

Der Einfluß von Gitterdefekten auf die optischen Konstanten von Kupfer *

H. BISPINCK

Physikalisches Institut der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 25 a, 70–79 [1970]; eingegangen am 24. Oktober 1969)

The Influence of Lattice Defects on the Optical Properties of Copper

The real and imaginary parts of the dielectric constant of thick copper films are determined in the wavelength range from 0.32 to 2.5 μm . In addition the dc resistivity of the samples is measured. The films are evaporated in ultrahigh vacuum onto cooled substrates and annealed. Thereby the degree of lattice disorder can be reduced stepwise. The optical properties are interpreted by means of a slightly modified Drude-theory for $\lambda > 0.8 \mu\text{m}$. The variations of the dc resistivity obtained by optical measurements agree with the results of the electrical measurements.

Die Ergebnisse von Messungen der optischen Konstanten von Metallen hängen wegen der geringen Eindringtiefe des Lichtes sehr stark vom Zustand der Probenoberfläche ab, so daß die Ergebnisse verschiedener Autoren oft stark voneinander abweichen. Zur Erklärung dieser Differenzen wurden früher ausschließlich Fremdschichten und andere Verunreinigungen der Probe angeführt. Neuere Untersuchungen, bei denen diese Einflüsse durch Verwendung hochreiner Substanzen und Arbeiten im Ultrahochvakuum sicher vermieden werden konnten, zeigen jedoch je nach Präparationsmethode ebenfalls Abweichungen voneinander, die z. Tl. erheblich außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Es muß daher eine Abhängigkeit der optischen Konstanten von Gitterstörungen angenommen werden. In der vorliegenden Arbeit wird über systematische Untersuchungen zu diesem Problem berichtet.

Mit der Methode der abschreckenden Kondensation lassen sich Metallschichten mit einer besonders hohen Fehlstellenkonzentration herstellen¹. Die untersuchten Schichten werden deshalb aus hochreinem Kupfer (99,999%) im Ultrahoch-Vakuum (UHV) auf gekühlte und nicht gekühlte Träger aufgedampft und durch anschließendes Tempern sukzessiv erholt. Nach der Kondensation und nach jedem Tempereschritt werden die optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Gleichstromwiderstand der Probe bestimmt. Das Wellenlängenintervall ist mit 0,32 bis 2,5 μm so gewählt, daß einerseits das langwelligste Absorptionsband durch

Interbandübergänge bei $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ erfaßt wird, und andererseits (für $\lambda > 0,8 \mu\text{m}$) die einfache Drude-Theorie für freie Elektronen, die nach den heutigen Erkenntnissen interpretiert werden muß, anwendbar ist. Dadurch ist es möglich, die optischen und elektrischen Messungen miteinander zu vergleichen.

1. Theoretische Grundlagen

Zur Beschreibung des optischen Verhaltens des Schichtmaterials wird der Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ^* verwendet. Der Zusammenhang mit dem Brechungsindex n und dem Absorptionskoeffizienten k ist gegeben durch:

$$\epsilon^* = (n - i k)^2 = (n^2 - k^2) - i(2 n k). \quad (1)$$

In der Drude-Theorie^{2,3} wird nur die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem elektrischen Feld der Lichtwelle berücksichtigt. Die Leitungselektronen werden dabei als völlig frei angenommen, und außerdem wird eine geschwindigkeits-proportionale Dämpfung der Elektronenbewegung vorausgesetzt. Diese Dämpfung wird durch die Stoßfrequenz h_f beschrieben; sie gibt die mittlere Zahl der Stöße der freien Elektronen in der Zeiteinheit an, wobei angenommen wird, daß die Stöße im Mittel das Elektron jeweils auf die Geschwindigkeit Null abbrem sen. Ist N_f die Dichte der freien Elektronen und ω die Kreisfrequenz der Lichtwelle, so erhält man mit den genannten Voraussetzungen für die optischen

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. Dr. H. BISPINCK, Physikalisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Schloßplatz 7.

* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Frühjahrstagung der DPG in München 1969 berichtet; Verhandl. DPG 4, 43 [1969].

¹ W. BUCKEL u. R. HILSCH, Z. Phys. 131, 420 [1952].

² P. DRUE, Ann. Phys. 14, 936 [1904].

³ F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Comp., New York and London 1940.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Konstanten eines Metalls:

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{1}{\epsilon_0} \frac{N_f e^2 / m}{\omega^2 + h_f^2}, \quad (2)$$

$$2 n k = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{N_f e^2 / m}{\omega^2 + h_f^2} \frac{h_f}{\omega}. \quad (3)$$

(ϵ_0 = DK des Vakuums, e/m = spezifische Elektronenladung.) Für den spezifischen Gleichstromwiderstand eines Metalls gilt:

$$\varrho_0 = (m h_f) / (e^2 N_f). \quad (4)$$

Mit dieser Beziehung ist es möglich, einen Wert für die Stoßfrequenz bei Kupfer abzuschätzen. Nimmt man ein Leitungselektron pro Kupferatom an und setzt für ϱ_0 den für die Meßtemperatur von 95 K gültigen Tabellenwert $3,5 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$ ein, so ergibt sich:

$$h_f = 8,1 \cdot 10^{12} s^{-1}.$$

Da im untersuchten Wellenlängenintervall stets $\omega \geq 7,5 \cdot 10^{14} s^{-1}$ ist, kann in den Gln. (2) und (3) h_f^2 gegen ω^2 vernachlässigt werden. Außerdem zeigen die Messungen, daß stets $-(n^2 - k^2) \gg 1$ gilt. Die Drude-Gleichungen können also wie folgt vereinfacht werden:

$$k^2 - n^2 = \frac{N_f e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} = \frac{N_f e^2}{\epsilon_0 m (2 \pi c)^2} \cdot \lambda^2, \quad (2')$$

$$2 n k = \frac{N_f e^2 h_f}{\epsilon_0 m \omega^3} = \frac{N_f e^2 h_f}{\epsilon_0 m (2 \pi c)^3} \cdot \lambda^3 \quad (3')$$

(c = Vakuumlichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge des Lichtes).

Trägt man nach Gl. (2') ($k^2 - n^2$) gegen λ^2 auf, so muß sich nach der Drude-Theorie eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Dichte der freien Elektronen zu ermitteln ist. Entsprechend kann nach Gl. (3'), wenn man ($2 n k / \lambda$) gegen λ^2 aufträgt und den zuerst bestimmten Wert für N_f berücksichtigt, aus der Steigung der Geraden die Stoßfrequenz h_f bestimmt werden.

Berechnet man die optischen Konstanten eines Metalls nach den Methoden der Quantenmechanik (z. B. ⁴), so erhält man mit den im folgenden behandelten Vereinfachungen auch die Gln. (2) und (3), die aber zum Teil anders interpretiert werden müssen. Es sollen die folgenden vier Gesichtspunkte behandelt werden:

a) der Einfluß des Gitterpotentials,

b) die Wechselwirkungsmechanismen der Leitungselektronen,

c) der anomale Skineffekt,

d) weitere Absorptionsmechanismen.

Zu a): Der Einfluß des gitterperiodischen Potentials wird durch die Einführung einer über die Fermi-Oberfläche gemittelten effektiven Elektronenmasse m^* angenähert beschrieben⁵. Für das Verhältnis m^*/m bei Kupfer ergeben Messungen der spezifischen Wärme den Wert 1,47⁶. Da nicht bekannt ist, wie sich dieses Verhältnis bei stark gestörten Schichten verhält, kann nach den Gln. (2') und (3') nur der Quotient $(N_f/m)_{eff}$ bestimmt werden. Aber auch in den Ausdruck für den spezifischen Widerstand nach Gl. (4) geht nur das Verhältnis N_f/m ein, so daß bei dem angestrebten Vergleich optischer und elektrischer Messungen eine Änderung in der effektiven Elektronenmasse bei der Erholung unberücksichtigt bleiben kann. Zur einfacheren Diskussion ist N_f im folgenden als effektive Dichte der Leitungselektronen bei konstanter effektiver Elektronenmasse $m^* = 1,47 m$ bezeichnet, was aber nicht bedeuten soll, daß m^* bei der Erholung konstant bleibt.

Zu b): Die Stoßpartner der Leitungselektronen, die über die Stoßfrequenz h_f die Absorption der Strahlung bestimmen, sind die Phononen, die Gitterdefekte, die Elektronen und die Probenoberfläche. Da stets bei derselben Temperatur gemessen wird und mit Änderungen der Schichtgeometrie nicht zu rechnen ist, kann die bei der Erholung beobachtete Verringerung von h_f auf den Abbau von Gitterdefekten zurückgeführt werden. Die niedrige Meßtemperatur von 95 K wirkt sich dabei — entsprechend der Matthiesschen Regel beim elektrischen Widerstand — günstig auf die relative Änderung in h_f aus, da die Phononenstreuung bei dieser Temperatur relativ gering ist.

Zu c): Ist die mittlere freie Weglänge Λ der Elektronen etwa gleich oder größer als die Eindringtiefe w des Lichtes, so ist der anomale Skineffekt^{4,6} zu berücksichtigen, da in diesem Fall das auf das Elektron wirkende Feld während des Bewegungsvorganges nicht mehr konstant bleibt. Eine Abschätzung für den vorliegenden Fall ergibt $\Lambda \approx w \approx 35$ nm. Die bei der Ableitung der Drude-Gleichungen (2) und (3) vorausgesetzte Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ist aber trotzdem gewährleistet, wenn die Frequenz

⁴ J. M. ZIMAN, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, London 1965.

⁵ B. DOLD u. R. MECKE, Optik **22**, 435 [1965].

⁶ M. P. GIVENS, Solid State Phys. **6**, 313 [1958].

des Lichtes so groß ist, daß die Strecke, die ein Elektron auf Grund seiner Eigenbewegung in einer Periode zurücklegt, klein gegen die mittlere Reichweite des Lichtes ist. DINGEL⁷ gibt dazu folgendes Kriterium für die Gültigkeit der Drude-Theorie an:

$$\Delta/w \ll (1 + \omega^2/h_f^2)^{3/4}. \quad (5)$$

Für den ungünstigsten Fall ($\lambda = 2,5 \mu\text{m}$) hat die rechte Seite der Ungleichung etwa den Wert 90; Gl. (5) ist also erfüllt, und der anomale Skineffekt braucht bei den vorliegenden Untersuchungen nicht berücksichtigt zu werden.

Zu d): Während durch die Drude-Theorie nur die Absorption durch Stöße der Elektronen innerhalb des Leitungsbandes berücksichtigt werden (Intrabandabsorption), tritt bei Anregungsenergien oberhalb einer Grenzenergie auch Interbandabsorption auf. Das langwelligste Absorptionsband beim Kupfer liegt bei etwa $0,5 \mu\text{m}$; es kommt durch Übergänge von Elektronen des 3d-Bandes in das Leitungsband zustande und ist an einem starken Anstieg

der Absorption $2nk$ bei dieser Wellenlänge zu erkennen. Ein weiterer von der Drude-Theorie nicht erfaßter Absorptionsmechanismus besteht in der Anregung von Plasmaschwingungen. Die Eigenfrequenz dieser Plasmonen liegt aber bei Kupfer bei etwa $\omega_p = 1,6 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, also oberhalb unserer Meßfrequenzen.

2. Meßmethode und Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der optischen Konstanten $n^2 - k^2$ und $2nk$ der undurchlässigen Kupferschichten wird die Methode von BEATTIE⁸ angewandt. Hierbei wird die Schwingungsellipse der von der Probe reflektierten Strahlung analysiert. Das einfallende Licht ist dabei linear polarisiert, und seine Schwingungsrichtung bildet mit der Einfallsebene einen Winkel von 45° . Der Zusammenhang zwischen den polarisationsoptischen Daten der Schwingungsellipse und den optischen Konstanten ist durch die Formeln von PRICE⁹ gegeben:

$$n^2 - k^2 = \tan^2 \varphi - 2 \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \frac{\cos \Delta + \sin 2\varphi}{\sin 2\varphi (\cos \Delta + 1/\sin 2\varphi)^2}, \quad (6)$$

$$2nk = 2 \sin^2 \varphi \tan^2 \varphi \frac{\sin \Delta}{\tan 2\varphi (\cos \Delta + 1/\sin 2\varphi)^2}. \quad (7)$$

Dabei ist φ der Einfallswinkel, $\tan \psi$ das Amplitudenverhältnis R_p/R_s der parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponenten der reflektierten Strahlung und Δ die Phasendifferenz zwischen diesen beiden Komponenten. Zur Bestimmung der Größen $\tan \psi$ und Δ läßt man die Strahlung auf einen zweiten Polarisator (Analysator) fallen und mißt die durchgelassene Intensität $I(\alpha)$ für verschiedene Analysatorazimute α . Zweckmäßigerweise bestimmt man die Intensitäten bei den folgenden vier Analysatorstellungen (Abb. 1):

$$\begin{aligned} I_1 &= I(\alpha = 90^\circ), & I_3 &= I(\alpha = 45^\circ), \\ I_2 &= I(\alpha = 0^\circ), & I_4 &= I(\alpha = 135^\circ). \end{aligned} \quad (8)$$

Dann gilt¹⁰

$$\begin{aligned} \tan \psi &= \sqrt{I_2/I_1}, \\ \cos \Delta &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{I_2/I_1} + \sqrt{I_1/I_2} \right) \frac{1 - I_4/I_3}{1 + I_4/I_3}. \end{aligned} \quad (9)$$

Ein großer Vorteil der geschilderten Meßmethode ist es, daß in die Formeln Gl. (9) nur die Intensitäts-

verhältnisse

$$V_1 = I_2/I_1 \quad \text{und} \quad V_2 = I_4/I_3$$

eingehen. Es brauchen also keine Eichmessungen mit Referenzspiegeln gemacht zu werden, und die Lichtquelle braucht keine Langzeitstabilität aufzuweisen.

Die beschriebene Meßmethode liefert die genauesten Ergebnisse, wenn die Intensitäten beim Haupteinfallswinkel des Schichtmaterials gemessen werden. Dieser Winkel liegt bei Kupfer im sichtbaren Spektralbereich bei 65° bis 75° und steigt im IR auf über 85° an. Als Kompromiß wurde ein Einfallswinkel von 75° (genau $74^\circ 43'$) gewählt.

Um die Fortpflanzung von Meßfehlern in den Intensitäten $I_1 \dots I_4$ auf die Fehler in den optischen Konstanten zu untersuchen, wurde ein Nomogramm (Abb. 2) berechnet, das den Zusammenhang zwischen den Intensitätsverhältnissen V_1 , V_2 und den optischen Konstanten darstellt. An der eingezeichneten Meßkurve für eine Kupferprobe erkennt man,

⁷ R. B. DINGLE, Physica **19**, 311 [1953].

⁸ J. R. BEATTIE, Phil. Mag. **46**, 235 [1955].

⁹ D. J. PRICE, Proc. Phys. Soc. London **58**, 704 [1946].

¹⁰ G. K. T. CONN u. G. K. EATON, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 546 [1954].

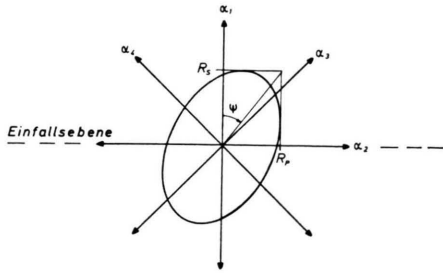


Abb. 1. Zur Analyse der Schwingungsellipse.

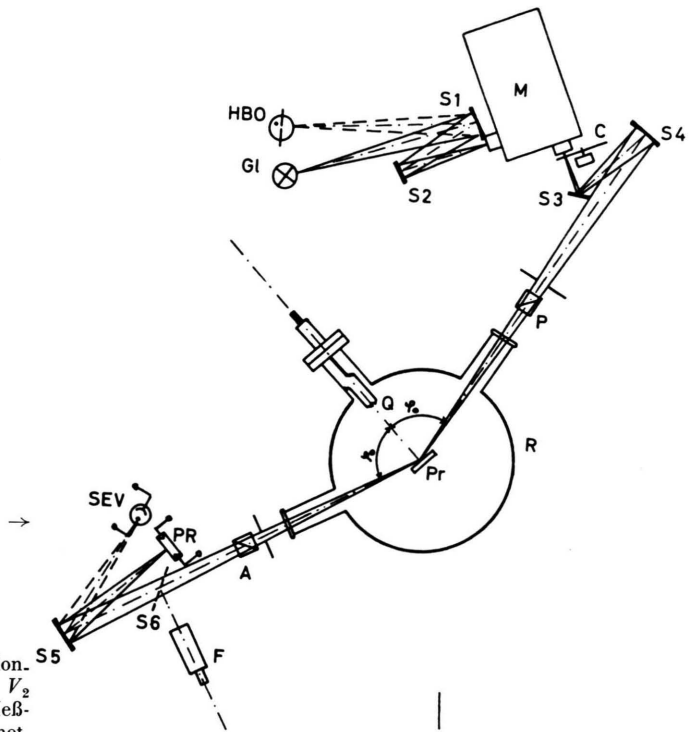
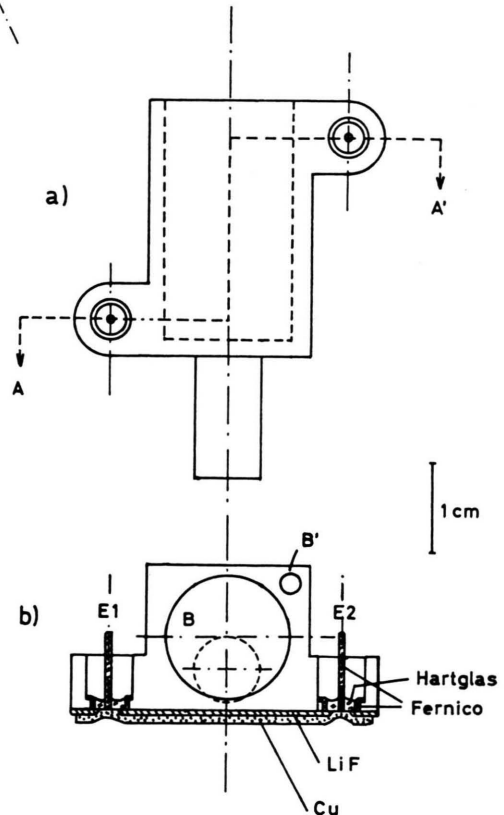
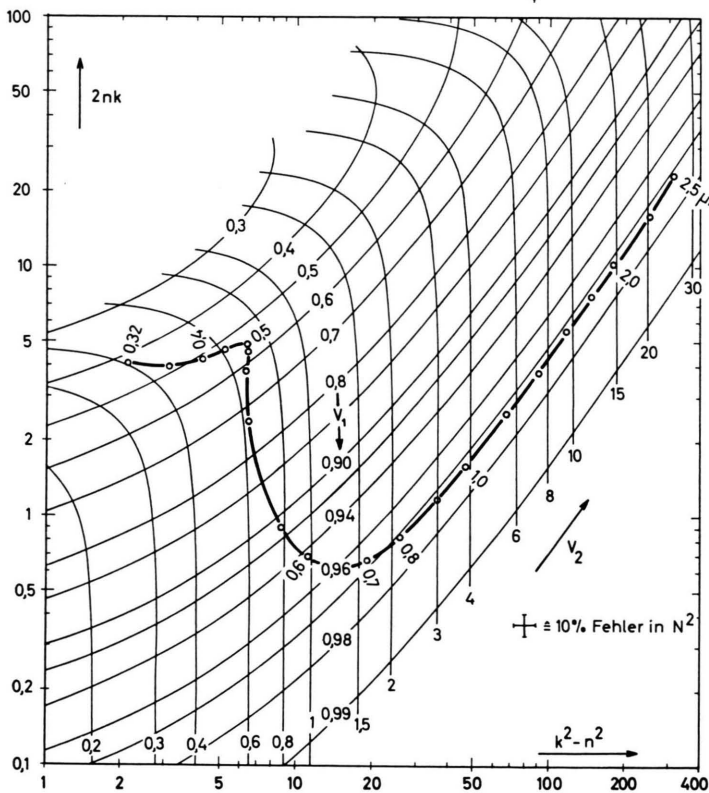
Abb. 3. Strahlengang der Meßapparatur.
Bezeichnungen im Text.Abb. 2. Zusammenhang zwischen den optischen Konstanten und den Intensitätsverhältnissen V_1 und V_2 berechnet für den Einfallswinkel $74^\circ 43'$. Die Meßergebnisse für eine Kupferprobe sind eingezeichnet.

Abb. 4. Schichtträger. a) Schichtseite, b) Schnitt AA'; B=Bohrung für Heizelement, B'=Bohrung für Referenzwiderstand.

daß besonders im Gültigkeitsbereich der Drude-Theorie ($\lambda > 0,65 \mu\text{m}$) die Absorption $2nk$ sehr empfindlich von dem Intensitätsverhältnis V_1 abhängt: Ein Fehler von 1% in V_1 bewirkt eine Unsicherheit von etwa 34% in $2nk$! Da mit einem Meßfehler von 0,2 bis 0,3% in den Intensitäten gerechnet werden muß, sind auswertbare Absorptionskurven direkt nicht zu erhalten. Im Vergleich vieler Meßreihen untereinander und mit Ergebnissen anderer Autoren zeigte sich jedoch, daß für $\lambda \geq 0,9 \mu\text{m}$ das Verhältnis V_1 praktisch konstant bleibt. Es wird deshalb in jeder Meßreihe für $\lambda \geq 0,9 \mu\text{m}$ jeweils der Mittelwert aller gemessener V_1 -Werte bestimmt und dieser für die weitere Auswertung zugrunde gelegt. Hierdurch können systematische Fehler zwar nicht verringert werden, doch kommt es bei den vorliegenden Untersuchungen hauptsächlich auf die Änderungen der optischen Konstanten mit der Temperatur an.

Abbildung 3 zeigt den Strahlengang der Apparatur. Als Lichtquelle dient im sichtbaren Spektralbereich eine Quecksilber-Höchst-Druck-Lampe (Osram HBO 100 W/2). Im infraroten Bereich wird eine Halogen-Quarz-Glühlampe G1 (Osram Nr. 64 625) verwendet.

Die beiden Lichtquellen werden über den drehbaren Hohlspiegel S1 und den Planspiegel S2 wahlweise auf den Eintrittsspalt des Monochromators (Leiss Spiegel-Einfach-Monochromator) abgebildet. Der Austrittsspalt wird über den Planspiegel S3 und den Hohlspiegel S4 mit dreifacher Vergrößerung auf die Probe abgebildet. Die Bündelöffnung von $\Delta\varphi = 50'$ bewirkt keinen merklichen Fehler in der Intensitätsmessung, da im Variationsbereich des Einfallswinkels φ die Funktionen $I_i = f_i(\varphi)$, $i = 1, \dots, 4$, sehr weitgehend linear sind. Das reflektierte Bündel wird über den drehbaren Hohlspiegel S5 wahlweise auf die beiden Empfänger gelenkt. Zur Justierung und Kontrolle kann mit dem Fernrohr F über den schwenkbaren Planspiegel S6 die Probe im Rezipienten R beobachtet werden. Die beiden Polarisatoren P und A bestehen aus Glan-Thompson-Prismen der Firma B. Halle. Sie sind in drehbare Teilkreise eingebaut, die eine Einstellgenauigkeit von 1' gewährleisten.

Zur Strahlungsmessung dient im sichtbaren Spektralbereich ein Photovervielfacher SEV (Maurer, Typ Vp 11 uv Ad), im infraroten Bereich wird ein Bleisulfid-Photowiderstand PR (Valvo 61 SV) verwendet. Wegen der erforderlichen hohen Genauigkeit bei der Intensitätsmessung wird die Strahlung durch den Zerhacker C mit 333 s^{-1} moduliert, und die Signale der Empfänger auf einen Lock-in-Verstärker (PAR Modell 120) gegeben. Die Anzeige erfolgt mit einem Digital-Voltmeter (Solatron LM 1420). Die Linearität der gesamten Intensitätsmessung beträgt etwa 0,3%.

Die Schichten werden durch Aufdampfen von hochreinem Kupfer (Degussa 99,999%) auf die plan polierte

Seite eines kupfernen Schichtträgers hergestellt. Die Temperatur des Schichtträgers kann zwischen 95 K und 700 K kontinuierlich eingestellt werden. Dazu ist er über einen Kupferstab wärmeleitend mit einem Kühltopf im Innern des Rezipienten verbunden, der von außen mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann. Die Probenheizung erfolgt mit zwei getrennten Heizelementen, von denen das eine von einem Temperatur-Regler gesteuert wird. Zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes der Schicht sind in den Schichtträger zwei glas-isolierte Stromdurchführungen E1 und E2 eingelötet (Abb. 4). Um die zu untersuchende Schicht von dem Träger elektrisch zu isolieren, wird auf diesen zunächst eine Schicht aus Lithiumfluorid von etwa 50 nm Dicke aufgedampft, die an den elektrischen Kontakten weggekratzt wird. Dadurch ist die anschließend aufgedampfte Kupferschicht kontaktiert. Bei dieser Methode ist es zwar nicht möglich, aus dem Schichtwiderstand den spezifischen Widerstand des Materials zu berechnen, doch bietet sie folgende Vorteile: 1. Die beim Aufdampfen entstehende Strahlungs- und Kondensationswärme kann sehr rasch an den gut wärmeleitenden Schichtträger abgegeben werden. 2. Als Schichttemperatur kann zuverlässig die leicht zu messende Temperatur des Trägers angenommen werden. 3. Die bei der Temperatur auftretende Wärmeausdehnung ist bei Schicht und Träger gleich groß, so daß zusätzliche mechanische Spannungen vermieden werden können.

Beim Aufdampfen wurde eine Dicke der Kupferschicht von 100 nm angestrebt. Dadurch ist die bei der verwendeten Meßmethode vorausgesetzte Einfachreflexion gewährleistet, und es ist damit zu rechnen, Eigenschaften des massiven Materials zu messen, also spezielle Effekte wie bei ausgesprochen dünnen Schichten (z. B. Inselstruktur, überwiegende Oberflächenstreuung) ausschließen zu können.

Um die zu untersuchenden Schichten möglichst frei von Verunreinigungen und Fremdschichten zu erhalten, werden sie im Ultrahoch-Vakuum hergestellt und vermessen. Die Vakuumanlage, die nach unseren Plänen von der Firma VARIAN hergestellt worden ist, besteht aus einem Rezipienten (Volumen etwa 25 l), einer Ionen-Getter-Pumpe (Sauggeschwindigkeit 80 l/s) und einer Titan-Getter-Pumpe, die im unteren Teil des Rezipienten eingebaut ist. Das Vorvakuum wird durch zwei mit Zeolith gefüllte Sorptionspumpen erzeugt. Der UHV-Teil der Anlage kann mit einer elektrisch beheizten Haube bis 220°C ausgeheizt werden. Der Arbeitsdruck lag bei sämtlichen ausgewerteten Messungen bei $1 \dots 10 \cdot 10^{-10}$ Torr. Während des Aufdampfens der Schichten war ein kurzer Druckanstieg auf maximal $4 \cdot 10^{-8}$ Torr nicht zu vermeiden.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Vorbemerkung: Alle Messungen sind bei 95 K durchgeführt worden. Vergleichbare Messungen bei anderen Temperaturen waren nicht möglich, da mit jeder Temperaturänderung durch thermische Ausdehnung in der Halterung des Schichtträgers kleine

Änderungen in der Stellung der Probe im Innern des Rezipienten verbunden sind. Die hierdurch bedingten Änderungen des gemessenen Intensitätsverhältnisses V_1 bewirken — wie im vorigen Abschnitt gezeigt — große Schwankungen in den Werten für die Absorption $2nk$, die die Meßeffekte überdecken würden. Der Realteil der komplexen DK ist im Gegensatz zum Imaginärteil so schwach temperaturabhängig, daß die bei 95 K gemessenen Werte mit Werten anderer Autoren, die bei Zimmertemperatur erhalten wurden, verglichen werden können.

In Abb. 5 ist die Größe $k^2 - n^2$ einer abschreckend kondensierten und anschließend sukzessiv erhaltenen Kupferschicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen; Parameter ist die Erholungs- bzw. die Kondensationstemperatur. Die Schichten wurden je-

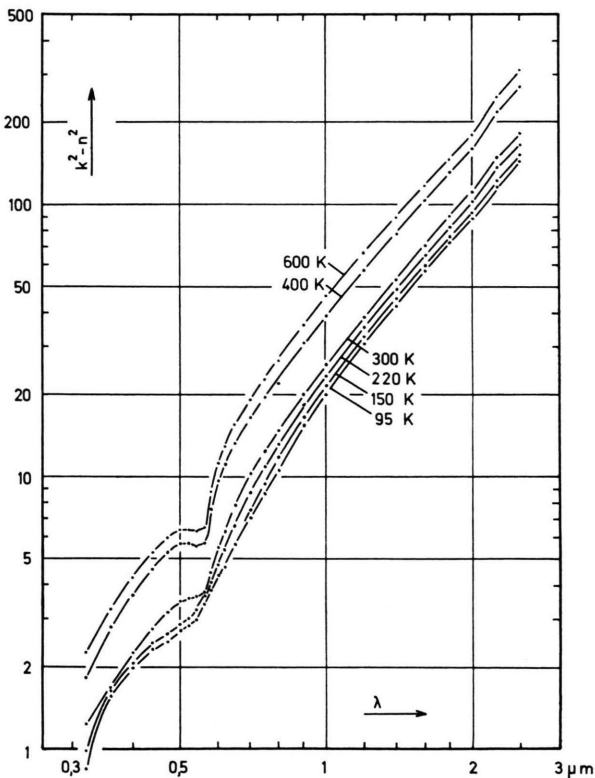


Abb. 5. $k^2 - n^2$ als Funktion der Wellenlänge. Parameter: Kondensations- bzw. Erholungstemperatur.

weils etwa 15 min bei der angegebenen Temperatur gehalten. Man erkennt ein Anwachsen von $k^2 - n^2$ mit zunehmender Erholung; in der doppelt-logarithmischen Darstellung verlaufen die Kurven annähernd parallel zueinander, die Potenz von λ in der Abhängigkeit $(k^2 - n^2) = f(\lambda)$ bleibt also erhalten. Deut-

lich ist auch hier schon zu erkennen, daß die durch Interbandübergänge bewirkte Abweichung von der Drude-Theorie bei etwa $0,6 \mu\text{m}$ mit Annäherung an den vollständig erhaltenen Zustand ausgeprägter wird.

Abbildung 6 zeigt die in Abschnitt 1 beschriebene Darstellung der Meßergebnisse nach Gl. (2'). Im Wellenlängenbereich von 1 bis $2 \mu\text{m}$ wird die Proportionalität zwischen $k^2 - n^2$ und λ^2 sehr gut wiedergegeben. Für kleinere Wellenlängen findet man

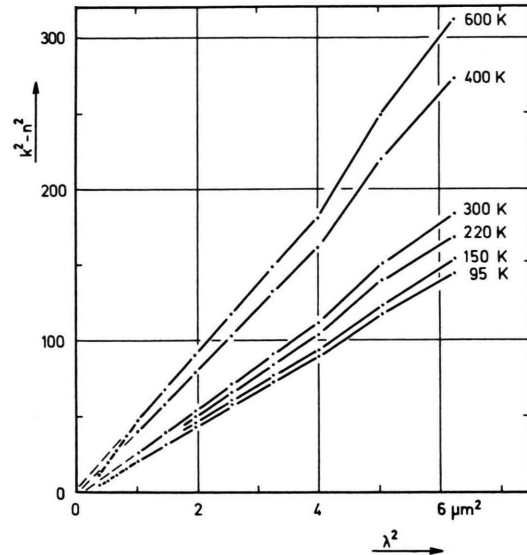


Abb. 6. $k^2 - n^2$ als Funktion von λ^2 . Parameter: Kondensations- bzw. Erholungstemperatur.

Abweichungen, die durch die Nähe des Absorptionsbandes bei $0,5 \mu\text{m}$ bedingt sind. Für die Wellenlängenwerte 2,25 und $2,50 \mu\text{m}$ liegen alle Meßwerte etwas zu hoch; für diese Erscheinung, die auch bei den Absorptionskurven $2nk(\lambda)$ zu beobachten ist,

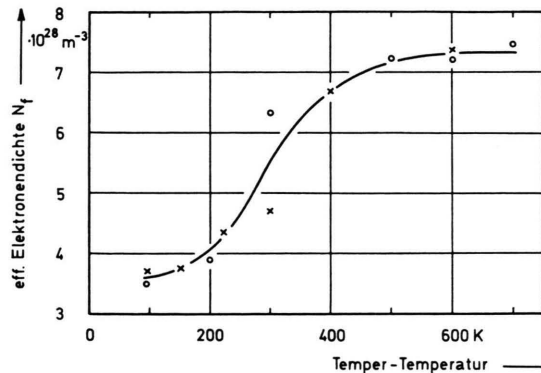


Abb. 7. Effektive Dichte der Leitungselektronen als Funktion der Erholungstemperatur.

konnte keine eindeutige Erklärung gefunden werden. Aus der mit der Erholungstemperatur anwachsenden Steigung der Geraden von Abb. 6 läßt sich nach Gl. (2') eine Zunahme der effektiven Elektronendichte N_f berechnen. In Abb. 7 sind die Ergebnisse von zwei Meßreihen dargestellt. Nimmt man an, daß die effektive Elektronenmasse im ganzen Erholungsbereich konstant und gleich dem für das vollständig erholte Material gültigen Wert von $m^* = 1,47 m$ ist, so liest man für die völlig erholte Schicht den Wert $N_f = 7,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ab, das sind etwa 87% der Elektronendichte, die einem Leitungselektron pro Kupferatom entspricht. Trotz der Abweichungen zwischen den beiden in Abb. 7 dargestellten Meßreihen, auf die später eingegangen werden soll, ergibt sich jeweils etwa eine Verdopplung der effektiven Elektronendichte bei der vollständigen Erholung der abschreckend kondensierten Schicht.

In Abb. 8 ist der Imaginärteil der komplexen DK für eine sukzessiv erholte Kupferschicht dargestellt. Mit wachsender Erholungstemperatur nimmt die Ab-

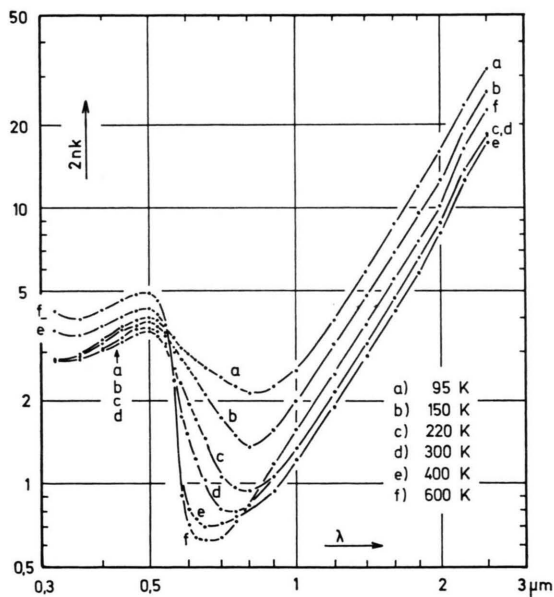


Abb. 8. $2nk$ als Funktion der Wellenlänge. Parameter: Kondensations- bzw. Erholungstemperatur.

sorption im Drude-Bereich zunächst stark ab und bleibt dann ab etwa 400 K konstant oder wächst — wie im dargestellten Beispiel — wieder etwas an. Außerdem wird mit zunehmender Erholung die Absorption durch Interbandübergänge wesentlich ausgeprägter, indem die Grenzenergie schärfer und damit der Drude-Bereich vergrößert wird. Das Mini-

mum der Absorption verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen, wobei die Absorption stark abnimmt. Für $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$ ändert sie sich von 2,63 bei der abschreckend kondensierten Schicht auf 0,62 bei der erholten Schicht. Diese Änderung um den Faktor 4,2 stellt den größten direkt gemessenen Effekt bei der Erholung dar. Wegen der komplizierten Struktur der Eigen-Absorptionsbänder (man erkennt z. B. in Abb. 8, daß keine einfache Glockenkurve vorliegt) und mangels geeigneter Theorien, muß die Auswertung der Absorptionskurven z. Zt. noch auf den Drude-Bereich beschränkt werden.

Gemäß Gl. (3') ist in Abb. 9 die Größe $2nk/\lambda$ gegen λ^2 aufgetragen. Auch hier ergeben sich im Wellenlängenbereich von 1 bis $2 \mu\text{m}$ mit großer Genauigkeit Geraden. Bei $\lambda = 2,25$ und $2,50 \mu\text{m}$ sind wie in Abb. 6 die nicht gedeuteten Abweichungen zu beobachten. Die aus der Steigung der Geraden und

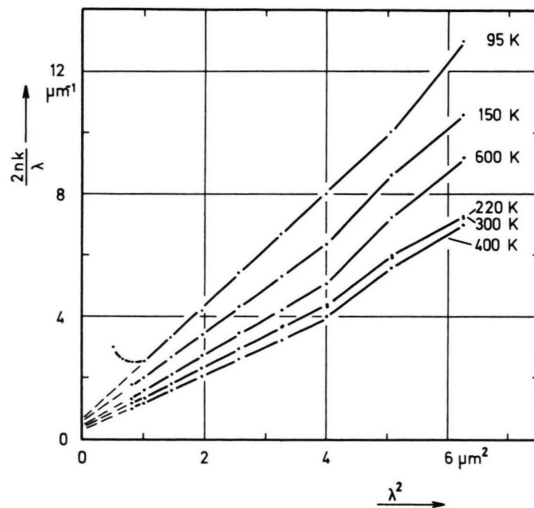


Abb. 9. $2nk/\lambda$ als Funktion von λ^2 . Parameter: Kondensations- bzw. Erholungstemperatur.

mit den aus Abb. 7 ermittelten Werten für die effektive Elektronendichte N_f erhaltenen Stoßfrequenzen h_f sind in Abb. 10 gegen die Erholungstemperatur aufgetragen. Da durch das Einsetzen von N_f in Gl. (3') die Stoßfrequenz unabhängig von der Elektronenmasse wird, sind die Zahlenwerte auch unabhängig von dem Verhältnis m^*/m . Für die beiden wiedergegebenen Meßreihen ist die Stoßfrequenz der abschreckend kondensierten Schicht etwa um den Faktor 3,4 größer als die der vollständig erholten Schicht. Oberhalb 400 K bleibt die Stoßfrequenz praktisch konstant. Man liest hier aus Abb. 10 den für die Meßtemperatur von 95 K gültigen Wert von

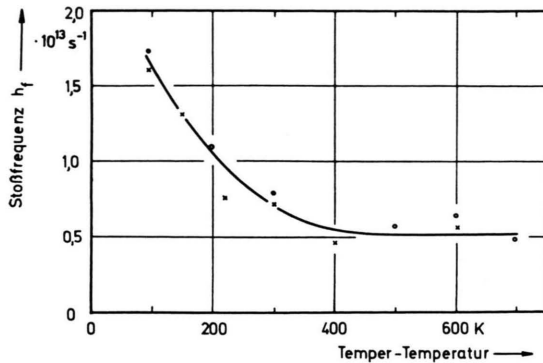


Abb. 10. Stoßfrequenz als Funktion der Erholungstemperatur.

$h_f = 5,0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ab. Berechnet man nun mit den optisch bestimmten Werten von N_f und h_f nach Gl. (4) den spezifischen Widerstand ϱ_0 des vollständig erhalten Schichtmaterials, so erhält man

$$\varrho_0(95 \text{ K}) = 3,6 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}.$$

Die sehr gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem in Abschnitt 1 angegebenen Tabellenwert von $3,4 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ ist wohl etwas zufällig, denn nach Abb. 6 und Abb. 9 muß im Ausdruck h_f/N_f mit einer Unsicherheit von 10 bis 20% gerechnet werden.

In Abb. 11 wird schließlich der optisch ermittelte Schichtwiderstand mit dem elektrisch gemessenen verglichen. Da die Gleichstrommessung, wie im Abschnitt 2 ausgeführt, nicht eine Umrechnung auf den spezifischen Schichtwiderstand ermöglichte, sind die

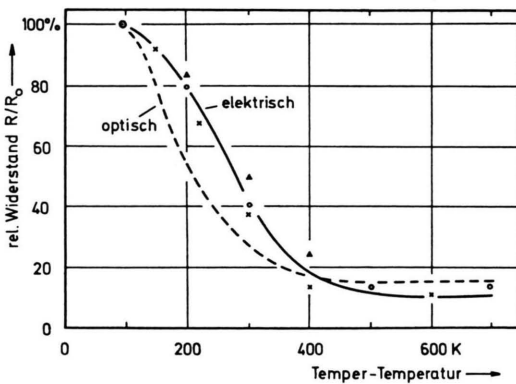


Abb. 11. Optisch und elektrisch ermittelte Widerstandserholung einer abschreckend kondensierten Kupferschicht.

Widerstandswerte der abschreckend kondensierten Schicht auf 100% normiert. Für die elektrischen Messungen sind die Ergebnisse von drei Meßreihen wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve der optischen Messungen ist aus den beiden Kurven der Abb. 7

und Abb. 10 berechnet, da die einzelnen Meßpunkte zu stark streuen. Als wichtigstes Ergebnis kann man ablesen, daß die vollständige Erholung einer bei 95 K abschreckend kondensierten Kupferschicht sowohl nach optischen wie auch nach elektrischen Messungen durch einen Widerstandsabfall auf 10–15% des Ausgangswertes gekennzeichnet ist. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand der gestörten Schicht von $\varrho_0(95 \text{ K}) = 24 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$. Ferner kann man feststellen, daß die Widerstandserholung bei der Kondensationstemperatur beginnt und bei etwa 400 K abgeschlossen ist. Die Erholungskurve zeigt im Rahmen der gewählten Meßintervalle keine Stufen. Offenbar erfolgt der optisch ermittelte Widerstandsabfall bei geringeren Erholungstemperaturen als der elektrische gemessene. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Daten der gestörten und erhalten Kupferschichten zusammengestellt.

	N_f 10^{28} m^{-3}	h_f 10^{12} s^{-1}	$\varrho_0(\text{opt})$ $10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$	$\varrho_0(\text{el})$ $10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$
gestört	3,6 *	17	24	24 **
erholt	7,3	5,0	3,6	2,5

* $m^* = 1,47$ m vorausgesetzt; ** an $\varrho_0(\text{opt})$ angepaßt.

Nach der heutigen Vorstellung¹¹ bestehen abschreckend kondensierte Metallschichten aus kleinen Kristalliten, zwischen denen amorphes Material liegt. Während des Temperns kristallisieren diese besonders stark gestörten Bereiche an die schon vorhandenen Kristallite an. Diese Vorstellung bezieht sich allerdings auf Schichten, die bei 20 K oder bei noch tieferen Temperaturen kondensiert sind. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Kondensationstemperatur von 95 K kann sicher nicht mehr von einer amorphen Phase bei Kupfer gesprochen werden, da gewisse Erholungsprozesse schon unterhalb dieser Temperatur ablaufen können (Erholungsstufe I). Unsere Schichten werden deshalb aus weniger gestörten Kristalliten und besonders stark gestörten Zwischenbereichen bestehen.

Als Gitterdefekte kommen hauptsächlich Leerstellen, Leerstellenaggregate und Zwischengitteratome in Frage. Eine grobe Abschätzung der Fehlstellenkonzentration $\Delta N/N$ ist nach theoretischen Berechnungen des Restwiderstandes möglich¹². Als Mittelwert

¹¹ W. SANDER u. E. STRIEDER, Z. Phys. **183**, 99 [1956].

¹² A. C. DAMASK u. G. J. DIENES, Pointdefects in Metals, Gordon & Breach, New York 1963.

kann ein Restwiderstand von $1,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ bei einer Fehlstellenkonzentration von 1 Atom-% angenommen werden. Wegen der großen Differenz zwischen dem spezifischen Widerstand der erhaltenen und dem der abschreckend kondensierten Schicht kann die Differenz als Restwiderstand der gestörten Schicht angenommen werden. Damit erhält man eine mittlere Fehlstellenkonzentration von

$$\Delta N/N = 1,4 \text{ Atom-\%}.$$

Dies bedeutet, daß der mittlere Abstand zwischen zwei Gitterdefekten nur etwa vier bis fünf Gitterkonstanten beträgt. Eine solche Störung des Metallgitters macht es verständlich, daß das Leitungsband nicht richtig ausgebildet ist, daß also die Dichte der Leitungselektronen noch stark gegenüber der der erhaltenen Schicht vermindert ist. Man kann sich vorstellen, daß bei vielen Kupferatomen das 4s-Elektron noch an den Atomrumpf gebunden ist und deshalb noch nicht zur Leitfähigkeit beitragen kann. Für diese starken Gitterstörungen sprechen auch Elektronenbeugungsaufnahmen von abschreckend kondensierten Metallschichten, die stark verbreiterte Interferenzringe zeigen^{13, 14}. Die beobachtete Verringerung der effektiven Elektronendichte bei den gestörten Schichten kann theoretisch auch durch eine Änderung der effektiven Elektronenmasse erklärt werden, doch ist die hierzu notwendige Vergrößerung des Verhältnisses m^*/m über 1,47 hinaus unwahrscheinlich^{14a}.

Auch die große Änderung in der Stoßfrequenz h_f nach Abb. 10 ist nach der beschriebenen Vorstellung vom Zustand der Schichten verständlich: Der Wechselwirkungsanteil der Leitungselektronen mit den Gitterdefekten nimmt in dem Maße ab, wie diese Streuzentren bei der Temperung abgebaut werden. Da bei der abschreckenden Kondensation ein breites Spektrum von verschiedenartigen Gitterdefekten erzeugt wird, erfolgt die Erholung kontinuierlich zwischen der Kondensationstemperatur und etwa 400 K und nicht — wie z. B. bei plastisch verformtem Material — in deutlich voneinander zu trennenden Stufen. SANDER und STRIEDER¹¹ haben aus der Erholung des Restwiderstandes einer bei 20 K kondensierten Kupferschicht ein kontinuierliches Spektrum von Aktivierungsenergien von 0,01 bis 0,9 eV im Temperaturbereich von 20 bis 300 K gefunden.

¹³ G. HASS, Ann. Phys. **31**, 245 [1938].

¹⁴ E. SCHRÖDER, Z. Phys. **222**, 33 [1969].

Daß der optisch ermittelte Widerstandsabfall bei geringeren Erholungstemperaturen erfolgt als der elektrisch gemessene, kann möglicherweise an der inhomogenen Schichtstruktur bei mittleren Erholungstemperaturen liegen. Ist nämlich die Größe der Kristallite, also der weniger gestörten Bereiche vergleichbar mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen geworden, so wirkt auf die Lichtwelle schon die lokal erhöhte Leitfähigkeit dieser Bereiche, während der Gleichstromwiderstand noch stark von den stärker gestörten, also relativ hochohmigen Zwischenbereichen bestimmt wird. Die vollständig erholte Schicht ist dagegen relativ homogen, so daß die optisch und elektrisch gemessenen Leitfähigkeiten wieder weitgehend übereinstimmen.

Die in Abb. 8 beobachtete Erweiterung des Gültigkeitsbereiches der Drude-Theorie mit zunehmender Erholung kann auch als Verringerung der „Halbwertsbreite“ des langwelligsten Absorptionsbandes durch Interbandübergänge beschrieben werden. Da das Niveau des angeregten Zustandes im Leitungsband liegt, wirkt sich dessen starke Störung bei der nicht erhaltenen Schicht in einer Verbreiterung dieses Niveaus aus, die beim Abbau der Störungen geringer werden muß.

Beim Aufdampfen auf Träger von Zimmertemperatur erhält man Schichten, die verglichen mit den abschreckend kondensierten nur wenig gestört sind. Die optischen Konstanten sind ähnlich denen einer bei 95 K kondensierten und bei 400 K getemperten Schicht, wie sie in Abb. 5 und Abb. 8 dargestellt sind. Je nach Aufdampfgeschwindigkeit und Schichtdicke ist die effektive Dichte der Leitungselektronen gegenüber der einer vollständig erhaltenen Schicht um 10 bis 20% erniedrigt und die Stoßfrequenz um 15 bis 25% erhöht. Damit steht eine elektrisch gemessene Widerstandserhöhung von 20 bis 50% im Einklang.

Die Ursache für die beobachteten Differenzen zwischen den einzelnen Meßreihen, die aus Abb. 7 und Abb. 10 deutlich hervorgehen, liegt wahrscheinlich an der unterschiedlichen Schichtdicke, die bei den verschiedenen Meßreihen zwischen 80 und 150 nm variierte. Es konnte beobachtet werden, daß die Erholung bei Zimmertemperatur bei den dickeren Schichten weiter fortgeschritten war als bei den dünneren. Entsprechende Beobachtungen haben BUCKEL¹⁵

^{14a} Neuere Messungen der Thermokraft an abschreckend kondensierten Gold- und Kupferschichten deuten ebenfalls auf eine verringerte Dichte der Leitungselektronen in den gestörten Schichten hin (H. WIEBKING, Z. Phys., im Druck).

und SCHRÖDER¹⁴ gemacht. Auch die Aufdampfgeschwindigkeit hat einen Einfluß auf die Struktur der Metallschichten¹⁶. Es ist deshalb wünschenswert, die beiden Parameter Schichtdicke und Aufdampfgeschwindigkeit bei zukünftigen Experimenten genauer zu kontrollieren, als dies bei dem jetzigen Versuchsaufbau möglich war.

Herrn Prof. Dr. E. KAPPLER danke ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

¹⁵ W. BUCKEL, Z. Phys. **154**, 474 [1959].

¹⁶ R. S. SENNOT u. G. D. SCOTT, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 203 [1950].

Über die Existenz einer unbekannten natürlichen α -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich

H. MEIER, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL,
E. UNGER, G. ZEITLER und E. ZIMMERHACKL

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

(Z. Naturforsch. **25 a**, 79–87 [1970]; eingegangen am 15. August 1969)

In vorliegender Arbeit wird nach Diskussion der auf dem Gebiet der natürlichen Radioaktivität offenstehenden Fragen über die bei Aufarbeitung von Platinerzen, speziell von Osmiridium, erhaltenen Ergebnisse berichtet. Die Untersuchungen ergaben, daß in Osmiridiumproben verschiedener Herkunft neben Radionukliden der natürlichen Zerfallsreihen (Konzentration < 1 ppm) eine α -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich und eine γ -Strahlung bei 200–220 keV auftritt, die sich keinen bekannten Radionukliden zuordnen läßt.

Der mögliche Zusammenhang zwischen dieser aus Osmiridium angereicherten Aktivität und der von verschiedenen Arbeitsgruppen in Erzen und Mineralien (Molybdänglanz u. a.) beobachteten analogen α -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich wird diskutiert. Auch werden geochemische Effekte erörtert (überhöhte ²³⁵U-, ²³⁹Pu-Gehalte geologischer Proben u. a.), deren wahrscheinliche Verbindung zur 4,3–4,6 MeV- α -Strahlung die Existenz natürlicher Transuranisotope mit einer Ordnungszahl $Z > 96$ andeutet. Auf die Frage einer Verbindung zwischen der in platinmetallhaltigen Fraktionen gefundenen Aktivität und in der Natur eventuell vorhandenen superschweren Elementen der Eka-Platinmetallgruppe wird ebenfalls eingegangen.

Auf dem Gebiet der natürlichen Radioaktivität konnten seit Entdeckung der Uranspaltung viele damals offenstehende Fragen geklärt werden. So wurde nicht nur der fehlende β -Strahler der Ordnungszahl 87, das Francium¹, entdeckt, sondern auch die Mehrzahl der im Zusammenhang mit dem Problem der sogen. verbotenen Isobarenpaare erwarteten β -strahlenden Isotope gefunden^{2–7}. Auch konnte die letzte Lücke im Bereich der schweren Kerne des Periodensystems durch den Nachweis der α -strahlenden Isotope des Elements 85 geschlossen werden⁸. Daneben

gelang die Entdeckung mehrerer neuer α -Strahler (¹⁹⁰Pt u. a.) mit großen Halbwertszeiten^{9–11}, deren Nachweis zu einer systematischen Erfassung der α -Strahler bei mittleren und schweren Kernen führte (siehe Anm. ^{11, 12}).

Trotz dieser Entdeckungen (s. Übersicht bei KARLIK¹³), die u. a. auch zur Entwicklung neuer geochronologischer Verfahren führten (s. Übersicht in ¹⁴), sind im Zusammenhang mit dem Problem der Existenz unbekannter natürlicher Strahler noch manche Fragen offen. Beispielsweise zählt hierzu die

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. MEIER, Staatl. Forschungsinstitut für Geochemie, D-8600 Bamberg, Concordiastraße 28.

¹ M. PEREY, J. Phys. Radium **10**, 435 [1939].

² E. A. MARTELL u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **80**, 977 [1950].

³ D. E. WATT u. R. N. GLOVER, Phil. Mag. **7**, 105 [1962].

⁴ S. N. NALDRETT u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **73**, 487 [1948].

⁵ H. HINTENBERGER, W. HERR u. H. VOSHAGE, Phys. Rev. **95**, 1954 [1960].

⁶ R. N. GLOVER u. D. E. WATT, Phil. Mag. **2**, 697 [1957].

⁷ R. W. PRINGLE, S. STANDIL, H. W. TAYLOR u. G. FRYER, Phys. Rev. **84**, 1066 [1951].

⁸ B. KARLIK u. T. BERNERT, Naturwiss. **31**, 298, 492 [1943].

⁹ W. PORSCHEN u. W. RIEZLER, Z. Naturforsch. **11 a**, 143 [1956].

¹⁰ W. PORSCHEN u. W. RIEZLER, Z. Naturforsch. **9 a**, 701 [1954].

¹¹ G. KAUW, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1640, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1966.

¹² K. S. TOTH u. J. O. RASMUSSEN, Nucl. Phys. **16**, 474 [1960].

¹³ B. KARLIK, Nukleonik **8**, 297 [1966].

¹⁴ H. MEIER, Fortschr. Chem. Forsch. **7**, 234 [1966].