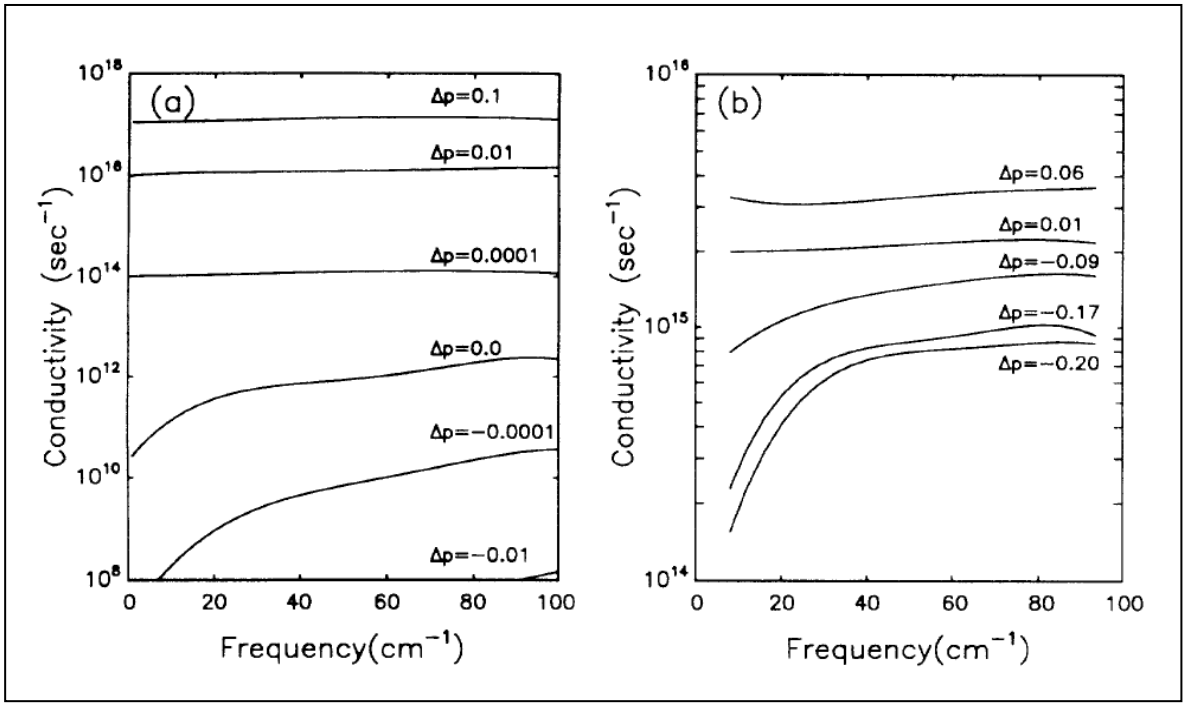


Abbildung 2.3

Vergleich der Leitfähigkeit im ferninfraroten Spektralbereich für ein zweidimensionales Arrangement statistisch in Größe und relativen Abstand zueinander verteilter Metallcluster eines dünnen Quecksilberfilms mit den Vorhersagen der EMA [117]. a) Berechnungen der Leitfähigkeit nach dem EMA-Modell. b) experimentell bestimmte Leitfähigkeit. In diesen Abbildungen gilt $\Delta p \equiv (\Phi_V - \Phi_{V percolation})$.

Im direkten Vergleich der simulierten und gemessenen Daten fällt neben einer qualitativ richtigen Darstellung deutlich die Abweichung in den tatsächlichen Werten der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit auf. Diese mangelhafte quantitative Reproduzierbarkeit experimenteller Ergebnisse motivierte letztlich die Entwicklung fortgeschrittener Beschreibungen, welche beispielsweise im Rahmen der Scaling Theorie gegeben wird.

In optischen Messungen der Reflexion und Transmission perkolierter Goldfilme im MIR und FIR konnte die Gültigkeit des „Scaling Models“ von Y. Yagil *et al.* qualitativ, sowie eingeschränkt auch quantitativ, verifiziert werden [24]. Abbildung 2.4 zeigt den Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationsergebnissen des „Scaling Models“.

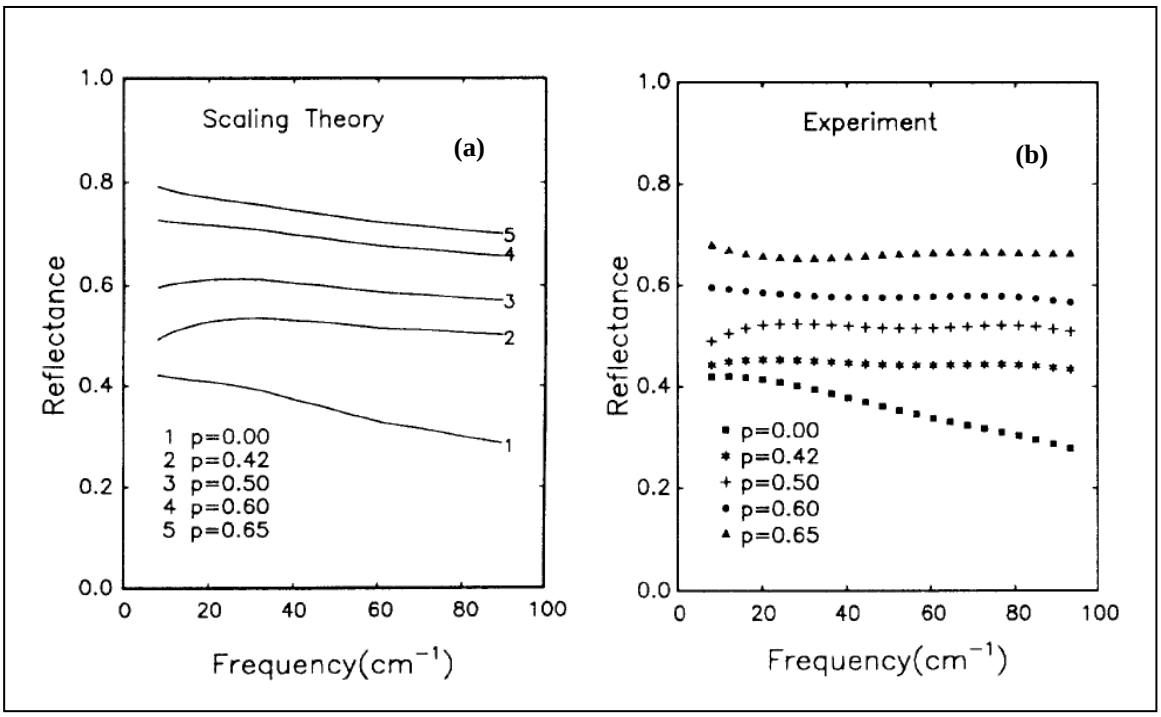


Abbildung 2.4

Reflexionsspektrum für ein zweidimensionales Arrangement von statistisch in Größe und relativen Abstand untereinander verteilter Metallcluster eines dünnen Quecksilberfilms im ferninfraroten Spektralbereich, a) berechnet nach der Scaling Theorie. b) berechnet nach der EMA [117]. In diesen Abbildungen gilt $p \equiv \Phi_V$.

Die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten ist offensichtlich gegenüber den Beschreibungen nach einfachen Ansätzen der EMT, wie beispielsweise der EMA, insbesondere quantitativ, wesentlich verbessert. Bei höheren Bedeckungsgraden besteht allerdings nach wie vor eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment.

Diese Abweichungen können, unter anderem, sowohl bei der General Aggregate Theorie als auch bei der Scaling Theorie durch die Vernachlässigung der Beiträge der Oberflächenplasmonenmodi hervorgerufen werden.

Die Einführung kritischer Exponenten in EMT ermöglicht eine verbesserte Beschreibung der Realität. Weiterhin muss gleichermaßen die Struktur der dünnen Metallfilme explizit mit in die Betrachtung einbezogen wird. Das wird sowohl bei der Bestimmung der effektiven dielektrischen Funktion bei Brouers *et al*. [28],

als auch bei der alternativen Beschreibung über eine „Renormalization-Group-Theory“-Prozedur [30-31] festgestellt. In beiden Ansätze sind die optischen Eigenschaften granularer Filme abhängig von den Oberflächenplasmonenmodi und den kritischen Exponenten oberhalb der Perkolationsschwelle.

Beispielsweise berechnet sich die Dielektrische Funktion über den Ansatz der „Renormalization-Group-Theory“ für beliebige Füllfaktoren unter Verwendung eines effektiven Drude-Formalismus derart, daß die kritischen Exponenten explizit dargestellt werden können. Die effektive Polarisation P und die effektive Leitfähigkeit σ_{eff} zeigen folgende Abhängigkeit von dem Bedeckungsgrad Φ_V nahe der Perkolationsschwelle $\Phi_{Vpercolation}$:

$$P = P_0 \left| \Phi_V - \Phi_{Vpercolation} \right|^{-s^{**}} \tag{2.3}$$

$$\sigma_{eff}^2 \propto \left(\Phi_V - \Phi_{Vpercolation} \right)^{t^*} \tag{2.4}$$

Die Übereinstimmung wird durch Vergleich der experimentell an dünnen Metallfilmen ermittelten Werte für s^{**} und t^* ($s^{**}=0,75\pm0,05$, $t^*=2,2\pm0,1$) mit den theoretisch für zweidimensionale Systeme berechneten Werten ($s_{th}^{**}=0,73$, $t_{th}^{*}=1,94$) offensichtlich [30, 32].

2.2.2 Beschreibung dünner Metallfilme nach dem Drude-Modell

Die bisher vorgestellten Arbeiten zu frequenzabhängigen Elektronentransport in dünnen Metallfilmen untersuchten die elektronischen Transporteigenschaften unter dem Blickwinkel der elektromagnetischen Wechselwirkung in inhomogenen Systemen, und zwar über entsprechend klein dimensionierte räumliche Abmessungen gemittelter, effektiver Größen, wie beispielsweise die effektive dielektrische Funktion oder die effektive Leitfähigkeit. Seit etwa 15 Jahren werden auch grundsätzlich alternative Ansätze verfolgt, um die optischen Eigenschaften an diesen Systemen beschreiben zu können. Das sind sowohl Bemühungen, die an sich nur für homogene Systeme gültige Drude-Theorie zu modifizieren, als auch Ansätze, die elektromagnetischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche zweier Medien, bei bekannter Verteilung und Geometrie der Metallcluster, streng analytisch zu berechnen.

In Arbeiten von G. Fahsold und A. Pucci et al. wurden in den Jahren 1999 bis 2003 experimentelle Daten aus Transmissionsmessungen an dünnen Metallfilmen auf isolierenden Substraten im mittleren IR auf Basis eines modifizierten Drude-Modells analysiert [33-35]. Bei Messungen an dünnen Eisenfilmen auf MgO(001) beispielsweise wurde ein MIT bei der nominellen Schichtdicke von 1nm beobachtet, wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist:

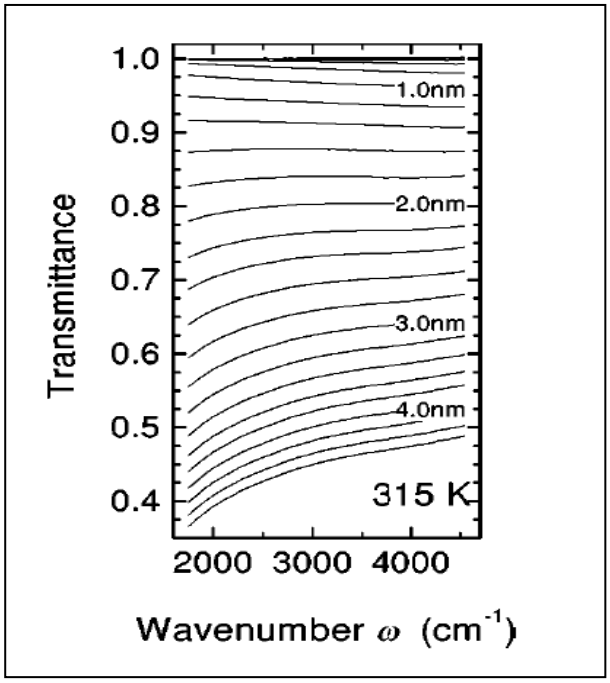


Abbildung 2.5

Transmissionsspektren gemessen bei senkrechtem Einfall im MIR an dünnen Eisenfilmen auf MgO(001) bei 315K.

Das modifizierte Drude-Modell, welches zur Beschreibung der experimentellen Beobachtungen verwendet wurde, basiert auf der Annahme frequenz- und schichtdickenabhängiger Drude-Parameter:

$$\omega_p(\omega, d) = \beta(d)\omega_p(\omega)_{bulk} \tag{2.5}$$

$$\gamma_\tau(\omega, d) = \gamma_s(d) + \gamma_\tau(\omega)_{bulk}\,. \tag{2.6}$$

Die Darstellung der Streurate wurde analog zu Gleichung (2.6) bereits einige Jahre zuvor bei der Berücksichtigung von CSE innerhalb von Interpretationen experimenteller Daten über EMT, beispielsweise in den Arbeiten von Granqvist et al. [38], vorgestellt. Die Oberflächenstreurate ist über den Rauhigkeitsparameter *α(d)*, wie bereits in Gleichung (1.53) vorgestellt, definiert. Die Frequenzabhängigkeit der Streurate des Volumenmaterials ergibt sich nach Literaturangaben mit γ^0 und β als Fitparameter zu

$$\gamma_\tau(\omega)_{bulk} = \gamma^0 + \beta(d)\omega^2 . \tag{2.7}$$

Die Wahl einer schichtdickenabhängigen Plasmafrequenz ist neu im Ansatz von Pucci et al. Die Frequenzabhängigkeit der Plasmafrequenz wird aus Messungen dickerer Filme bestimmt. Der Skalierungsfaktor *β(d)* berücksichtigt QSE und Depolarisationseffekte. Die Beschreibung experimenteller Daten mit *α(d)* und *β(d)* wird in Abbildung 2.6 vorgestellt:

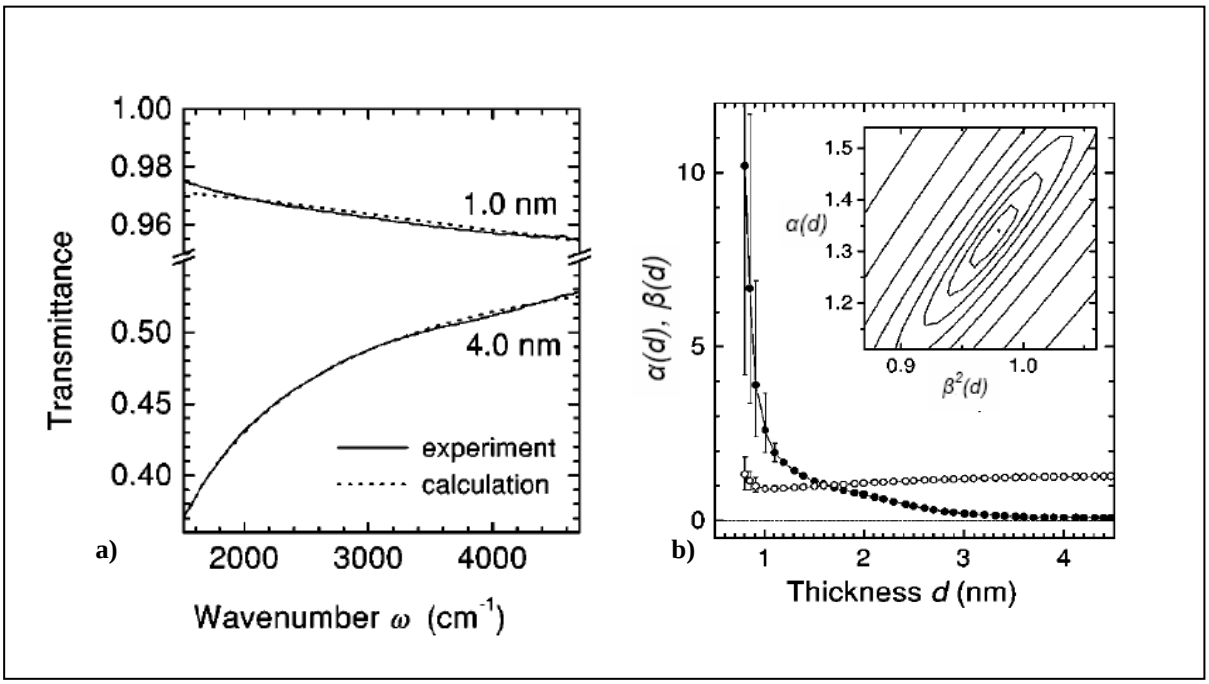


Abbildung 2.6

Transmissionsspektren von 1nm und 4nm dicken Eisenfilmen auf MgO(001), gemessen bei 315K. a) Vergleich zwischen Experiment und Simulation nach der modifizierten Drude-Theorie nach Pucci et al.; b) Darstellung der Schichtdickenabhängigkeit der verwendeten Fitparameter *α(d)*und *β(d)*.

Unter Verwendung der zwei Fitparameter $\alpha(d)$ und $\beta(d)$ können die Ergebnisse der Transmissionsmessungen aus Abbildung 2.5 sehr gut simuliert werden. Das Resultat dieser Simulationen wird in Abbildung 2.6a vorgestellt. Neben einer schwachen Schichtdickenabhängigkeit des Rauhigkeitsparameters $\alpha(d)$ wird von einer sehr starken Zunahme des Fitparameters $\beta(d)$ mit abnehmender Schichtdicke berichtet, siehe Abbildung 2.6b.

Als Fazit der Arbeiten von Pucci et al. können geschlossene dünne Metallfilme über die Gleichungen (2.5) und (2.6) gut beschrieben werden. Eine Einschränkung wird jedoch für nichtgeschlossene Filme gemacht. Bei granularen Filmen, respektive Filmdicken von kleiner 1nm in dem in Abbildung 2.5 vorgestellten Experiment, versagt dieser Ansatz.

Die verallgemeinerte Drude-Theorie in der Version nach N.V. Smith ermöglicht es, im Gegensatz zu den Modifikationen nach Pucci et al., die optischen Eigenschaften inhomogener Metallfilme zu simulieren [113]. Bei der Betrachtung wird die Wechselwirkung der Elektronen durch teilinelastische Stoßprozesse beschrieben. Ein Vergleich dieser, bezüglich der Stoßprozesse den Teilchenwechselwirkungen in einem realen Gas nachempfundenen, verallgemeinerten Drude-Theorie mit experimentellen Beobachtungen wird in Abbildung 2.7, mit der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit von flüssigen Quecksilberfilmen, vorgestellt.

Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem simulierten Verlauf der Leitfähigkeit weist auf die Stärke dieses Modells hin. Für inhomogene metallische Filme auf isolierenden Substraten fordert die Generalisierung der Drude-Theorie nach N.V. Smith die Existenz eines Maximums in der Leitfähigkeit im infraroten Wellenlängenbereich [113]. Keine andere Variante der Drude-Theorie postuliert die Existenz dieses Infrarotpeaks mit einer vergleichbaren Bestimmtheit.

Der Übertragbarkeit dieser Vorhersage auf granulare Metallfilme, welche auf Oberflächen von isolierenden Festkörpern aufgewachsen sind, widerspricht prinzipiell nichts. Von einer Anwendung der Drude-Theorie mit teilinelastischer Wechselwirkung bei Elektronenstößen nach N. V. Smith auf die Beschreibung elektronischer Transporteigenschaften in dünnen Metallfilme wurde in der Literatur seither noch nicht berichtet.

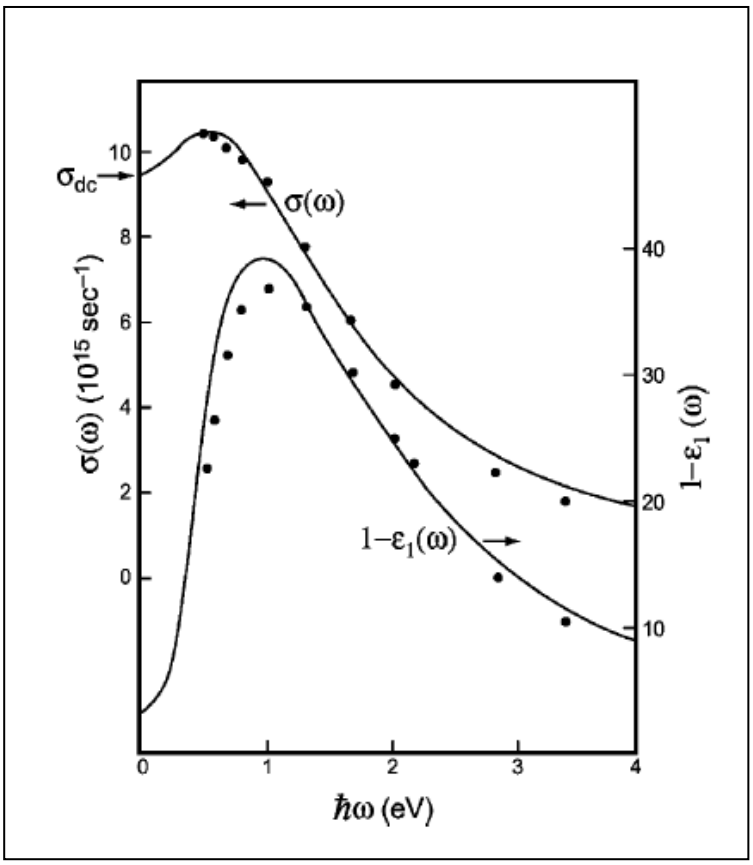


Abbildung 2.7

Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Leitfähigkeit von flüssigem Quecksilber. Die Punkte repräsentieren die experimentellen Ergebnisse. Die Kurven wurden nach dem generalisierten Drudemodell nach N.V. Smith berechnet [113].

2.2.3 Beschreibung dünner Metallfilme nach Bedeaux und Vlieger

Bei der Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften über die Betrachtung der Fresnel-Koeffizienten für Reflexion und Transmission sind die Oberflächeneigenschaften und Topologie von entscheidender Bedeutung. Eine Lösung der Maxwell-Gleichungen in der Oberflächenregion erfordert eine präzise Kenntnis der Anschlussbedingungen der elektromagnetischen Felder in den beiden angrenzenden Medien.

Für komplexe Grenzflächen, wie beispielsweise rauhe Oberfächen oder granulare Filme mit statistisch auf einem Substrat verteilten Inseln mit Größen im nm-Bereich, ist diese Berechnung eine nicht triviale Aufgabe. Im Fall von metallischen Inseln werden bei Energien im sichtbaren Wellenlängenbereich so genannte „Mie-Resonanzen“ angeregt. Diese Anregungsmoden beeinflussen wiederum sehr stark die Topologieabhängigkeit der optischen Eigenschaften [39].

Diese Beobachtungen motivierten Bedeaux und Vlieger Anfang der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts, die optischen Eigenschaften von Oberflächen auf Basis der Gültigkeit der Maxwell-Gleichungen theoretisch zu beschreiben [40]. Der Ansatz dieses Modells besteht darin, die Wechselwirkungen zwischen den Metallclustern einerseits und zwischen der Oberfläche und den Metallclustern andererseits, durch Multipolmomente der Ladungsverteilungen in diesen Clustern und deren Spiegelladungsverteilungen im oberflächennahen Substratbereich zu beschreiben, vergleiche auch Abbildung 1.10 in Abschnitt 1.2.2.1.

Der Vergleich dieser theoretischen Beschreibung mit experimentellen Resultaten wurde seither nur im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich an den Systemen $Ag/TiO_2(110)$ [42], $K/SiO_2/Si(001)$ [43], $Ag/MgO(100)$ [44-46] und $Au/TiO_2(110)$ [47] untersucht. Es ergaben sich jeweils sehr gute Übereinstimmungen zwischen der theoretischen bestimmten und der experimentell ermittelten Dynamik der Plasmonenanregungen in diesen Systemen. Der Vergleich experimenteller Daten mit der Simulation dieser Ergebnisse nach dem Modell von Bedeaux/Vlieger wird in Abbildung 2.8 vorgestellt.

Abschließend sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass bisher keinerlei temperaturabhängige Messungen der optischen Eigenschaften von dünnen Metallfilmen im Wellenlängenbereich von $600cm^{-1}$ bis $6000cm^{-1}$, dem mittleren infraroten Spektralbereich (MIR), veröffentlicht wurden.

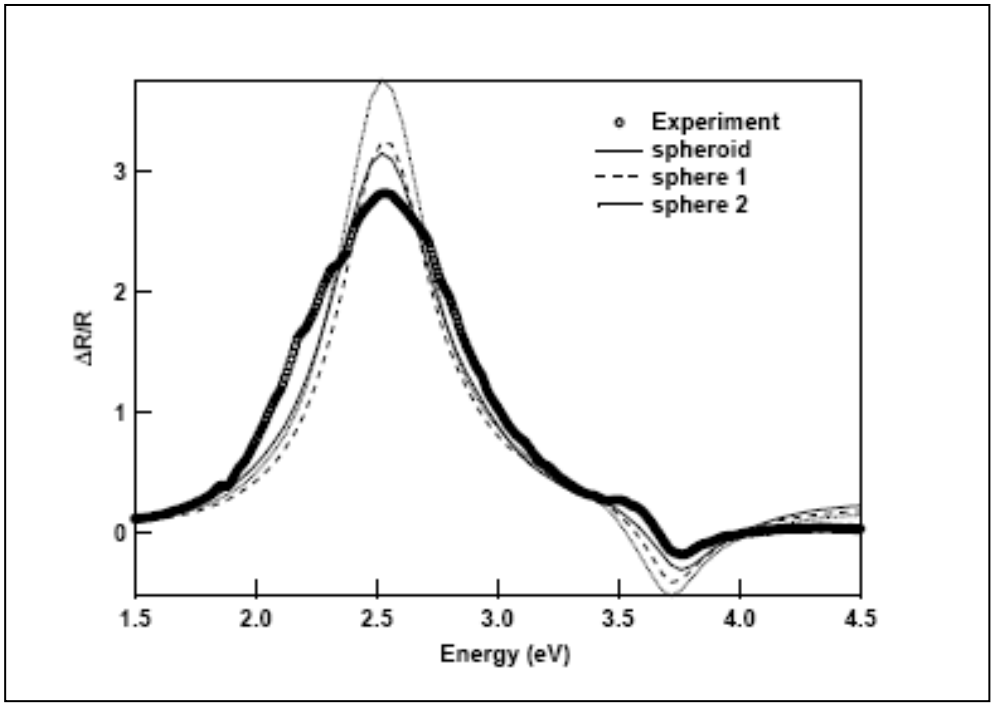


Abbildung 2.8

Theoretische Berechnung nach dem Modell von Bedeaux/Vlieger und experimentelle Daten (Punkte) anhand der Darstellung der differentiellen Reflektivität für einen Silberfilm auf einem MgO(100) Substrat [45]. Es wurden verschiedene Clustergeometrien simuliert.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Experimenteller Aufbau

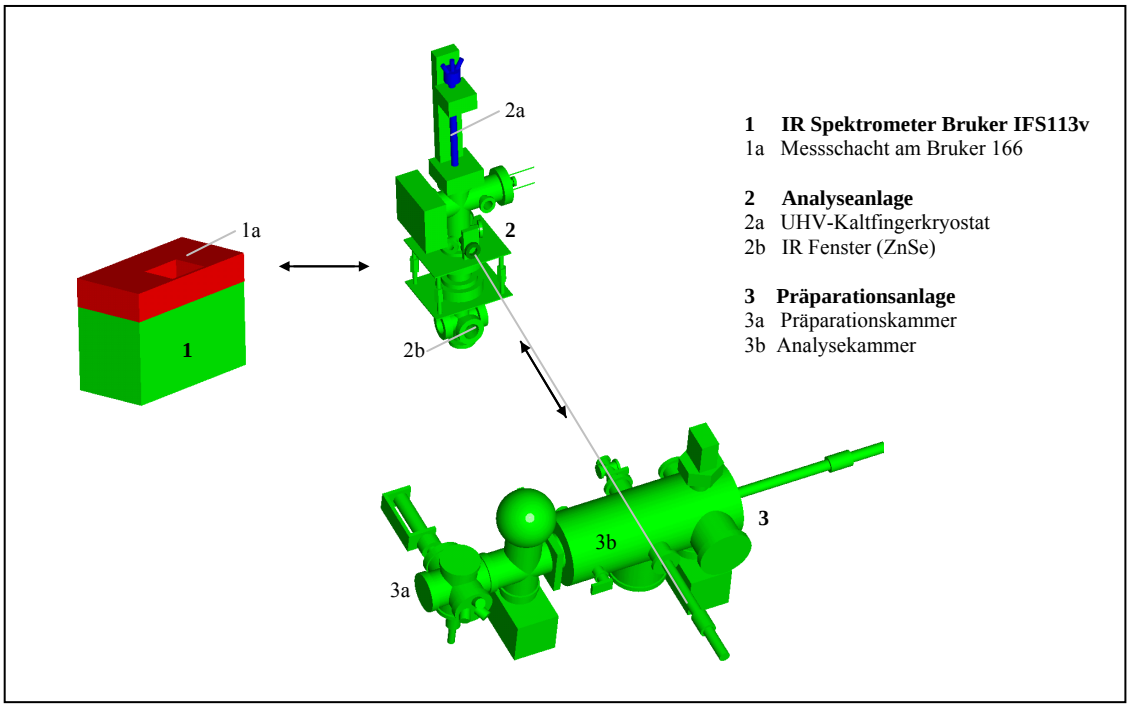


Abbildung 3.1

Überblick über den Gesamtaufbau. In der Präparationsanlage werden die Proben hergestellt (3a) und charakterisiert (3b), anschließend in die Analyseanlage (2) eingeschleust und am Kaltfingerkryostaten befestigt. Diese Anlage wird zum IR Spektrometer (1) transportiert und im Messschacht (1a) eingesetzt. Die Messungen erfolgen durch die IR Fenster (2b) in Reflexion und Transmission durch entsprechende Justage im Spektrometer.

Die Durchführung der Experimente bedingt den Einsatz von drei Apparaturen. In der Präparationsanlage wurde die Probe unter UHV-Bedingungen bei Restgasdrücken von 10^{-10} mbar hergestellt und strukturell charakterisiert.

Mit Hilfe der Analyseanlage wurden die Proben ebenfalls unter UHV-Bedingungen zu einem Fourier-Transformations-Spektrometer, dem Bruker IFS113v, transportiert, im Strahlengang positioniert und deren Reflektivität temperaturabhängig bestimmt.

3.1.1 Die Präparationsanlage

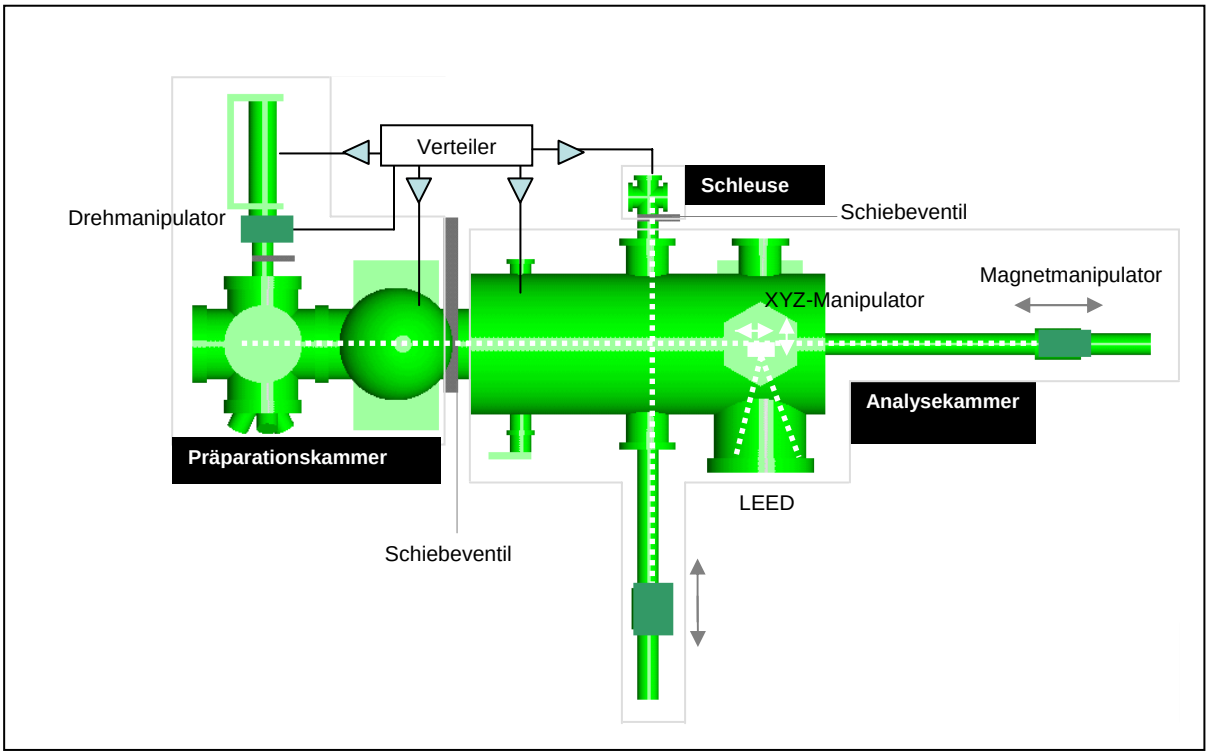


Abbildung 3.2

Aufbau der Präparationsanlage. Die Schleusenkammer ermöglicht das Einbringen von Probenträgern ohne Belüftung der kompletten Anlage. In der Präparationskammer erfolgt das Ausheizen der Probe und des Probenträgers sowie das Aufdampfen von Gold. In der Analysekammer wird mit LEED die Probencharakterisierung vorgenommen. Der Probentransfer erfolgt mit Magnetmanipulatoren.

Ein Überblick der Präparationsanlage wird in Abbildung 3.2 vorgestellt. Diese Apparatur besteht aus drei UHV-Teilkammern und einer HV-Teilkammer. Um die geringen Restgasdrücke in Verbindung mit Probentemperaturen von bis zu 1100°C zu gewährleisten, findet die Probenpräparation in einer Teilkammer der Präparationsanlage, der Präparationskammer, statt. In dieser Kammer werden Basisdrücke von kleiner 10^{-10} mbar erreicht. In der zweiten Teilkammer der Präparationsanlage, der Analysekammer, befindet sich eine Probenaufnahme, die eine Charakterisierung der Probenoberfläche über Elektronenstreuung (LEED) ermöglicht. Beide Teilkammern können durch ein Schiebeventil voneinander getrennt werden, so dass der sehr geringe Restgasdruck in der Präparationskammer im Fall von Störungen in der Analysekammer erhalten bleibt.

Eine Schleusenkammer ist, über ein Schiebeventil separierbar, mit der Analysekammer verbunden. Diese ermöglicht einerseits das Einbringen von Probenträgern ohne Belüftung der kompletten Anlage und andererseits den Transfer zur Analyseanlage.

Um das Abpumpen der Teilkammern sowie die extremen UHV-Bedingungen in der Präparationskammer zu gewährleisten, wird ein Vorpumpstand mit einem Verteiler verwendet. Dieser Verteiler ermöglicht das unabhängige Abpumpen der einzelnen Teilkammern und pumpt differentiell an der Drehdurchführung der Präparationskammer.

Die Vakuumerzeugung in den beiden großen Teilkammern wird über drei verschiedene Pumpstufen realisiert. Über den Verteiler wird ausgehend von Normaldruck ein Hochvakuum im Bereich von ca. $2x10^{-5}$ mbar mit Hilfe eines Turbomolekularpumpstandes hergestellt. Bei diesem Prozess werden die jeweilige Kammer und die dazu gehörige Ionengetterpumpe mittels Heizbändern auf etwa 150°C geheizt. Dann wird die entsprechende Ionengetterpumpe eingeschaltet und die jeweils zur Kammer gehörende Titansublimationspumpe in Betrieb genommen. Nach Schließen des Ventils zum Verteiler wird die Kammer solange geheizt, bis sich ein Druck von etwa $5x10^{-7}$mbar eingestellt hat. Nach Abschalten der Heizung wird nach etwa 24 Stunden ein Druck von $3{,}5x10^{-9}$mbar in der Analysekammer beziehungsweise $5{,}0x10^{-10}$mbar in der Präparationskammer erreicht. Die dritte Pumpstufe stellt einer stickstoffgekühlte Kühlfalle in Verbindung mit einer Titansublimationspumpe dar. Auf diese Weise wird ein Basisdruck von kleiner $1{,}0x10^{-10}$mbar in der Präparationskammer und etwa $2{,}0x10^{-10}$mbar in der Analysekammer erreicht.

3.1.1.1 Schleusenkammer

Die Herstellung des Hochvakuums in der Schleusenkammer wird durch die Kombination eines Turbomolekularpumpstandes mit einem Verteiler gewährleistet. Eine kleine Ionengetterpumpe erreicht als zweite Pumpstufe einen Enddruck von etwa $1{,}0 \times 10^{-8}$mbar. Erst durch Öffnen des Ventils zur Analysekammer der Präparationsanlage oder zur Analyseanlage wird der Enddruck erreicht. Die Schleusenkammer erfüllt zwei Aufgaben.

Die erste Betriebsart ermöglicht den Probentransfer. Einerseits wird in diesem Fall ein sehr schnelles Einschleusen der Probe in HV-Bedingungen an sich ermöglicht, ohne die Analysekammer belüften zu müssen. Andererseits stellt die Schleusenkammer die Verbindung zwischen Präparationsanlage und Analyseanlage unter UHV-Bedingungen her und ermöglicht somit als „UHV-Brücke“ den Probentransfer zwischen beiden Anlagen. Diese Funktionsweisen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

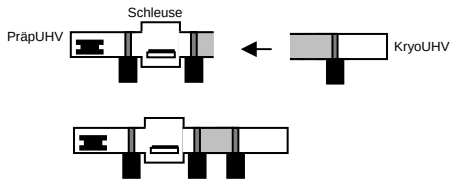
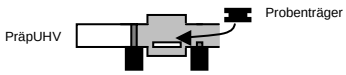
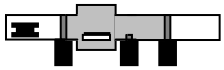
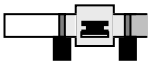
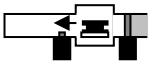
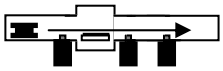
	Einschleusen der Probe in PräpUHV	Einschleusen der Probe in KryoUHV
Ankopplung an UHV-Kammer der Analyseanlage		
Einschleusen		
Abpumpen		
Transfer		

Tabelle 3.1

Die Schleusenkammer ermöglicht einerseits das Einbringen von Probenträgern ohne Belüftung der kompletten Anlage. Andererseits ermöglicht die Schleuse der Probentransfer zwischen der Präparationsanlage und der Analyseanlage unter einem Restgasdruck von kleiner 10^{-9}mbar.

Im zweiten Betriebsmodus wird in Verbindung mit der Verteilereinheit das differentielle Pumpen an dem Drehmanipulator der Präparationskammer sichergestellt.

3.1.1.2 Verteilereinheit

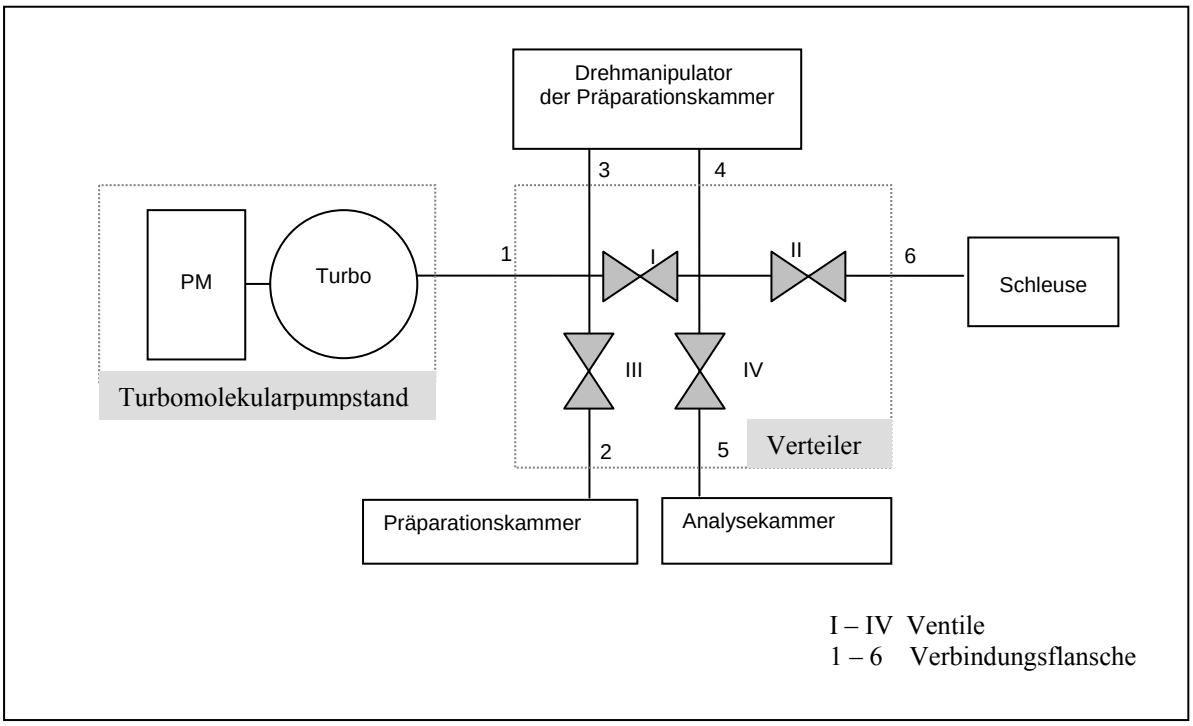


Abbildung 3.3

Schematischer Aufbau der Verteilereinheit. Das Abpumpen der einzelnen Kammern erfolgt über die Bedienung der Ventile I bis IV. Die Schleuse wird über den Weg [1, 6, I und II offen] abgepumpt, das Vorvakuum wird über [1, 3, I und III geschlossen] bereitgestellt

Die Verteilereinheit hat zwei Aufgaben. Zum einen wird der Gasstrom zwischen dem Turbomolekularpumpstand und den einzelnen Kammern gesteuert. Zum anderen wird das differentielle Pumpen am Drehmanipulator der Präparationskammer mittels zweier getrennter Pumpwege ermöglicht. Dieser Betrieb des Drehmanipulators ist notwendig, um den Restgasdruck von kleiner 10^{-10}mbar in der Präparationskammer zu erreichen.

Die Funktionsweise wird in Abbildung 3.3 vorgestellt. Bei differentiellem Pumpbetrieb an dem Drehmanipulator werden eine Vorvakuumpumpstufe und eine Hochvakuumpumpstufe gleichzeitig benötigt: Das Vorvakuum wird über [1, 3, I und III geschlossen], bereitgestellt. Das Hochvakuum gelangt über [6, 4, II offen, IV geschlossen] an den Hochvakuumanschluss der Drehdurchführung

3.1.1.3 Präparationskammer

Die Aufgabe dieser Kammer ist die Herstellung der Goldschichten auf Siliziumoberflächen. Dabei werden Temperaturen bis 1100°C an der Siliziumoberfläche erreicht, ohne dass der Restgasdruck in der Kammer den Wert von $3{,}0 \times 10^{-9}$mbar übersteigt. Die Goldaufdampfraten liegen im Bereich von 0,05 ML bis 0,1 ML pro Minute.

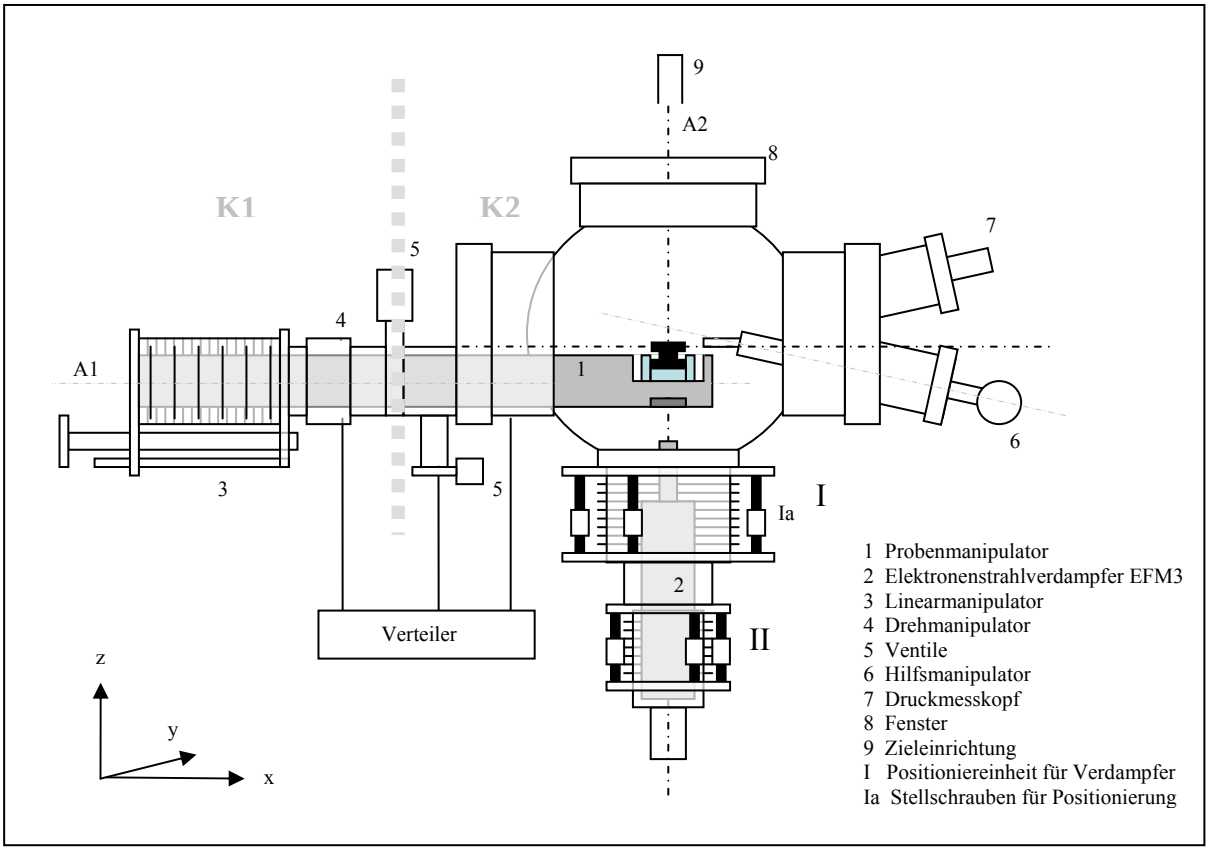


Abbildung 3.4

Aufbau der Präparationskammer

Die Präparationskammer besteht aus den Teilkammern K2 und K1. Die beiden Teilkammern K1 und K2 sind durch ein Schiebeventil miteinander verbunden. Es ist möglich, den Probenmanipulator aus der Kammer K2 auszubauen, ohne diese zu belüften. Reparaturen und Ausheizvorgänge dieses Manipulators können somit ohne Belüftung von K2 durchgeführt werden. Der Probenmanipulator ist in x-Richtung manipulierbar und um die Achse A1 um 360° rotierbar angebracht. Die Präparationsposition der Probe befindet sich auf der Achse A2. Durch die Einstellschrauben der Positioniereinheit I wird der Elektronenstrahlverdampfer der Firma Focus so ausgerichtet, dass der Strahl der sublimierten Atome zentriert auf der Achse A2 liegt. Dabei ist es notwendig, zuvor den Tiegel mittels der Positioniereinheit II innerhalb des Elektronenstrahlverdampfers ebenfalls auf der Achse A2 zentriert auszurichten. Eine Orientierungshilfe bietet Abbildung 3.5.

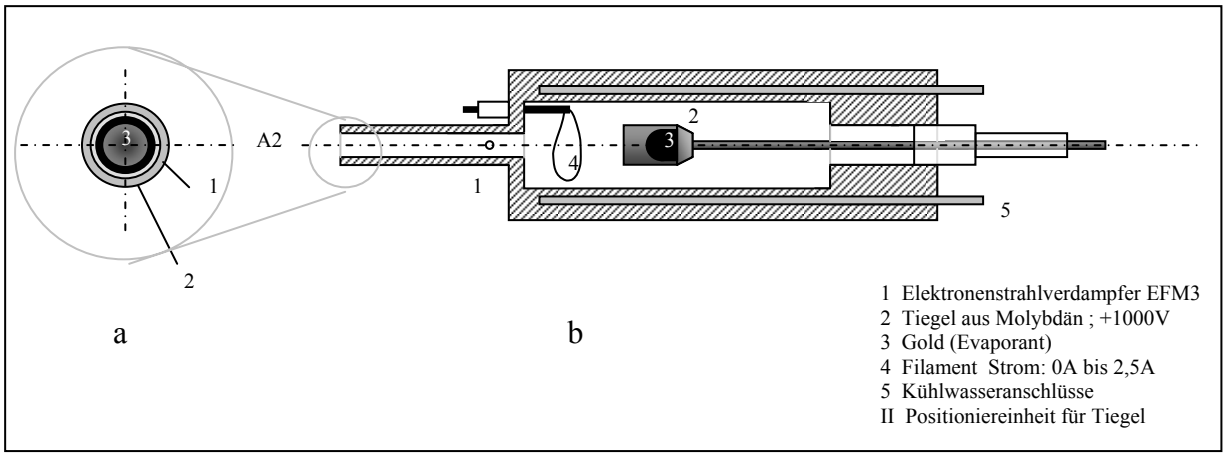


Abbildung 3.5

Elektronenstrahlverdampfer; Der Tiegel in der schematischen Darstellung (b) lässt sich positionieren. Bei exakter Positionierung befindet sich der Tiegel, zentriert um A2, 1-2mm von dem Filament entfernt. Als Kontrolle dieser Positionierung beobachtet man die Anordnung zentrischer Ringe um die Achse A2 (a).

Die Positionierung wird über optische Kontrolle mit Hilfe einer Zielvorrichtung durch ein Fenster über der Probenposition durchgeführt. Dabei ist die exakte Position von Probe, Austrittsöffnung des Elektronenstrahlverdampfers und Tiegel erreicht, wenn entsprechend Abbildung 3.5a alle drei Scheiben zentriert in der Mitte der Zieleinrichtung erscheinen.

Bei etwa 700°C ist der Evaporant als hellrote mittlere Scheibe gut erkennbar. Die Zieleinrichtung besteht aus einem 200mm langen, fixierbaren, dünnen Metallrohr mit je einer 2mm Kreisblende an den Enden. Mit der Positionierung der Probe, zentriert auf A2, befindet sich automatisch eine Quarzwaage exakt in Strahlmitte des Elektronenstrahlverdampfers. Die Quarzwaage befindet sich auf Probenposition, wenn der Probenmanipulator um 180° gegenüber der Aufdampfposition der Probe um A1 gedreht wird. Eine Korrektur über den Toolingfaktor ist nicht notwendig. Eine Wasserkühlung schützt sowohl die Quarzwaage als auch den Probenhalter vor Überhitzung. Um den Probenhalter zu fixieren, sind Halteklammern aus Molybdändraht angebracht.

Die Temperatur der Siliziumoberfläche wird mit Hilfe eines Pyrometers bestimmt. Für die Reinigung und Präparation der Siliziumoberfläche werden für das resistive Heizen drei Stromquellen verwendet, da Heizspannungen im Bereich von 200 V bis 5 V bei zugehörigen Stromstärken von 80nA bis 3A notwendig sind. Details des Probenmanipulators sind aus Abbildung 3.6 ersichtlich. Ein Hilfsmanipulator ist in der Präparationskammer eingebaut. Dieser wird bei Probentransfer zwischen Magnetmanipulator und Probenmanipulator benötigt. Der Druckmesskopf ist in Nähe zur Präparationsposition eingebaut, um sensibel auf wechselnde Druckbedingungen bei der Präparation reagieren zu können.

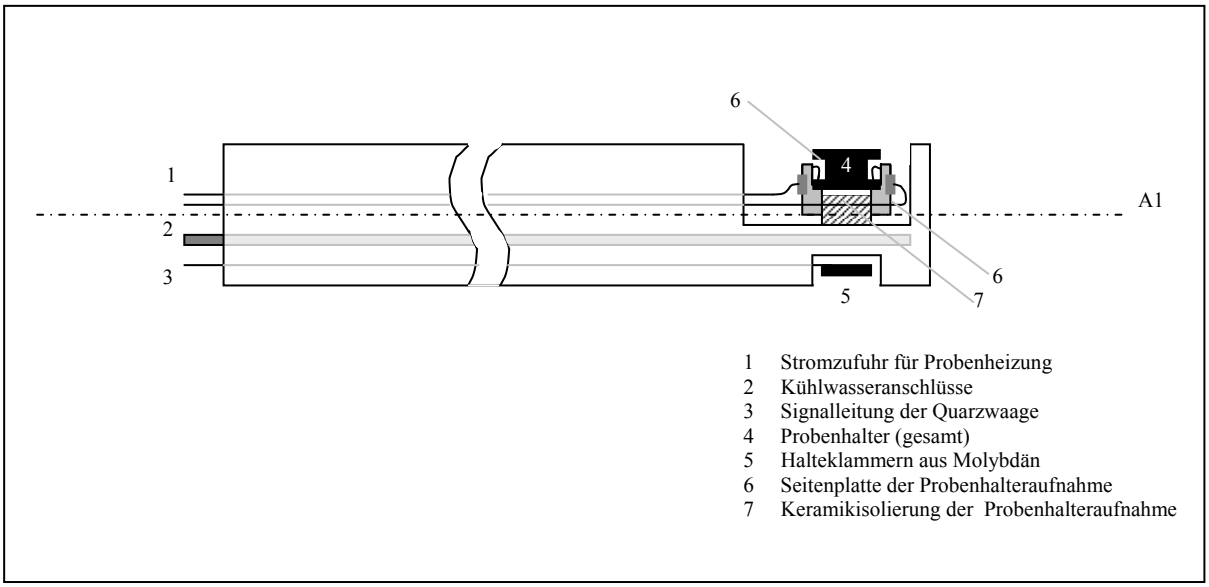


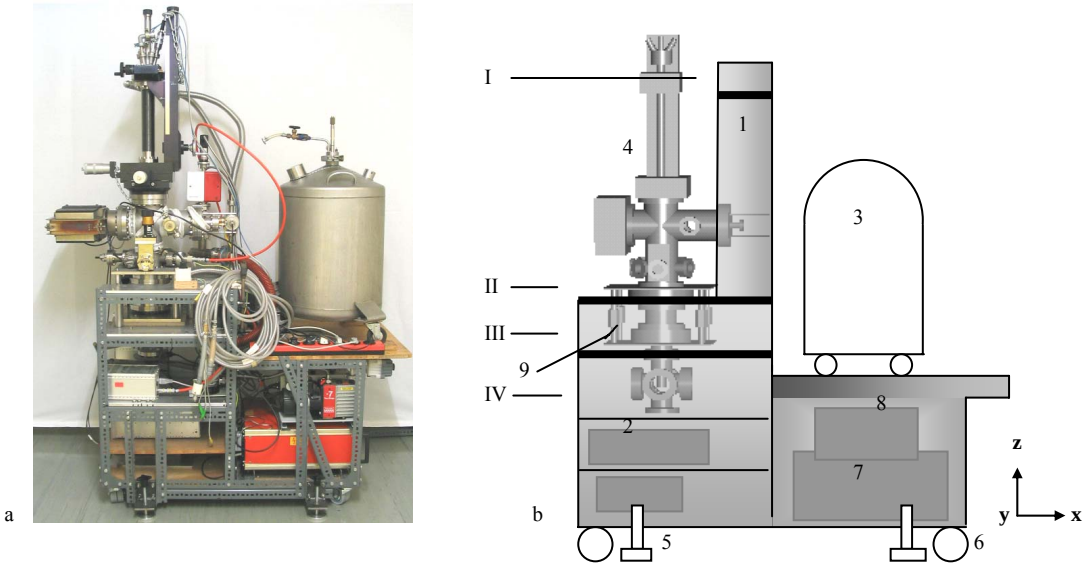
Abbildung 3.6

Schematischer Aufbau des Probenmanipulators und des Probenhalters

3.1.1.4 Analysekammer

Die Analysekammer (siehe Abbildung 3.2) dient zur Charakteriesierung der Probe mit LEED sowie zum Probentransfer zwischen der Präparationskammer und der Analyseanlage. Ein Quadrupol- Massenspektometer wird zur Restgasanalyse verwendet. Das LEED-System (Micro-LEED, WA) zusammen mit einem XYZ-Manipulator, für die Probenpositionierung im Elektronenstrahl, ermöglicht die Probencharakterisierung. Mit zwei zueinander senkrecht eingebauten Magnetmanipulatoren kann die Probe intern transferiert und über die Schleusenkammer ein- beziehungsweise ausgeschleust werden. Um die Probenübergabe zwischen den Magnetmanipulatoren und dem XYZ-Manipulator zu erleichtern, wurden zwei Halogenlampen an den jeweiligen Übergabeorten installiert.

3.1.2 Die Analyseanlage



1 Z-Manipulator und Haltevorrichtung
2 Druckanzeigen
3 flüssiger Stickstoff
4 Kryo-UHV-Kammer
5 Stützvorrichtung
6 Rollen
7 Pumpencontroller
8 Vorpumpstand
9 Grundplatte der UHV-Kammer der Analyseanlage
I Position für Ein/Ausbau des UHV-Kryostaten
II Position bei Probentransfer
III Position bei Transport der KryoUHV

Abbildung 3.7

Darstellung der kompletten Analyseanlage inklusive der Transporteinheit in Bild (a) und schematische Darstellung (b). Der Ein und Ausbau der Analyseanlage in die Transporteinheit erfolgt durch Aussparungen der Ebenen II und III parallel zu Ebene IV in x-Richtung (c).

Diese Analyseanlage ermöglicht den Transport der Proben, die optischen Untersuchungen am Spektrometer bei Temperaturen von 5K bis 300K und die Präparation der Referenzschicht bei einem Basisdruck von kleiner $1{,}0 \times 10^{-9}$ mbar. Dabei muss diese Anlage transportiert und manipuliert werden. Dafür dient eine weiterhin als Transporteinheit bezeichnete Konstruktion.

Die Vakuumerzeugung in der Analyseanlage wird über drei Pumpstufen realisiert. Der Vorpumpstand besteht aus einer Turbopumpe mit einer Saugleistung von 50 l/s, gekoppelt mit einer zweistufigen kleinen Vorpumpe. Damit wird die Kammer auf etwa 5,0 x 10^{-5} mbar evakuiert. Als zweite Pumpstufe dient auch hier eine Ionengetterpumpe mit einer Saugleistung von 80 l/s. Diese Pumpe arbeitet im Bereich von 5,0 x 10^{-5} mbar bis etwa 1,0 x 10^{-9} mbar. Im Experimentierbetrieb wird eine Titansublimationspumpe mit einer Kühlfalle zugeschaltet. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff betrieben. Alle Steuergeräte sind in der Transporteinheit untergebracht, siehe Abbildung 3.8.

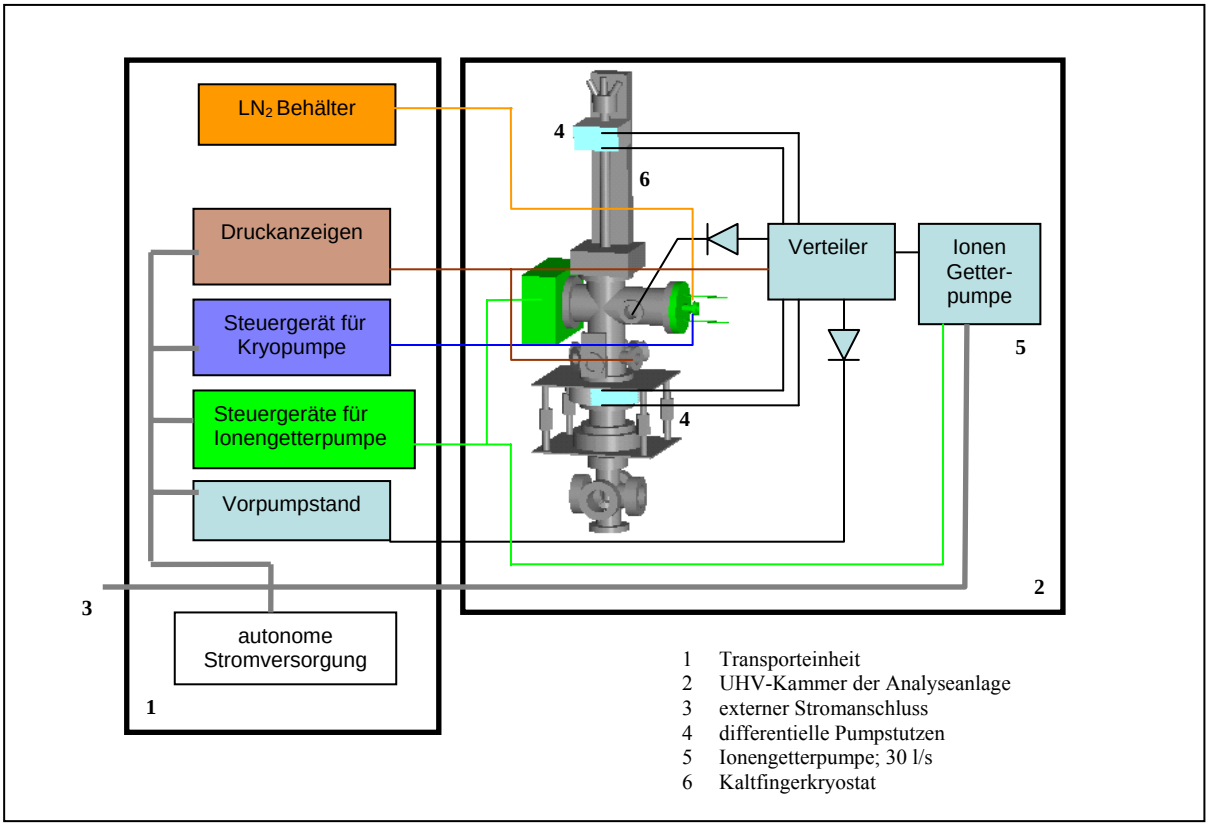


Abbildung 3.8

Funktioneller Aufbau von Analyseanlage und Transporteinheit. Die Transporteinheit (1) beherbergt alle Steuergeräte. Die Analyseanlage (2) besteht aus der UHV-Kammer, dem Kaltfingerkryostaten (6) und einem Verteiler. Die zwei Drehdurchführungen (4) werden differentiell über eine kleine Ionengetterpumpe (5) gepumpt. Eine Autobatterie versorgt die Anlage zeitweilig, unabhängig von externen Quellen (3).

3.1.2.1 Die Transporteinheit der Analyseanlage

Die Konstruktion besteht aus Dexionschienen im Verbund mit Aluminiumplatten. Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, ist die Anlage über vier Rollen beweglich. Weiterhin sind vier einstellbare Stützträger angebracht, um die Lager der Rollen der Anlage bei längerem Stand zu entlasten. Das Gewicht der Transporteinheit liegt bei 200Kg. Die Nutzlast beträgt 200Kg. Neben der Aufnahme sämtlicher Steuergeräte stellt die Höhenmanipulation der Analyseanlage eine wichtige Aufgabe dar. Dafür wird ein Wagenheber in Verbindung mit einer ersten Führungseinrichtung eingesetzt. Eine zweite Führungs- und Halteeinrichtung ist installiert, um den UHV-Kryostaten im Fall einer Reparatur getrennt von der Analyseanlage zu fixieren. Es ergeben sich drei Haltepositionen für die Analyseanlage in der Transporteinheit, wie in Abbildung 3.9 zu sehen ist. Die Transporteinheit verfügt über eine autonome Stromversorgung, welche aus einer Autobatterie (12V/45Ah) und einem Sinuswechselrichter besteht (WAECO; 12V DC / 230V AC, 150W, Spitze 300W), und einen Betrieb der Anlage bis zu mehreren Stunden erlaubt.

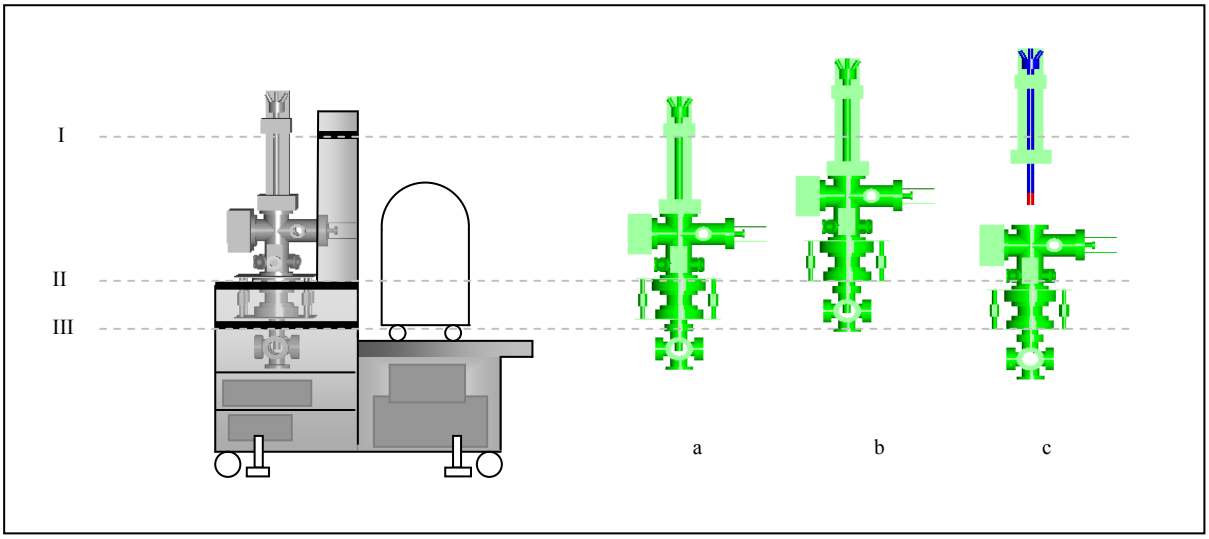


Abbildung 3.9

Für den Transport der gesamten UHV-Kammmer wird diese auf der Ebene III gelagert (a), der Probentransfer findet auf Ebene II statt, bei Reparaturarbeiten wird die Analyseanlage-Kammer auf Ebene I oder II gehalten, während der UHV-Kaltfingerkryostat getrennt von der Kammer auf Ebene I fixiert wird (c).

3.1.2.2 Die UHV-Kammer der Analyseanlage

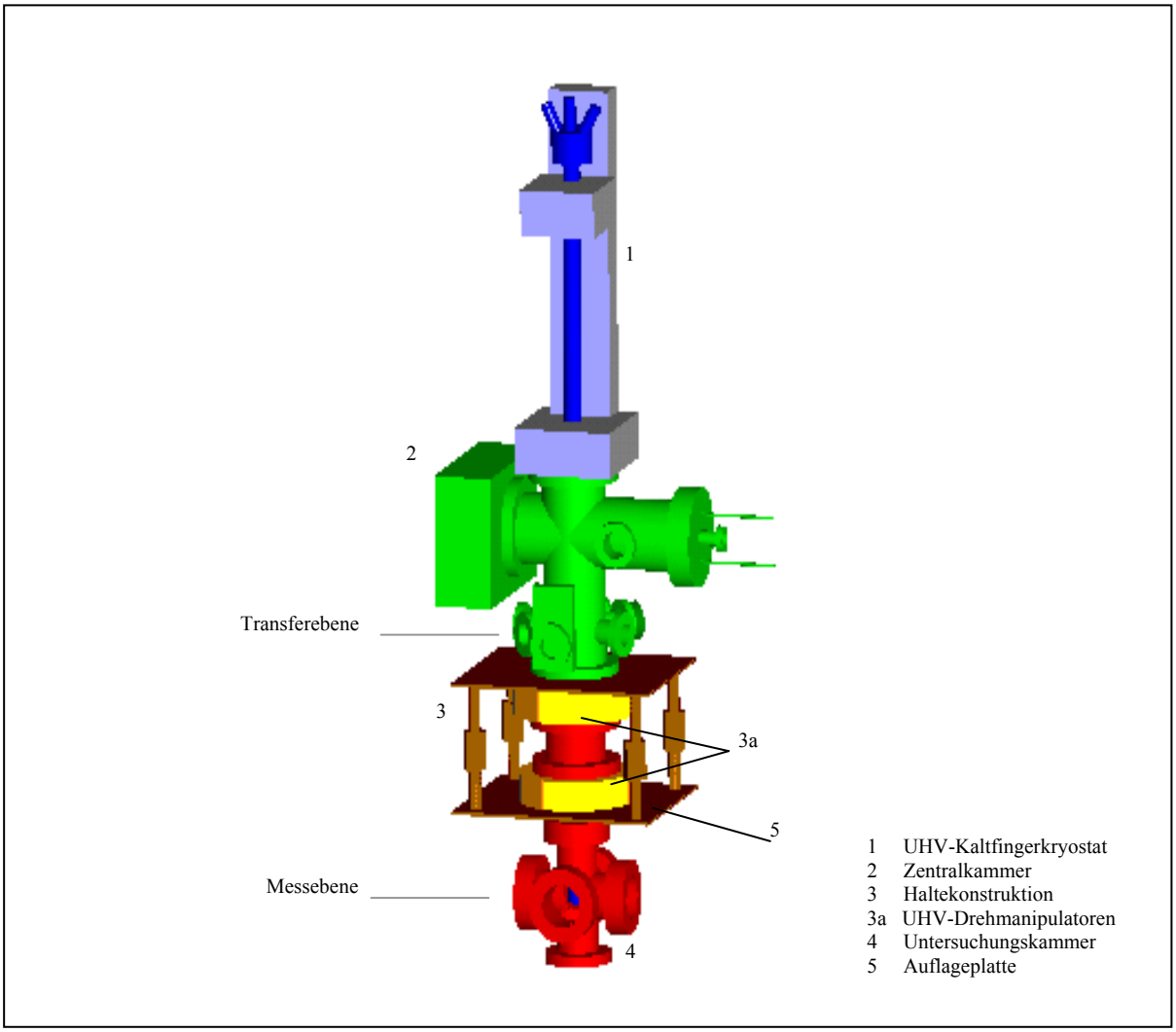


Abbildung 3.10

Baugruppen der UHV-Kammer der Analyseanlage

Die vakuumtechnischen Aspekte der Anlage wurden bereits vorgestellt. Die konstruktiven Details der Analyseanlage sind für das Verständnis der Arbeitsweise der Kammer wichtig. Die Analyseanlage besteht aus vier funktionalen Einheiten. Diese Baugruppen und der Adapter für den Probenhalter, mit dessen Hilfe die optischen Messungen erst ermöglicht werden, werden folgend vorgestellt. Die funktionalen Einheiten stellt Abbildung 3.10 vor.

Der UHV-Kaltfingerkryostat wurde als kommerzielles Produkt von der Firma Vab Vakuumanlagenbau GmbH angefertigt. Es handelt sich dabei um einen Helium- Durchfluss-kryostaten. Der Temperaturbereich ist von 5K bis 800K einstellbar, wobei im Experiment nur 5K bis 400K benötigt werden. Der Kryostat wurde mit einer x-, y-Manipulationseinheit (+/- 15mm in beide Richtungen), einem Drehmanipulator (360° drehbar) und einer Höhenmanipulation von 400mm versehen. Die Position der Probe, angebracht am Ende des Kaltfingers des Kryostaten, ist somit maximal variabel innerhalb der Untersuchungskammer einstellbar. Der große Hub in z-Richtung ist erforderlich wegen des Abstandes zwischen der Aufdampfposition für die Präparation der Goldreferenzschicht und der Messposition der Probe innerhalb der Analyseanlage, siehe Abbildung 3.11.

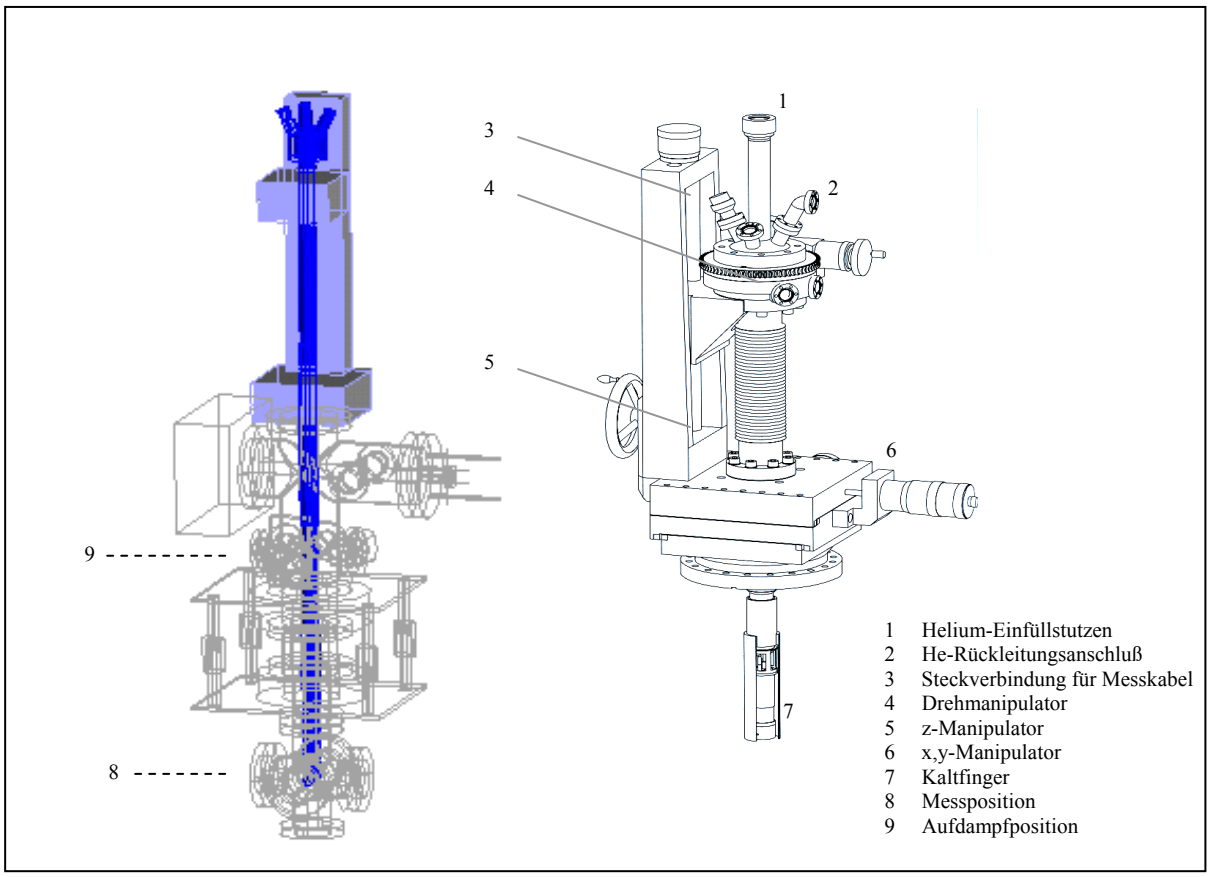


Abbildung 3.11

Der UHV-Kaltfingerkryostat. Der Hub in z-Richtung wird benötigt, um die Probe vor dem Goldverdampfer zu positionieren. Die genaue Position des Golverdampfers in der Zentralkammer wird aus Abbildung 3.12 ersichtlich.

Die Zentralkammer wurde nach eigenem Entwurf von der Firma VAb Vakuum-anlagenbau angefertigt. Sie dient der Durchführung und Kontrolle der Ein/Ausschleuse-vorgänge der Proben sowie als Anschluss für alle Geräte, welche für den Betrieb der Anlage benötigt werden.

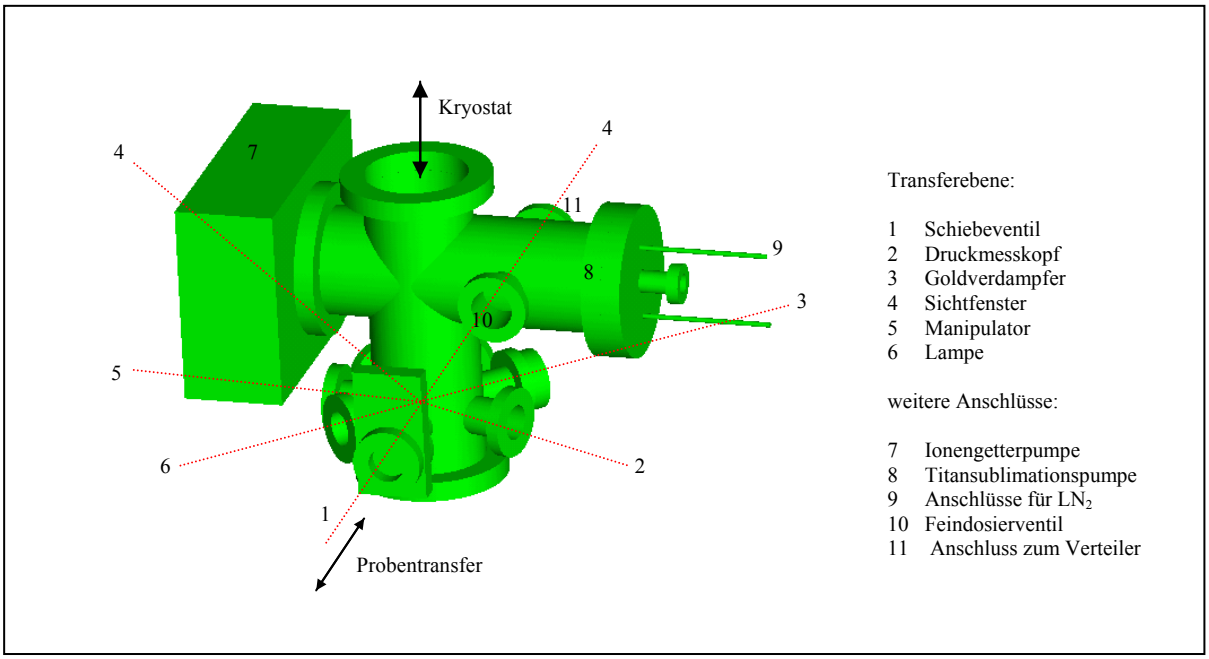


Abbildung 3.12

Zentralkammer der UHV-Kammer der Analyseanlage

Die Geometrie dieser Baugruppe wird hauptsächlich durch eine Kühlfalle mit Titansublima-tionspumpe, den Schacht für den UHV-Kryostaten und die Anordnung der Flansche in der Transferebene bestimmt, wie in Abbildung 3.12 gezeigt. Bei der Konstruktion wurde weiterhin berücksichtigt, die Lage des Massenschwerpunktes der Gesamtkonstruktion zu optimieren. Dieser befindet etwa im Zentrum der Kammer in Höhe der Transferebene. Dieser Teilaspekt ist wichtig, da beim Einbau der Analyseanlage in das Spektrometer die Auflageplatte, vergleiche Abbildung 3.10, parallel zur Auflagefläche des Spektrometers ausgerichtet sein muss, während die gesamte Analyseanlage an einem Kran hängt.

Die Haltekonstruktion hat zwei Aufgaben zu erfüllen. Einerseits stellt die Grundplatte die Auflagefläche dar, mit der die UHV-Kammer der Analyseanlage auf dem Bruker IFS113v Spektro-meter aufgesetzt wird. Da in der Messkammer des Spektrometers ein Vakuum von 1,0 mbar benötigt wird, muss die Auflagefläche entsprechend dicht abschließen. Dafür sind vier Stellschrauben in die Haltekonstruktion integriert. Mit diesen Schrauben können eventuelle Unebenheiten der Grundplatte, hervorgerufen durch mechanische Verspannungen, korrigiert werden. Andererseits fixiert dieser Aufbau zwei miteinander verbundene Drehmani-pulatoren derart, dass eine Drehbewegung der Untersuchungskammer unabhängig von der gesamten Anlage möglich ist. So können verschiedene IR-Fenster bei optischen Messungen in situ ausgetauscht werden. Die Position der Fenster kann mit den Drehmanipulatoren mit einer Genauigkeit von +/- 0,1° eingestellbar.

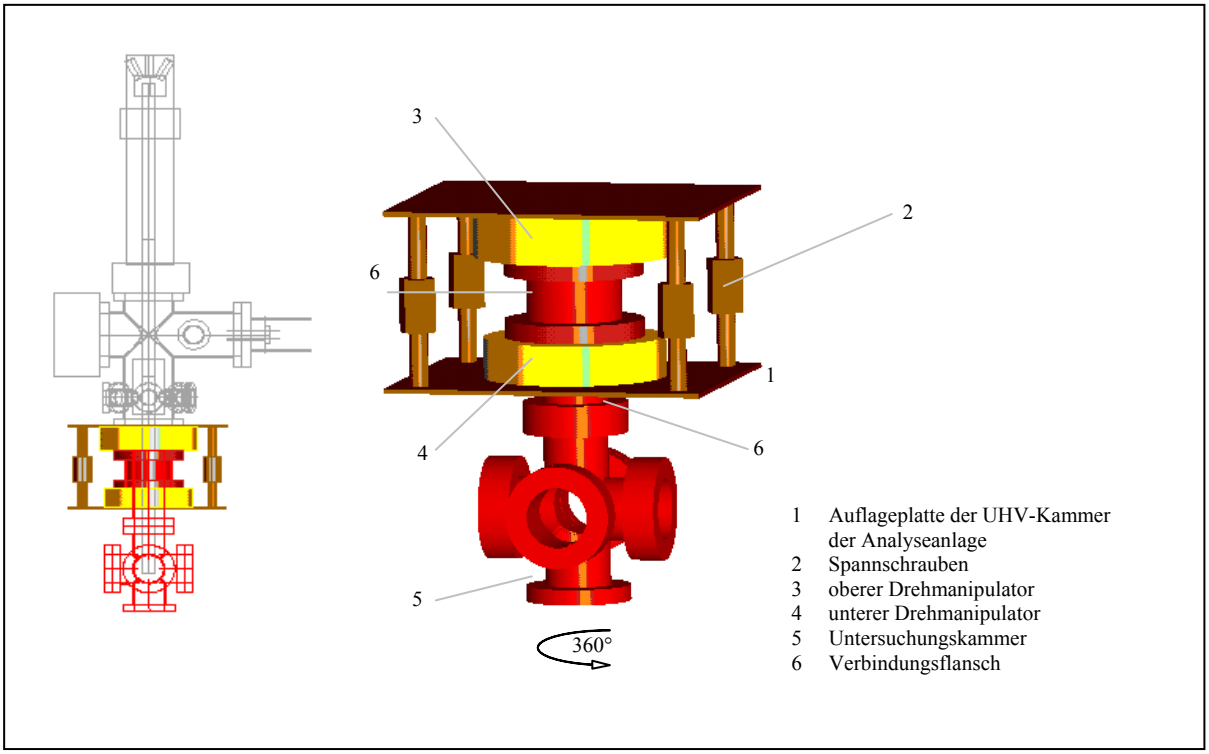
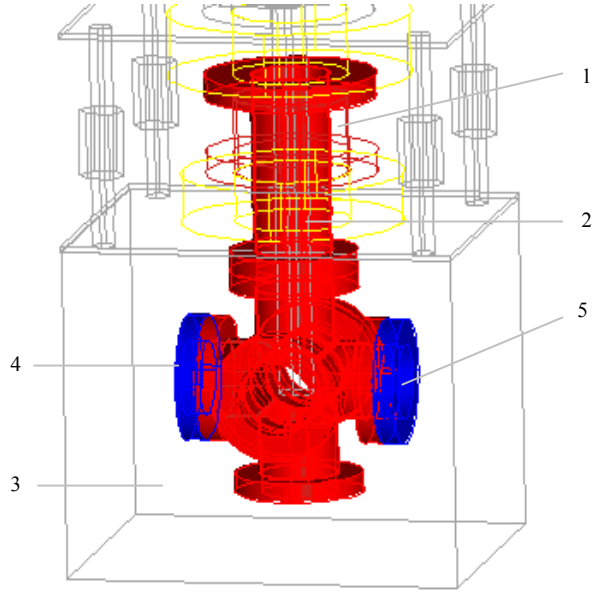


Abbildung 3.13

Haltekonstruktion der UHV-Kammer der Analyseanlage. Die Baugruppe bestehend aus unterem Teil des oberen Drehmanipulators, oberem Teil des unteren Drehmanipulators und dem Verbin-dungsflansch ist beweglich gegenüber der Haltekonstruktion.

Die Untersuchungskammer besteht aus einem DN63CF-Würfel und einem Halteflansch, mit dem sie am oberen Teil des oberen Drehmanipulators der Haltekonstruktion verbunden ist. Somit wird das UHV bis zur Untersuchungskammer bereitgestellt, während zwischen dem Halteflansch und dem Verbindungsflansch der beiden Drehmanipulatoren der Haltekonstruktion die Vorvakuumbedingung bei Betrieb des Spektrometers erhalten bleibt. Für die optischen Untersuchungen ist diese Kammer mit zwei IR-UHV-Fenstern aus ZnSe und KRS5, eingefasst in einem UHV- Flansch der Abmessungen DN63CF, mit 60 mm freier Apertur, ausgestattet. Diese sind in zwei gegenüberliegenden Flanschen befestigt. Die IR-UHV-Fenster ermöglichen Transmissionsmessungen im Frequenzbereich 550 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1} und Reflexionsmessungen von 250 cm^{-1} bis 10000 cm^{-1}. Die freien Anschlüsse der Untersuchungskammer sind mit Blindflanschen verschlossen. Abbildung 3.14 zeigt die Untersuchungskammer, eingebaut in die Messkammer des Spektrometers.



1 Freiraum zwischen Halteflansch und Verbindungsflansch
2 Halteflansch
3 Messkammer des Spektrometers mit 1,0 mbar Vorvakuum
4 KRS5 UHV-Fenster
5 ZnSe UHV-Fenster

Abbildung 3.14

Untersuchungskammer der UHV-Kammer der Analyseanlage

Der Adapter hat die Aufgabe, den Probenhalter mit dem Kaltfinger des Kryostaten zu verbinden und die optischen Messungen sowohl in Reflexion als auch in Transmission zu ermöglichen. Die Konstruktion des Adapters wird in Abbildung 3.15 vorgestellt. Der Adapter wurde aus Kupfer hergestellt. Er wird über zwei Schrauben mit dem ebenfalls aus Kupfer bestehendem Kaltfinger des Kryostaten verschraubt. Der Probenhalter wird durch Molybdän-klammern an den Adapter gedrückt. Bei Reflexionsmessungen ist es erforderlich, die Strahlung derart auf der Probe zu fokussieren, dass Artefaktbildung durch Rückstreuprozesse an den Tantalklammern, welche die Probe auf den Probenhalter klemmen, vermieden wird, vergleiche auch Abbildung 3.24. Zu diesem Zweck ist ein Positionierungsspiegel angebracht. Dieser Spiegel besteht aus einer mit Aluminium bedampften Glasscheibe von 3 mm Breite.

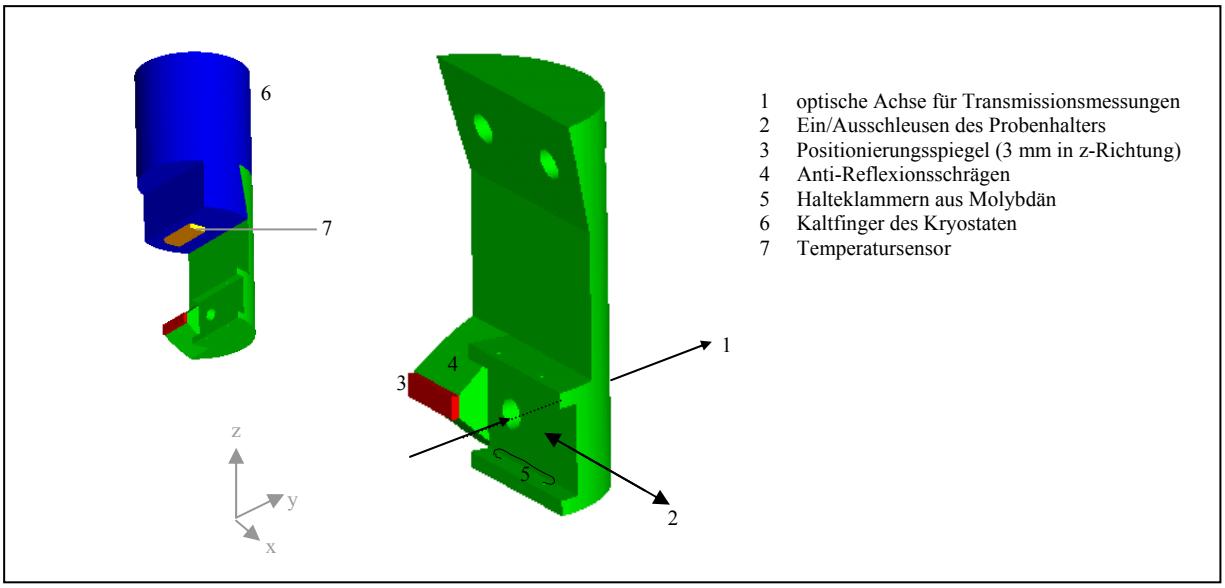


Abbildung 3.15

Adapter für Probenbefestigung am Kryostaten

Für Transmissionsmessungen ist eine Bohrung so angebracht, dass die Bohrung des Probenhalters bei Positionierung desselben im Adapter exakt darüber liegt. Die Temperatur wird durch eine Vierpunktmessung am Temperatursensor CX-1050-BC-HT der Firma CERNOX an der Stirnseite des Kaltfingerkryostaten bestimmt. Der Sensor wird über eine einstellbare Feder an die Oberfläche des Kaltfingers gepresst.

3.1.3 Der Probenhalter

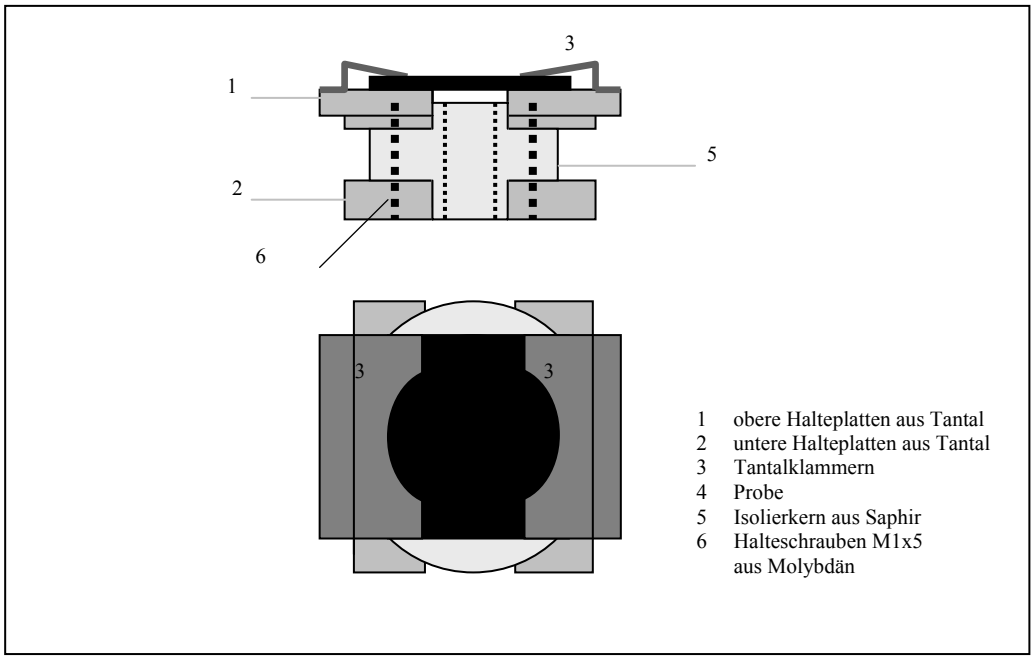


Abbildung 3.16

Darstellung des Probenhalters. Dieser hat die Aufgabe, den Si(111) Einkristall zu fixieren und einen Heizstrom über die Tantalplatten und die Molybdänschrauben zu übertragen. Der Isolierkern ist hochtemperaturbeständig und hochvakuumstabil.

Der Probenhalter ist so aufgebaut, dass die Probenpäparation, die Analyse mittels LEED, der Transfer innerhalb und zwischen den UHV-Anlagen und die optischen Mesungen im FTIR-Spektrometer möglichst einfach und zuverläsig durchgeführt werden können. Er besteht aus vier Halteplatten, einem Isolierkern und zwei Halteschrauben mit Gewinde der Größe M1. Die Halteplatten und Halteschrauben sind aus Tantal hergestellt worden. Der Isolierkern wurde aus Saphir gefertigt. Um die Probe resistiv heizen zu können, wird der Heizstrom von einer unteren Halteplatte über die zugehörige Halteschraube auf die entsprechende obere Halteplatte geleitet. Nach Passieren der Probe wird der Strom dann über die entsprechenden Halteplatten und eine Halteschraube auf der anderen Seite des Probenhalters wieder abgeleitet.

Mit diesem Aufbau kann die Probe resistiv bis 1100°C bei einem Restgasdruck von kleiner $1{,}0 \times 10^{-9}$ mbar geheizt werden. Das Siliziumplättchen wird mit Tantalklammern an den oberen Halteplatten befestigt. Die kreisförmige Aussparung der Tantalklammern ermöglicht eine gute Positionierbarkeit bei den optischen Messungen. In der Mitte des Isolierkerns befindet sich ein Loch mit 3mm Durchmesser, um Transmissionsmessungen oder eine rückseitige Bedampfung der Probe mit einer Goldschicht zu gewährleisten.

3.1.4 Das Infrarot-Spektrometer

Die Spektroskopie wird in dieser Arbeit genutzt, um die Frequenzabhängigkeit optischer Konstanten zu bestimmen. Da bei der Monochromatisierung über Gitter oder Prismen im infraroten Bereich elektromagnetische Strahlung bei viel Intensität verloren geht, wird in diesem Frequenzbereich oft die Fourier-Spektroskopie verwendet. Auch die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Fourier-Transformations-Spektrometer durchgeführt. Dieser Spektrometertyp arbeitet mit einer breitbandigen Strahlungsquelle und einem Michelson-Interferometer. Die prinzipielle Funktionsweise stellt Abbildung 3.17 vor.

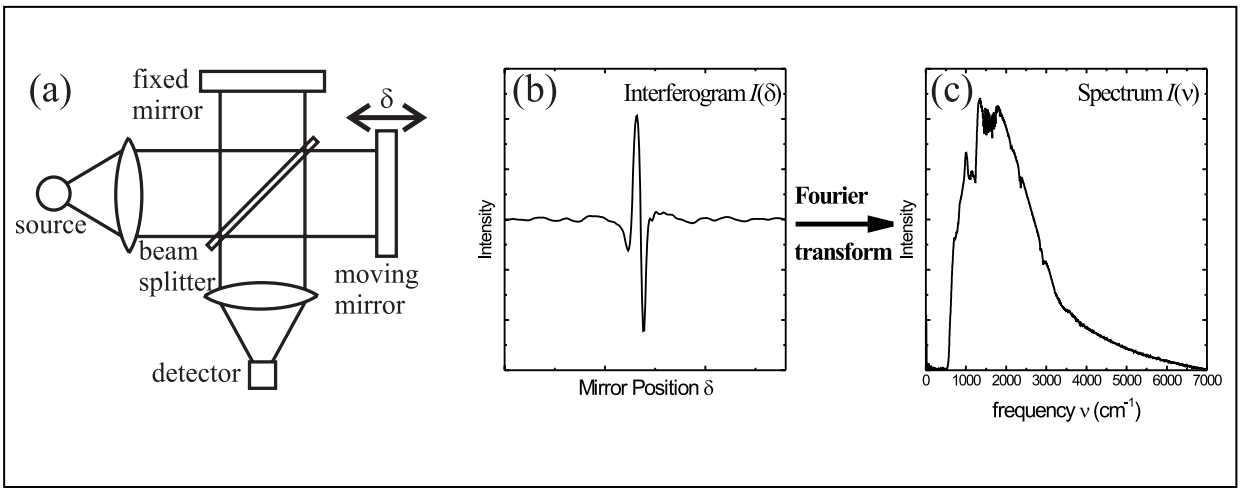


Abbildung 3.17

Prinzipielle Funktionsweise der Fourierspektroskopie. Die gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Wegunterschied $I(\delta)$, das so genannte Interferogramm, enthält die gesamte Information des Spektrums. Das frequenzabhängige Spektrum $I(\nu)$ wird durch Fouriertransformation aus dem Interferogramm $I(\delta)$ berechnet.

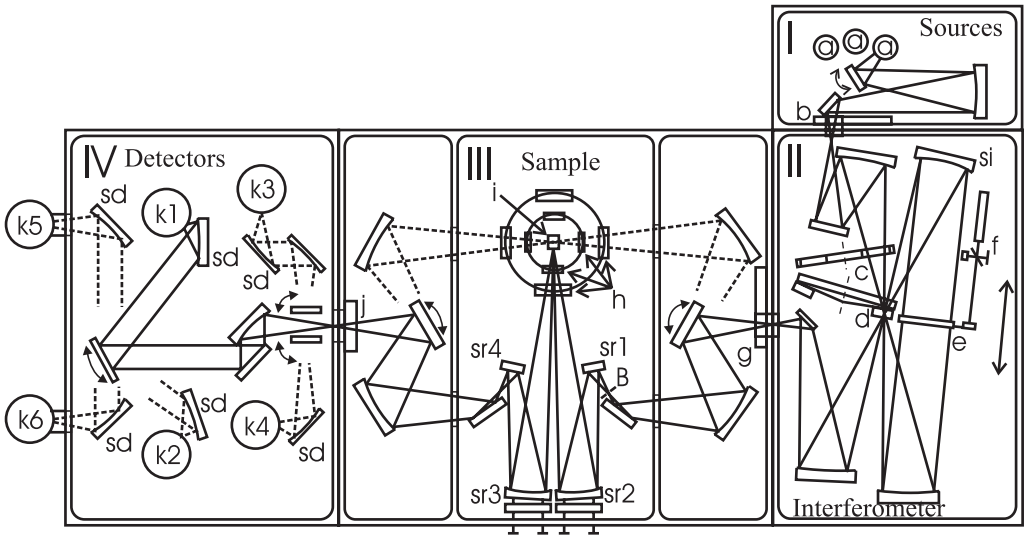
Die Positionsänderung einer der beiden Spiegel bedingt eine positionsabhängige Intensitätsabhängigkeit des Detektorsignals. Bei gleicher optischer Weglänge der Teilstrahlen ergibt sich über konstruktive Interferenz ein Intensitätsmaximum $I(0)$ am Detektor. Ist der Wegunterschied groß, bekommt man, da sehr viele Frequenzen beteiligt sind, sowohl konstruktive, als auch destruktive Interferenz und damit eine mittlere Intensität $I(\infty)$. Die gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Wegunterschied $I(\delta)$, das so genannte Interferogramm (Abbildung 3.17b), enthält die gesamte Information des Spektrums. Mittels der Fourier-Transformation

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I(\delta) - I(\infty) \right] e^{-i2\pi\delta} d\delta \tag{3.1}$$

kann das gesuchte frequenzabhängige Spektrum $I(\nu)$, siehe Abbildung 4.17c, aus dem Interferogramm $I(\delta)$ berechnet werden. In der Praxis kann der bewegliche Spiegel nicht über eine unendliche Strecke verschoben werden. Die Länge L der Verschiebung bestimmt die Auflösung des Spektrometers, je größer L, desto höher die Auflösung $\Delta\nu = 1/L$. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die gesamte Intensität der Quelle auf den Detektor kommt und man somit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erhält als bei der Verwendung eines Monochromators.

In Abbildung 3.18 wird der Aufbau des Bruker IFS 113v Fourier-Transformations-Spektrometers, das mit der Detektorkammer des IFS 120v ausgestattet ist, vorgestellt. Dieses Gerät wurde für die Messungen in der vorliegenden Arbeit verwendet. Es deckt den Spektralbereich vom fernen bis zum nahen Infraroten (~ 5 cm^{-1} - 10000 cm^{-1}) ab und hat eine maximale Auflösung von 0,03 cm^{-1}. Das Signal-Rausch-Verhältnis kann durch Mittelung über sehr viele Scans beliebig verbessert werden und ist nur durch die Langzeitstabilität der Quelle und des Detektors beschränkt. Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität ist das Gerät auf einer Federung gelagert, wodurch Vibrationen gedämpft werden. Das Spektrometer wird auf konstante Temperatur geregelt, damit sich die optischen Weglängen nicht ändern. Die gesamte Optik wird zur Verringerung der atmosphärischen Absorption auf ca. 5 mbar evakuiert. Alle Einstellungen zur Änderung des Spektralbereichs sind ohne Belüftung des Systems möglich. Der Strahlengang ist ebenfalls in Abbildung 3.18 dargestellt. In der Lampenkammer befinden sich drei wassergekühlte Quellen, von denen lediglich das Globar für den MIR-Strahlungsbereich verwendet wurde.

Die Strahlung wird, auf einer automatischen Blende (wahlweise 1,25 mm, 2,5 mm, 5 mm oder 10 mm Durchmesser) fokussiert, in die Interferometerkammer geleitet und in einem Genzel-Interferometer auf einen Ge/KBr-Strahlteiler geleitet. Zwei Teilstrahlen werden anschließend auf je einer Seite des doppelseitigen beweglichen Spiegels geleitet.



I	Lampenkammer	e	doppelseitiger beweglicher Spiegel
II	Interometerkammer	f	Referenzinterferometer
III	Probenkammer	g	Ventil
IV	Detektorkammer	J	Ventil
a	verschiedene Strahlungsquellen	I	Probenposition im Focus des Strahlenganges
b	automatische Blende	h	Strahlungsfenster des Kryostaten
c	optische Filter	k	verschiedene Detektoren
d	Strahlteiler	sI	Spiegel des Interferometers
e	doppelseitiger beweglicher Spiegel	sr	Spiegel der Reflektionseinheit
d	Strahlteiler	sd	Spiegel der Detektorkammer

Abbildung 3.18

Bruker IFS 113V mit 6-facher Detektorkammer des IFS 120V und mit Reflexionseinheit

Einer der beiden Strahlen kann zur Optimierung des Interferogramms von außen justiert werden. Die Spiegelgeschwindigkeit ist einstellbar. Die Spiegelposition und damit der Gangunterschied werden mit Hilfe eines Referenzinterferometers durch Abzählen der Nulldurchgänge eines He-Ne-Laserinterferogramms gemessen. Den Bezugspunkt liefert das Interferenzmaximum einer weißen Lichtquelle.

Die beiden am Strahlteiler getrennten Infrarotstrahlen rekombinieren und werden in die Probenkammer geleitet. Dort stehen zwei Probenkanäle zur Auswahl. Die Probe wird im Fokus des Strahls platziert.

In der Detektorkammer wurde mit einem stickstoffgekühlten MCT- Detektor die eintreffende Strahlung gemessen. Das Detektorsignal wird gefiltert und verstärkt, bevor das analoge Interferogramm in einem 16bit Analog/Digitalwandler digitalisiert wird. Ein Rechner, mit einer Bruker OPUS-Spektroskopier-Software ausgestattet, addiert und speichert die Interferogramme der einzelnen Scans. Das resultierende Interferogramm wird phasenkorrigiert, apodisiert, fouriertransformiert und das so erhaltene Spektrum wird gespeichert.

3.2 Probenpräparation

Als Substrat für die Herstellung der extrem dünnen Goldfilme wurde Silizium verwendet. Die Siliziumeinkristalle sind p-dotiert mit einer Leitfähigkeit von 3Ωcm und besitzen eine Fehlorientierung von 4° gegenüber der (111) Richtung. Die Si(111) Kristalle wurden als Quadrate mit einer Kantenlänge von 7mm aus einem Wafer mit einer Dicke von 0,6mm heraus-geschnitten. Vor dem Einbau der Si(111) Substrate in den Probenhalter wurde die Oberfläche des Siliziums nasschemisch gereinigt und mit einer Oxydschicht passiviert. Dabei wurde die Reinigungsprozedur von Bauer angewandt, die aus folgenden drei Schritten besteht:

1. Konzentrierte Salpetersäure (10 Min.)
   Oxydation der Oberfläche, anschließend Spülen in Reinstwasser

2. Flusssäure und Äthanol-Lösung (3 Min.)
   Abätzen der Oxydschicht einschließlich darin eingebundener Verunreinigungen, anschließend Spülen in Reinstwasser

3. H_2O-NH_4OH-H_2O_2-Lösung (4 Min.)
   Erneute Oxydation der Oberfläche, Verunreinigungen gehen in die Lösung über, anschließend Spülen in Reinstwasser

Nach dem letzten Reinigungsschritt war die Probe hydrophil. Die Siliziumoberfläche, an der später gemessen wurde, war während des Einbaus in den Probenhalter, dem Transfer in die UHV-Anlage sowie auch beim Entgasen der Probe und des Probenhalters selbst durch eine Oxydschicht vor einer möglichen Kohlenstoffkontamination geschützt.

In Anschluss an die Reinigung wurde die oxydierte Probe sofort in die Schleusenkammer der Präparationsanlage eingebaut. Etwa 3 Minuten nach Beendigung der Reinigungsprozedur befand sich die Siliziumoberfläche unter Hochvakuumbedingungen. Danach konnte langsamen und schrittweise mit dem Entgasen der Probe begonnen werden.

Das Entgasen von Probe und Probenhalter beginnt zunächst ohne Einsatz der Kühlfalle bei einem Basisdruck von (2,0 – 5.0)x10^{-10} mbar. In der ersten Stufe wird mit einer Stromquelle bei etwa 90V ein Strom von 80mA durch die Probe geleitet. Nach 3-4 Stunden wird auf eine zweite Stromquelle gewechselt. Dabei soll der Druck kleiner 1,0x10^{-9}mbar betragen. Mit dieser Stromquelle (0-60V; 0-2,5A) wird der Probenstrom schrittweise so lange erhöht, bis die Probenoberfläche eine Temperatur von 700°C erreicht hat. Dabei wird ein Anstieg des Restgasdrucks in der Präparationskammer bis 5,0x10^{-9}mbar akzeptiert. Der Probenstrom wird jeweils erhöht, wenn das Vakuum besser als 1,0x10^{-9}mbar ist. Bei 700°C an der Probenoberfläche und einem Vakuum im Bereich von 3,0 bis 5,0x10^{-10} mbar wird die mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle mit Titansublimationspumpe und der Elektronenstrahlverdampfer (ESV) eingeschaltet. Der Filamentstrom wird bei einer angelegten Hochspannung von 1000V schrittweise so lange erhöht, bis der ESV auf Emissionstromkontrolle umschaltet und einen Emissionsstrom von 3mA, respektive eine Leistung von 3W, erreicht hat. Anschließend wird die Leistung des ESV in Schritten von 5W erhöht, bis bei etwa 15W – 20W ein Flux größer 5nA stabil angezeigt wird. Die Anlage läuft in diesem Betriebszustand für ungefähr 10 Stunden. Es folgt eine schrittweise Erhöhung der Leistung um je 2W, bis die angestrebte Aufdampfrate, jetzt in Feinjustage der Leistung, stabil eingestellt werden kann. Die entsprechenden Parameter werden später zum Aufdampfen der Goldschicht exakt wieder eingestellt. Typische Werte sind eine Heizleistung des ESV von 23W bis 33W bei einer Aufdampfrate von 1,0Å/Minute bis 1,0Å/2Minuten, im Restgasdruckbereich von 1,5 bis 3,5 x10^{-9}mbar, bei 700°C Probentemperatur. Für Submonolagenbedeckungen ist das Aufdampfen auch bei kleiner 8,0x10^{-10}mbar bei Aufdampfraten von 1Å/10 Minuten möglich.

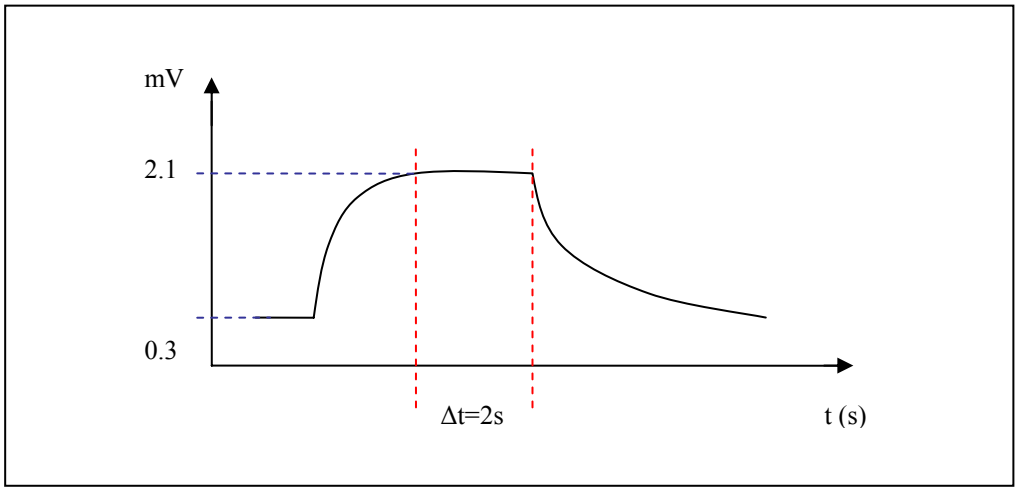


Abbildung 3.19

Spannungs-Zeit-Abhängigkeit des Pyrometersignals. 700°C entsprechen 0,3mV und 1050°C entsprechen 2,1mV

Um die SiO_2-Schutzschicht komplett zu entfernen, wurde die Probe zum Abschluss der Reinigungsprozedur geflasht. Dazu wird zunächst die Leistung des Elektronenstrahlverdampfers (ESV) auf 15W reduziert. Ausgehend von einem Startdruck von 5,0 bis $6{,}0 \times 10^{-10}$ mbar wird die Probe von 700°C auf etwa 1050 bis 1100°C geflasht.

In dieser dritten Stufe wird für 3 bis 5 Sekunden ein Probenstrom von 5A bis 7A durch die Probe geleitet. Der Probenstrom wird duch Zurückschalten auf die zweite Stromquelle reduziert, sobald der Restgasdruck $2{,}0 \times 10^{-9}$ mbar überschreitet. Durch Wärmeleitungseffekte in Probenhalter und Probenmanipulator steigt der Druck nach dem Reduzieren des Probenstroms noch geringfügig weiter auf etwa $4{,}0 \times 10^{-9}$ mbar, erreicht aber innerhalb von 10 Sekunden Werte kleiner $1{,}0 \times 10^{-9}$mbar. Wenn der Startdruck wieder errreicht ist, kann erneut geflasht werden. Die Flashzyklen werden so oft wiederholt, bis an der Probenoberfläche eine Temperatur von 1050°C bis 1100°C über einen Zeitraum von 2 Minuten gehalten werden kann, ohne den Restgasdruck von $2{,}0 \times 10^{-9}$ mbar zu überschreiten. Die entsprechende Charakteristik wird über ein Oszilloskop mit Speichermodus protokolliert. Nach der beschriebenen Reinigung wurden über LEED-Aufnahmen saubere Si(111) Oberflächen mit hohem Ordnungsgrad in der bekannten 7x7-Rekonstruktion beobachtet, siehe Abbildung 3.20.

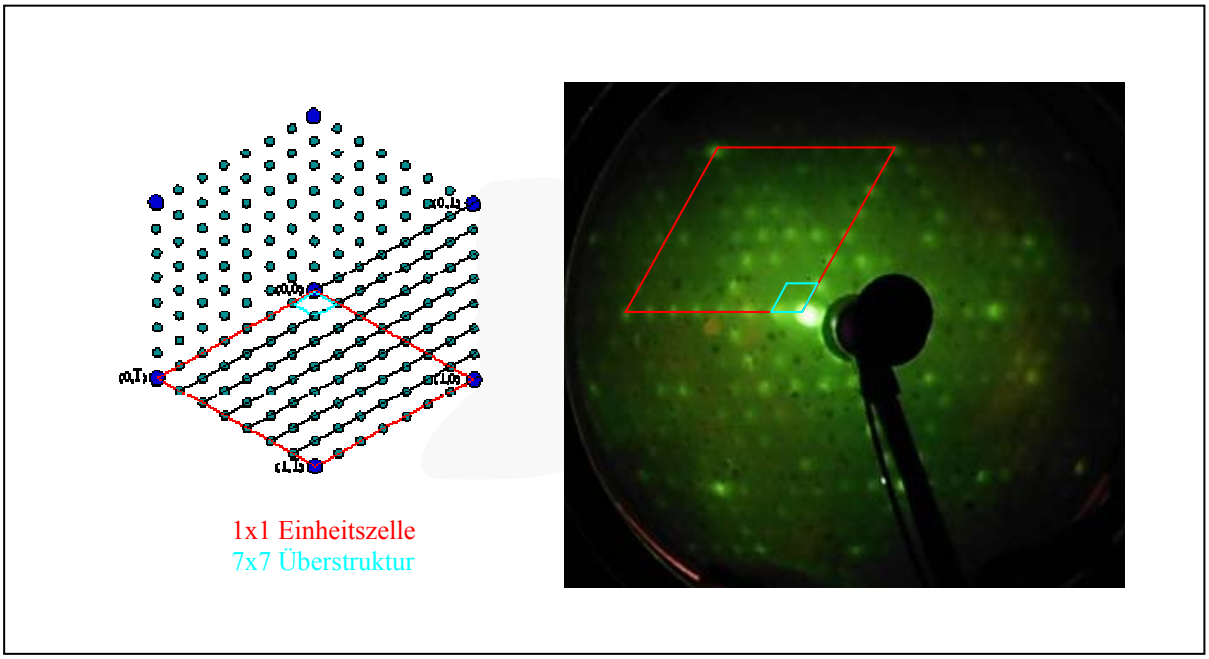


Abbildung 3.20

LEED-Bilder der Si(111)7x7-rekonstruierten Oberfläche. Links: schematische Abbildung der Rekonstruktion; Rechts: Aufnahme einer Si(111)7x7-Struktur nach Durchführung der oben beschriebenen Reinigungsprozedur.

Bei verschiedenen Experimenten konnte der in Abbildung 3.19 dargestellten Charakteristik eindeutig und reproduzierbar das in Abbildung 3.20 rechts gezeigte LEED-Bild zugeordnet werden. Auf eine Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit nach dem Reinigungsprozeß mit LEED wurde verzichtet, wenn beim Flashprozess der Restgasdruck von $5{,}0 \times 10^{-9}$ mbar nicht überschritten wurde.

Die bisherige vorgestellte Probenreinigung erfolgte in der Position des Probenmanipulators, wie in Abbildung 3.4 gezeigt. Für die Präparation der Goldfilme wird zunächst der Schutter des Elektronenstrahlverdampfers geschlossen. Der Probenmanipulator wird um 180° gedreht. Die Probe befindet sich dann im Strahlengang des ESV (die genauen Parameter der Aufdampfposition, der Position zum Ein-Ausbau der Probe hängen vom Einbau des Tiegels des ESV und des gesamten ESV in die Anlage ab; diese Werte müssen somit nach jedem Aus- und Einbau des ESV neu bestimmt werden). Die Leistung des ESV wird anschließend auf den zuvor ermittelten Wert erhöht.

Die Sublimationsrate wird im ESV durch eine Messung des Ionenstroms (Flux) bestimmt. Bei konstantem Flux wird der Shutter des ESV geöffnet. Die Dicke der Goldschicht wird über die Aufdampfzeit eingestellt. Das Aufdampfen wird durch Schließen des Shutters und anschließendem Abschalten des ESV beendet. Bei den später diskutierten Messungen wurde Gold mit 1Å/2Minuten auf Si(111)7x7 bei Raumtemperatur und einem Druck von etwa $1{,}5 \times 10^{-9}$ mbar aufgedampft. Im Anschluss an die Präparation der Goldschicht wird die jeweilige Probe durch LEED charakterisiert.

Die dickeren Goldfilme im Bereich größer 3nm zeigten bei der LEED-Untersuchung keinerlei Strukturinformation, konnten aber über Rasterelektronenmikroskopie ex-situ charakterisiert werden. Die Filme zeigten bis nahe der Auflösungsgrenze des Mikroskops keinerlei Struktur. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt zeigten sich lediglich Korngrenzen für Bereiche kleiner 10nm. Es wurde keine Clusterbildung beobachtet.

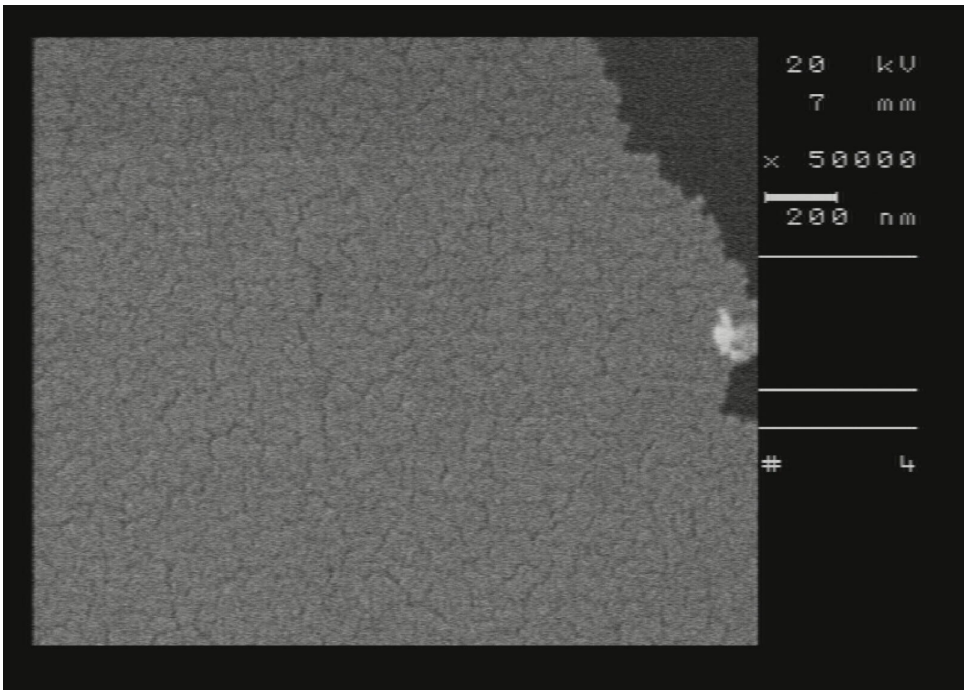


Abbildung 3.21

REM-Aufnahme eines nominal 9nm dicken Goldfilms.

3.3 Probentransfer

Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, wird diese Analyseanlage zunächst an die Präparationsanlage-Anlage angeflanscht. Dabei befindet sich die Grundplatte der UHV-Kammer der Analyseanlage in Ebene II, vergleiche Abbildung 3.9. Um bei Probentransfer zwischen der Präparationsanlage und der Analyseanlage einen Druckanstieg zu vermeiden, muss die Schleusenkammer zunächst gepumpt und ausgeheizt werden. Dieser Vorgang dauert einen Tag. Danach wird zuerst das Ventil zwischen der Präparationsanlage und der Schleusenkammer geöffnet. Erst etwas später wird das Ventil zwischen Schleusenkammer und der UHV-Kammer der Analyseanlage geöffnet.

Nach Beendigung des Probentransfers wird die Analyseanlage auf Höhe der Ebene III manipuliert. Auf Grund der räumlichen Gegebenheiten erfolgt der Transport der kompletten UHV-Kammer der Analyseanlage in dieser Position. Während des Transportes wird die Ionengetterpumpe der Hauptkammer der UHV-Anlage der Analyseanlage autonom mit Strom versorgt. So konnte der Restgasdruck in der UHV-Anlage der Analyseanlage im Bereich kleiner $1{,}0 \times 10^{-8}$ mbar gehalten werden. Vor Einbau der UHV-Anlage der Analyseanlage in das Spektrometer muss dessen Federaufhängung an das Gewicht der UHV-Anlage angepasst werden. Dazu werden einseitig vier stärkere Federn unter den Halterahmen der Optik hinzugefügt. Der Einbau der UHV-Anlage der Analyseanlage in das Bruker 113v Spektrometer erfolgt mit Hilfe eines Krans. Durch eine einstellbare konstruierte Kranaufhängung wird die UHV-Anlage der Analyseanlage kurz vor dem Aufsetzen auf das Spektrometer waagerecht ausgerichtet, um Beschädigungen an den Positioniervorrichtungen zu vermeiden. Diese Positioniervorrichtungen sorgen für die Reproduzierbarkeit der Einbauposition der Analyseanlage in das Spektrometer. Auch nach Einbau in das Spektrometer wird die UHV-Anlage der Analyseanlage von den Betriebssystemen in der Transporteinheit versorgt. Weiterhin werden die Heliumrücklaufleitung und der Heliumheber angeschlossen. Diese bleiben während der gesammten Messung angeschlossen. In Abbildung 3.22 ist der komplette experimentelle Aufbau, welcher für die Durchführung der optischen Messungen benötigt wird, zu sehen.

Abbildung 3.22

Kompletter Aufbau für optische Messungen. Die Analyseanlage ist an das Spektrometer angebaut. Die Heliumzufuhr und Rücklaufleitung sind angeschlossen. Der Betrieb der Vakuumsysteme wird durch Steuergeräte in der Transporteinheit sichergestellt

3.4 Optische Messungen

Es wurden Reflektionsmessungen im Frequenzbereich von 550cm^{-1} bis 7000cm^{-1} durch-geführt. Bei diesen Reflektionsmessungen wird die von der Probe reflektierte Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz aufgezeichnet. Die Daten wurden mit dem Programm OPUS aufgezeichnet.

Die Reflektivität $R_{relativ}$ verschiedener Proben lässt sich über die gemessenen Intensitätsverläufe I relativ zur Reflektivität einer Referenz wie folgt bestimmen

$$R = \frac{I_{Au-Si(111)7x7}}{I_{\mathrm{Re}\,ferenz}} \quad . \tag{3.2}$$

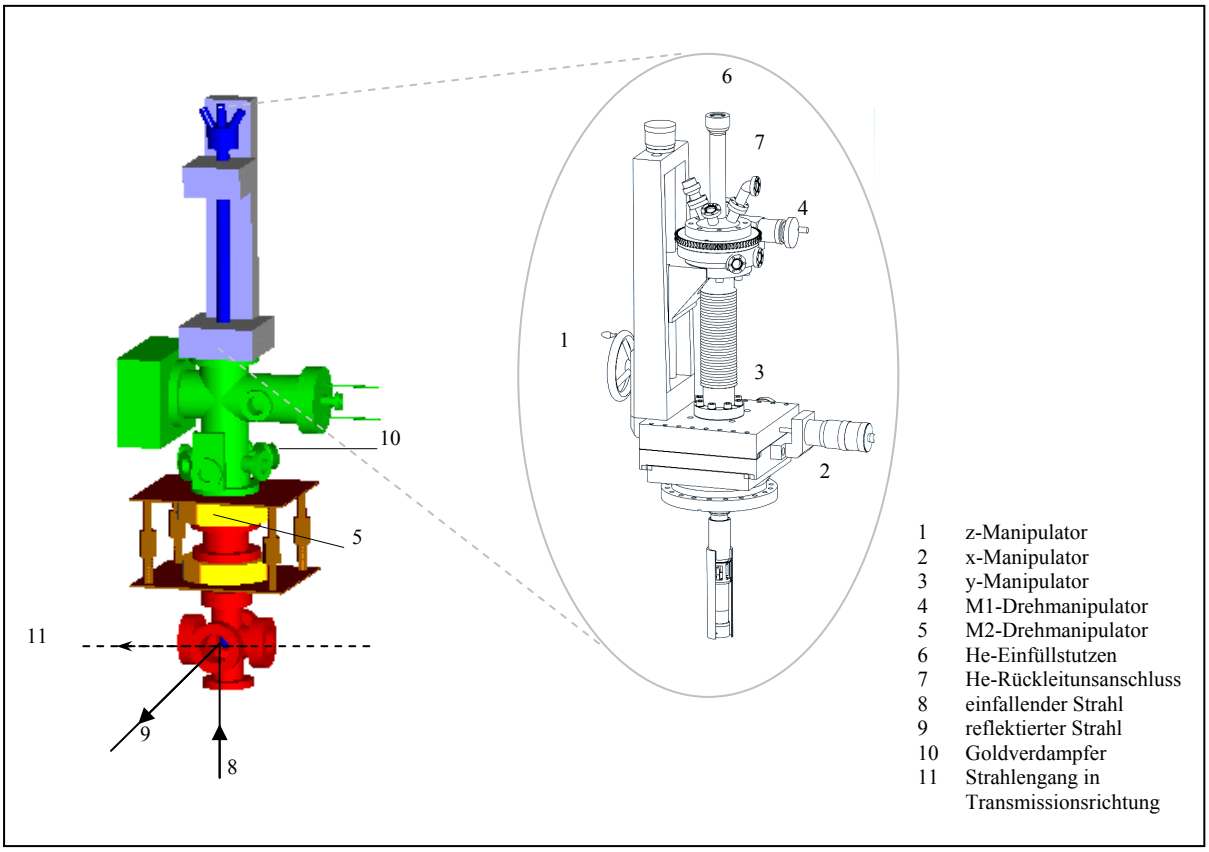


Abbildung 3.23

Optische Messungen in Reflektion an der Analyseanlage

Zunächst wird eine 1mm Blende in die Reflexionseinheit eingebaut, um den Strahldurchmesser im Focus auf 1mm zu begrenzen. Über M2 wird das KRS5-Fenster um 90° verdreht in Richtung des einfallenden Strahls der Reflektionsmessungen manipuliert, so dass durch das Fenster selbst reflektierte Strahlen aus dem weiteren Strahlengang der Reflexionsmessungen ausgeblendet werden.

Die x,y- Manipulatoren werden in Mittelstellung gebracht, entsprechend einer Probenposition in der Mitte der Messkammer des Spektrometers. M1 und der z-Manipulator werden zusammen mit der Reflektionseinheit des Spektrometers auf maximale Intensität der reflektierten Strahlung eingestellt. Dabei befindet sich die Probe im Focus von einfallendem und ausfallendem Strahl. Die Werte aller Manipulatoreinstellungen werden protokolliert und das Spektrometer wird auf Transmissionsmessung eingestellt, vergleiche gestrichelter Strahlengang in Abbildung 3.18. Mit dem Manipulator M2 wird das KRS5-Fenster für Transmissionsmessungen ausgerichtet.

Danach wird die Probe über die x,y,z-Manipulatoren in den Focus des Strahlenganges für Transmissionsmessungen gebracht, indem die transmittierte Intensität maximiert wird. Alle Werte der Manipulatoreinstellungen werden protokolliert, bevor wieder auf Reflexionsmessungen umgeschaltet wird (Strahlengang mit durchgezogener Linie in Abbildung 3.18).

Vor jeder Messung wird die Probe so ausgerichtet, dass die Strahlung in der Mitte der Probe auftrifft. Diese Justage wird nur mit dem z-Manipulator vorgenommen. Da die Halteklammern einen Abstand von 5mm haben und der Messspot 1mm Durchmesser hat, ist sichergestellt, dass keine Einflüsse der Halteklammern bei den Messungen zu erwarten sind. In Abbildung 3.23 wird diese Positionierung detailiert vorgestellt.

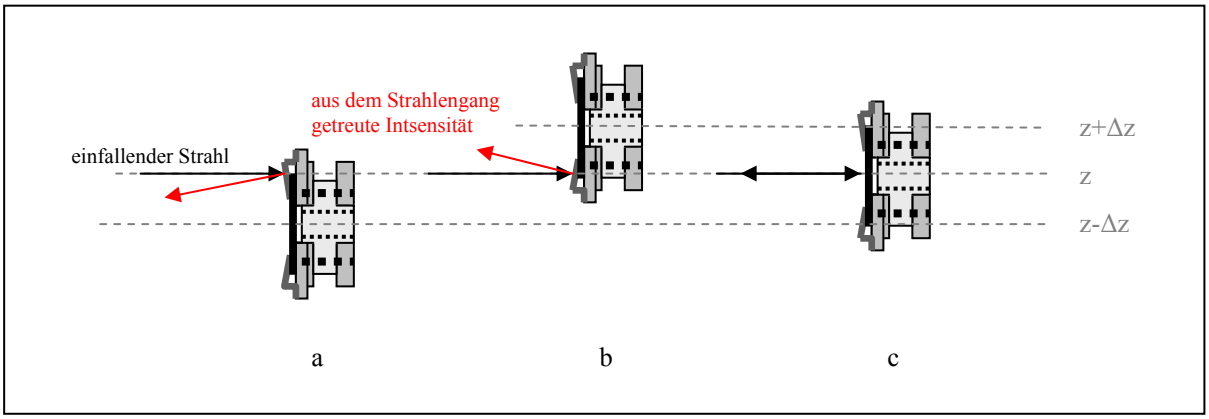


Abbildung 3.24

Positionierung der Strahlposition in die Probenmitte Die Probe wird in +z-Richtung bewegt bis die Intensität, aufrgund von Streuung an den 40° angewinkelten Halteklammern des Probenhalters, abnimmt (a). Der entsprechende Intensitätswert wird notiert. Jetzt wird in –z-Richtung verschoben, bis der gleiche Intensitätswert erstmals auftritt (b). Die Messposition in z-Richtung wird auf den arithmetischen Mittelwert eingestellt (c).

Es wurden nacheinander bei 300K, 200K 100K, 50K, 20K und 5K je zwei Messungen mit 50 scans und 20cm^{-1}Auflösung gemacht. Bei jeder Temperatur wurde der Einfluss der Längenausdehnung des Kryostaten auf die Strahlposition auf der Probe durch die oben beschriebene Justage ausgeglichen.

Die Probe wurde dann wieder auf 300K erwärmt und die mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle mit Titansublimationspumpe eingeschaltet, um einen starken Druckanstieg zu vermeiden. Dieser wurde durch erhöhte Desorption des zuvor am Kaltfinger des Kryostaten eingefrorenen Gases bei Erwärmung verursacht. Bei 300K wurde noch einmal eine Messung gemacht. Anschließend wurde die Probe mit M1 und dem Z-Manipulator in die Aufdampfstellung gebracht und im Abstand von 5mm bei einem Filamentstrom von 1,4 Ampere 10 Minuten Gold auf die Probe aufgedampft. Das Filament bestand aus 0,125mm Wolframdraht.

Anschließend wurde die Probe in Transmission gemessen. Bei nicht messbarer Transmission wurde die Goldschicht als Referenz akzeptiert. Danach wurden die Manipulatoren auf die Werte der Reflektionsmessungen eingestellt. Referenzmessungen wurden bei 300K, 200K,100K, 50K, 20K und 5K mit je 50 scans und einer Auflösung von 20cm^{-1} durchgeführt.

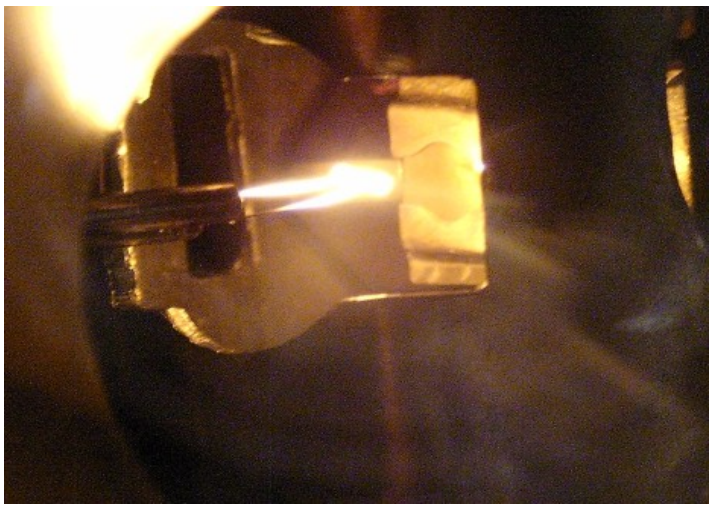


Abbildung 3.25

Aufdampfen der Gold-Referenzschicht

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser experimentellen Arbeit wurden Reflexionsmessungen an Goldfilmen mit nominellen Schichtdicken von 9nm bis 0,14nm durchgeführt. Diese dünnen Metallfilme wurden auf der 7x7 rekonstruierten Oberfläche von schwach dotiertem einkristallinem Si(111) unter UHV-Bedingungen präpariert. Die optischen Messungen wurden zwischen Raumtemperatur und 5K über einen Frequenzbereich von 600cm^{-1} bis 6000cm^{-1} durchgeführt. In Transmission konnten keine aussagekräftigen Spektren gemessen werden. Die Probleme bei Transmissionsmessungen an Si-Einkristallen sind weitgehend bekannt. Der hohe Brechungsindex des Substrates im Zusammenhang mit einem nicht parallelen Strahlenverlauf im Bereich der Probe lassen unter bisherigen experimentellen Bedingungen keine sinnvollen Experimente zu.

4.1 Metallischer Bereich

Der metallische Bereich wird durch die Messungen an 9nm, 5nm und 3nm dicken Goldfilmen definiert. Diese Filme wurden auf sauberen Si(111)7x7 rekonstruierten Oberflächen präpariert und zeigten keine kristalline Struktur bei LEED-Untersuchungen. Wie in Abbildung 3.21 dargestellt, weisen diese Filme eine sehr glatte Oberfläche auf. Lediglich etwa 10nm große Bereiche werden durch Korngrenzen voneinander separiert; Clusterbildung wurde nicht beobachtet.

Die Reflexionsmessungen an diesen relativ dicken Filmen waren in einem Frequenzbereich zwischen 650 cm^{-1} und 6500cm^{-1} möglich. Die Temperaturabhängigkeit wurde auf Basis von sechs Temperaturwerten bestimmt, da die Langzeitstabilität des FTIR-Spektrometers, als auch die Sauberkeit der präparierten Proben bei längeren Messzeiten nicht mehr gewährleistet werden konnten. Eine Zusammenstellung der optischen Messungen an den 9nm, 5nm und 3nm dicken Goldfilmen wird in Abbildung 4.1 präsentiert.

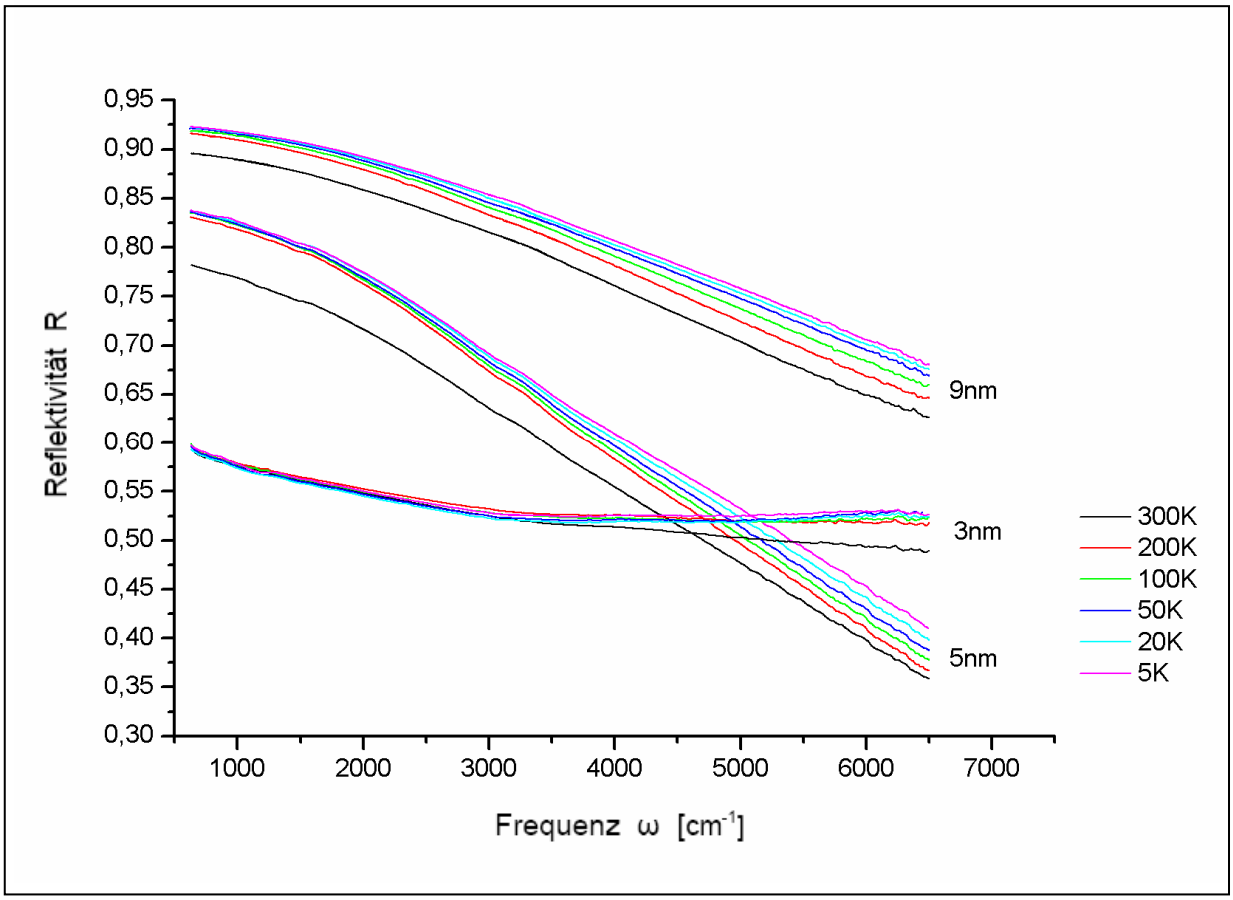


Abbildung 4.1

Darstellung der gemessenen Intensitäten der Reflexionsmessungen an Goldfilmen hoher Bedeckung.

4.1.1 Datenanalyse metallischer Bereich

4.1.1.1 Auswertungen nach dem Drude-Modell

In Abbildung 4.2 ist eine mit ansteigender Frequenz abnehmende, reflektierte Intensität erkennbar. Dieses Verhalten entspricht qualitativ dem von metallischen Systemen. Dieser Argumentation folgend wurden die Intensitätsverläufe beider Filme unter Annahme der Gültigkeit der Drude-Theorie für ein freies Elektronengas mit dem Drude-Modell simuliert. Für diese Berechnungen wurde das real untersuchte System, dünner Goldfilm auf Si(111)-Einkristall, durch ein ideales Zweischichtsystem approximiert.

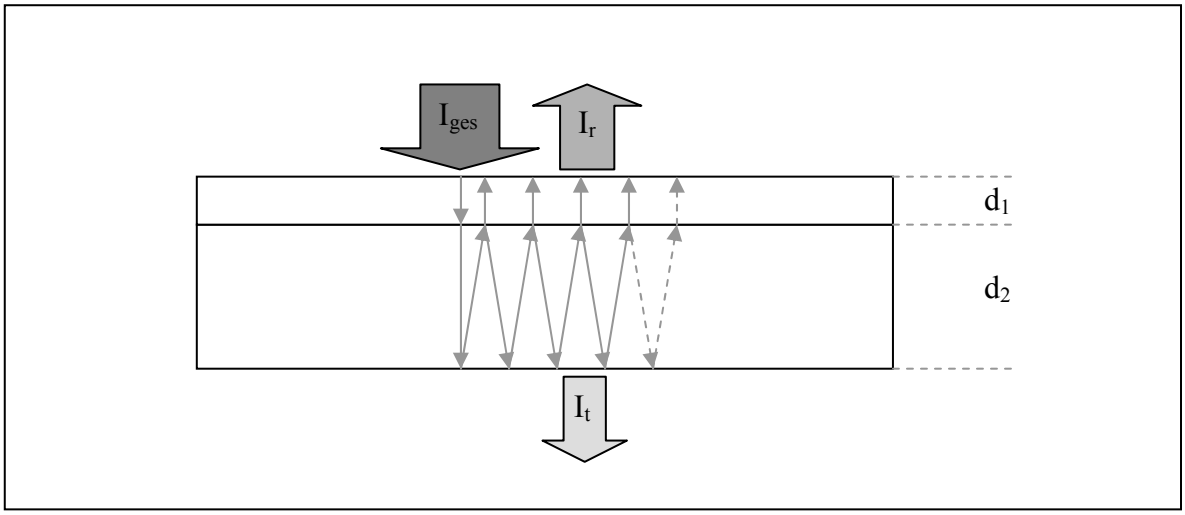


Abbildung 4.2

Schematische Darstellung der Wechselwirkung des idealen Zweischichtsystems „dünner Goldfilm auf Si(111)-Einkristall“ mit der einfallenden elektromagnetischen Strahlung.

Prinzipiell sind die Fabry-Perot-Resonanzen, hervorgerufen durch multiple Reflexionen an den Grenzflächen des Zweischichtsystems, wie in Abbildung 4.2 erläutert, als Intensitätsschwankungen in der reflektierten Strahlung enthalten.

Diese Intensitätsschwankungen führen zu Maxima beziehungsweise Minima in der Intensitätsverteilung mit Abständen im Bereich kleiner zwei Wellenzahlen, wurden aber bei der verwendeten Frequenzauflösung vom $20cm^{-1}$ nicht detektiert.

Das Zweischichtsystem wurde, bezüglich des Einflusses auf die reflektierte Intensität, als wechselwirkungsfreie Kombination seiner Teilsysteme zerlegt. Einerseits wurde der Intensitätsverlauf des Goldfilms durch das Drude-Modell simuliert, während die Beschreibung des halbleitenden Substrats die Verwendung des Lorentz-Modells bedingte. Um die Datenanalyse in dieser Form durchzuführen, wurde zunächst die Wechselwirkung des Substrats der Dicke d_2 mit der einfallenden Strahlung anhand des gemessenen Spektrums eines gereinigten, unbedeckten Siliziumeinkristalls unter Verwendung von nur einem Lorentz-Oszillator beschrieben. Für die Simulationen der 9nm, 5nm und 3nm dicken Goldfilme auf dem Siliziumeinkristall wurde dann das Lorentz-Modell für die Beschreibung des Substrats mit dem Parametersatz aus der Beschreibung des reinen Einkristalls verwendet. In diesen Untersuchungen wurde im Drude-Modell nur durch Anpassung der Streurate γ_τ und der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ die Wechselwirkung der dünnen Goldfilme mit der einfallenden Strahlung nachempfunden. In diesen Berechnungen wurden die Streurate γ_τ und die Plasmafrequenz ω_p als frequenzunabhängige Größen zugrunde gelegt. Die Simulationen im Zweischichtmodell, unter Verwendung des Drude-Modells für die metallische Schicht, wurden mit der Auswertesoftware „WASF“ durchgeführt.

Einige der gefitteten Spektren sind in Abbildung 4.3 uns 4.4 exemplarisch vorgestellt. Eine komplette Übersicht über alle Auswertungen ist im Anhang zusammengestellt. Die exemplarisch vorgestellten Messungen bei Raumtemperatur zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei dem 5nm- und 9nm-Goldfilm. Das ist nicht selbstverständlich, da Arbeiten anderer Gruppen an vergleichbaren Systemen die experimentellen Resultate nur unter Zuhilfenahme einer frequenzabhängigen Streurate erklären konnten [33-35]. Die Streurate, die Grenzleitfähigkeit und die Plasmafrequenz werden in Tabelle 4.1 zusammengefasst vorgestellt.

T [K]	$\sigma_{\omega=0}$ [10^5 Ωcm]			γ_τ^* [cm^{-1}]			ω_p^* [10^4 cm^{-1}]		
	9nm	5nm	3nm	9nm	5nm	3nm	9nm	5nm	3nm
300	0,96	0,36	0,11	843	1391	3352	6,97	5,68	4,68
200	1,24	0,52	0,11	671	1007	3352	7,07	5,68	4,68
100	1,31	0,54	0,11	655	983	3352	7,17	5,68	4,68
50	1,35	0,55	0,11	646	974	3352	7,24	5,67	4,68
20	1,37	0,56	0,11	650	954	3352	7,32	5,65	4,68
5	1,38	0,57	0,11	666	953	3352	7,42	5,50	4,68

Tabelle 4.1

Drude-Parameter der Reflexionsmessungen an den metallischen Goldfilmen. Der Index * weist darauf hin, dass diese Größen bei weiterer Datenauswertung korrigiert werden.

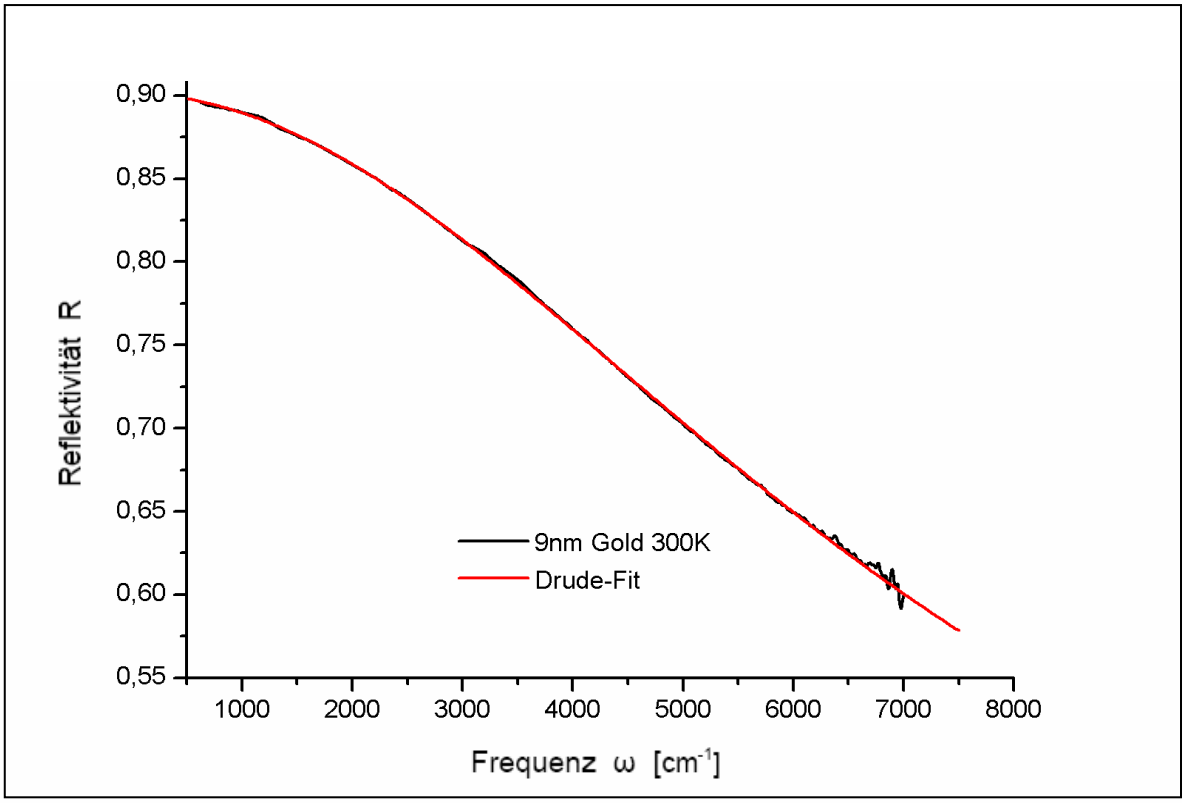


Abbildung 4.3

Exemplarische Darstellung der Messungen a) an 9nm-Goldfilmen bei 300K mit zugehöriger Simulation nach der Drude-Theorie

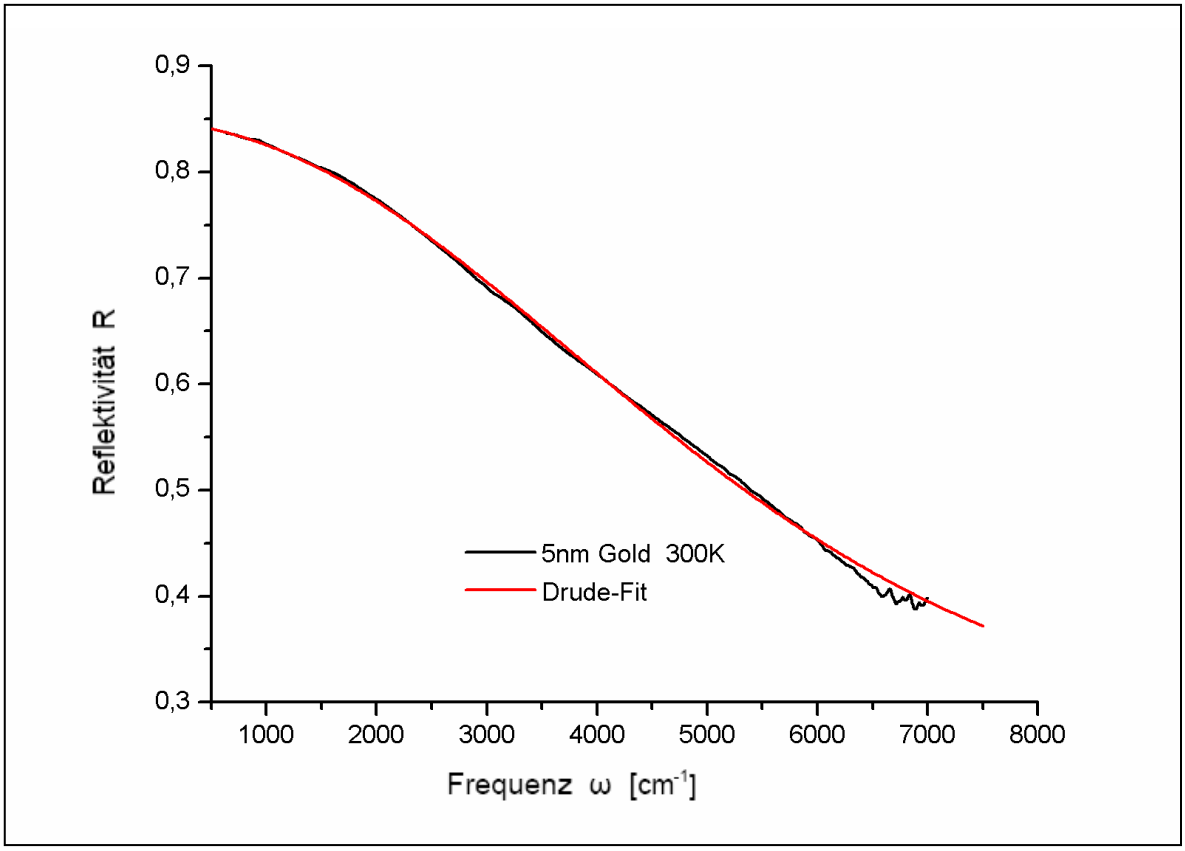


Abbildung 4.4

Exemplarische Darstellung der Messungen an 5nm-Gold-filmen bei 300K mit zugehöriger Simulation nach der Drude-Theorie

Bevor mit der Interpretation der experimentellen Daten begonnen werden kann, ist es angebracht, die Werte der einzelnen Größen in Tabelle 4.1, die letztlich Ergebnisse einer Simulation sind, nochmals zu plausibilisieren. Die folgende Argumentation basiert auf der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Drude-Parameter nach Gleichung (1.3):

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{4\pi}\omega_p^2\tau \ .$$

Die Temperaturabhängigkeit der DC-Leitfähigkeit wird ausschließlich durch die temperaturabhängige Streurate $\gamma_\tau = 1/\tau$ hervorgerufen, da im einfachen Drudemodell ω_p nur von der Anzahl freier Ladungsträger und deren Masse bestimmt wird, somit temperaturunabhängig ist.

In den Abbildungen 4.5 bis 4.7 werden die Daten der Drude-Parameter aus Tabelle 4.1, für ein besseres Verständnis bei der folgenden Argumentation, graphisch aufbereitet, vorgestellt.

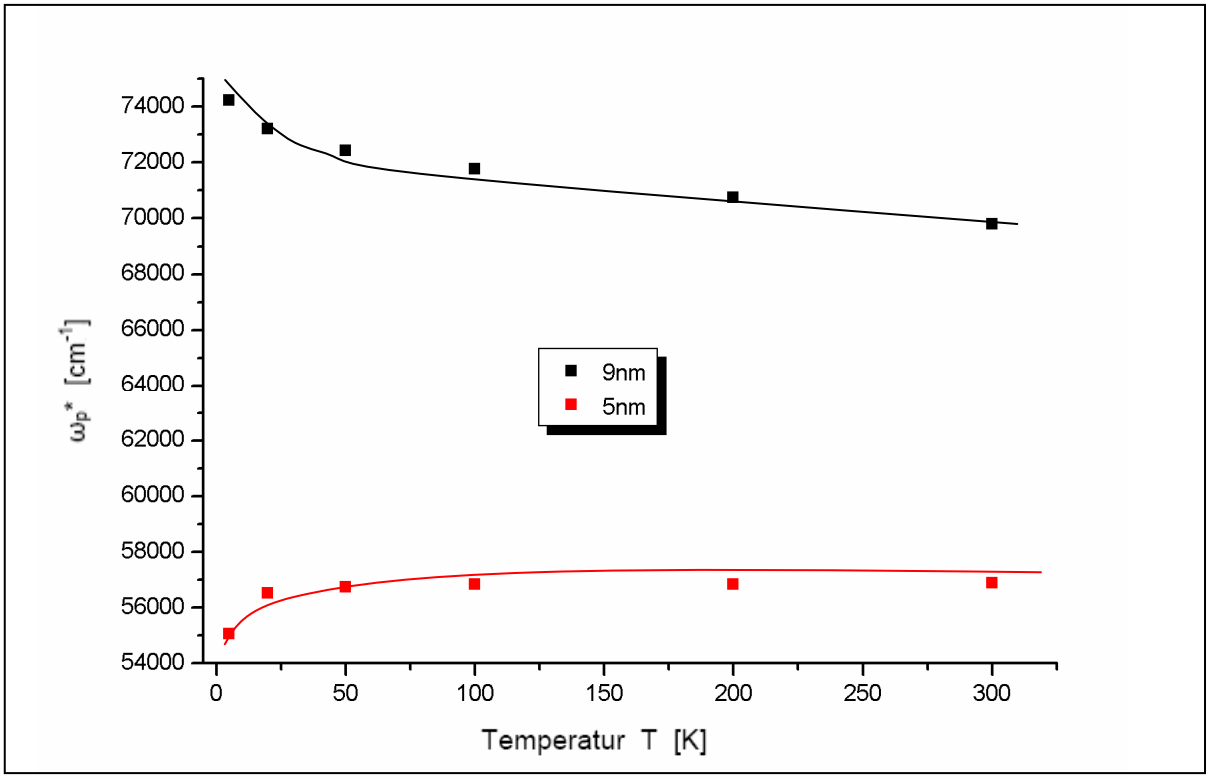


Abbildung 4.5

Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Plasmafrequenz ω_p* für den 9nm- und den 5nm-Goldfilm. Der Index * bezeichnet die nicht korrigierte Plasmafrequenz aus dem Drude-Fit mit der Software WASF

Da Gleichung 1.3 die Temperaturabhängigkeit der Drude-Parameter nicht ausschließt, kann die Abhängigkeit der einzelnen Größen voneinander auch derart interpretiert werden, dass das Produkt aus der Temperaturabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ und der Streurate $\gamma_\tau=1/\tau$ proportional zur Temperaturabhängigkeit der Plasmafrequenz ω_p ist. Da die Ladungsträgerdichte pro Einheitsvolumen bei Metallen als temperaturunabhängige Größe vorausgesetzt wird, überträgt die Plasmafrequenz als Maß dieser Größe über Gleichung 1.3 diese Eigenschaft auch auf den erwarteten Verlauf des Produkts aus Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ und Streurate $\gamma_\tau=1/\tau$ bei Variation der Temperatur.

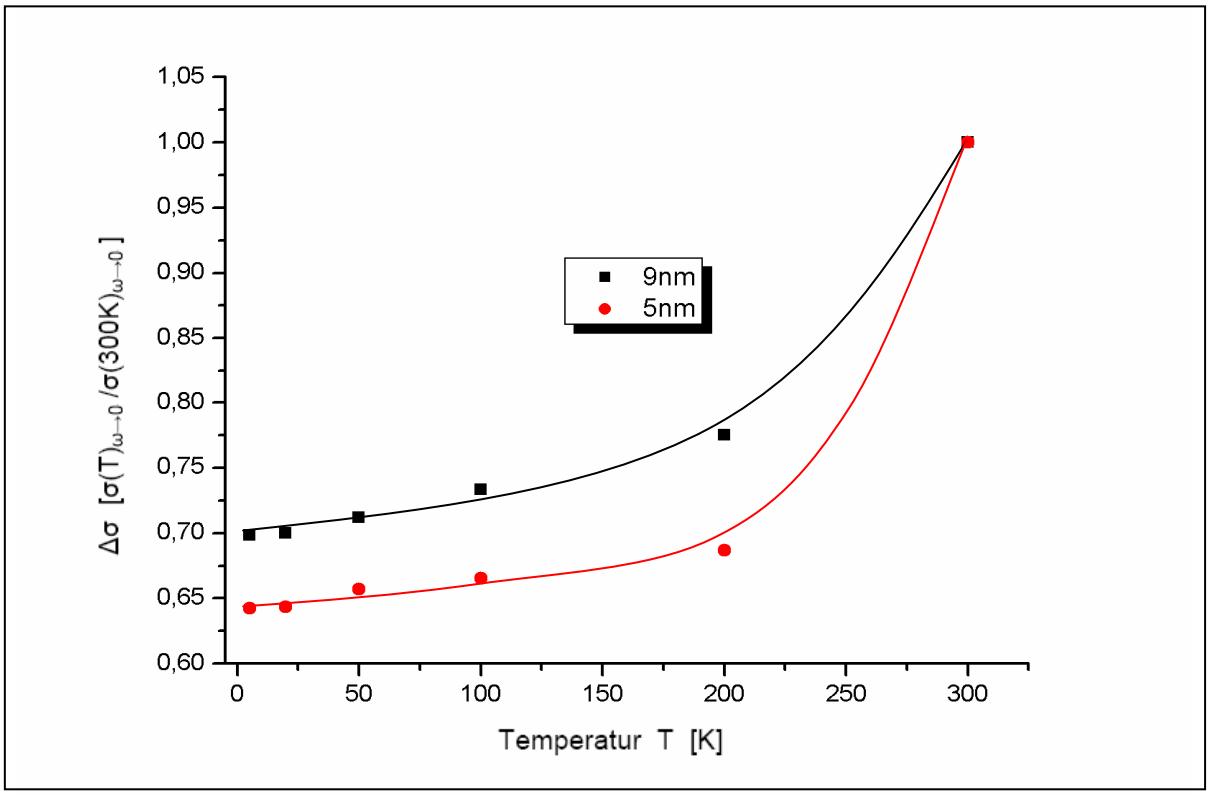


Abbildung 4.6

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ des 9nm und 5nm Goldfilms wird in Form der spezifischen Widerstandsänderung, bezogen auf Raumtemperatur, präsentiert.

Bei Betrachtung von Abbildung 4.5 fällt mit Bezug auf die bisherige Argumentation die offensichtliche Temperaturabhängigkeit der Plasmafrequenz auf. Dieses Verhalten kann nur als Artefakt der Simulation der experimentellen Daten angesehen werden.

Diese Schlussfolgerung wird durch den ebenfalls temperaturabhängigen Verlauf der Streurate für $T<20K$, zu sehen in Abbildung 4.7, in Verbindung mit dem Verhalten der Grenzleitfähigkeit, siehe Abbildung 4.6, im gleichen Temperaturbereich bestärkt. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit zeigt den typischen Verlauf bei dominantem Einfluss der Oberfläche auf die „Bewegungsfreiheit“ der Elektronen - der temperaturunabhängige Restwiderstand nimmt mit dem Kehrwert der Filmdicke zu. Eine Beschreibung im Bild der klassischen Size Effekte ist somit bei der Bertachtung der Grenzleitfähigkeit durchaus sinnvoll. Da die Temperaturabhängigkeit der Streurate und der spezifischen Leitfähigkeit

dünner Metallfilme im CSE-Regime, durch die gleichen physikalischen Effekte bestimmt wird, müssen sich unterhalb der Debeye-Temperatur beide Größen vergleichbar verhalten. Eine temperaturabhängige Streurate für $T<20K$ deutet auf einen Artefakt bei der Datenauswertung hin. In den Abbildungen 4.7 und 4.5 entspricht die filmdickenabhängige Korrelation der Abweichung der Daten für $T<50K$, die den Erwartungen aus Gleichung (1.3).

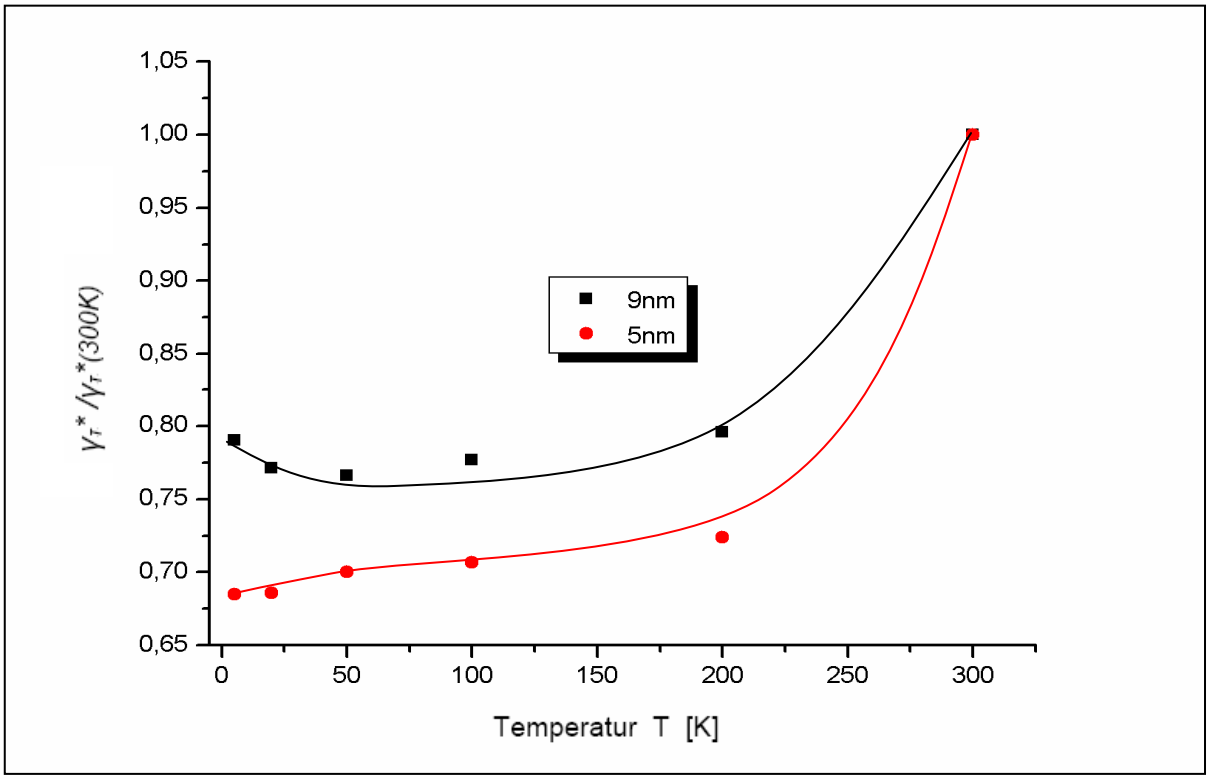


Abbildung 4.7

Darstellung der relativen Änderung der Temperaturabhängigkeit der Streurate γ_τ* für den 9nm und den 5nm Goldfilm. Der Index * bezeichnet die nicht korrigierte Streurate aus dem Drude-Fit mit der Software WASF.

Infolge dieser Betrachtung werden die Daten der Streurate korrigiert, indem die Plasmafrequenz als konstant bezüglich des jeweiligen Wertes bei 300K angesetzt wird. Über Gleichung (1.3) ergeben sich dann die in Tabelle 4.2 zusammengefassten Werte für die korrigierte Streurate γ_τ und die korrigierte Plasmafrequenz ω_p.

T [K]	$\sigma_{\omega=0}$ [10^5 Ωcm]			γ_τ [cm^{-1}]			ω_p [10^4 cm^{-1}]		
	9nm	5nm	3nm	9nm	5nm	3nm	9nm	5nm	3nm
300	0,96	0,36	0,11	834	1469	3352	6,97	5,68	4,68
200	1,24	0,52	0,11	646	1009	3352	6,97	5,68	4,68
100	1,31	0,54	0,11	612	977	3352	6,97	5,68	4,68
50	1,35	0,55	0,11	594	965	3352	6,97	5,68	4,68
20	1,37	0,56	0,11	584	945	3352	6,97	5,68	4,68
5	1,38	0,57	0,11	583	943	3352	6,97	5,68	4,68

Tabelle 4.2

Korrigierte Drude-Parameter der Reflexionsmessungen an den metallischen Goldfilmen

4.1.1.2 Auswertung mit Lorentz-Oszillatoren

Der 3nm-Goldfilm lässt sich nur im niederfrequenten Bereich der experimentellen Daten durch Simulationen mit dem Drude-Modell beschreiben. Die Drude-Parameter in Tabelle 4.2 zeigen weiterhin auch keine Temperaturunabhängigkeit, obwohl bei höheren Frequenzen sehr wohl ein Temperatureinfluss erkennbar ist, vergleiche Abbildung 4.8.

Damit Aussagen über den elektronischen Transport in dem 3nm-Goldfilm möglich sind, wurde der frequenzabhängige Verlauf der Reflektivität der Goldschicht derart durch eine möglichst geringe Anzahl von Lorentz-Oszillatoren simuliert, dass eine weitere Erhöhung der Oszillatoranzahl keine sichtbare Verbesserung brachte. Über Summation der Leitfähigkeiten der einzelnen Oszillatoren lässt sich dann die Leitfähigkeit dieses Films bestimmen. Diese Vorgehensweise ist für beliebige Auswertungen gebräuchlich, solange keine weitergehende Interpretation der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Oszillatorbeiträge erfolgt. Die Ergebnisse der Simulation des 3nm-Goldfilms zeigt Abbildung 4.8 in Verbindung mit den Daten in Tabelle 4.3.

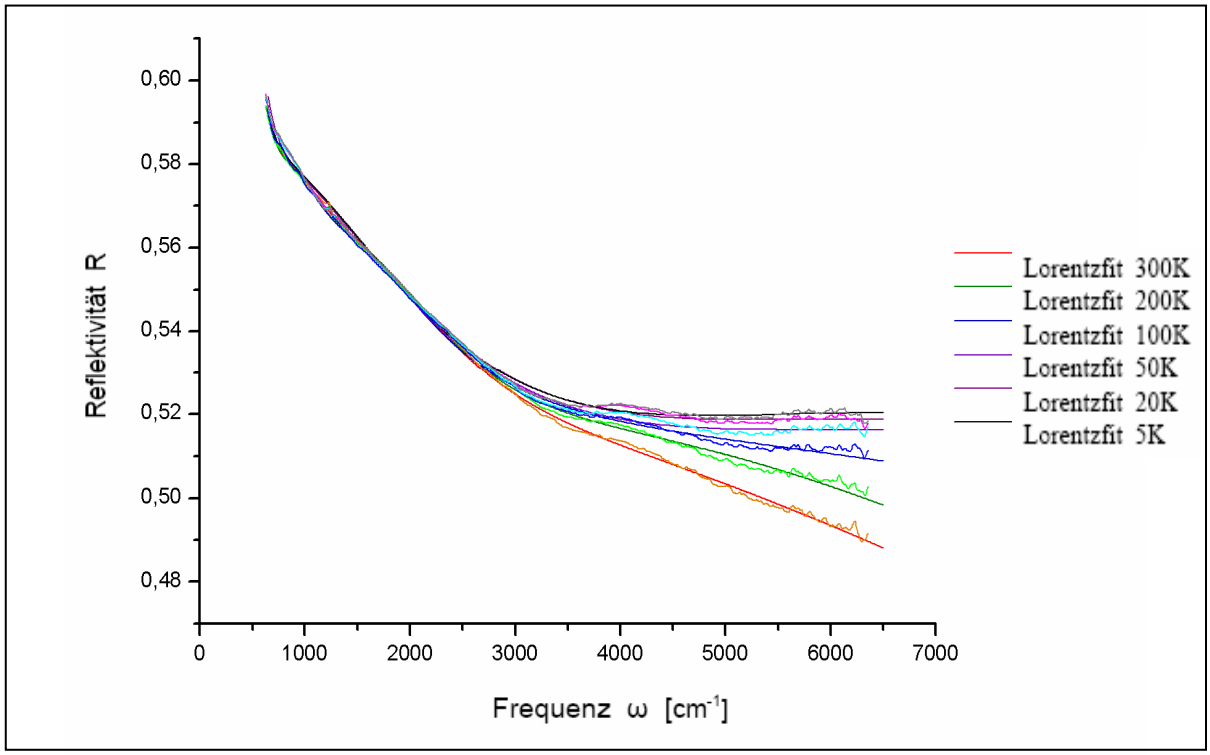


Abbildung 4.8

Experimentelle Daten und Simulation der Reflektivität des 3nm-Goldfilms mit Lorentz-Oszillatoren. Bei diesen Simulationen wurde der Beitrag des Si(111)-Substrats wie bei den 5nm und 9nm-Goldfilmen über einen konstanten Parametersatz mit einem Oszillator als separater Beitrag in einem Zweischichtsystem berücksichtigt

T (K)	Oszillatoren	Oszillatorfrequenz ν_0 [cm^{-1}]	Dämpfung γ_τ [cm^{-1}]	Oszillatorstärke $(\omega_p)^2$ 10^9[cm^{-2}]
300	L1	560	307	0,3323
	L2	829	947	1,0949
	L3	1563	2234	2,0719
	L4	4455	9395	8,6982
200	L1	573	324	0,3653
	L2	858	949	1,1028
	L3	1617	2186	2,0203
	L4	4706	9688	9,8243

Tabelle 4.3

Parameter der Simulationen des 3nm-Goldfilms mit Lorentz-Oszillatoren – Teil 1

T (K)	Oszillatoren	Oszillatorfrequenz ν_0 [cm^{-1}]	Dämpfung γ_τ [cm^{-1}]	Oszillatorstärke $(\omega_p)^2$ 10^9[cm^{-2}]
100	L1	567	315	0,3727
	L2	845	886	0,9876
	L3	1525	1847	1,2303
	L4	4967	16754	20,8032
50	L1	509	219	0,1724
	L2	882	2096	1,9652
	L3	2534	27155	26,9548
	L4	3654	55680	4,6532
	L5	7615	12955	3,867
20	L1	509	219	0,1724
	L2	856	2128	1,9827
	L3	2534	27728	27,9052
	L4	3477	55416	4,0689
	L5	7342	11994	3,7181
5	L1	493	264	0,1616
	L2	856	2107	1,9877
	L3	2534	27742	2,7905
	L4	3471	54935	3,9048
	L5	7232	11366	3,7321

Tabelle 4.3

Parameter der Simulationen des 3nm-Goldfilms mit Lorentzoszillatoren – Teil2

4.1.2 Diskussion - metallischer Bereich

Eine höhere Reflektivität der dünnen Goldfilme wird durch eine höhere Leitfähigkeit der hervorgerufen. Die gegenüber den 5nm Goldfilm größere Reflektivität des 9nm dicken Goldfilms kann dann über die Beschreibung der CSE von Fuchs und Sondheimer erklärt werden, wenn das FS-Modell auch für frequenzabhängigen Transport gültig ist.

4.1.2.1 Die Leitfähigkeit der metallischen Goldfilme

Nach Auswertung der metallischen Goldfilme auf Si(111) nach Drude ergeben sich die in Abbildung 4.9 vorgestellten Frequenzabhängigkeiten der temperatur- und schicht-dickenabhängigen Leitfähigkeit des 9nm und 5nm- Goldfilms.

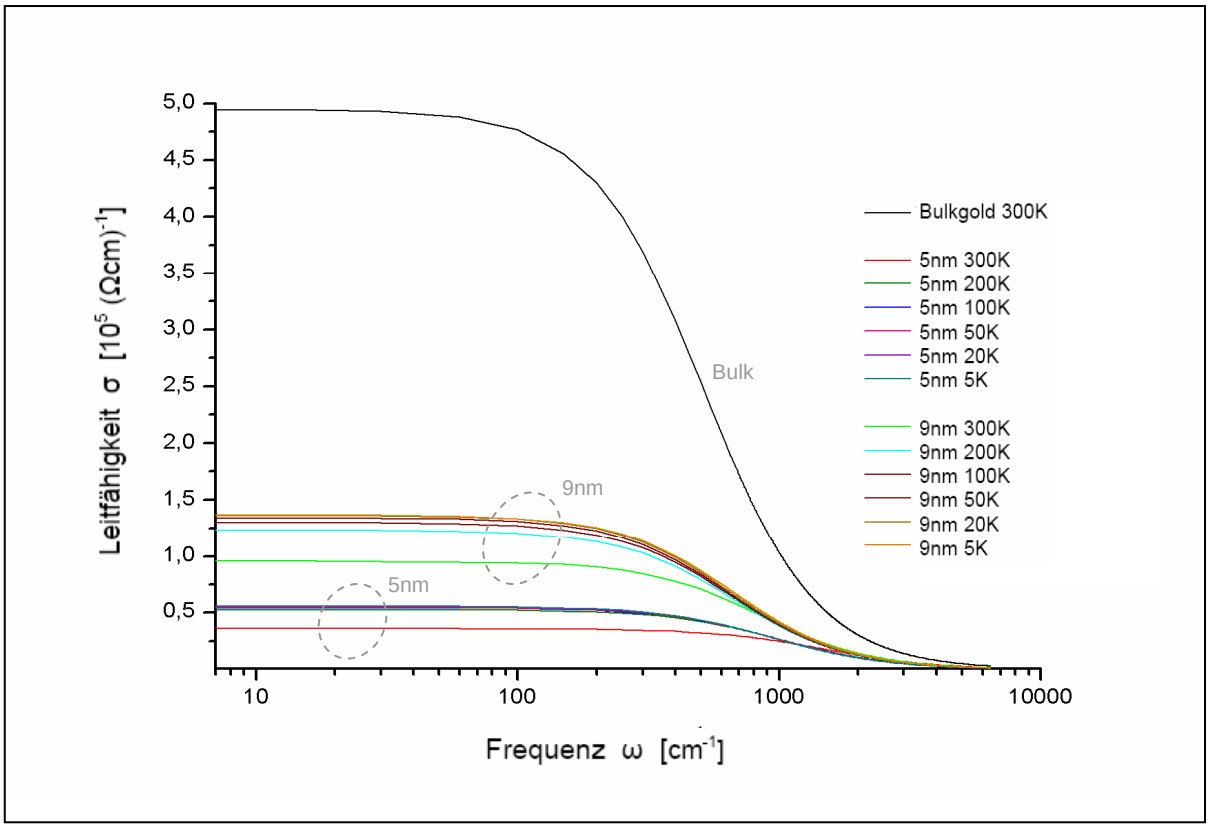


Abbildung 4.9

Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit des 9nm und 5nm dicken Goldfilms auf Si(111) im Vergleich zu den Bulkeigenschaften nach Palik [120].

Die Grenzwerte der Leitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}(\omega)$ zeigen bei den dünnen Goldfilmen eine Temperaturabhängigkeit, die dem DC-Verhalten dünner Metallfilmen im CSE-Regime entspricht. Abbildung 4.10 illustriert das Verhalten von dünnen Metallfilmen mit einer Extrapolation der gemessenen temperatur- und schichtdickenabhängigen Leitfähigkeit des 9nm-, 5nm und 3nm dicken Goldfilms auf einen kontinuierlich variablen Temperatur-Schichtdicken-Parameterraum. Der Einfluss der Oberflächenstreuung der Elektronen resultiert in einer mit der Temperatur kleiner werdenden Änderung der Leitfähigkeit. Als Maß für den schichtdickenabhängigen Einfluss der Oberflächenstreuung lässt sich das Verhältnis der spezifischen Widerstände bei Raum- und Tieftemperatur $RRR_{Bulk} = R(273K)/R(5K)$ angeben. Die dünnen Goldfilme weisen mit $RRR_{9nm\text{-}Au}=1{,}44$ und $RRR_{5nm\text{-}Au}=1{,}58$ gegenüber dem Bulkwert $RRR_{Bulk\text{-}Au}=300$ auf einen sehr hohen Restwiderstand hin.

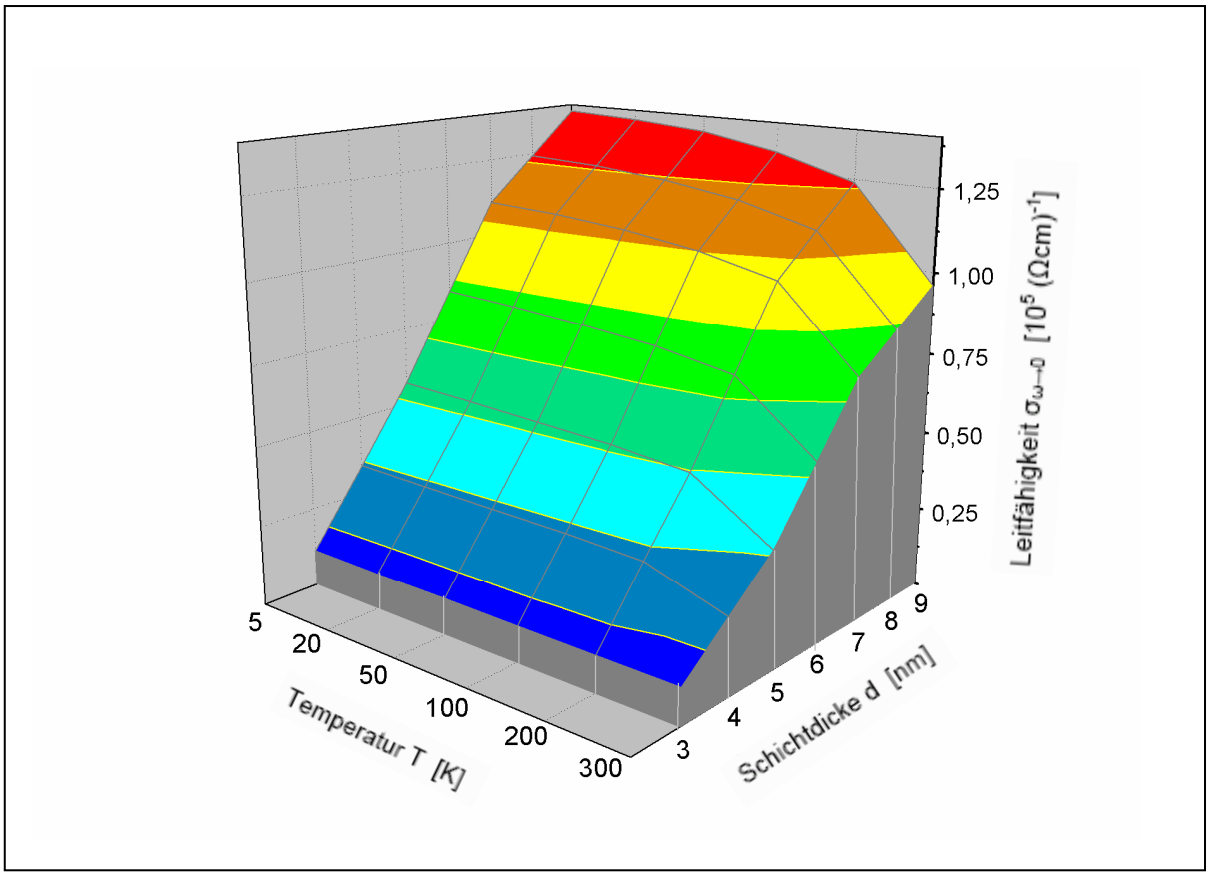


Abbildung 4.10

Abhängigkeit der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ von der Schichtdicke d und der Temperatur T der Goldfilme auf Si(111)

Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Temperaturunabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit der metallischen dünnen Goldfilme in Abbildung 4.10 weiter zu, bis schließlich bei 3nm Schickdicke kein Temperatureinfluss mehr erkennbar ist. Nach den Beschreibungen von Bloch-Grüneisen dominiert die Oberflächenstreuung bei dünnen Metallfilmen gegenüber der Phononenstreuung über den gesamten gemessenen Temperaturbereich. Die Zunahme des spezifischen Restwiderstandes aufgrund der reduzierten mittleren freien Weglänge der Elektronen bei abnehmender Schichtdicke ist in den Abbildungen 4.9 und 4.10 sehr gut erkennbar. Die Elektronen werden offenbar wesentlich häufiger an der Oberfläche des 5nm Goldfilms gestreut als bei dem 9nm-Goldfilm – die Grenzleitfähigkeit ist erwartungsgemäß kleiner für den 5nm-Goldfilm.

Über die vorgestellten Übereinstimmungen der experimentellen Beobachtung zur Grenzleitfähigkeit mit den Beschreibungen im Rahmen des CSE-Regime hinaus ergibt sich bei Betrachtung der Schichtdickenabhängigkeit der temperaturabhängigen spezifischen Restwiderstände in der Darstellung der Verhältnisse *RRR* in Abbildung 4.11 eine Abweichung vom erwarteten Verlauf. Wenn die reine Schichtdickenabhängigkeit der Oberflächenstreuung allein für die Schichtdickenabhängigkeit des Restwiderstandes verantwortlich wäre, würde man davon ausgehen, dass $RRR_{9nm\text{-}Au} > RRR_{5nm\text{-}Au}$ gilt. Offenbar ist das nicht der Fall. Nach Fuchs-Sondheimer ist die Oberflächenstreuung über den Spiegelparameter *p* von der Struktur der Filmoberfläche abhängig. Im Rahmen dieser Beschreibung folgt, dass der Einfluss der Oberflächen-Morphologie auf die diffuse Elektronenstreuung dieses Verhalten erklären muss.

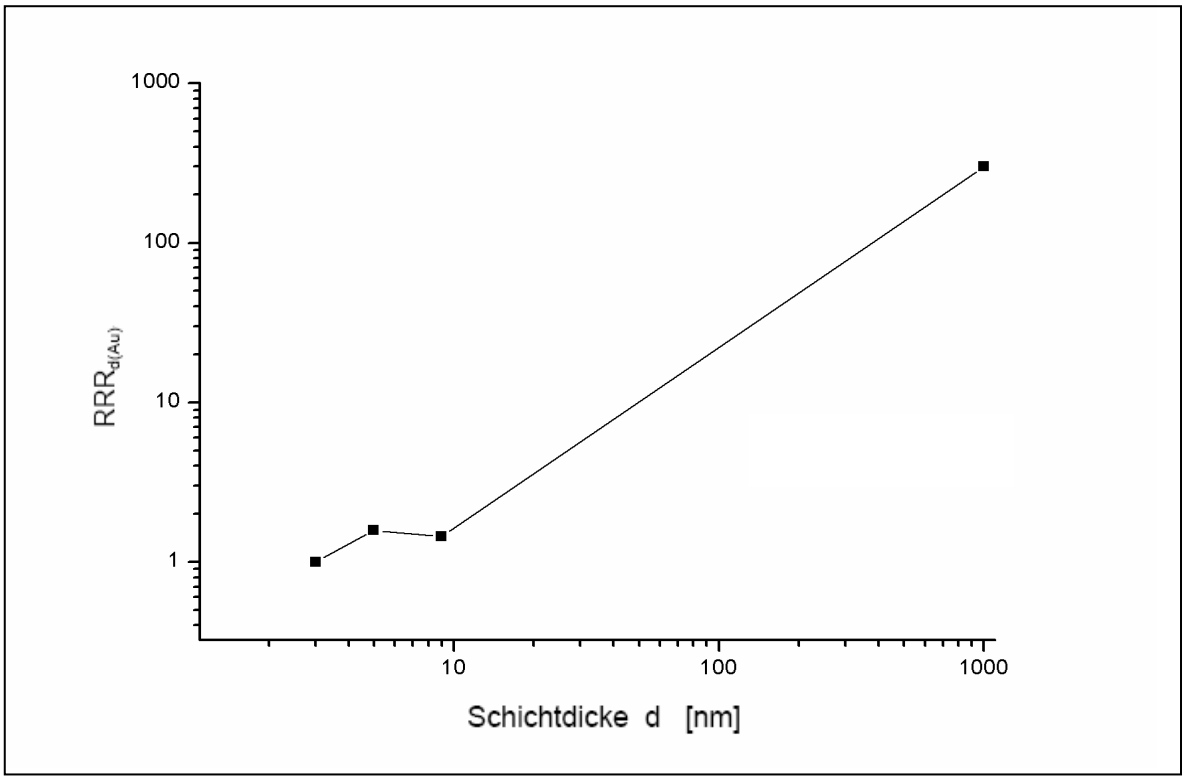


Abbildung 4.11

Darstellung der Schichtdickenabhängigkeit der spezifischen Widerstande bei 5K normiert auf den entsprechenden Wert bei 273K für den 9nm-, den 5nm-, den 3nm- und einen 1000nm dicken Goldfilm. Der 1000nm dicke Goldfilm repräsentiert den spezifischen Widerstandswert von Bulkgold nach Literaturangaben [120].

Diese Schlussfolgerung fordert dann für den 5nm Goldfilm im Vergleich zum 9nm-Goldfilm eine schwächere Elektronenstreuung an der Oberflächenstruktur. Das wiederum bedeutet, dass die Rauhigkeit des 5nm-Goldfilms geringer ist als bei dem 9nm-Goldfilm. Dieses Ergebnis entspricht dem erwarteten Wachstumsverhalten dünner Goldfilme auf Si(111). Diese wachsen ab etwa 3 Monolagen im Stranski-Krastanov-Modus auf. Dabei nimmt die Höhe und Anzahl der Inselbildung mit der Schichtdicke zu, die Rauhigkeit steigt an. Ob diese Schlussfolgerung mit den vorliegenden experimentellen Daten plausibilisiert werden kann, soll im Folgenden geklärt werden.

Die Oberflächenstruktur der dünnen Goldfilme konnte bei der Charakterisierung der Filme nicht bestimmt werden. Eine qualitative Aussage über die Schichtdickenabhängigkeit des Spiegelparameters p war somit nicht direkt möglich. Aus den optischen Untersuchungen ist der Beitrag der diffusen Elektronenstreuung an der Oberflächenstreuung bei geeigneter Auswertung jedoch indirekt zugänglich. Dies wird folgend in Anlehnung an vergleichbare Auswertungen in anderen Arbeiten [33-35,38] durchgeführt. Die Streurate lässt sich für sehr dünne Metallfilme wie folgt darstellen:

$$\gamma_\tau(d) = \gamma_\tau(\omega)_{Bulk} + \gamma_s(d), \text{ mit} \tag{4.1}$$

$$\gamma_s(d) = \alpha(d)\frac{1}{d}\frac{v_F}{4\pi c} \tag{4.2}$$

mit der Fermigeschwindigkeit v_F und einem Rauhigkeitsparameter $\alpha(d)$, der proportional zu $1-p$ ist. Für ein isotropes Elektronengas innerhalb eines Films mit exakt parallelen Grenzflächen gilt $\alpha(d)=1$. In dieser Analyse dient $\alpha(d)$ als Maß für die Oberflächenrauhigkeit. In Gleichung (4.2) werden somit beide oben bereits erwähnte Einflüsse auf die Oberflächenstreuung berücksichtigt. Eine Auswertung der Ergebnisse mit diesem Ansatz erscheint deshalb sinnvoll und wird darüber hinaus auch bei vergleichbaren Arbeiten erfolgreich angewendet. Mit der mittleren freien Weglänge l_{Bulk} der Elektronen im Bulkgold und der Fermi-Geschwindigkeit $v_F=1500\ m/s$ [61-63] ergeben sich die Streurate für dreidimensional ausgedehnte Systeme nach Gleichung (4.3) zu

$$\gamma_\tau(\omega)_{Bulk} = \frac{v_F}{l_{Bulk}\,4\pi c} = 513{,}2cm^{-1} \;, \tag{4.3}$$

mit $l_{Bulk}=42nm$. Mit diesem Wert für die Streurate von Bulkgold lässt sich beispielhaft für alle Spektren die Reflektivität des 9nm- und 5nm-Goldfilms bei Raumtemperatur nach Gleichung (4.1) und (4.2) auswerten. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Prinzipiell können für alle Messungen der 9nm- und 5nm-Goldfilme der Rauhigkeitsparameters $\alpha(d)$ und die Oberflächenstreurate $\gamma_s(d)$ angegeben werden, da die Rauhigkeit aber nicht temperaturabhängig ist, soll auf diese Auflistung verzichtet werden.

Filmdicke	$\alpha(d)=1-p(d)$	$p(d)$	$\gamma_s(d)$
9nm	0,1187	0,8813	9,86cm^{-1}
5nm	0,1755	0,8245	26,32cm^{-1}

Tabelle 4.4

Zusammenstellung der CSE relevanten Größen für 9nm und 5nm dicke Filme. $\alpha(d)$ bezeichnet den Rauhigkeitsparameter, p den Spiegelparameter nach Fuchs-Sondheimer und γ_s die Oberflächenstreurate.

Nach Umrechnung in den Spiegelparameter wird deutlich, dass tatsächlich der 5nm-Film eine geringere Rauhigkeit aufweist. Es ergibt sich daher ein geschlossenes Bild für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit der metallischen dünnen Goldfilme. Der Verlauf der Schichtdickenabhängigkeit von $RRR_d(Au)$ lässt sich zumindest qualitativ im Rahmen der CSE-Theorien des DC-Elektronentransports erklären. Der erhöhte Wert für $RRR_{5nm}(Au)$ wird einer teilweisen Reduzierung der Oberflächenstreurate am Übergang der Filmmorphologie vom glatten zweidimensionalen Charakter zum Inselwach-stum im Stranski-Krastanov-Wachstum zugeschrieben. Ein Filmwachstum nach dem Vollmer-Weeber-Typ würde einen kontinuierlichen Übergang des Rauhigkeitsparameters von einer sehr rauen Oberfläche bei geringen Bedeckungsgraden hin zu einer glatten Oberfläche bei größeren Filmdicken zeigen. Abbildung 4.12 illustriert die verschiedenen Wachstumsmodi.

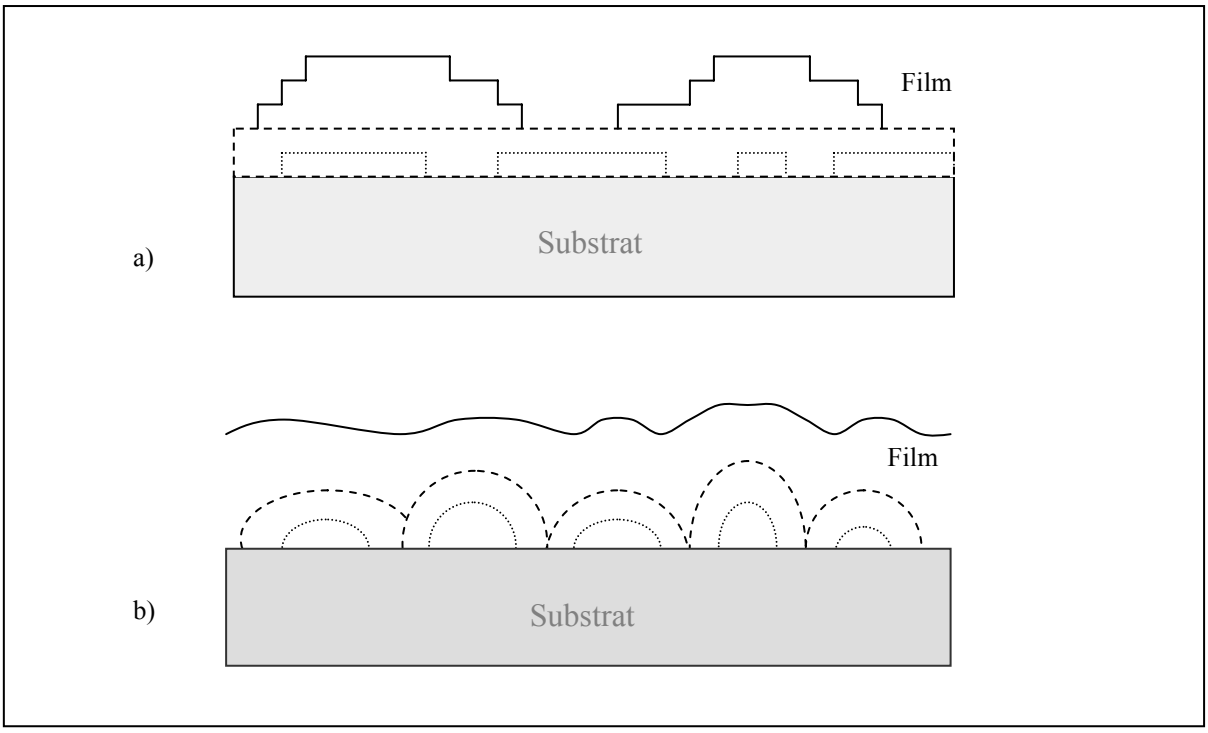


Abbildung 4.12

Darstellung des Filmwachstums nach a) dem Stranski-Krastanov-Typ. b) Darstellung des Filmwachstums nach dem Vollmer-Weeber-Typ. Der Film wird bei einer mittleren Filmdicke $d<d_0$ als punktierte Linie, mit $d=d_0$ als gestrichelte Linie und mit $d>d_0$ als geschlossene Linie dargestellt. d_0 repräsentiert die nominelle Filmdicke an der Perkolationsschwelle.

Die frequenzabhängige Leitfähigkeit σ(ω) weist mit steigender Frequenz eine abnehmende Temperaturempfindlichkeit auf, die klassischen Size Effekte der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ verschwinden. Diese Aussage lässt sich erst nach Auswertung der Leitfähigkeit nach Gleichung (1.47) des Drude-Modells treffen. Auf den ersten Blick kann aus diesen Reflexionsdaten in Abbildung 4.2 nicht darauf geschlossen werden, dass die klassischen Size Effekte einfach mit der Frequenz verschwinden, da die dünnen Filme auch bei höheren Frequenzen eine Temperaturabhängigkeit erkennen lassen, die ihrerseits auch noch von dem Verhalten bei niedrigen Frequenzen deutlich verschieden ist.

Eine mit der Frequenz abnehmende Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist bei der Betrachtung der Änderung der, auf den entsprechenden Raumtemperaturwert normierten, spezifischen Widerstandsänderung in Abbildung 4.13 und 4.14 sehr deutlich zu erkennen.

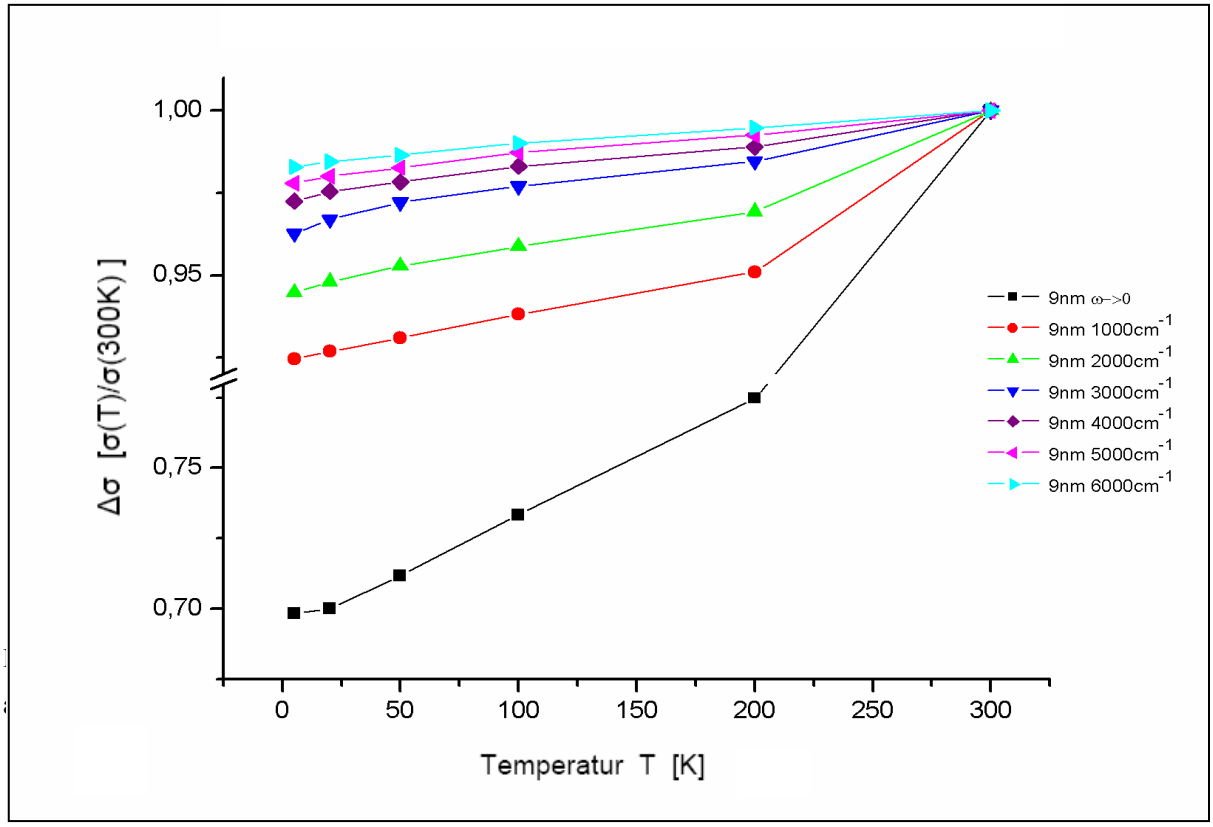


Abbildung 4.13

Darstellung der Temperaturabhängigkeit des normierten spezifischen Widerstandes bei verschiedenen Frequenzen bei dem 9nm Goldfilm

Der nachlassende Temperatureinfluss auf die frequenzabhängige Leitfähigkeit ist auf das typische Verhalten der Elektronen im Übergangsbereich von Gold zurückzuführen, da die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit des Bulkgoldes und der dünnen Goldfilme einen starken Abfall im gleichen Frequenzbereich zeigen. Nach dem allgemeinen Verständnis lässt die Wechselwirkung der frei beweglichen Elektronen in einem Metall ab Frequenzen in der Größenordnung der Streurate zunehmend nach, da die Elektronen der immer schneller wechselnden Anregung der elektrischen Komponente der Strahlung nicht mehr folgen können. Mit zunehmender Einschränkung der Elektronenbewegung reduziert sich auch jede Wechselwirkung, die auf dieser Bewegung beruht, somit auch die temperaturabhängige Streuung der Elektronen an Phononen.

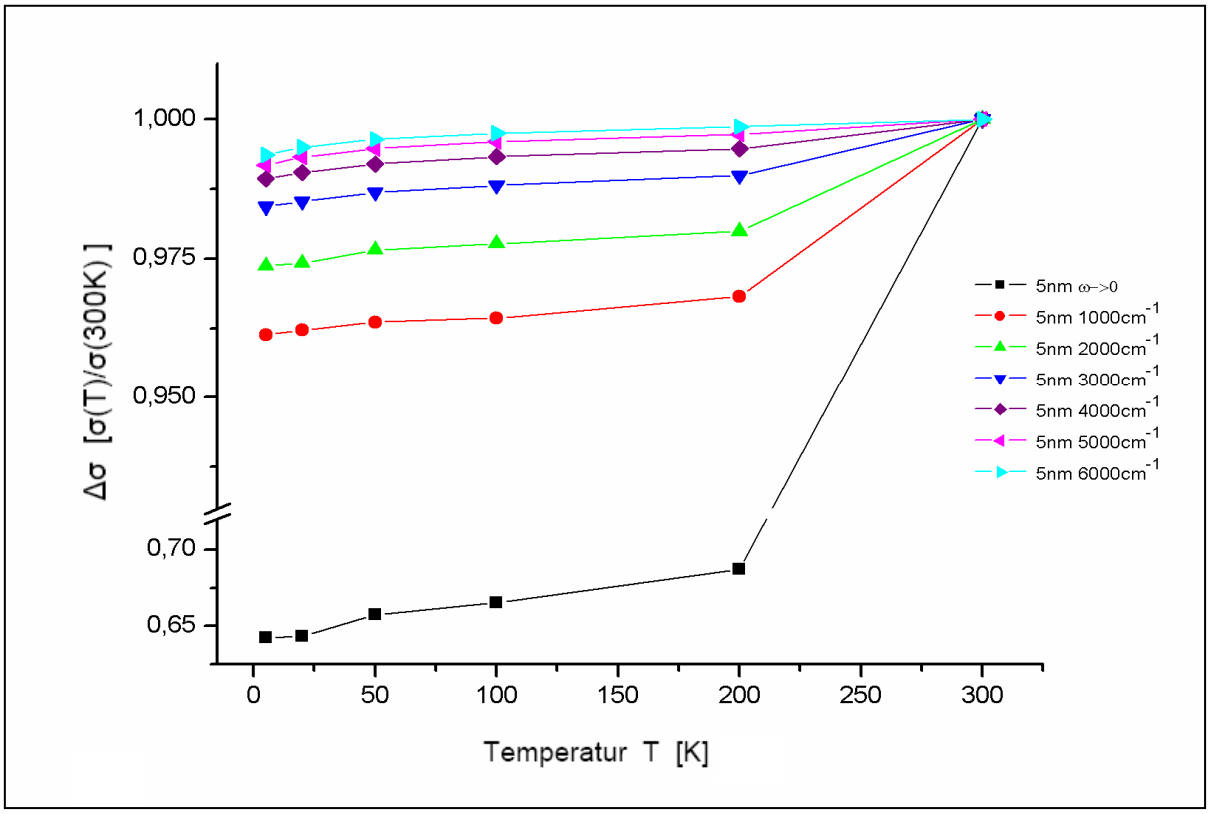


Abbildung 4.14

Darstellung der Temperaturabhängigkeit des normierten spezifischen Widerstandes bei verschiedenen Frequenzen bei dem 5nm-Golfilm

4.1.2.2 Die Plasmafrequenz ω_p

Bei der Simulation der experimentellen Daten wurde die Plasmafrequenz als frequenz-unabhängiger Parameter verwendet. Die korrigierten Werte von ω_p der metallischen Filme sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Zunahme der Plasmafrequenz mit der Filmdicke entspricht den Beobachtungen bei anderen vergleichbaren Arbeiten [33-35]. Es gibt derzeit jedoch kein allgemein gültiges Verständnis dieses Phänomens, obwohl in anderen Arbeiten diese Schichtdickenabhängigkeit für die Simulation der experimentellen Daten benutzt wird.

Die Plasmafrequenz hängt von der effektiven Masse und der Dichte der Elektronen ab. Unter Berücksichtigung der besonderen Struktur des Oberfläche Si(111)6x6-Au und der Abhängigkeit der Bandstruktur von den periodischen Randbedingungen können folgende

Annahmen bezüglich der Ursache für die Schichtdickenabhängigkeit der Plasmafrequenz formuliert werden:

1) Die effektive Masse der Elektronen kann durch eine Änderung der Dispersion in der Oberflächenregion des Systems Si(111)6x6-Au aufgrund der Symmetriebrechung bei der Ausbildung der Elektronenbandstruktur im Vergleich zum Bulksilizium hervorgerufen werden.

2) Bei sehr dünnen Metallfilmen kann sich die Elektronendichte ändern. Im Fall von Gold auf Si(111) ist eine Änderung der Ladungsträgerdichte aufgrund der besonderen Struktur des als „interminging layer“ bezeichneten Übergangsbereichs bei sehr geringen nominalen Schichtdicken vorstellbar.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass erstmals metallische Filme mit dem originalen Drude-Modell gut beschrieben werden können. Bisherige Veröffentlichungen anderer Arbeiten [33-35] auf diesem Gebiet benötigen essentiell eine schichtdickenabhängige Plasmafrequenz, um experimentelle Ergebnisse in Simulationen reproduzieren zu können.

4.1.2.3 Die Streurate γ_τ

Die Streurate γ_τ wird zur Beschreibung der experimentellen Daten ebenfalls als frequenzunabhängig angenommen. Entsprechend der Matthiessen-Regel lassen sich die Beiträge der Streuprozesse der Elektronen wie folgt zusammenfassen:

$$\gamma_\tau = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau(T)_{phonon}} + \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau(d)_{surface}} \quad . \tag{4.4}$$

Die Phononenstreuung $\tau(T)_{phonon}$, die Streuung an Verunreinigungen τ_{imp} und die Oberflächenstreuung $\tau(d)_{surface}$ in Gleichung (4.4) stellen voneinander unabhängige Beiträge zur Streurate dar, wobei $\tau(T)_{phonon}$ der einzige temperaturabhängige Term ist.

Bei der Betrachtung der experimentell beobachteten Temperaturabhängigkeit der Streuraten des 9nm und 5nm-Goldfilms offenbart sich ein weiteres Phänomen aus dem Bereich der CSE. Dies soll anhand der Darstellung der auf 300K normierten, korrigierten Streurate aus Tabelle 4.2 in Abbildung 4.15 verdeutlicht werden.

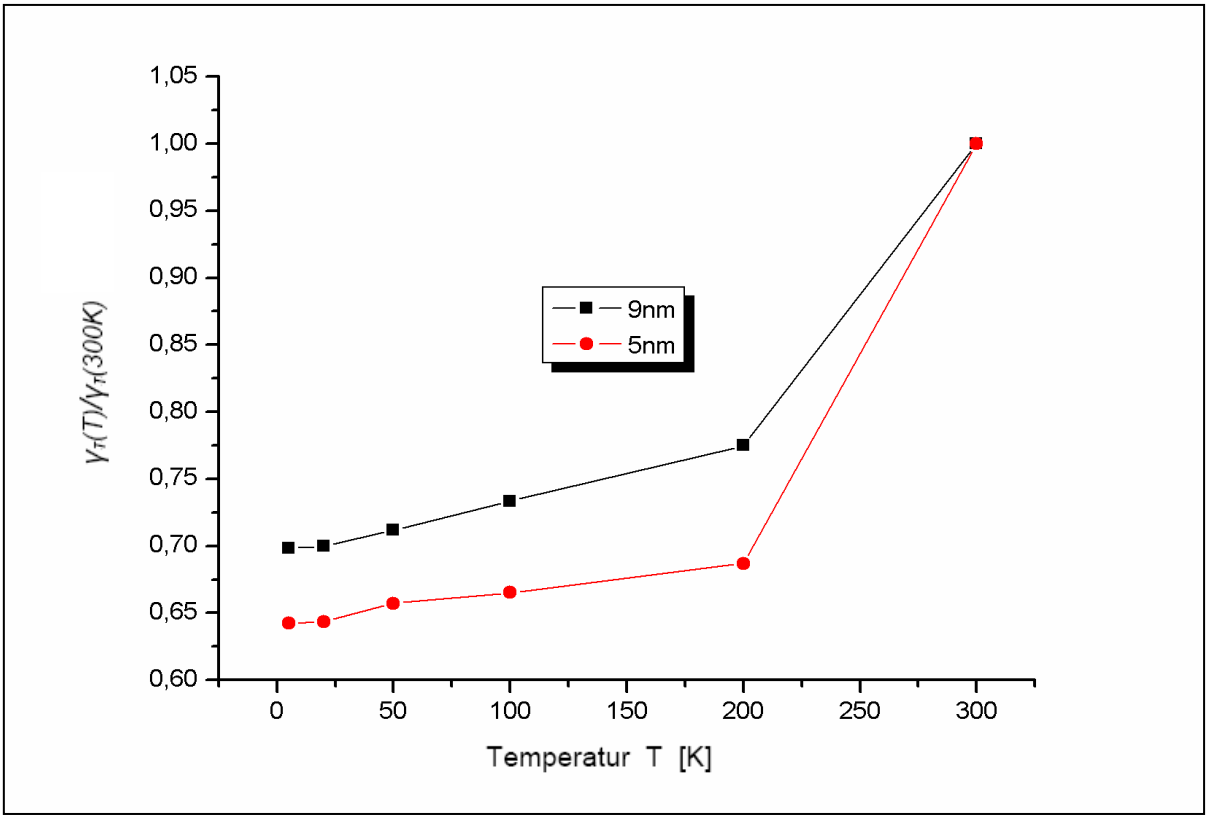


Abbildung 4.15

Darstellung der relativen Änderung der temperaturabhängigen Streurate $\gamma_T(T)$ des 9nm- und des 5nm-Goldfilms normiert auf die Werte $\gamma_T(300K)$ bei 300K

Bei Betrachtung des in Abbildung 4.15 vorgestellten Temperaturabhängigkeit der auf 300K normierten Streuraten ergeben sich zwei wichtige Beobachtungen. Einerseits weist die Streurate dieser dünnen Metallfilme bei niedrigen Temperaturen auf einen im Wesentlichen temperaturunabhängigen Verlauf hin. Weiterhin ist die relative Änderung der auf die Werte bei 300K normierten Streurate schichtdickenabhängig.

Die Berücksichtigung der experimentellen Beobachtung, dass die relative Änderung der Streurate des 5nm-Goldfilms größer ist als die relative Änderung der Streurate des 9nm-Goldfilms, in Verbindung mit der Tatsache, dass ausschließlich Phononen die Temperaturabhängigkeit in Metallen bedingen, führt zu der Feststellung, dass offensichtlich ein mit abnehmender Schichtdicke zunehmender Einfluss der Oberfläche auf die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung vorliegt.

Da im Bulkmaterial eine Skalierung der Phononeneigenschaften hinsichtlich der geometrischen Abmessungen als vernachlässigbar angenommen werden kann, wird das beobachtete Phänomen einer Signatur von Oberflächenphononen zugeordnet. Deren Einfluss auf das temperaturabhängige Verhalten der Elektronenstreuung wird, ähnlich zum Beitrag der Oberflächenstreuung, erst bei relativ großen Anteilen der Oberfläche am Systemvolumen, so auch bei sehr geringen Abmessungen eines Systems in mindestens einer Raumrichtung, relevant und signifikant messbar.

In der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes wird mit Hilfe der Bloch-Grüneisen-Theorie über Gleichung 1.7 die Debye-Temperatur θ_D als die Größe definiert, ab der Phononenmoden besetzt werden können, diese somit einen Beitrag zur Elektronenstreuung leisten. Für die Interpretation von Abbildung 4.12 ergibt sich somit die Aussage, dass ein Anstieg der Debye-Temperatur θ_D für den 5nm Goldfilm im Vergleich zum 9nm-Goldfilm beobachtet wurde, der dem Einfluss von Oberflächenphononen zugeordnet werden kann.

Mit $\theta_D = \theta_D(d)$ wurde ein derartiger frequenzabhängiger CSE experimentell an dünnen Metallfilmen noch nicht beobachtet, fügt sich aber sehr gut ein in das bestehende Verständnis des elektronischen Transports in diesen Systemen.

4.1.2.4 Die Hochfrequenzleitfähigkeit dünner Metallfilme nahe der Perkolationsschwelle

Die bisherige Diskussion betrachtete vorwiegend die relativen Unterschiede der Leitfähigkeit sowie der Drude-Parameter zwischen dem 9nm- und dem 5nm-Goldfilm. Der 3nm-Goldfilm unterscheidet sich klar von diesen Filmen.

In Abbildung 4.1 ist für höhere Frequenzen ein Anstieg der Reflektivität des 3nm-Goldfilms über die entsprechenden Werte des 9nm- und 5nm-Goldfilms erkennbar, obwohl bei niedrigen Frequenzen alle drei Filme qualitativ gleiches Verhalten zeigen. Diese erhöhte Reflektivität des 3nm-Goldfilms lässt auf eine ebenfalls erhöhte Leitfähigkeit schließen. Um Aussagen über den elektronischen Transport in dem 3nm-Goldfilm machen zu können, wird analog zu den dickeren Filmen die Leitfähigkeit in Folgendem betrachtet.

Anhand der Daten aus Tabelle 4.3 berechnet sich die Leitfähigkeit des 3nm-Goldfilms bei einer Temperatur durch Summation über alle Einzelleitfähigkeiten der jeweiligen Oszillatoren. Der Realteil der Leitfähigkeit eines Oszillators ergibt sich dabei nach dem Lorentz-Modell über folgende Abhängigkeit [13]:

$$\sigma_1 = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\omega^2 / \tau}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \omega^2 / \tau^2} \tag{4.5}$$

Für alle gemessenen Temperaturen werden die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammen mit den Leitfähigkeiten des 9nm- und 5nm-Goldfilms in Abbildung 4.16 präsentiert.

Die Leitfähigkeit des 3nm-Goldfilms zeigt bei niedrigen Frequenzen tendenziell metallisches Verhalten; die Leitfähigkeit verringert sich mit ansteigender Frequenz. Anders als bei den dickeren metallischen Filmen und entgegen dem Verständnis nach Drude zeigt der 3nm-Goldfilm mit steigender Frequenz eine zunehmende Temperaturabhängigkeit. Diese Temperaturabhängigkeit an sich hat wiederum metallischen Charakter. Weiterhin ist in Abbildung 4.16 eine im Vergleich zu dem 9nm- und 5nm-Goldfilmen wesentlich höhere Leitfähigkeit des 3nm-Goldfilms für Frequenzen ab 800cm^{-1} beziehungsweise 1200cm^{-1} erkennbar.

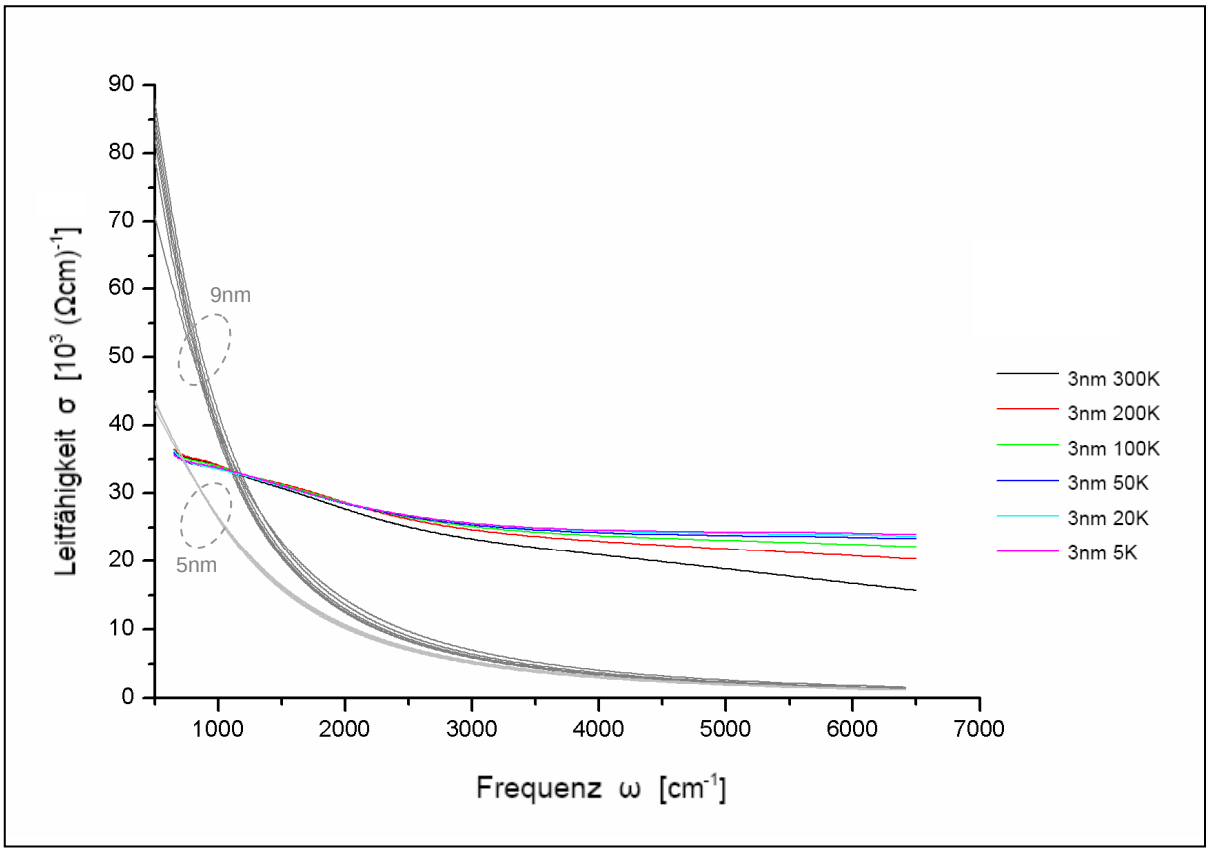


Abbildung 4.16

Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit des 3nm-Goldfilms bei verschiedenen Temperaturen. Die Leitfähigkeiten des 9nm- und 5nm-Goldfilms sind zur besseren Orientierung ebenfalls mit angegeben.

Diese beiden Phänomene weisen auf Änderungen im Elektronentransport hin. Tatsächlich deuten sich Metall-Isolator-Übergänge bei optischen Messungen an sehr dünnen Metallfilmen mit Schichtdicken im Bereich von 10nm bis 2nm durch eine starke Änderung der Steigung in frequenzabhängigen Darstellungen entsprechender Messgrößen an [33-35]. Insofern entspricht die Beobachtung der Frequenzabhängigkeit des 3nm-Goldfilms den Erwartungen. Die mit der Frequenz zunehmende Temperaturabhängigkeit ist unerwartet und findet keine vergleichbare Beobachtung in anderen Arbeiten, da erstmals überhaupt im Rahmen optischer Messungen durchgeführt.

Eine einheitliche Beschreibung der Eigenschaften von dünnen Metallfilmen im Bereich der Perkolationsschwelle gibt es nicht. Verschiedene Theorien werden teilweise kontrovers diskutiert. Für den 3nm-Goldfilms ist aufgrund fehlender Strukturinformation über die Beschaffenheit der Oberfläche eine quantitative Betrachtung nicht möglich, da alle relevanten Modelle nur in Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie eine Vergleichbarkeit zwischen dem speziellen theoretischem Verständnis und dem experimentellen Befund zulassen.

Eine qualitative Beschreibung der Elektroneneigenschaften des 3nm-Goldfilms gelingt in der Form, dass man den frequenzabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit des 3nm-Goldfilms als Überlagerung der Beiträge verschiedener elektronischer Transportmechanismen auffassen kann. Einem drudeähnlichen Verlauf bei niedrigen Frequenzen sind Anteile eines hochfrequenten Elektronentransports überlagert. Diese hochfrequenten Anteile dominieren zunehmend mit ansteigender Frequenz und weisen mit der höheren Leitfähigkeit bereits auf die charakteristischen Eigenschaften von Filmen unterhalb der Perkolationsschwelle hin.

Für den elektronischen Transport in granularen dünnen Metallfilmen werden verschiedene Modelle teilweise kontrovers diskutiert [33-35, 40, 113, 117]. Die Relevanz dieser Beschreibungen wird im nächsten Abschnitt anhand des frequenzabhängigen Verhaltens der Leitfähigkeit granularer Goldfilme detailliert untersucht.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit erlaubt ebenfalls keine weitere Selektierung der relevanten theoretischen Ansätze. Das es eine Temperaturabhängigkeit gibt, ist interessant und möglicherweise Motivation genug, diese Systeme weitergehend zu untersuchen.

4.2 Granulare Goldfilme

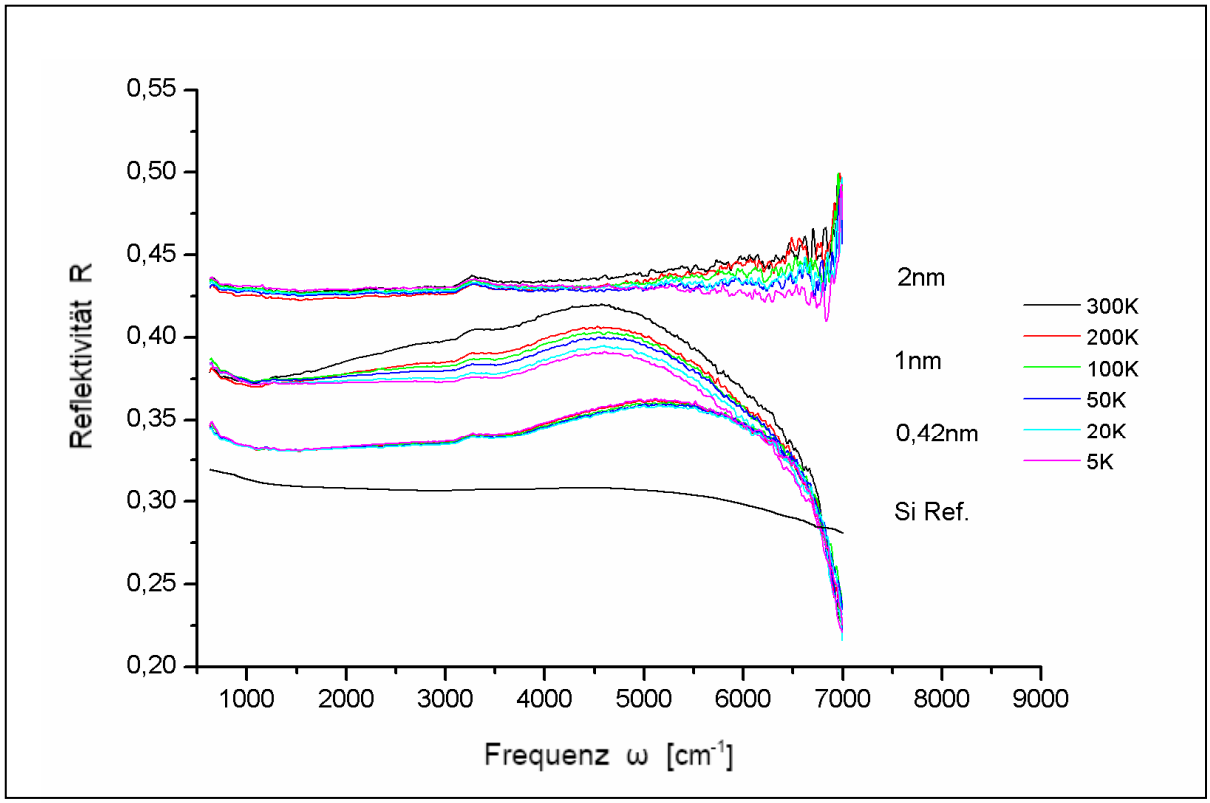


Abbildung 4.17

Temperaturabhängig gemessene reflektierte Intensität für 2nm-, 1nm- und 0,42nm Goldfilm.

4.2.1 Datenanalyse - granulare Goldfilme

Die Goldfilme mit nominellen Schichtdicken von 2nm, 1nm und 0,43nm werden in diesem Abschnitt betrachtet. Ziel der Datenauswertung war wiederum, die Leitfähigkeit zu bestimmen. Da die Spektren weder in der Temperatur- noch in der Frequenzabhängigkeit der Reflexion metallisches Verhalten zeigen, erfolgte die Bestimmung der Leitfähigkeit durch Summation der Einzelleitfähigkeiten bei Auswertung der Spektren im Zweischichtmodell über Oszillatoren im Lorentz-Modell, analog dem Vorgehen bei dem 3nm-Goldfilm. Die Daten dieser Auswertung sind in Tabelle 4.5 und 4.6 zusammengestellt.

Schicht-dicke (nm)	T (K)	Oszillatoren	Oszillatorfrequenz ν_0 [cm^{-1}]	Dämpfung $\gamma_\tau = 1/\tau$ [cm^{-1}]	Oszillatorstärke $(\omega_p)^2$ [$10^9 cm^{-2}$]
2	300	L1	636	843	0,4468
		L2	2118	5845	5,9972
		L3	9015	13949	14,5329
	200	L1	640	863	0,4626
		L2	2117	5762	5,8497
		L3	8912	14069	13,7917
	100	L1	636	855	0,4615
		L2	2097	5736	5,7822
		L3	8973	14688	13,653
	50	L1	634	906	0,4548
		L2	2076	5723	5,6015
		L3	8434	14844	1,1566
	20	L1	665	894	0,485
		L2	2096	5478	5,3377
		L3	7933	13351	10,52
	5	L1	640	860	0,4518
		L2	2076	5713	5,6547
		L3	8032	15042	10,5121
1	300	L1	823	1301	0,9721
		L2	1956	2540	2,4933
		L3	3043	2068	1,3755
		L4	4551	2518	3,7858
		L5	6868	0,047	1,0308
	200	L1	72	0,0002	0,9132
		L2	798	1631	1,018
		L3	1711	2450	1,8178
		L4	2932	2468	1,7182
		L5	4607	2521	3,3296
	100	L1	897	1678	1,4549
		L2	1972	2451	1,5742
		L3	3201	2863	1,9985
		L4	4653	2253	2,5253
		L5	6676	3,19E-08	0,5928
	50	L1	897	1695	14,4041
		L2	1953	2450	1,5275
		L3	3169	2950	1,9198
		L4	4653	2298	2,525
		L5	6675	2,27E-08	0,547

Tabelle 4.5

Teil1: Ergebnisse der Auswertung des 1nm- und des 0,42nm-Goldfilms nach dem Lorentz-Modell.

Schicht-dicke (nm)	T(K)	Oszillator	Oszillatorfrequenz ν_0 [cm^{-1}]	Dämpfung $\gamma_\tau = 1/\tau$ [cm^{-1}]	Oszillatorstärke $(\omega_p)^2$ [$10^9 cm^{-2}$)]
1	20	L1	890	1612	1,3642
		L2	1892	2150	1,336
		L3	3154	2726	1,7905
		L4	4681	2294	2,4869
		L5	6697	4,60E-09	0,65129
	5	L1	892	1535	1,3208
		L2	1965	2187	1,526
		L3	3318	2649	1,6753
		L4	4680	2066	2,0296
		L5	6633	1,00E-11	0,4412
0,42	300	L1	1469	2137	2,2148
		L2	2577	3086	2,4729
		L3	4151	3077	2,9821
		L4	5248	2302	3,5781
		L5	6581	1,00E-11	0,4629

Tabelle 4.6

Teil2: Ergebnisse der Auswertung des 2nm- und des 1nm-Goldfilms nach dem Lorentz-Modell.

4.2.2 Diskussion – granulare Goldfilme

Dünne metallische Filme ändern ihre Struktur und damit verbunden ihre elektronischen Eigenschaften sehr deutlich, wenn der Einfluss des Substrats bei der Schichtausbildung über die Selbstordungsprozesse des reinen Bulkmaterials des Films dominiert. Das geschieht im Bereich der Perkolationsschwelle. Der Bergriff der Perkolationsschwelle wird über die DC-Leitfähigkeit dünner Metallfilme als der Bedeckungsgrad definiert, ab dem der erste leitfähige Pfad durch den Film ausgebildet ist – ein Strom überhaupt fließen kann. An der Perkolationsschwelle dünner Metallfilme zeigt ein Vorzeichenwechsel in der Steigung entsprechend frequenzabhängiger Messgrößen einen Phasenübergang in den optischen Eigenschaften an.

Diese Phasenübergänge bei dünnen Metallfilmen werden auch als Metall-Isolator-Übergang („*Metal to Insulator Transition*“, *MIT*) bezeichnet, da die Änderung der Steigung

der frequenzabhängigen optischen Observablen als Folge einer Änderung des elektronischen Transports von metallischem hin zu isolierendem Verhalten, dem derzeitigen Erkenntnisstand entsprechend, interpretiert ist. Nach Ergebnissen anderer Arbeiten auf diesem Gebiet liegen die MIT dünner Metallfilme auf isolierenden Substraten, beispielsweise bei DC-Messungen [18], beziehungsweise in optischen Untersuchungen bei Transmissionsmessungen im MIR [33-35] und FIR [117], im Bereich von 50nm bis 2nm.

In dieser Arbeit wurde die Perkolationsschwelle für die Reflexion bei einer Schichtdicke von 2nm, vergleiche Abbildung 4.17, beobachtet. Bei geringeren Schichtdicken steigt die Reflexion frequenzabhängig wieder an, und zeigt damit den bereits aus der Literatur bekannten Wechsel in der Steigung. Für dünne Goldfilme auf Si(111)-Substraten repräsentiert die Perkolationsschwelle von 2nm einen sehr niedrigen Wert. Das deutet auf ein sehr homogenes Filmwachstum hin. Tatsächlich ist bei Restgasdrücken von kleiner 10^{-9}mbar während des Aufdampfprozesses davon auszugehen, dass relativ wenige Störstellen eingebaut sind und die Clusterbildung stark reduziert werden konnte.

4.2.2.1 Metall-Isolator-Übergang am System Si(111)-Au

Wie lassen sich Metall-Isolator-Übergänge frequenz- und temperaturabhängiger optischer Observablen in Abhängigkeit der Schichtdicke bei sehr dünnen Metallfilmen allgemein beschreiben?

Ein einheitliches Modell dazu existiert derzeit nicht. Anhand der experimentellen Daten der Goldfilme im Schichtdickenbereich von 9nm bis 0,43nm lassen sich nur grundsätzliche Aussagen über das Verhalten von UTMF im Bereich eines MIT ableiten.

Eine wichtige Feststellung ist die Tatsache, dass der MIT bei dünnen Metallfilmen sowohl schichtdicken- als auch temperaturabhängig ist. In Abbildung 4.17 ist erkennbar, dass bereits der 2nm Goldfilm eine leicht erhöhte Reflexion zu höheren Temperaturen hin aufweist, während der 3nm Film noch deutlich metallisches Verhalten zeigt. Diese Beobachtungen zur Temperaturabhängigkeit an dünnen Metallfilmen sind neu. Aus den experimentellen Beobachtungen heraus kann ein Zustandsdiagramm erstellt werden, welches angibt, welche Beiträge zur Gesamtreflexion des Goldfilms in Abhängigkeit der Filmdicke bedeutsam sind. Abbildung 4.18 stellt dieses Zustandsdiagramm vor.

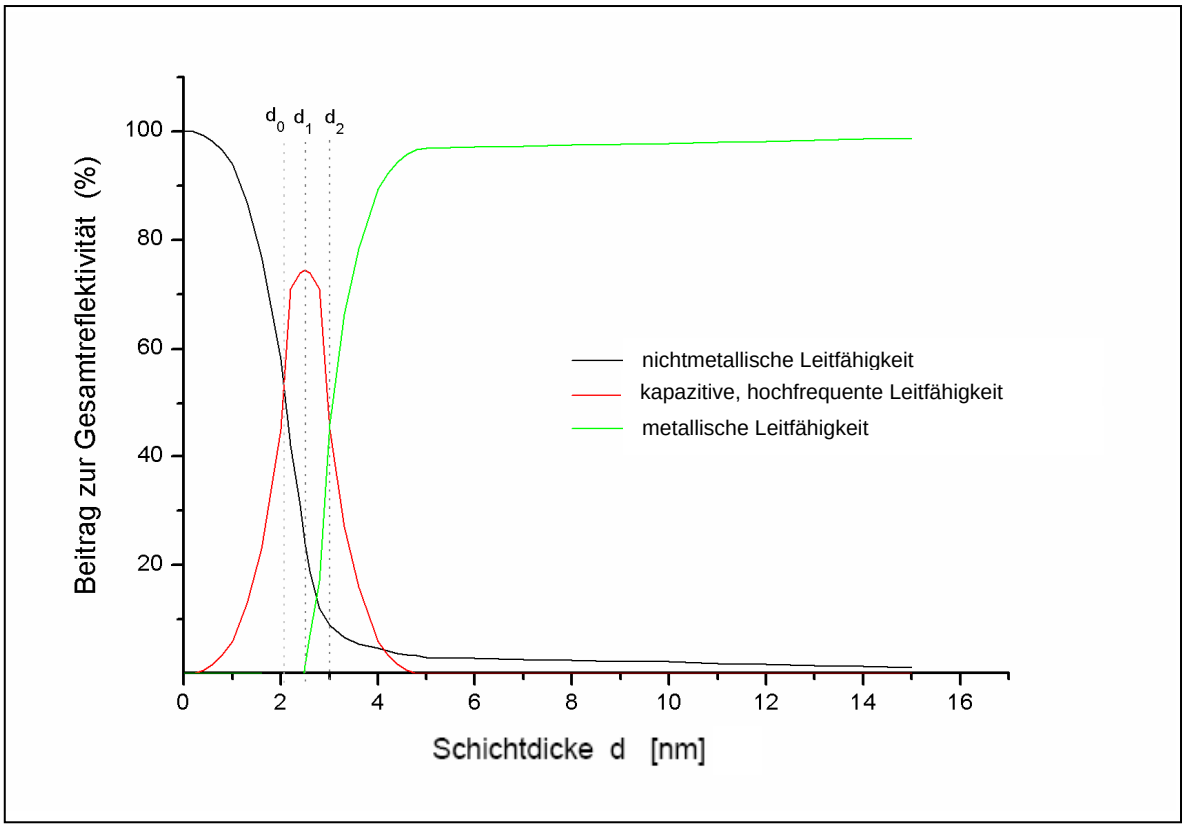


Abbildung 4.18

Zustandsdiagramm der schichtdickenabhängigen Beiträge verschiedener Elektronentransportmechanismen zur Gesamtreflektivität von dünnen Goldfilmen auf Si(111)

Für dicke Goldfilme wird die reflektierte Intensität fast ausschließlich durch die Wechselwirkung eines freien Elektronengases mit der einfallenden Strahlung bestimmt. Aufgrund der Skintiefe von einigen 10 nm sind die Goldschichten in geringem Maß transparent, so dass der Einfluss des Substrats noch messbar ist. Die Messungen an den 9nm und 5nm Goldfilmen zeigen deutlich die Signatur metallischer Leitfähigkeit.

Für Schichtdicken kleiner 5nm bis etwa 2nm nimmt der Anteil der durch metallische Leitfähigkeit hervorgerufenen Reflektivität deutlich ab. Der Einfluss der Leitfähigkeit, welcher durch die granulare Oberflächenstruktur hervorgerufen wird, nimmt deutlich zu. Welcher Natur diese Leitfähigkeit ist, wird im nächsten Abschnitt, anhand der Charakteristika der Leitfähigkeit dieser Systeme, diskutiert.

Bei einer Schichtdicke von $d_0 = 2nm$, dem MIT dieses Systems, tragen nur noch die granularen Filmstrukturen und das Siliziumsubstrat zur Gesamtreflektivität bei. Eine unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Substrats und der Hochfrequenzleitfähigkeit des granularen Metallfilms führt zu einer Temperaturabhängigkeit von d_0. Eine frequenzunabhängige Reflexion der dünnen Goldfilme wird temperaturabhängig bei verschiedenen Filmdicken gemessen, - d_0 verschiebt sich entsprechend im Phasendiagramm. Diese Aussage lässt sich mit der Messung des 2nm-Goldfilms begründen. Für 300K zeigt die Steigung der frequenzabhängigen Reflektivität bereits das typische Verhalten dünner Metallfilme unterhalb der Perkolationsschwelle, während für tiefe Temperaturen ein frequenz-unabhängiger Verlauf der Reflexion zu sehen ist. Das bedeutet, dass mit Ansteigen der Temperatur der MIT zu höheren Schichtdicken $d > d_0$ hin verschoben wird. Da der 3nm-Goldfilm noch klar metallischen Verlauf der frequenzabhängigen Reflexion zeigt, wird die Perkolationsschwelle für 300K im Phasendiagramm in Abbildung 4.18 durch die Schichtdicke d_1 abgeschätzt. Im Bereich dieser Filmdicke wird jeglicher Einfluss metallischer Leitfähigkeit vernachlässigbar gering sein.

Für Filmdicken kleiner 2nm wird der Substrateinfluss zunehmend dominant, bis schließlich kein Einfluss der Hochfrequenzleitfähigkeit mehr vorliegt. Diesem Bild entsprechend weist der 1nm-Goldfilm auf eine sehr ausgeprägte Temperaturabhängigkeit infolge thermisch aktivierter Transportprozesse hin. Da die reinen Siliziumsubstrate keine Temperaturabhängigkeit aufwiesen, ist die starke Temperaturabhängigkeit des zuvor erwähnten Substrateinflusses als Eigenschaft einer bereits modifizierten Siliziumkristallstruktur im Oberflächenbereich zu werten. Diese Interpretation des Phasendiagramms wird durch spezielle Eigenschaften von Goldschichten auf Siliziumeinkristallen gestützt. Abbildung 4.19 zeigt den Aufbau einer Goldschicht auf Si(111) für Schichtdicken unterhalb der Perkolationsschwelle. Das System Si(111)-Au hat die besondere Eigenschaft, an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat sowohl eine Mischphase als auch einen als Silizit bezeichneten Bereich in der Region der Kristalloberfläche auszubilden [12]. Ursächlich ist die Löslichkeit von Gold in Silizium verantwortlich für diesen Effekt. Dabei diffundieren Goldatome in das kristalline Gefüge des Siliziums und werden entsprechend minimaler Gesamtenergie in das Gitter eingebaut (Silizit). Entsprechend treten Siliziumatome aus dem Kristallverbund heraus in eine auf dem Substrat liegende Goldschicht hinein.

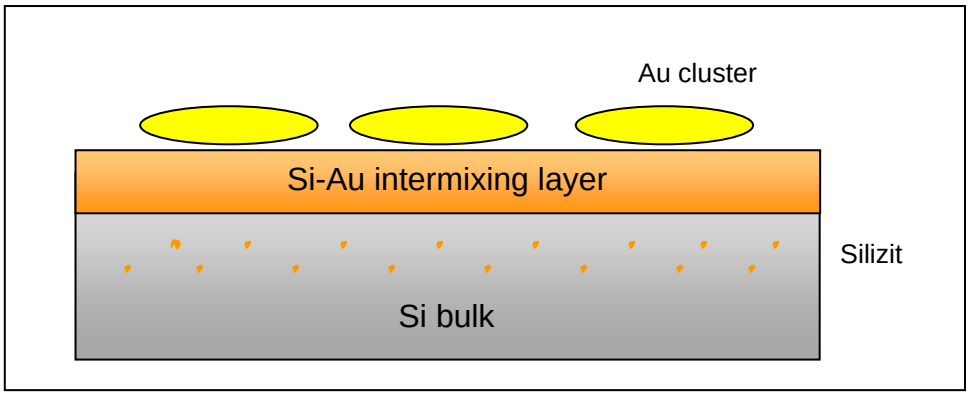


Abbildung 4.19

Komplexer Aufbau der Grenzfläche Gold/Silizium, nach Henzler et. al. [12]

In dieser, weiterhin als „intermixing layer“ oder Übergangszone bezeichneten, Schicht sind etwa 20 Prozent Siliziumatome, ohne kristalline Ordnung in einer Goldmatrix verteilt, enthalten. Die Löslichkeit der metallischen Atome im Substrat ist eine spezielle Eigenschaft des Systems Si(111)-Au. Andere Metall-Substrat-Kombinationen, wie beispielsweise Silber oder Blei auf einkristallinem Silizium, zeigen diese strukturelle Besonderheit nicht.

Die in der einkristallinen Struktur des Siliziums eindiffundierten Goldatome führen zu einer Modifikation der Bandstruktur im Oberflächenbereich des Einkristalls. Die Ausbildung und Besetzung von Energieniveaus in der Bandlücke von Silizium ermöglicht thermisch aktivierten Elektronentransport und somit auch einen entsprechenden Beitrag zur Reflektivität des Goldfilms.

Für eine Bedeckung von 3 Monolagen Gold ist kein Temperatureinfluss mehr erkennbar, obwohl die Frequenzabhängigkeit der Reflektivität sehr deutlich die Einflüsse der modifizierten Substratoberfläche, vergleichbar zum Verlauf bei dem 1nm-Goldfilm, zeigt. Dieses Verhalten lässt sich mit dem bestehenden Schichtmodell in Abbildung 4.19 nur in Einklang bringen, wenn die Temperaturabhängigkeit unterhalb der Perkolationsschwelle von der Konzentration der Goldatome in der Silizitschicht abhängig ist. Die Konzentration ist wiederum abhängig von Dauer und Temperatur bei Aufdampfen der Goldschicht. Für sehr kleine Filmdicken ist eine entsprechend geringe Konzentration durchaus denkbar; das Modell des Zustandsdiagramms in Abbildung 4.18 beschreibt in diesem Fall die experimentelle Beobachtung korrekt.

Es bleibt an dieser Stelle aber ein berechtigter Zweifel, ob die Wechselwirkungen der verschiedenen Filmschichtbereiche des Systems Si(111)Au, insbesondere der Übergangsschicht im Bereich der ersten 3 ML, nicht doch wesentlich komplexere Zusammenhänge der elektronischen Transportmechanismen bedingen.

4.2.2.2 Die Leitfähigkeit der granularen Goldfilme

Die Leitfähigkeit der granularen Goldfilme konnte aus den entsprechenden Werten der optischen Parameter in Tabelle 4.5 und 4.6, analog zum Vorgehen in Abschnitt 4.1.1.2 über Summation der Einzelleitfähigkeiten der jeweiligen Oszillatorbeiträge, bestimmt werden. Die Leitfähigkeiten des 2nm-, 1nm- und 0,43nm-Goldfilms zeigt Abbildung 4.20.

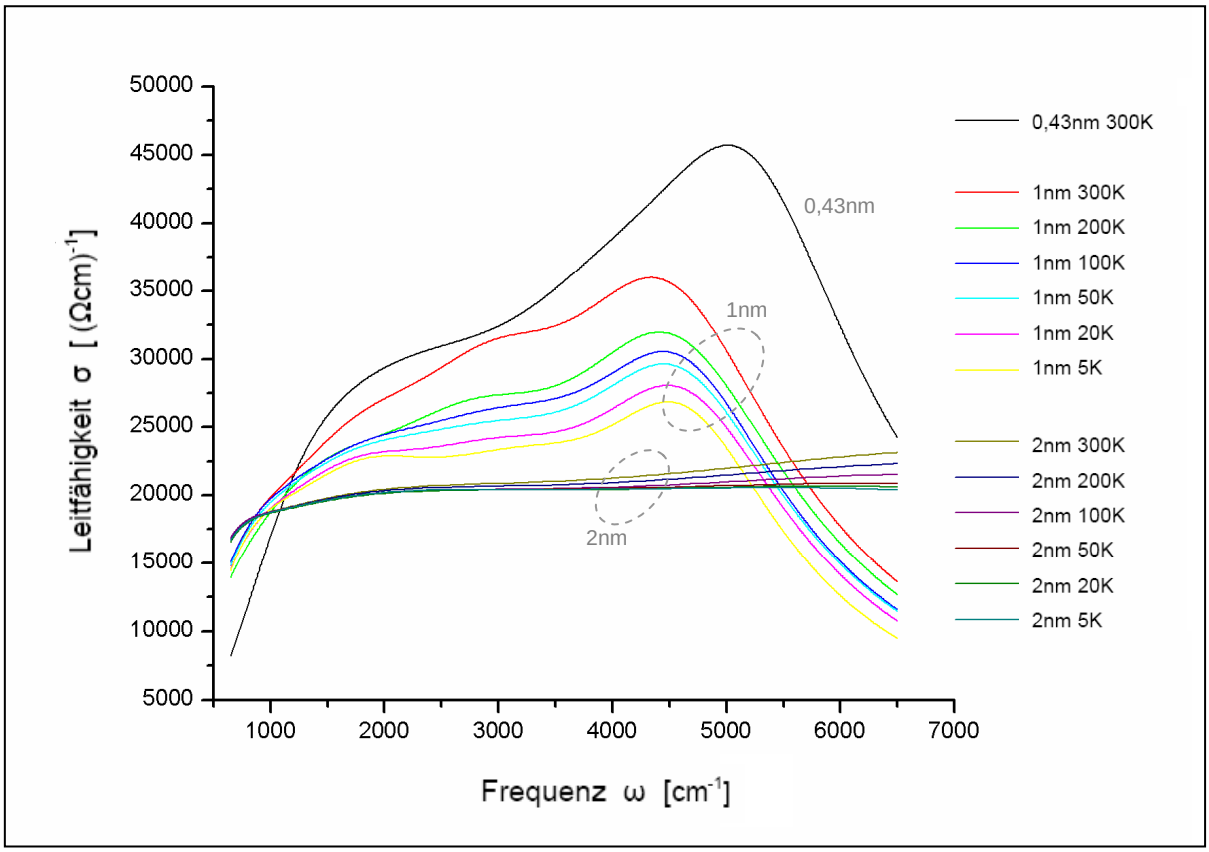


Abbildung 4.20

Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit für 2nm-, 1nm- und 0,42nm Goldfilm auf Si(111)

Es lassen sich anhand von Abbildung 4.20 folgende Beobachtungen feststellen:

- Die Zusammenstellung der Leitfähigkeiten deutet im Vergleich mit Abbildung 4.15 ebenfalls auf einen MIT im Bereich zwischen 3nm um 2nm Filmdicke hin. Einerseits wechselt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in diesem Bereich vom metallischen Charakter des 3nm-Goldfilms hin zu thermisch aktiviertem Verhalten des 2nmGoldfilms. Andererseits zeigt die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit den typischen Vorzeichenwechsel in der Steigung.

- Die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit deutet auf eine Anregung der Elektronen in den dünnen granularen Goldfilmen oder dem oberflächennahen Substratbereich hin. Diese Anregung scheint schichtdickenabhängig und temperaturunabhängig zu sein. Mit kleinerer Filmdicke verschiebt sich das Maximum der Leitfähigkeiten zu kleineren Frequenzen hin.

- Weiterhin fällt auf, dass im Frequenzbereich von 1500cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} die Leitfähigkeit mit abnehmender Schichtdicke stark zunimmt. Ein Vergleich der in den Abbildungen 4.16 und 4.20 vorgestellten Leitfähigkeiten zeigt, dass der MIT der dünnen, nicht geschlossenen Goldfilme auf Si(111) bei etwa 2nm gleichermaßen den Zustand minimaler Leitfähigkeit repräsentiert.

Welche elektronischen Transportvorgänge für diese Phänomene verantwortlich sind, beziehungsweise welche Modelle die optischen Eigenschaften beschreiben können, lässt sich anhand der experimentellen Daten nicht explizit bestimmen. Für Simulationen des elektronischen Transports, wie beispielsweise bei der EMT- Beschreibung nach dem Ansatz der Scaling Theorie, fehlen oft Strukturinformationen der Goldfilme.

Jedoch kann die Relevanz möglicher Modelle für die Beschreibung der beobachteten Phänomene anhand qualitativer Argumentationen durchaus plausibilisiert werden. Eine Auswahl möglicher Transportmechanismen und Beschreibungen optischer Eigenschaften in UTMF kann nach dem Ausschießungsprinzip getroffen werden. Eine Übersicht aller in Frage kommenden theoretischen Ansätze wird in Tabelle 4.7 vorgestellt.

Modell	1 nm		0,42 nm	
	Frequenzab-hängigkeit	Temperatur-abhängigkeit	Frequenzab-hängigkeit	Temperatur-abhängigkeit
R-C-Netzwerk	?	↯	?	↯
EMA / Scaling Theory	↯	↯	↯	↯
Tunnelprozess	✓	?	✓	?
Multipolschicht	↯	↯	↯	↯
Interband Übergänge	✓	✓	✓	?
Elektronenhüpfprozesse	✓	↯	✓	↯
generalisiertes Drude-Modell nach N.V. Smith	✓	↯	✓	↯

Tabelle 4.7

Abschätzung der Anwendbarkeit verschiedener Modelle auf die experimentell beobachtete Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des 1nm und 0,43nm-Goldfilms im Frequenzbereich bis 4500cm^{-1}. Ausschlussbedingungen werden durch rote Pfeile gekennzeichnet. Fehlende Aussagekraft der entsprechenden Theorie ist durch ein Fragezeichen angedeutet.

Ein R-C-Netzwerk aus Widerständen und Kapazitäten kann als einfaches Modell für die qualitative Beschreibung der Hochfrequenzleitfähigkeit von dünnen inhomogenen Metallfilmen herangezogen werden. Abbildung 4.21 illustriert dieses Modell. Bereits im Fall des 3nm-Goldfilms lässt sich die gegenüber den dickeren Filmen bei höheren Frequenzen ansteigende Leitfähigkeit über diesen Ansatz mit einer kapazitiven Hochfrequenzleitfähigkeit als Signatur des elektronischen Transports in einem solchen R-C-Netzwerk interpretieren.

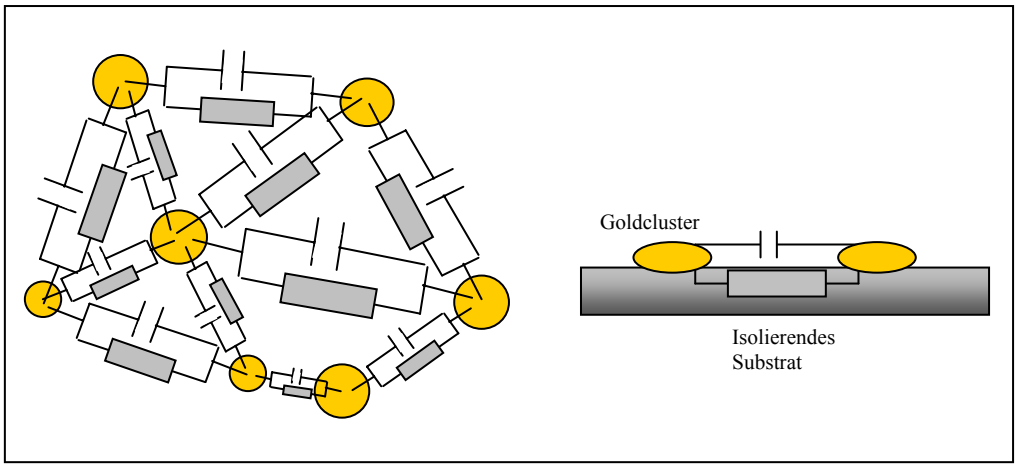


Abbildung 4.21

Ensemble aus Goldclustern in Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern, dargestellt als Netzwerk aus kapazitiv und resistiv gekoppelten metallischen Inseln

Die Vorstellung von kapazitiv und resistiv gekoppelten metallischen Clustern bietet die Möglichkeit, mit einer geeigneten Anordnung von Widerständen und Kondensatoren die mit der Frequenz ansteigende Leitfähigkeit, sowohl für größere (1nm-Goldfilm) als auch für kleinere, eventuell auch weiter von einander entfernte Cluster (0,43nm-Goldfilm) zu erklären. Eine entsprechende Simulation wurde nicht gemacht. Im Fall des 3nm Goldfilms erscheint diese Argumentation uneingeschränkt plausibel.

Für Filmdicken kleiner 2nm lässt sich dieses Bild allerdings nicht aufrechterhalten. Bei allen Filmen in diesem Schichtdickenbereich ist ein deutliches Maximum in der Leitfähigkeit zu beobachten. Diese Eigenschaft kann mit dem einfachen Modell eines kapatitiv-resitiv gekoppelten Netwerks von Goldclustern nicht erklärt werden.

Die Temperaturabhängigkeit des 1nm-Goldfims lässt sich im Rahmen dieses Modells mit den vorliegenden experimentellen Daten nicht abschätzen. Prinzipiell hängt die Temperaturabhängigkeit eines R-C-Netzwerkes von den Beiträgen der metallischen Cluster, über die kapazitive Kopplung derselben, und der gekoppelten Widerstände ab. Die Widerstände können dabei durchaus halbleitende Eigenschaften aufweisen, so wie im vorliegenden Experiment aufgrund des Siliziumsubstrats auch erwartet. Je nachdem welcher Temperatureinfluss dominiert, ist dann metallisches oder thermisch aktiviertes Verhalten beobachtbar.

Die „Effective medium approximation“ (EMA) stellt eine der am häufigsten angewendeten EMT- Beschreibungen dar. Die EMT an sich bieten prinzipiell die Möglichkeit, elektronische Transportphänomene in unregelmäßig geordneten Systemen zu beschreiben. In dreidimensionalen Systemen lassen sich über EMT experimentelle Beobachtungen zum elektronischen Transport sehr gut nachvollziehen.

Für zweidimensionale Systeme trifft diese Allmächtigkeit nicht mehr zu. Die grundlegenden Annahmen von Bruggeman und anderen bedeutenden Begründern der EMT [21] lassen sich zunächst rein rechnerisch auf zweidimensionale Systeme übertragen. Die Anwendbarkeit dieser Beschreibungen ist aber im Fall von dünnen Metallfilmen nur sehr eingeschränkt gegeben. Nach Bedeaux und Vlieger versagen die EMT, sobald die Wechselwirkung zwischen den dünnen Metallfilmen und dem zugehörigen Substrat relevant werden [40].

Lediglich bei wechselwirkungsfreier „Substratunterlage“ ist demnach eine Beschreibung dünner Metallfilme über effektive Leitfähigkeiten sinnvoll. Abbildung 4.22 skizziert die Struktur eines granularen, metallischen Films, für den die Anwendung von EMA bei der Beschreibung des elektronischen Transports sinnvoll erscheint. Lässt sich das System Si(111)-Au über diese spezielle, stark vereinfachte Variante der EMT beschreiben?

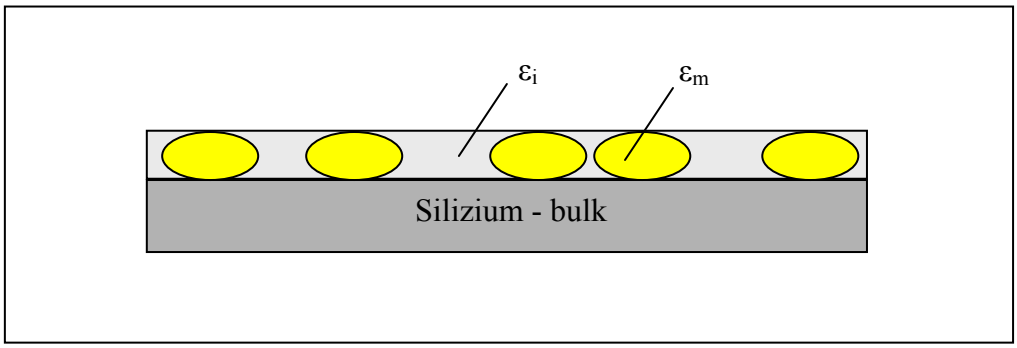


Abbildung 4.22

Abstrahierte Darstellung der Verteilung der dielektrischen Konstanten einzelner Bestand-teile der Oberfläche Si(111)-Au entsprechend der Annahmen der EMA nach Bruggeman. ε_m stellt die dielektrische Konstante des Metalls dar. ε_i repräsentiert die dielektrische Konstante der isolierenden Materie zwischen den metallischen Clustern. Im Vergleich mit dem konkreten System Si(111)-Au gilt $\varepsilon_i=\varepsilon_{Vakuum}=1$, $\varepsilon_m=\varepsilon_{Au}$. Eine Wechselwirkung über das Siliziumsubstrat wird in diesem Modell als vernachlässigbar angenommen.

Unter der Voraussetzung, dass die verwendeten Siliziumeinkristalle mit den Goldclustern des auf ihrer Oberfläche aufgewachsenen granularen Films nicht wechselwirken und der Voraussetzung der Abstraktion der Filmmorphologie durch die in Abbildung 4.22 vorgestellte Annahme, kann die Beschreibung nach dem Ansatz von Bruggeman in Form von Gleichung (1.23) formuliert werden. Entsprechend Abbildung 4.22 ergibt sich, unter Berücksichtigung der UHV-Bedingungen mit $\varepsilon_i=1$ für die Betrachtung der effektiven Leitfähigkeit dieses Systems, nach entsprechender Auswertung von Gleichung (1.23), folgende Anhängigkeit:

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma_m}{2\Phi_V - 1}. \tag{4.6}$$

Aufgrund dieser Abhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit δ_{eff} von der Leitfähigkeit von Bulkgold $\sigma_m=\sigma_{Gold}$ kann eine Beschreibung der beobachteten frequenzabhängigen Leitfähigkeiten der granularen Goldfilme über EMA ausgeschlossen werden, da eine Skalierung der Bulkleitfähigkeit mit dem konstanten Faktor $1/(2p-1)$ aus Gleichung (4.6) nicht den frequenzabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit granularer Filme darstellen kann. Ein Vergleich der frequenzabhängigen Leitfähigkeiten in den Abbildungen 4.9 und 4.20 bestätigt diese Aussage.

Die Temperaturabhängigkeit kann ebenfalls nicht nach dem Ansatz von Bruggeman beschrieben werden, da nach Gleichung (4.4) die Temperaturabhängigkeit der Beiträge des Bulkmaterials in Gleichung (1.23) direkt an die metallische Leitfähigkeit der Goldcluster gekoppelt ist. Die beobachtete nichtmetallische Temperaturabhängigkeit lässt sich somit nicht plausibilisieren.

Die Scaling Theory nach Yagil et al. ist speziell für die Beschreibung der elektronischen Wechselwirkung granularer metallischer Filme mit elektromagnetischer Strahlung mit Schichtdicken nahe dem Bereich der Perkolationsschwelle entwickelt worden [24]. In diesem Bereich formen sich metallische Cluster zu sehr großen Gebilden, so dass die räumlichen Abmessungen dieser Strukturen dem Bereich der Wellenlängen der anregenden Strahlung entsprechen.

Die zentrale Aussage dieser Theorie besteht darin, die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit über kritische Exponenten, wie in Gleichung (1.25) und (1.26) vorgestellt, beschreiben zu können [24, 111]. Die Frequenzabhängigkeit der in Abbildung 4.20 vorgestellten Leitfähigkeiten des 1nm und 0,42nm Goldfilms weist keinerlei „power-law"-Abhängigkeit auf. Eine Beschreibung über kritische Exponenten ist deshalb nicht möglich.

Der thermisch aktivierte Tunnelprozess erscheint entsprechend Gleichung (1.19), unter der Annahme $\delta E >> kT$ für $T<300K$, geeignet, die Temperaturabhängigkeit zu beschreiben. Da keine Strukturdaten vorliegen, ist in dem von R. M. Hill 1969 erstmals vorgestellten Modell [16,17] der Abstand s zwischen den Goldclustern unbekannt. Gleichung (1.19) kann infolgedessen nicht quantitativ ausgewertet werden. Eine Aussage über die Relevanz der thermisch aktivierten Tunnelprozesse für die Beschreibung der experimentellen Beobachtung an den granularen Goldfilmen kann dennoch getroffen werden, wenn man Gleichung (1.19), reduziert auf den Term, der die Aktivierung kennzeichnet, betrachtet. Für die Stromdichte pro Einheitsfläche gilt:

$$J(V,T) \propto \exp\left(-\frac{\delta E}{kT}\right). \tag{4.7}$$

Wenn sich die spezifische Leitfähigkeit proportional zur Stromdichte verhält, folgt:

$$J(V,T) \propto \sigma(\omega,T) \text{ , mit}$$
$$\log(\sigma(\omega,T)) \propto -\frac{\delta E}{kT} \tag{4.8}$$

In Abbildung 4.23 ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des 1nm-Goldfilms in der logarithmischen Auswertung nach Gleichung (4,12) dargestellt. Eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit von $1/T$ ist in dieser Darstellung nicht zu beobachten. Es gibt somit keinen konstanten Beitrag einer Aktivierungsenergie δE, wie es nach Gleichung (4.7) gefordert ist. Ein thermisch aktivierter Tunnelprozess kann aufgrund der Temperaturabhängigkeit des 1nm-Goldfilms daher ausgeschlossen werden.

Für den Tunnelprozess bei $\delta E<kT$ wird in Gleichung (1.20) gezeigt, dass die Leitfähigkeit nicht exponentiell von der Temperatur abhängt, jedoch besteht auch in diesem Fall eine Temperaturabhängigkeit des Tunnelprozesses. Da dieser Effekt klein ist, kann der spezifische elektrische Widerstand innerhalb der Metallpartikel in diesem Fall nicht vernachlässigt werden. In Abhängigkeit der Stärke beider Effekte kann der Temperaturkoeffizient der resultierenden Leitfähigkeit positiv oder negativ sein. Die fehlende Temperaturabhängigkeit bei dem 0,43nm-Goldfilm kann über einen mit abnehmendem Bedeckungsgrad zunehmenden Clusterabstand *s* plausibel durch die *1/s*-Abhängigkeit in Gleichung (1.20) postuliert werden.

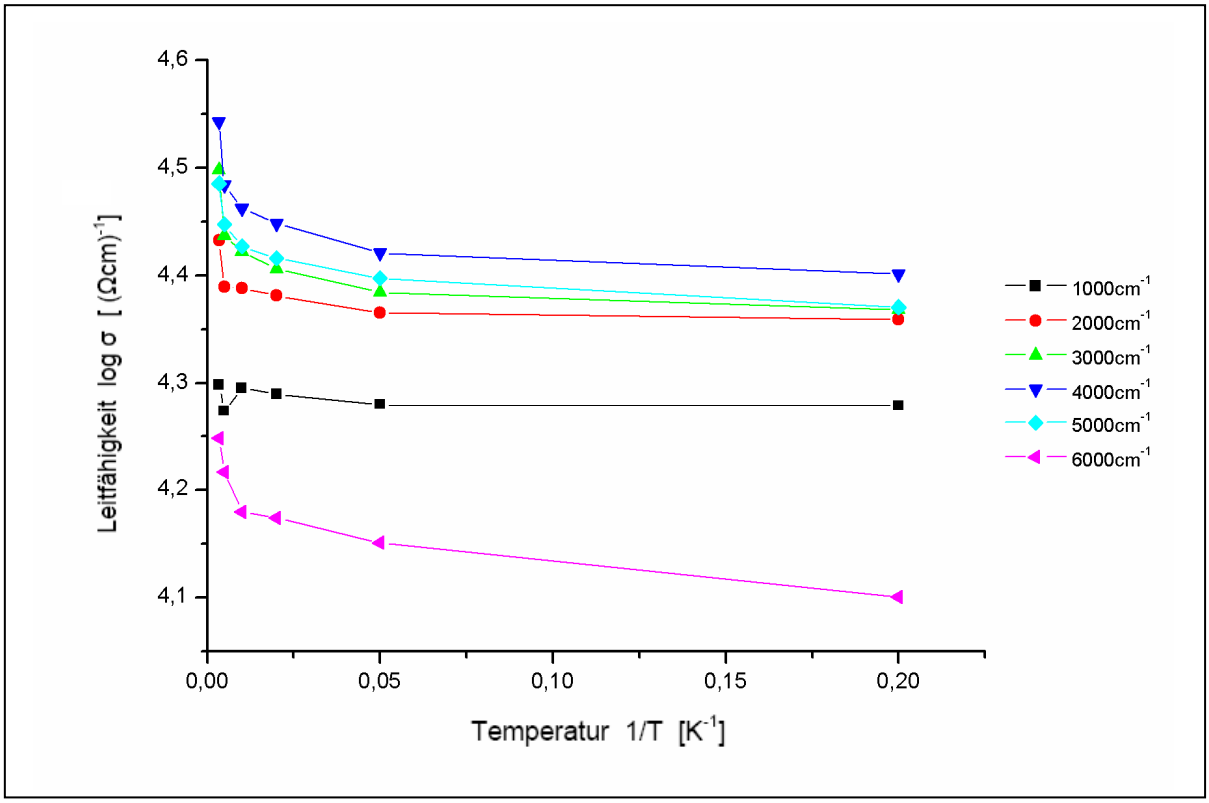


Abbildung 4.23

Logarithmische Abhängigkeit der Leitfähigkeit von 1/T für den 1nm-Goldfilm auf Si(111)

Ein Ausschlusskriterium bezüglich der Temperaturabhängigkeit des 1nm-Goldfilms lässt sich somit nicht formulieren. Eine Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit über Tunnelprozesse wird im Modell von R. M. Hill nicht gegeben [16,17].

Eine Beschreibung dieser Frequenzabhängigkeit im Rahmen anderer Modelle ist denkbar, wenn die entsprechenden Prämissen beider Modelle einander nicht ausschließen.

Der Multipolwechselwirkungsmechanismus nach Bedeaux/Vlieger ist entwickelt worden, um inhomogene, zweidimensionale Systeme zu beschreiben. Verglichen mit den Ansätzen von EMT- Modellen, besteht der große Unterschied in der Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen dem dünnen Metallfilm und der Substratoberfläche. Darüber hinaus gestattet diese Methode, die exakte analytische Berechnung der optischen Eigenschaften bei bekannter, periodischer Filmstruktur mit einheitlicher Clusterform.

Seine Anwendbarkeit auf frequenzabhängige elektronische Transportprozesse wurde bei optischen Experimenten im höheren Frequenzbereich eindrucksvoll bestätigt [40,44]. Die Temperaturabhängigkeit wird in dieser Beschreibung allerdings nicht betrachtet.

Eine Anwendbarkeit dieser Beschreibung auf sehr dünne, granulare Goldfilme auf Si(111)-Oberflächen ist nicht gegeben, obwohl prinzipiell nichts dagegen spricht. Die Berechnungen im Fall unregelmäßiger Verteilung der Goldcluster in Form, Größe und Abstand zueinander sind praktisch nicht möglich. Gegebenenfalls müssten vereinfachende Annahmen, wie etwa die einer mittleren Form, Größe und Abstand der Goldcluster gemacht werden, die dann jedoch den größten Vorteil dieses Modells, die exakte Berechenbarkeit aller Wechselwirkungen des Systems, zunichte machen.

Interbandübergänge können temperaturabhängige Maxima der frequenzabhängigen Leitfähigkeit hervorrufen, wenn die Energiebänder nur schmalbandig genug sind. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit welcher Elektronen den energetischen Abstand zwischen verschiedenen Bändern l und l' überwinden können. Die Übergangswahrscheinlichkeit $\alpha_{l,l'}(\omega,T)$ für den Wechsel von Elektronen aus dem Band l in das band l' nimmt mit der Temperatur zu und bestimmt den Realteil der Leitfähigkeit, beispielsweise für Halbleiter, zusammen mit dem Realteil des Brechungsindex $n_{refractive}(\omega)$ wie folgt [13]:

$$\sigma_1 = \frac{c}{4\pi}\alpha_{l,l'}(\omega)n_{refractive}(\omega)\,. \tag{4.9}$$

Die Frequenzabhängigkeit der durch Interbandübergänge hervorgerufenen Leitfähigkeit wird durch die Schmalbandigkeit der Energiebänder über eine frequenzabhängige Übergangswahrscheinlichkeit bedingt. Mit der energetischen Breite der Energiebänder steigt die Anzahl energetisch möglicher Übergänge. Strahlung entsprechend höherer oder niedriger Energie, respektive kleinerer oder größerer Wellenlängen kann Elektronen zu einem Übergang von Band *l* zu Band *l'* veranlassen.

In der als „Übergangszone" bezeichneten Grenzschicht zwischen Si(111)-Bulk und der reinen Goldschicht sind etwa 20 Prozent Siliziumatome, in eine ansonsten kristallin aufwachsende Goldschicht, ungeordnet eingebettet [12]. Im oberflächennahen Bereich des Einkristalls sind aufgrund der Löslichkeit von Gold in Si(111) Goldatome in das Silizium-Gitter eingebaut. Aufgrund dieser komplexen Oberflächenstruktur von goldbedampften Si(111) Oberflächen, siehe auch Abbildung 4.19, sind sehr drastische Veränderungen in der Bandstruktur sowohl von Gold als auch von Silizium denkbar.

Sollten diese Symmetriestörungen die Formierung neuer Bandstrukturen hervorrufen, erscheint die Diskussion von Interbandübergängen zumindest sinnvoll. In diesem Bild erklärt die mit der Temperatur ansteigende Leitfähigkeit des 1nm-Goldfilms aufgrund einer ebenso temperaturabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit für die Interbandübergänge die experimentelle Beobachtung.

Da jedoch diese Effekte unabhängig von der Schichtdicke auch für den 0,43nm-Goldfilm gelten müssten, setzt die Anwendbarkeit dieser Beschreibung entweder eine Abhängigkeit der Bandstruktur des Silizits von der Konzentration der eingebauten Goldatome und deren Abhängigkeit von der Schichtdicke des Films voraus, oder bedingt die gestörte Anordnung der Goldatome im Übergangsbereich entsprechende Bandübergänge. Im letzteren Fall würde die Temperaturabhängigkeit mit abnehmender Schichtdicke des Übergangsbereichs verschwinden, wie im Experiment auch beobachtet.

Die Frequenzabhängigkeit lässt sich durch Elektronenübergänge in schmalbandige Energiebänder nachvollziehen. Im Anschluss an das Postulat zweier möglicher Elektronenanregungen über die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit kann der Übergangsbereich als mögliche Ursache dieser Übergänge durch Betrachtung der Frequenzabhängigkeit ausgeschlossen werden, da Interbandübergänge temperatur- und frequenzabhängig sind, der 3ML-Goldfilm aber ein deutliches Maximum zeigt.

Nur unter der Annahme der Existenz eines schmalen Energiebandes, welches sich in Abhängigkeit der Goldatomkonzentration im oberflächennahen Bereich des Si(111) Substrats, als Funktion der Schichtdicke des Goldfilms, ausbildet, lassen sich die Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten der granularen Goldfilme möglicherweise beschreiben. Ein Ausschlusskriterium lässt sich in diesem speziellen Fall nach den bisherigen Erkenntnissen nicht formulieren.

Elektronenhüpfprozesse sind an das Vorhandensein von lokalisierten Elektronenzuständen in der Bandlücke von Halbleitern oder Isolatoren gebunden. Diese lokalisierten Elektronenzustände existieren unter anderem auch in schwach dotierten Si(111)-Einkristallen, so auch in den Substraten, welche für die Präparation der dünnen Goldfilme benutzt wurden [114]. In solchen Systemen sind allgemein verschiedene Transportmechanismen möglich. Einer der möglichen Elektronenhüpfprozesse, der thermisch aktivierte Elektronentransport, wurde bereits bei der Untersuchung der Tunnelprozesse betrachtet und scheidet aufgrund der nichtexponentiellen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit aus. Zwei weitere Elektronenhüpfprozesse werden in Abbildung 2.24 vorgestellt.

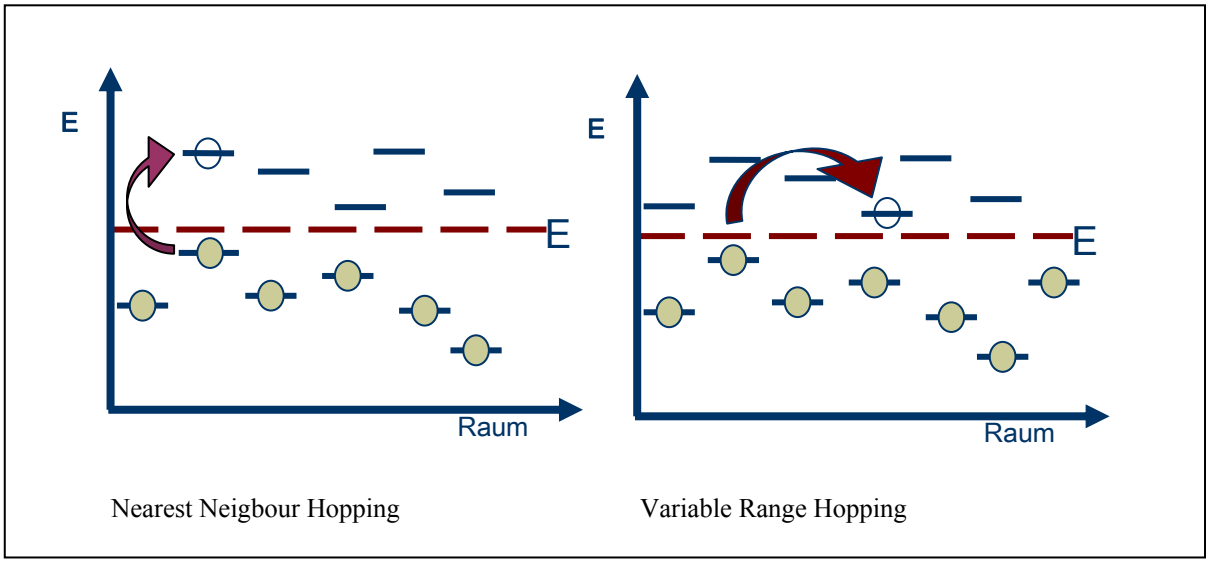


Abbildung 4.24

Darstellung verschiedener Transportmechanismen, welche alle auf den Hüpfprozessen von Elektronen aufgrund thermischer Anregung beruhen.

Prinzipiell zeigen die Elektronhüpfprozesse alle deutlich eine mit steigender Temperatur zunehmende Leitfähigkeit. Die Frequenzabhängigkeiten der Leitfähigkeit bei Hüpfprozessen hängen von der Wechselwirkung der Elektronen untereinander ab. Ohne Elektronenwechselwirkung ist nach Mott eine quadratische Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Frequenz zu erwarten [115]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 e^2}{3\hbar} N_0^2 (\hbar\omega)^2 r_\omega^4 \xi \tag{4.10}$$

mit $r_\omega = \xi \ln(2I_0/\hbar\omega)$, N_0 als Zustandsdichte an der Fermikante, ξ als Lokalisierungslänge und I_0 als Vorfaktor des Überlappintegrals. Mit Elektron-Elektron-Wechselwirkung ergibt sich für die Leitfähigkeit nach Efros-Shklovskii die Proportionalität [115]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 e^2}{2\hbar} N_0^2 (\hbar\omega) r_\omega^4 \xi \left[\hbar\omega + \frac{e^2}{r_\omega \varepsilon} \right] \tag{4.11}$$

Über einen weiten Frequenzbereich wird nach Gleichung (4.10) und (4.11) für Elektronhüpfprozesse die in Abbildung 4.25 vorgestellte frequenzabhängige Leitfähigkeit erwartet.

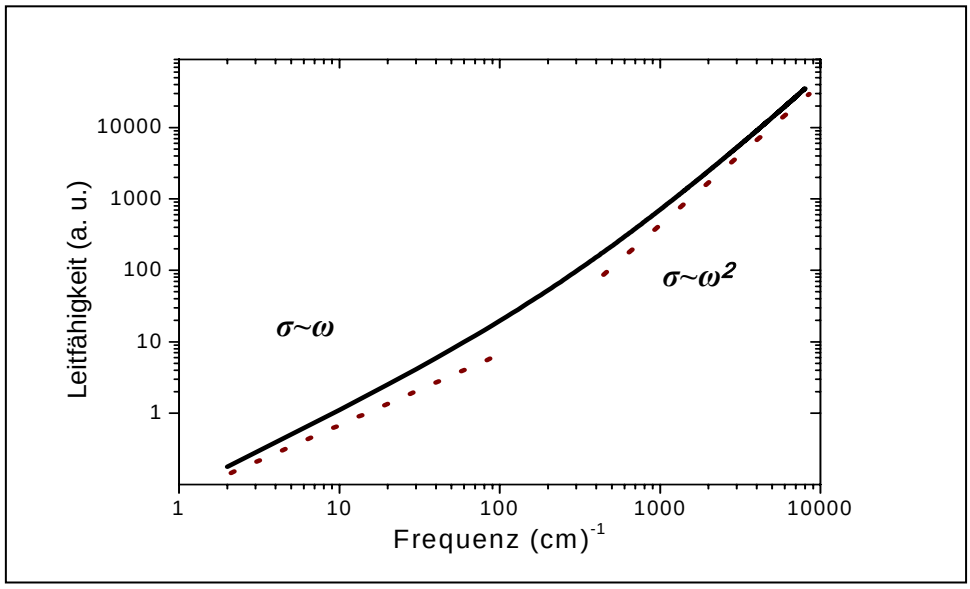


Abbildung 4.25

Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit bei Elektronhüpfprozessen [114].

Da die frequenzabhängige Leitfähigkeit der granularen Goldfilme ein Maximum zwischen 4500cm^{-1} und 5500cm^{-1} aufweist, lassen sich die Elektronenhüpfprozesse als Ursache für die beobachteten Leitfähigkeiten ausschließen.

Das generalisierte Drude-Modell nach N. V. Smith stellt eine interessante Erweiterung der Beschreibung eines freien Elektronengases dar, siehe Abschnitt 1.2.3.2. Im Unterschied zum herkömmlichen Ansatz nach Drude werden die Stöße zwischen den Elektronen als teilelastisch angenommen. In diesem Sinne wird das freie Elektronengas den idealen Gasen bezüglich des Impulsübertrages bei Kollision zweier Teilchen gleichgestellt. Als Konsequenz dieser Annahme ergibt sich für zweidimensionale perkolierte Metalle und generell auch für Elektronentransport in stark gestörten Systemen ein Maximum der frequenzabhängigen Leitfähigkeit. Weiterhin fällt die Leitfähigkeit für höhere Frequenzen deutlich unter die entsprechenden Werte bei DC-Transport σ_{DC} beziehungsweise $\sigma_{\omega\to 0}$, ab. Abbildung 4.26 zeigt Ergebnisse von Simulationen für zweidimensionale, extrem dünne Quecksilberfilme.

Der Verlauf der frequenzabhängigen Leitfähigkeiten in den Abbildungen 4.26 und 4.20 deutet auf vergleichbare elektronische Eigenschaften der beiden untersuchten Systeme hin. Wenn auch in leicht verschiedenen Frequenzbereichen, so zeigen qualitativ die granularen Goldfilme gleiches Verhalten, wie die Quecksilberfilme in der Arbeit von Hodgson [116]. Ein ausgeprägtes Maximum und unter den Grenzwert der DC-Leitfähigkeit abfallende Werte der frequenzabhängigen Leitfähigkeit zu höheren Frequenzen stellen gemeinsame, charakteristische Merkmale beider Experimente dar. Aufgrund der Beschreibungsmöglichkeit des beobachteten frequenzabhängigen Verlaufs der Leitfähigkeit durch die Arbeit von N. V. Smith kann davon ausgegangen werden, dass die verallgemeinerte Drude-Theorie mit teilelastischer Elektron-Elektron-Wechselwirkung auch den frequenzabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit der granularen Goldfilme beschreiben kann.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der granularen Goldfilme ist über das Modell von N. V. Smith jedoch nicht möglich, wie bereits in Tabelle 4.7 dargestellt. Diese Unzulänglichkeit beruht auf der Tatsache, dass die Beschreibung von N. V. Smith auf dem Drude-Modell basiert.

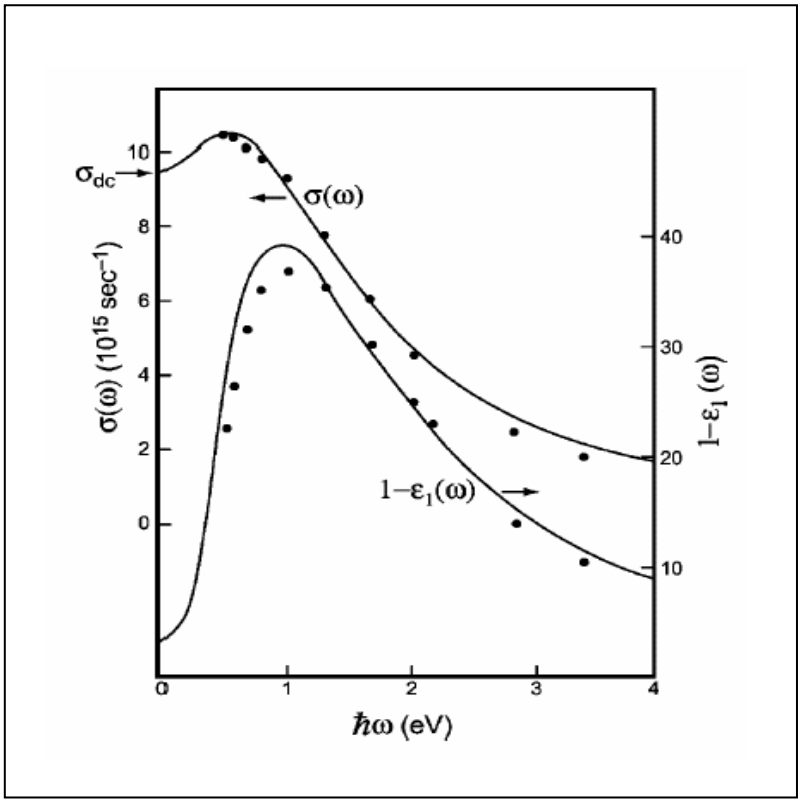


Abbildung 4.26

Frequenzabhängigkeit des realen und imaginären Teils der optischen Leitfähigkeit von dünnen nicht geschlossenen Quecksilberfilmen. Die Punkte repräsentieren die experimentellen Daten von Hodgson [116]. Die Kurven zeigen das Ergebnis aus Simulationen der generalisierten Drude Theorie nach N. V. Smith [113].

Nach Drude kann die beobachtete Temperaturabhängigkeit jedoch nicht erklärt werden, da für Metalle eine mit ansteigender Temperatur abnehmende Leitfähigkeit über die Temperaturabhängigkeit der Streurate gefordert wird. Dieses Verhalten lässt sich bei den granularen Goldfilmen, wie bereits mehrfach in vorhergehenden Abschnit-ten angesprochen, nicht feststellen. In diesem Punkt versagt die Beschreibung nach Drude, unabhängig von der Art und Weise, wie die Elektronen einander Impulse übertragen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass kein Modell allein die beobachteten Phänomene vollständig erklärt. Frei von Widersprüchen bezüglich des temperatur- und frequenzabhängigen Verhaltens der Leitfähigkeit der granularen Goldfilme sind lediglich die Beschreibung über Tunnelprozesse, sowie die Interbandübergänge in der oberflächennahen Silizitschicht des Si(111)-Einkristalls. Beeindruckend ist allerdings die Übereinstimmung des frequenzabhängigen Verlaufs der Leitfähigkeit mit den Beschreibungen im Rahmen des generalisierten Drude-Modells von N. V. Smith, der für das freie Elektronengas teilelastische Impulsüberträge postuliert. Möglicherweise liefert die Beschreibung nach Zustandsdiagramm in Abbildung 4.19 über die Kombination zweier Modelle eine befriedigende Beschreibung der beobachteten Phänomene. In diesem Sinne ist die Überlagerung verschiedener Transportmechanismen, abhängig der Filmdicke und damit seiner Struktur, denkbar.

Eine geeignete Kombination kann durch die Überlagerung der Effekte des Modells nach N. V. Smith und der Betrachtung von Interbandübergängen, als der Beschreibung über Tunneltransport gegeben sein, wenn man davon ausgeht, dass die Temperaturabhängigkeit von den beiden letztgenannten Modellen jeweils dominant in Vergleich zur Temperaturabhängigkeit des Drude-Modells ist.

Diese Vorstellung lässt sich weiter motivieren, wenn man davon ausgeht, dass sehr kleine Metallcluster voraussichtlich aufgrund ihres enorm großen Oberflächenanteils zum jeweiligen Clustervolumen nur extrem kleine mittlere freie Weglängen für die Bewegung der Elektronen ermöglichen. Demnach ist die Streuung der Elektronen an der Oberfläche so groß, dass der Einfluss der für die Temperaturabhängigkeit des Metalls relevanten Phononenstreuung nahezu verschwindet.

4.3 Monolagenbereich

4.3.1 Datenanalyse - Monolagenbereich

Die Ergebnisse der Reflexionsmessungen an dem 0,43nm dicken Goldfilm, vergleiche Abbildung 4.17, lassen bereits die Grenzen der experimentellen Möglichkeiten erkennen. Aufgrund geringer Reflektivität steigt das „Signal zu Rausch"-Verhältnis stark an. Die Messung einer Monolage Gold lag daher erwartungsgemäß im Grenzbereich der experimentellen Möglichkeiten. In zwei Experimenten wurden, mit einer nominellen Schichtdicke von 0,14nm, Monolagenbedeckungen von Goldatomen auf Si(111) in Form der Rekonstruktion Si(111)-Au6x6 hergestellt. Abbildung 4.27 zeigt die LEED-Aufnahmen dieser Oberflächen.

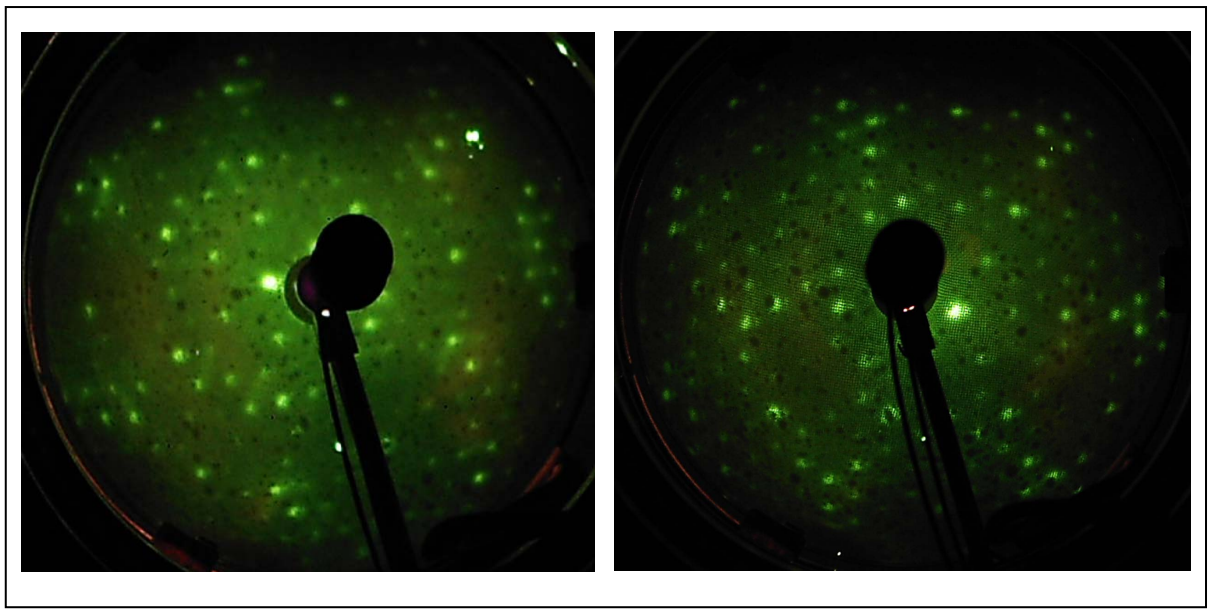


Abbildung 4.27

LEED-Aufnahmen der Si(111)-Au6x6 rekonstruierten Oberflächen. Die Strukturinformation der LEED-Messungen setzen eine mindestes zu 80% hochgeordnete periodische Anordnung der Oberflächenatome innerhalb einer Fläche von etwa 100nm x 100nm voraus, sonst würde eine derartige integrale Abbildung über an der Oberfläche gestreute Elektronen nicht zustande kommen. Die restliche, für die Abbildung nicht zwingend benötigte Oberfläche, entzieht sich der direkten Beobachtung mit dieser Methode.

Die Messungen an der Si(111)-Au6x6-Oberfläche zeigten deutlich den dominanten Einfluss des Substrats. Die Reflexion der Monolagenbedeckung wird daher in der Darstellung der differentiellen Reflektivität $DR=R_{Goldfilm}-R_{Si(111)}/R_{Si(111)}$ in Abbildung 4.28b vorgestellt.

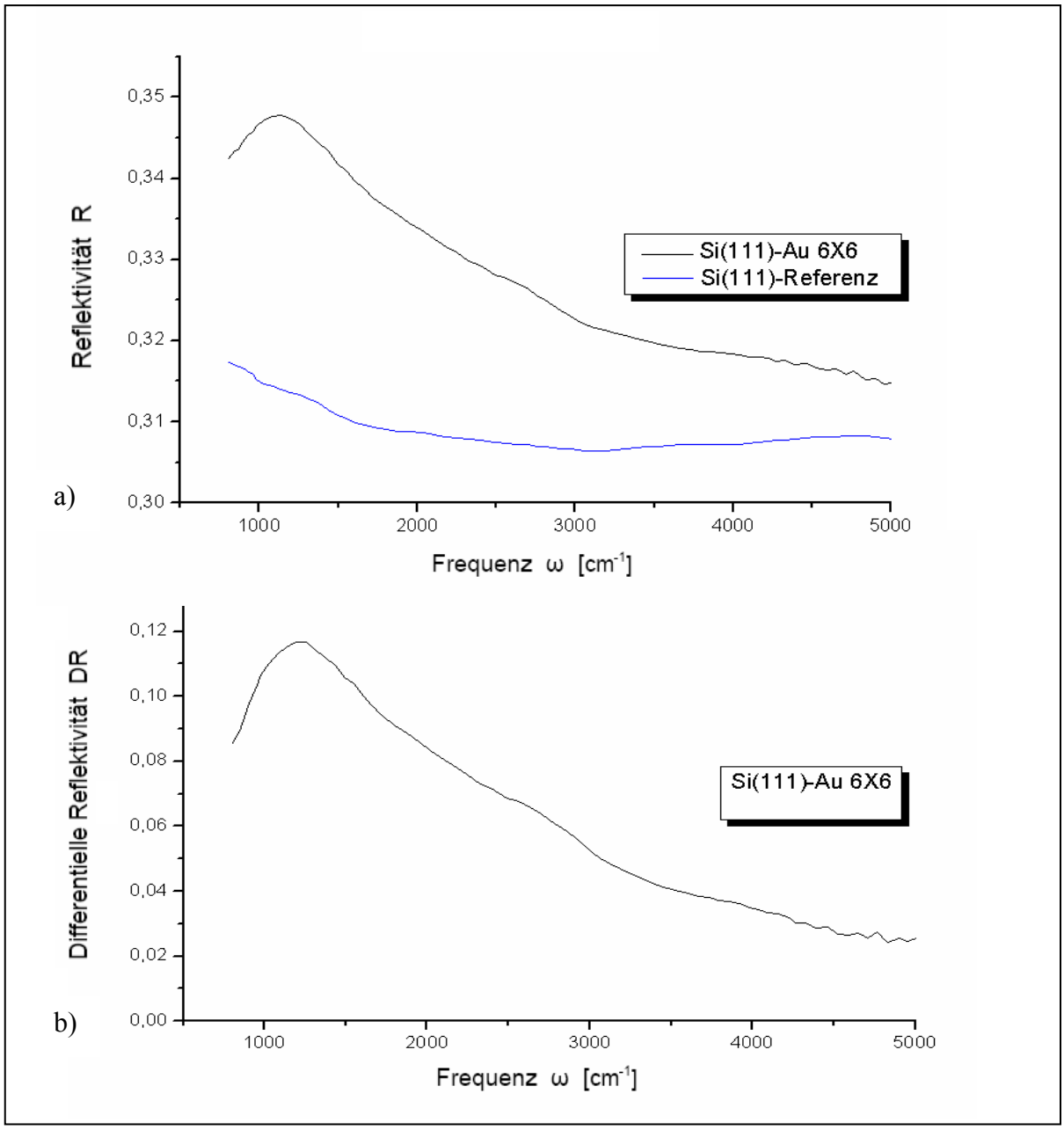


Abbildung 4.28

Reflektierte Intensität der Si(111)-Au6x6 rekonstruierten Oberfläche des Goldfilms mit einer nominellen Schichtdicke von 0,43nm bei 300K: a) Darstellung der absolut gemessenen Reflektivität; b) Darstellung der differentiellen Reflektivität.

4.3.1.1 Simulation der Reflektivität der Si(111)6x6-Au Oberfläche mittels Lorentz-Oszillatoren

Vergleichbar mit dem Vorgehen bei den granularen Goldfilmen, ist für die Bestimmung der Leitfähigkeit eine Beschreibung der gemessenen reflektierten Intensität über Lorentz-Oszillatoren notwendig. Als Datenbasis wurde der in Abbildung 4.28a vorgestellte absolute Intensitätsverlauf der reflektierten Strahlung verwendet. In Tabelle 4.8 werden die Parameter dieser Simulation zusammengefasst vorgestellt.

Oszillatoren	Oszillatorfrequenz ν_0 [cm^{-1}]	Dämpfung $\gamma_\tau = 1/\tau$ [cm^{-1}]	Oszillatorstärke $(\omega_p)^2$ 10^9[cm^{-2}]
L1	988	374	4,466
L2	1101	504	9,433
L5	1300	733	10,727
L4	1568	1089	16,921
L3	2303	2364	59,654
L6	4681	6716	162,964

Tabelle 4.8

Ergebnisse der Auswertung der Si(111)6x6-Au-Oberfläche des Goldfilms mit einer nominellen Schichtdicke von 0,14nm bei 300K nach dem Lorentz-Modell.

4.3.1.2 Simulation der Reflektivität der Si(111)6x6-Au Oberfläche durch Multipolwechselwirkungen

Die experimentellen Daten in der Darstellung von Abbildung 4.26b wurden auch nach dem Modell von Bedeaux/Vlieger ausgewertet. Die Beschreibung einer aus metallischen Clustern aufgebauten Oberfläche über Multipolwechselwirkungen ist sehr komplex. Für die entsprechenden Berechnungen wurde die Software „GranFilm“ verwendet. Dieses Programm berechnet die Observablen optischer Experimente nach dem Modell von Bedeaux/Vlieger.

Da nur über die integrierte Information der LEED-Analyse auf die Oberflächenstruktur geschlossen werden konnte, wurden zwei Modelle der Si(111)-Au6x6 rekonstruierten Oberfläche verwendet, um die tatsächliche Struktur der Oberfläche möglichst plausibel innerhalb der berechenbaren Parameterbereiche der Auswertesoftware „GranFilm“ abzubilden. Diese beiden Ansätze werden in Abbildung 4.29 vorgestellt. Die experimentellen Daten konnten mit diesen Modellannahmen erstaunlich gut in Übereinstimmung gebracht werden. Voraussetzung für eine mögliche Simulation mit „GranFilm“ war die Berücksichtigung von CSE für die metallischen Inseln in Form einer Korrektur.

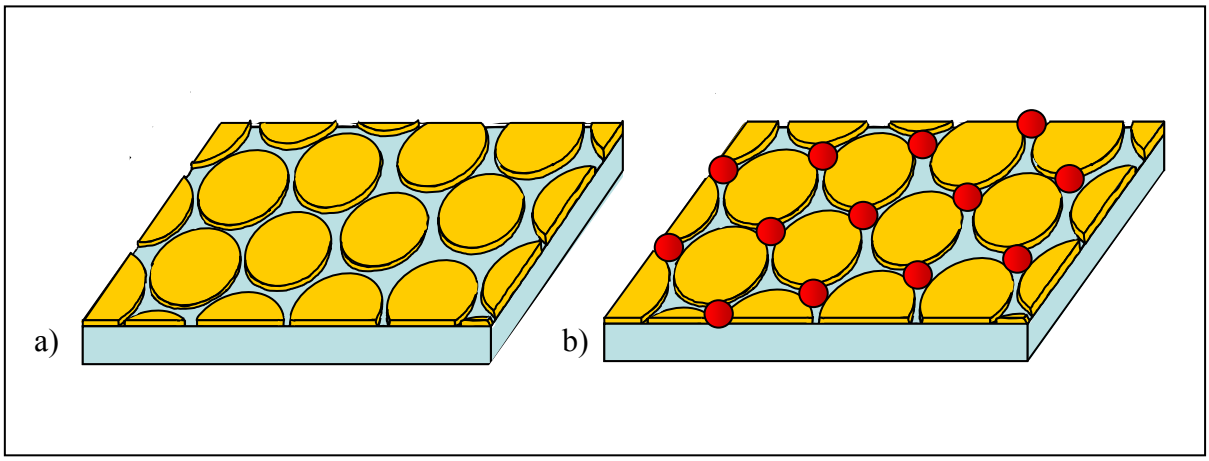


Abbildung 4.29

Darstellung zweier möglicher Modelle der Si(111)-Au6x6 rekonstruierten Oberfläche.

a) Modell 1: 6x6-Bereiche werden durch atomar flache, scheibenförmige Inseln dargestellt.

b) Modell 2: zusätzlich sind Goldcluster (rot) mit berücksichtigt.

Diese CSE-Korrektur besteht aus einer Variation der Plasmafrequenz und der Streurate, welche dann in geeigneter Weise die Einschränkung des Bewegungsfreiraumes der Elektronen berücksichtigen [40]. Das erweiterte Modell liefert eine bessere Beschreibung im hohen Frequenzbereich. Einen Überblick gibt Abbildung 4.30.

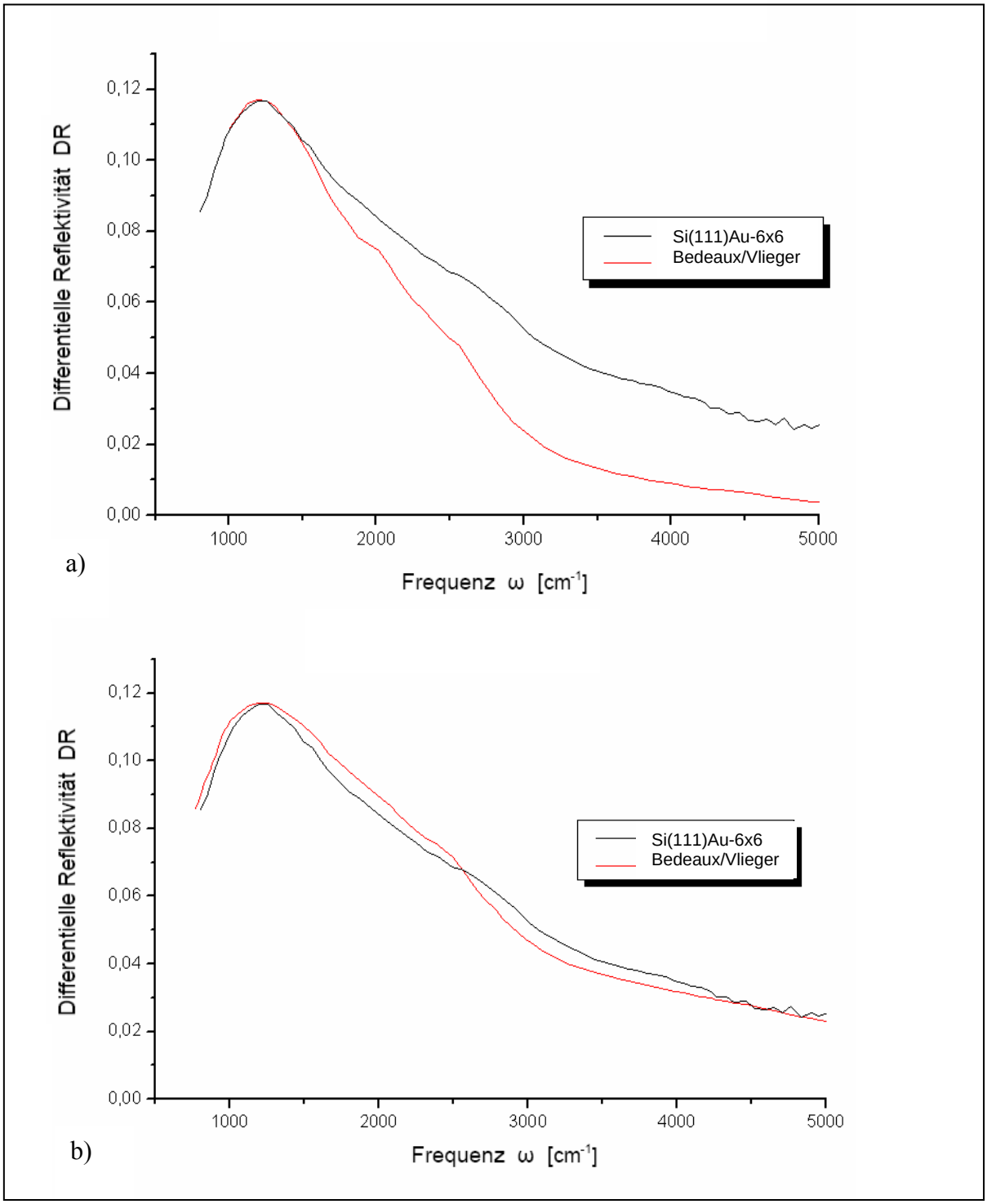


Abbildung 4.30

a) Vergleich der differentiellen Reflektivität der Si(111)-Au6x6 Oberfläche mit der Simulation nach Bedeaux/Vlieger-Modell 1; b) Vergleich der differentiellen Reflektivität der Si(111)-Au6x6 Oberfläche mit der Simulation nach Bedeaux/Vlieger-Modell 2

4.3.2 Diskussion - Monolagenbereich

Eine Monolage Gold auf Si(111) stellt den Grenzbereich einer zweidimensionalen Anordnung metallischer Atome dar. Bereits bei den dickeren granularen Goldfilmen ergaben sich interessante Beobachtungen zum Verlauf der Frequenz und temperaturabhängigen Leitfähigkeit. Wie aber ändern sich die optischen und elektronischen Eigenschaften, wenn ein exakt definiert zweidimensionales Arrangement metallischer Atome betrachtet wird? Sind noch Signaturen metallischer Leitfähigkeit im extremen Grenzfall reiner Zweidimensionalität erkennbar? Mit Hinblick auf diese Fragestellungen wurden die Messungen an der Si(111)6x6-Au-Oberfläche durchgeführt.

Der elektronische Transport wird anhand der Leitfähigkeit untersucht. Abbildung 4.31 zeigt die frequenzabhängige Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Au-Oberfläche bei 300K, berechnet aus den Parametern der Lorentz-Oszillator-Simulationen in Tabelle 4.8.

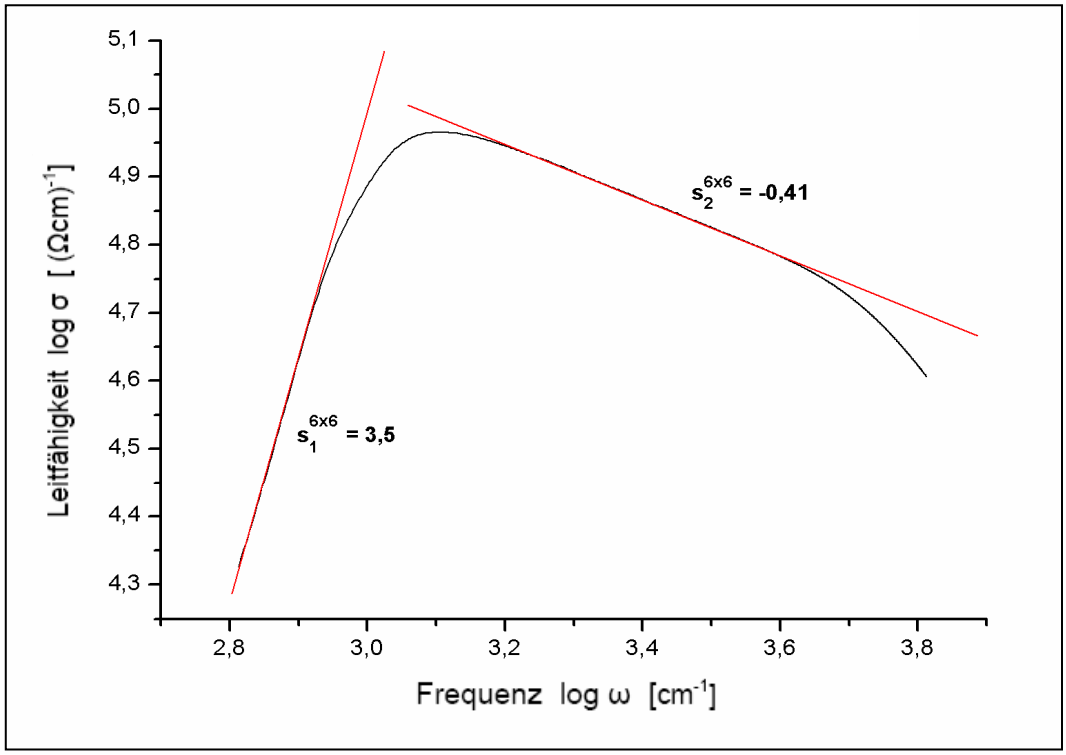


Abbildung 4.31

Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Oberfläche in doppelt logarithmischer Darstellung

Die Leitfähigkeit weist ein deutliches Maximum bei der Frequenz von etwa 1250cm^{-1} auf. Die linearen Abhängigkeiten der Leitfähigkeit in Abbildung 4.31 deuten auf folgende „power law"- Abhängigkeiten der frequenzabhängigen Leitfähigkeit hin:

$\sigma \propto \omega^{3,6}$ im Frequenzbereich 630cm^{-1} < ω< 790cm^{-1}

und

$\sigma \propto \omega^{-0,41}$ im Frequenzbereich 1585cm^{-1} < ω < 5012cm^{-1}.

Einen Vergleich der Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Au-Oberfläche mit den entsprechenden Werten der dickeren, granularen Goldfilme präsentiert Abbildung 4.32.

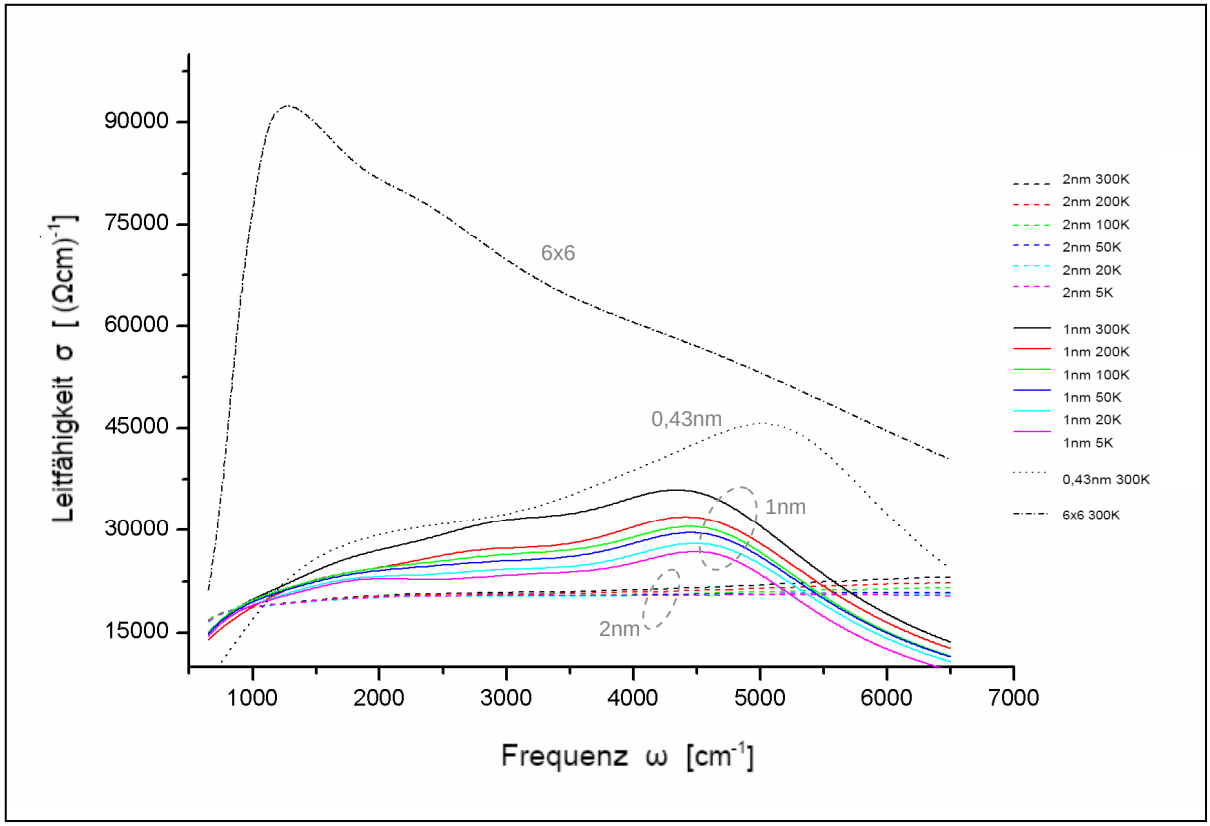


Abbildung 4.32

Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Oberfläche im Vergleich zu den Leitfähigkeiten der granularen Goldfilme

Anhand der Darstellungen der Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Au-Oberfläche in den Abbildungen 4.31 und 3.32 lassen sich folgende Beobachtungen festhalten:

- Die Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Au-Oberfläche weist gegenüber den granularen Goldfilmen erheblich höhere Werte auf. Diese Tatsache entspricht dem bei granularen Filmen bereits beobachteten Verhalten einer mit abnehmender Schichtdicke zunehmenden Leitfähigkeit.

- Das Maximum der Leitfähigkeit mit über $9x10^4\Omega cm$ bei $1250cm^{-1}$ liegt, bezüglich der Position des Maximums dieser Werte bei granularen Goldfilmen, bei niedrigeren Frequenzen.

- Im Gegensatz zu den granularen Goldfilmen weist die Leitfähigkeit verschiedene *„power law“*-Abhängigkeiten über weite Frequenzbereiche auf.

Prinzipiell stellt sich, wie bei der Diskussion der granularen Goldfilme, die Frage, welche elektronischen Transportvorgänge für diese Phänomene verantwortlich sind, beziehungsweise anhand welcher Modelle sich die optischen Eigenschaften beschreiben lassen.

Im Gegensatz zur Situation bei den granularen Goldfilmen bietet die Si(111)6x6-Au-Oberfläche die Möglichkeit, die Strukturinformation über die atomare Anordnung der Goldatome bei der Beurteilung der Relevanz der jeweiligen Modelle nutzen zu können.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache werden die möglichen Modelle für die Beschreibung der beobachteten Phänomene, wie bereits bei den dickeren Goldfilmen, anhand qualitativer Argumentationen nach dem Ausschießungsprinzip betrachtet. Die Übersicht aller, für die Si(111)6x6-Au-Oberfläche in Frage kommenden, theoretischen Ansätze, wird in Tabelle 4.9 vorgestellt.

Modell	Frequenzabhängigkeit
Multipolschicht	✓
Interband Übergänge	↯
Elektronenhüpfprozesse	↯
generalisiertes Drude-Modell nach N.V. Smith	?
Oberflächenzustände in der Bandlücke	✓

Tabelle 4.9

Abschätzung der Anwendbarkeit verschiedener Modelle auf die experimentell beobachtete Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Si(111)6x6-AuOberfläche. Ausschlussbedingungen werden durch rote Pfeile gekennzeichnet. Fehlende Aussagekraft der entsprechenden Theorie ist durch ein Fragezeichen angedeutet.

4.3.2.1 Beschreibung der Si(111)Au-6x6-Oberfläche nach Bedeaux/Vlieger

Wie bereits vorgestellt, lassen sich mehr oder weniger stark spekulative Modelle definieren, mit Hilfe derer eine Auswertung nach dem Verfahren von Bedeaux/ Vlieger möglich ist.

Das Modell 1, vergleiche Abbildung 4.29a, beschreibt die Si(111)-Au6x6 rekonstruierte Oberfläche als hexagonale Anordnung sehr flacher, scheibenförmigen Gold-Inselfilme auf dem Siliziumsubstrat. Die Inseln gleichen mit einer Höhe von 1ML Gold und einem Durchmesser von 49nm eher flachen Scheiben als dreidimensionalen Clustern.

Diese Abstraktion der realen Struktur ist notwendig, da die Auswertesoftware nur periodische Anordnungen metallischer Inseln für Berechnungen berechnen kann. Das ist eine methodisch bedingte Vereinfachung beziehungsweise Einschränkung der allgemeinen Gültigkeit der Theorie von Bedeaux/Vlieger. Der Durchmesser der Inselscheiben von 49nm ist das Ergebnis eines Iterationsprozesses, innerhalb dessen die experimentellen Daten mit möglichst guter Übereinstimmung simuliert wurden.

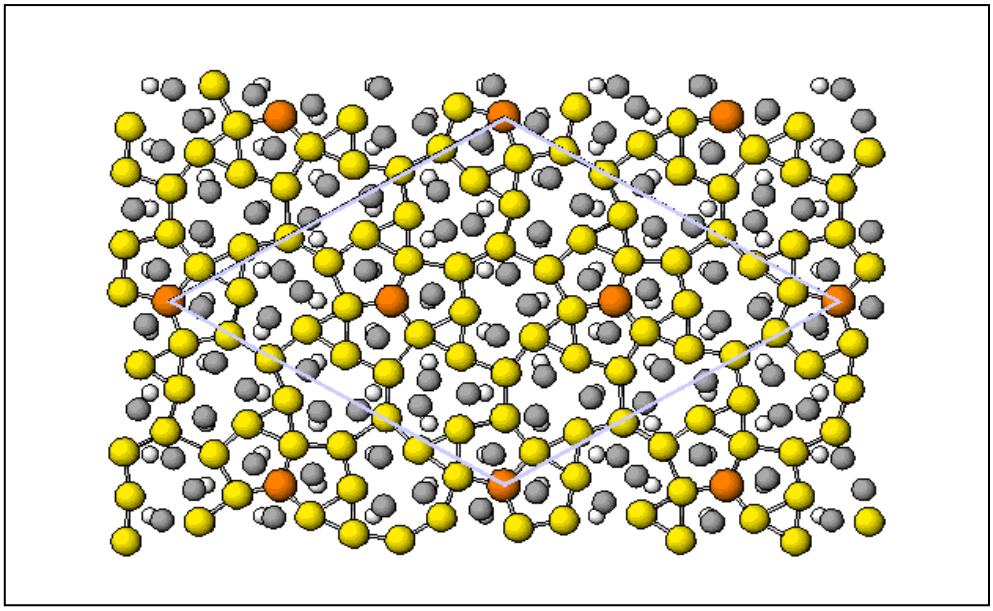


Abbildung 4.33

Anordnung der Goldatome innerhalb der Einheitszelle der Si(111)-Au6x6-rekonstruierten Oberfläche

Dass es voneinander getrennte rekonstruierte Bereiche der Oberfläche gibt, widerspricht nicht den Erwartungen. Die scheibenförmigen Inseln decken eine Fläche von größer 80% der Gesamtfläche ab. Somit ergibt sich kein Widerspruch zur LEED-Abbildung dieser Struktur. Die Si(111)-Au6x6-rekonstruierte Oberfläche durch eine dünne Goldschicht der Höhe einer Monolage Goldatome zu ersetzen, ist eine weitere abstrahierende Annahme. Diese soll durch Betrachtung der tatsächlichen Struktur der Rekonstruktion in Abbildung 4.33 gerechtfertigt werden. Wie in dieser Abbildung erkennbar, wird die Oberfläche nahezu vollständig durch Goldatome besetzt.

Die Si(111)-Au6x6-rekonstruierte Oberfläche lässt sich auch als Repräsentation einer Monolagenbedeckung von Gold auf Silizium auffassen. Strukturuntersuchungen zum Schichtwachstum von Gold auf Si(111)7x7-Oberflächen bestätigen diese Argumentation. Die Fitparameter der in Abbildung 4.28a vorgestellten Simulation der experimentellen Daten werden in folgender Tabelle zusammengefasst vorgestellt.

Strukturinformation	Inselradius	24,5nm
	Inseldicke	0,14nm
	Eindringtiefe	0,02
	Oberflächennetz	hexagonal
	Gitterkonstante	55,5nm
CSE-Korrektur	Plasmafrequenz	10136cm^{-1}
	Streurate	2000cm^{-1}

Tabelle 4.10

Zusammenstellung aller relevanten Fitparameter für Modell 1

Bei Betrachtung der Abbildung 4.28a fällt auf, dass die Übereinstimmung zwischen Modell 1 und den gemessenen Daten bei niedrigen Frequenzen sehr gut gelingt. Das Maximum bei etwa 1100cm^{-1} ist bei der Simulation hinsichtlich seiner Frequenzposition sehr empfindlich vom Inselradius parallel zur Oberfläche und der Gitterkonstanten abhängig. Die Höhe des Maximums hingegen wird maßgeblich durch die Plasmafrequenz bestimmt.

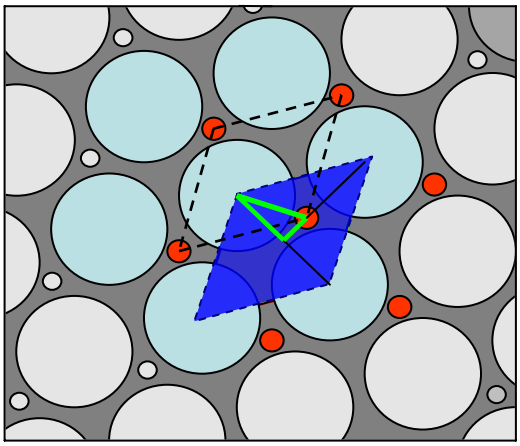
In Anbetracht der mittleren freien Weglänge der Elektronen $l_{Bulk}=42nm$ im Bulkgold lassen diese Daten die Schlussfolgerung zu, dass eine klassische Beschreibung der optischen Eigenschaften der Si(111)-Au6x6-rekonstruierten Oberfläche, unter Berücksichtigung der Drude-Theorie über die CSE-Korrekturen im Ansatz von Bedeaux/Vlieger, möglich ist. In der Richtung parallel zur Oberfläche scheint sich der Elektronentransport innerhalb der metallischen Inseln, respektive in den Bereichen der 6x6-rekonstruierten Oberfläche, analog zum Fall eines stark streuenden Metalls zu verhalten.

Die starke Frequenzabhängigkeit des Maximums im Fit von der Inselausdehnung und Entfernung zu den benachbarten Inseln deutet auf eine entsprechend starke Kopplung verschiedener 6x6-rekonstruierter Bereiche der Oberfläche über Dipol- beziehungsweise Multipolwechselwirkung als Ursache für das beobachtete Phänomen maximaler reflektierter Intensität bei etwa 1100cm^{-1} hin.

Abschließend soll nochmals hervorgehoben werden, dass eine Beschreibung der experimentellen Daten nach Bedeaux/Vlieger ohne explizite Verwendung der Drudeparameter, bei der Definition der CSE-Einflüsse für die Simulationen, nicht möglich war.

Das Modell 2 ergibt sich durch Hinzufügen einer geordneten Verteilung von Goldclustern zu der in Modell 1 vorgestellten Struktur. Motiviert wird dieser Korrekturversuch durch eine mögliche Verbesserung der Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und der theoretischen Beschreibung nach dem Ansatz von Bedeaux/Vlieger durch Verringerung des Abstraktionsgrades von Modell 1, unter Verwendung einer zumindest plausiblen Annahme einer Strukturkorrektur. Diese Modifizierung der Oberflächenstruktur abstrahiert eine Clusterverteilung auf der Si(111)-Au6x6 rekonstruierten Oberfläche, welche letztlich durch die Löslichkeit der Goldatome im Siliziumeinkristall hervorgerufen wird. Da diese Löslichkeit proportional zur Temperatur zunimmt [12] und die Präparation dieser Oberflächen bei 700°C stattfand, ist davon auszugehen, dass diese Proben bei Raumtemperatur Goldcluster auf der Si(111)-Au6x6-rekonstruierten Oberfläche aufweisen. Diese Cluster bilden sich durch Goldatome, welche aufgrund der bei 300K niedrigeren Löslichkeit aus dem Kristallverbund heraustreten [12]. Da die Strukturdaten der Goldfilme keine Aussagen über eine Clusterverteilung erlauben, ist dieser Hinweis auf die wahrscheinliche Existenz dieser metallischen Goldinseln das einzige Argument, auf das sich die Modifikation des Modells 1 stützt.

Die Strukturannahme des Modells 2 ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Die Größe der Goldcluster und deren Verteilung wurden so gewählt, dass es möglich war, diese Verteilung zu rechnen und dass der Flächenanteil der Goldcluster 20 Prozent des Gesamtflächeninhaltes der Einheitszelle dieser Oberflächenstruktur nicht übersteigt, um die Abbildbarkeit der 6x6-rekonstruierten Oberflächenbereiche durch LEED zu gewährleisten.



$A_{unit\ cell}$ =2813,691nm^2
$A_{cluster}$ = 91,608nm^2
A_{6X60} =2290,221nm^2

mit $A_{DR} = A_{6X6(DR)} + A_{cluster(DR)}$
= 2381,829nm^2

$A_{cluster(DR)}$=0,0385A_{DR}

$A_{6X6(DR)}$=0,9615A_{DR}

Abbildung 4.34

Darstellung von Modell 2. Die Einheitszelle der Gesamtoberflächenstruktur ist blau hinterlegt. Zur differentiellen Reflektivität einer Einheitszelle tragen nur die hellblau markierten Bereiche der 6x6-Rekonstruktion sowie der rot dargestellte Goldcluster bei.

Für die Simulation der experimentellen Daten wurden die Beiträge der beiden Teilstrukturen an der reflektierten Intensität proportional zur projizierten Fläche dieser Strukturen bezüglich der Substratoberfläche, siehe Abbildung 4.34, gewichtet. Die Reflexionsbeiträge beider Teilsysteme wurden in separaten Simulationen iterativ derart bestimmt, dass die über Gleichung (4.12) bestimmte Gesamtintensität die gemessene Reflektivität möglichst gut abbildet. Die Fitparameter beider Teilsysteme sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

$$DR_{gesamt} = \underbrace{0{,}0385 * DR_{gesamt}}_{Clusterbeitrag} + \underbrace{0{,}9615 * DR_{gesamt}}_{Si(111)6x6-Au-Beitrag} . \qquad (4.12)$$

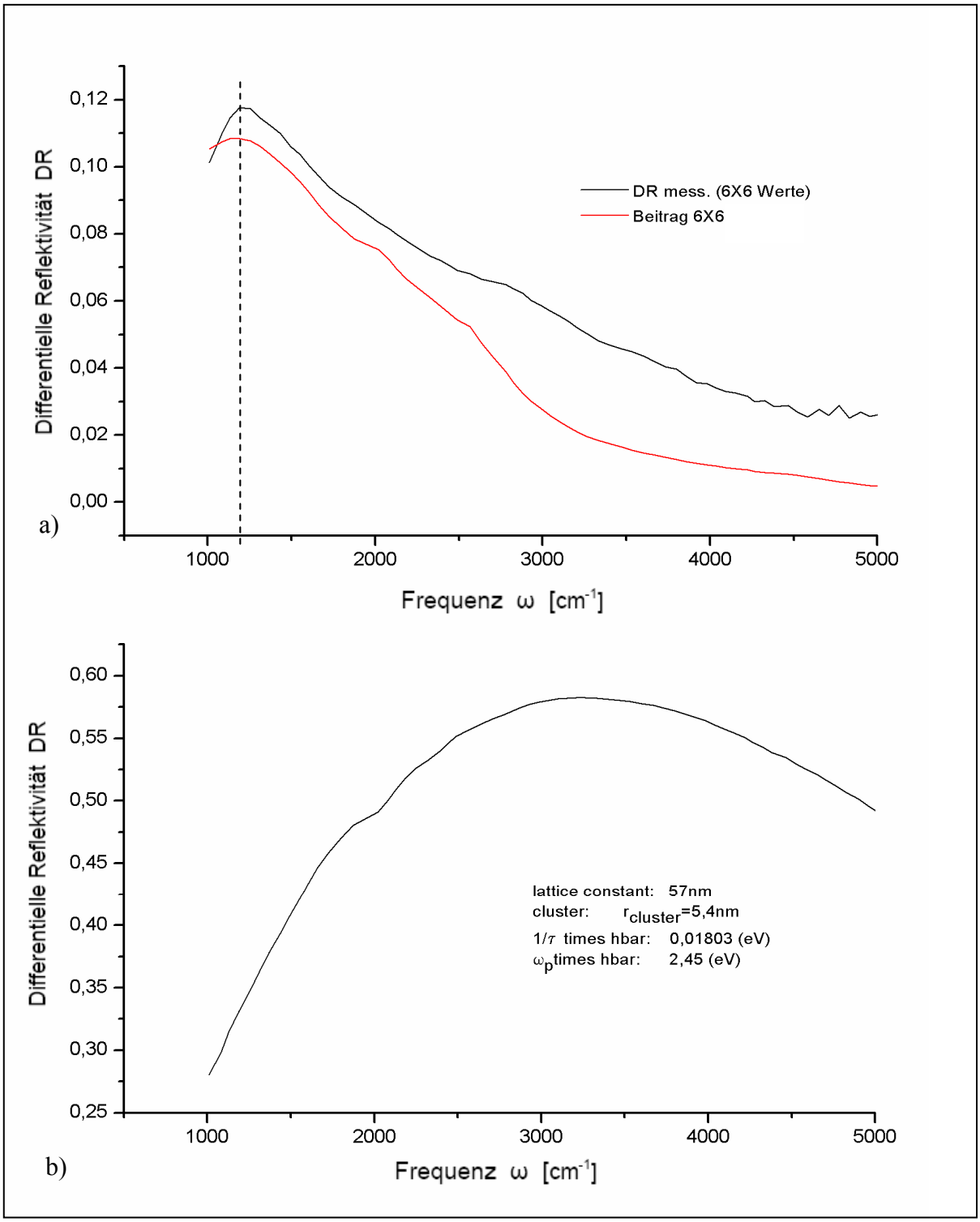


Abbildung 4.35

Darstellung der Simulation des Beitrages a) der reflektierten Intensität für die 6x6-orientierten Bereiche nach Bedeaux/Vlieger über „GranFilm“; b) einer hexagonalen Clusterverteilung von 5,4nm großen, sphärischen Goldpartikeln auf der Substratoberfläche

	Parameter	6x6-Rekonstruktion	Clusterstruktur
Struktur-information	Inselradius	27,00 nm	5,40 nm
	Inseldicke	0,14 nm	5,40 nm
	Eindringtiefe	0,02	0,00
	Oberflächennetz	hexagonal	hexagonal
	Gitterkonstante	57,00 nm	57,00 nm
CSE-Korrektur	Plasmafrequenz	10136cm^{-1}	10136cm^{-1}
	Streurate	2000cm^{-1}	1100cm^{-1}

Tabelle 4.11

Zusammenstellung aller relevanten Fitparameter für Modell 2

Bei Betrachtung von Abbildung 4.28b wird deutlich, dass die Annahmen des Modells 2 eine bessere Übereinstimmung zwischen der Beschreibung nach Bedeaux/Vlieger und den experimentellen Daten im Bereich höherer Frequenzen ergeben. Diese Aussage ist aber auf Grund der fehlenden Strukturinformation bezüglich der Clusterverteilung nicht als Ergebnis dieses Experimentes anzusehen.

Vielmehr soll die Tatsache, dass eine auf vernünftigen Annahmen basierende Modifikation der Oberflächenstruktur, als ein Versuch, die realen experimentellen Gegebenheiten besser abzubilden, die theoretische Beschreibung nach Bedeaux/Vlieger wesentlich verbessert, als Indiz für die Anwendbarkeit dieses Modells bei der Beschreibung zweidimensionaler Elektronensysteme betrachtet werden.

4.3.2.2 Interbandübergänge

Bei den granularen Goldfilmen wurden Interbandübergänge als mögliche Ursache für die beobachtete Leitfähigkeit identifiziert. Unter der Annahme der Existenz eines schmalen Energiebandes, welches sich nur in Abhängigkeit der Goldatomkonzentration im oberflächennahen Bereich des Si(111)-Substrats, als Funktion der Schichtdicke des Goldfilms, ausbildet,

lassen sich die Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten der granularen Goldfilme möglicherweise beschreiben. Prinzipiell spricht nichts gegen die gleiche Argumentation im Fall der Si(111)6x6-Au-Oberfläche.

Da jedoch bei der Präparation der Monolagenbedeckung die Si(111)-Oberfläche nur sehr kurze Zeit bedampft wurde und die Konzentration von Goldatomen aufgrund der Löslichkeit von Gold im Volumen des Si(111)-Einkristalls generell erst nach der Formation einer stabilen rekonstruierten Oberfläche relevante Ausmaße annimmt, ist davon auszugehen, dass die Entstehung von neuen Bandstrukturen, aufgrund implementierter Goldatome im oberflächennahen Bereich des Si(111)-Substrats, nicht stattfinden kann.

4.3.2.3 Elektronenhüpfprozesse

Aufgrund der Argumente bei den granularen Goldfilmen, dem widersprüchlichen Verlauf der Frequenzabhängigkeit bei Elektronenhüpfprozessen im Vergleich zur experimentellen Beobachtung in dieser Arbeit, lässt sich dieser Beschreibungsansatz ausschließen.

4.3.2.4 Generalisiertes Drude-Modell nach N. V. Smith

Für die Si(111)6x6-Au-Oberfläche lässt sich die Beschreibung der optischen Eigenschaften und des elektronischen Transports über das generalisierte Drude-Modell nach N. V. Smith nicht ausschließen. Aufgrund des Versagens dieser Beschreibung bei der Temperaturabhängigkeit der granularen Filme ist die Relevanz dieses Modells für Simulationen zum elektronischen Transport in einer Monolagenbedeckung von Goldatomen doch eher als gering einzustufen.

4.3.2.5 Oberflächenzustände

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit für das beobachtete Maximum der Reflektivität bei der Messung der Si(111)-6x6-Au-Oberfläche besteht darin, eine Anregung von Oberflächenzuständen in Betracht zu ziehen. In zahlreichen experimentellen Arbeiten wurde die elektronische Struktur der Si(111)-Au-Oberfläche untersucht [104,105].

Dabei konnte in verschiedenen experimentellen Ansätzen [104,105] übereinstimmend die Existenz von Oberflächenzuständen nachgewiesen werden und anhand dieser Erkenntnisse ein einheitliches Verständnis für deren Existenz formuliert werden.

Demnach bewirken Atome, beispielsweise von metallischen Materialien, bei Einbau in die Kristallstruktur halbleitender Substrate eine Verschiebung der Bandstruktur, indem sie als Donator oder Akzeptor neue Oberflächenzustände generieren. Eine Änderung der Leitfähigkeit halbleitender Substratoberflächen resultiert dann aus einer Modifikation der Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone.

Für die Si(111)6x6-Au-Oberfläche wurden bei Untersuchungen mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie acht Oberflächenzustände identifiziert, davon einer sehr nahe der Fermienergie bei etwa 0,1 bis 0,2eV [104]. Obwohl die Energieauflösung dieser Messungen schlechter ist als bei den Messungen in dieser Arbeit, ist der Oberflächenzustand in Abbildung 4.36 klar erkennbar.

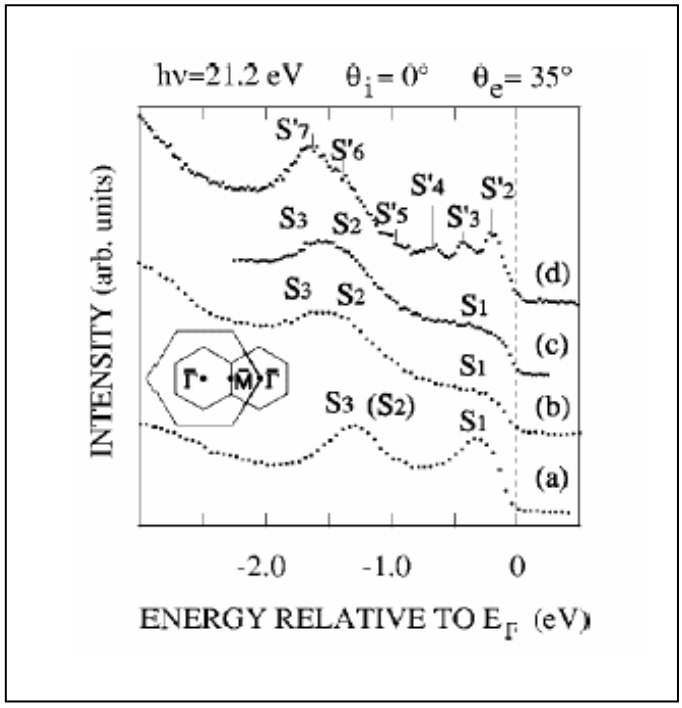


Abbildung 4.36

Spektrum einer Photoemmissionsspektroskopiemessung an verschiedenen Si(111)-Au Rekonstruktionen: a) α-√3x√3 Phase, b und c) β-√3x√3 Phase, d) 6x6-Phase [105]

In einer anderen Arbeit von B. Reihl et al. wurden mittels inverser Photoemissionsspektroskopie die unbesetzten Oberflächenzustände in der Bandlücke der Si(111)6x6-Au-Oberfläche untersucht [105]. Auch in diesen Untersuchungen wurde der Oberflächenzustand bei 0,1 bis 0,2eV identifiziert. Mit Bezug auf die in Abbildung 4.28b vorgestellte Frequenzabhängigkeit der differentiellen Reflexion mit einem Maximum bei etwa 1200cm^{-1} ist die Beobachtung eines Oberflächenzustandes bei der Si(111)6x6-Au-Oberfläche nahe der Fermi-Energie von besonderem Interesse. Die energetische Lage dieses Zustandes im Bereich zwischen 0,1 eV und 0,2 eV entspricht den Beobachtungen der optischen Messungen an den 1ML Goldfilmen.

Im Gegensatz zu den Erklärungen nach Bedeaux/Vlieger stellt die Interpretation der experimentellen Beobachtung als Oberflächenzustand nahe der Fermi-Energie, im Vergleich mit Ergebnissen anderer Experimente am gleichen System, eine robustere Argumentation dar.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Es wurden dünne Goldfilme mit nominellen Schichtdicken in Bereich von 9nm bis 0,14nm, entsprechend einer Monolage Goldatome, auf Si(111)-Einkristallen unter UHV-Bedingungen präpariert. An diesen Goldfilmen wurde, ebenfalls unter UHV-Bedingungen, im Frequenzbereich vom 600cm^{-1} bis 6000cm^{-1} temperaturabhängig die reflektierte Intensität bestimmt.

Die Reflexion der Goldfilme zeigt bei nominellen Schickdicken von 9nm und 5nm rein metallisches Verhalten, die Reflexion nimmt mit der Frequenz zu. Bei der nominellen Schichtdicke von 2nm wird ein Metall-Isolator-Übergang beobachtet, die Reflexion des Goldfilms zeigt einen entsprechend charakteristischen frequenzunabhängigen Verlauf. Für geringere Filmdicken, respektive Bedeckungsgrade unterhalb der Perkolationsschwelle, ändert sich die Frequenzabhängigkeit der Reflexion, die Steigung der beobachteten Intensitätsverläufe ist, im Frequenzbereich von 600cm-1 bis 4000cm^{-1}, gegenüber den entsprechenden Werten bei metallischen Verhalten invertiert. Bei größeren Frequenzen wird ein sehr starker Einbruch der Reflektivität beobachtet.

Die Temperatur- und die Frequenzabhängigkeit der Intesitätsverläufe sind vergleichbar, bei höheren Frequenzen lässt die Temperaturabhängigkeit stark nach. Die dicken Goldfilme weisen eine erhöhte Reflexion bei niedrigen Temperaturen auf. Bei der nominellen Schichtdicke von 2nm sind die gemessenen Reflexionsspektren nahezu temperaturunabhängig. Für inhomogene Filme steigt die Reflektivität mit der Temperatur an. Bei extrem dünnen Goldfilmen läst sich keine Temperaturabhängigkeit feststellen.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, die elektronischen Transporteigenschaften sehr dünner Goldfilme zu untersuchen. In diesem Sinne wurde die Leitfähigkeit der Goldfilme anhand der gemessenen Reflektivität bestimmt und deren Frequenz und Temperaturabhängigkeit analysiert.

5.1 Geschlossene Metallfilme

Die 9nm und 5nm Goldfilme lassen sich sehr gut mit dem Drudemodell beschreiben. Die Plasmafrequenz konnte, entgegen den Beobachtungen anderer Arbeiten an vergleichbaren Systemen, als von der Filmdicke und von der Frequenz der anregenden elektromagnetischen Strahlung unabhängiger Parameter bei der Simulation der experimentellen Daten verwendet werden. Die Streurate zeigt deutlich eine Abhängigkeit von der Filmdicke.

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Filmdicke ab, fällt mit zunehmender Frequenz und steigt zu tiefen Temperaturen hin an. Die Werte der Leitfähigkeit liegen im niederfrequenten Grenzbereich in der Größenordnung von 10% des Wertes der Gleichstromleitfähigkeit von Bulkgold bei Raumtemperatur. Für höhere Frequenzen fällt die Leitfähigkeit rasch auf wenige Prozent, verglichen mit den entsprechend den Werten von Bulkgold, ab.

Eine Verallgemeinerung der CSE auf dynamischen Elektronentransport, kann anhand der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit der frequenzabhängigen Leitfähigkeit des 9nm und 5nm Goldfilms postuliert werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit dieser dickeren Goldfilme entspricht qualitativ dem Verhalten von Metallen. Die Dominanz der Oberflächenstreuung der Elektronen gegenüber der Elektron-Phononenstreuung im Bulkmaterial bei tiefen Temperaturen offenbart den Einfluss von klassischen Size-Effekten auf die Bewegung der Elektronen. Für kleine Frequenzen ist der Einfluss der CSE besonders deutlich erkennbar.

Der Verlauf der Schichtdickenabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ lässt sich über die Darstellung der auf Raumtemperatur normierten Änderung der spezifischen Widerstandes $RRR_d(Au)$ qualitativ im Rahmen der CSE-Theorien des DC-Elektronentransports erklären. Der erhöhte Wert für $RRR_{5nm}(Au)$ wird einer teilweisen Reduzierung der Oberflächenstreurate am Übergang der Filmmorphologie vom glatten zweidimensionalen Charakter zum Inselwachstum im Stranski-Krastanov-Wachtum zugeschrieben.

Der Einfluss der CSE nimmt zu höheren Frequenzen hin sehr stark ab. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen nach dem Drudemodell, nach dem die frei beweglichen Elektronen im Übergangsbereich von Metallen der mit der Frequenz der anregenden Strahlung schneller werdenden Richtungsänderung des anregenden elektrischen Feldes nicht mehr folgen können.

Size Effekte im Drudemodell zeigen sich in der Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit der Streurate und der Schichtdickenabhängigkeit der Plasmafrequenz.

Die relative Änderung der Streurate des 5nm-Goldfilms ist größer ist die relative Änderung der Streurate des 9nm- Goldfilms. In Verbindung mit der Tatsache, dass ausschließlich Phononen die Temperaturabhängigkeit in Metallen bedingen, lässt sich auf einen Anstieg der Debye-Temperatur θ_D bei abnehmender Filmdicke schließen. Dabei handelt es sich um einen klassischen Size-Effekt der sich als Erweiterung der FS-Theorie ergibt, wenn man die Spiegelparameter nicht nur geometrisch sieht sondern generell als einen zusätzlichen Beitrag zur Streuung betrachtet. Die Oberfläche weist aufgrund der gegenüber dem Volumen geänderten Bandstruktur der Phononen eine höhere Debye-Temperatur auf. Mit abnehmender Schichtdicke wird der Einfluss der Oberflächenstreuung immer stärker und damit sehen immer mehr Elektronen bei der Streuung diese höhere Temperatur.

Bei der Simulation der experimentellen Daten wurde die Plasmafrequenz als frequenzunabhängiger Parameter verwendet. Es fällt eine deutliche Abhängigkeit der Plasmafrequenz von der Filmdicke auf. Dies entspricht den Beobachtungen bei anderen vergleichbaren Arbeiten [33-35]. Mit dem Verständnis von der Plasmafrequenz als Maß für die Ladungsträgerdichte pro Einheitsvolumen fällt es schwer eine Schichtdickenabhängigkeit dieser Größe plausibel zu machen. Es existiert kein allgemein akzeptiertes Verständnis dieses Phänomens. Eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte könnte durch Änderungen der Bandstruktur im oberflächennahen Bereich hervorgerufen werden. Speziell die Struktur der Si(111)6x6-Au Oberfläche basiert auf der sehr komplexen Wechselwirkung von Selbstordnungseffekten. Es ist beispielsweise unklar ob der als „Intermixing Layer“ bezeichnete Bereich die spezifischen Eigenschaften von Gold hinsichtlich der Konzentration freier Ladungsträger (Elektronen) beeinflusst. Andererseits könnte auch der steigende Anteil der Oberflächenatome am Volumen des dünnen Metallfilms an sich bereits signifikante Änderungen der intrinsischen Eigenschaften von Gold verglichen mit den Werten im Bulkgold hervorrufen.

Die Bandstruktur sehr dünner Goldschichten kann von der bekannten Blochwellenlösung periodisch angeordneter Goldatomverteilung für Bulkgold abweichen, da die Symmetriebedingung der periodischen Randbedingungen bei sehr geringer Filmdicke nicht mehr gegeben ist. Diese These lässt sich auch auf die Ergebnisse anderer Arbeiten anwenden [33-35].

Die Oberflächenstreuung wird durch die Rauhigkeit, die Filmdicke und den Einfluss von Oberflächenphononen bestimmt. Bei Betrachtung der CSE-Effekte in der Grenzleitfähigkeit $\sigma_{\omega\to 0}$ und in dem temperaturabhängigen Verhalten der Streurate des 5nm-Goldfilms konnte nachgewiesen werden, dass der Beitrag der Rauhigkeit zur Oberflächenstreuung signifikant geringer ist als der Einfluss der Filmdicke. Diese Schlussfolgerung ergibt sich aus der Interpretation der Schichtdickenabhängigkeit der Oberflächenstreuung und des Rauhigkeitsparameters. Die Oberflächenstreurate $\gamma_s(d)$ steigt mit abnehmender Filmdicke weiter an, obwohl die Rauhigkeit des 5nm Goldfilms abnimmt, respektive für den Rauhigkeitsparameter $\alpha(d)$ gilt $\alpha(d)_{5nm} > \alpha(d)_{9nm}$. Ob die reduzierte mittlere freie Weglänge der Elektronen aufgrund der geringeren Filmdicke oder der zunehmende Anteil von Oberflächenphononen an der gesamten „Streuantwort“ der dünnen Goldfilme dieses dominante Verhalten der Filmdicke hervorruft kann mit den experimentellen Beobachtungen nicht geklärt werden.

5.2 Granulare Metallfilme

Der Metall-Isolator-Übergang der dünnen Goldfilme wird im Bereich nomineller Schichtdicken von 2nm beobachtet. Dieser MIT ist in der Temperaturabhängigkeit und der Frequenzabhängigkeit in diesem Schichtdickenbereich gleichermaßen erkennbar. Der MIT von dünnen Metallfilmen kann jedoch nur über die Temperaturabhängigkeit eindeutig und scharf definiert werden. Ein frequenzunabhängiger Verlauf der Leitfähigkeit, oder anderer, mit dieser Größe korrelierter, Observablen, ist aufgrund der beobachteten Temperaturabhängigkeit dieses charakteristischen Phänomens nicht für eine allgemeine Definition des Metall-Isolator-Übergangs bei dünnen Metallfilmen geeignet.

Die Leitfähigkeit im Bereich des MIT liegt im Wellenlängenbereich von $600cm^{-1}$ bis $6000cm^{-1}$ etwa bei 10% des Wertes der Gleichstromleitfähigkeit von Bulkgold bei Raumtemperatur. Bemerkenswert ist allerdings, dass die Leitfähigkeit des 2nm-Goldfilms deutlich über den Werten der 5nm und 9nm-Goldfilme liegt.

Bereits der 3nm-Goldfilm zeigt höhere Leitfähigkeiten als die dickeren, geschlossenen Goldfilme. Im Schichtdickenbereich des MIT ändert sich die Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit signifikant. Entgegen dem typischen Verhalten von proportional mit der Schichtdicke abnehmender Leitfähigkeit bei den dickeren Goldfilmen, steigt die Leitfähigkeit mit geringer werdender Schichtdicke der Goldfilme an.

Der elektronische Transport in grannularen Metallfilmen wird durch ein charakteristisches Maximum in der Leitfähigkeit bei etwa 5000cm^{-1}gekennzeichnet. Dieses Maximum ist temperaturunabhängig und verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke zu größeren Frequenzen. Die Temperaturabhängigkeit äußert sich nur in einem Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Generell steigt die spezifische Leitfähigkeit, wie bereits bei dem 3nm Goldfilm beobachtet, je dünner die Filme sind, weiter an.

Die Leitfähigkeit kann nicht mit einem Modell vollständig beschrieben werden. Widerspruchsfrei bezüglich dem beobachteten temperatur- und frequenzabhängigen Verhalten der Leitfähigkeit grannularen Goldfilme, sind die Beschreibung über Tunnelprozesse, sowie die Interbandübergänge in der oberflächennahen Silizitschicht des Si(111)-Einkristalls.

Beeindruckend ist die Übereinstimmung des frequenzabhängigen Verlaufs der Leitfähigkeit mit den Beschreibungen im Rahmen des generalisierten Drudemodells von N.V.Smith, der für das freie Elektronengas teilelastische Impulsüberträge, in Analogie zum Model des idealen Gases, postuliert. In dieser Beschreibung postuliert Smith das Auftreten eines Maximums in der Leitfähigkeit für inhomogene, zweidimensionale Elektronensysteme, wie es auch die grannularen Goldfilme auf Si(1119 darstellen.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der beobachteten Frequenzabhängigkeit mit den theoretischen Erwartungen nach N. V. Smith sind Kombinationen dieses Modells mit den Modellen zum elektronischen Transport bei Intrabandübergängen als auch mit den Beschreibungen zum Tunneltransport denkbar, wenn man davon ausgeht, dass die Temperaturabhängigkeit von den beiden letztgenannten Modellen jeweils dominant in Vergleich zur Temperaturabhängigkeit des Drudemodells ist. Im Fall der Intrabandübergänge würde die Temperaturabhängigkeit der Silizitschicht einen, gegenüber der Temperaturabhängigkeit der inhomogenen Goldbedeckung auf der Kristalloberfläche, dominanten Beitrag. Diese Vorstellung lässt sich weiter motivieren, wenn man davon ausgeht, dass sehr kleine Metallcluster voraussichtlich, aufgrund ihres enorm großen Oberflächenanteils am jeweiligen Clustervolumen,

nur extrem kleine mittlere freie Weglängen für die Bewegung der Elektronen ermöglichen. Demnach ist die Streuung der Elektronen an der Oberfläche so groß, dass der Einfluss der für die Temperaturabhängigkeit des Metalls relevanten Phononenstreuung nahezu verschwindet. Die Leitfähigkeit steigt bei granularen Metallfilmen, wie bereits im Schichtdickenbereich um den MIT beobachtet, mit abnehmender nomineller Schichtdicke stark an.

5.1 Monolagenbedeckung auf Si(111)

Die Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Au-Oberfläche weist gegenüber den granularen Filmen im Frequenzbereich von 600cm^{-1} bis 6000cm^{-1} nochmals erheblich höhere Werte auf und entspricht somit der im Schichtdickenbereich unterhalb der Perkolationsschwelle bereits beobachteten Tendenz einer mit abnehmender Schichtdicke ansteigenden Leitfähigkeit. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt mit 1250cm^{-1} bei wesentlich niedrigeren Frequenzen und ist noch stärker ausgeprägt als die beobachteten Maxima der grannularen Filme, mit Werten von über 9x10^{4}Ωcm, entsprechend etwa 25 Prozent der Bulkleitfähigkeit, treten auch deutlich höhere Werte auf. Im Gegensatz zu den grannularen Goldfilmen weist die Leitfähigkeit zwei, voneinander verschiedene, *„power law“* -Abhängigkeiten über weite Frequenzbereiche auf.

Der elektronische Transport in der Si(111)6x6-Au-Oberfläche kann als Anregung eines Oberflächenzustandes nahe der Fermienergie betrachtet werden. Für die Si(111)6x6-Au-Oberfläche wurde in mehreren Arbeiten experimentell die Existenz von Oberflächenzuständen nachgewiesen. Bei Untersuchungen mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie wurden acht Oberflächenzustände identifiziert, davon einer sehr nahe der Fermienergie bei etwa 0,1 bis 0,2eV [104]. Die energetische Lage dieses Zustandes im Bereich zwischen 0,1 eV und 0,2eV entspricht den Beobachtungen der optischen Messungen an den 1ML – Goldfilmen. Eine Änderung der Leitfähigkeit der Si(111)6x6-Au-Oberfläche resultiert dann aus einer Modifikation der Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone des Oberflächennahen Bereichs des Si(111) Einkristalls.

Die Reflexion der Si(111)6x6-Au-Oberfläche kann unter stark vereinfachenden Annahmen als Resultat der Wechselwirkung einer Mutipolschicht mit der einfallenden elektromagnetischen Strahlung nach dem Modell von Bedeaux/Vlieger beschrieben werden.

Literaturverzeichnis

[1] P. Sergovia, D. Purdie, M. Hengstenberger, Y. Baer, Nature, Vol.402, S.504 (1999)

[2] T. Ito, W. M. Gibson, J. Vac. Sci. Technol. A 2, S.561 (1984)

[3] "*Properties of silicon"*, emis datareview series No. 4, INSPEC, London (1988)

[4] G. Le Lay, Surf. Sci. 132, S.169 (1983)

[5] O. Bisi *et al.* , J. Phys. C: Solid State Phys. 15, S.4707 (1982)

[6] T. Narusawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. 18, S.872 (1981)

[7] J. E. Demuth, B N. J. Person, Phys. Rev. Lett. 54, S.584 (1984)

[8] J. E. Demuth, B N. J. Person, J. Vac. Sci. Technol. B 2, S.384 (1984)

[9] J. E. Demuth, B N. J. Person, Appl. Surf. Sci. 22/23, S.415 (1985)

[10] I. Abbati *et al*., J. Vac. Sci. Technol. 17, S.930 (1980)

[11] M. Jalochowski, E. Bauer, PRB 37, S.8622 (1988)

[12] S. Heun, Diss. Fortschritt Berichte Reihe 9, Nr. 159, S.121, VDI Verlag (1993)

[13] M. Dressel, G. Grüner, „*Electrodynamics of Solids*", Cambridge University Press (2002)

[14] Landolt-Börnstein New Series III/15a, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1982)

[15] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 6. Auflage, Oldenbourg-Verlag, München (1983)

[16] R. M. Hill, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Vol. 309, No. 1498, S. 397 (1969)

[17] R. M. Hill, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Vol. 309, No. 1498, S. 377 (1969)

[18] G. Kästle, Diss. Fortschritt Berichte VDI Reihe Nr. 9, Nr. 368, VDI Verlag (2003)

[19] C. G. Granqvist, O. Hunderi, Solid State Communications 19, S. 939 (1976)

[20] C. Maxwell-Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London 203, S. 385 (1904)

[21] D. Bruggeman, Ann. Phys. 24, S. 6736, Leipzig (1935)

[22] G. Niklasson, C. G. Granqvist, In Contribution of Cluster Physics to Material Science and Technology: From Isolated Clusters to Aggregated Materials, ed. by J. Davenas, P. M. Rabette, S. 539, Nijhoff/Dordrecht (1986)

[23] T. Robin, B. Souillard, Optics Communications 71, S. 15 (1989)

[24] Y. Yagil, M. Josephin, D. J. Bergman, G. Deutsher, P. Gadenne, PRB 43, S. 11342 (1991)

[25] F. Brouers, J. P. Clerc, G. Giraud, Simulation of composite optical properties close to the percolation, in "*Physical phenomena in Granular materials*", C. G. Cody *et al*., Eds., MRS Symposia Proceeding No. 195, S. 77, Material Reasearch Society (1990)

[26] F. Brouers, Physica A 157, S. 454 (1989)

[27] F. Brouers, J. P. Clerc, G. Giraud, PRB 44, S. 5239 (1991)

[28] F. Brouers, J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Laugier, Z. A. Randriamantany, PRB 47, S. 666 (1993)

[29] C. J. Lobb, D. J. Franck, PRB 30, S. 4090 (1984)

[30] S. Berthier, K. Driss-Khodja, J. Lafait, Europhysics Letters 4, S. 1415 (1987)

[31] G. Depardieu, P. Fiorini, s. Berthier, Physica A 207, S. 110 (1994)

[32] S. Berthier, K. Driss-Khodja, Opics Commun. 70, S. 29 (1989)

[33] G. Fahsold, A. Bartel, O. Krauth, N. Magg, A. Pucci, PRB 61, No. 20, S. 14108 (1999)

[34] G. Fahsold, M. Sinther, A. Priebe, S. Dietz, A. Pucci, PRB 65, S. 235408-1 (2002)

[35] G. Fahsold, A. Pucci, Adv. In Solid State Phys. 43, S. 833 (2003)

[36] H. Hoffmann, J. Vancea, Thin Solid Films 85, S. 147 (1981)

[37] Y. Namba, Jpn. J. Appl. Phys. 9, S. 1326 (1970)

[38] G. B. Smith, G. A. Niklasson, J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 59, S. 571 (1986)

[39] D. M. Smith, Trans. Math. Softw. 17, S. 273 (1991)

[40] D. Bedeaux, J. Vlieger, *Optical properties of surfaces*, Imperial College Press (2001

[41] R. Lazzari, I. Simonsen, Thin Solid Films 419, S. 124 (2002

[42] D. Martin, J. Jupille, Y. Borensztein, Surf. Sci., S. 377 (1997)

[43] C. Beita, Y. Borensztein, R. Lazzari, J. Nieto, R. G. Barrera, PRB 60, S. 6018 (1999)

[44] R. Lazzari, I. Simonsen, D. Bedeaux, J. Vlieger, J. Pupille, Eur. Phys. J. B 24, S. 267 (2001)

[45] R. Lazzari, J. Pupille, Y. Borensztein, Appl. Surf. Sci. 142, S. 451 (1999)

[46] I. Simonsen, R. Lazzari, J. Pupille, S. Roux, PRB 61, S. 7722 (2000)

[47] N. Nilius, N. Ernst, H. J. Freund, Phys. Rev. Lett. 84, S. 3994 (2000)

[48] N.W.Ashcroft und N.D.Mermin, Solid State Physics, New York (1976)

[49] R. G. Stewart, R. P. Hübener, PRB 1, S. 3323 (1970)

[50] J. J. Thomson, Proc. Cambridge Phil. Soc. 11, S. 120 (1901)

[51] B. Roy, D. Chakravorty, J. Phys.: Condens. Matter 2, S. 9323 (1990)

[52] B. Roy, D. Chakravorty, J. Appl. Phys. 74, S. 4190 (1993)

[53] M.S.P. Lucas, J. Appl. Phys. 36, S. 1632 (1965)

[54] S.B. Soffer, J. Appl. Phys. 38, S. 1710 (1967)

[55] A.F. Mayadas, J. Appl. Phys. 39, S. 4241 (1968)

[56] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, F.J. Janak, Appl. Phys. Lett. 14, S. 345 (1969)

[57] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, PRB 1, S. 1382 (1970)

[58] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Amsterdam (1978)

[59] M.A. Herman, H. Sitter, *Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status, Volume 7 of Springer Series in Material Science*., Springer-Verlag, Berlin (1989)

[60] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 69, S. 1564 (1992)

[61] G. Gubiotti, L. Albini, G. Carlotti, S. Loreti, C. Minarini, M. De-Crescenzi, Surf. Sci. 433, S. 680 (1999)

[62] F. Schaffler, Semiconductor Science and Technology 12, S. 1515 (1997)

[63] T. Miller, T.C. Hsieh, P. John, A.P. Shapiro, A.L. Wachs, T.C. Chiang, PRB 33, S. 4421 (1986)

[64] H. Asahi, T. Humoto, A. Kawatsu, PRB 9, S. 3347 (1974)

[65] J.Y. Duboz, P.A. Badoz, E. Rosencher, J. Henz, M. Ospelt, H. von Känel, A. Briggs, Appl. Phys. Lett. 53, S. 788 (1988)

[66] M. Jalochowski, E. Bauer, H. Knoppe, G. Lilienkamp, PRB 45, S. 13607 (1992)

[67] M. Jalochowski, M. Hoffmann, E. Bauer, Phys. Rev. Lett. 76, S. 4227 (1996)

[68] N. Trivedi, N.W. Ashcroft, PRB 38, S. 12298 (1988)

[69] T.C. Chiang, Surf. Sci. Rep. 39, S. 181 (2000)

[70] G. Palasantzas, J.Th.M. De Hosson, PRB 63, S. 125404 (2001)

[71] A.E. Meyerovic, I.V. Ponomarev, PRB 65, S. 155413 (2002)

[72] G. Fishman, D. Calecki, PRB 43, S. 11581 (1991)

[73] A. Knäbchen, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 7, S. 5209 (1995)

[74] N.M. Markov, A.V. Moroz, V.A.Yampolskii, PRB 52, S. 6087 (1995)

[75] G. Palasantzas, J. Barnas, PRB 56, S. 7726 (1997)

[76] K.M. Hong, P.C.K. Kwok, P.C. Chui, Solid State Communications 107, S. 483 (1998)

[77] A.E. Meyerovic, A. Stepaniants, J. Phys.: Condens. Matter 12, S.5575 (2000)

[78] J.C. Maxwell Garnett, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 203A, S. 385 (1904)

[79] T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, Thin Solid Films 21, S. 173 (1974)

[80] R. Landauer, J.C. Garland, D.B. Tanner, *Proc. Of the first conf. On the Electr. And Opt. Prop. Of Inhomogeneous Media, no. 40*, S. 2, New York (1978)

[81] L.K.H. van Beek, Prog. Dielectr., 7, S. 69 (1967)

[82] W.R. Tinga, W.A.G. Voss, D.F. Blossey, J. Appl. Phys. 44, S. 3897 (1973)

[83] C.F. Böttcher, P. Bordewijk, "*Theory of Electric Polarization Vol.2*", S. 476, Elsevier, Amsterdam (1978)

[84] C. Grosse, J.L. Greffe, J. Chem. Phys. 67, S.305 (1979)

[85] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, Applied Optics Vol.20, S. 26 (1981)

[86] M.L. Theye, PRB 2, S. 3060 (1970)

[87] G.R. Parkins, W.E. Lawrence, R.W. Christy, PRB 23, S. 6408 (1981)

[88] H.E. Bennett, J.M. Bennett, in *Optical Properties of Solids*, edited by F. Abeles, Amsterdam, S. 175 (1966)

[89] V. Nguyen Van, M.L. Theye, S. Fisson, Thin Solid Films 57, S. 83 (1979)

[90] R.N. Gurzhi, Sov. Phys. JETP 8, S. 673 (1959)

[91] R.N. Gurzhi, M.Ya. Azbel, H.P. Lin, Sov. Phys. Solid State 5, S. 554 (1963)

[92] D.E. Aspnes, E. Kinsbron, D.D. Bacon, PRB 21, S. 3290 (1980)

[93] J.B. Smith, H. Ehrenreich, PRB 25, S. 923 (1982)

[94] S.R. Nagel, S.E. Schnatterly, PRB 9, S. 1299 (1974)

[95] O. Hunderi, PRB 7, S. 3419 (1973)

[96] H. Gugger, M. Jurich, J.D. Swalen, A.J. Sievers, PRB 30, S. 4189 (1984)

[97] Å. Ljungbert, P. Apell, Solid State Communications. 46, S. 47 (1983)

[98] A.J. Sievers, PRB 22, S. 1600 (1980)

[99] Jalochowski, PRB 45 (23), S. 13607 (1992)

[100] Jalochowski, PRB 66 (20), S. 205417 (2002)

[101] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suarez und W. E. Bron, PRB 48, 15488 (1993)

[102] J. Hohlfeld, J. G. Muller, S.-S. Wellershof und E. Matthias, Appl. Phys. B 64, 387 (1997)

[103] M. Aeschlimann, M. Bauer und S. Pawlik, J. Chem. Phys. 205, 127 (1996).

[104] H.M. Zhang, T. Balasubramanian, R.I.G Uhrberg, PRB 66, S. 165402 (2002)

[105] J.M. Nicholls, F. Salvan, B. Reihl, PRB 34 (4), S. 2945 (1986)

[106] H. E. Stanley, P. J. Reynolds, S. Redner und F. Family, "*Real Space Renormalization*", edited by T.W.Burkhardt and J.M.J. Van Leeuwen, Springer Verlag, Berlin (1982)

[107] A.E. Meyerovich und I.V. Ponomarev; J. Phys.: Condens. Matter, 12, S. 5575 (2000)

[108] D. Stroud, PRB 12, S. 3368 (1975)

[109] D. Stroud und F.P.Pan, PRB 17, S. 1602 (1978)

[110] G. Palasantzas und J.Th.M. De Housson, PRB, 63, S. 125404 (2001)

[111] D. Stauffer, „*Introduction to Percolation Theory*", Taylor and Francis, London (1985)

[112] M. Scheffner, Dissertation, Universität Stuttgart (2004)

[113] N. V. Smith, PRB 64, S. 155106 (2001)

[114] M. Hering, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2004)

[115] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, Phys. Status Solidi B76, S. 475 (1976)

[116] J. N. Hodgson, Philos. Mag. 7, S.229 (1962)

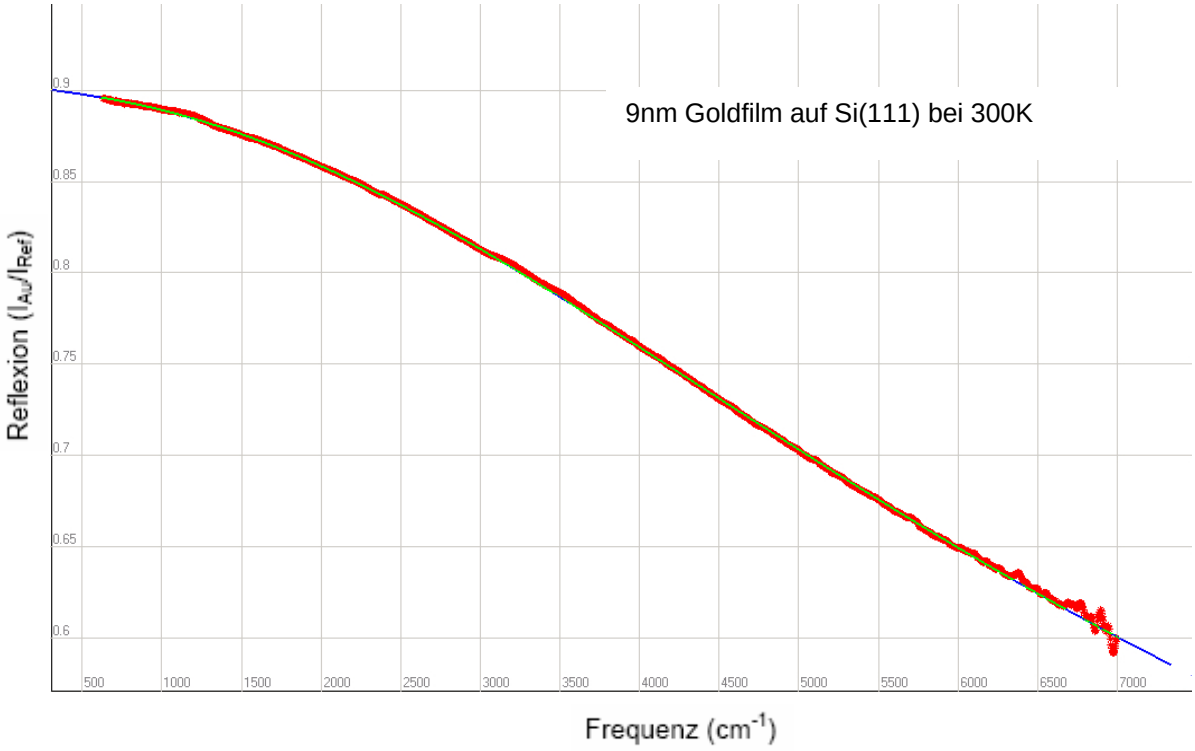
[117] T. W. Noh und P. H. Song, PRB 46, 7, 4212 (1992)

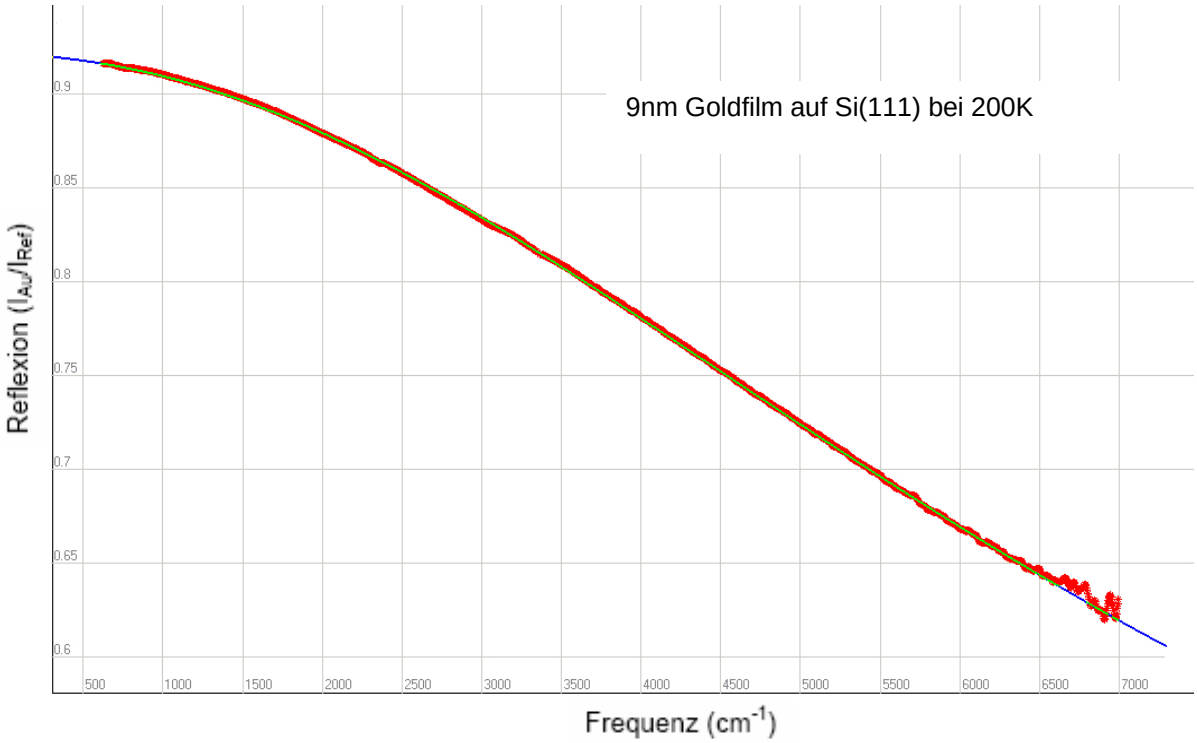
[118] K. Fuchs, „*The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*", Proc. Cambridge Ohil. Soc., 34, S.100 (1938)

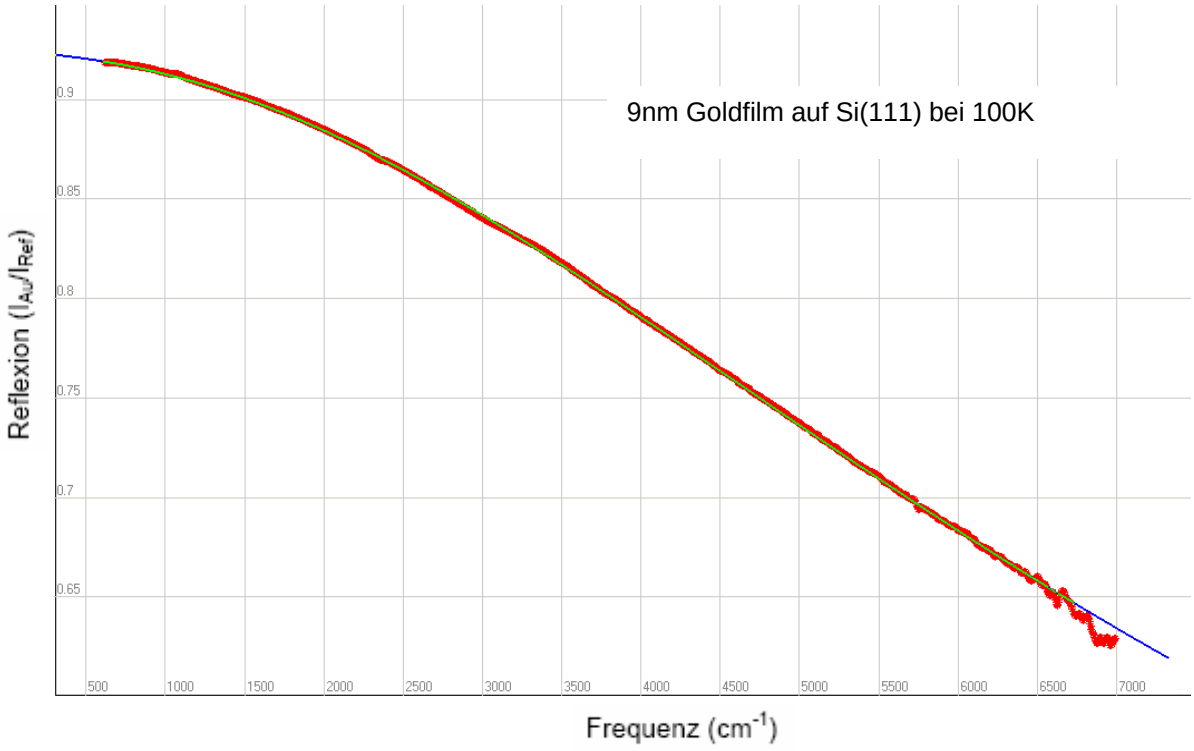
[119] E. H. Sondheimer, "*the mean free path of electrons in metals*", Advan. Phys., 1, S.1 (1952)

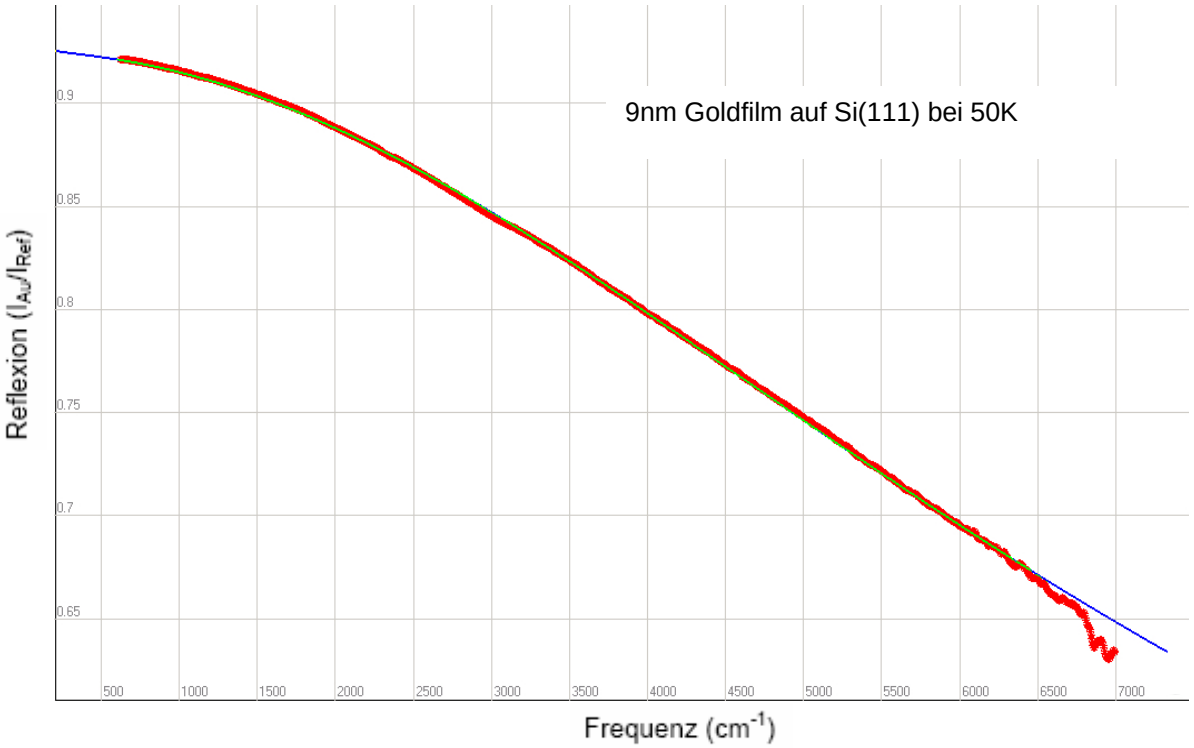
[120] E. D. Palik, "*Handbook of Optical Constants of Solids*", Academic Press, S. 547 (1985)

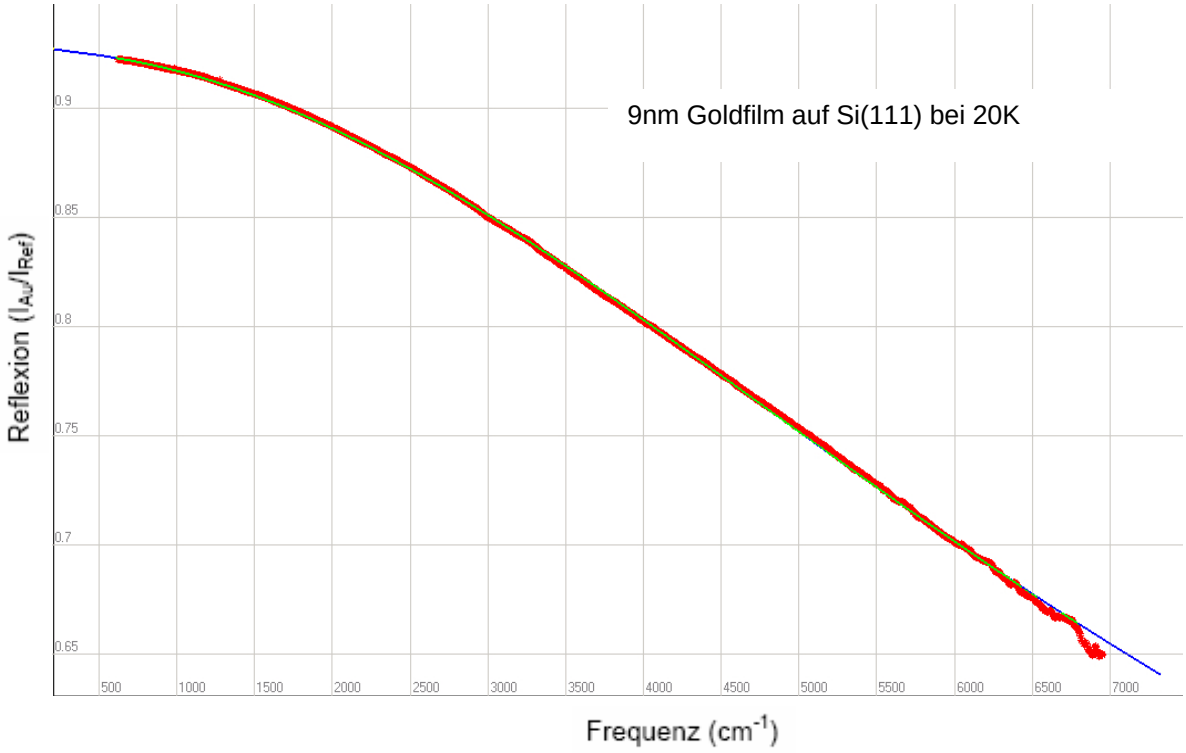
A Simulation der Reflektivität des 9nm-Goldfilms mit dem Drude-Modell

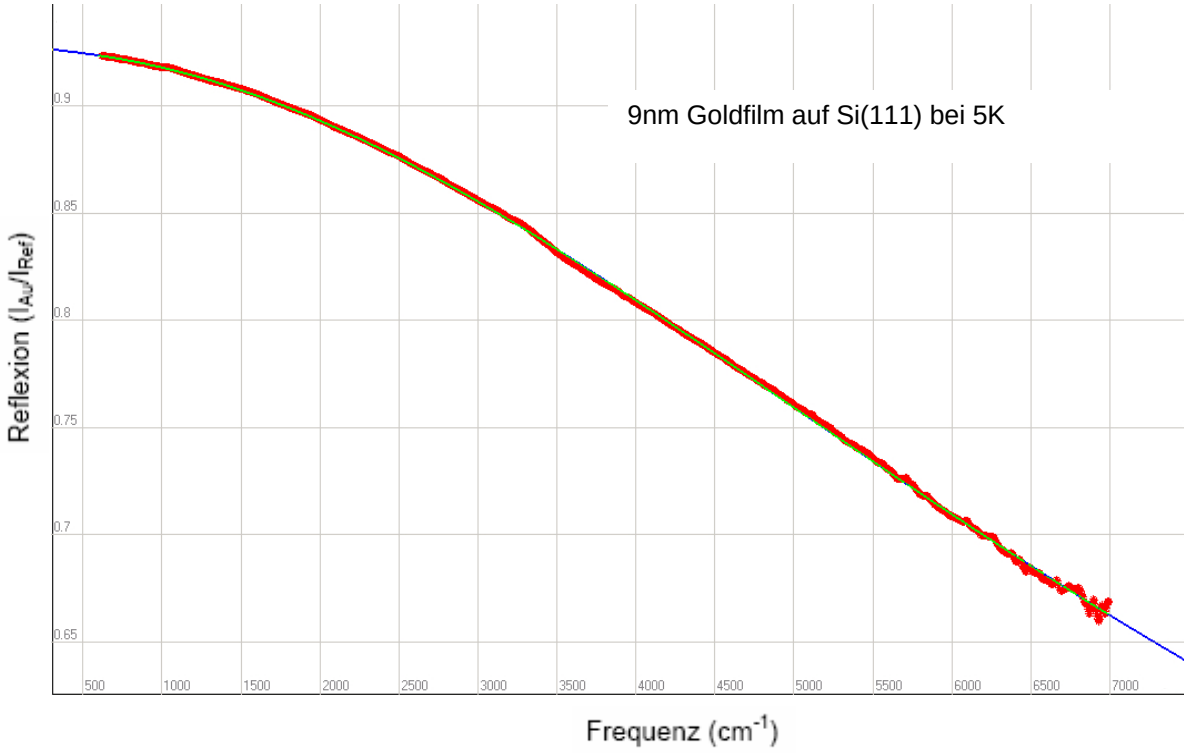




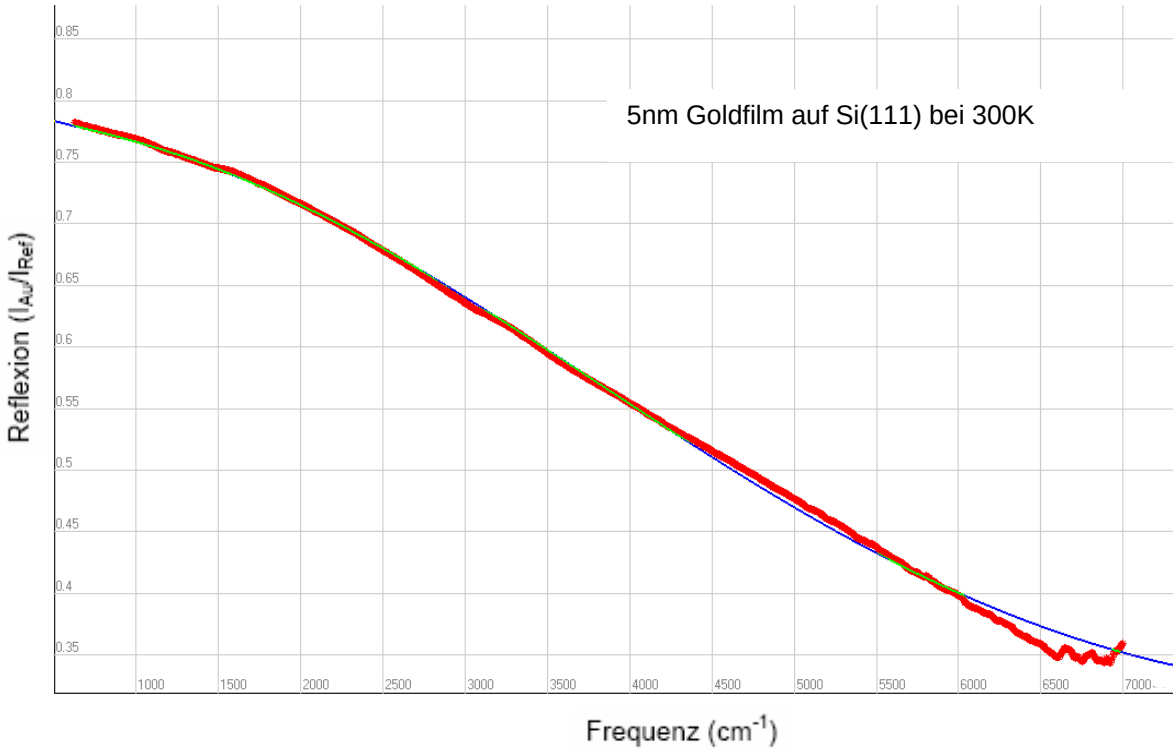

9nm Goldfilm auf Si(111) bei 100K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
0.9
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000
Frequenz (cm^{-1})

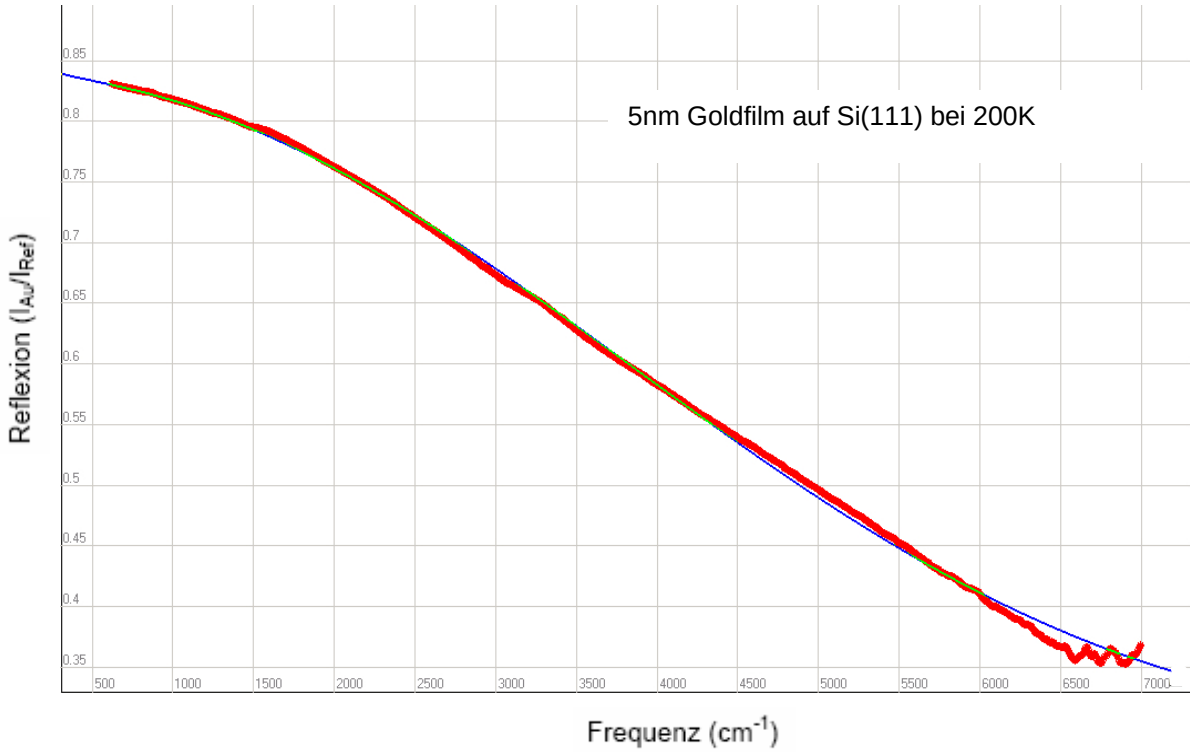

9nm Goldfilm auf Si(111) bei 50K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
0.9
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000
Frequenz (cm^{-1})


9nm Goldfilm auf Si(111) bei 20K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
0.9
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000
Frequenz (cm^{-1})

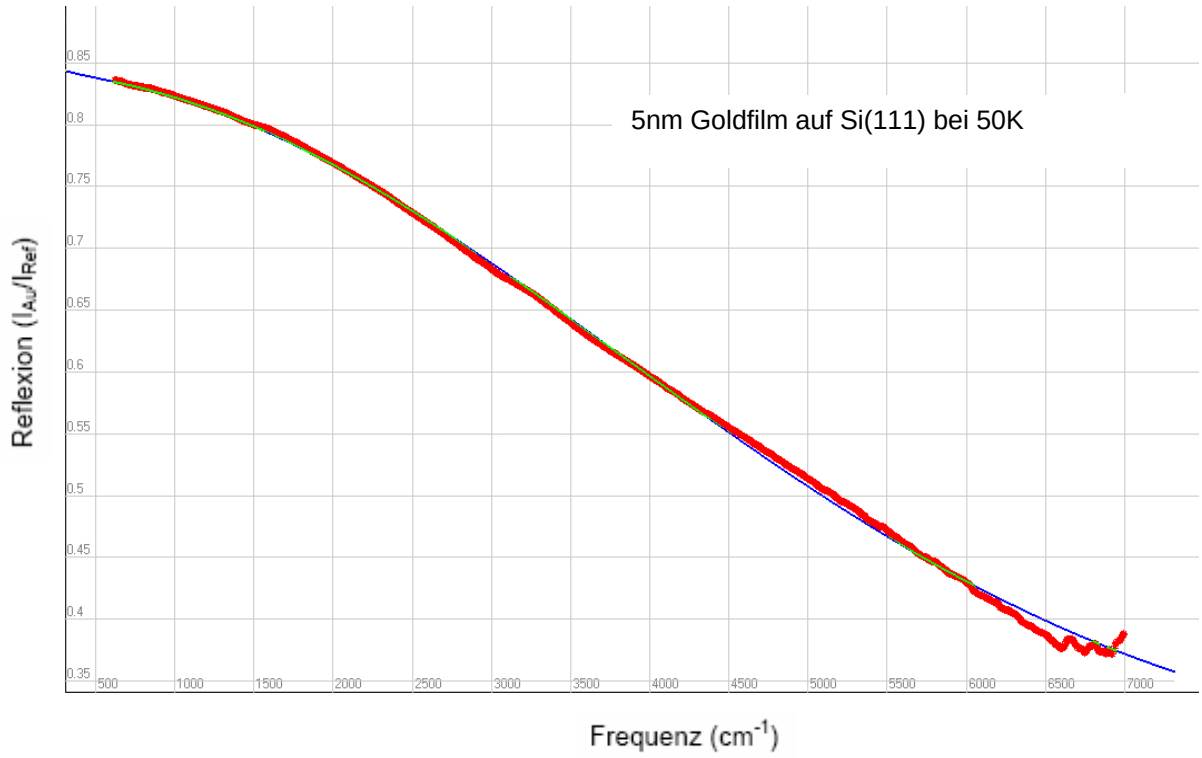

9nm Goldfilm auf Si(111) bei 5K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
0.9
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000
Frequenz (cm^{-1})

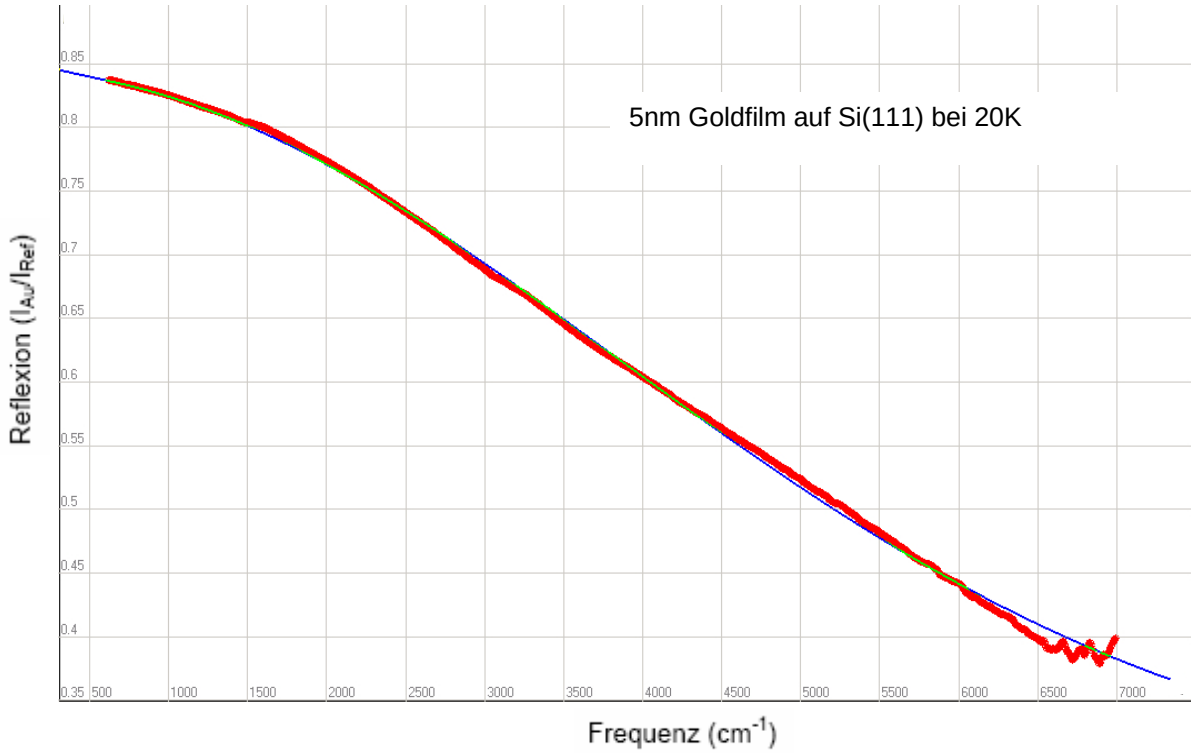
B Simulation der Reflektivität des 5nm-Goldfilms mit dem Drude-Modell

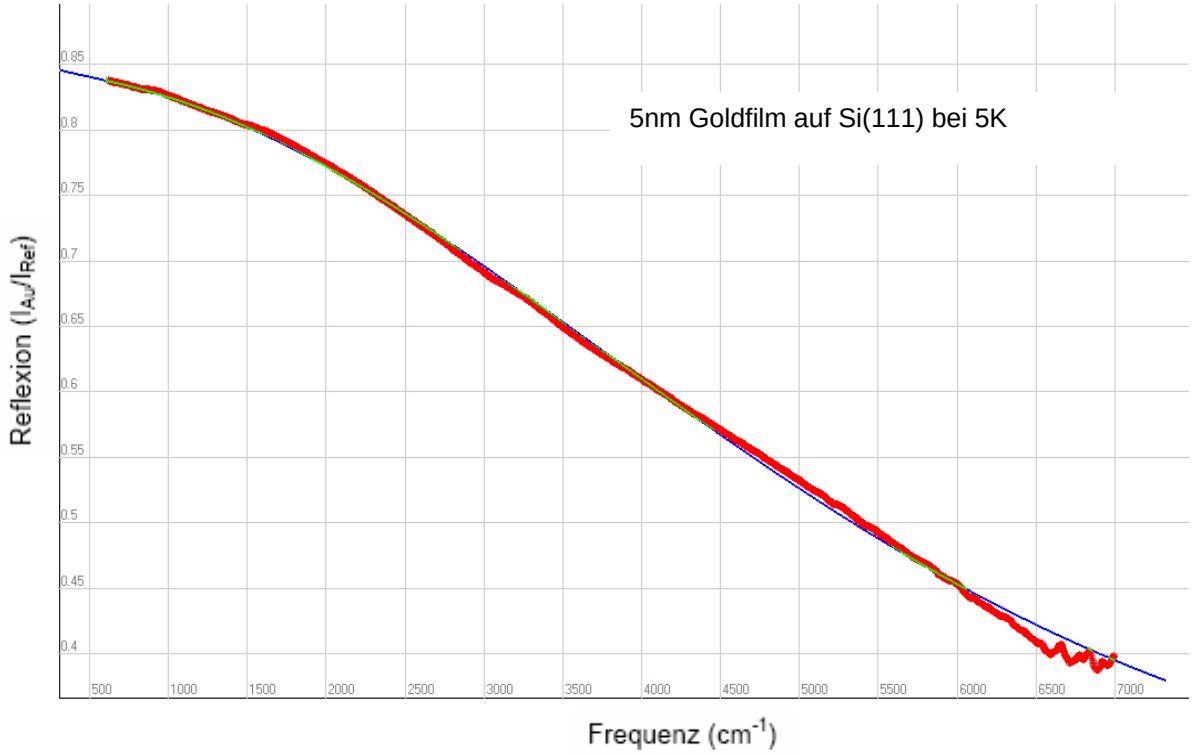




5nm Goldfilm auf Si(111) bei 100K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
Frequenz (cm^{-1})
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000


5nm Goldfilm auf Si(111) bei 50K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
Frequenz (cm^{-1})
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000


5nm Goldfilm auf Si(111) bei 20K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
Frequenz (cm^{-1})
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000


5nm Goldfilm auf Si(111) bei 5K
Reflexion (I_{Au}/I_{Ref})
Frequenz (cm^{-1})
0.85
0.8
0.75
0.7
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
6500
7000

Abkürzungsverzeichnis

AFM	- Atomic Force Microscopy
IR	- Infra Red spectral region
UTMF	- Ultra Thin Metallic Films
FS	- Fuchs Sondheimer Modell
CSE	- Classical Size Effect
QWS	- Quantum Well States
QSE	- Quantum Size Effect
MIT	- Metal to Insulator Transition
EMA	- Effective Medium Approximation
EMT	- Effective Medium Theory
MWG	- Maxwell Gleichungen
MIR	- mittlerer infraroter Wellenlängenbereich
FIR	- fern infraroter Wellenlängenbereich
UHV	- Ultra Hoch Vakuum
ESV	- Elektronenstrahlverdampfer
LEED	- Low Energy Electron Diffraction
ML	- Monolage
$RRR_{Volumen}$	- Verhältnis der spezifischen Widerstände eines Materials bei 300K- und 5K
FTIR	- Fourier Transformations Infra Rot
SEM	- Scanning Electron Microscopy
ARPES	- Angle Resolved Photo Emmission Spectroscopy

PRB	- Physical Review B (Journal)
Phys. Rev. Lett.	- Physical Review Letters (Journal)
Advan. Phys.	- Advances in Physics (Journal)
J. Chem. Phys.	- Journal of Chemestry and Physics (Journal)
Appl. Phys. B	- Applied Physics B (Journal)
Sov. Phys. Solid State	- Soviet Physics Solid State (Journal)
Sov. Phys. JETP	- Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics (Journal)
J. Appl. Phys.	- Journal of Applied Physics (Journal)
Prog. Dielectr.	- Progress in Dielectrics (Journal)
Trans. Roy. Soc.	- Transactions of the Royal Society (Journal)
J. Phys.: Condens. Matter	- Journal of Physics B: Condensed Matter (Journal)
Surf. Sci. Rep.	- Surface Science Reports (Journal)
Appl. Phys. Lett.	- Applied Physics Letters (Journal)
Surf. Sci.	- Surface Science (Journal)
Proc. Cambridge Phil. Soc.	- Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Journal)
Appl. Surf. Sci.	- Applied Surface Science (Journal)
Eur. Phys. J.	- European Physics Journal (Journal)
Trans. Math. Softw.	- Transactions on Mathematical Software (Journal)
Adv. in Solid State Phys.	- Advances in Solid State Physics (Journal)
Ann. Phys.	- Annalen der Physik (Journal)
Philos. Trans. R. Soc.	- Philosophical Transactions of the Royal Society (Journal)
J. Vac. Sci. Technol.	- Journal of Vacuum Science and Technology (Journal)
J. Phys.: Solid State Phys.	- Journal of Physics C: Solid State Physics (Journal)

Liste der verwendeten Symbole

Die Symbole sind in der Reihenfolge geordnet, in entsprechend der sie zum ersten Mal im Text verwendet werden.

$\vec{E}$	elektrisches Feld (Vektor)
E	elektrisches Feld in vereinfachter Darstellung ohne Vektorpfeil
I	Strom
j	Stromdichte
ω	Kreisfrequenz
σ	Leitfähigkeit
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
ρ^*	Ladungsverteilung in einer granularen metallischen Oberfläche
ρ_0	spezifischer elektrischer Restwiderstand aufgrund von Gitterdefekten
e	Elektronenladung
m_e	Elektronenmasse
n_e	Elektronendichte
τ	Relaxationszeit
ω_p	Plasmafrequenz
γ_τ	Streurate
ω_p^*	Plasmafrequenz (unkorrigiert, aus Simulationen der Messergebnisse)
γ_τ^*	Streurate (unkorrigiert, aus Simulationen der Messergebnisse)
n	Anzahl der Elektronen
σ_{DC}	Gleichstromleitfähigkeit
m	effektive Elektronenmasse
v_{Fermi}	Fermigeschwindigkeit
l	mittlere freie Weglänge
T	Temperatur

ρ_0	spezifischer Restwiderstand
l_{imp}	mittlere freie Weglänge für Elektronen bei Streuung an Verunreinigungen
l_{phonon}	mittlere freie Weglänge für Elektronen bei Streuung an Phononen
ω_{Debye}	cut-off Frequenz im Debye Modell
Θ_D	Debyetemperatur
k_B	Bolzmannkonstante
ρ_{phonon}	spezifischer elektrischer Restwiderstand aufgrund von Phononenstreuung
d	Filmdicke
$\gamma_s(d)$	Oberflächenstreurate
c	Lichtgeschwindigkeit
$\alpha(d)$	Rauhigkeitsparameter
p	Spiegelparameter
$R_e(d)$	elektrischer Widerstand
L	Probenlänge
b	Probenbreite
λ_F	Fermiwellenlänge
l_φ	Phasenkohärezlänge
κ	Verhältnis der Filmdicke zur mittleren freien Weglänge der Elektronen
ρ_{Film}	spezifischer elektrischer Widerstand in einem dünnen Metallfilm
ρ_{Bulk}	spezifischer elektrischer Widerstand im Volumen eines Festkörpers
h	Rauhigkeit der Oberfläche
θ_i	Einfallswinkel
D	Korndurchmesser
α_ρ	Substitutionsgröße bei Beschreibung der DC-Leitfähigkeit im CSE-Regime (Mayadas und Shatzkes)
$R_{,size\text{-}effect}$	Reflexionskoeffizienten für Streuvorgänge an den Korngrenzen
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
k	Betrag des Wellenvektors
k_{II}	Betrag des Wellenvektors parallel zur Oberfläche
$k\perp$	Betrag des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche

E_F	Fermienergie
E_n	Energie der Eigenzustände des Potenzialtopfes
$\theta(z)$	Heaviside-Funktion mit $\theta(z)\equiv 1$ für $z>0$ und $\theta(z)\equiv 0$ für $z<0$
N	Nummer der Eigenzustände des Potenzialtopfes
ΔE_n	Energetischer Abstand zwischen den Energieniveaus
d_0	Filmdicke an der Perkolationsschwelle
$d_{Monolage}$	Filmdicke einer Monolage
η	Austrittsarbeit
$D(\hat{E}_x)$	Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen mittlerer Energie $\hat{E}_x$
Φ_x	Potenzialbarriere bei Tunnelprozess
s	Breite der Tunnelbarriere (Goldclusterabstand)
$\delta\hat{E}$	Fermienergieabsenkung durch Potenzialdifferenz zwischen zwei Metallclustern
Φ_0	ungestörte Barrierehöhe bei Tunnelprozess
$\bar{\phi}$	Mittlere Barrierehöhe bei Tunnelprozess
Δs	reduzierte Barrierebreite bei Tunnelprozess
α	Polarisierbarkeit
ε_a	dielektrische Konstante von Glas
ε	komplexe, frequenzabhängige dielektrische „Konstante“ des Metalls
ε_{eff}	effektive, komplexe, frequenzabhängige, dielektrische Konstante
Φ_V	Volumenanteil der metallischen Inseln am Gesamtvolumen
a	Größe der metallischen Cluster (in einer Dimension)
$\sigma(\omega,r)$	ortsabhängige Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge
σ_{eff}	effektive Leitfähigkeit
d^*	Dimensionalität räumlicher Ausdehnung
σ_m	die Leitfähigkeit des Metalls
σ_i	die Leitfähigkeit des Isolators
$\Phi_{Vpercolation}$	Bedeckungsgrad der Perkolationsschwelle
ξ	Kohärenzlänge beschreibt die Inhomogenität der Clustergeometrie
ν	kritischer Exponent der Kohärenzlänge ξ

$d_{Oberfläche}$	Dicke der optisch aktiven Oberfläche eines granularen Metallfilms
t	Zeit
$L_D(\omega)$	Diffusionslänge welche Elektronen unter dem Einfluss der anregenden elektromagnetischen Welle zurücklegen (Scaling Theorie)
$d_{Cluster}$	Durchmesser der Metallcluster auf der Substratoberfläche
B_ξ	Fitparameter der Scaling Theorie
θ_C	kritischer Exponent der Diffusionslänge $L_D(\omega)$
$\sigma_{av(m)}$	mittlere Leitfähigkeit metallischer Bereiche in der Scaling Theorie
μ^*	kritischer Exponent der mittleren Leitfähigkeit $\sigma_{av(m)}$
s^*	kritischer Exponent der mittleren Leitfähigkeit $\sigma_{av(m)}$
$\vec{X}_{ex}(\vec{r},t)$	Die Überschussgrößen aus der Beschreibung von Bedeaux/Vlieger. X steht für das elektrische Feld *E*, die magnetische Feldstärke *H*, die dielektrische Verschiebung *D* oder die Magnetisierung *M*
$\hat{z}$	Normaleneinheitsvektor einer in x,y- Richtung ausgedehnten Fläche
$P^s(r_{II})$	Polarisierungsdichte parallel zur Grenzfläche zweier Halbräume
$M^s(r_{II})$	Magnetisierungsdichte parallel zur Grenzfläche zweier Halbräume
$\xi_e^s(\omega)$	Grenzflächentensor aus der Beschreibung von Bedeaux/Vlieger
γ'	Oberflächensuszeptibilität 1.Ordnung (Bedeaux/Vlieger)
β'	Oberflächensuszeptibilität 1. Ordnung (Bedeaux/Vlieger)
s_p	Index für senkrecht zur Oberfläche polarisierte Strahlung
p_p	Index für parallel zur Oberfläche polarisierte Strahlung
$r_s(\omega)$	Fresnel-Koeffizient für Reflexion von senkrecht polarisierter Strahlung
$t_s(\omega)$	Fresnel-Koeffizient für Transmission von senkrecht polarisierter Strahlung
$r_p(\omega)$	Fresnel-Koeffizient für Reflexion von parallel polarisierter Strahlung
$t_p(\omega)$	Fresnel-Koeffizient für Transmission von parallel polarisierter Strahlung
$n_{+/-}$	Brechungsindex im jeweiligen Halbraum oberhalb *(+)* und unterhalb *(-)* der Grenzfläche aus der Beschreibung von Bedeaux/Vlieger
θ_R	Reflexionswinkel
θ_T	Transmissionswinkel

$\kappa_{+/-}(\omega)$	Substitutionsgröße bei der Beschreibung der Fresnel-Koeffizienten
ρ^*	Ladungsverteilung in der Grenzschicht zweier Halbräume
$\varepsilon_{+/-}$	dielektrische Konstante im jeweiligen Halbraum oberhalb *(+)* und unterhalb *(-)* der Grenzfläche (Bedeaux/Vlieger)
α_{II}	Polarisierbarkeit parallel zur Grenzfläche zweier Halbräume
$\alpha\perp$	Polarisierbarkeit senkrecht zur Grenzfläche zweier Halbräume
$\psi(r)$	elektrostatisches Potenzial
$\rho_{sphärisch}, \theta^r, \phi^r$	sphärische Koordinaten eines Punktes innerhalb der Ladungsverteilung einer Grenzfläche zwischen zwei Halbräumen (Bedeaux/Vlieger)
$Y_l^m(\theta,\phi)$	Kugelflächenfunktionen
$P_l^m(x)$	Legendre-Funktionen
$(A_{lm})^{r/t}$, $(B_{lm})^{r/t}$	Entwicklungskoeffizienten der Potenziale der Multipolverteilungen nach Kugelflächenfunktionen
∂_n	partielle Ableitung in Richtung der Oberflächennormalen
$\hat{n}$	Oberflächennormaleneinheitsvektor
τ''	Oberflächensuszeptibilitäten 2.Ordnung (Bedeaux/Vlieger)
δ''	Oberflächensuszeptibilitäten 2.Ordnung (Bedeaux/Vlieger)
$\alpha_\perp^I$, α_{II}^I	Zwischen-Cluster-Polarisierbarkeiten (Bedeaux/Vlieger)
$I_{\perp,II}^{20}$	Wechselwirkungsfunktionen beschreiben Inter-Cluster-Wechselwirkungen (Bedeaux/Vlieger)
S_{20}	beschreibt die Wechselwirkung mit den direkt benachbarten Dipolmomenten der metallischen Cluster
L_{Gitter}	Gitterkonstante der auf der Substratoberfläche angeordneten Dipole
$R(\omega)$	Reflektivität
σ_1	Realteil der komplexen Leitfähigkeit
σ_2	Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit
γ_{Phonon}	Streurate welche durch Phononenstreuung hervorgerufen wird
τ_{Phonon}	Relaxationszeit welche durch Phononenstreuung hervorgerufen wird
$\gamma_\tau(\omega)_{bulk}$	Streurate aller Beiträge von Streuprozessen im Volumenbereich des Mediums
$\hat{\sigma}(\omega)$	frequenzabhängige komplexe Leitfähigkeit

$p_n(0,t)$	Poissonverteilung
δE	Energiebarriere bei quantenmechanischem Tunnelprozess
c_n	berücksichtigt den Anteil der ursprünglichen Elektronengeschwindigkeit, welcher nach der n-ten Kollision noch erhalten ist (N. V. Smith)
P	effektive Polarisation
s^{**}	kritischer Exponent der die effektive Polarisation an der Perkolationsschwelle im Rahmen eines „Renormalization-Group-Theory"-Ansatzes der EMT beschreibt
t^{*}	kritischer Exponent der die effektive Leitfähigkeit an der Perkolationsschwelle im Rahmen eines „Renormalization-Group-Theory"-Ansatzes der EMT beschreibt
$\omega_p(\omega)_{bulk}$	frequenzabhängige Plasmafrequenz des Bulkmaterials
$\beta(d)$	Skalierungsfaktor berücksichtigt QSE und Depolarisationseffekte in verallgemeinertem Drudemodell nach Pucci et al.
γ^0	Fitparameter für Bestimmung der Frequenzabhängigkeit der Streurate des Volumenmaterials aus Literaturangaben nach Pucci et al.
I^{rad}	Intensität elektromagnetischer Strahlung
ν_0	Oszillatorfrequenz
ν_p^2	Oszillatorstärke
A_{DR}	Flächenanteil der zur differentiellen Reflektivität beiträgt
$A_{6X6(DR)}$	Flächenanteil der Goldmonolagenbedeckung der zur differentiellen Reflektivität beiträgt
$A_{cluster(DR)}$	Flächenanteil der Goldclusterbedeckung der zur differentiellen Reflektivität beiträgt
ω	Frequenz
R	Reflektivität
DR	Differentielle Reflektivität

Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei Prof. Dr. Martin Dressel für die guten Arbeitsbedingungen während meiner aktiven Zeit am Institut aber auch für sein Verständnis bezüglich der späten Fertigstellung dieser Arbeit in Anbetracht meiner privaten und beruflichen Situation bedanken. Viele wertvolle Erfahrungen im Bereich eigener Verantwortlichkeit, Präsentation und Lehre, sowie ein tieferes Verständnis physikalischer Sachverhalte sind das Resultat einer anspruchsvollen uns abwechslungsreichen Tätigkeit am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart. Ein Dank an dieser Stelle auch ausdrücklich für die konstruktive Kritik welche letztlich die Aussagekraft dieser Arbeit deutlich verbesserte.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Wolfgang Bolse für Sein Engagement im Zusammenhang mit der Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gebührt Dr. Bruno Gompf. Ohne die fachliche Unterstützung im Bereich der UHV-Technik und Messtechnik hätte die Lösung vieler Probleme wohl noch mehr Zeit und Nerven gekostet als es ohnehin schon der Fall war. Eine umfassende Erfahrung auf dem Gebiet der Oberflächenphysik und so manche clevere Idee haben meine experimentelle Arbeit wesentlich beeinflusst und dem Projekt sehr geholfen. Seine ruhige Art, auch in schwierigeren Situationen sowie interessante Unterhaltungen über physikfremde Themen werden mir in angenehmer Erinnerung bleiben und haben für mich einen Großteil der angenehmen Atmosphäre am Institut ausgemacht.

Die Sekretärin des Instituts, Frau Dr. Agnieszka Cienkowska-Schmidt, hat mir bei so vielen kleinen und größeren administrativen Belangen oft geholfen. Gerade in der langen Zeit des Zusammenschreibens dieser Arbeit konnte ich mich auf Ihre Umsicht und Rücksichtnahme bezüglich meiner privaten Situation immer verlassen. Ein großes Dankeschön an dieser Stelle für Ihren großen persönlichen Einsatz bei der Korrekturlesung dieser Arbeit. Ihre herzliche, offene und hilfsbereite Art bleibt habe ich besonders schätzen gelernt.

Die Siliziumeinkristalle für die Experimente wurden von Gabi Untereiner präpariert. Für Ihre Anteilnahme an meiner Arbeit, so manche nette Unterhaltung zwischendurch und stetige Hilfsbereitschaft auch wenn es sonst wirklich genug zu tun gab möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Während meiner Arbeit am Institut haben viele Anregungen, Ideen und interesannte Gespräche mit den Mitarbeitern am Institut meine Arbeit bereichert. Im Besonderen möchte ich mich dafür bedanken bei Konstantin Petukhov, Marc Scheffler, Stephan Mair, Peter Weeber, Natalia Drichko, Phillip Haas, Jürgen Thoms, Jürgen Beister, Daniel Faltermaier, Matthias Fischer, Kurt Lassmann, Prof. Eisenmenger, Boris Groshunov und Stephan Mertens.

Für den mechanischen und elektronischen Support der entsprechenden Werkstätten der Universität Stuttgart bedanke ich mich hiermit. Insbesondere für die Unterstützung bei der Umsetzung meiner teilweise sehr ausgefallenen Ideen möchte ich mich bei Micheal Kube und Ralf Kamella, dem Leiter der mechanischen Werkstatt, bedanken. Viele gute Lösungen wären ohne deren pragmatische Hilfe und gute Ideen nicht umsetzbar gewesen.

Ein spezieller Dank geht auch an Herrn Maurer von der Tieftemperaturwerkstatt. Ohne Seine Geduld und Erfahrung hätte ich einige Probleme mit der Dichtheit der UHV-Kammer nicht lösen können.

Abschließend gebührt mein herzlicher Dank für die langjährige Anteilnahme und Hilfestellung in alltäglichen Belangen die oft zu kurz gekommen sind meiner Mutter und meinem Vater (aus der Anfangszeit dieser Arbeit bis zu seinem Tod), meinen Schwiegereltern und in ganz besonderem Maß meiner Frau Jana mit meinen beiden Töchtern Katharina und Anika. Durch das Verständnis, die Liebe und den selbstlosen Einsatz meiner Frau war ein Verzicht im Erleben unserer jungen Familie, aufgrund der Doppelbelastung durch meine Arbeit und die Fertigstellung der Dissertation, nicht spürbar. Ich bin dankbar für jede schöne Minute, jedes Lachen meiner Kinder und so manches aufmunternde Wort von Jana zur richtigen Zeit in den letzten zweieinhalb Jahren…