

Vergleich optischer und elektrischer Messungen an Cu-, Ag- und Au-Schichten mit unterschiedlicher Fehlstellenkonzentration*

H. Bispinck

Physikalisches Institut der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1159–1163 [1974]; eingegangen am 4. Juni 1974)

Comparison of Optical and Electrical Measurements on Cu, Ag and Au Films with Different Lattice Defect Concentrations

The optical constants, d. c. conductivity and Hall-effect were measured in UHV for evaporated films of Cu, Ag and Au (thickness approx. 100 nm) which were quenched, condensed and stepwise annealed. For the range of wavelengths chosen (0.9–2.4 μm), a density of conduction electrons and their damping frequency can be determined from the optical constants by using the Drude theory. If one compares these data with the corresponding electrical measurements, a very similar behavior is shown for the recovery. The electron density increases by a factor 1.3–1.6, whereas the damping frequency decreases by a factor 1.7–2.8.

In einer früheren Arbeit¹ wurde von den Ergebnissen optischer Messungen an abschreckend kondensierten Kupferschichten berichtet. Das primäre Ziel dieser Arbeit war es, die z. Tl. erheblichen Differenzen in den optischen Konstanten zu deuten, die man bei unterschiedlicher Präparation an Kupferproben beobachtet. Es konnte nach weitgehender Vermeidung von Verunreinigungseffekten gezeigt werden, daß die optischen Konstanten ähnlich wie der elektrische Widerstand systematisch von Gitterdefekten beeinflußt werden. Gitterdefekte lassen sich in hoher Konzentration durch Aufdampfen auf gekühlte Substrate erzeugen. Durch anschließende schrittweise Erholung dieser Schichten lassen sich die Defekte sukzessiv abbauen.

In der vorliegenden Arbeit sind 1. die Messungen auf weitere Metalle ausgedehnt und 2. neben den optischen Konstanten auch der Gleichstromwiderstand und der Hall-Effekt an denselben Proben bei der Erholung untersucht worden.

1. Theoretische Grundlagen

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

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

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

Bei genügend großen Wellenlängen, d. h. Wellenlängen, bei denen sicher keine Interbandübergänge mehr stattfinden können, werden die optischen Konstanten hinreichend gut durch die einfache Drude-Theorie^{2, 3} beschrieben. In dieser Theorie werden die Leitungselektronen als völlig frei angenommen und nur Stöße innerhalb des Leitungsbandes (Intrabandabsorption) berücksichtigt. Die Drude-Gleichungen für den Real- und Imaginärteil der komplexen DK lauten:

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

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

Dabei ist ϵ_0 die DK des Vakuums, e/m die spezifische Elektronenladung, N_f die Dichte der Leitungselektronen, h_f ihre Stoßfrequenz und ω die Kreisfrequenz der Lichtwelle. Um das gitterperiodische Potential näherungsweise zu berücksichtigen, ist im folgenden die Elektronenmasse m durch eine effektive Elektronenmasse m^* ersetzt. Führt man in den Glh. (1) und (2) statt der Frequenz ω die Vakuumwellenlänge λ ein, so ergeben sich folgende Bestimmungsmöglichkeiten für die Größen N_f und h_f (c = Vakuumlichtgeschwindigkeit) :

a) Division der beiden Gleichungen ergibt:

$$\frac{2 n k}{\lambda} = \frac{h_f}{2 \pi c} [1 - (n^2 - k^2)]. \quad (3)$$

* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Frühjahrstagung der DPG in Münster 1973 berichtet; Verhandl. DPG **8**, 402 [1973].



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.

Trägt man demnach die beiden Größen $2 n k/\lambda$ und $1 - (n^2 - k^2)$ gegeneinander auf (Argand-Diagramm), so sollte sich im Gültigkeitsbereich der Drude-Theorie eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Stoßfrequenz h_f direkt zu entnehmen ist.

b) Eine Abschätzung, die durch die Meßergebnisse nach a) bestätigt wird, zeigt, daß im untersuchten Wellenlängenbereich von 0,9 bis $2,4 \mu\text{m}$ stets $\omega^2 \gg h_f^2$ gilt. Es kann daher in Gl. (1) h_f^2 neben ω^2 vernachlässigt werden, so daß aus einem Diagramm in dem gemäß Gl. (1')

$$1 - (n^2 - k^2) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m^*} \frac{N_f}{(2 \pi c)^2} \lambda^2 \quad (1')$$

$1 - (n^2 - k^2)$ gegen λ^2 aufgetragen ist, die Dichte N_f der Leitungselektronen bestimmt werden kann.

Die optisch ermittelten Größen N_f und h_f sollen nun mit elektrischen Meßdaten verglichen werden. Für die Hall-Spannung U_H gilt:

$$U_H = \frac{1}{N_f e} \frac{IB}{d} \quad (4)$$

(I = Probenstrom, B = magnetische Induktion, d = Probendicke). Durch Messung von U_H sollte also eine elektrische Bestimmung der Dichte der Leitungselektronen möglich sein. Der elektrische Widerstand R der Probe

$$R = \frac{m^* h_f}{e^2 N_f} \frac{l}{d b} \quad (5)$$

liefert gemäß Gl. (5) den Quotienten h_f/N_f (l = Länge, b = Breite der Probe). Durch Kombination der Gl. (4) und (5) ist also auch eine Bestimmung der Stoßfrequenz aus elektrischen Messungen allein möglich. Es muß aber schon hier darauf hingewiesen werden, daß die Größen N_f und h_f in den beiden Gl. (4) und (5) nicht unbedingt mit den entsprechenden Größen der Drude-Formeln übereinstimmen müssen, da sich die Meßfrequenzen um mehr als 12 Zehnerpotenzen unterscheiden! (Die elektrischen Messungen werden im NF-Bereich durchgeführt.)

2. Meßmethoden und Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der optischen Konstanten $n^2 - k^2$ und $2 n k$ der undurchlässigen Metallschichten (Schichtdicke $100 \text{ nm} \pm 10\%$) dient die polarisationsoptische Analyse des an der Probe reflektierten Lichtes. Das Verfahren und die experimentelle Durchführung sind ausführlich in unserer früheren

Arbeit¹ beschrieben. Der Arbeitsdruck im UHV-Rezipienten lag bei allen Messungen stets zwischen 1 und $10 \cdot 10^{-10}$ Torr. Nur während des Aufdampfens der Metallschichten war ein kurzer Druckanstieg auf maximal $4 \cdot 10^{-8}$ Torr nicht zu vermeiden. Als Substrate wurden Quarzglasscheiben von 0,5 mm Dicke verwendet; sie waren in einen kupfernen Probenträger eingelassen, dessen Temperatur kontinuierlich zwischen 90 und 700 K geregt werden konnte.

Für die Messung des Schichtwiderstandes und der Hall-Spannung waren Kontakte aus Glanzgold in die Quarzplatte eingearbeitet. Abbildung 1 zeigt schematisch ein bedampftes Substrat und das Prin-

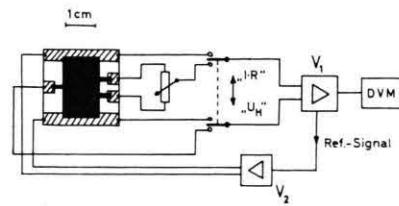


Abb. 1. Schichtträger mit Glanzgold-Kontakten (schraffiert) und aufgedampfter Schicht (schwarz) sowie schematische Schaltung für die elektrischen Messungen. V_1 = Lock-in-Verstärker, DVM = Digitalvoltmeter, V_2 = geregelter Verstärker für konstanten Probestrom.

zipschaltbild für die elektrischen Messungen. Um Fehler durch Kontakt-, Thermo- oder Brummspannungen zu vermeiden, erfolgte die Messung der Hall-Spannung und des Schichtwiderstandes mit Wechselstrom in Lock-in-Technik (Frequenz 133 Hz). Dazu wurde das Referenzsignal des Lock-in-Verstärkers V_1 mit dem geregelten Verstärker V_2 derart verstärkt, daß der Probenstrom I unabhängig vom Probewiderstand stets 50 mA betrug. Die Spannung an der Probe war also direkt proportional zum Schichtwiderstand R . Für die Messung von U_H konnte im UHV-Rezipienten mit Hilfe einer Drehdurchführung ein Dauermagnet mit 5 mm Luftspalt und 18 mm Poldurchmesser über die Probe geschwenkt werden. Bei einer mittleren Feldstärke im Luftspalt von $0,345 \text{ Vs/m}^2$ ergaben sich Hall-Spannungen in der Größenordnung von $10 \mu\text{V}$. Leider reichte die geringe Homogenität des magnetischen Feldes nicht aus, die Hall-Konstante und damit auch die Dichte der Leitungselektronen absolut zu bestimmen. Auch war es wegen der komplizierten Elektronenanordnung und einer im vorliegenden Fall nicht zu vermeidenden Inhomogenität der Schichtdicke ($\leq 8\%$) nicht möglich, aus dem gemessenen Schichtwiderstand den spezifischen Widerstand des Schichtmaterials zu berechnen. Die relativen Meßunsicherheiten betrugen in R etwa 3% und in U_H etwa 5%. Vor den Messungen war ge-

prüft worden, daß der relativ hohe Probenstrom von 50 mA zu keiner merkbaren Erwärmung der Schicht führte, obwohl diesem Strom bei dem Probenquerschnitt von etwa $10 \text{ mm} \times 100 \text{ nm}$ eine Stromdichte von 50 A/mm^2 entspricht.

Zum schrittweisen Abbau der Gitterdefekte wurden die Schichten bei den Temperaturen 200, 300, 400, ..., 700 K jeweils 30 Min. lang getempert. Die Meßtemperatur war bei allen Messungen gleich der Kondensationstemperatur von 100 K.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt am Beispiel einer Ag-Schicht in einem Diagramm gemäß Gl. (1') die Größe $1 - (n^2 - k^2)$ als Funktion von λ^2 . In dem unter-

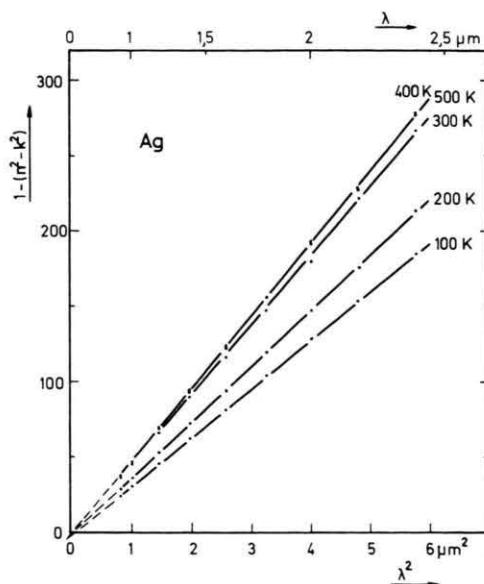


Abb. 2. $1 - (n^2 - k^2)$ als Funktion von λ^2 für eine Ag-Schicht. Parameter: Anlaßtemperatur.

suchten Wellenlängenbereich wird die Proportionalität zwischen den aufgetragenen Größen entsprechend der Drude-Formel sehr gut wiedergegeben. Man erkennt, daß die Steigungen der Geraden mit zunehmender Anlaßtemperatur, also forschreitender Erholung, anwächst. Dies führt nach Gl. (1) – wenn man eine unveränderte effektive Elektronenmasse m^* voraussetzt – zu einem Anwachsen der Dichte N_f der Leitungselektronen von etwa $3,6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ für die abschreckend kondensierte Schicht auf etwa $5,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ entsprechend 0,90 Elektronen/Atom für die erholte Schicht. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Cu- und Au-

Schichten beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Dort sind auch die der Berechnung von N_f jeweils zugrunde gelegten Werte von m^* aufgeführt.

Die zum Vergleich dieses überraschenden Ergebnisses durchgeföhrten Messungen des Hall-Effektes zeigen nun, daß die Hall-Spannung, die nach Gl. (4) umgekehrt proportional zu N_f ist, bei der Erholung etwa um denselben Faktor abnimmt, um den N_f nach den optischen Messungen anwächst. Da, wie im vorigen Abschnitt erläutert, nur relative Werte für die Hall-Konstante bestimmt werden konnten, sind in der Tabelle die Verhältnisse $U_H^{\text{erholt}}/U_H^{\text{gestört}} = N_f^{\text{gestört}}/N_f^{\text{erholt}}$ unter den entsprechenden Werten der optischen Messungen aufgeführt.

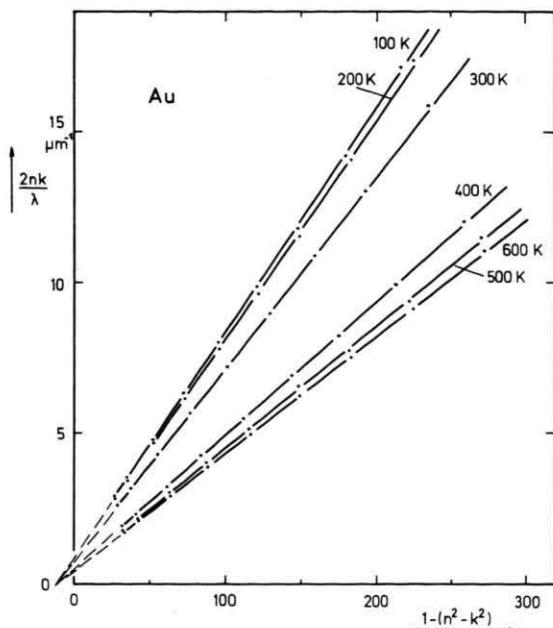


Abb. 3. Argand-Diagramm für eine Au-Schicht. Parameter: Anlaßtemperatur.

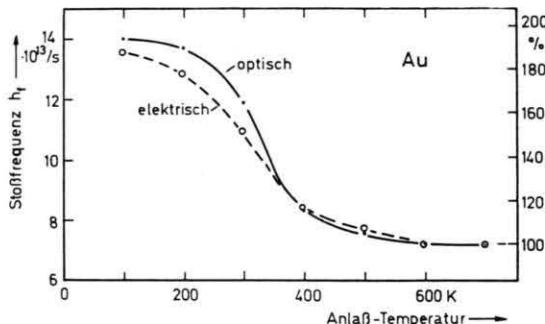
Abbildung 3 zeigt in einem Argand-Diagramm die Ergebnisse der optischen Messungen an einer sukzessiv erholten Au-Schicht. Auch hier entspricht die Lage der Meßpunkte sehr genau der Theorie gemäß Gleichung (3). Mit forschreitender Erholung beobachtet man eine starke Abnahme im Steigungsmaß der gefundenen Geraden. Ohne weitere Annahmen läßt sich für die stark gestörte Schicht eine Stoßfrequenz von $h_f = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ermitteln, während die vollständig erholte Schicht eine fast um den Faktor 2 geringere Stoßfrequenz zeigt. Sehr ähn-

liche Verhältnisse wurden auch bei den Cu- und Ag-Schichten beobachtet. Die Ergebnisse sind zusammen mit den entsprechenden der elektrischen Messungen in der Tabelle aufgeführt. Dabei sind die elektrisch bestimmten Verhältnisse der Stoßfrequenzen durch Kombination der Messungen des Schichtwiderstandes und der Hall-Spannung berechnet:

$$\frac{h_f^{\text{gestört}}}{h_f^{\text{erholt}}} = \frac{R^{\text{gestört}}}{R^{\text{erholt}}} \cdot \frac{U_H^{\text{erholt}}}{U_H^{\text{gestört}}}.$$

Tab. 1.

	Cu	Ag	Au	Einheit
eff. Elektronenmasse ⁴	1,45	0,97	0,98	<i>m</i>
Elektronendichte N_f {	8,3	5,3	5,3	10^{28} m^{-3}
erholt, optisch	0,97	0,90	0,89	Elektr./Atom
$N_f^{\text{gestört}}$ {	opt.	0,62	0,67	0,79
N_f^{erholt} {	elektr.	0,66	0,78	0,74
Stoßfrequenz h_f				
erholt, optisch	5,9	8,0	7,2	10^{13} s^{-1}
$h_f^{\text{gestört}}$ {	opt.	2,4	1,7	1,9
h_f^{erholt} {	elektr.	2,8	2,3	1,8

Abb. 4. Elektrisch und optisch ermittelte Stoßfrequenz h_f einer Au-Schicht als Funktion der Anlaßtemperatur.

In Abb. 4 ist die optisch und elektrisch ermittelte Abnahme der Stoßfrequenz als Funktion der Anlaßtemperatur aufgetragen. Dabei ist die Kurve der elektrischen Messungen bei $T = 700 \text{ K}$ an den optisch ermittelten Wert angepaßt. Man erkennt keine ausgeprägte Erholungsstufe. Es wird vermutet, daß dies in dem breiten Spektrum der Art der vorliegenden Gitterdefekte begründet ist. Aus dem relativ geringen Erholungseffekt bei der Temperung auf 200 K wird geschlossen, daß ein Teil der Gitterdefekte schon beim Aufdampfen durch Wärmestrahlung der Verdampfungsquelle ausgeheilt ist, die mittlere Kondensationstemperatur also über 100 K lag.

Die beobachtete Abnahme des Gleichstromwiderstandes der abschreckend kondensierten Metallschichten bei der Erholung ist nach den vorliegenden Ergebnissen also sowohl auf einen Abbau der Streuzentren als auch auf eine Zunahme der Dichte der Leitungselektronen zurückzuführen. Auf die erstgenannte Ursache entfällt dabei der größere Anteil; er ist im Mittel für alle untersuchten Schichtmaterialien um etwa 50% größer als der Anteil, der auf einer Vergrößerung von N_f zu basieren scheint. Während die Abnahme der Stoßfrequenz bei der Erholung durch den damit verbundenen Abbau der Streuzentren für die Leitungselektronen (hauptsächlich Leerstellen und Zwischengitteratome) verständlich ist, sind die ermittelten großen Änderungen in N_f nicht ohne weiteres einsichtig. Es bieten sich folgende Deutungsmöglichkeiten an:

a) Die Dichte der abschreckend kondensierten Schicht könnte gegenüber dem Massivmaterial stark vergrößert sein, so daß bei konstanter Zahl der Leitungselektronen pro Atom ihre Dichte N_f entsprechend den Messungen verringert wäre. Dieser Vorstellung widersprechen aber die Messungen des Hall-Effektes: Führt man in Gl. (4) die Gesamtzahl $n_f = N_f l b d$ der Leitungselektronen der Schicht ein, so zeigt sich, daß die Hall-Spannung bei konstanter n_f unabhängig von der Schichtdicke d ist:

$$U_H = \frac{1}{N_f e} \cdot \frac{IB}{d} = \frac{1}{n_f e} IB b l. \quad (5')$$

Die bei der Erholung beobachtete Abnahme der Hall-Spannung läßt sich also nicht durch eine bloße Änderung in der Schichtdicke deuten; es muß vielmehr auf eine Zunahme der Gesamtzahl der Leitungselektronen in der Schicht geschlossen werden.

b) Eine andere Deutungsmöglichkeit für die Zunahme der Steigungsmaße der Geraden in Abb. 2 könnte in einer entsprechenden Änderung der effektiven Elektronenmasse bestehen. Setzt man bei der vollständig erholteten Schicht für m^*/m die Literaturdaten der Tabelle ein, so ergeben sich bei unveränderlicher Elektronendichte unrealistisch große Werte für das Verhältnis m^*/m der stark gestörten Schichten. Außerdem sprechen die Messungen des Hall-Effektes, der für freie Elektronen unabhängig von ihrer Masse sein soll, gegen diese Deutung. Um die Schwierigkeit zu umgehen, aus Gl. (1') die zwei unbekannten Größen N_f und m^* zu bestimmen, führen manche Autoren (z. B. ³) eine effektive Dichte

$N_{f,eff}$ der Leitungselektronen ein:

$$\frac{N_{f,eff}}{m} = \frac{N_f}{m^*}.$$

Eine physikalische Interpretation der Meßergebnisse ist damit natürlich nicht gegeben.

c) Sicher ist die Annahme eines einheitlichen Beitrags aller Leitungselektronen zur Stoßfrequenz zu einfach. Koepke⁵ diskutiert in diesem Zusammenhang die unterschiedliche Wechselwirkung von Elektronen mit s- und p-ähnlichen Wellenfunktionen mit Leerstellen einerseits und Zwischengitteratomen andererseits. Außerdem ist schon die Annahme einer skalaren effektiven Masse eine hier vielleicht zu grobe Vereinfachung. Wären Art und Verteilung der Gitterdefekte in den abschreckend kondensierten Metallschichten bekannt, so könnte jedem Zustand auf der Fermi-Fläche eine lokale Stoßfrequenz (bzw. eine Relaxationszeit) und eine effektive Masse zugeordnet werden, und man erhielte das Verhalten des kompakten Materials durch entsprechende Integration über die gesamte Fermi-

Fläche. Da sich nun Art und Verteilung der Defekte bei der Erholung stark ändern, ist auch eine große Abnahme der Hall-Spannung denkbar, ohne daß sich die Dichte der Leitungselektronen nennenswert vergrößern muß. Auch die von manchen Autoren beobachtete Abhängigkeit der Stoßfrequenz von der Wellenlänge des Lichtes ließe sich so erklären. Genauere Aufschlüsse hierüber geben auch nicht die zahlreichen empirischen Formeln (z. B. ⁶), die zur Beschreibung der Meßergebnisse aufgestellt worden sind.

Ähnlich wie sich aus optischen Messungen eine andere effektive Elektronenmasse ergibt als aus thermischen Messungen, so muß auch bei optischen und elektrischen Messungen mit unterschiedlichen Ergebnissen in der Dichte der Leitungselektronen gerechnet werden. Schmidt und Hummel⁷ haben zu diesem Problem vergleichende Messungen geliefert. Hummel bemerkt dazu in seinem Buch³: „... daß die Definition und Bestimmung einer universellen Ladungsträgerdichte nicht so problemlos ist, wie es in früheren Jahren schien.“

¹ H. Bispinck, Z. Naturforsch. **25a**, 70 [1970].

² P. Drude, Ann. Phys. **14**, 936 [1904].

³ R. E. Hummel, Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen, Springer-Verlag, Berlin 1971.

⁴ M. H. Cohen, Phil. Mag. **3**, 762 [1958].

⁵ R. Koepke, Z. Phys. **264**, 155 [1973].

⁶ S. Roberts, Phys. Rev. **118**, 1509 [1960].

⁷ H. E. Schmidt u. R. E. Hummel, Z. Metallkd. **52**, 337 [1961].