

# Untersuchungen zur Struktur von amorphem Siliziummonoxid

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**Diplom-Physiker Achim Hohl**  
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Fueß
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Rauh
Tag der Einreichung:	11.11.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	19.12.2002

Darmstadt 2003



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kapitel 1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Kapitel 2</b>	<b>Der Kenntnisstand zu Siliziummonoxid</b>	<b>5</b>
2.1	SiO-Modifikationen und Strukturmodelle.....	5
2.2	Das Silizium-Sauerstoff-Phasendiagramm.....	8
<b>Kapitel 3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen an SiO</b>	<b>13</b>
<b>Kapitel 4</b>	<b>Resultate der Untersuchungen an SiO</b>	<b>17</b>
4.1	Diffraktometrie .....	17
4.2	Mikroskopie.....	30
4.3	XANES- und ELNES-Spektroskopie.....	39
4.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	45
4.5	Kernresonanzspektroskopie.....	50
4.6	Elektronenspinresonanzspektroskopie und SQUID-Magnetometrie.....	55
<b>Kapitel 5</b>	<b>Folgerungen für die Strukturbildung in SiO</b>	<b>59</b>
5.1	Indizien für eine abrupte Grenzschicht.....	59
5.2	Indizien für Clusterkleinheit.....	61
5.3	Der Einfluss einer Defektstruktur.....	65
5.4	Der Disproportionierungsprozess in Dünnschicht- und Massivproben.....	69
5.5	Das Interface-Clusters-Mixture-Modell .....	75
<b>Kapitel 6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>99</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Stichwortverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>115</b>
<b>Danksagung</b>	<b>117</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>119</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Aufklärung der atomaren Struktur des Siliziummonoxids ( $\text{SiO}$ ) ist rund einhundert Jahre nach dessen erstmaliger Darstellung durch Potter [Potter 1907] nach wie vor ein hochgestecktes Ziel.  $\text{SiO}$  ist die 1:1-Verbindung von Silizium ( $\text{Si}$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}$ ), den beiden häufigsten Elementen der Erdkruste. Zwar ist Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) die natürliche auf der Erde vorkommende Verbindung der beiden Elemente, doch die Existenz von Siliziummonoxid als eigenständiger Phase in fester Form ist prinzipiell vorstellbar, zumal  $\text{SiO}$  im molekularen, gasförmigen Zustand im interstellaren Raum zu beobachten ist [Ziurys 1989].

Die überragende Bedeutung von Silizium in gegenwärtigen und zukünftigen technologischen Anwendungen steht außer Frage, denkt man z.B. an die Solarenergietechnik, die Mikroelektronik, die Nanocomputertechnik und eine Alternative zu kohlenstoffbasiertem Brennstoff. So wurde Silizium bei der vierten zentralen Veranstaltung zum Jahr der Physik (15. bis 21. September 2000 in Bonn, Deutschland) als „Stein der Weisen“ der Neuzeit bezeichnet. Von besonderem Interesse ist daher auch die differenzierte Bestimmung und Charakterisierung aller Substanzen und Zustände im noch nicht sehr weitgehend erforschten Silizium-Sauerstoff-Phasendiagramm (siehe Kapitel 2.2). Dann ist  $\text{SiO}$  eines der nächstliegenden Untersuchungsobjekte. Die Strukturbestimmung von  $\text{SiO}$  ist jedoch nicht nur grundlegend wegen der einfachen Stöchiometrie, sondern auch, weil sich die Möglichkeit bietet, der Struktur einer bestimmten festen  $\text{SiO}$ -Modifikation auch modellhaften Charakter für eine ganze Gruppe von nichtkristallinen Stoffen zuzuschreiben, wobei sie das fundamentale Beispiel eines speziellen amorphen Strukturtyps darstellen kann. In ähnlicher Weise ist  $\text{SiO}_2$  in der reinen Form von Kieselglas (als Urtyp der Gläser zu bezeichnen [Vogel 1992]) mit seiner Netzwerkstruktur die Verkörperung einer amorphen Struktur schlechthin. Aufgrund der Kenntnis der herstellungsabhängigen strukturellen Unterschiede können Materialeigenschaften wie etwa die Langzeitstabilität gezielt beeinflusst werden. Jedenfalls lassen sich im Labor verschiedene amorphe  $\text{SiO}$ -Modifikationen herstellen, von denen die in dieser Arbeit untersuchte Modifikation bereits seit Jahrzehnten kommerzielle Bedeutung hat [Stetter 1973].

Über die Strukturen von amorphem Silizium (*a*-Si) und vor allem von amorphem SiO<sub>2</sub> (*a*-SiO<sub>2</sub>) ist relativ viel bekannt. Die Erforschung der SiO-Struktur ist eingebettet in die Forschung an SiO<sub>x</sub> und an Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzflächen [Temkin 1975, Neumann 1979, Himpsel 1988]. Die chemischen Reaktionen von SiO und die Kristallisation im System Si-O sind ebenso Gegenstand aktueller Forschung [Donhärle 1994, Hofmeister 1998, Füglein 1999, Kahler 2001]. Dabei beobachtet man gelegentlich deutliche Abweichungen im Verhalten von SiO im Vergleich zu Si und SiO<sub>2</sub>. Der Zusammenhang zwischen den individuellen Herstellungsbedingungen für Siliziumoxide und der jeweils resultierenden Struktur bedarf noch weiter gehender Aufklärung, um die Produktion von SiO<sub>x</sub> hinsichtlich der Materialeigenschaften bzw. der Eignung für Experimente und Anwendungen optimieren zu können. Eine kurze Übersicht über den Stand der Erforschung der SiO-Struktur soll hier dem Interessierten die Problematik verdeutlichen, welche die Aufklärung dieser amorphen Struktur erschwert.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Erfahrung der Grenzen der unterschiedlichen angewandten experimentellen Untersuchungsmethoden hinsichtlich der Erhellung struktureller Details. Das heißt, um zu einer möglichst umfassenden und gleichzeitig klaren Vorstellung von der amorphen SiO-Struktur beizutragen, ist die Gesamtheit der Ergebnisse vieler möglichst unterschiedlicher (komplementärer) Methoden bei gleichzeitiger Beschränkung auf einen Probenotyp erforderlich. In der vorliegenden Arbeit kommen Diffraktometrie, Mikroskopie, Spektroskopie und Magnetometrie zur Anwendung. Dabei soll die bekannteste, die koksartige SiO-Modifikation, die in massiver Form in größeren Mengen herstellbar ist, in unbehauelter, „nativer“ Form (d.h. ohne signifikante Einflüsse durch Wärme oder Alterung) näher untersucht werden. Dazu gehört die im Zentrum der Untersuchungen stehende Entwicklung eines Strukturmodells auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse. Hierbei wäre im Idealfall eine vollständige quantitative Beschreibung der atomaren Struktur angestrebt. Dies könnte beispielsweise eine Atomkonfiguration sein, die als optimale Anpassung an experimentelle Daten mittels eines Reverse-Monte-Carlo-Algorithmus erhalten werden könnte. In der Praxis jedoch stellen sich diesem Unterfangen hohe Hürden entgegen. Eine Schwierigkeit bei der Anwendung vieler physikalischer strukturanalytischer Methoden liegt im integrativen Messvolumen, d.h. das Messsignal ist über die interessierenden Bereiche lokal unterschiedlicher Stöchiometrie bzw. Struktur hinweggemittelt. Außerdem gibt es noch zu geringe Erfahrungswerte über wichtige relevante Messparameter bzw. über deren Korrelation mit Strukturdetails, wie z.B. die zu verschiedenen atomaren Baueinheiten gehörenden chemischen Verschiebungen in der Kernresonanzspektroskopie und *g*-Faktoren in der Elektronenspinresonanzspektroskopie. Darum ist die Entwicklung eines weitgehend qualitativen Strukturmodells (Strukturvorschlag) als Etappenziel auf dem Wege zum allgemeinen Verständnis der *a*-SiO-Struktur bereits eine Herausforderung für die heutige experimentelle Methodik. Die Sammlung von Indizien für ein solches Modell bildet den Schwerpunkt der

vorliegenden Arbeit und führt zur Begriffsentwicklung des Interface-Clusters-Mixture-Modells [Hohl].

In **Kapitel 2** wird zunächst der Wissenstand über Siliziummonoxid zusammengefasst. Hinsichtlich der in dieser Arbeit untersuchten koksartigen SiO-Modifikation werden kurz die Verwendung und Herstellung des SiO und eine Vielzahl bekannter Strukturmodelle erläutert. Aufbauend auf Forschungsergebnissen aus der Literatur entsteht aus Überlegungen zum Prozess der Strukturbildung die Idee des hier vorgeschlagenen Strukturmodells. Außerdem wird das Si-O-Phasendiagramm diskutiert.

In **Kapitel 3** werden die Probencharakterisierung und die Durchführung der experimentellen Untersuchungen beschrieben.

In **Kapitel 4** werden entsprechend den experimentell zugänglichen strukturellen Parametern die einzelnen Resultate präsentiert. Mittels Diffraktometrie werden partielle radiale Verteilungsfunktionen ermittelt. Mikroskop-Aufnahmen ermöglichen Rückschlüsse auf Clustergrößen. Spektroskopische Methoden liefern einerseits Erkenntnisse bezüglich der Disproportionierung von SiO in Cluster der Phasen Si und SiO<sub>2</sub> und belegen andererseits einen signifikanten Volumenanteil einer Grenzschicht zwischen den Clustern mit limitierter Größe.

**Kapitel 5** beschäftigt sich zunächst mit weiteren Indizien für eine abrupte Grenzschicht zwischen Clustern, deren Ausdehnung im Vergleich zur Grenzschichtdicke und zum Nahordnungsbereich nicht viel größer ist. Dabei zeigen die Signale der experimentellen Methoden unterschiedliche Schlüssigkeit bei der Interpretation. Anschließend wird auf den Einfluss einer Defektstruktur und auf den Auslöschungseffekt bei der magnetischen Resonanz eingegangen. Drei stöchiometrisch unterschiedliche Teilbereiche des SiO werden mit den experimentellen Ergebnissen korreliert. Anhand detaillierter Überlegungen zum Disproportionierungsprozess in Abhängigkeit von der Herstellung wird auf einen Mechanismus bzw. Antrieb der Strukturbildung geschlossen. Dies führt zur Begründung des hier neu vorgeschlagenen ICM-Modells für die SiO-Struktur, das verträglich mit der Gesamtheit der erzielten Resultate ist.

In **Kapitel 6** werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unter besonderer Betonung der neuen Aspekte zusammengefasst. Schließlich wird der mögliche weitere Weg der Forschung angedeutet.





# Kapitel 2

## Der Kenntnisstand zu Siliziummonoxid

### 2.1 SiO-Modifikationen und Strukturmodelle

Siliziummonoxid ist ein nützliches Material für viele industrielle Anwendungen [Stetter 1973, Friz 1975, Mayer 1975, Friz 1976, Elvers 1993, Klein 1996]. Die schwarze, koksartige Modifikation verwendet man beispielsweise für optische Beschichtungen, für Schutzschichten (Hitzeabschirmung) oder für Isolierschichten in der Elektronik und der Halbleitertechnik. Massives, amorphes SiO kann durch gleichzeitiges Verdampfen von Silizium und Siliziumdioxid im Vakuum bei ca. 1400 °C ( $\text{Si(s)} + \text{SiO}_2\text{(s)} \rightarrow 2\text{SiO(g)}$ ) und Kondensation an einer Fläche hergestellt werden. Die Thermodynamik des Siliziummonoxids ist aus detaillierten Studien bekannt [Ramstad 1961, Kubaschewski 1974, Rocabois 1992, Nagamori 1995]. Auf das Si-O-Phasendiagramm wird in Kapitel 2.2 eingegangen. Das SiO-Gas besteht aus zweiatomigen Molekülen mit einer Silizium-Sauerstoff-Doppelbindung. Es existieren mindestens fünf Modifikationen des massiven SiO [Emons 1967, Stetter 1973, Emons 1975, Elvers 1993] in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit oder der Kondensationstemperatur nach der Verdampfung. Oberhalb von 800 °C entsteht ein gelbbraunes Pulver und bei über 1000 °C ein gelbes Glas. Beide Substanzen sind zumindest teilweise disproportioniert und enthalten Anteile von Si oder SiO<sub>2</sub>, was aus Röntgenbeugungsexperimenten bekannt ist [Stetter 1973]. Unterhalb von 800 °C erhält man eine schwarze, glasartige Form und bei noch niedrigeren Temperaturen die schwarze, koksartige Form des massiven SiO. Abschrecken mittels einer wassergekühlten Vorrichtung führt zu einer schwarzen, faserartigen Modifikation. SiO-Moleküle verbinden sich möglicherweise schon in der Dampfphase vor der Abscheidung zu (SiO)<sub>n</sub>-Ketten oder -Ringen [Wang 1997, Chu 2001]. Es besteht kein Zweifel, dass die makroskopische Stöchiometrie 1:1 durch die Kondensation mit lokaler Stöchiometrie 1:1 festgelegt ist.

Die atomare Struktur des festen SiO konnte bislang nicht eindeutig aufgeklärt werden und wird kontrovers diskutiert. Insbesondere die schwarze, koksartige Modifikation hat das Inte-

resse vieler Forscher gefunden. Sie ist auch die übliche im Handel erhältliche Form. Die physikalischen Eigenschaften von SiO sind jenen von SiO<sub>2</sub> etwas ähnlicher als jenen von Silizium, weil im SiO die doppelte Anzahl von Silizium-Sauerstoff-Bindungen gegenüber der Zahl der Silizium-Silizium-Bindungen existiert. Siliziumatome werden im allgemeinen in tetraedrischer Koordination mit sp<sup>3</sup>-Hybridisierung erwartet. Jedoch findet man oktaedrische Koordination des zentralen Si-Atoms in SiO<sub>2</sub>-Hochdruckphasen wie Stishovit. Es fragt sich, ob eine Struktur mit Stöchiometrie 1:1 durch die Kette Si-O-Si-O als strukturelle Baueinheit oder durch Si(Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Tetraeder aufgebaut werden kann. Besteht die Struktur von SiO aus Ketten und Ringen, d.h. (SiO)<sub>n</sub>-Ketten, die über Si-Si-Bindungen verbrückt sind, oder Si-Ketten, die über O-Atome verbrückt sind? Ist SiO vollständig oder teilweise in Si und SiO<sub>2</sub> disproportioniert? Existieren Regionen der wohlbekannten Phase Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Belot 1991, Hagenmayer 1998]? Gibt es vielleicht eine Disproportionierung in Si<sub>2</sub>O und Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?

Verschiedene Modelle für die räumliche Verteilung der unterschiedlichen stöchiometrischen Regionen im SiO-Festkörper sind in der Literatur besprochen worden. Einige Autoren schlugen vor, SiO sei auf einer mikroskopischen Größenskala in Si und in SiO<sub>2</sub> disproportioniert [George 1979, Etherington 1983]. Andere Autoren sahen SiO als eigenständige Phase, die möglicherweise eine Struktur hat, die aus atomaren Ketten und Ringen aufgebaut ist, z.B. Yasaitis und Kaplow [Yasaitis 1972]. Basierend auf einer Studie von SiO-Dünnschichten (d.h. SiO-Filmen) schlug Philipp das Netzwerkmodell oder Random-Bonding-Modell (RB-Modell) [Philipp 1971, Philipp 1972] eines durchgängigen, nach dem Zufallsprinzip zusammengesetzten Netzwerks mit einer Binomialverteilung von Si(Si<sub>4-x</sub>O<sub>x</sub>)-Tetraedern vor, in dem der Anteil des reinen Silizium-Tetraeders 1/16 ist. Das andere Extrem ist das Random-Mixture-Modell (RM-Modell, auch als Microscopic-Mixture-Modell bezeichnet) [Brady 1959, Temkin 1975] einer Disproportionierung in zwei separierte Phasen von Si und SiO<sub>2</sub>. Dieses Modell wird manchmal beschrieben als eine Mischung einphasiger Bereiche (Cluster) mit Durchmessern von nur 5 bis 10 Å [Neumann 1979]. Diese Beschreibung erscheint jedoch inkonsistent, da die als einphasig bezeichneten Regionen nicht viel größer sind als die Ausdehnung der Phase, die diese Regionen begrenzt bzw. trennt, d.h. das Material wäre von der Grenzschicht dominiert.

RB- und RM-Modell sind idealisierte Extreme. Realistischere Modelle sind das Nanometric-Scaled-Mixture-Modell einer Clustermischung auf nanometrischer Größenordnung mit unterschiedlichen Clustergrößen, oder das Mischphasenmodell mit lokal unterschiedlichen Bindungsverteilungen [Füglein 1999] mit rund einem Drittel reinem Siliziumanteil. Ein anderes Modell für SiO<sub>x</sub> nimmt Siliziumcluster in einer Matrix aus SiO<sub>x+y</sub> an [Hinds 1998a]. Auch ein Modell mit Si-Clustern in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix scheint möglich. Solch ein Modell hat Ähnlichkeit mit dem Schalenmodell [Ni 1981] (und dem Mosaikmodell mit Si-Mikrokristalliten

[Hamasaki 1978]) für SIPOS-Filme (engl.: semiinsulating polycrystalline silicon), welches entgegengesetzt ist zu dem kürzlich vorgestellten Matrixmodell ( $\text{SiO}_2$ -Cluster in einer Si-Matrix) [Deneke 2000]. Auch hierbei nimmt man eine Disproportionierung mit einem Si-Anteil von rund 1/3 an. In dieser Arbeit wird ein neues Modell vorgeschlagen: Das Interface-Clusters-Mixture-Modell (ICM-Modell), das die zwischen den Clustern liegende Grenzschicht (Interface) in Betracht zieht. Das ICM-Modell impliziert, dass viele der Si-Regionen in der SiO-Struktur zu klein sind, um sie einfach als Regionen bezeichnen zu können, die rein aus Silizium bestehen.

Bei Raumtemperatur hat SiO die Tendenz, sich sehr langsam in Si und  $\text{SiO}_2$  zu zersetzen [Finster 1985, Bechstedt 1987]. Einige Überlegungen stehen einer großen Nähe der Struktur zum RB-Modell entgegen. Die Si-O-Bindung ist kürzer und hat höhere Energie als die Si-Si-Bindung. Sie ist die beständigere Bindung, wodurch eine gewisse Asymmetrie während der Strukturbildung verursacht wird. Silizium strebt danach, die Oxidationsstufe (IV) zu erreichen. Zudem ist das RB-Modell bereits experimentell widerlegt worden [Belot 1991, Friede 1996]. In einer ähnlichen Weise können das RM-Modell oder eine makroskopische Mischung als zu extrem angesehen werden. Dies begründet sich aus der lokalen Stöchiometrie während des Kondensationsprozesses. Während der Abscheidung sorgt das SiO-Gas für eine lokale Stöchiometrie 1:1. Eine globale Stöchiometrie 1:1 resultiert zwangsläufig im SiO-Festkörper nach der Abscheidung. Diese Stöchiometrie kann nicht durch einen Disproportionierungsprozess verändert werden. Doch die Ausbildung der SiO-Struktur wird von Umordnungsprozessen begleitet. So ist die SiO-Struktur in hohem Grade vom Herstellungsprozess abhängig. Beispielsweise wird bei der Produktion dünner  $\text{SiO}_x$ -Schichten die RM-artige Struktur durch chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition (CVD)) begünstigt, während Elektronenstrahlverdampfung und Plasmaabscheidung zu einer mehr RB-artigen Struktur führen [Hübner 1980, Lucovsky 1998a]. Die Herstellung von nichtstöchiometrischem  $\text{SiO}_x$  ist bei dünnen Schichten viel einfacher als bei der massiven Form mit hoher Abscheidungsrate. Experimente mit Proben aus unterschiedlichen Herstellungsbedingungen (Abscheidungstemperatur, Abkühlgeschwindigkeit, Abscheidungsrate) zeigen unterschiedliche analytische Resultate. Das SiO-Röntgendiffraktogramm unterscheidet sich von jenem einer Si/ $\text{SiO}_2$ -Mischung oberhalb einer Größenordnung im Nanometerbereich, d.h. es ist keine Überlagerung der Diffraktogramme der beiden Phasen reines Si und reines  $\text{SiO}_2$  [Yasaitis 1972, Neumann 1979]. Chemische Reaktionen von SiO zeigen nicht die Resultate, die für eine einfache Mischung zu erwarten sind [Donhärsl 1994]. Das heißt, weder alle Reaktionen des Siliziums noch alle Reaktionen des Siliziumdioxids können mit Siliziummonoxid beobachtet werden. Daraus lässt sich folgern, dass SiO eine unbekannt morphologische Struktur hat, welche vermutlich eine Disproportionierung auf einer mikroskopischen Ebene ist. Neben möglichen Regionen von  $\alpha$ -Si und  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  kann SiO auch eine neue Struktur umfassen. Die

Stöchiometrie dieser unbekanntes Struktur ist nicht notwendigerweise 1:1, aber es sollte eine Art Suboxid sein, d.h. die mittlere Oxidationsstufe von Silizium ist dabei weder (0) noch (IV).

Der ionisch-kovalente Charakter der Si-O-Bindung [Capron 1997] erlaubt es, die tetraedrische Siliziumkoordination in Oxidationsstufen auszudrücken. Aus den Herstellungsbedingungen ergibt sich die Frage, ob ein Si-Atom immer vier Bindungspartner haben muss, oder ob es manchmal nur drei haben könnte. Emons [Emons 1965, Emons 1975] beschreibt die Möglichkeit der partiellen  $d^{\pi}p$ -Doppelbindungen zwischen Si- und O-Atomen. Selbst wenn die Bedingung tetraedrischer Koordination nicht ausschließlich erfüllt wäre, so muss doch im allgemeinen jedes O-Atom zwei Si-Nachbarn haben. Die Si-Oxidationsstufenverteilung muss den Mittelwert (II) haben (für Stöchiometrie 1:1). Berichtete Resultate [Flank 1991a, Deneke 2000] scheinen eher eine gewisse stöchiometrische Separierung gegenüber einer zufälligen Bindungsverteilung zu stützen. Im Unterschied zu Resultaten hinsichtlich dünner SiO-Schichten [Nguyen 1989] fanden Flank *et al.* [Flank 1991a] kein signifikantes  $Si^{2+}$  im massiven SiO und die Autoren unterstützten Disproportionierung.

Auf der Grundlage der bekannten Daten wurde für diese Arbeit die folgende Idee entwickelt, deren Berücksichtigung wichtig für die Entwicklung eines Strukturmodells ist. Während der von SiO-Molekülen ausgehenden Bildung der SiO-Struktur werden nicht nur freie Si-Bindungen gesättigt, sondern auch O-Si-Bindungen werden gelöst, und die entsprechenden O-Atome werden mit anderen Si-Atomen verbunden. Brücken-O-Atome werden zwischen ursprünglichen  $(SiO)_n$ -Ketten eingebaut und Si-Atome werden vorübergehend frei. Da dieser Prozess unvollendet bleibt, kann die resultierende Struktur des amorphen Siliziummonoxids als eingefrorener Nichtgleichgewichtszustand angesehen werden. Schließlich verursacht die Tendenz zur Disproportionierung, welche sich natürlicherweise auf die Suboxidregion beschränkt, ein Verengen dieser Region und führt zu einer dünnen Grenzschicht zwischen Si- und  $SiO_2$ -Clustern. Um nun die Struktur dieses ungewöhnlichen (absonderlichen, engl.: strange [Klein 1996]) Materials zu erhellen, musste eine Reihe von Methoden angewendet werden, wie in Kapitel 3 beschrieben ist.

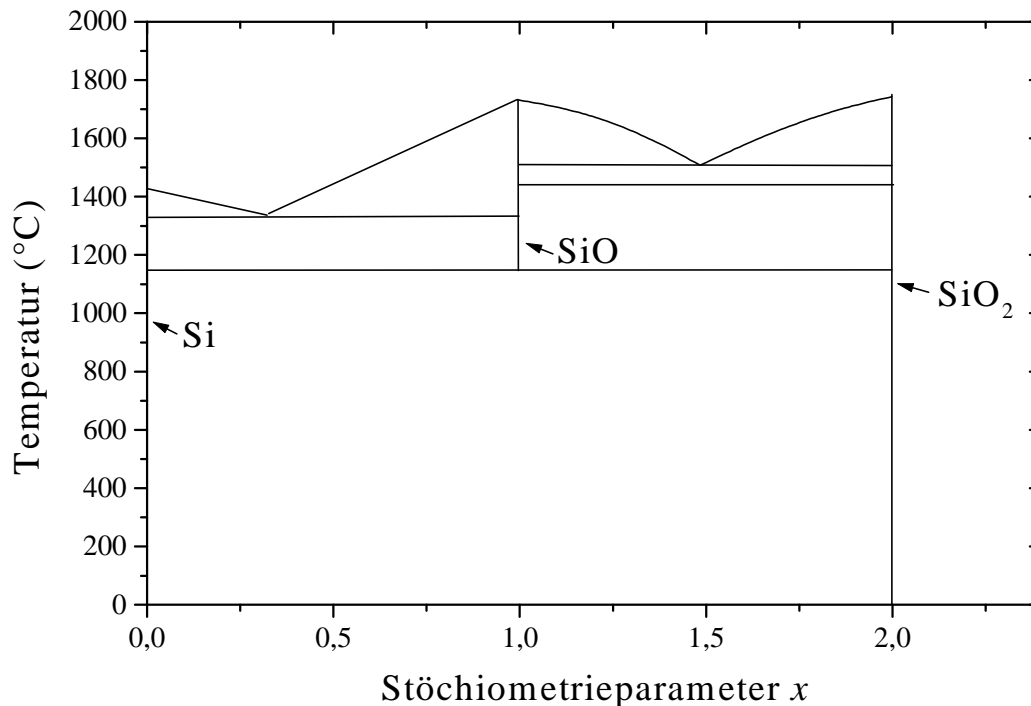
## 2.2 Das Silizium-Sauerstoff-Phasendiagramm

Für lange Zeit wurde in der Literatur ein aus heutiger Sicht nicht mehr haltbares Si-O-Phasendiagramm dargestellt (Abbildung 2.1) [Berezhnoi 1960, Shunk 1969]. Es enthält für Temperaturen zwischen ca. 1180 °C und ca. 1720 °C eine hypothetische SiO-Phase. Die postulierte Existenz einer solchen Phase beruht auf einer Untersuchung von Brewer und Edwards [Brewer 1954]. Dabei wurde mittels Hitze und Unterdruck ein Quarzröhrchen um ein gleich-

zeitig „gesintertes“ Si/SiO<sub>2</sub>-Gemisch (disproportioniertes SiO-Gemisch) gezogen. Die Autoren folgerten für das Gemisch einen höheren Schmelzpunkt als für SiO<sub>2</sub> (Quarz), nachdem das Röhrchen trotz Erhitzung an der Mitte der Gemischposition zuerst an seiner Engstelle am Ende des Gemischs riss. Des weiteren beobachteten Brewer und Edwards eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit eines mittels Stromdurchfluss erhitzten Si/SiO<sub>2</sub>-Gemischs oberhalb von ca. 1180 °C und somit die damit verbundene Abnahme der Leitfähigkeit bestimmenden Si-Anteils. Sie schlossen daraus auf die Existenz einer Phasenumwandlung  $\text{Si(s)} + \text{SiO}_2\text{(s)} \rightarrow 2\text{SiO(s)}$  des disproportionierten SiO-Gemischs hin zu einer festen SiO-Phase. Die Annahme einer solchen Phase wurde später revidiert, da Brewer und Greene [Brewer 1957] mittels Differenz-Thermoanalyse die Existenz von reinem Si auch im Verbund mit überschüssigem SiO<sub>2</sub> am Schmelzpunkt von Si (ca. 1417 °C) anhand der Schmelzwärme nachweisen konnten. Für das Si/SiO<sub>2</sub>-Gemisch der weiter oben beschriebenen Schmelzpunktuntersuchung nahmen die Autoren dann eine Phase SiO<sub>x</sub> mit  $x$  nahe bei 2 an, der sie eine möglicherweise höhere Viskosität als für SiO<sub>2</sub> zuschrieben. In Anbetracht einer möglichen mechanischen Schwächung des Materials des Röhrchens belegt das Experiment jedoch vielleicht nur, dass der Schmelzpunkt des Gemischs nicht nennenswert niedriger als der von SiO<sub>2</sub> ist, was z.B. auch für den Fall von Si-Kristalliten in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix vorstellbar ist. Die Abnahme der Leitfähigkeit wurde von den Autoren schließlich auf die möglicherweise unzureichende Reinheit des verwendeten Siliziums zurückgeführt. Die hypothetische SiO-Phase blieb jedoch in veröffentlichten Phasendiagrammen präsent, und auch spätere Experimentatoren hielten sie für nachweisbar. So folgerten Ekhult und Carlberg [Ekhult 1989] ihre Existenz im Gleichgewicht zwischen SiO<sub>2</sub> und flüssigem Si (Si(l)) aus dem Vergleich der gemessenen Löslichkeit bzw. Konzentration von Sauerstoff im Silizium mit theoretischen Berechnungen. Jedoch ermittelten die Autoren wahrscheinlich aufgrund eines Konzentrationsgradienten eine zu niedrige O-Konzentration im flüssigem Si in Koexistenz mit SiO<sub>2</sub>.

Im Hinblick auf die Struktur der hypothetischen SiO-Phase ist zu betonen, dass eine RM-artige Struktur offenbar ausscheidet, da es dann keinen Unterschied (Übergang) zu der Struktur unterhalb der angenommenen Übergangstemperatur und also gar keinen Übergang gäbe. Eine RB-artige Struktur dürfte nicht nur einen niedrigeren zu erwartenden Schmelzpunkt haben als SiO<sub>2</sub>, sondern die Stöchiometrie  $x$  einer solchen Phase SiO<sub>x</sub> wäre auch unbestimmt bzw. willkürlich, d.h. möglicherweise von der Eduktzusammensetzung abhängig. Hätte Brewer mit Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Edukt und ähnlichen Versuchsergebnissen die Stöchiometrie 2:3 in der postulierten Phase vermutet? Es ist zudem völlig unklar, in welchem Umfang der SiO<sub>2</sub>-Anteil des Gemischs an einer hypothetischen Phasenumwandlung beteiligt wäre. Auch eine einphasige Suboxidstruktur, wie sie allenfalls für Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur vorstellbar ist, ist wie eine kristalline Struktur unplausibel, da diese beispielsweise eine bestimmte Ringstatistik voraussetzt, die bei der disproportionierten Ausgangssubstanz nicht zu erwarten ist. In jedem

Fall lässt sich diese Phase nicht bei einem bestimmten Wert für  $x$  in das Si-O-Phasendiagramm eintragen. Auch die Stöchiometrie einer Struktur gemäß Si in  $\text{SiO}_2$ -Matrix ist nicht unabhängig vom Eduktgemisch festgelegt.

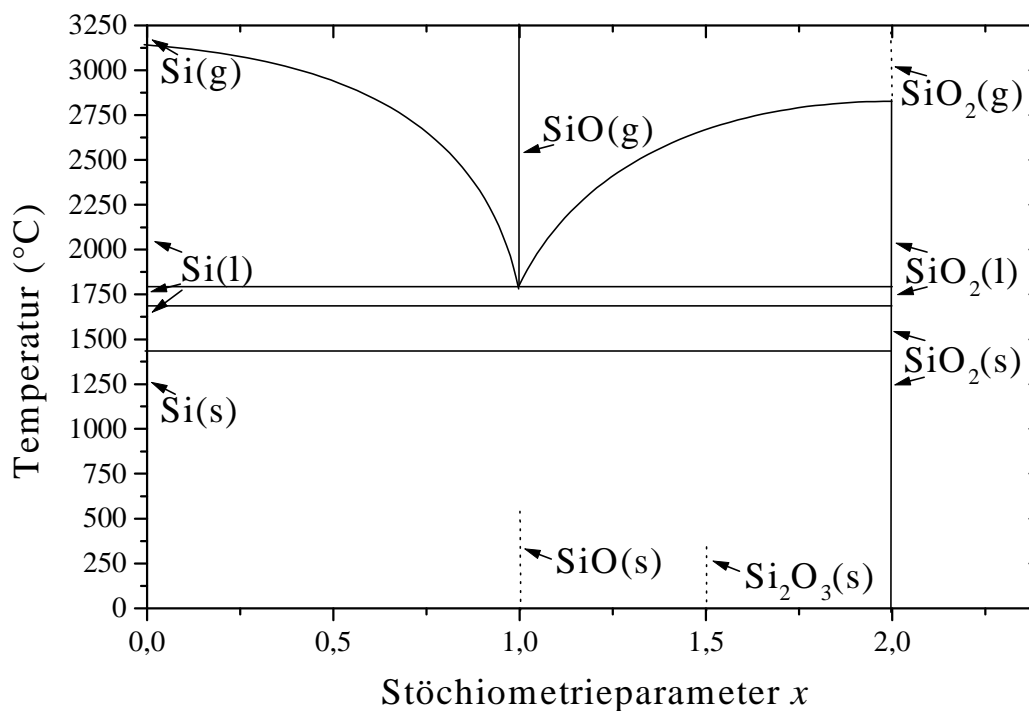


**Abbildung 2.1:** Ein früheres, hypothetisches Phasendiagramm des Silizium-Sauerstoff-Systems bzw. für  $\text{SiO}_x$  als Funktion des Sauerstoffgehaltes  $x$ , das eine stabile, feste SiO-Phase enthält [Bereznoi 1960, Shunk 1969]. Es enthält auch ungeklärte Phasengrenzen.

Im Gegensatz zur Meinung von Brewer und Edwards [Brewer 1954] ist es im Fall der Existenz einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix mit sehr kleinen Si-Kristalliten nach heutiger Kenntnis nicht ausgeschlossen, dass es bereits bei Temperaturen unterhalb von ca. 1200 °C zum Schmelzen von Si-Kristalliten und damit zur Abnahme der Leitfähigkeit kommen kann. Kleinstkristallite können größenabhängig einen stark erniedrigten Schmelzpunkt haben, wenn sie nicht durch Anlagerung von umgebendem Material wachsen können [Goldstein 1996]. Die Leitfähigkeit dürfte dabei empfindlicher gestört sein als die Stabilität der festen Gesamtsubstanz. Insgesamt erscheint eine Struktur mit einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix am wahrscheinlichsten.  $\text{SiO}_2$ -Anteil und Schmelzpunkt sind nur wenig beeinflusst. Die postulierte stabile, feste SiO-

Hochtemperaturphase hat eine unbestimmte Stöchiometrie, und weder ihre Struktur noch der Schmelzbereich sind plausibel.

Hertl und Pultz [Hertl 1967] zeigten, dass mit steigender Temperatur und insbesondere auch über den Temperaturbereich der hypothetischen Phasenumwandlung hinweg die Disproportionierung von SiO plausiblerweise immer weiter zunimmt. Sie beobachteten ferner, dass dabei auch die Größe neu entstandener Si-Kügelchen zunimmt. Dabei ist die Verdampfung der jeweils äußersten Atomlagen von SiO auch in Argonatmosphäre mit Normaldruck zu beobachten. Als Erklärung für die verminderte Leitfähigkeit kommen noch die mögliche lokale Bildung von gasförmigem SiO und die mögliche Verdichtung (z.B. bei vorübergehendem Schmelzen) von Si-Regionen, die zu einem Verlust von Kontakten führen kann, in Frage.



**Abbildung 2.2:** Ein Vorschlag nach neuer Kenntnis für das Phasendiagramm des Silizium-Sauerstoff-Systems bzw. für  $\text{SiO}_x$  als Funktion des Sauerstoffgehaltes  $x$  [Johnson 1968, Wriedt 1990, Hallstedt 1992]. Vertikale Linien bezeichnen Phasen mit exakter Stöchiometrie. Horizontale Linien markieren Grenzen von Phasengebieten. Gepunktete Linien zeigen metastabile Phasen. Der genaue Verlauf der Linien ist unsicher.

Auch die in älteren Si-O-Phasendiagrammen aus der Literatur angenommenen Eutektika zwischen Si und SiO sowie zwischen SiO und SiO<sub>2</sub> sind als rein hypothetisch in Frage zu stellen. Wahrscheinlicher ist zunächst ein einfaches Eutektikum zwischen Si und SiO<sub>2</sub> [Shunk 1969]. Aus heutiger Sicht sind Eutektika nur an den Rändern des Bereichs mit  $0 \leq x \leq 2$  denkbar [Johnson 1968, Wriedt 1990]. Nahe beim Schmelzpunkt von reinem Si hat sich dies wegen der unterschiedlichen O-Löslichkeit in Si(s) und Si(l) bestätigt [Jackson 1988, Hallstedt 1992]. Des weiteren legitimiert sich die Eintragung von SiO (im Fall RM-artiger Struktur) unterhalb von ca. 600 °C und insbesondere von Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (enthält nur Si<sup>3+</sup>) unterhalb von ca. 200 °C [Belot 1991] als metastabile Phasen im Phasendiagramm, weil sich SiO und Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Gegensatz zu reinem Si vollständig in Flusssäure (HF) auflösen lassen, denn sie enthalten im Gegensatz zu Si keine Si-Phasenregionen. Somit dürfte das Si-O-Phasendiagramm in Abbildung 2.2 dem heutigen Kenntnisstand entsprechen.



## Kapitel 3

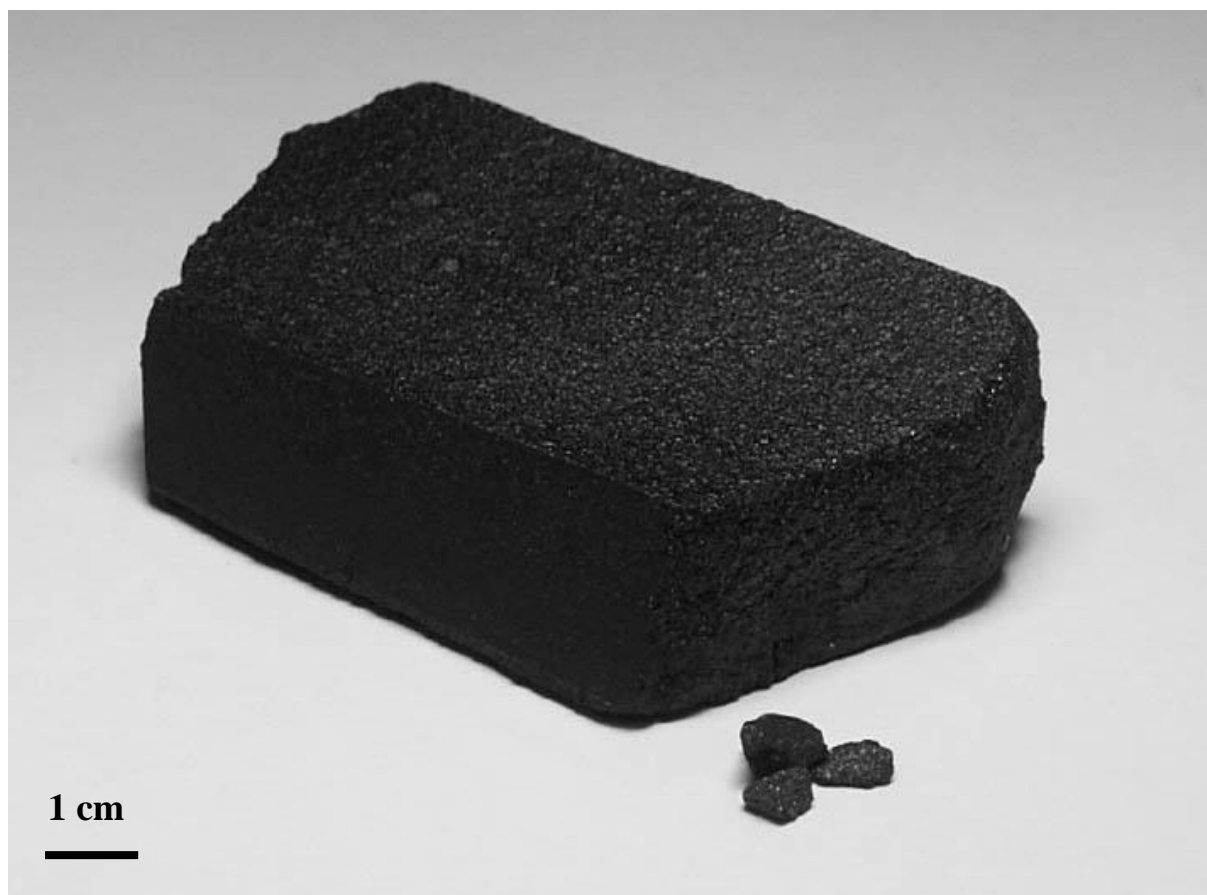
# Experimentelle Untersuchungen an SiO

Es wurden Patinal<sup>®</sup>-SiO-Massivproben von der Firma Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) untersucht. Sie wurden in einer Induktions-Vakuumsinteranlage hergestellt. Diese besteht aus einem zylindrischen Rezipienten aus Quarzglas mit 700 mm im Durchmesser und 2000 mm Höhe, in welchem sich ein induktiv beheizbarer Graphitzylinder befindet. In einem Koppelzylinder befindet sich ein Tiegel aus Graphit mit dem Rohstoffgemisch. Über dem Tiegel steht ein Auffangzylinder aus Molybdänblech (Durchmesser etwa 600 mm, Höhe etwa 800 mm). Durch geeignete Steuerung der Leistung und durch entsprechende Anordnung von Induktionsspule, Koppelzylinder, Tiegel und Auffangzylinder erreicht man, dass am Auffangblech diejenige Temperatur herrscht, bei der SiO in der gewünschten Form entsteht.

Für die Probenherstellung erhitze man ein homogenes Gemisch aus Siliziumpulver und Siliziumdioxidpulver (ein Mol Si auf ein Mol SiO<sub>2</sub>) auf ca. 1400 °C und ließ das entstandene Gas bei ca. 600 °C kondensieren. Die Abscheidungsrate betrug ungefähr 25 Millimeter in 40 Stunden (2000 Å/s) bei einem Restgasdruck von höchstens 10<sup>-6</sup> bar. Die massive Substanz (Abbildung 3.1) erscheint im Lichtmikroskop als braunes Pulver. Ihre Dichte wurde mittels Pyknometrie zu 2,19 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Mittels Quecksilber- porosimetrie wurde ein Porenvolumenanteil von weniger als 2 Vol.-% ermittelt. Die 1:1-Stöchiometrie der Siliziumsuboxidproben (SiO<sub>x</sub>,  $x \approx 1$ ) wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse (engl.: energy dispersive X-ray analysis (EDX)) und chemischer Analyse (Heißgasextraktion) überprüft und bestätigt.

Röntgenbeugung wurde mit einem Diffraktometer der Marke Seifert XRD 3003 PTS mit Ag-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt, deren aus Ag-K $\alpha_1$  und Ag-K $\alpha_2$  zusammengesetzte und gemittelte Wellenlänge einem Wert von  $\lambda = 0,5609 \text{ \AA}$  entspricht. Dabei kamen ein Pd-K $\beta$ -Filter und ein Szintillationsdetektor SZ 20/SE der Firma Seifert zum Einsatz. Die verwendete Ag-Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 55 kV und einem Strom von 25 mA betrieben. Beugung mittels monochromatischer Synchrotronstrahlung wurde am Pulverdiffraktometer B2 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) (Hamburg, Deutschland) mit

der Wellenlänge  $\lambda = 0,504 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die Experimente wurden an Luft unter Standardbedingungen und mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Der maximal zugängliche Wertebereich für den Beugungswinkel  $2\theta$  lag bei  $167^\circ$  im Labordiffraktometer und bei  $135^\circ$  am B2. Damit hatte der Betrag des Streuvektors  $k = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$  sein Maximum bei  $k_{\max} = 22,26 \text{ \AA}^{-1}$  im Fall der konventionellen Beugung und bei  $k_{\max} = 23,03 \text{ \AA}^{-1}$  im Fall der Beugung am Synchrotron.



*Abbildung 3.1: Ein Brocken des massiven, koksartigen Siliziummonoxids, der in Form eines ca. 2 bis 2,5 cm dicken Zylindermantelsegments anfällt.*

Neutronenbeugung wurde am Instrument D4 des Instituts Laue-Langevin (Grenoble, Frankreich) mit der Wellenlänge  $\lambda = 0,5026 \text{ \AA}$ , einem Rh- $\lambda/2$ -Filter und einem Cu(220)-Monochromator unter Umgebungsbedingungen bei einem Luftdruck unterhalb von 1 Pa durchgeführt. Bei einer Auflösung von ungefähr  $\Delta k/k = 0,03$  wurde  $k_{\max} = 23,75 \text{ \AA}^{-1}$  erreicht.

Elektronendiffraktogramme wurden am Max-Planck-Institut für Metallforschung (Stuttgart, Deutschland) aufgenommen, indem man ein Transmissionselektronenmikroskop der Marke Zeiss EM912 mit Energiefilter verwendete. Es wird bei einer Beschleunigungsspannung von

120 kV betrieben, die eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,03349 \text{ \AA}$  liefert. Die belichteten Bildplatten wurden ausgelesen, und die Intensitäten wurden mittels Anwendung des Programms ELD [Weirich 2000] ausgewertet. Es wurde  $k_{\max} = 17,37 \text{ \AA}^{-1}$  erzielt. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: high resolution transmission electron microscopy (HRTEM)) und damit verbundene EDX-Analyse wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop der Marke Philips CM20 bei 200 kV durchgeführt. Für das Elementverteilungsbild aus der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (engl.: electron energy-loss spectroscopy (EELS)) wurde ein Gatan-Imaging-Filter (GIF) in Verbindung mit einem Transmissionselektronenmikroskop der Marke Jeol JEM3010 bei 300 kV benutzt.

Experimente zur Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur (engl.: X-ray absorption near-edge structure (XANES)) (auch bezeichnet als Nahkanten-Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl.: near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS))) an der Si-K-Absorptionskante fanden am Strahlrohr KMC-1 der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) (Berlin, Deutschland) statt. Dabei wurde ein InSb(111)-Monochromator verwendet und im Reflexionsmodus gemessen. Die Energieauflösung betrug  $E/\Delta E \approx 3500$ . Zur Detektion der Fluoreszenzausbeute wurde eine Photodiode benutzt, die ein gutes Signal-Untergrund-Verhältnis gewährleistet. Zwischen einfallendem Strahl und Proben sowie zwischen Proben und Detektor lag jeweils ein Winkel von  $45^\circ$ .

Untersuchungen der Energieverlust-Nahkantenstruktur (engl.: energy-loss near-edge structure (ELNES)) der Si-K-Kante und weitere Untersuchungen mittels HRTEM wurden mit einem Philips CM12 Mikroskop bei 120 kV durchgeführt. EEL-Spektren wurden mit einem mit dem Mikroskop verbundenen parallelen Elektronen-Energieverlust-Spektrometer der Marke Gatan DigiPEELS 766 aufgenommen. Die Nullverlustpeak-Halbwertsbreite lag bei ca. 0,7 eV. Die Spektren wurden von ca. 75 nm dicken Regionen bei einem bestrahlten Bereich von  $1 \mu\text{m}$  im Durchmesser aufgenommen, woraus sich ein untersuchtes Volumen von  $0,06 \mu\text{m}^3$  ergibt. Die Dispersionseinstellungen waren 0,1 eV/Kanal mit einer Datenerfassungszeit von 30 s. Während der EELS-Untersuchungen wurden keine nachweisbaren Veränderungen der ELNES der Si-K-Kante aufgrund von Elektronenstrahlschädigung beobachtet.

Für Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) wurden drei Proben *in situ* im UHV mit einem niedrigen Druck unterhalb von  $10^{-7} \text{ Pa}$  vorbereitet: Eine Probe wurde gebrochen, um eine saubere Bruchfläche zu erhalten, die zweite wurde mit einer Diamantfeile gekratzt, und die dritte wurde sputtergereinigt. Messungen wurden mit einem Spektrometer der Marke Physical Electronics PHI 5600 XPS mit Mg-K $\alpha$ -Strahlung (1253,6 eV), bei 350 W Eingangsleistung, einem analysierten Bereich von  $400 \mu\text{m}$  im Durchmesser, Passenergie (Analysator-Energiefenster) 12 eV und dem Akzeptanzwinkel

$\alpha = 45^\circ$  zum Analysator durchgeführt. Die Röntgenstrahlquelle befand sich bei  $54,7^\circ$  relativ zu der Analysatormittellinie. Es wurde  $\text{Ar}^+$ -Sputtern mit 3,5 keV Ionenenergie auf einem Bereich von  $(2 \text{ mm})^2$  angewendet.

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Daten aus der Kernresonanzspektroskopie (engl.: magic angle spinning (MAS), nuclear magnetic resonance (NMR)) wurden mit einem NMR-Spektrometer der Marke Bruker ASX-400 gesammelt, welches bei 9,4 T und 79,49455 MHz arbeitet. Die Rotationsfrequenz betrug einmal 5500 Hz und ein anderes Mal 4550 Hz. Es wurde jeweils eine Pulsbreite von 4  $\mu\text{s}$  verwendet. Die eingestellte Relaxationsverzögerungszeit betrug 1200 s unter Berücksichtigung der zu Beginn des Experiments ermittelten Relaxationszeit  $T_1$ .

Untersuchungen mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie (engl.: electron spin resonance (ESR)) erfolgten mit unterschiedlicher Mikrowellenfrequenz  $\nu$ . Im X-Band ( $\nu \approx 9,5 \text{ GHz}$ ) wurde ein Spektrometer der Marke Bruker ER 2000D-SRC (Resonator Bruker ER4118X-MD-5) bei einer Mikrowellenleistung von 8  $\mu\text{W}$  verwendet, im Q-Band ( $\nu \approx 34 \text{ GHz}$ ) wurde ein Bruker ER 051 QG (Resonator Bruker ER 5106 QT) bei 300  $\mu\text{W}$  verwendet, und im W-Band ( $\nu \approx 94 \text{ GHz}$ ) wurde ein Bruker ESP 900 W (Fabry-Perot-Resonator) bei 800  $\mu\text{W}$  verwendet. Für SQUID-Magnetometrie mittels eines supraleitenden Quanten-Interferenz-Detektors (engl.: superconducting quantum interference device) wurde jeweils ein Magnetometer MPMS XL der Firma Quantum Design bei einem Magnetfeld von 3500 G und bei 5000 G verwendet.

Die massiven SiO-Stücke wurden lediglich hinsichtlich der erforderlichen Probengrößen präpariert (Temperatur ist gegebenenfalls explizit angegeben.). So wurde für Elektronenbeugung, Mikroskopie, EELS und NMR die Substanz gemörsert, für ESR und Magnetometrie wurden kleine Körner verwendet, XPS wurde an Bruchflächen gemessen, und für Röntgen- und Neutronenbeugung konnte ein massiver Block benutzt werden. XANES-Messungen wurden für eine Massivprobe und zusätzlich für Dünnschichtproben bzw. Filme (ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke SiO-Schicht auf Ge-Substrat, abgeschieden bei 300  $^\circ\text{C}$  mit rund 10  $\text{\AA}/\text{s}$  in der oben beschriebenen Anlage) ausgeführt. Im Fall von vergleichenden Messungen von Si oder  $\text{SiO}_2$  waren Proben in analoger Weise präpariert. Mit Ausnahme der SQUID-Experimente wurden alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.<sup>1</sup>

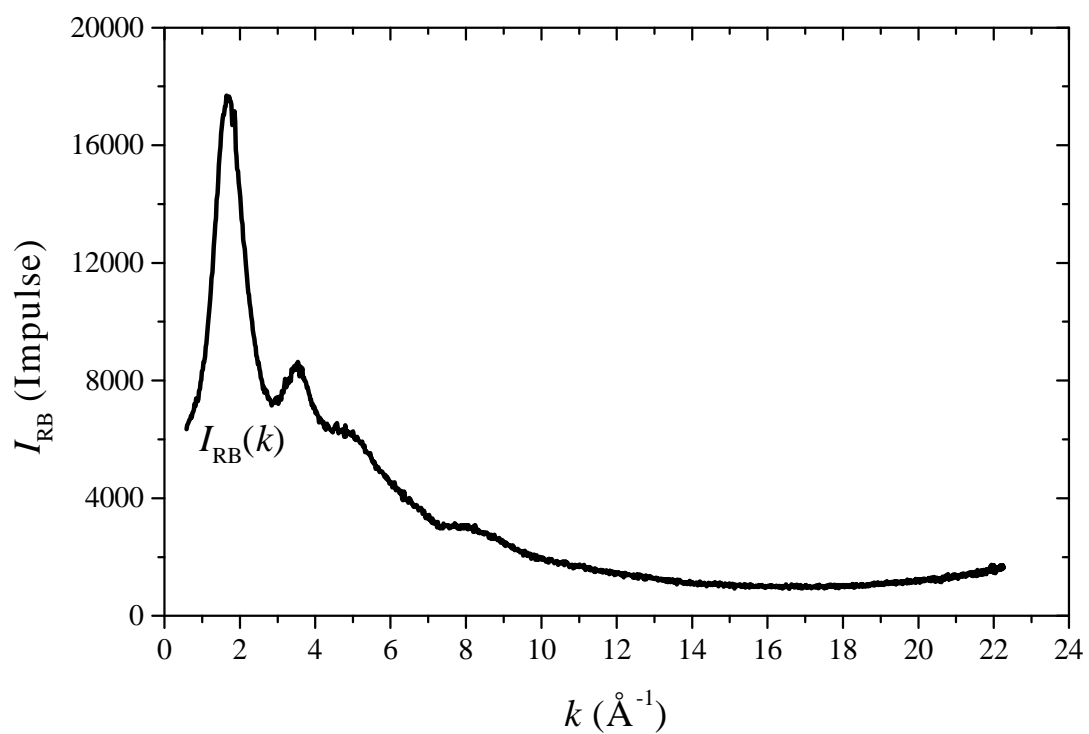
---

<sup>1</sup> Einige Untersuchungen wurden freundlicherweise von Wissenschaftlern an auswärtigen Instituten durchgeführt. Näheres findet man in der Danksagung.

# Kapitel 4

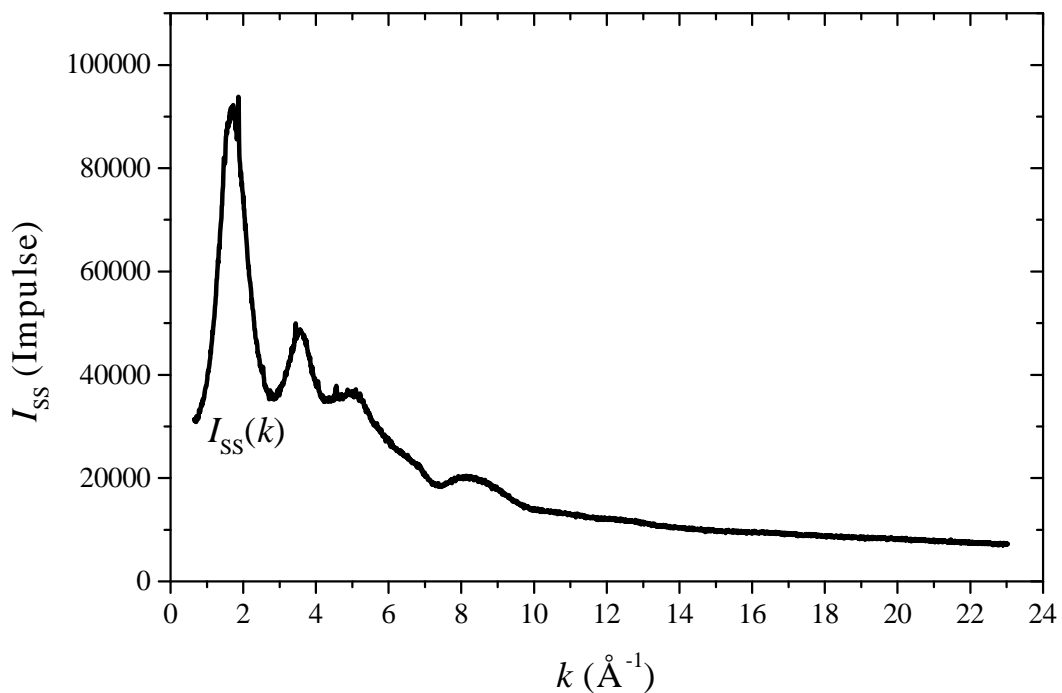
## Resultate der Untersuchungen an SiO

### 4.1 Diffraktometrie

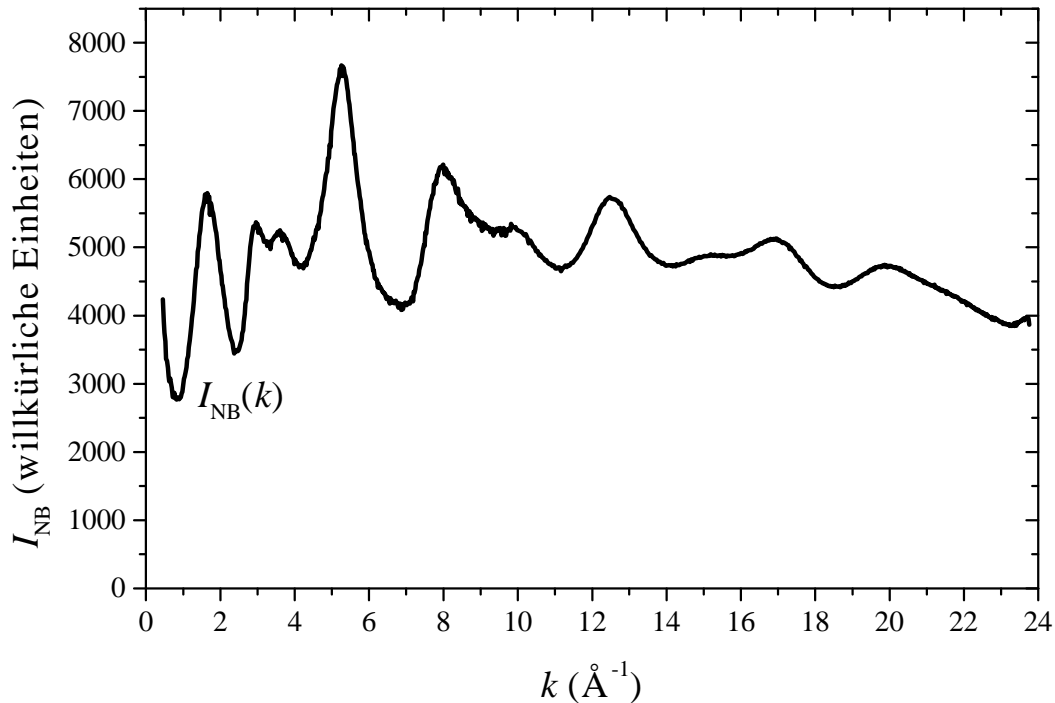


*Abbildung 4.1: Diffraktogramm für SiO, gemessen mittels Röntgenbeugung (RB) mit Ag-Röhre.*

Die Diffraktogramme aus der Röntgenbeugung (Abbildung 4.1) und aus der Synchrotronbeugung (Abbildung 4.2) zeigen gute Übereinstimmung bei den wesentlichen Merkmalen der Messkurven. Da während der Durchführung bei beiden Experimenten kein für die relativ kurze Wellenlänge ausgelegter Analysator (sekundärseitiger Monochromator) verfügbar war, zeigen sich deutlich individuell unterschiedliche Einflüsse auf die gemessene Intensität speziell im Bereich größerer Werte für  $k$ . Diese lassen sich vor allem auf den Untergrund und inelastisch gestreute Anteile zurückführen. Da die Bestimmung der notwendigen Korrekturen (siehe unten) für die konventionelle Röntgenbeugung im Labor aufgrund deutlich häufiger verfügbarer Messzeiten günstiger ist, wurde jene Messung für die weitere Auswertung verwendet. Zudem enthält das Synchrotrondiffraktogramm gewisse Anzeichen (kleine Spitzen) für gelegentliche Kristallisation in der Probe, was möglicherweise durch die hohe Intensität des Primärstrahls und daraus resultierende hohe lokale Energiezufuhr begünstigt ist. Daher kann eine Veränderung der ursprünglichen Struktur durch die Messung nicht völlig ausgeschlossen werden.

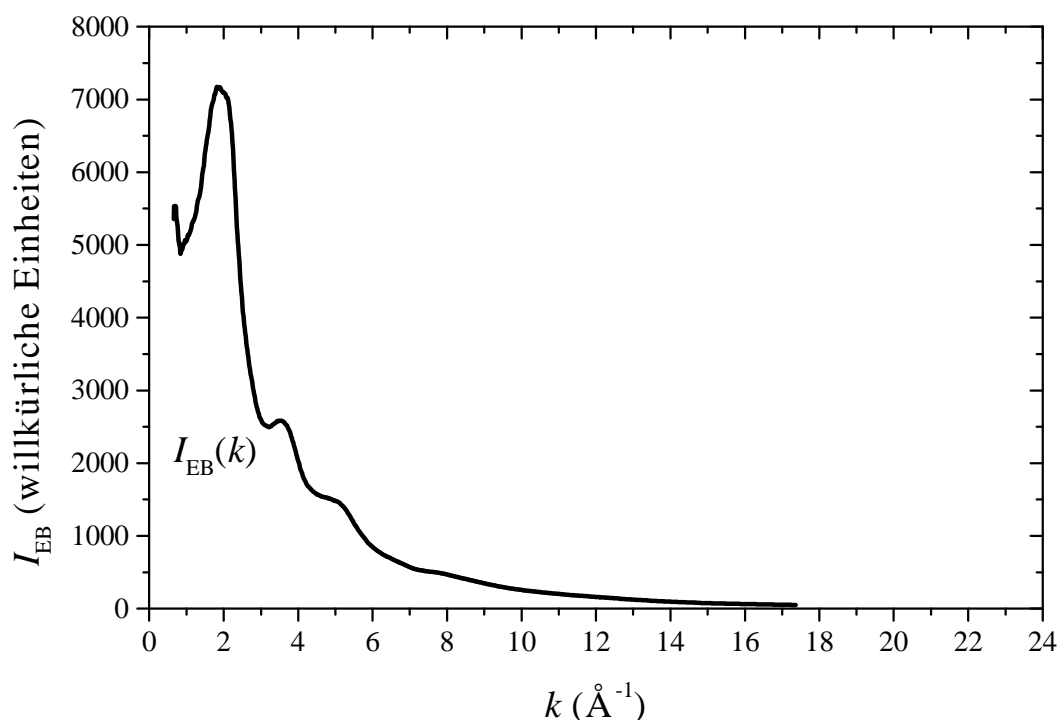


**Abbildung 4.2:** Diffraktogramm für SiO, gemessen mittels Synchrotronstrahlung (SS).



**Abbildung 4.3:** Diffraktogramm für  $\text{SiO}_2$ , gemessen mittels Neutronenbeugung (NB).

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen das Neutronen- bzw. das Elektronendiffraktogramm. Um drei partielle radiale Verteilungsfunktionen zu erhalten, wurde eine kombinierte Auswertung der unabhängigen Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt. Hier ist  $\rho_{ij}(r)$  die Dichte der Atome vom Typ  $j$  im Abstand  $r$  von einem Atom (Aufatom) von Typ  $i$ . Die allgemeine Definition für die (totale) Paarverteilungsfunktion (engl.: pair distribution function (PDF), auch Korrelationsfunktion genannt), bei der Peakflächen direkt mit der atomaren Koordinationszahl zusammenhängen, ist  $G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0)$ . Dabei geht  $G(r)$  aus der Fouriersinustransformation einer mit  $k$  multiplizierten Interferenzfunktion  $i(k)$  (siehe unten) hervor. Die mittleren Anzahldichten der Atome waren  $\rho_0(a\text{-Si}) = 0,050 \text{ \AA}^{-3}$  [Gereben 1994],  $\rho_0(a\text{-SiO}) = 0,060 \text{ \AA}^{-3}$  und  $\rho_0(a\text{-SiO}_2) = 0,066 \text{ \AA}^{-3}$ . Die (totale) radiale Verteilungsfunktion (engl.: radial distribution function (RDF)) ist  $4\pi r^2 \rho(r) = rG(r) + 4\pi r^2 \rho_0$  [Warren 1990]. Es wird (partielles)  $rG_{ij}(r)$  dargestellt (siehe unten), um die beste Ansicht über Peaks bei größerem  $r$  zu geben.



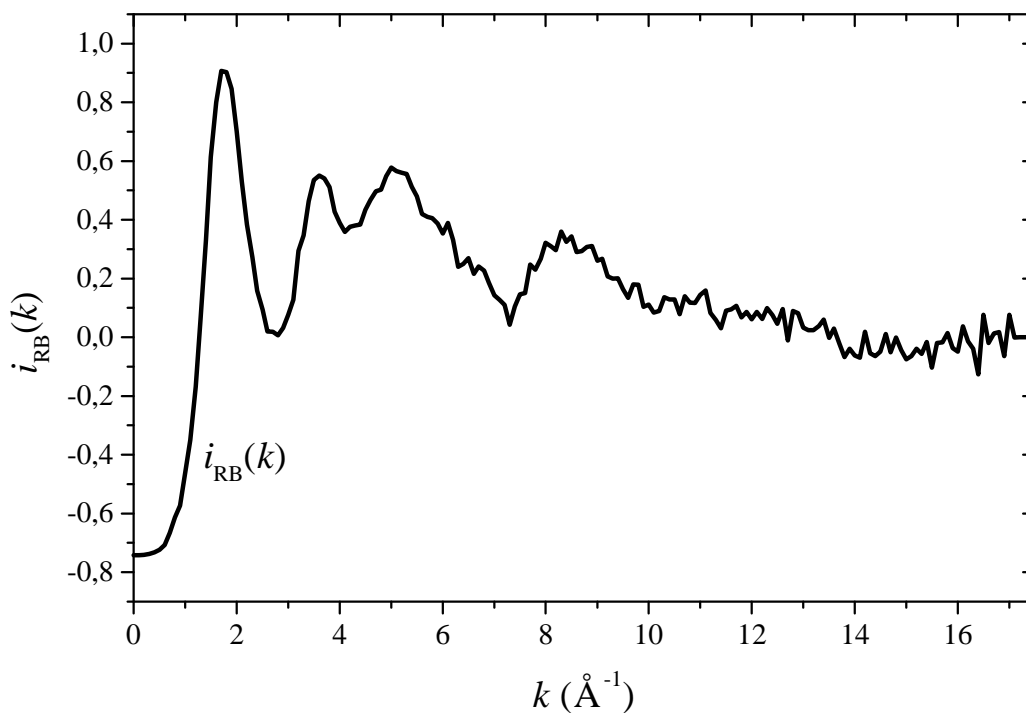
**Abbildung 4.4:** Diffraktogramm für SiO, gemessen mittels Elektronenbeugung (EB).

Um drei Strukturfaktoren  $S(k)$  aus den gemessenen Intensitäten zu ermitteln, wurde für alle drei Experimente zuerst eine Standarddatenreduktion durchgeführt. Diese umfasst eine Untergrundsubtraktion, notwendige Korrekturen (z.B. für Absorption oder Polarisation) [Segmüller 1985], die Berücksichtigung des inkohärent gestreuten Anteils und das Anwenden eines Normierungsfaktors für die Umrechnung der kohärent gestreuten Intensität  $I_{\text{koh}}$  in die jeweilige Einheit der für die Atomsorte  $i$  (d.h. Si oder O) mit dem Zählindex  $i$  (d.h. 1 oder 2) spezifischen atomaren Streuamplitude (Formfaktor)  $f_i(k)$  zum Quadrat. Im Fall der Röntgenbeugung sind die  $f_i(k)$  Vielfache der Streulänge eines Elektrons bei  $k = 0 \text{ \AA}^{-1}$  (elektronische Einheiten), bei Neutronenbeugung hat man von  $k$  unabhängige  $f_i$  in Femtometer und für Elektronenbeugung  $f_i(k)$  in Ångström. Um Interferenzfunktionen  $i(k)$  (Abbildungen 4.5 bis 4.7) gemäß Gleichung 4.1 (für  $M = 2$  Atomsorten mit der Konzentration  $c_i = 0,5$ ) erhalten zu können, wurden Atomstreuamplituden für Röntgenstrahlen von Hubbell *et al.* [Hubbell 1975] interpoliert, und für Elektronen wurde die Formel von Jiang und Li [Jiang 1984] angewendet.



Als Atomstretulängen für Neutronen wurden die Werte 4,15 fm für Silizium und 5,803 fm für Sauerstoff verwendet.

$$S(k) = i(k) + 1 = \frac{I_{\text{koh}}(k) - \left(\sum_{i=1}^M c_i f_i^2(k) - \left(\sum_{i=1}^M c_i f_i(k)\right)^2\right)}{\left(\sum_{i=1}^M c_i f_i(k)\right)^2} \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.5:** Interferenzfunktion  $i_{\text{RB}}(k)$  für SiO aus den Röntgenbeugungsdaten.

Die Datenauswertung erfolgte gemäß des Faber-Ziman-Formalismus' [Faber 1965], worin die hier vorkommende Fouriersinustransformation (Gleichung 4.2) und der Zusammenhang zwischen dem totalen Strukturfaktor  $S(k)$  und den partiellen Struktur Faktoren  $S_{ij}(k)$  (Gleichung (4.3)) beschrieben sind, die im Reverse-Monte-Carlo-Programm MCGR [Zetterström 2000] implementiert sind. Die Berechnung von  $G_{ij}(r)$  aus  $i_{ij}(k)$  und der Zusammenhang zwischen  $i_{ij}(k)$  und  $i(k)$  sind analog zu den Gleichungen 4.2 und 4.3.

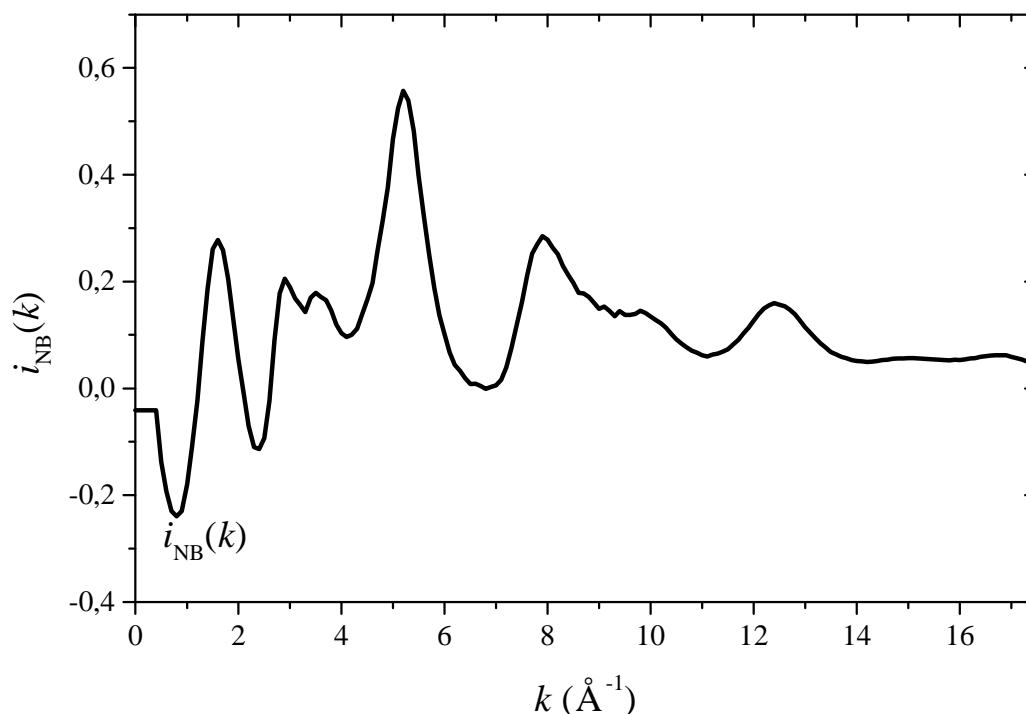


Abbildung 4.6: Interferenzfunktion  $i_{NB}(k)$  für SiO aus den Neutronenbeugungsdaten.

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k i(k) \sin(rk) dk \quad (4.2)$$

$$S(k) = \frac{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i c_j f_i(k) f_j(k) S_{ij}(k)}{\left( \sum_{i=1}^M c_i f_i(k) \right)^2} \quad (4.3)$$

Es wurden die totalen (Abbildungen 4.8 bis 4.10) und die drei gleichzeitig ausgewerteten partiellen radialen Verteilungsfunktionen von SiO erhalten. Für letztere wurden alle Struktur-faktoren  $i(k) + 1$  auf  $k_{\max} = 23,75 \text{ \AA}^{-1}$  verlängert, indem nötigenfalls null für  $i(k)$  bei höheren  $k$ -Werten hinzugefügt wurde. Dieser Wert von  $k_{\max}$  entspricht im realen Raum einer Auflösungs-grenze von  $\Delta r \approx 2\pi/k_{\max} \approx 0,265 \text{ \AA}$ . Die Positivitätsbedingung und die jeweils als bei  $1,4 \text{ \AA}$  liegend angesetzte Hartkugelausschlussgrenze von  $\rho(r)$  bzw.  $\rho_{ij}(r)$  bedingen scharfkan-

tige Merkmale am Grundniveau der Kurven und teilweise einen Peak bei  $1,4 \text{ \AA}$ , der keinem realen Atomabstand entspricht. Dies zeigt sich besonders bei der relativ fein strukturierten  $rG(r)$ -Kurve aus den Elektronenbeugungsdaten (Abbildung 4.10). Offenbar bedingt die stärkere Strukturierung in der Interferenzfunktion  $i_{EB}(k)$  im Vergleich zu  $i_{RB}(k)$  und  $i_{NB}(k)$  bei höheren  $k$ -Werten eine geringere Peakverbreiterung in  $rG_{EB}(r)$ . Aus diesem Grund und weil die Formfaktoren der Elektronenbeugung hinsichtlich der Gewichtung zwischen Si und O bei den drei Strahlungsarten auf den gesamten  $k$ -Bereich bezogen eine Mittelposition einnehmen, darum sind hier zwei Peaks zwischen  $2 \text{ \AA}$  und  $3 \text{ \AA}$  für Si-Si und O-Si-O (siehe unten) deutlich separierbar. Es wurde gute Übereinstimmung der hier erhaltenen totalen  $rG(r)$ -Kurven mit jenen erzielt, die durch eine vergleichbare Datenanalyse mittels traditioneller Fouriertransformation mit dem geeignet modifizierten Programm LAXS (auch LASIP genannt) [Lecante 1985] und mit einem eigens hierfür geschriebenen Mathematica<sup>®</sup>-Programm [Deneke 2000] erhalten wurden. Beispielhaft zeigt Abbildung 4.11 das mit Abbildung 4.8 vergleichbare Ergebnis für  $rG(r)$  aus dem Röntgenexperiment und auch  $G(r)$  zum Vergleich.

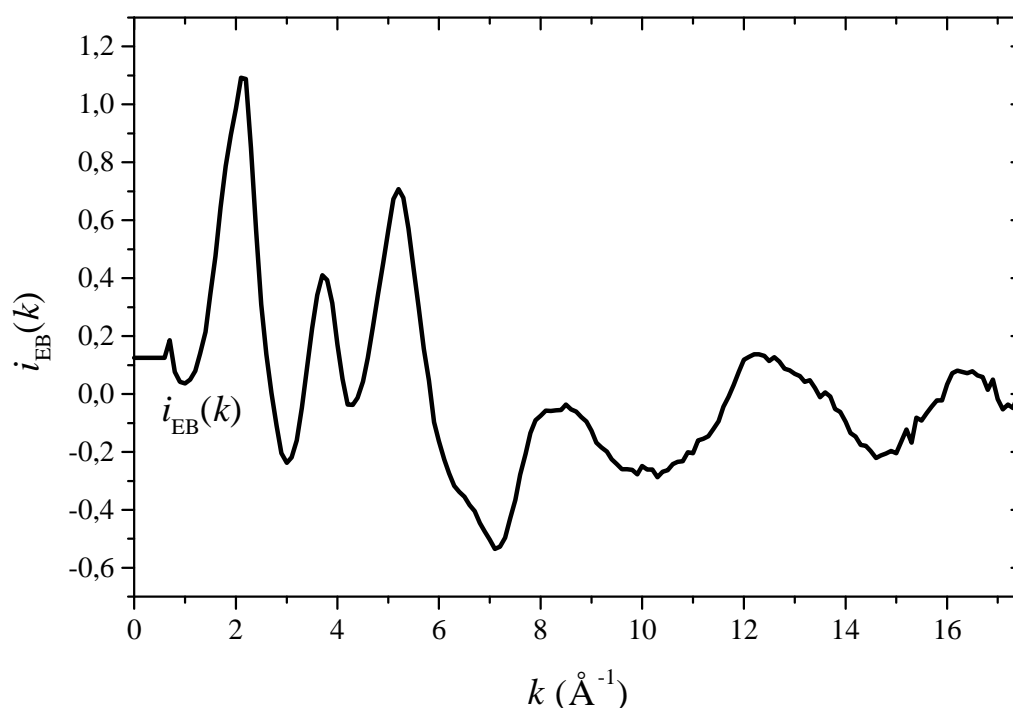
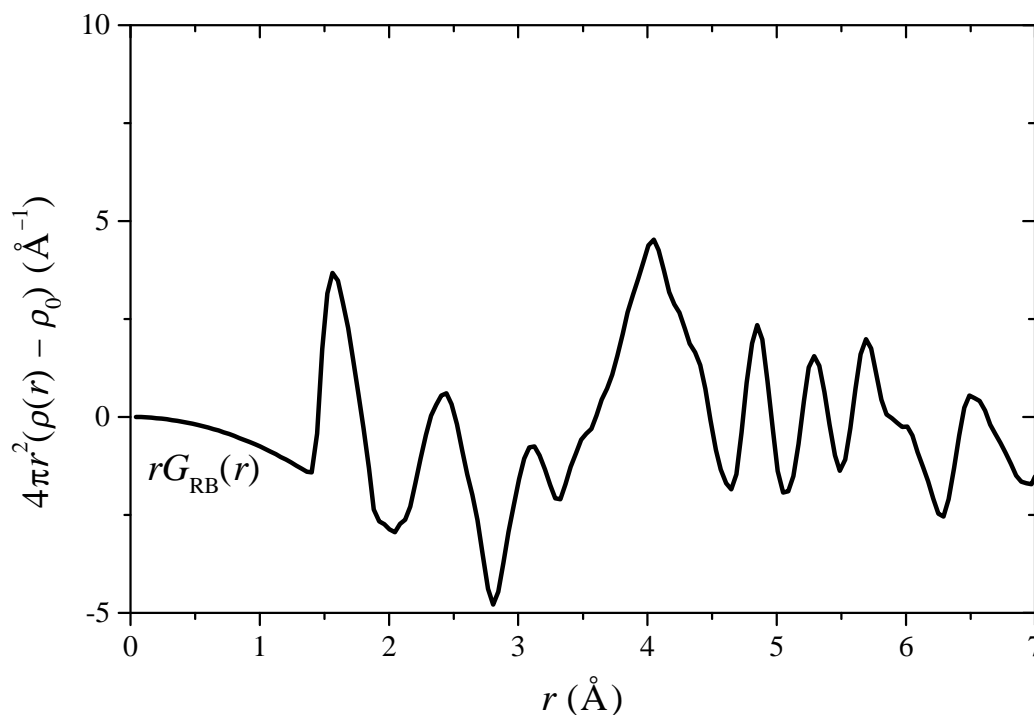
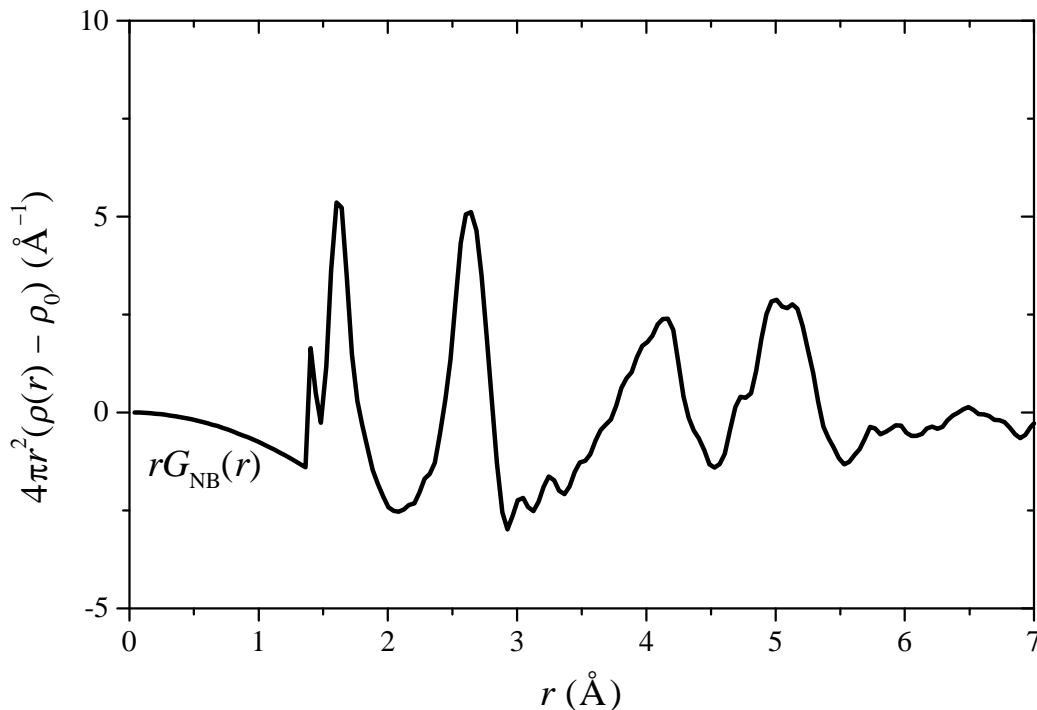


Abbildung 4.7: Interferenzfunktion  $i_{EB}(k)$  für SiO aus den Elektronenbeugungsdaten.



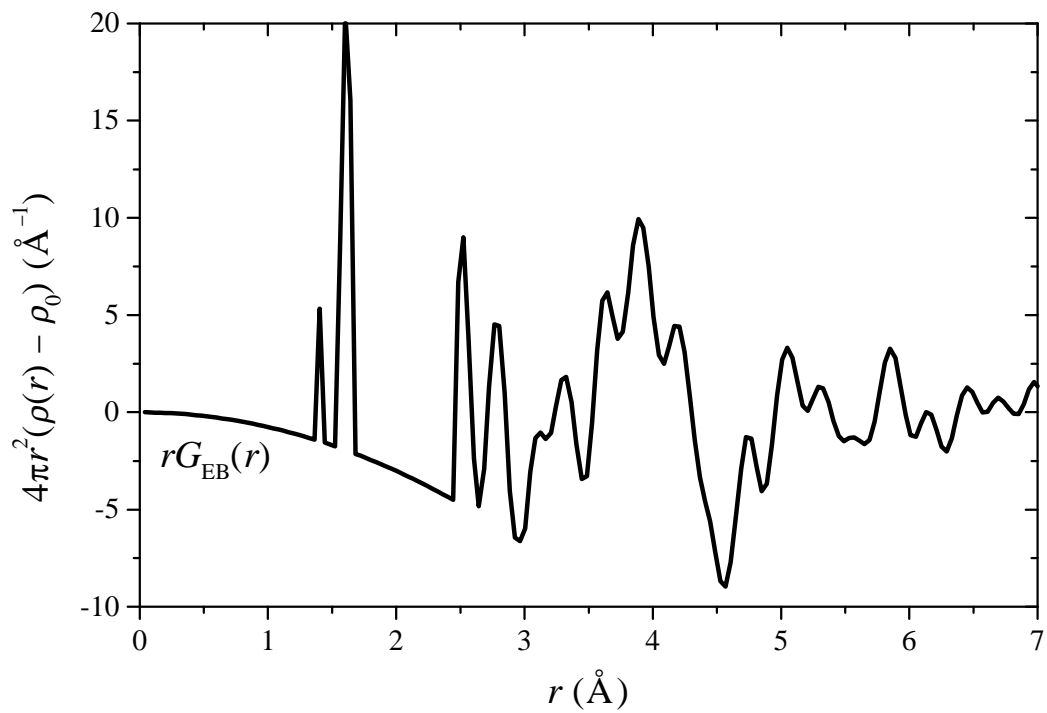
**Abbildung 4.8:** Totale radiale Verteilungsfunktion  $rG_{RB}(r)$  für SiO aus den Röntgenbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm MCGR [Zetterström 2000].

Die partiellen  $rG_{ij}(r)$ -Kurven sind in den Abbildungen 4.12 bis 4.14 dargestellt. Die Peakpositionen können gut mit bekannten Werten von  $\text{SiO}_2$  und von reinem Si identifiziert werden, wie sie für getrennte Phasen erwartet würden [Yasaitis 1972, George 1979], d.h. um 1,6 Å für die Si-O-Bindung und um 2,4 Å für die Si-Si-Bindung. Die Abstände O-Si und O-Si-O sowie die Abstände Si-Si und Si-Si-Si belegen den Tetraederwinkel von ca.  $109,5^\circ$  an den Si-Atomen und folglich die Existenz von  $\text{Si}(\text{Si}_{4-x}\text{O}_x)$ -Tetraedern. Eine Verzerrung der Ketten Si-Si-Si kann nicht ausgeschlossen werden. Die Peaks, die zu längeren Ketten gehören, zeigen eine größere Verbreiterung aufgrund der Drehwinkel. Das vorliegende Resultat eines nicht-signifikanten Si-Si-O-Peaks um 3,3 Å ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen über totale radiale Verteilungsfunktionen von SiO [Yasaitis 1972, Temkin 1975, Deneke 2000].

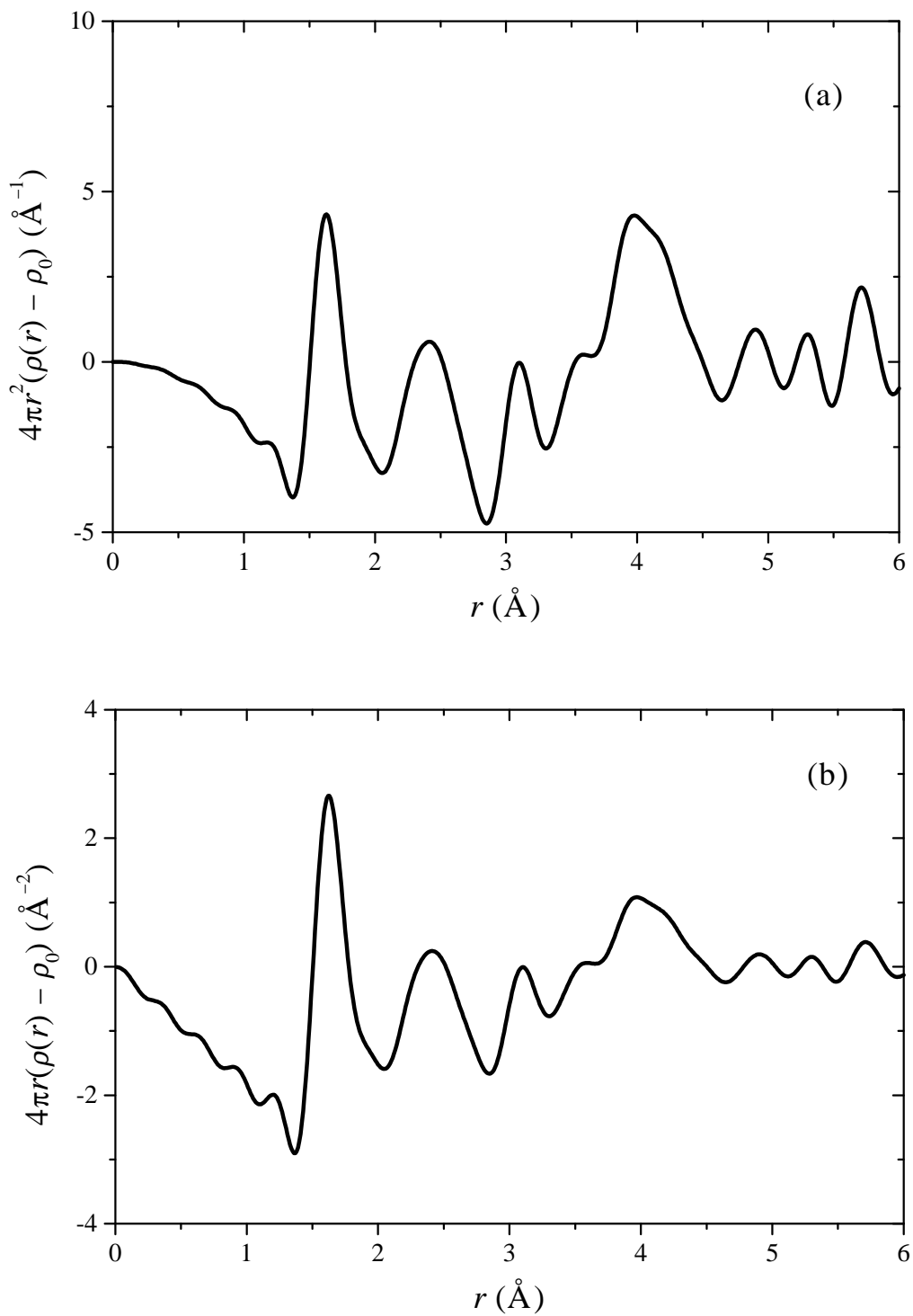


**Abbildung 4.9:** Totale radiale Verteilungsfunktion  $rG_{NB}(r)$  für SiO aus den Neutronbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm MCGR [Zetterström 2000].

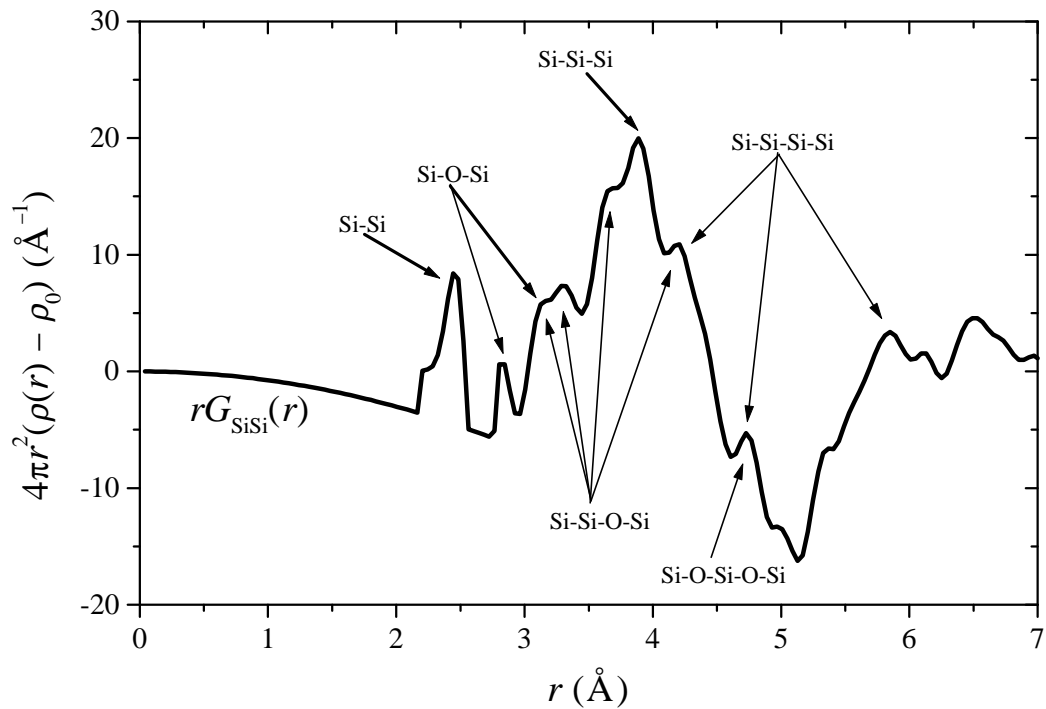
Das Fehlen der Kette Si-Si-O zeigt, dass die Si-Si-Bindung und die Si-O-Bindung zur Separierung neigen, was zu einer Phasenseparation führt, die als lokale Disproportionierung von SiO in Cluster von Si und von SiO<sub>2</sub> gedeutet werden kann. Keine nennenswerte Menge von Doppelbindungen ist von den SiO-Molekülen verblieben. Die Existenz eines signifikanten Anteils ausgedehnter Suboxidregionen (z.B. der Phase Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Hagenmayer 1998]) im massiven SiO kann ausgeschlossen werden. Offenbar existiert im SiO-Festkörper keine bedeutende Menge von Ringen aus weniger als sechs Atomen. Andernfalls sollten sich die interatomaren Abstände und die Bindungswinkel von den üblichen Werten für reines Si und SiO<sub>2</sub> erheblich unterscheiden, wie es zum Beispiel von (SiO)<sub>n</sub>-Molekülen bekannt ist [Porter 1955, Anderson 1969, Wang 1997].



**Abbildung 4.10:** Totale radiale Verteilungsfunktion  $rG_{EB}(r)$  für SiO aus den Elektronenbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm MCGR [Zetterström 2000].

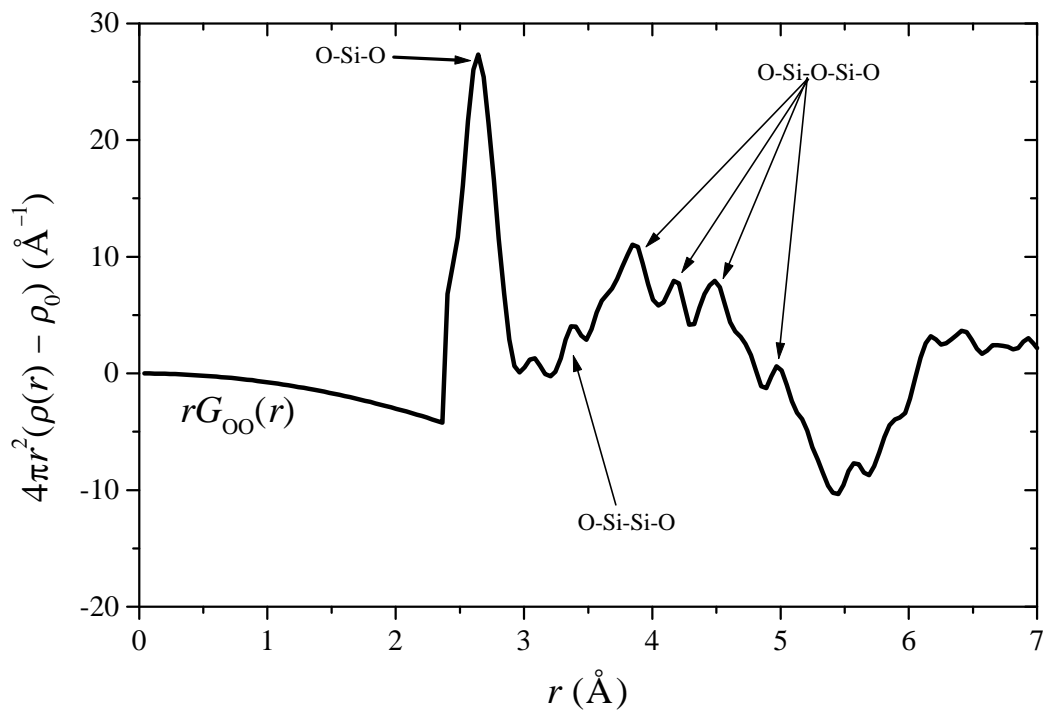


**Abbildung 4.11:** Totale radiale Verteilungsfunktion (a) und Paarverteilungsfunktion (b) für SiO aus den Röntgenbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm LAXS [Le-cante 1985].

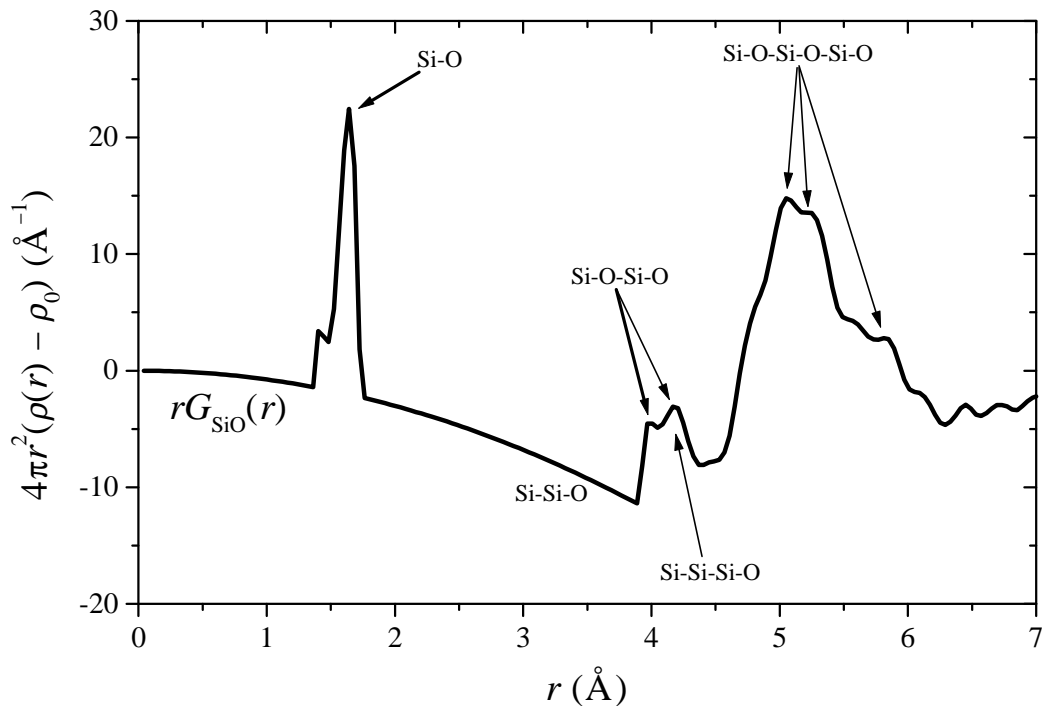


**Abbildung 4.12:** Partielle radiale Verteilungsfunktion  $rG_{\text{SiSi}}(r)$  für SiO, ermittelt mit dem Programm MCGR [Zetterström 2000]. Die Abstände (Å) zwischen dem ersten und dem letzten Atom der Ketten sind 2,45 (Si-Si), 2,83 (Si-O-Si), 3,16 (Si-O-Si, Si-Si-O-Si), 3,32 (Si-Si-O-Si), 3,66 (Si-Si-O-Si), 3,90 (Si-Si-Si), 4,18 (Si-Si-Si-Si, Si-Si-O-Si), 4,72 (Si-O-Si-O-Si, Si-Si-Si-Si), 5,84 (Si-Si-Si-Si).





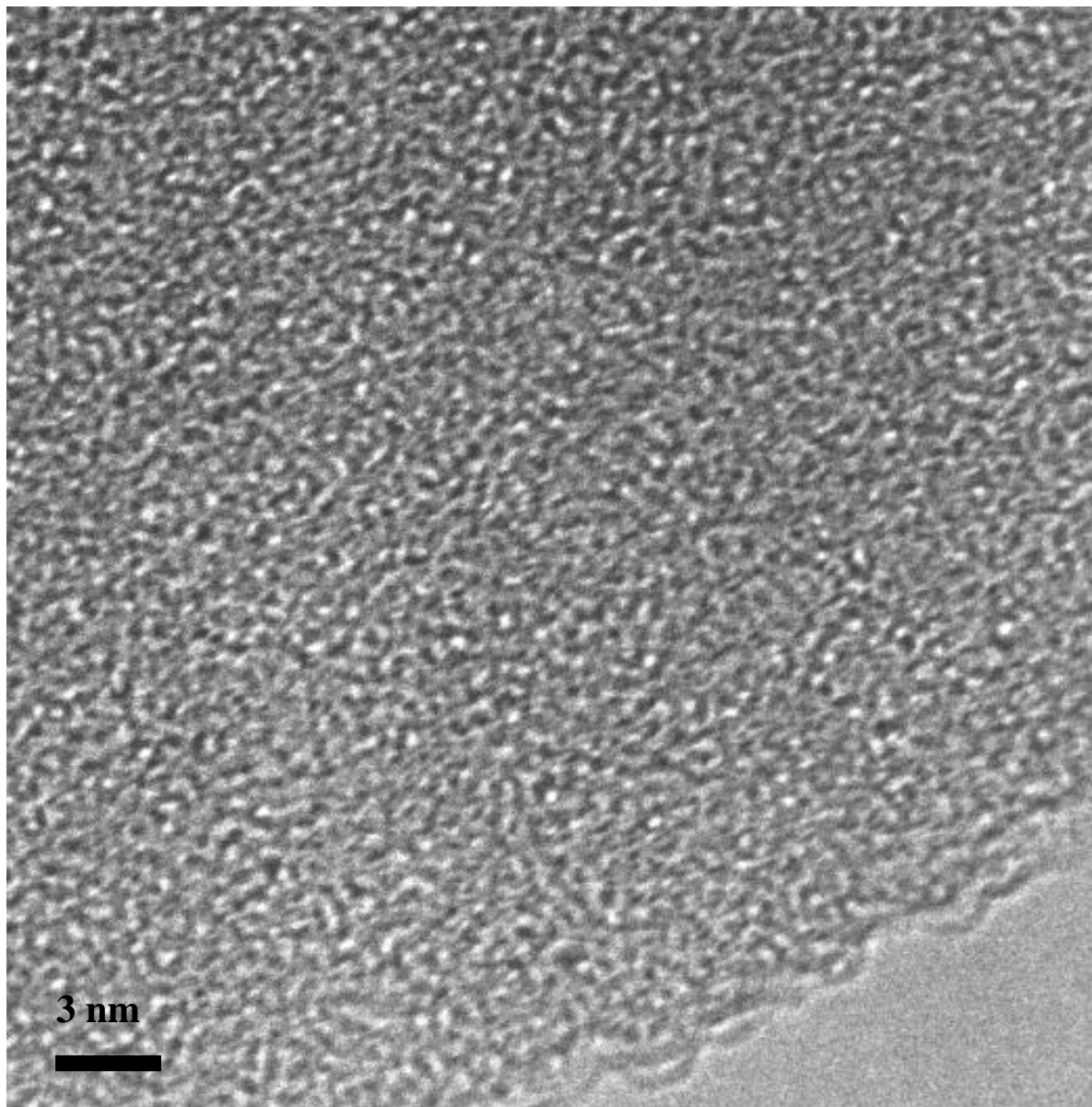
**Abbildung 4.13:** Partielle radiale Verteilungsfunktion  $rG_{OO}(r)$  für SiO, ermittelt mit dem Programm MCGR [Zetterström 2000]. Die Abstände (Å) zwischen dem ersten und dem letzten Atom der Ketten sind 2,64 (O-Si-O), 3,39 (O-Si-Si-O), 3,86 (O-Si-O-Si-O), 4,17 (O-Si-O-Si-O), 4,48 (O-Si-O-Si-O), 4,99 (O-Si-O-Si-O).



**Abbildung 4.14:** Partielle radiale Verteilungsfunktion  $rG_{\text{SiO}}(r)$  für SiO, ermittelt mit dem Programm MCGR [Zetterström 2000]. Die Abstände (Å) zwischen dem ersten und dem letzten Atom der Ketten sind 1,64 (Si-O), 3,99 (Si-O-Si-O), 4,18 (Si-O-Si-O, Si-Si-Si-O), 5,06 (Si-O-Si-O-Si-O), 5,23 (Si-O-Si-O-Si-O), 5,82 (Si-O-Si-O-Si-O). Das Fehlen der Kette Si-Si-O zeigt die Disproportionierung von SiO an.

## 4.2 Mikroskopie

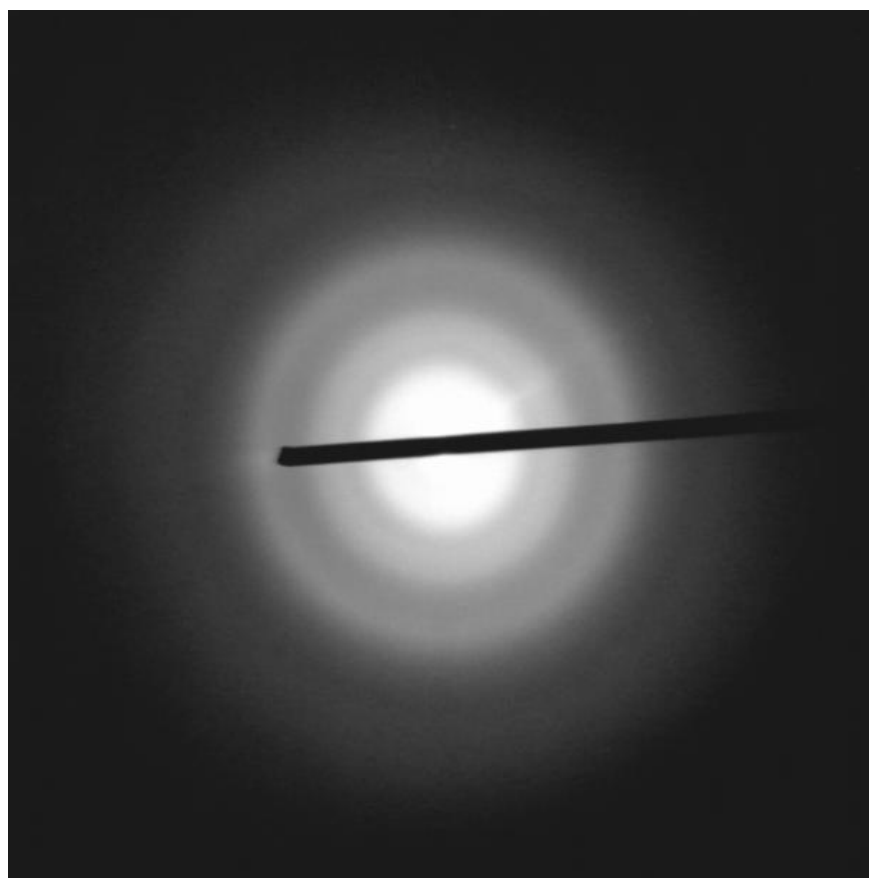
Das Elementverteilungsbild im Transmissionselektronenmikroskop zeigt keine Struktur in den vorliegenden Proben. Die Auflösung des GIF (siehe Kapitel 3) ist auf ungefähr 3 bis 4 nm begrenzt. Weder das Bild der O-K-Kante noch dasjenige der Si-K-Kante zeigt eine Strukturierung der Elementverteilung. EDX-Messungen sind für die Ermittlung der lokalen Stöchiometrie verwendbar, aber die räumliche Auflösung wird durch die Notwendigkeit der Positionsstabilität der Probe bis auf wenige Nanometer innerhalb einiger Minuten sowie durch den Strahldurchmesser eingeschränkt. Diese Analysen ergaben keine signifikanten Abweichungen von der Stöchiometrie 1:1.



*Abbildung 4.15: Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM-) Abbildung von unbehandeltem SiO<sub>2</sub>, aufgenommen bei 200 kV mit normaler Apertur. Unter diesen Bedingungen kann kein Kontrast aufgrund von Clustern beobachtet werden.*

Bei 200 kV und mit einer normalen (breiten) Aperturblende mit einem Auflösungsvermögen von  $(1,4 \text{ \AA})^{-1}$  zeigt das HRTEM-Bild eines amorphen Bereichs in SiO<sub>2</sub> ein homogenes Aussehen der Struktur auf einer Größenordnung von ungefähr einem Nanometer (Abbildung 4.15). Eine Fouriertransformation des abgebildeten Bereichs und das Beugungsbild (Abbildung 4.16) scheint den vollständig amorphen Charakter der analysierten Probe zu belegen. Jedoch erzeugen Si-Bereiche gegenüber Oxidregionen bei 200 kV und  $(1,4 \text{ \AA})^{-1}$  vielleicht keinen

signifikanten Amplitudenkontrast. Die Glattheit der Korngrenzlinien gibt die Sicherheit, dass Kontrast, der durch variierende Probendicke verursacht wird, keine signifikanten Effekte im Bereich der erwarteten Clustergrößen hat. Eine Beobachtung des von der Stöchiometrie (von der Ordnungszahl  $Z$ ) abhängigen Kontrasts (Streuabsorptionskontrast) ist schwierig wegen des geringen Dichteunterschiedes zwischen Si und SiO<sub>2</sub> und weil Cluster unterschiedlicher Stöchiometrie überlagert sind [Kahler 2001].



*Abbildung 4.16: TEM-Beugungsaufnahme von unbehandeltem SiO, die den vollständig amorphen Charakter zeigt, der für die SiO-Proben typisch ist.*

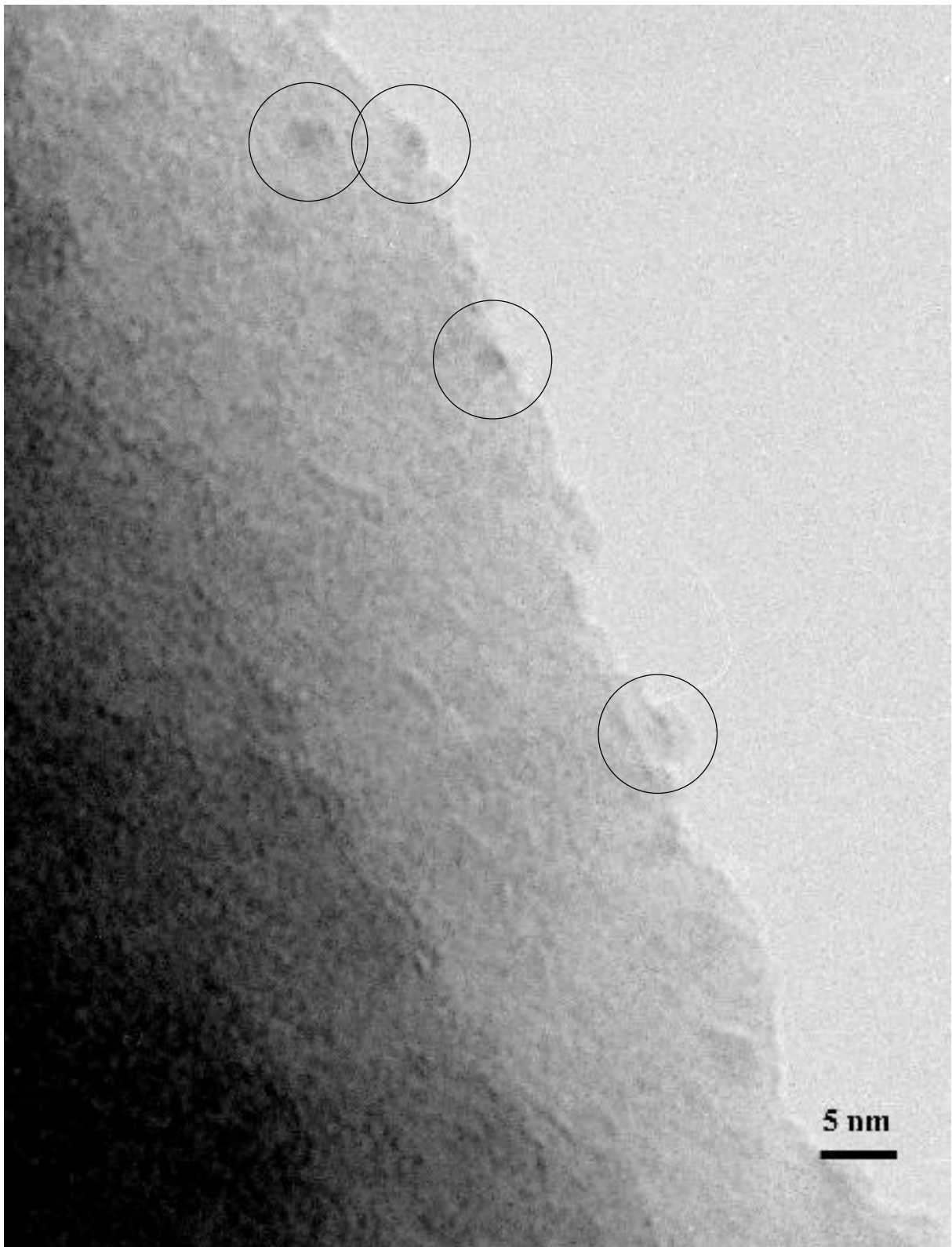
Bei 120 kV und mit einer kleinen Aperturblende mit  $(5 \text{ \AA})^{-1}$  Auflösungsvermögen erhöht sich der relative Beitrag bzw. die Signifikanz des von  $Z$  abhängigen Kontrasts. Mit einiger Wahrscheinlichkeit sollten stöchiometrisch unterschiedliche Cluster am Rand der untersuchten Körner, d.h. bei sehr geringer durchstrahlter Probendicke, besser auflösbar sein, wenn ihre Größe mehr als ca. 1,5 nm beträgt (Die Beobachtung von Siliziumkristalliten am Rand der Körner in getemperten Proben (siehe unten) bestätigte, dass der Rand nicht einfach oxidiert

war.). Der Streuabsorptionskontrast ist vom Beugungskontrast unterscheidbar durch seine Unabhängigkeit vom Neigungswinkel zwischen der Probe und dem Primärstrahl.

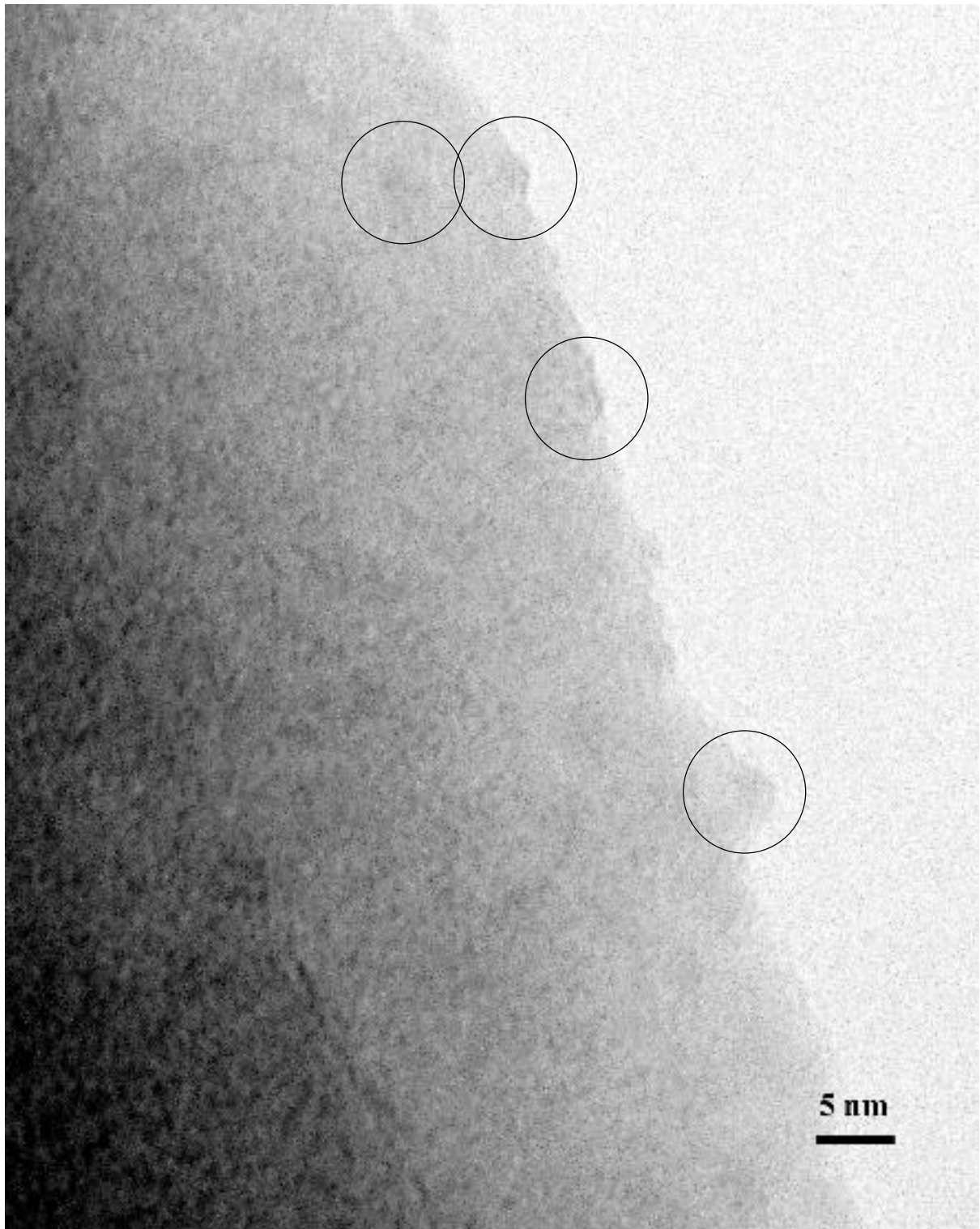
Fünf andere SiO-Massivproben wurde jeweils eine Stunde lang bei 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C bzw. 1000 °C getempert. Davon zeigte sich 900 °C als die höchste Temperatur ohne anschließend nachweisbare Kristallisation in der Probe. Die Si-Cluster sollten dann ungefähr so weit gewachsen sein, wie sie es ohne nennenswerte Kristallisation tun (siehe Kapitel 5.2). Die Probe wurde mit der großen und mit der kleinen Blendenöffnung jeweils mit den beiden Neigungswinkeln 0° und 10° beobachtet. Die Bilder, die mit großer Blendenöffnung aufgenommen wurden, zeigen keine signifikante Beugung durch Kristallite. Die Bilder bei kleiner Blendenöffnung für 0° (Abbildung 4.17) und für 10° (Abbildung 4.18) zeigen einige Kontrastflecken, die als von  $Z$  abhängiger Kontrast angesehen werden können, da die Bilder einander sehr ähnlich sind. Eine Probe, die stets bei Raumtemperatur gehalten worden war (Abbildungen 4.19 und 4.20), zeigt keine Merkmale, die auf möglicherweise existierende auflösbare Cluster hindeuten. Folglich muss das homogene Aussehen der Struktur als bedeutsam angesehen werden. Die Abhängigkeit von der Tempertemperatur zeigt, dass das Erscheinungsbild der Kontrastflecken nicht einfach durch Schwankungen der Probendicke verursacht wird, sondern durch gewachsene Cluster.

Nachdem eine SiO-Probe eine Stunde lang bei 1000 °C getempert worden war, hatten sich viele Silizium-Mikrokristallite gebildet. Bei 200 kV können die Kristallite durch ihre Netzebenen (Si(111):  $d = 3,135 \text{ \AA}$ ) identifiziert werden, jedoch nicht durch den Kontrast (Abbildung 4.21). Die Größe der kleinsten Kristallite wurde zu ungefähr einem Nanometer bestimmt, was drei Netzebenen entspricht. Dieses zeigt die mögliche Existenz einiger Cluster von nicht mehr als 1 nm Größe bei Raumtemperatur. In der Zusammenfassung zeigt die Charakterisierung von SiO mittels TEM eine Größenordnung der Clusterung zwischen 1 und 2 nm für die unbehandelte Probe an.

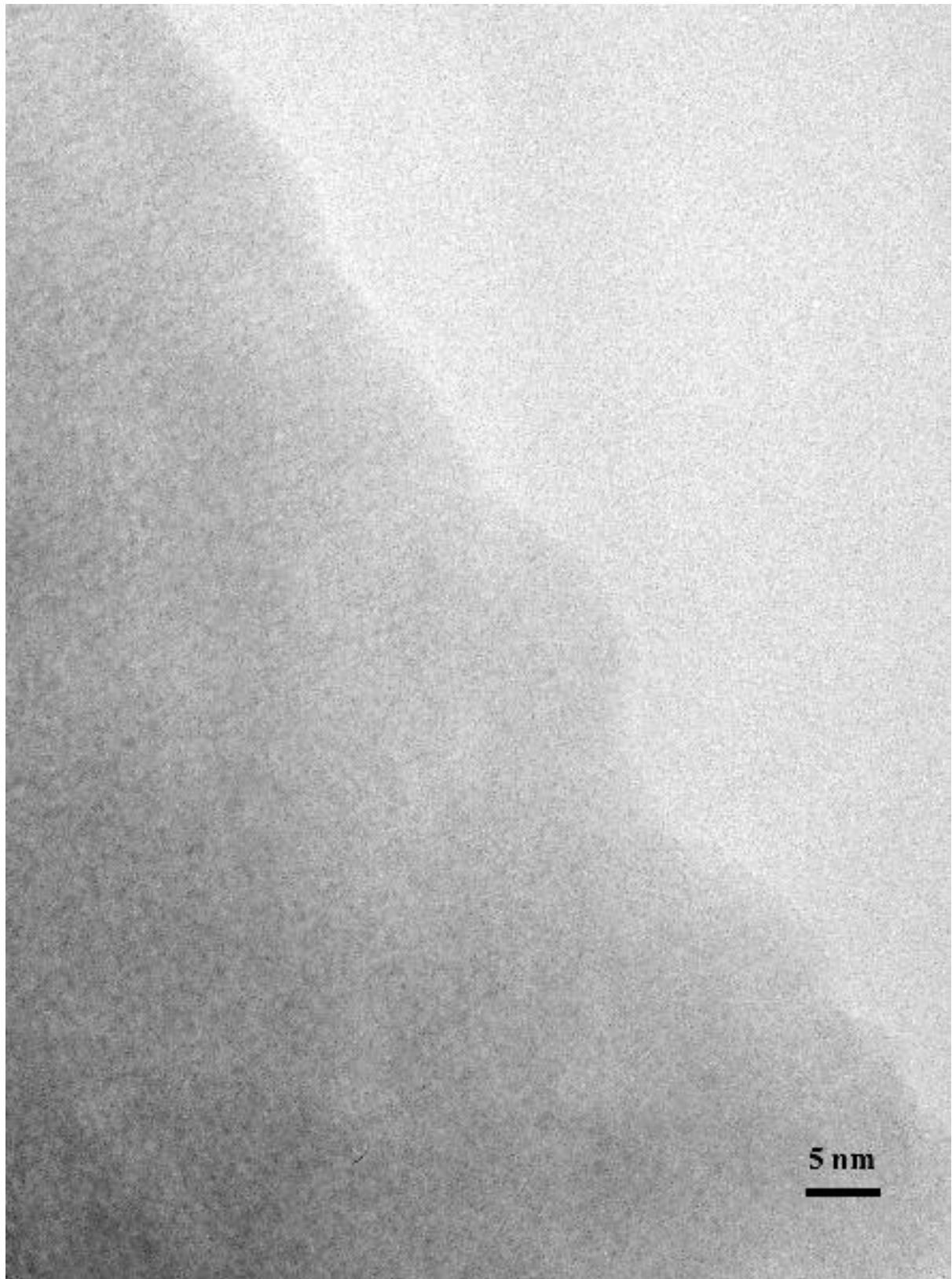
In seltenen Fällen wurde im Mikroskop eine geringe Menge kristallinen Materials in den unbehandelten SiO-Proben beobachtet (Abbildung 4.22) [Deneke 2000]. Die Beugungsmuster konnten keinen bekannten Phasen (z.B. SiO<sub>2</sub>-Modifikationen) zugeordnet werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine unbekannte Phase von kristallinem SiO mit sehr niedriger Stabilität existiert, die durch den TEM-Elektronenstrahl oder durch Alterung amorphisiert wird.



*Abbildung 4.17: HRTEM-Abbildung von SiO<sub>2</sub> (getempert für eine Stunde bei 900° C), aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur. Sie legt einige Kontrastflecken (mit Kreisen markiert) aufgrund stöchiometrischer Unterschiede an den Tag.*

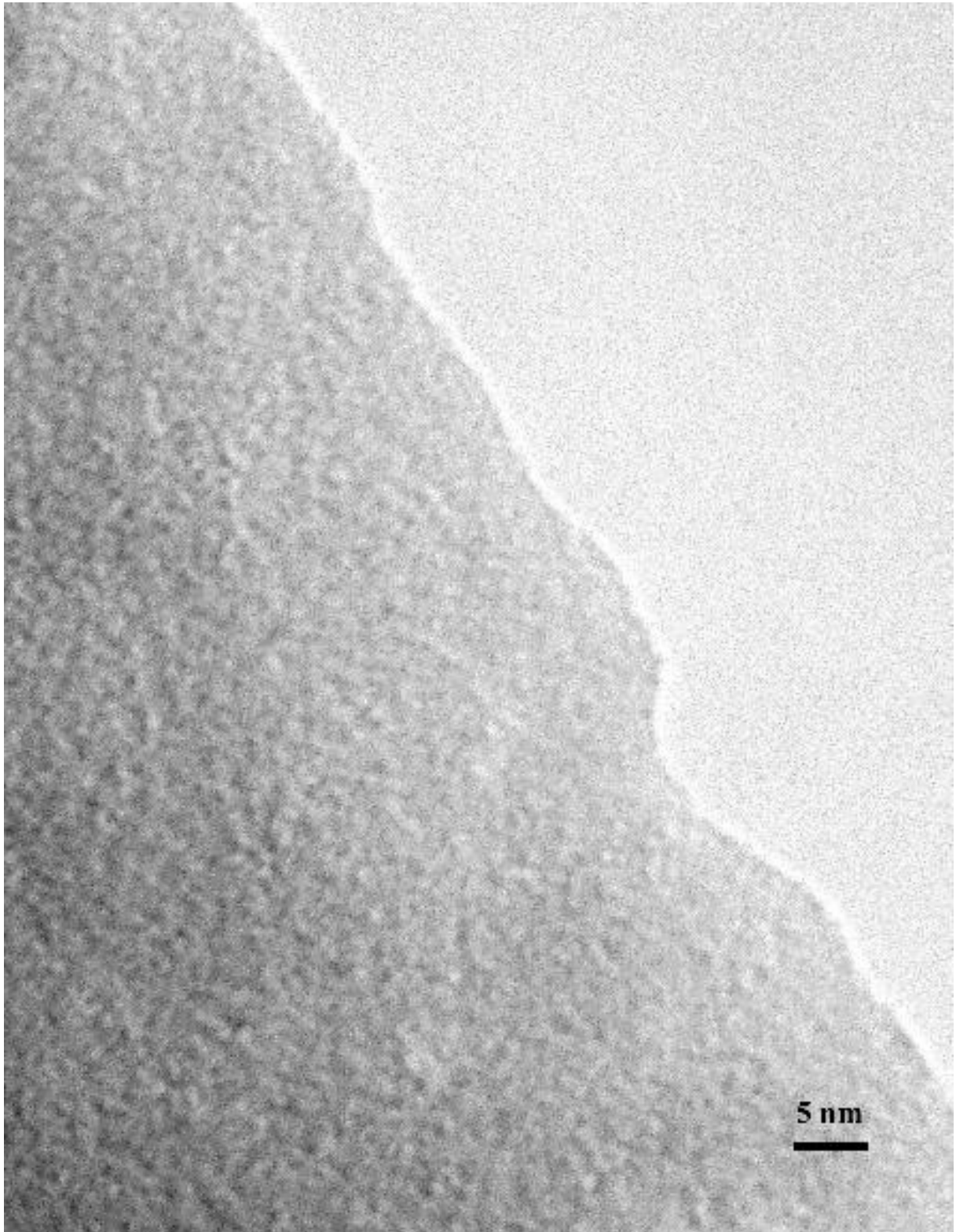


*Abbildung 4.18: HRTEM-Abbildung von SiO<sub>2</sub> (getempert für eine Stunde bei 900° C), aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur und um ca. 10° gegenüber der Position in Abbildung 4.17 verkippt. Sie zeigt die gleichen Kontrastflecken (mit Kreisen markiert) aufgrund stöchiometrischer Unterschiede.*

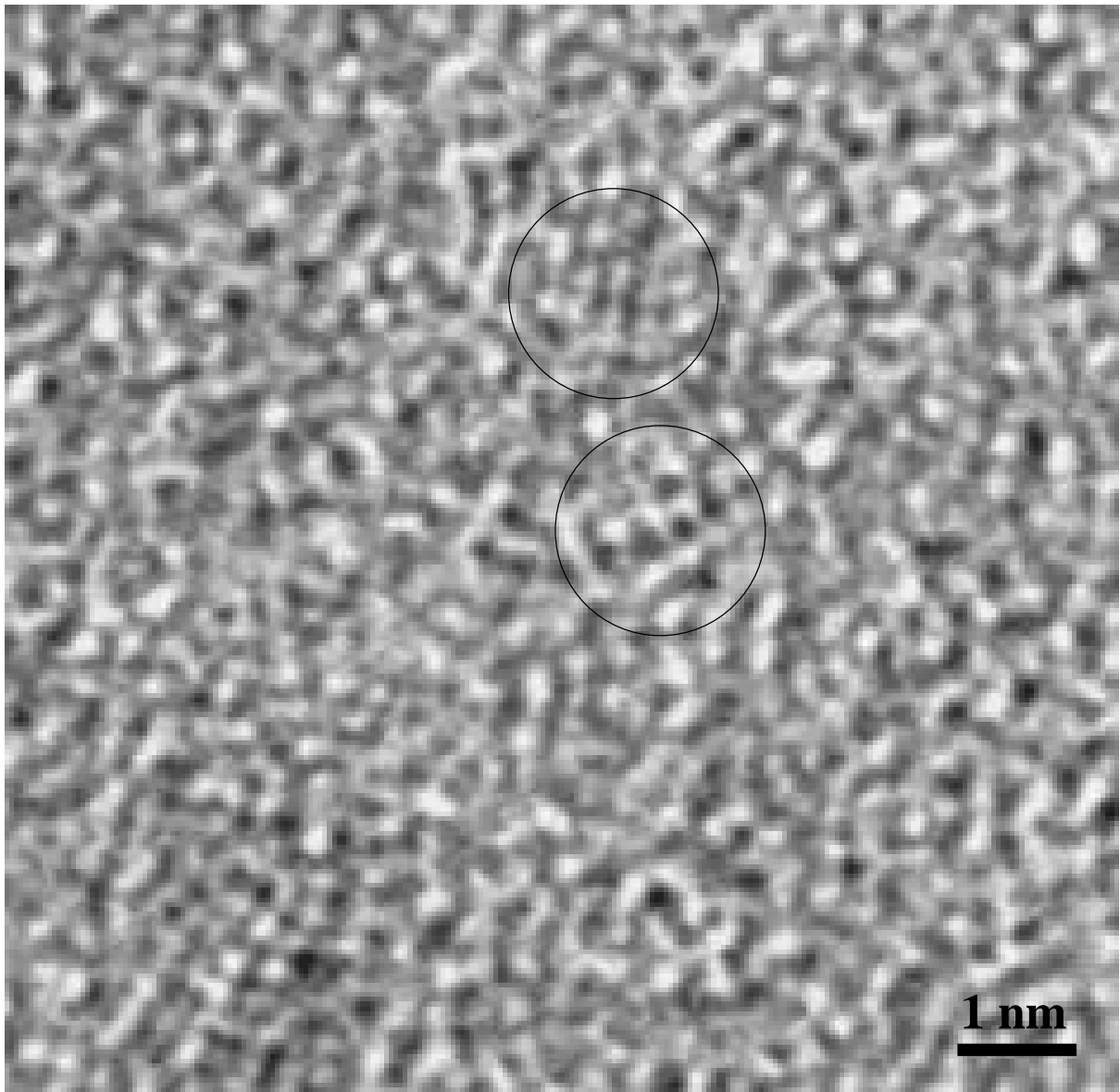


*Abbildung 4.19: HRTEM-Abbildung von unbehandeltem SiO<sub>2</sub>, aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur. Sie zeigt keine auflösbaren Cluster.*

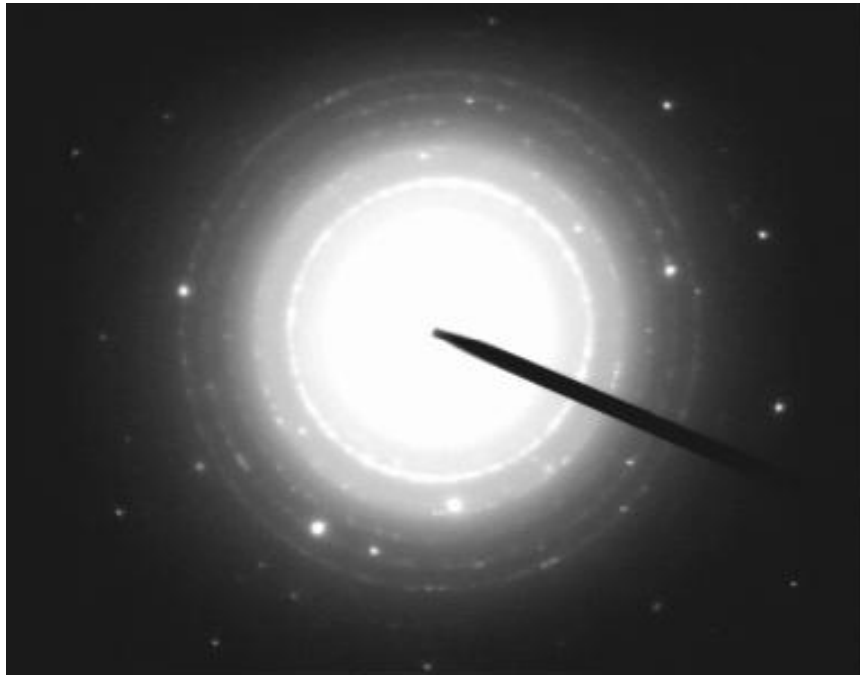




*Abbildung 4.20: HRTEM-Abbildung von unbehandeltem SiO<sub>2</sub>, aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur und um ca. 10° gegenüber der Position in Abbildung 4.19 verkippt. Sie zeigt ebenfalls keine auflösbaren Cluster.*



**Abbildung 4.21:** HRTEM-Abbildung von SiO (getempert für eine Stunde bei 1000 °C), aufgenommen bei 200 kV mit normaler Apertur. Die kleinsten Kristallite (mit Kreisen markiert) zeigen eine Größe von ca. 1 nm (drei Netzebenen, Si(111):  $d = 3,135 \text{ \AA}$ ).



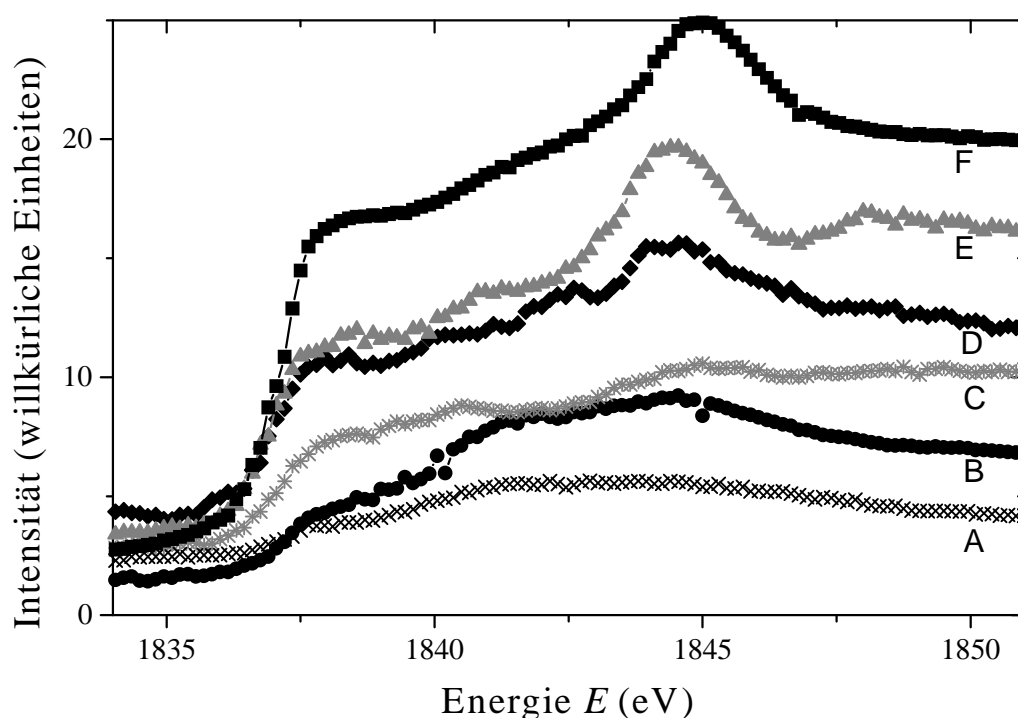
*Abbildung 4.22: TEM-Beugungsaufnahme von unbehandeltem SiO<sub>2</sub>, die einige Merkmale von Kristallinität zeigt.*

### 4.3 XANES- und ELNES-Spektroskopie

Aus dem XANES-Spektrum und aus dem Energieverlustspektrum von Elektronen im Bereich von weniger als 50 eV oberhalb einer Absorptionskante erhält man Informationen über die chemische Umgebung und die unbesetzten elektronischen Zustände in der Nähe des Zentralatoms. Man bekommt also Informationen über die Bindungssituation (d.h. die Verteilung unterschiedlicher tetraedrischer Si- und O-Koordination der absorbierenden Si-Atome), da die Si-Atome mit  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegen. In der vorliegenden Arbeit wurde die XANES für einen qualitativen Überblick für Proben mit unterschiedlicher Vorgeschichte und die ELNES für eine quantitative Auswertung für massives, unbehandeltes SiO<sub>2</sub> benutzt.

Abbildung 4.23 präsentiert einen Vergleich der verschiedenen XANES-Spektren von sechs gemessenen Proben A bis F. Probe A war ein unbehaltener SiO<sub>2</sub>-Film. Die Proben B und C waren SiO<sub>2</sub>-Filme, die 10 Minuten bei 400 °C bzw. 15 Minuten bei 600 °C in (feuchter) Luft getempert waren. Die Proben D und E waren SiO<sub>2</sub>-Filme, die 5 Minuten bei 850 °C bzw. 15 Minuten bei 700 °C in (trockener) Stickstoffatmosphäre getempert waren. Probe F war eine unbehaltene SiO<sub>2</sub>-Massivprobe. Die Resultate offenbaren spektrale Merkmale, die Beiträgen von reinem Si (Kante bei 1838 bis 1839 eV) und von reinem SiO<sub>2</sub> (Peak bei ungefähr 1845 bis 1846 eV) zugeordnet werden können, wie sie in der Literatur zu finden sind [Laffon

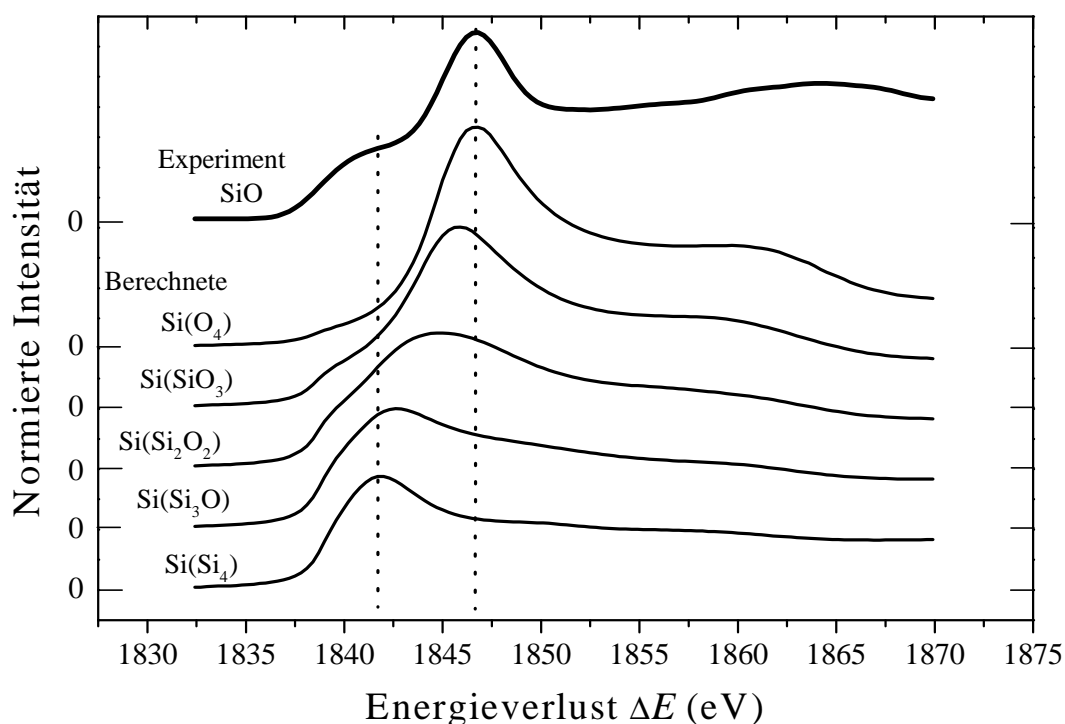
1991]. Die Merkmale sind somit im Anteil der  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ - und  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Tetraederbaueinheiten im gemessenen Probenvolumen begründet. In der Abbildung ist der Trend zur Disproportionierung in Si und  $\text{SiO}_2$  zu sehen, die offenbar ungeachtet der jeweiligen Atmosphäre auf die Gesamtauswirkung von Tempertemperatur und -dauer auf die SiO-Filme zurückzuführen ist. Daneben bestätigen sich strukturelle Unterschiede zwischen unbehandelter Dünnschicht- und Massivprobe, die man auf die unterschiedliche Abscheidungsrate zurückführen kann.



**Abbildung 4.23:** XANES-Spektren der Si-K-Kante für unterschiedlich temperaturbehandelte SiO-Proben (wie im Text beschrieben). Zur Verdeutlichung ihrer charakteristischen Merkmale, die den jeweiligen Disproportionierungsgrad anzeigen, wurden die Spektren mit unterschiedlichen Faktoren skaliert.

Die erste Datenreduktion der ELNES-Messung umfasste Korrekturen für den Dunkelstrom, die Variation der Verstärkung von Kanal zu Kanal, die mehrfache Streuung und die Nullverlustpeakasymmetrie. Das experimentelle ELNES-Spektrum der Si-K-Kante von SiO in Abbildung 4.24 zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 1846,8 eV, eine Vorkantenstruktur ungefähr 5 eV vor dem Hauptmaximum sowie ein weiteres breites Maximum bei 1864 eV. Dieses Spektrum ist in Übereinstimmung mit einem zuvor veröffentlichten Spektrum der XANES

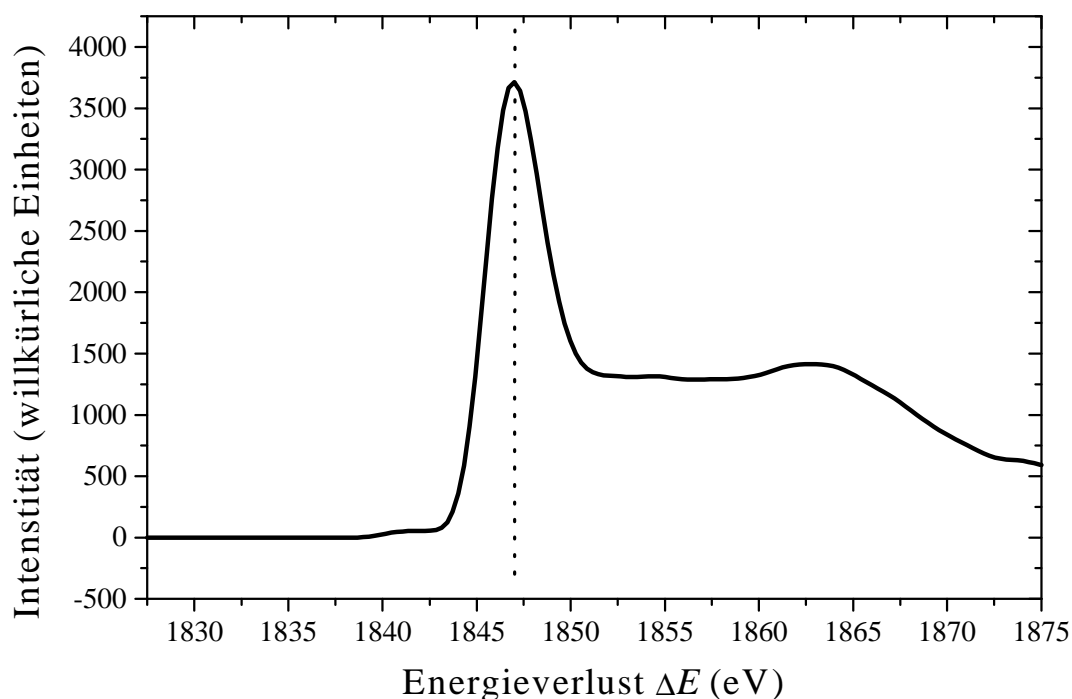
der Si-K-Kante [Friede 1996]. Nahe der Kantenschwelle und für Spektren, die bei kleinen Streuwinkeln aufgenommen werden, gelten für die Innerschalenverlust-Kanten die atomaren Dipolauswahlregeln für elektronische Übergänge mit einer Drehimpulsänderung  $\Delta l = \pm 1$ , während der Spin unverändert bleibt ( $\Delta s = 0$ ). Unter diesen Bedingungen ist die ELNES mit der XANES gleichwertig.



**Abbildung 4.24:** Experimentelles ELNES-Spektrum der Si-K-Kante von SiO und theoretische XANES-Spektren der Si-K-Kante für verschiedene tetraedrische Cluster aus  $\text{Si}(\text{O}_4)$ ,  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_2)$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$  und  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ . Gepunktete vertikale Linien illustrieren die Ähnlichkeit und die Peakpositionen der Spektren. Einige der Spektren sind zur Übersichtlichkeit vertikal verschoben worden.

Berechnungen der Vielfachstreuung (engl.: multiple-scattering (MS)) liefern den Beweis, dass die Zahl, die Intensität und die Form der ELNES-Resonanzen durch die Lagesymmetrie, die Bindungswinkel und die Zahl der nächsten Nachbarn beeinflusst werden [Wang 1997]. Die Form der ELNES der Si-K-Kante wird hauptsächlich durch die erste Koordinationsschale um das absorbierende Zentralatom bestimmt [Sharp 1996]. Es existiert keine Phase mit einer

spektralen Form, die SiO ähnlich ist. Um sein Profil als Fingerabdruck der Koordination zu benutzen, wurde das experimentelle ELNES-Spektrum der Si-K-Kante mit *ab initio* Selbstkonsistenzfeld-Realraum-Vielfachstreurechnungen (engl.: self-consistent-field (SCF) real-space full-multiple-scattering (RS-FMS) calculations) für die Röntgenabsorption-Nahkantenstruktur der Si-K-Kante mit dem Programm FEFF8 [Ankudinov 1998] für verschiedene tetraedrische Baueinheiten ( $\text{Si}(\text{O}_4)$ ,  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_2)$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$  und  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ ) verglichen. Für die erste Berechnung wurden eine feststehende Si-O-Bindungslänge von  $1,62 \text{ \AA}$ , eine feststehende Si-Si-Bindungslänge von  $2,35 \text{ \AA}$  und ein feststehender Tetraederwinkel der Kette O-Si-O von  $109,5^\circ$  benutzt.



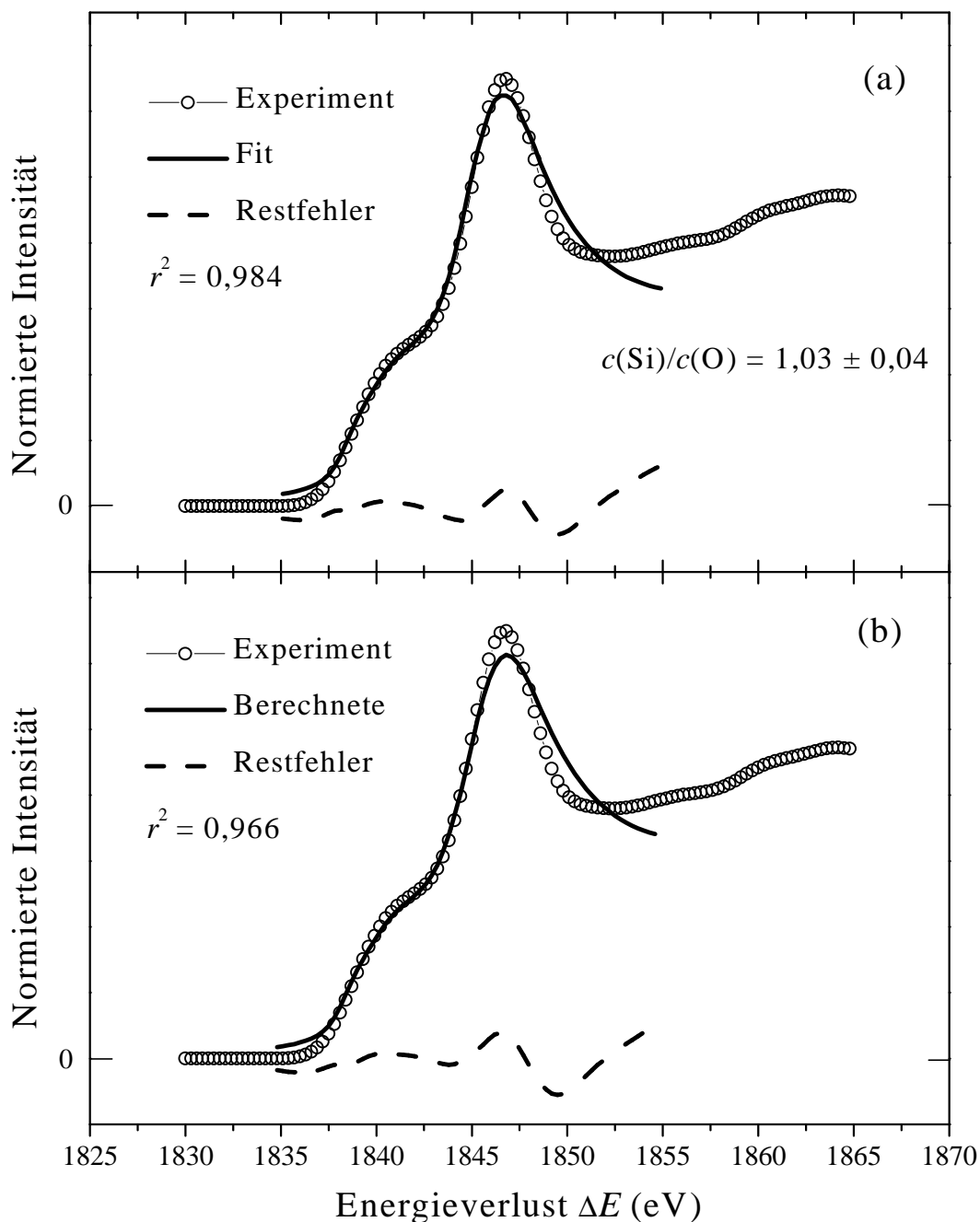
**Abbildung 4.25:** Gemessenes ELNES-Spektrum der Si-K-Kante für eine  $\text{SiO}_2$ -Probe als Referenz für das  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Tetraeder (Chalcedon) [Deneke 2000]. Ihr Hauptmaximum bei  $1846,9 \text{ eV}$  liegt nur um  $0,1 \text{ eV}$  über dem Hauptmaximum der berechneten XANES für  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Cluster in Abbildung 4.24.

Die errechneten Spektren waren in der Energie ausgerichtet, so dass die Peakposition für die  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Cluster mit dem Hauptpeak von SiO übereinstimmt (Abbildung 4.24). Das Erhöhen der Zahl von Silizium-Kationen auf den Ligandenpositionen verursacht eine Verschiebung

der Peakposition in Richtung zur niedrigeren Energie von 1846,8 eV für  $\text{Si}(\text{O}_4)$  bis 1841,7 eV für  $\text{Si}(\text{Si}_4)$  (Es fand sich eine gute Übereinstimmung einer experimentell erhaltenen ELNES der Si-K-Kante von  $\text{SiO}_2$  (Peak bei 1846,9 eV) (Abbildung 4.25) [Deneke 2000] mit der errechneten ELNES der Si-K-Kante des  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Clusters.). Für die  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ -,  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_2)$ - und  $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$ -Cluster erscheint eine schwache Schulter gerade über der Si-K-Kantenschwelle, deren Intensität sich mit zunehmender Zahl von Si-Liganden erhöht. Das breite Maximum für  $\text{SiO}$  bei 1864 eV kann grundsätzlich nicht durch die RS-FMS-Berechnungen für einzelne tetraedrische Cluster erklärt werden. Dies ist von Sharp *et al.* für  $\text{SiO}_2$ -Phasen herausgestellt worden [Sharp 1996], da für zunehmende Clustergröße und damit einhergehend für eine zunehmende Zahl der Koordinationsschalen bei den errechneten Spektren feinere Strukturen offenkundig werden.

In einer ähnlichen Weise zur XANES der Si-K-Kante [Friede 1996] können die beobachteten Merkmale an der ELNES der Si-K-Kante von  $\text{SiO}$ , der Vorkantenpeak und das Hauptmaximum spektralen Beiträgen von  $\text{Si}(\text{O}_4)$  und von  $\text{Si}(\text{Si}_4)$  durch Vergleich mit den entsprechenden Spektren der Clusterberechnungen zugewiesen werden (Abbildung 4.24). Die errechneten Spektren der Si-K-Kante von  $\text{Si}(\text{O}_4)$  und  $\text{Si}(\text{Si}_4)$  werden dazu benutzt, ihre spektralen Teile zur ELNES der Si-K-Kante von  $\text{SiO}$  zu bestimmen durch ein einfaches Verfahren der linearen Regression für normierte Intensitätsverteilungen  $I(\text{SiO}) = aI(\text{Si}(\text{O}_4)) + bI(\text{Si}(\text{Si}_4))$  mit Fitparametern  $a$  und  $b$ . Anpassen im Energiebereich zwischen 1835 eV und 1855 eV (Abbildung 4.26 (a)) resultiert in  $a = 0,703 \pm 0,012$  und  $b = 0,367 \pm 0,020$ . Das Fitverfahren wurde auf diesen Energiebereich beschränkt, weil spektrale Eigenschaften bei höheren Energieverlusten, die durch MS-Prozesse bei höheren Koordinationsschalen verursacht werden, nicht in die RS-FMS-Berechnungen der XANES-Spektren der Si-K-Kante einbezogen sind. Die Zahl der Si- und O-Atome in einem  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Cluster ist 1 Si-Atom und  $(4/2 =) 2$  O-Atome und die Zahl Si-Atome in einem  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ -Cluster ist  $(1 + 4/4 =) 2$  Si-Atome. So ist das elementare Konzentrationsverhältnis  $c(\text{Si})/c(\text{O}) = (a + 2b)/2a = 1,03 \pm 0,04$ , was gut mit dem erwarteten Verhältnis 1:1 übereinstimmt. Das heißt, dass die allumfassende Si-Oxidationsstufe (II) ist, aber auf der Basis eines einfachen Fingerabdrucks scheint der Si-Valenzzustand in  $\text{SiO}$  im allgemeinen aus  $\text{Si}^0$  und  $\text{Si}^{4+}$  zu bestehen.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Temkin [Temkin 1975] und von Friede und Jansen [Friede 1996] hat das vorliegende  $\text{SiO}$  einen Aufbau, der von zwei unterschiedlichen Clusterarten, nämlich  $\text{Si}(\text{O}_4)$ - und  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ -Tetraedern beherrscht wird, der aus der Disproportionierung hervorgeht. Das Anpassen aller XANES-Spektren der Si-K-Kante der fünf unterschiedlichen Cluster änderte nicht die Fitparameter für  $\text{Si}(\text{O}_4)$  und  $\text{Si}(\text{Si}_4)$  und endete mit Null für entsprechende Koeffizienten für die anderen tetraedrischen Cluster. Eine Berechnung einschließlich einer bestimmten Menge Suboxid wird nachfolgend dargestellt.



**Abbildung 4.26:** Simulationen (durchgezogene Linien) des ELNES-Spektrums der Si-K-Kante von SiO (Kreise) mittels einer Linearkombination der berechneten XANES-Spektren der Si-K-Kante (a) für  $\text{Si}(\text{O}_4)$  und  $\text{Si}(\text{Si}_4)$  unter Verwendung der endgültigen Fitparameter und (b) für  $\text{Si}(\text{O}_4)$ ,  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_2)$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$  und  $\text{Si}(\text{Si}_4)$  unter Verwendung der feststehenden relativen Anteile des XPS-Resultats (gefeilte Probe) mit



*nachträglichem Wiederausrichten der Spektren hinsichtlich der Energieposition. Die gestrichelte Linie repräsentiert die auf der gleichen Intensitätsskala eingezeichneten Fehler. Die Güte der Anpassung ( $r^2$ -Wert) ist angegeben.*

Das FEFF-Programm ist schon erfolgreich bei amorphen Strukturen angewendet worden. So interpretierten z.B. Ténégal *et al.* [Ténégal 1997] erfolgreich Messungen der XANES und der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl.: extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)) von amorphen Si/C/N-Pulvern, indem sie die frühere Version FEFF6 verwendeten. Die Fingerabdruck-Analyse, die Spektren verwendet, die durch FEFF8 berechnet wurden, resultiert jedoch in einigen Unterschieden zu den Schlussfolgerungen von Flank *et al.* [Flank 1991b] hinsichtlich der Peakpositionen. Hier kann nicht die von Flank vorgenommene Identifikation des Peaks bei der niedrigsten Energie als  $\text{Si}^+$ -Oxidationszuständen entsprechend gestützt werden. Im Vergleich mit dem hier errechneten  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ -Spektrum ist außerdem der Peak, der im experimentellen  $\text{Si}_2\text{O}_3$ -Spektrum [Belot 1991, Flank 1991b] nur  $\text{Si}^{3+}$  zugewiesen wird, in Bezug auf die ausgerichteten Energiewerte für  $\text{Si}^{4+}$  bzw.  $\text{Si}(\text{O}_4)$  zu niedrigeren Energien verschoben. Dieses wird durch die spezielle Nahordnung in  $\text{Si}_2\text{O}_3$  verursacht (Die Hanteln Si-Si haben nur Bindungen zu O-Atomen.) im Gegensatz zu den ungeordneten  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ -Baueinheiten in SiO.

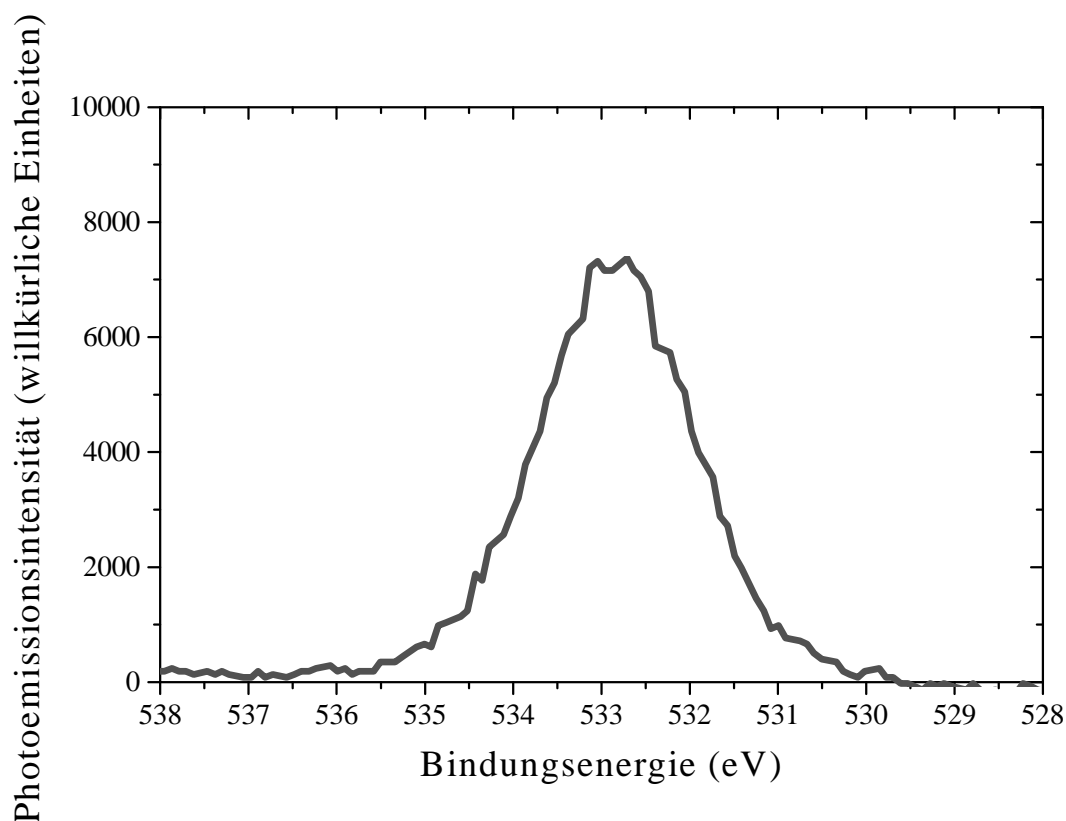
Errechnete Spektren für verschiedene ringförmige Baueinheiten (wie z.B. ein  $(\text{SiO})_3$ -Ring) zeigen Formen, die unähnlich zum Experiment sind, während Spektren für unterschiedliche Dreibeinbaueinheiten (d.h. Baueinheiten mit nur drei nächsten Nachbarn am Si) oder sogar eine planare  $\text{Si}(\text{O}_3)$ -Baueinheit Merkmale zeigen, die zum Experiment ähnlich sind [Deneke 2000], aber diese Baueinheiten können nicht als vorherrschend akzeptiert werden.

## 4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigt die Koordination der Si- und O-Atome in der oberflächennahen Region. Die Bindungsenergieabhängigkeit der gemessenen Photoelektronen gibt Informationen über die Verteilung der Oxidationsstufen. Fünf Linien von  $\text{Si}^0$  bis  $\text{Si}^{4+}$  müssen an die SiO-Photoemissionsspektren in einem Standardverfahren angepasst werden, das auf die gleiche Weise, wie hier für  $\text{SiO}_x$  beschrieben ist, beispielsweise für  $\text{SiN}_x$  anwendbar ist [Kärcher 1984].

Das Brechen einer SiO-Probe im UHV gibt eine neue Oberfläche mit minimierter Präsenz von physikalisch absorbierter Verschmutzung, z.B. Kohlenstoff [Thomas 1985]. Obwohl chemische Analysen der verwendeten SiO-Proben keine signifikanten Anteile an Verunreini-

gungen im Volumen zeigten, könnte es geschehen, dass eine Probe vorzugsweise gerade dort bricht, wo Verunreinigungen lokalisiert sind. Es wurden Spektren gebrochener Proben mit denjenigen zusätzlich gefeilter Proben und mit jenen zusätzlich sputtergereinigter Proben verglichen, um zu verifizieren, dass variierende Einflüsse von Verschmutzung erkannt und entfernt sind.



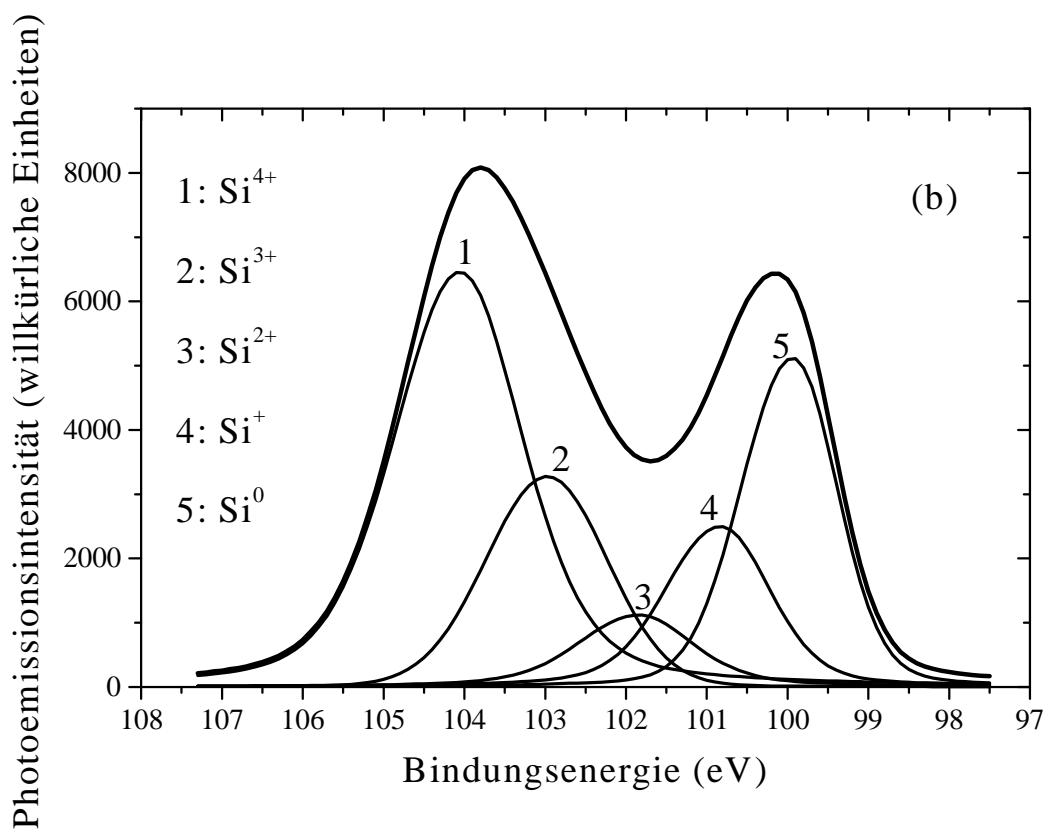
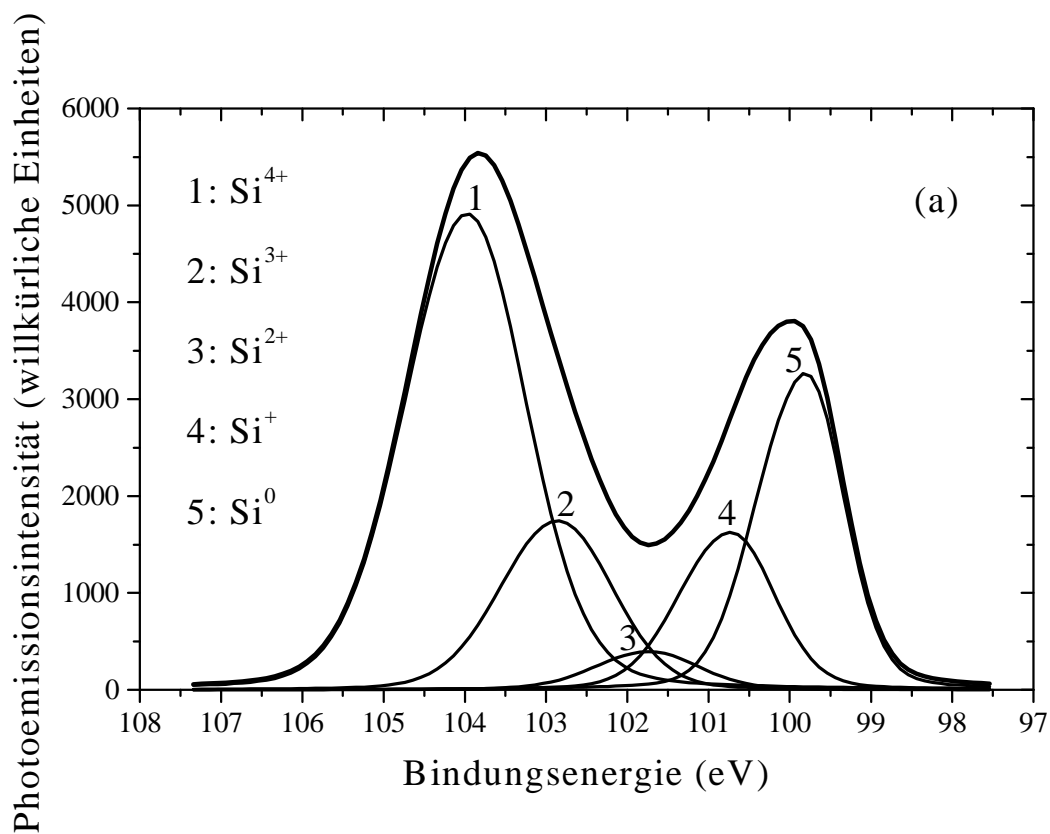
**Abbildung 4.27:** O-1s-Rumpfniveauspektrum von a-SiO (gefeilte Probe).

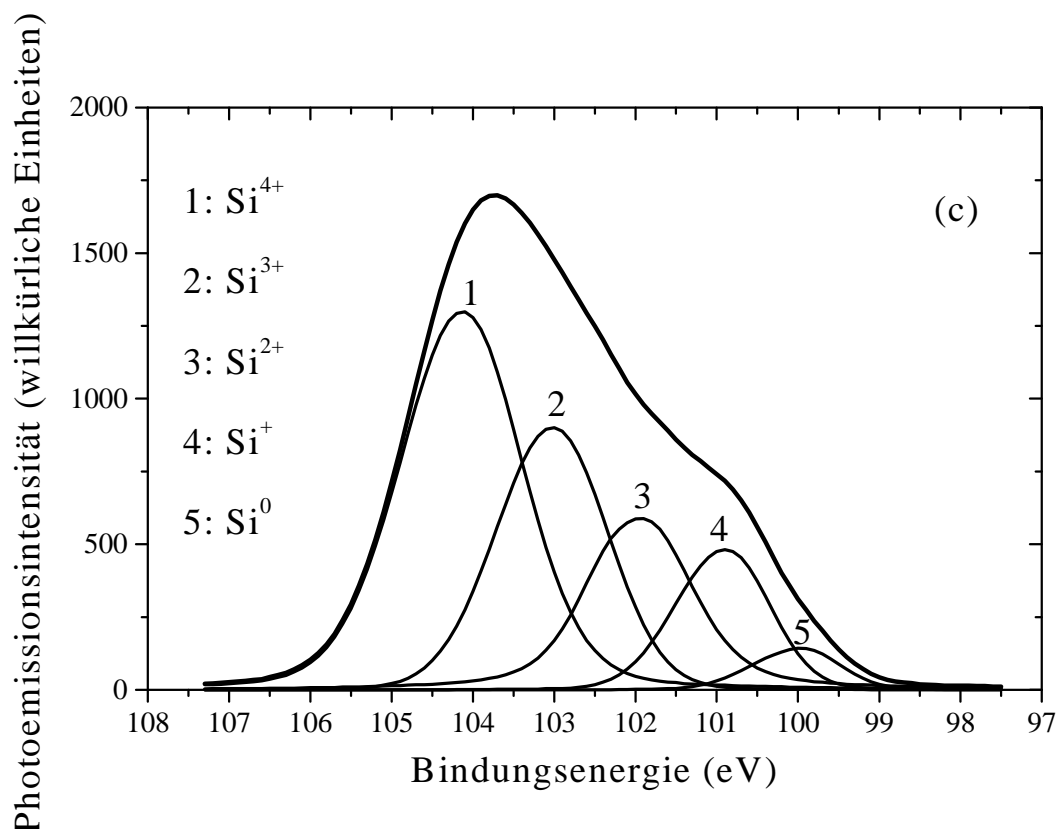
Gemessene Spektren der Proben für O 1s (in Abbildung 4.27 beispielhaft für die gefeilte Probe dargestellt) zeigten sehr gute Übereinstimmung mit einer Messung der Oberfläche einer sputtergereinigten SiO<sub>2</sub>-Referenzprobe, die in einer Peakposition bei 533 eV resultierte. Eine Messung einer Oberfläche eines sputtergereinigten Siliziumwafers als Standard ergab eine Position der Si<sup>0</sup>-Energie für Si 2p von 99,8(1) eV unter den verwendeten experimentellen Bedingungen. Diese Energie wurde im folgenden mit einer Genauigkeit von ungefähr 0,1 eV als Referenz für die Si<sup>0</sup>-Position im Fitverfahren verwendet. Dieses ist notwendig, weil Aufladungsverschiebungen an diesen Oxidproben auftreten. Für die Fits wurde die Linie für Si 2p in Linien für Si 2p<sub>1/2</sub> und Si 2p<sub>3/2</sub> mit Intensitätsverhältnis 1:2 und einer festgelegten Auf-

spaltung von 0,6 eV als Atomeigenschaft [Himpsel 1988] zerlegt. Außerdem wurde die gleiche Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum (FWHM)) für beide Linien aber zunehmende FWHM von  $\text{Si}^0$  zu  $\text{Si}^{4+}$  in Übereinstimmung mit anderen Autoren angenommen [Himpsel 1988, Yubero 2000]. Auf diese Art wurden die besten Resultate gefunden (Abbildung 4.28 (a)-(c)). Für die gebrochene Probe sind die erhaltenen Energiepositionen und FWHM-Werte für Si  $2p_{3/2}$  99,7 eV und 1,0 eV für  $\text{Si}^0$ , 100,6 eV und 1,15 eV für  $\text{Si}^+$ , 101,6 eV und 1,3 eV für  $\text{Si}^{2+}$ , 102,7 eV und 1,45 eV für  $\text{Si}^{3+}$  und 103,8 eV und 1,6 eV für  $\text{Si}^{4+}$ . Folglich beträgt das gesamte Energieintervall 4,1 eV. Für die gefeilte Probe stimmen die Energiepositionen bis auf 0,1 eV überein, die FWHM-Werte sind 0,17 eV größer als für die gebrochene Probe. Solche kleinen Unterschiede sind vermutlich mit differentieller Aufladung in den analysierten Regionen verbunden. Das Spektrum zeigt für die sputtergereinigte Probe ähnliche FWHM-Werte und Peakseparation wie für die gebrochene Probe.

Die Energiepositionswerte sind in Übereinstimmung mit jenen für Si  $2p_{3/2}$ , die von Himpsel *et al.* [Himpsel 1988] präsentiert wurden und die von Keister *et al.* [Keister 1999] hinsichtlich der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche berichtet wurden, und mit jenen für Si  $2p$ , die von Alfonsetti *et al.* [Alfonsetti 1994] hinsichtlich von  $\text{SiO}_x$ -Filmen genannt wurden. Die FWHM-Werte sind in Übereinstimmung mit denjenigen, die von Yubero *et al.* [Yubero 2000] berichtet wurden. Sie sind von mittlerer Größe im Vergleich zu jenen von Himpsel *et al.* und von Keister *et al.* (die alles in allem rund 0,6 bis 0,8 eV kleiner sind) und zu jenen von Alfonsetti *et al.* (mit Werten von ca. 2,1 eV für alle). Grunthaler *et al.* [Grunthaler 1979] berichteten Positionen mit etwas höherer Energie, während Nucho und Madhukar [Nucho 1978] ein wenig niedrigere Werte veröffentlichten, aber alle Autoren bestätigten die ungefähr äquidistanten Differenzen von rund 1 eV. Die Abhängigkeit der  $\text{Si}^{4+}$ -Energieposition und folglich des gesamten Energieintervalls vom Winkel Si-O-Si wird in Kapitel 5.2 thematisiert.

Für die gebrochene Probe (Abbildung 4.28 (a)) sind die Peakflächen (Intensität in willkürlichen Einheiten) und die entsprechende Oxidationsstufe (in Klammern) 15 (0), 7 (I), 3 (II), 8 (III) und 33 (IV). Für die gefeilte Probe (Abbildung 4.28 (b)) hat man 15 (0), 9 (I), 3 (II), 12 (III) und 28 (IV). Die gesputterte Probe (Abbildung 4.28 (c)) gab 2 (0), 9 (I), 9 (II), 20 (III) und 26 (IV). Im Gegensatz zu XPS-Resultaten für  $\text{SiO}$ -Filme [Nguyen 1989] verifizieren die vorliegenden Spektren Disproportionierung. Das gemessene Volumen scheint zu einem höheren O-Gehalt hin aufoxidiert zu sein. Diese Oxidation wird vermutlich durch einen signifikanten Anteil Porenoberfläche verursacht. Außer  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Si}^0$  gibt es eine bedeutende Menge Suboxid, die zu 25 At.-%  $\pm$  10 At.-% quantifiziert werden kann. Die drastische Zunahme des Suboxids der sputtergereinigten Probe trat bereits für eine kleine  $\text{Ar}^+$ -Dosis (3,5 keV, 1 nm Abtrag) auf.





**Abbildung 4.28:** Si-2p-Rumpfniveauspektren von a-SiO ((a) gebrochene, (b) gefeilte, (c) sputtergereinigte Probe), angepasst durch fünf Peaks entsprechend den unterschiedlichen Si-Oxidationsstufen. Signifikante Anteile von Suboxid ( $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ) sind deutlich aufgelöst.

Das Intensitätsverhältnis von O 1s zu Si 2p erlaubt die Ermittlung der Stöchiometrie mit Hilfe der Anwendung von Standardempfindlichkeitsfaktoren für die speziellen Elemente (ohne Korrekturen hinsichtlich von Abhängigkeiten von der Matrix oder vom Sputtern). Diese Faktoren sind 0,711 für O 1s (von Aluminiumoxid) und 0,339 für Si 2p (von Silizium) [Moulder 1995]. Ihr Verhältnis ist dem Intensitätsverhältnis gleich, wenn es eine gleiche Anzahl von Atomen beider Elemente im gemessenen Probenvolumen gibt. Das Empfindlichkeitsfaktorverhältnis umfasst die Verhältnisse von Standardwerten der atomaren Photoionisationsquerschnitte  $\sigma_{\text{O}}/\sigma_{\text{Si}}$  und der Austrittstiefen (verknüpft mit Abschwächungslänge bzw. gemessenem Probenvolumen)  $\lambda_{\text{O}}/\lambda_{\text{Si}}$ . Sie müssen für SiO durch das Anwenden eines Korrekturfaktors modifiziert werden. Die besten Werte sind Durchschnittswerte von Regionen des reinen Siliziums, des Suboxids und des SiO<sub>2</sub>. Erforderliche Werte für 1254 eV können aus der Literatur entnommen werden, z.B.  $\sigma_{\text{Si}}(\text{SiO}_2)/\sigma_{\text{Si}}(\text{Si}) \approx 1,1$  und  $\sigma_{\text{O}}/\sigma_{\text{Si}} \approx 3$  [Scofield 1976, Thomas 1985, Himpsel 1988, Hochella 1988]. Wir erhalten auch  $\lambda_{\text{Si}}(\text{SiO}_2)/\lambda_{\text{Si}}(\text{Si}) \approx 1,1$  (von Tanuma

*et al.* [Tanuma 1988]) oder sogar  $\lambda_{\text{Si}}(\text{SiO}_2)/\lambda_{\text{Si}}(\text{Si}) \approx 21/13$  [Himpsel 1988, Hochella 1988] und  $\lambda_{\text{O}}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\lambda_{\text{Si}}(\text{Si}) \approx (\rho_0(\text{Si})/\rho_0(\text{Al}_2\text{O}_3))^{1/2} \approx 2/3$  [Seah 1979]. Für O 1s kann  $\lambda_{\text{O}}$  als unabhängig von der Probenzusammensetzung angenommen werden, während  $\sigma_{\text{Si}}\lambda_{\text{Si}}$  von seinem Wert für Si zu SiO<sub>2</sub> bzw. zu SiO geändert werden muss. Dies geschieht durch das Anwenden eines Faktors 1,12 [Tanuma 1988] bzw. eines geschätzten Faktors 1,052. Die Resultate für SiO-Proben wurden auf diejenigen für eine SiO<sub>2</sub>-Standardprobe (sputtergereinigtes, thermisch gewachsenes Oxid) abgestimmt.

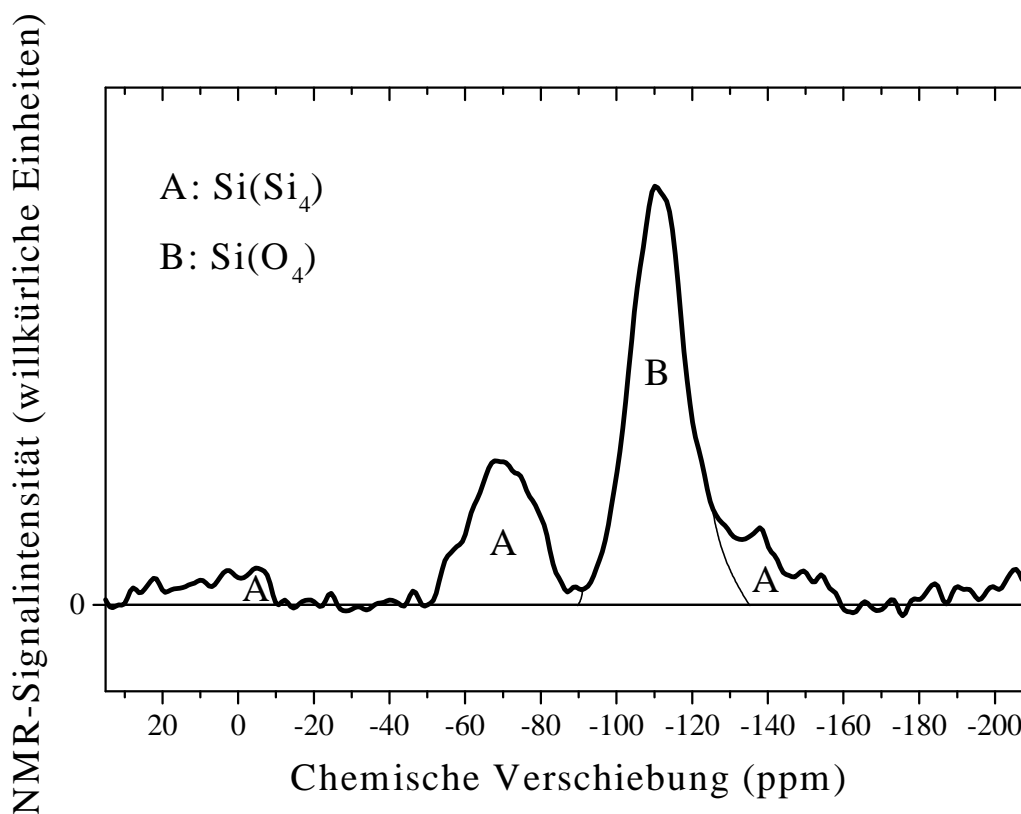
Die erhaltenen Verhältnisse für O:Si sind 1,11 für die gebrochene Probe, 1,19 für die gefeilte Probe und 1,07 für die sputtergereinigte Probe. Im Vergleich dazu sind die entsprechenden von den gemittelten Si-Oxidationsstufen erhaltenen Stöchiometriewerte 1,28, 1,22 und 1,44. Diese offensichtlichen Diskrepanzen, die für einen größeren Modifizierungsfaktor [Himpsel 1988, Hochella 1988] beträchtlich ausgeprägter sind, zeigen strukturelle Inhomogenitäten an, wie in Kapitel 4.2 besprochen. Aus winkelaufgelösten XPS-Messungen der Standardprobe, die oben erwähnt wurde, wurde  $\pm 0,04$  als möglichen Fehler in der Ermittlung der Stöchiometrie erhalten, falls eine geringfügige Verschmutzung die Oberfläche bedeckt.

Um die Verträglichkeit von XPS- und ELNES-Resultaten zu überprüfen, wurde die ELNES der Si-K-Kante von SiO mit den XPS-Intensitäten der gefeilten Probe als Wichtungsfaktoren für alle tetraedrischen Baueinheiten nachgerechnet. Wie in Abbildung 4.26 gezeigt, stimmt die Simulation mit dem früheren Fit mit nur Si(O<sub>4</sub>) und Si(Si<sub>4</sub>) noch zufriedenstellend überein. Es würde noch bessere Übereinstimmung geben, wenn man in der XPS-Messung die Stöchiometrie 1:1 hätte.

## 4.5 Kernresonanzspektroskopie

Im NMR-Spektrometer erzeugt jeder kurze Puls eines senkrecht zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  eingestrahlten Magnetfelds ein breites Spektrum der Frequenz  $\nu$ , welches auch mögliche Resonanzfrequenzen umfasst. NMR-Intensitäten sind mit den Konzentrationen der parallel und antiparallel zu  $B_0$  orientierten Kernspins (und der Anzahl der untersuchten Atome) korreliert. Für einen magnetischen Dipolübergang gilt im Resonanzfall  $\Delta E = h\nu = |g_I\mu_N B_0|$  (mit den Konstanten Planck'sches Wirkungsquantum  $h$ , Kern- $g$ -Faktor  $g_I$  und Kernmagneton  $\mu_N$ ). Je nach chemischer Umgebung herrscht an einem bestimmten Kern ein vom  $B_0$ -Feld leicht abweichendes lokales Feld. Man definiert dafür eine relative feldunabhängige Verschiebung der Frequenz mit der Einheit ppm. Bei der MAS-Messanordnung mit einer relativ zu  $B_0$  um  $54,7^\circ$  geneigten Rotationsachse werden Linienverbreiterungseffekte minimiert, weil dann für alle Kernverbindungsstellen der zeitliche Mittelwert der Neigung bezüglich  $B_0$  auch  $54,7^\circ$  beträgt.

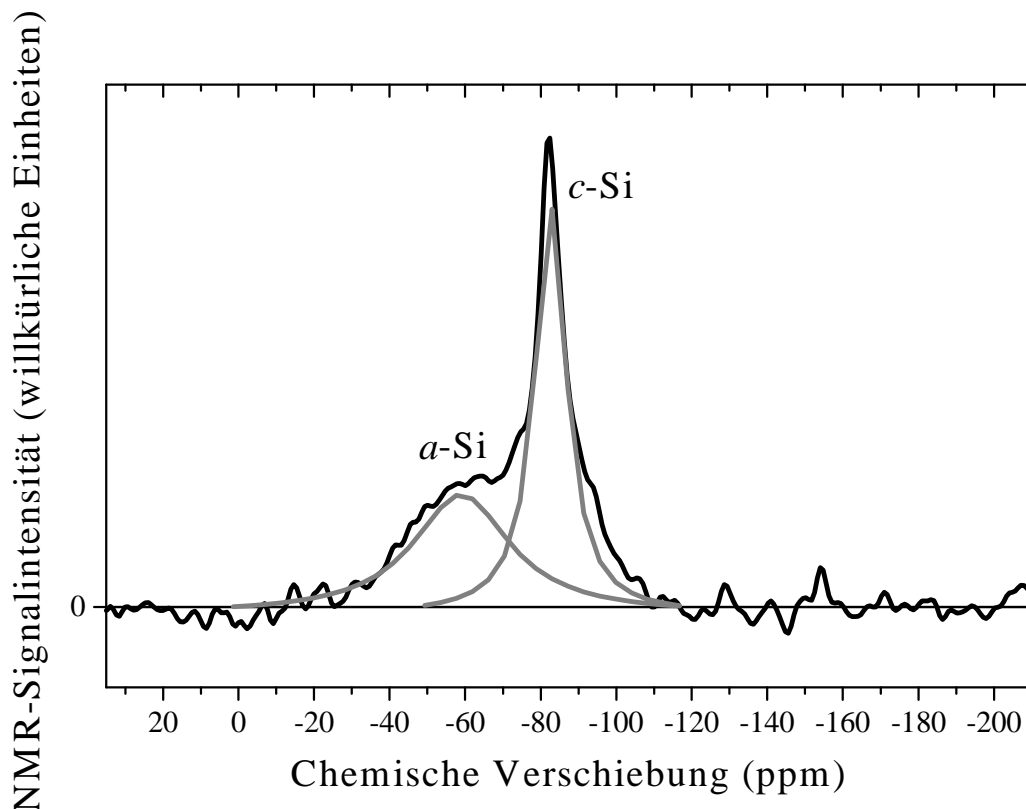
Die Werte für die chemische Verschiebung in einem der hier durchgeführten Untersuchung entsprechenden NMR-Experiment sind erfahrungsgemäß auf 0,1 ppm genau.



**Abbildung 4.29:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum für (unbehandeltes)  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  mit zugeordneten Flächen des auf Si bezogenen Peaks einschließlich der Rotationsseitenbanden (A) und des auf  $\text{SiO}_2$  bezogenen Peaks (B). 26 % des Gesamtsignals fehlt im Spektrum aufgrund der Konzentration freier Siliziumbindungen vorwiegend in der Siliziumregion und in der kompletten Suboxidregion.

Im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum einer unbehandelten  $\text{SiO}_2$ -Probe (aufgenommen bei 5500 Hz) können zwei Arten atomarer Nachbarschaft (Baueinheiten) durch ihre Peaks bei verschiedenen chemischen Verschiebungen unterschieden werden (Abbildung 4.29). Der höhere Peak bei  $-110$  ppm (relativ zum Standard  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (TMS)) hängt mit  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Tetraedern in den  $\text{SiO}_2$ -Regionen mit einer Verteilung des Si-O-Si-Winkels um  $144^\circ$  zusammen [Dupree 1984a, Pettifer 1988]. Der niedrigere Peak um  $-69$  ppm zeigt Anteile von elementarem Silizium oder von Suboxiden. Die Intensität der Rotationsseitenbanden muss einbezogen werden. Hinsichtlich der Stöchiometrie 1:1 wird klar ein Defizit im Signal des elementaren Siliziums

beobachtet. Hier hat man einen neuen experimentellen Beweis des Auslöschungseffekts im Spektrum von SiO, der von Dupree *et al.* beobachtet wurde [Dupree 1984b]. Atomkerne, die sich nahe bei ungepaarten Elektronen (z.B. freien Bindungen (engl.: dangling bonds) am Si) befinden, tragen nicht zu den Peaks im NMR-Spektrum bei.



**Abbildung 4.30:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum für kommerziell erhältliches „amorphes“ Siliziumpulver von der Firma Alfa Aesar (Karlsruhe, Deutschland). Der Peak des amorphen Anteils (a-Si) liegt bei  $-59$  ppm. Der Peak für kristallines Si (c-Si) liegt bei  $-81$  ppm.

Im vorliegenden Experiment wurden alle absoluten NMR-Intensitäten daraufhin überprüft, reproduzierbar zu sein, und auf die spezifische Intensität (pro Milligramm Siliziumgehalt) einer Standardprobe (Zeolith  $\text{Si}_{1,02}\text{Al}_{0,98}\text{O}_4\text{Na}_{0,98}\cdot\text{H}_2\text{O}$  mit  $18,1 \text{ Gew.-%} \pm 0,3 \text{ Gew.-%}$  Silizium, der Fehler wegen des Wassergehalts) justiert. Die zwei Peakintensitäten wurden aus den Peakflächen einschließlich der Seitenbanden mit etwas Unsicherheit aufgrund der Überlapung erhalten. Zwei Relaxationszeiten  $T_1$  wurden durch das Lösen von  $I(t_i) = I(t = \infty)(1 - \exp(-t_i/T_1)) - I_0$  für einen Satz unterschiedlicher experimenteller Verzögerungszeiten  $t_i$  be-

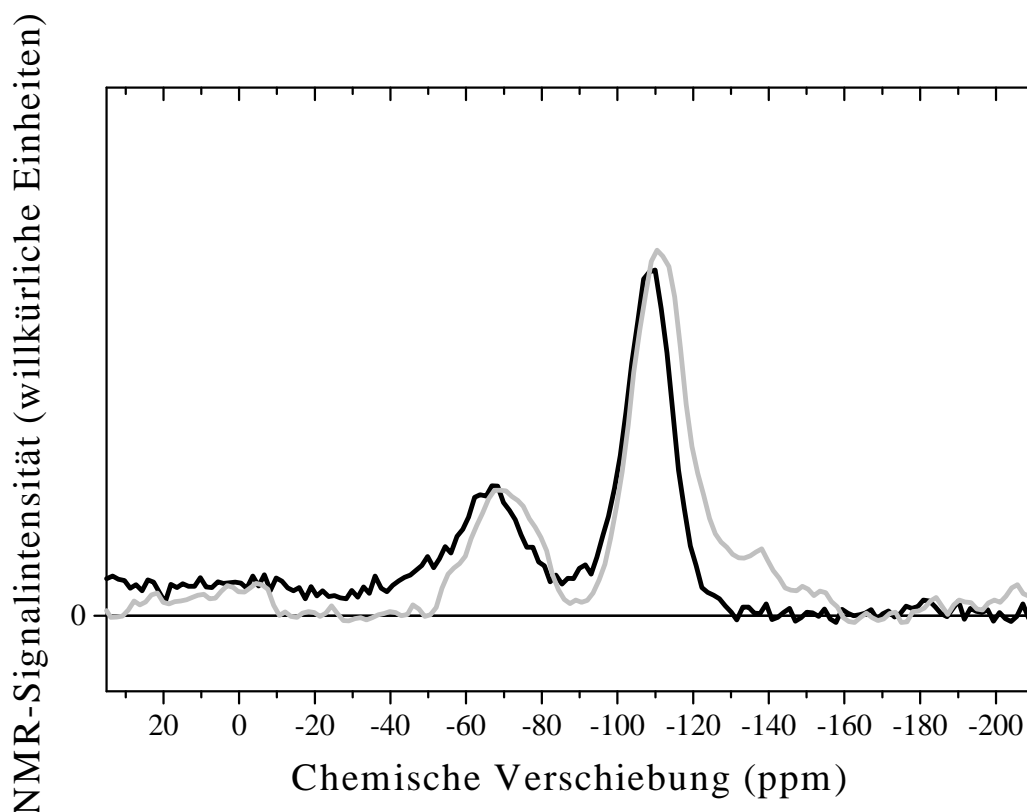


rechnet. Es wurden  $T_1 = 370 \text{ s} \pm 50 \text{ s}$  für den Si-Bereich und  $T_1 = 440 \text{ s} \pm 50 \text{ s}$  für den  $\text{SiO}_2$ -Bereich erhalten. Diese Werte sind in einem mittleren Bereich im Vergleich zu Werten der reinen Phasen Si und  $\text{SiO}_2$ . Carduner *et al.* berichteten über einen Wert  $T_1$  von ca. 40 Minuten für Glaswolle ( $\text{SiO}_2$ ) und  $T_1 \approx 3$  Minuten für kristallines Silizium, dessen chemische Verschiebung  $-81 \text{ ppm}$  ist [Carduner 1987]. Für das in dieser Arbeit beschriebene Experiment wurde eine Verzögerungszeit von 1200 s als angebracht eingeschätzt. Der Auslöschungsanteil wird gegeben durch das Defizit an gemessener Intensität im Vergleich zu der erwarteten Intensität, die ausgehend vom gesamten Siliziumgehalt (63,7 Gew.-%) der SiO-Probe (in mg) und von der spezifischen Intensität (in  $\text{mg}^{-1}$ ) errechnet wird. Demzufolge tragen  $32,8/124,6 = 26,3 \%$  der Si-Kerne nicht zum Spektrum bei (siehe Tabelle 5.1, Kapitel 5.3). Der  $\text{SiO}_2$ -Peak ist fast unberührt, und der andere Peak muss überwiegend ein Siliziumpeak und kein Suboxidpeak sein, andernfalls würde die Auslöschungsrate hinsichtlich der Stöchiometrie 1:1 überstiegen.

Dupree *et al.* nahmen an, dass die chemischen Verschiebungen für  $^{29}\text{Si}$  einer ungefähr linearen Tendenz folgen, das heißt  $-53 \text{ ppm}$  für  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ ,  $-67 \text{ ppm}$  für  $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$ ,  $-81 \text{ ppm}$  für  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_2)$ ,  $-95 \text{ ppm}$  für  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$  und  $-109 \text{ ppm}$  für  $\text{Si}(\text{O}_4)$ . Eine ähnliche lineare Variation der chemischen Verschiebungen ist bekannt für  $\text{SiO}_x\text{N}_{4-x}$  [Kohn 1998]. Jedoch sind die oben erwähnten Werte fraglich. Die chemische Verschiebung von  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ , d.h.  $-57 \text{ ppm}$  für *a*-Si, die von Lamotte *et al.* [Lamotte 1981] berichtet und von Dupree akzeptiert wurde, war nicht klar von derjenigen für *a*-Si:H unterschieden. Die experimentell erhaltene chemische Verschiebung von  $\text{Si}_2\text{O}_3$  [Belot 1991, Friede 1998, Hagenmayer 1998] bei  $-71 \text{ ppm}$  unterscheidet sich stark vom  $-95 \text{ ppm}$  für  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$  (Allerdings enthält  $\text{Si}_2\text{O}_3$  die Baueinheiten  $\text{Si}_2\text{O}_{6/2}$ , aber es enthält eben  $\text{Si}^{3+}$ ). Williams und Cargioli [Williams 1979] präsentierten die chemischen Verschiebungen des teilweise mit Sauerstoff koordinierten Siliziums bei relativ niedrigeren negativen Werten und erlaubten etwas Abweichung von einer streng linearen Veränderung. Insbesondere scheint die chemische Verschiebung für reines amorphes Silizium in der Literatur variabel zu sein [Williams 1979, Lamotte 1981, Shao 1990]. In der Tat sind unterschiedliche chemische Verschiebungen des niedrigeren Peaks im SiO-Spektrum beobachtet worden [Friede 1996].

Dupree *et al.* [Dupree 1984b] schrieben den Hauptteil des linken Peaks im SiO-Spektrum dem Suboxid (hauptsächlich  $\text{Si}^+$ ) zu und schlugen das Ching-Modell [Ching 1982] für die Struktur des massiven SiO vor. Zusätzlich kamen sie zu Si-Clustergrößen von ungefähr 2 nm. Die letztere Schlussfolgerung erscheint inkonsequent, weil das Ching-Modell kein Modell einer Disproportionierung in 2 nm große Si-Cluster ist. Etherington *et al.* fanden Clustergrößen von rund 20 Å für ihre SiO-Proben und widersprachen auch dem Ching-Modell [Ethe-

rington 1983]. Für die in dieser Arbeit gemessenen Proben schließen Beugungs- und XPS-Resultate ebenfalls das Ching-Modell aus.



**Abbildung 4.31:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum für eine Stunde lang bei 850 °C getempertes  $\alpha$ -SiO (schwarz) im Vergleich zum Spektrum der unbehandelten Substanz (grau) aus Abbildung 4.29. Die Intensität wurde zur besseren Vergleichbarkeit angeglichen. Die veränderten chemischen Verschiebungen der Peaks zeigen, dass alle stöchiometrisch unterschiedlichen Regionen von strukturellen Veränderungen betroffen sind.

In Anbetracht der zuvor erwähnten experimentellen Resultate lässt sich feststellen, dass der Peak bei -69 ppm im SiO-Spektrum hauptsächlich mit  $\text{Si}^0$  zusammenhängt. Die chemische Verschiebung dieses Peaks bei -69 ppm beweist jedoch, dass das SiO nicht eine einfache Mischung von  $\alpha$ -Si (dessen Position zwischen -40 ppm und -60 ppm liegt [Williams 1979, Lamotte 1981, Shao 1990]) und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (bei -110ppm [Dupree 1984a, Pettifer 1988]) ist. Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messung eines im Handel erhältlichen Siliziumpulvers (Abbildung 4.30)

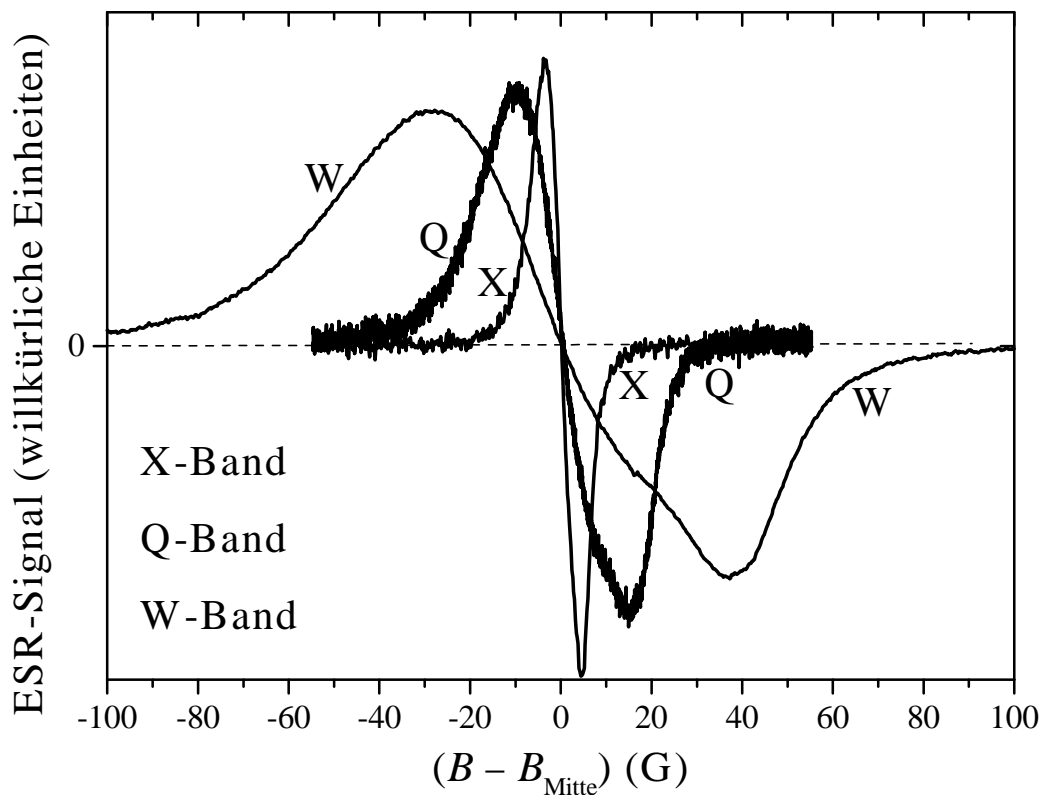
zeigt erwartungsgemäß einen Peak amorphes Silizium bei  $-59$  ppm und einen Peak kristallines Silizium bei  $-81$  ppm.

Abbildung 4.31 zeigt zum Vergleich das gemessene NMR-Spektrum einer eine Stunde lang bei  $850$  °C getemperten SiO-Probe. Die oben erwähnten Überlegungen gelten mit wenigen Ausnahmen auch hierfür. Lediglich die leicht verschobenen Peakpositionen ( $\text{Si}^0$  bei  $-67$  ppm und  $\text{Si}^{4+}$  bei  $-109$  ppm) und das Verschwinden der signifikanten Seitenbanden (wobei nur mit einer Rotationsfrequenz von  $4550$  Hz gemessen wurde) unterscheiden die beiden Spektren. Auf die weitere Interpretation dieser Beobachtungen wird in Kapitel 5 eingegangen.

## 4.6 Elektronenspinresonanzspektroskopie und SQUID-Magnetometrie

Intensitäten der Elektronenspinresonanz (ESR) sind korreliert mit der Zahl paramagnetischer Zentren (ungepaarter Elektronen) im Probenvolumen. In einer zur NMR ähnlichen Weise werden für bestimmte chemische Umgebung (Baugruppen) der Zentren in der Resonanz  $g$ -Faktoren aus  $g = h\nu/\mu_B B$  bestimmt (mit Mikrowellenfrequenz  $\nu$  und Magnetfeld  $B$ ). Im vorliegenden Fall ist davon auszugehen, dass die Zentren überwiegend freie Bindungen der Siliziumatome (auf Leerstellen oder Lücken hinweisend) sind. Holzenkämpfer *et al.* präsentierten eine Verteilung von vier Dreibeinen ( $\text{Si}(\text{Si}_3)$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O})$ ,  $\text{Si}(\text{SiO}_2)$ ,  $\text{Si}(\text{O}_3)$ ), aber sie bezogen nicht anisotrope  $g$ -Faktoren ein [Holzenkämpfer 1979]. Inokuma *et al.* zeigten Resultate für  $\text{SiO}_x$ -Filme einschließlich anisotroper  $g$ -Faktoren für Proben mit unterschiedlicher Stöchiometrie [Inokuma 1995]. In einer vergleichbaren Weise präsentierten Ishii *et al.* errechnete  $g$ -Faktoren für  $\text{SiN}_x$  [Ishii 1982].

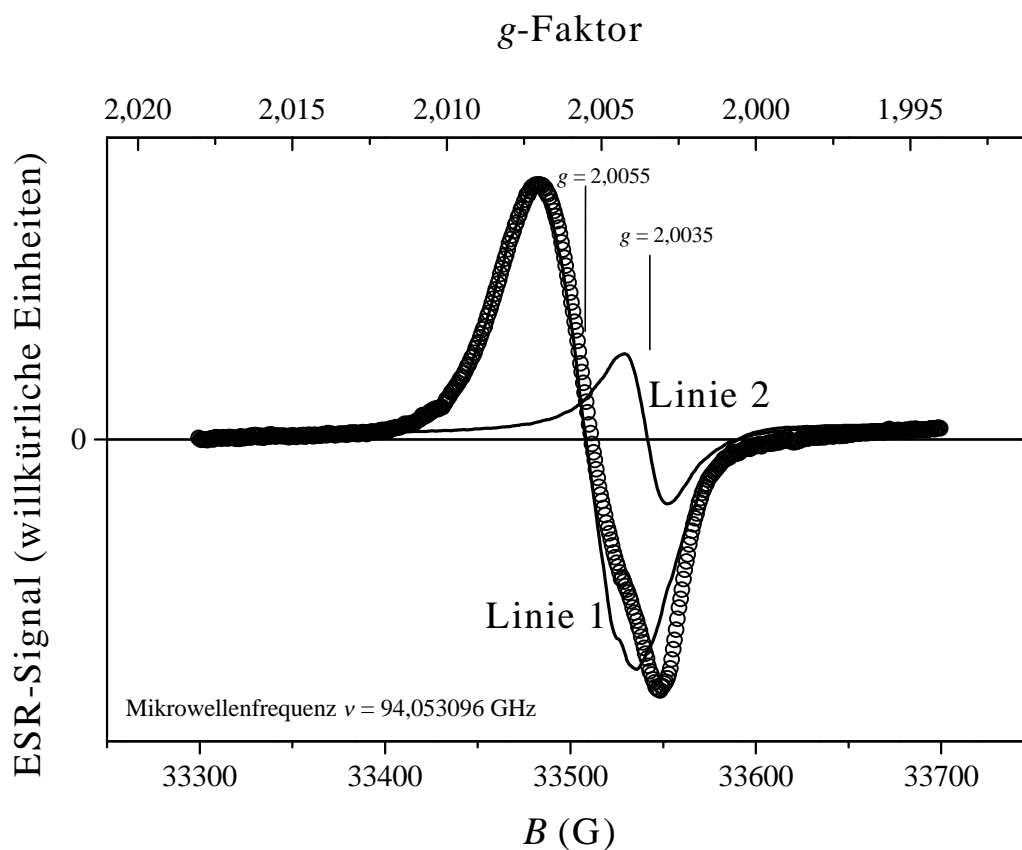
Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen sind notwendig, um Linienverbreiterungseffekte von den anisotropen  $g$ -Faktor-Pulververteilungen zu entflechten. Es war notwendig, die Mikrowellenenergie zu beschränken, um Sättigungseffekte zu minimieren. Solche Effekte können von langen Relaxationszeiten für einige der Defekte verursacht werden. Abbildung 4.32 zeigt Resultate vom X-Band (schmale Linie), vom Q-Band (mittlere Linie) und vom W-Band (breite Linie). Die offensichtlichen Linienbreiten sind zum magnetischen Feld proportional. Diese Skalierung kann durch eine  $g$ -Faktorverteilung aber nicht durch Linienverbreiterung erklärt werden. Somit wurde die notwendige Pulvermittelung für das W-Band-Spektrum durchgeführt, welches die höchste  $g$ -Faktor-Auflösung hat.



**Abbildung 4.32:** Vergleich der ESR-Spektren von  $\alpha$ -SiO aus dem X-Band, Q-Band und W-Band. Die drei Linien sind in der Intensität angeglichen und auf gleiches Magnetfeld  $B_{\text{Mitte}}$  für die Mitte (den Nulldurchgang) der Linie abgeglichen worden.

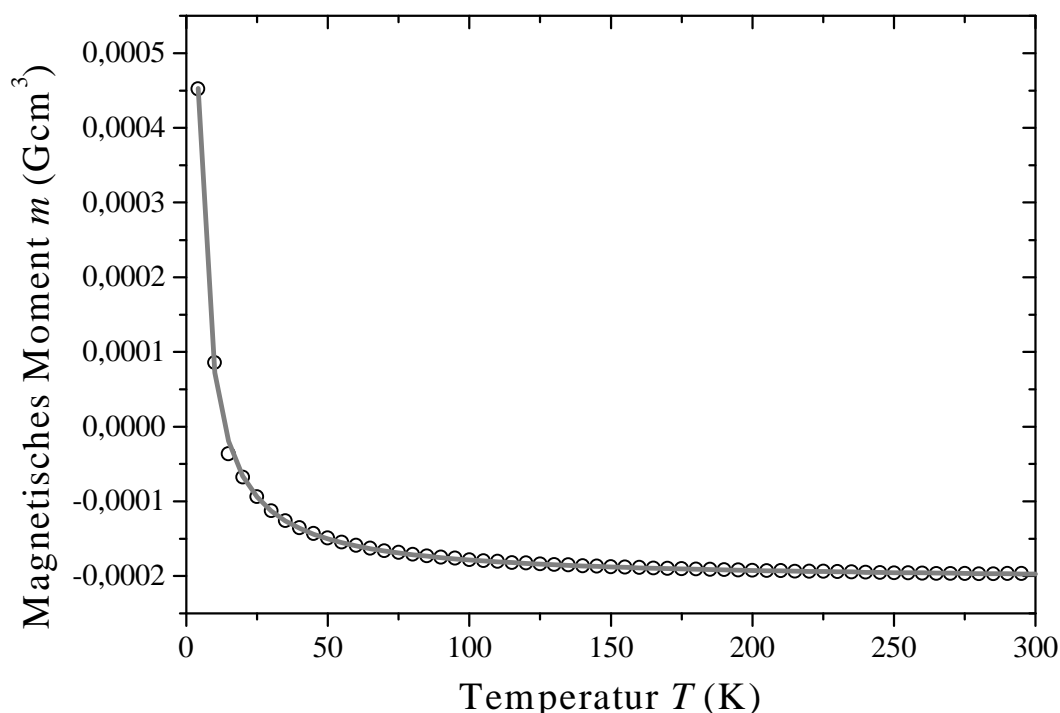
Die  $g$ -Faktoren wurden berechnet mit  $h = 6,6260755 \times 10^{-34}$  Js und  $\mu_B = 9,2740154 \times 10^{-24}$  J/T. Alle vier Dreibeintypen können existieren. Es ist schwierig, ihre Verteilung aufzulösen, weil die genauen anisotropen  $g$ -Faktoren noch unbekannt sind. Die besten Fitresultate wurden für zwei Linien mit jeweils Lorentz-Form erhalten (Abbildung 4.33). Die erste Linie hat einen isotropen  $g$ -Faktor mit  $g = 2,0055$  und kann dem reinen Siliziumdreibein zugewiesen werden [Brodsky 1969]. Hier dominiert die Linienverbreiterung jede mögliche  $g$ -Anisotropie. Die absolute Genauigkeit der  $g$ -Faktoren wurde weiter durch ein kleines Sechslinien-ESR-Signal (Hyperfeinaufspaltung) einer geringfügigen  $\text{Mn}^{2+}$ -Kontamination (ohne Bedeutung für die Gesamtzahl ungepaarter Spins) im W-Band-Spektrum kalibriert. Der  $g$ -Tensor der zweiten Linie ist mit  $g_1 = 2,00369$ ,  $g_2 = 2,00346$  und  $g_3 = 2,00201$  fast axial. Diese Linie kann vermutlich  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O})$  zugeschrieben werden, für das  $g$ -Faktoren von ca. 2,0035 berichtet worden sind [Inokuma 1995, Brandt 1996]. Vom Vergleich mit dem Q-Band-Spektrum und von

der  $B$ -Feld-Genauigkeit von  $10^{-4}$  wird der Fehler in den  $g$ -Faktoren auf rund  $\pm 0,0004$  geschätzt. Für das massive Material finden wir  $g$ -Faktoren, die unterschiedlich zu denen für dünne Schichten sind [Inokuma 1995]. Das Intensitätsverhältnis der Linien ist  $0,825/0,175$ . Der mögliche Fehler in den unterschiedlichen Linienintensitäten durch Sättigungseffekte wurde für alle drei Bänder auf kleiner als 20 % geschätzt. Diese Schätzung ist annehmbar, wenn es nur einen geringfügigen Unterschied zwischen experimentellen Resultaten für die Anzahldichte der paramagnetischen Defekte (der Einfachheit halber oft Spindichte genannt) aus der ESR und aus statischen SQUID-Messungen gibt. Dann sollte der Einfluss einer möglichen Spinkopplung in der ESR aufgrund hoher Spinkonzentration klein oder unwesentlich sein. Durch Vergleich mit einem Rubin-Kalibrierungsstandard im X-Band wurde eine Spindichte von rund  $2,21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  gefunden.



**Abbildung 4.33:** Bester Fit des W-Band-ESR-Spektrums (Kreise) von SiO. Das Intensitätsverhältnis von Linie 1 ( $g = 2,0055$ ) zu Linie 2 ( $g_1 = 2,00369$ ,  $g_2 = 2,00346$ ,  $g_3 = 2,00201$ ) ist  $0,825/0,175$ .

Bei SQUID-Messungen erfasst man die Abhängigkeit des magnetischen Dipolmoments  $m(T)$  (in der Einheit emu (engl.: electromagnetic unit) im CGS-Einheitensystem, entsprechend der Einheit  $\text{Gcm}^3$ ) einer Probe im äußeren Magnetfeld  $B_0$  von der Temperatur  $T$ . Über die vom Probenvolumen  $V_{\text{Pr}}$  unabhängige Magnetisierung  $M(T) = m(T)/V_{\text{Pr}}$  ergibt sich nach einem Fit der Messpunkte an  $m(T) = p/T + q$  (Abbildung 4.34) für den Fall  $q = 0$  die paramagnetische und für den Fall  $p = 0$  die diamagnetische Volumenssuszeptibilität in SI-Einheiten aus  $\chi(T) = 4\pi M(T)/B_0$ . Der im ersten Fall bestimmte experimentelle Wert ist  $\chi(T) = 1,92 \times 10^{-4} \text{ K/T} = N_v \times g^2 \mu_B^2 \mu_0 / 4k_B$  mit einer resultierenden Spindichte  $N_v = 2,45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die entsprechende diamagnetische Volumenssuszeptibilität in SI-Einheiten beträgt  $\chi = -14,6 \times 10^{-6}$  ( $-23 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  in CGS-Einheiten). Dieses stimmt gut überein mit einem Mittelwert der bekannten Werte für Silizium ( $-3,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) [Lide 1994] und für Siliziumdioxid ( $-29,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) [Madelung 1986]. Eine SiO-Probe, die eine Stunde lang bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert wurde, ergab eine Spindichte von  $N_v = 1,38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 4.34:** Fit (durchgezogene Linie) der Messpunkte (Kreise) eines SQUID-Magnetogramms für eine SiO-Probe. Nur für Temperaturen unterhalb von ca. 13 K überwiegt der von  $1/T$  abhängige Paramagnetismus den (negativen) Diamagnetismus der Probe.

# Kapitel 5

## Folgerungen für die Strukturbildung in SiO

### 5.1 Indizien für eine abrupte Grenzschicht

Hinsichtlich der exakten atomaren Bindungslängen im massiven SiO muss deren Abhängigkeit von der atomaren Koordination in Betracht gezogen werden. Das heißt, es sind die Oxidationsstufen der Si-Atome und folglich auch Einflüsse der zweitnächsten Nachbarn zu berücksichtigen. Man kann den Si-Atomen im SiO nicht feststehende Atomradien in Bezug auf ihre jeweilige Oxidationsstufe zuschreiben, wie es für Ionen möglich ist [Meyer 1959]. Dieser Umstand wird durch kovalente Bindung (Hybridisierung) mit ungleichen Nachbarn verursacht. Der ionisch-kovalente Charakter der Si-O-Bindung verursacht gewisse Variationen in den Längen der Bindungen Si-Si und Si-O bei Suboxid-Siliziumatomen. Hamann zeigt diesen Effekt für Bindungen zwischen Si-Atomen der gleichen Oxidationsstufe [Hamann 2000]. Der Effekt kann in einigen Fällen mit ungleichen Oxidationsstufen sogar größer sein. Solch eine Variation ist nicht in früheren Studien über radiale Verteilungsfunktionen oder über Infrarotspektroskopie [Temkin 1975, Ching 1982, Deneke 2000, Kahler 2001] berücksichtigt worden. Jedoch sollte der Effekt auf die Zuordnung der RDF-Peaks in dieser Arbeit unwesentlich sein, da  $\text{Si}^0\text{-Si}^0\text{-}$  und  $\text{Si}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-}$ -Bindungen im disproportionierten SiO vorherrschend sind. Der Effekt kann aber tatsächlich als Ursache jener Peakverbreiterung eine Rolle spielen, die den Peak der Kette Si-Si-O verschwinden lässt. Schließlich ergibt sich aus der Variation der Bindungslängen in Ketten von vier oder mehr Atomen zusammen mit dem Freiheitsgrad der Bindungsrotation eine breite Verteilung der Kettenlängen. Dieses entspricht dem Beginn der Unordnungsregion, wo sich  $\rho(r)$  dem Wert  $\rho_0$  annähert, bei ungefähr 6 Å Abstand von einem Zentralatom (Abbildungen 4.12 bis 4.14, speziell verdeutlicht durch  $G(r)$  in Abbildung 4.11 (b)).

Zusätzlich zur Variation der interatomaren Abstände könnten auch zum Teil Bindungswinkelvariationen die Verbreiterung des zur Kette Si-Si-Si gehörenden Peaks bedingen, die durch geometrische Beschränkungen aufgrund der sehr kleinen Si-Clustergrößen erzwungen werden. Gemäß der in dieser Arbeit entwickelten Vorstellung sollte im Fall der Existenz sehr kleiner Cluster aus Si und SiO<sub>2</sub> das Suboxid eine ultradünne (abrupte) Grenzschicht bilden. Diese Grenzschicht könnte teilweise sogar eine atomare Monolage sein, und ein ähnlicher Effekt der erzwungenen Bindungswinkeländerungen, wie gerade erwähnt, kann zu einer weiteren Verbreiterung oder zu einem Verschwinden des Peaks der Kette Si-Si-O beitragen.

Weil das ELNES-Signal durch Vielfachstreuung (MS) verbreitert ist, zeigen ELNES-Messungen nicht hinreichend schlüssige Signale von solchen Atomen, die in einer in hohem Grad ungeordneten Nachbarschaft lokalisiert sind. Tatsächlich unterstrichen Benfatto *et al.*, dass für jene Atome MS-Berechnungen nicht sehr aussagekräftig sind [Benfatto 1989]. Im Fall des disproportionierten amorphen SiO werden die Signale der Suboxidatome wegen der Variation der interatomaren Abstände und der Bindungswinkel stark beeinflusst, insbesondere wenn jene Atome in einer abrupten Grenzschicht lokalisiert sind.

Im Gegensatz zu ELNES-Messungen haben XPS-Signale für alle Si-Atome unabhängig von der lokalen Stöchiometrie ähnliche Schlüssigkeit. Man kann davon ausgehen, dass Si-Atome aller Oxidationsstufen mit ähnlicher Intensität zum Spektrum beitragen. Insbesondere wird erwartet, dass der Suboxidanteil unvermindert aufgenommen wird. Darüber hinaus kann für ein Material, welches auf einer nanometrischen Größenordnung disproportioniert ist, die Ladungsdichte einem Mittelungseffekt unterworfen sein. Das heißt, dass die gemessene Disproportionierung in Si<sup>0</sup> und in Si<sup>4+</sup> in der Verteilung der Oxidationsstufen etwas weniger ausgeprägt sein kann als die tatsächliche Disproportionierung in Si(Si<sub>4</sub>) und in Si(O<sub>4</sub>) in der Verteilung der tetraedrischen Baueinheiten. Folglich kann der aus dem XPS-Spektrum gefolgerte Anteil des Suboxids als oberes Limit für den wirklichen Bruchteil der Suboxid-Siliziumatome im Probenvolumen verstanden werden.

Die kombinierte Deutung von XPS und ELNES zeigt, dass keine kornartig ausgedehnten Suboxidbereiche nachweisbar sind. Folglich bildet das Suboxid eine dünne Grenzschicht, die für das Probenvolumen charakteristisch ist, und die verglichen mit den Clustervolumina nicht vernachlässigbar ist. Da SiO auf einer nanometrischen Größenordnung disproportioniert ist, wird seine Struktur durch die Grenzschicht bestimmt. Diese letztgenannte Schlussfolgerung gilt innerhalb des ganzen Fehlerbereichs für den Wert des Suboxidanteils.



## 5.2 Indizien für Clusterkleinheit

In reinen amorphen Siliziumproben beginnt die Kristallisation bekanntermaßen bei Temperaturen zwischen 600 °C und 750 °C [Shao 1990, Hofmeister 1996, Hofmeister 1998, Zacharias 2000a, Zacharias 2000b]. Amorphe Si-Cluster, die vollständig von der Oxidregion umgeben sind, müssen eine Mindestgröße von ca.  $d \approx 2$  nm im Durchmesser haben, um zu kristallisieren und durch Verbrauch ihres reinen Si-Bereichs bis zur größten möglichen Kristallitgröße zu wachsen [Persans 1988, Zacharias 2000b, Kahler 2001]. Andererseits können sich in einer reinen Si-Region noch kleinere Si-Kristallite bilden [Persans 1988, Zacharias 2000b]. In diesem Sinne wird die reine Si-Region nach unvollständiger Kristallisation als noch um mindestens 0,5 nm über die kristalline Region hinaus erstreckt angenommen. Das heißt, dass sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Si-Kristallit mit einer Größe von nur  $d - 2 \times 0,5$  nm im Durchmesser innerhalb eines Si-Clusters der Größe  $d$  bilden kann, und dies sogar für eine Größe  $d$ , die kleiner als 2 nm ist [Persans 1988]. Si-Kristallite wurden mittels HRTEM nicht in jenen SiO-Proben beobachtet, die bei verschiedenen Temperaturen bis hin auf zu 900 °C eine Stunde lang getempert worden waren. Dieses zeigt, dass die größten Si-Cluster noch nicht groß genug für Kristallisation sind. Also sind ihre Größen in jenen getemperten Proben auf eine maximale Größe von ca. 2 nm begrenzt und in einer unbehandelten Probe sogar kleiner. In Anbetracht einer gewissen Verteilung der Clustergröße sollte die typische Si-Clustergröße im Bereich von 1 bis 2 nm liegen. Die Bildung einer ausgedehnten kontinuierlichen Matrix erfordert weitere Umordnungsprozesse, die einer Clusterverschmelzung vorausgehen. Daher kann ein Matrixmodell nicht die Disproportionierung in einer unbehandelten SiO-Probe beschreiben.

Die Bindungsdichte auf einer kristallinen Si-Oberfläche ist höher als diejenige auf einer kristallinen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche [Himpsel 1988]. Diese Dichtefehlanpassung zwischen diesen zwei Phasen behindert ein epitaktisches Wachstum kristalliner Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzschichten. Dasselbe gilt für Grenzflächen zwischen  $\alpha$ -Si- und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Clustern. Zwei Resultate des Probenherstellungsprozesses kann man sich vorstellen. Im ersten Fall ergibt die Kondensation eine Struktur mit ziemlich ähnlichen Anzahlen der Cluster von Si und von SiO<sub>2</sub>. Der dazwischen liegende Grenzschichtbereich muss auf einige Atomlagen erstreckt sein, um die Fehlanpassung auszugleichen. Wegen dieses Ausgleichs haben die kleinen Si-Cluster vorzugsweise konvexe Form (um die Bindungsdichte zu senken, indem sie die Oberfläche vergrößern) und in Umkehrung haben die größeren SiO<sub>2</sub>-Cluster vorzugsweise konkave Form (z.B. wie in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix). Das mittlere Volumenverhältnis der zwei Clusterarten ist  $3\rho_0(\alpha\text{-Si})/\rho_0(\alpha\text{-SiO}_2) \approx 2,3$  hinsichtlich der globalen Stöchiometrie 1:1. Im anderen Fall ergibt die Strukturbildung eine ultradünne Grenzschicht und viele kleine Si-Cluster mit weniger SiO<sub>2</sub>-Clustern. Hierbei sollte eine gewisse Menge der Grenzschicht zwischen Si-Clustern lokalisiert sein (Die subo-

xidische Grenzschicht wird in ähnlicher Weise zwischen Si und Si, zwischen Si und SiO<sub>2</sub> sowie zwischen SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> als ultradünn angenommen.). In beiden Fällen ist der Grenzschichtanteil im Volumen signifikant, d.h. er kann nicht wie im RM-Modell [Brady 1959, Temkin 1975] vernachlässigt werden. Der zweitgenannte Fall ist jedoch mit den RDF-Resultaten besser verträglich, und es ist möglich, dass nicht alle Si-Bindungen auf einer Si-Clusteroberfläche abgesättigt werden. In diesem letzteren Fall könnte die Struktur erklärt werden als ein Resultat eines früheren Beginns der Bildung von SiO<sub>2</sub>-Clustern und einer verzögerten Si-Clusterbildung während der Probenherstellung. Dieses wird weiter unten diskutiert (Kapitel 5.3 und 5.4).

Für eine homogen strukturierte Probe erwartet man, dass die beiden Stöchiometriewerte, die aus dem Verhältnis von O 1s zu Si 2p und aus den gemittelten Si-Oxidationsstufen ermittelt werden, einander entsprechen. Alfosetti *et al.* zeigten für homogene dünne SiO<sub>x</sub>-Schichten, dass O:Si-Verhältnisse innerhalb eines Fehlers von ungefähr  $\pm 0,1$  den stöchiometrischen Werten vergleichbar sind, die man mit der Methode der Linienformanpassung für Si 2p erhält [Alfonsetti 1994]. Daher zeigen die Diskrepanzen in den vorliegenden Resultaten, die aus festgelegten gemessenen Probenvolumina erhalten wurden, eine Inhomogenität senkrecht zur Oberfläche auf der Größenskala der Signaltiefe (1 bis 2 nm für  $\alpha = 45^\circ$  [Tanuma 1988]) an. Es ist nicht zu erwarten, dass die laterale Komponente der integrierten Intensität solche Diskrepanzen verursacht. Eine Disproportionierung in Cluster mit Ausdehnungen, die etwas größer als die Signaltiefe sind, könnte eine konsistente integrierte Stöchiometrie ergeben.

In der Standardauswertung des Verhältnisses O:Si ist das Verhältnis der Austrittstiefen von O und Si mitenthalten, wobei Werte für ein als homogen angenommenes Probenvolumen benutzt werden. Wenn das gemessene Probenvolumen einen stöchiometrischen Gradient senkrecht zur Oberfläche hat, könnte das ausgewertete O:Si-Verhältnis für das Volumen von seinem realen Wert verschoben sein, weil es zum Element mit relativ höherer Konzentration an der Oberfläche hin gewichtet wird. Andererseits kommt das Signal des Siliziums aufgrund seiner verglichen mit Sauerstoff größeren Austrittstiefe von einem größeren und insgesamt relativ tiefer lokalisierten gemessenen Volumen. Die aus den gemittelten Si-Oxidationsstufen errechnete Stöchiometrie wird durch das Element mit relativ höherer Konzentration in Bereichen größerer Tiefe stärker gewichtet. Als Konsequenz erwartet man den wahren Wert der Stöchiometrie zwischen dem experimentellen O:Si-Verhältnis und dem Resultat der Fitprozedur für Si 2p. Die Abweichungen von diesem Wert zeigen die entgegengesetzten vertikalen Konzentrationsgradienten der beiden Elemente. Da der Fit für Si 2p in einer sauerstoffreicheren Stöchiometrie resultiert, lässt sich folgern, die Oberfläche wird durch Si und der Bereich in 10 bis 20 Å Tiefe wird durch Oxid beherrscht, beides in Relation zur gemittelten Stöchiometrie des gemessenen Volumens. Dies ist verträglich mit der Hypothese, die schwächeren

Si-Si-Bindungen könnten bevorzugt gebrochen sein, als die Probe gebrochen wurde, und mehr Si-Regionen könnten sich folglich an der Oberfläche befinden. Es lässt sich feststellen, dass siliziumdominierte Regionen (d.h. Si-Cluster) zu einer Beschränkung auf Größen von ungefähr 10 bis 20 Å neigen. Man kann auch die Existenz signifikanter Mengen von adsorbiertem molekularem Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oder Wasser (H<sub>2</sub>O) ausschließen, da diese nur das ermittelte O:Si-Verhältnis vergrößert hätten.

Die Probe wird bevorzugt dort gebrochen, wo Poren lokalisiert sind. Diese Poren sind zum Teil in Vertiefungen verborgen und neigen dazu, durch eine oxidische innere Oberfläche bedeckt zu sein [Burlakov 2001], welche die oxidische Abweichung von der gesamten Probenstöchiometrie 1:1 im gemessenen Volumen produziert. Als Konsequenz würde im poren nahen Teil des gemessenen Volumens die einzige erwartete Inhomogenität diejenige einer oxidischen Oberfläche sein. Das Resultat einer umgekehrten Inhomogenität im ganzen gemessenen Volumen zeigt klar, dass es durch den überwiegenden Volumenteil weit entfernt von Poren verursacht wird, d.h. von der typischen Festkörperstruktur. Daher erwartet man das Si im Massivkörper in Form von Clustern mit beschränkten Größen, wie oben beschrieben. Die sputtergereinigte Probe zeigt eine erhöhte strukturelle Inhomogenität an der Oberfläche, die wahrscheinlich aufgrund gewachsener Oxidcluster mit an der äußeren Oberfläche verbleibendem überschüssigem Silizium. Diese Strukturveränderung könnte durch die geringfügige Energieeinwirkung während des Sputterns verursacht sein und anzeigen, dass unbehandeltes SiO ein eingefrorenes Nichtgleichgewichtssystem sein könnte.

Frühere XPS-Studien über Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzschichten [Nucho 1978, Grunthaner 1979] offenbarten eine Korrelation zwischen der gemessenen Position der Si<sup>4+</sup>-Bindungsenergie und dem durchschnittlichen Si-O-Si-Bindungswinkel. Der Winkel von 144° im massiven SiO<sub>2</sub> entspricht einer höheren Si<sup>4+</sup>-Bindungsenergie als der kleinere Winkel (d.h. um 125°) in grenzflächennahem SiO<sub>2</sub>. Andererseits zeigt die Si<sup>0</sup>-Linie etwas konträres Verhalten: Bei Zunahme der Si-Clustergröße ändert sie ihre Energieposition etwas zu niedrigeren Werten hin. Rochet *et al.* [Rochet 1988] beschrieben eine Relation zwischen der Verschiebung (Energiedifferenz) Si<sup>4+</sup> – Si<sup>0</sup> und der Disproportionierung, d.h. eine kleinere Verschiebung entspricht kleineren Clustern. Nach ihren Resultaten zeigt eine Verschiebung Si<sup>4+</sup> – Si<sup>0</sup> von 4,1 eV eine Zwischenstruktur zwischen einer „Quasirandom-Bonding-Struktur“ und einer Disproportionierung in Cluster von ca. 4 nm an [Rochet 1988]. Da der XPS-Fit für größere FWHM-Werte eine kleinere Verschiebung Si<sup>4+</sup> – Si<sup>0</sup> ergeben hätte, bestätigen die Resultate von Rochet *et al.* die Größe des erhaltenen Suboxidanteils (25 At.-%). Im Gegensatz zum Wert dieser Differenz bzw. Verschiebung können die genauen Werte der Si<sup>0</sup>- und Si<sup>4+</sup>-Linien nicht ohne einen gewissen Fehler bestimmt werden. Das liegt an der Tatsache, dass die Relation zwischen Si- und SiO<sub>2</sub>-Clustergrößen (d.h. die Frage, welcher von den zwei Clustertypen mehr Nähe zur

Struktur im massiven Festkörper hat) noch nicht klar ist. Diese Frage und der durchschnittliche Si-O-Si-Bindungswinkel werden unter Verwendung der NMR-Resultate im Folgenden diskutiert.

Es ist noch nicht geklärt worden, ob die früher (Kapitel 5.1) erwähnte Variation der Längen der Si-Si- und Si-O-Bindungen (der Suboxid-Si-Atome in SiO) etwas veränderte chemische Verschiebungen, verbreiterte Peaks oder das Auftreten der Rotationsseitenbanden verursacht, weil der Suboxidanteil im NMR-Spektrum vollständig ausgelöscht ist. Vom stöchiometrisch homogenen Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwartet man diese Variationen nicht. Jedenfalls wurden in den von Dupree *et al.* [Dupree 1984b] und von Friede und Jansen [Friede 1996] berichteten Experimenten keine signifikanten Seitenbanden für SiO entdeckt. Das hier aufgenommene NMR-Spektrum einer unbehandelten SiO-Probe (gemessen unter vergleichbaren Bedingungen und mit sogar höherer Rotationsfrequenz) zeigt Seitenbanden bei dem Peak, der reinem Si zugerechnet wird. Selbst wenn das Suboxidsignal nicht ausgelöscht wäre, können die Seitenbanden nicht einem Suboxid zugeschrieben werden, andernfalls wären sie in den früher berichteten Experimenten aufgetreten. Auch wurden für Suboxiddetraeder wie von Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur und bei 120 °C keine Seitenbanden berichtet [Belot 1991, Friede 1998, Hagenmayer 1998]. Folglich dürfte das Auftreten der Si<sup>0</sup>-Seitenbanden im vorliegenden Spektrum durch einen strukturellen Unterschied verursacht sein. In erster Linie bezieht sich dieser Unterschied wahrscheinlich auf unterschiedliche Clustergrößen und -formen. Diese Vermutung wird durch das hier gemessene Spektrum einer getemperten Probe bestätigt. Offenbar ist Clusterwachstum ursächlich für das Verschwinden der Seitenbanden.

Das Auftreten von Seitenbanden kann als Beleg für gewisse strukturelle Anisotropie (Asymmetrie) um zentrale Si-Atome in den reinen Si-Regionen gesehen werden. Dreibeinbaueinheiten sind keine Kandidaten für das Verursachen dieser Asymmetrie, da ihr Signal ausgelöscht ist. In einer vollständig ungeordneten amorphen Probe kann diese Anisotropie von Clustern resultieren, in denen eine beträchtliche Menge der Si-Atome einen Abstand von den Suboxid-Si-Atomen auf der Clusteroberfläche hat, der nicht größer als der Nahordnungsbereich ist, d.h. um 6 Å. Das NMR-Spektrum des *a*-Si-Pulvers zeigt keine Seitenbanden. Dies ist dann ein weiterer Beleg für die vermutete Beschränkung der Si-Clustergrößen im disproportionierten SiO.

Es liegt nahe, dass viele der amorphen Si-Cluster im unbehandelten SiO so klein (nicht weit über den Nahordnungsbereich hinausgehend) sind, dass sie nicht als vollständig ungeordnet angesehen werden können. Ferner können Proben von amorphem Silizium einen gewissen mikrokristallinen Charakter zeigen, z.B. könnte *a*-Si als Mischung eines nach dem Zufallsprinzip zusammengesetzten Netzwerks und einer mikrokristallinen ( $\mu c$ ) Modellsubstanz

[Schwidefsky 1973] gesehen werden. Je kleiner die Cluster sind (d.h. je mehr Cluster mit freien Oberflächenbindungen existieren), desto mehr kommt der  $\mu c$ -Si-Charakter zum Tragen. Im Vergleich zum Spektrum des getemperten SiO und zum vorliegenden  $a$ -Si-Spektrum zeigt die Position der chemischen Verschiebung für  $\text{Si}^0$  bei  $-69$  ppm, dass der Unterschied zwischen dem amorphen und dem kristallinen Charakter mit abnehmender Clustergröße kleiner wird. Der Abstand der Position der chemischen Verschiebung für  $\text{Si}^0$  zur  $c$ -Si-Peakposition entspricht dem  $\mu c$ -Charakter der hier untersuchten  $a$ -Si-Probe sowie der Si-Clusterkleinheit in der hier untersuchten  $a$ -SiO-Probe.

### 5.3 Der Einfluss einer Defektstruktur

Volumenmessungen der Dichte freier Bindungen (mittels ESR und SQUID) dürften nicht stark durch Porosität beeinflusst sein, da die Poren weitgehend durch Oxid bedeckt (gesättigt) sind (siehe Kapitel 5.2). Vielmehr kann ein lokaler Mangel an ungesättigten Bindungen als Grund für die Entstehungen von Porosität während des Strukturbildungsprozesses angesehen werden. Folglich können die Defekte (freie Si-Bindungen) hinsichtlich der Auswertung der Defektdichten als gleichmäßig verteilt angenommen werden. Da die Existenz ausgedehnter Suboxidregionen bereits verneint worden ist, belegen die ESR-Spektren die signifikante Menge Clustergrenzfläche im Gesamtvolumen, angezeigt durch eine resultierende hohe Defektdichte in der Suboxidregion.

Die Variation der interatomaren Abstände der Suboxid-Si-Atome und die Überlagerung aller Orientierungen verursachen eine breite Verteilung der  $g$ -Faktoren. Die Linie mit  $g = 2,0055$  lässt sich dem reinen Si-Dreibein zuweisen, ohne die mögliche Anisotropie desjenigen Anteils aufzugliedern, der an der Grenzfläche gelegen ist [Inokuma 1995]. Die Identifikation dieses  $g$ -Faktors mit einer großen Menge sich hin und her bewegender Bindungen (floating bonds) anstatt freier Bindungen (dangling bonds), wie es in  $a$ -Si-Proben sein könnte [Pantelides 1986], ist unzulässig für aus überschüssigem Silizium gebildete Si-Cluster und grenzflächenbezogene Defekte im hier untersuchten SiO. Aber dieser Identifikation ist auch schon widersprochen worden [Knief 1999]. Der ganze Rest, d.h. die zweite Linie, wird als vorwiegend zur Region des Suboxids (der Grenzschicht) gehörend bestimmt.

Paramagnetische Zentren produzieren ein viel stärkeres Signal als das unverfälschte NMR-Signal, aber es wird über den vollständigen Bereich der chemischen Verschiebung (in ppm) verschmiert. Kerne innerhalb des Auslöschungsradius um ein ungepaartes Elektron tragen so nicht zum NMR-Signal bei. Das Spektrum zeigt den Auslöschungseffekt aufgrund der Konzentration freier Si-Bindungen überwiegend in der Si-Region und in der kompletten Suboxid-

region. Deshalb fehlen 26 % des Gesamtsignals im NMR-Spektrum. Der Auslöschungsradius  $r_A$  kann vom Anteil der nichtbeitragenden Atome, der Anzahldichte und der Defektdichte in der gesamten reinen Si-Region abgeschätzt werden, da mindestens 83 % der freien Bindungen in dieser Region lokalisiert sind.

Tabelle 5.1 zeigt die Auswertungsschritte für das SiO. Anzahldichten der Si-Atome und Anteile des Probenvolumens pro Si-Atom, die den Massendichten von Si, von SiO und von SiO<sub>2</sub> entsprechen, werden für drei unterschiedliche Regionen (reines Si, Suboxid und SiO<sub>2</sub>) dargestellt. Aus den vorliegenden experimentellen Resultaten können die drei unterschiedlichen Anteile von Si im Probenvolumen abgeschätzt werden, d.h. 10 At.-% im Suboxid und jeweils 45 At.-% in der reinen Si- und in der SiO<sub>2</sub>-Region. Dies kann dann in Anteile der drei Regionen im Probenvolumen in Vol.-% umgerechnet werden. Anteile von Defekten (d.h. von freien Bindungen) und Defektdichten (alle Werte für drei verschiedene Regionen) sind unter Annahme einer gleichmäßigen Defektverteilung (siehe unten) aus der ESR ausgewertet und mittels SQUID bestätigt. Defektdichten sind in SiO<sub>2</sub> einige Größenordnungen kleiner als in Si zu erwarten. Demzufolge liegen Bruchteile von ca. 83 % der Defekte in reinem Si, ca. 1 % in SiO<sub>2</sub> und folglich ca. 16 % der Defekte im Suboxid vor. Der resultierende Bruchteil der Si-Atome mit Defekt in der Suboxidregion (ca. 1:700) ist sehr nahe an demjenigen in der reinen Si-Region. Man kommt als nächstes zu Anzahlen der Si-Atome pro Defekt und Anteile des Probenvolumens pro Defekt. Von der erwarteten gesamten NMR-Intensität ohne den Auslöschungseffekt, werden Auslöschungsanteile der NMR-Intensitäten für die drei Regionen unter Annahme der höchstmöglichen Suboxidintensität errechnet. Der SiO<sub>2</sub>-Peak scheint nicht betroffen, und hinsichtlich der 1:1-Stöchiometrie wird eine gleiche Intensität für unverminderte Peaks für reines Si und für SiO<sub>2</sub> berücksichtigt. Die Defektdichte entspricht einem mittleren Abstand von 2,4 nm zwischen zwei Defekten in der reinen Si-Region. Es ist davon auszugehen, dass die Defekte aus struktureller Fehlanpassung hervorgehen. Demnach erwartet man eine verminderte Wahrscheinlichkeit der Defektentstehung für atomare Nachbarschaften, in denen bereits ein Defekt existiert. Solch ein selbstvermeidendes Verhalten wurde für Defekte an der SiO<sub>2</sub>/Si(111)-Grenzschicht beobachtet [Stesmans 2000]. Für die Berechnung lässt sich daher annehmen, dass es normalerweise nicht mehr als einen Defekt pro Cluster gibt. Dies bedeutet also vernachlässigbare Überlappung von Auslöschungsbereichen. Aus den Werten für die Si-Region resultieren eine Auslöschungsanzahl von  $700 \times 25,6 / (25,6 + 33,1) \approx 300$  und ein Auslöschungsradius von  $r_A \approx (14 \text{ nm}^3 \times 25,6 / (25,6 + 33,1) \times 0,75 / \pi)^{1/3} \approx 1,1 \text{ nm}$ . Dieser Radius ist mit der Tatsache verträglich, dass die Si(O<sub>4</sub>)-Intensität wenig beeinflusst wird, weil der Auslöschungsvolumenanteil in der SiO<sub>2</sub>-Region nicht mehr als ungefähr 10 % (mit einer Hälfte der 16 % vom Suboxid) ist und die niedrigere Si-Atomdichte im SiO<sub>2</sub> beachtet werden muss.

Region	Si-Anzahl-dichte ( $\text{cm}^{-3}$ )	Volumen pro Si-Atom ( $\text{\AA}^3$ )	Experimenteller Si-Anteil (At.-%)	Volumen-anteil der Region (Vol.-%)	Defekt-anteil aus ESR (%)	Defekt-dichte (SQUID) ( $\text{cm}^{-3}$ )	Si-Atome pro Defekt	Volumen pro Defekt ( $\text{nm}^3$ )	NMR-Intensität (willk. Einh.)	Auslöschungs-anteil (willk. Einh.)
Reines Si	$5 \times 10^{22}$	20	$45 \pm 3$	$28 \pm 2$	$83 \pm 7$	$(7,3 \pm 0,6) \times 10^{19}$	$700 \pm 40$	$14 \pm 1$	$33,1 \pm 2$	$25,6 \pm 4$
Suboxid	$3 \times 10^{22}$	33	$10 \pm 6$	$10 \pm 6$	$16 \pm 6$	$(3,9 \pm 1,4) \times 10^{19}$	$700 \pm 300$	$25 \pm 11$	$0,0 \pm 0$	$7,2 \pm 7$
SiO <sub>2</sub>	$2,2 \times 10^{22}$	45	$45 \pm 3$	$62 \pm 4$	$1 \pm 1$	$(0,1 \pm 0,1) \times 10^{19}$	unsicher	unsicher	$58,7 \pm 4$	$0,0 \pm 0$
Gesamte Probe	$3 \times 10^{22}$	33	100	100	100	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{19}$	$1250 \pm 50$	$40 \pm 2$	$91,8 \pm 5$	$32,8 \pm 6$

**Tabelle 5.1:** Ausgewertete Parameter (mit geschätzten Fehlern) der drei stöchiometrisch unterschiedlichen Regionen in amorphem SiO wie in Kapitel 5.3 beschrieben. Atomare Dichten der Si-Atome entsprechen den Gesamtmasseindichten von Si, SiO und SiO<sub>2</sub>. Anteile der drei Regionen in At.-% für Si und in Vol.-% wurden mit Hilfe der kombinierten ELNES- und XPS-Resultate abgeschätzt. Spindichten, Si-Atomanzahlen pro Defekt und Probenvolumen pro Defekt in den verschiedenen Regionen wurden mittels ESR- und SQUID-Daten ausgewertet. Die Auslöschungsanteile der NMR-Intensitäten (Peakflächen) (in willkürlichen Einheiten) wurden berechnet aus der angenommenen ungeschmälerten Gesamtintensität (124,6) unter Berücksichtigung einer gleichen Intensität bei ungeschmälerten Peaks für reines Si und für SiO<sub>2</sub> ( $33,1 + 25,6 = 58,7$ ) und unter der Annahme der größten möglichen Suboxidintensität ( $124,6 - 91,8 - 25,6 = 7,2$ ).

Die Si-Clusterradien sind möglicherweise kleiner als der hier ermittelte Auslöschungsradius, da das Suboxid vollständig ausgelöscht ist. Man erwartet speziell die kleineren Si-Cluster mit der höheren lokalen Dichte freier Bindungen. Der Auslöschungseffekt beeinflusst gleichermaßen eng benachbarte Suboxid- und reine Si-Regionen, insbesondere Regionen mit Suboxidlagen zwischen Si-Clustern. Deswegen liegt kein Beweis dafür vor, dass die Si-Cluster notwendigerweise größer als der Auslöschungsradius geschätzt werden müssen, wie Dupree *et al.* vermuteten. Diese Autoren nahmen einige unverminderte Suboxidintensität im NMR-Spektrum an und erhielten einen größeren Auslöschungsanteil und -radius. Bei Annahme einer Defektdichte von ca.  $2,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bedeutete ein Auslöschungsradius von mindestens 2 nm, dass sich Auslöschungsbereiche zu mindestens  $1 - 1,1^3/2^3 \approx 83 \%$  überlappen. Dies

impliziert umgekehrt einen Mittelwert von mindestens 6 Defekten unter 1000 Atomen, was für eine vollständig amorphe Struktur sehr hoch erscheint. Die lokale Anhäufung freier Bindungen erwartet man in einer reinen amorphen Si-Probe wegen des Anteils von Mikrokristallinität [Schwidefsky 1973] (siehe Kapitel 5.2). Für die gemessene *a*-Si-Pulverprobe ließ sich der Auslöschungsanteil (aus einem Vergleich mit der erwarteten unverminderten NMR-Intensität) als um eine Größenordnung kleiner als derjenige für das Si im SiO abschätzen. Schließlich kann der Auslöschungseffekt das Fehlen eines auf Si<sup>0</sup> bezogenen Peaks im NMR-Spektrum von getempertem, disproportioniertem Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Friede 1998] erklären. Das überschüssige Silizium dürfte eine sehr hohe Defektkonzentration haben, da seine Bildung durch die bereits vorhandene Suboxidstruktur beeinflusst wird.

Die Gesamtdefektdichte ( $7,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) der Si-Regionen im vorliegenden SiO ist von einer Größenordnung, die typisch für amorphes Silizium [Brodsky 1969] ist. Beispielsweise enthalten *a*-Si-Filme, die mittels Sputtern erzeugt werden,  $10^{18}$  bis  $10^{21} \text{ cm}^{-1}$  ungepaarte Spins [Knief 1999]. Zudem ist die vorliegende Defektdichte um mindestens eine Größenordnung größer als diejenige von ungefähr  $10^{18} \text{ cm}^{-1}$ , die von Inokuma *et al.* für SiO-Filme beobachtet wurde [Inokuma 1995], und sie ist höher als jene von Emons und Hellmold für mehrere SiO-Modifikationen beobachteten Dichten [Emons 1967]. Eine höhere Defektdichte in der Massivprobe ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass überschüssiges Silizium aus dem Strukturbildungsprozess hervorgeht, der in Kapitel 5.4 diskutiert wird. Die hohe Defektdichte liefert den Beleg für eine eingefrorene Nichtgleichgewichtsstruktur. Die Defekte werden als freie Bindungen angenommen und nicht als sich hin und her bewegende Bindungen. Die Abnahme der Zahl freier Bindungen in der reinen Si-Region während des Temperns zeigt die Umlagerung des früheren überschüssigen Siliziums in erweiterte reine Si-Regionen.

Die chemische Verschiebung für Si<sup>4+</sup> in ungetempertem SiO bei -110 ppm entspricht einem gemittelten Winkel Si-O-Si von 144° und demzufolge der massiven SiO<sub>2</sub>-Struktur [Dupree 1984a, Pettifer 1988]. Das ist überraschend im Hinblick auf die vorhandenen Indizien für Clusterkleinheit, da letztere wegen der Disproportionierung bei der Stöchiometrie 1:1 die SiO<sub>2</sub>-Cluster in entsprechender Weise wie die Si-Cluster betrifft. Der Wert von -109 ppm für getempertes SiO belegt eine offensichtlich starke Einwirkung des umgebenden Suboxids und reinen Siliziums auf die Struktur der SiO<sub>2</sub>-Cluster, wie sie bei der Probenherstellung nicht annähernd vorgelegen haben kann. Die Existenz massivkörperartig strukturierter SiO<sub>2</sub>-Cluster im massiven SiO kann als aus einem Strukturbildungsprozess resultierend erklärt werden, welcher das Ausbilden und Ansammeln von Si-O-Bindungen (d.h. die Tendenz, Si<sup>4+</sup> zu vermehren) als Antriebskraft hat. Der wesentliche Effekt ist hierbei, dass die SiO<sub>2</sub>-Cluster wachsen, ohne dabei durch die bereits vorhandene Suboxidstruktur signifikant beeinflusst zu werden. Es ist im Gegenteil davon auszugehen, dass das Wachstum der SiO<sub>2</sub>-Cluster die



Suboxidstruktur (Grenzschicht) und dadurch die Ausbildung der reinen Si-Regionen beeinflusst. Unter Berücksichtigung der Bindungsdichtefehlanpassung im Fall des vorliegenden (unbehandelten) SiO ergeben die Resultate geringere Wahrscheinlichkeit für die Existenz von „verdichtetem“ SiO<sub>2</sub> in der grenzflächennahen Region, sondern eher höhere Wahrscheinlichkeit für eine „verdünnte“ gegenüberliegende Si-Region (d.h. eine Region mit extrem limitierten Clustergrößen und einer Defektstruktur). Die Bildung von SiO<sub>2</sub> erfolgt dann bevorzugt als Wachstum vorhandener SiO<sub>2</sub>-Cluster, während bei der Bildung von Si die Entstehung neuer Cluster neben dem Wachstum vorhandener Si-Cluster stärkeres Gewicht hat. Der Einfluss der SiO<sub>2</sub>-Regionen auf die Si-Regionen ist in Übereinstimmung mit den beobachteten Merkmalen einer Anisotropie (Seitenbanden) im NMR-Spektrum. Da die SiO<sub>2</sub>-Cluster offensichtlich als einzige massivkörperartige Struktur haben, können die Resultate von Rochet *et al.* [Rochet 1988], wie in Kapitel 5.2 erwähnt, jetzt als Bestätigung der Limitierung der Si-Clustergrößen gedeutet werden.

## 5.4 Der Disproportionierungsprozess in Dünnschicht- und Massivproben

Der SiO-Disproportionierungsprozess findet in der Suboxidregion statt, indem einiges Suboxid in neue Regionen (Cluster) von reinem Si und von SiO<sub>2</sub> umgewandelt wird oder zu weiterem Wachstum bereits vorhandener Cluster beiträgt (siehe die folgenden Absätze). Das Suboxid verschwindet bis auf eine ultradünne (abrupte) Grenzschicht, zumal auch keine signifikanten Suboxidregionen an den Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzflächen getemperter SiO<sub>x</sub>-Filme beobachtet werden können [Lucovsky 1998b]. Die Grenzschicht zwischen den Clustern wird eine Dickenverteilung haben. Dennoch kann die Grenzschicht in Anbetracht der Variabilität des Winkels Si-O-Si [Nucho 1978, Grunthaler 1979, Lehmann 1984, Kerner 1995] fast ohne ernsthafte geometrische Einschränkungen reduziert werden (Der Abstand Si-Si kann derselbe mit oder ohne Brücken-O sein.). Der verbleibende Widerstand zur Verringerung ihrer Dicke wird durch die Bindungsdichtefehlanpassung verursacht und kann vermindert werden, indem viele einzelne kleine Si-Cluster gebildet werden, die miteinander durch die Grenzschicht verknüpft sind. Demgegenüber wäre eine Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzschicht auf einem ebenen Si(111)-Kristall auf mindestens zwei Atomlagen erstreckt und dehnungsgetrieben [Himpel 1988]. Im vorliegenden Fall erlaubt die amorphe SiO-Struktur eine raue Grenzfläche.

Während des oben erwähnten Prozesses geht Si<sup>2+</sup> über in Si<sup>3+</sup> oder in Si<sup>+</sup>. Die letzteren Stufen tendieren zum Übergang in Si<sup>4+</sup> und in Si<sup>0</sup>. Barranco *et al.* berichten über den Ligandenaustauschprozess Si<sup>2+</sup>-Si<sup>2+</sup> → Si<sup>3+</sup>-Si<sup>+</sup>, welcher exotherm ist [Barranco 2001]. Der Prozess Si<sup>3+</sup>-Si<sup>+</sup> → Si<sup>4+</sup>-Si<sup>0</sup> ist sogar stärker exotherm, aber als O-Einfügungsprozess kinetisch behindert. Hinds *et al.* zeigten, dass die Zersetzung unterhalb von 900 °C kinetisch behindert ist

und dass die Zersetzungsrates von der Anfangszusammensetzung nahezu unabhängig ist [Hinds 1998a]. Der Prozess sollte meistens durch die direkt beteiligten Atome eingeleitet werden. Ligandenaustausch ist in einem Bereich von nur drei Atomlagen möglich. In der Konsequenz ist anzunehmen, dass die Disproportionierung anhält, sobald sich die Grenzschicht bis auf nahezu eine Monolage verdünnt hat, weil diese letzten Reste des Suboxids nicht ohne weitere irreversible Umordnungsprozesse verschwinden können [Hinds 1998a, Barranco 2001]. Jene Prozesse gehen einher mit Clusterwachstum. In einer ähnlichen Weise sind solche Prozesse notwendig, um Kristallisation zu ermöglichen [Hofmeister 1998]. Sie müssen sogar stärker sein im Fall von SiO-Filmen mit einer Struktur nach der Herstellung, die mehr in Richtung zu RB-Struktur als zu RM-Struktur neigt (siehe früher in dieser Arbeit).

Tempern der SiO-Filme sowie von SiO<sub>x</sub>-Filmen mit  $x \approx 1,1$  führt zu Umordnungsprozessen und Si-Clusterwachstum [Kahler 2002]. Infolgedessen hat dort, im Gegensatz zum hier untersuchten massiven SiO (siehe Kapitel 5.2), bereits unterhalb von 900 °C weitreichende Kristallisation begonnen. Bei 1000 °C sind die Si-Kristallitgrößen in den Filmen um einiges größer (mit einer Größe von ungefähr 4,3 nm [Kahler 2002]) als im vorliegenden massiven SiO. Im Vergleich zu Massivproben werden die Si-Cluster in Filmen nur wenig durch die Bindungsdichtefehlanpassung beschränkt, da die Beschaffenheit des Oxids in Filmen überwiegend suboxidisch ist (siehe weiter unten in diesem Kapitel). Daraus lässt sich schließen, dass das Wachstum der Si-Cluster im Massivkörper stärker beschränkt wird als ihr Wachstum in Filmen, insbesondere für unbehandelte Proben. Im massiven SiO ist der Disproportionierungsprozess in erster Linie eine Disproportionierung von Bindungen und nicht eine Anhäufung (Verschmelzung) von Clustern. Nur der erstgenannte Prozess, der mit einer ultradünnen Suboxidgrenzschicht endet, ist nach der Probenherstellung größtenteils abgeschlossen.

Die Einbeziehung von Ergebnissen aus der Literatur ermöglicht jetzt eine genauere Betrachtung der unterschiedlichen Strukturbildungs- und Disproportionierungsprozesse im Massivkörper und in Filmen. Der Strukturbildungsprozess beginnt mit den SiO-Molekülen, die sich miteinander verknüpfen, indem sie Ketten und Ringe vom Typ (SiO)<sub>n</sub> bilden [Wang 1997, Chu 2001] und das Vorstadium für die Massivkörperstruktur aufbauen [Schnöckel 1996]. Fasern, die aus diesen Ketten oder aus möglichen Ketten von Si oder SiO<sub>2</sub> gebildet sind, können noch in der nachfolgend ausgebildeten amorphen und massiven Suboxidmatrix existieren. Mikrofasern von SiO mit Durchmessern von rund 10 nm wurden durch Songsasen und Timms untersucht [Songsasen 2000], und eine faserartig aussehende Struktur in Massivproben wurde möglicherweise bereits gefunden [Deneke 2000]. Möglicherweise findet ein Prozess einer Radikalpolymerisation statt, wie er für die Bildung der faserigen SiO-Modifikation vorgeschlagen wurde [Emons 1967, Emons 1975]. Si-Atome in unterschiedlichen (SiO)<sub>n</sub>-Ketten bilden stabile Bindungen mit einem dritten O-Nachbarn ebenso gut wie mit einem

ersten Si-Nachbarn (d.h. miteinander) und führen so zur Ausbildung einer massiven Suboxidmatrix.

Resultierend aus dem Herstellungsprozess enthalten SiO-Filme mechanische Spannungen [Hill 1967, Kahler 2000]. Solange gerade hergestellte Proben in einem guten Vakuum gehalten werden, zeigen sie Zugspannungen [Kahler 2001]. Im Vergleich zu Filmen werden in den Massivproben mit höherer Abscheidungsrate sogar höhere Zugspannungen produziert. Der Luft ausgesetzte Filme zeigen Druckspannung, die wahrscheinlich im Zusammenhang mit Adsorption (z.B. von Wasserdampf) steht und abhängig von der Porosität ist [Priest 1963, Kahler 2001]. Nachfolgendes Erhitzen führt zum Wiederauftreten von Zugspannung. Ihr Abbau geht mit dem irreversiblen Disproportionierungsprozess einher [Kahler 2001]. So verursacht der Abbau von Zugspannung während der Kondensation der Massivproben eine anfängliche Disproportionierung und führt weg von einer RB-artigen Struktur. Für mehr RB-artig strukturierte Filme ist der hauptsächliche Disproportionierungsprozess unabhängig vom Herstellungsprozess. Hierbei geschieht die Disproportionierung wahrscheinlich zusammen mit der Produktion von etwas überschüssigem Sauerstoff, d.h. O-Atome, die nicht mit zwei Si-Atomen verbunden sind (Peroxidbindung, molekularer Sauerstoff, OH-Gruppen) [Feldman 1988, Sun 1988]. Die SiO<sub>2</sub>-Clusterausbildung ist dann nicht als der bevorzugte Teilprozess der Disproportionierung zu ansehen. Es ist davon auszugehen, dass in einem Film, der typischerweise mit einer Rate um 10 Å/s abgeschieden wurde, die Bindungsdichtefehlanpassung zwischen reinen Si- und Suboxidregionen die Ausbildung konvex geformter Si-Cluster hervorruft und überschüssiger Sauerstoff wohl in die umgebende Matrix diffundiert. Die RB-artige Struktur erleichtert die Erzeugung von Si-Clustern. Bereits existierende Si-Cluster wachsen und beeinflussen die Strukturbildung in der Oxidregion. Einige Hinweise dafür liefert das Verschwinden des Si<sup>+</sup>-Peaks in den XPS-Spektren von Filmen [Nguyen 1989, Alfonsetti 1994]. Außerdem ist in Filmen der durchschnittliche Si-O-Si-Bindungswinkel in der Oxidregion kleiner als in massivem SiO<sub>2</sub>, was mittels Infrarotspektroskopie festgestellt wurde [Kahler 2001]. Alle erwähnten Annahmen kann man mit dem Strukturmodell von Hinds *et al.* [Hinds 1998a, Hinds 1998b] vergleichen, welches eine Disproportionierung der SiO<sub>x</sub>-Filme in Si- und SiO<sub>x+y</sub>-Regionen sowie möglichen überschüssigen Sauerstoff annimmt. Obgleich die genaue Natur der Oxidregion unbekannt ist, wird ein noch einigermaßen RB-ähnlicher Charakter der Struktur angenommen. Der Einfluss des Vorhandenseins von Silizium auf die Disproportionierung zeigt sich darin, dass durch Oxidation von Siliziumproben bei Temperaturen, bei denen üblicherweise Disproportionierung stattfindet (ca. 1000 °C), auf einige Nanometer ausgedehnte Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzschichten hergestellt werden können [Grunthaner 1979].

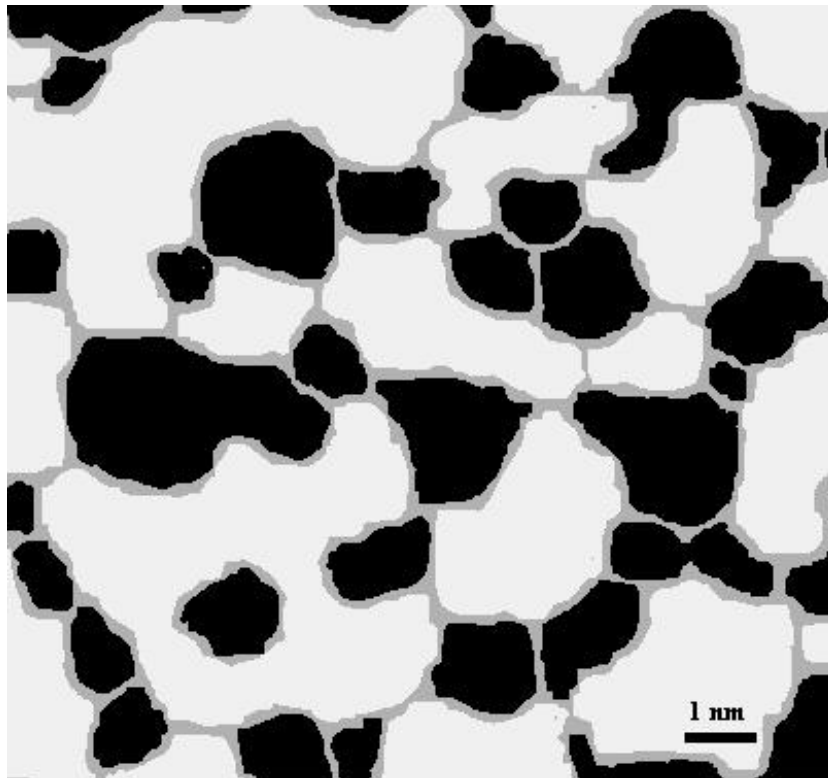
Der Disproportionierungsprozess in Filmen wird als durch Diffusion gesteuert angesehen [Nesbit 1985]. Kristallisation benötigt weitere Umordnungsprozesse, die nach der Erzeugung

weiterer Zugspannungen mittels Tempern stattfinden und schließlich in einer Struktur von  $c$ -Si in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix enden [Hill 1967, Kahler 2000]. SiO-Proben, die ohne Umordnungsprozesse hergestellt werden (wie mit einer niedrigen Abscheidungsrate hergestellte Filme) zeigen eine Tendenz, porös zu werden. In diesem Fall sind während der Abscheidung sogar Selbstabschattungseffekte möglich [Vick 1999].

Bei der hohen Abscheidungsrate der hier untersuchten massiven SiO-Proben ( $\approx 2000 \text{ \AA/s}$ ) ist von der Erzeugung größerer Zugspannungen auszugehen. Dann müssen sogar während der Probenherstellung (Kondensation) verstärkte Umordnungsprozesse an der Strukturbildung beteiligt sein. Diese Prozesse übersteigen jenen Effekt, der durch die Abscheidungstemperatur verursacht wird, da Filme, die bei 500 °C abgeschieden wurden, nur phasenseparierte Regionen mit einer maximalen Größe von 15 Å für SiO<sub>2</sub>-Regionen enthalten [Hollinger 1977]. Wenn neue Si-O-Bindungen gebildet werden, beginnt die Oxidabildung gleichzeitig mit (oder sogar vor) der Si-Clusterausbildung und kann folglich nicht durch die Präsenz zuvor gebildeter Si-Cluster beeinflusst sein. Dieses erklärt die relaxierte, massivkörperartige Struktur der SiO<sub>2</sub>-Cluster mit einem durchschnittlichen Si-O-Si-Bindungswinkel von 144° (siehe Kapitel 4.5 und 5.3), die nicht durch die Suboxidstruktur oder durch die geometrischen Einschränkungen aufgrund der Bindungsdichtefehlanpassung beeinflusst ist. Die Bildung von massivkörperartigem SiO<sub>2</sub> während einer vom Herstellungsprozess unabhängigen Disproportionierung erwartet man für Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nicht jedoch für SiO-Filme [Friede 1998]. Die hohe Abscheidungsrate und die nachfolgende Reduktion der Spannungen begünstigen die Erzeugung von Defekten (Lücken) in der Massivkörperstruktur eher als in Filmen. Lücken und Mikroporosität können durch mögliches Wiedereinbauen von überschüssigem O weitere Disproportionierung begünstigen.

Es ist annehmen, dass die begünstigte Ausbildung der Si-O-Bindung und des Si<sup>4+</sup> (der SiO<sub>2</sub>-Cluster) der Anstoß für die Disproportionierung ist. Die Ausbildung von grenzschichtnahe SiO<sub>2</sub> mit relativ kleinen Si-O-Si-Bindungswinkeln und kleineren Ringen von Si(O<sub>4</sub>)-Tetraedern ist (ohne den Umweg über massivkörperartige Struktur) eher üblich bei auf Si abgeschiedenen SiO<sub>2</sub>-Schichten [Grunthaner 1979] und wahrscheinlich bei getemperten SiO<sub>x</sub>-Filmen, abhängig von  $x$  [Kahler 2001]. Nachdem die Bildung der SiO<sub>2</sub>-Cluster im Massivkörper begonnen hat, wird zuerst überschüssiges Silizium die Si-Cluster bilden. Die Antriebskraft der Si-O-Bindungsbildung hält vor, und die Suboxidmatrix verringert sich wie oben beschrieben während des Disproportionierungsprozesses [Barranco 2001]. Daraus lässt sich schließen, dass die Oxidregion im massiven SiO aus dem suboxidischen Rest (Grenzschicht) der Disproportionierung und darin eingebetteten SiO<sub>2</sub>-Clustern besteht. Dann hat sich jene Struktur gebildet, die als Interface-Clusters-Mixture (ICM) (Abbildung 5.1) bezeichnet werden kann. Während Alterungs- oder Temperungsprozessen dürfte die Dispropor-

tionierung zusammen mit Clusterwachstum fortschreiten, was mit Grenzschichtvernichtung einher geht. Nachher könnten die  $\text{SiO}_2$ -Cluster eine Matrix bilden, zumal die Tendenz, eine matrixartige Struktur zu bilden, für die Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzschicht berichtet wurde [Johannessen 1976]. Schließlich kann noch eine Vergrößerung der Struktur zusammen mit fehlerstellenvermittelter Diffusion auftreten [Mukherjee 1998].

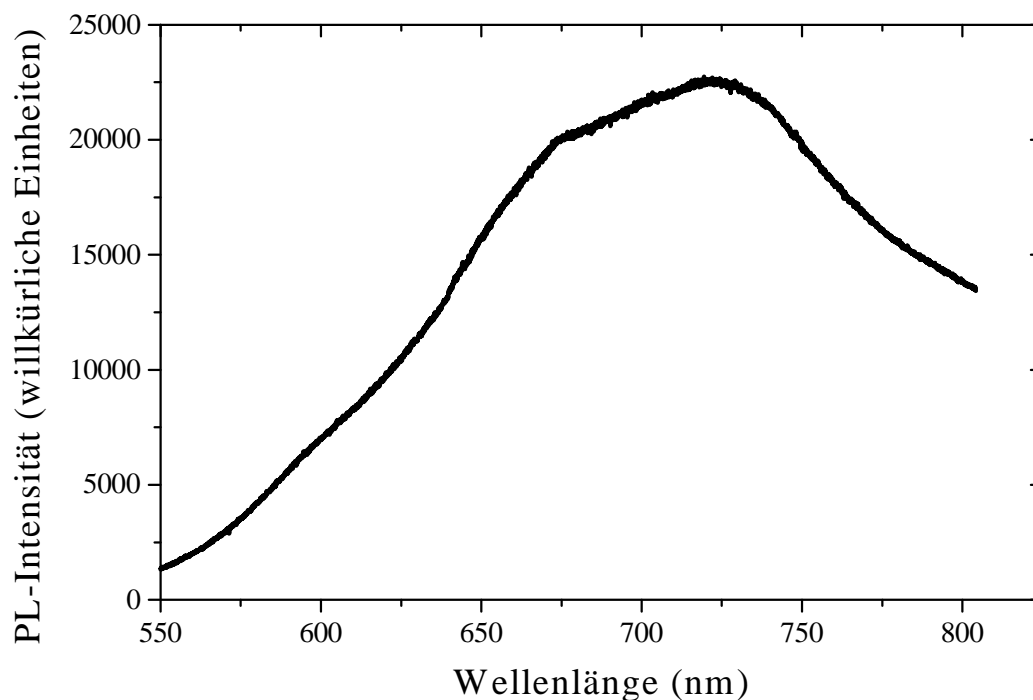


**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Interface-Clusters-Mixture-Struktur von  $a\text{-SiO}$ . Die ultradünne suboxidische Grenzschicht (grau) hat eine matrixartige Struktur (ungefähr 10 Vol.-%) zwischen  $\text{SiO}_2$ -Clustern (hellgrau) und den zahlreichen, kleineren, konvexen Si-Clustern (schwarz).

Die genaue Zusammensetzung der Strukturbildungsprodukte wird offensichtlich durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst und kann folglich nicht für alle SiO-Modifikationen verallgemeinert werden. Für die bekannten massiven SiO-Modifikationen hängt der Disproportionierungsfortschritt von der Abscheidungstemperatur ab [Stetter 1973, Elvers 1993]. Wenn SiO mit einer mittleren Rate ( $375 \text{ \AA/s}$ ) auf einem unbeheizten Substrat abgeschieden wird, kann die Struktur noch als RB-artig angesehen werden, wie durch Infrarotspektroskopie gezeigt wurde [Pliskin 1965]. Ausgehend von koksartigem SiO mit vermuteter ICM-artiger Struktur erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix mit der Herstellungstemperatur. Je höher die Temperatur ist, desto glasartiger ist der Charakter des mas-

siven SiO [Stetter 1973]. Für  $x$  nahe bei Null ist eine Si-Matrix und für  $x$  nahe bei 2 eine SiO<sub>2</sub>-Matrix wahrscheinlich. Für  $x \approx 1$  kann nur die Suboxidregion als eine matrixartige Struktur angesehen werden. Das ICM-Modell beschreibt eine Zwischenstruktur zwischen dem Si-Matrixmodell [Deneke 2000] und dem Modell der SiO<sub>2</sub>-Matrix [Johannessen 1976] sowie zwischen Matrixmodellen und RB-artigen Modellen.

Zusätzlich ergeben sich einige Hinweise gegen die Existenz einer Struktur gemäß eines Matrixmodells aus der Tatsache, dass SiO-Proben weder vollständig wie Si noch vollständig wie SiO<sub>2</sub> reagieren [Donhäril 1994]. Die SiO-Stabilität könnte durch Clusterkleinheit erklärt werden. Wenn von der Oberfläche Si-Cluster abgelöst werden, dann bekommt die Probe eine SiO<sub>2</sub>-Oberfläche und umgekehrt.



**Abbildung 5.2:** Photolumineszenzspektrum einer bei 600 °C getemperten SiO-Massivprobe mit einer für das bloße Auge nicht sichtbaren Intensität. Das Spektrum wurde mittels eines LabRam-Systems mit CCD-Detektor bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm aufgenommen.

Mögliche weitere Unterstützung für das ICM-Modell liefert ein einfaches Experiment der Photolumineszenz (PL). Starke, mit bloßem Auge sichtbare PL wurde schon für  $\text{SiO}_x$ -Filme beobachtet, die bei 400 °C bis 700 °C getempert waren [Rinnert 1999, Rinnert 2000, Songsaen 2000, Kahler 2001, Rinnert 2001, Kahler 2002]. Die PL wurde der Existenz kleiner *a*-Si-Cluster zugeschrieben, die noch voneinander durch die umgebende RB-artige Suboxidregion (Matrix) getrennt waren. Hierbei wird dem Sauerstoff zugeschrieben, eine effiziente Potentialschwelle zu verursachen ohne eine Notwendigkeit für Passivierung mittels Wasserstoff [Rinnert 1999]. Die PL-Intensität hängt mit der Zahl der Si-Cluster zusammen und verringert sich für höhere Erhitzungstemperaturen, wenn die Verschmelzung von Clustern zunimmt. Im Gegensatz zu den berichteten Resultaten für bei gleicher Temperatur getemperte Filme zeigte das vorliegende massive  $\text{SiO}$  bei 600 °C getempert nur schwache, nicht mit dem Auge sichtbare PL-Intensität niedrigerer Größenordnung (Abbildung 5.2). Die gemessene Probe wurde also nicht über der Herstellungstemperatur getempert. Das Fehlen eines deutlichen PL-Signals von massivem  $\text{SiO}$ , das aufgrund der Disproportionierung eine Menge kleiner Si-Cluster enthält, könnte anzeigen, dass die Si-Cluster weder durch eine  $\text{SiO}_2$ -Matrix noch durch eine ausgedehnte Suboxidregion umgeben sind, sondern durch eine Grenzschicht. Diese Grenzschicht ist so dünn, dass die kleinen Si-Cluster nicht elektrisch voneinander isoliert sind. Die PL-Messung ist mit der ICM-Modellvorstellung verträglich. Andererseits kann die Schwäche der PL-Intensität durch die große Zahl von freien Bindungen (ungefähr  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) im massiven  $\text{SiO}$  verursacht sein [Rinnert 2000]. Diese ESR-Zentren sind nichtstrahlende Rekombinationszentren. So wie sich deren Dichte erhöht, so nimmt die Quantenausbeute ab [Gritsenko 1999].

## 5.5 Das Interface-Clusters-Mixture-Modell

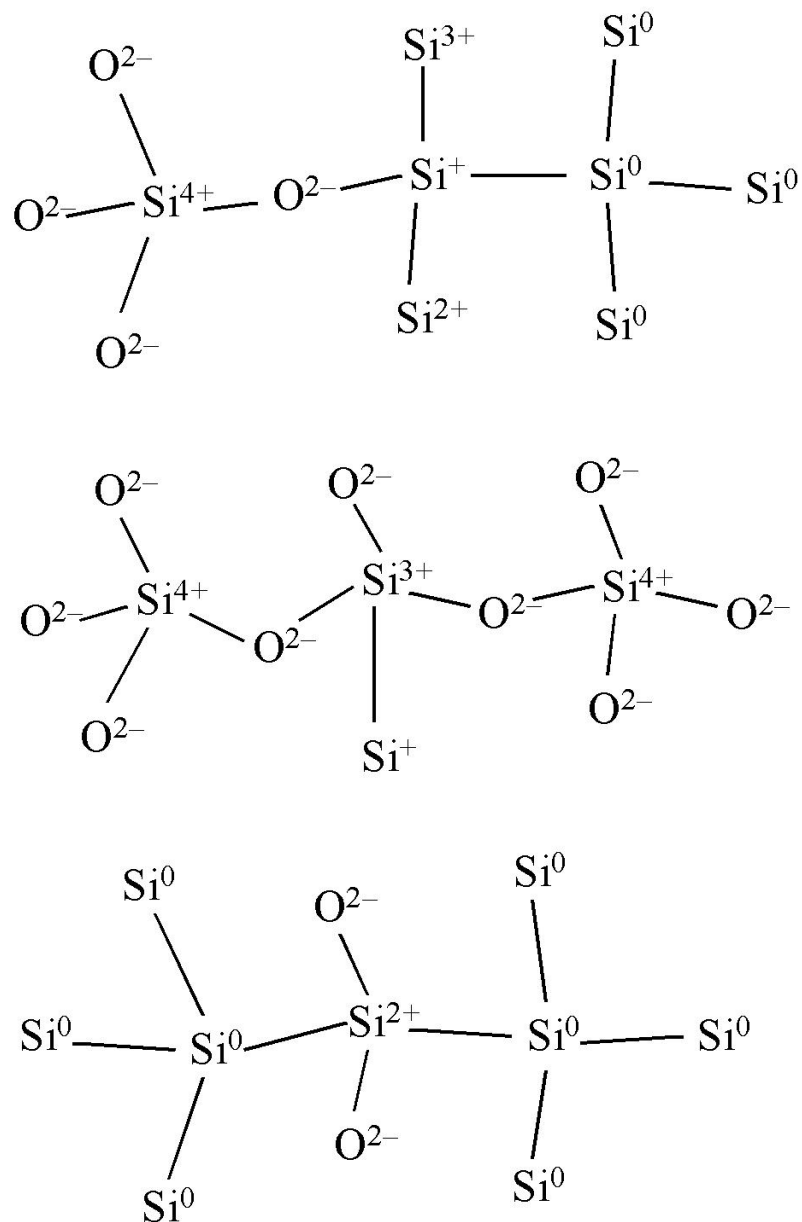
Zusammenfassend wird die Evidenz für die Kleinheit der (Si-) Cluster im unbehandelten, massiven  $\text{SiO}$  durch die folgenden Aspekte geliefert:

1. Das Auftreten von Seitenbanden des  $\text{Si}^0$ -Peaks im NMR-Spektrum zeigt eine gewisse Anisotropie an, die mit Clustergrößen zusammenhängen könnte, welche nicht viel größer sind als der Bereich der Nahordnung (d.h. eine Größe von unter 1 nm).
2. Der *a*-Si-Peak (d.h.  $\text{Si}^0$ -Peak) im NMR-Spektrum ist etwas näher zur normalen Position eines *c*-Si-Peaks verschoben, was einen verminderten Unterschied zwischen dem amorphen und möglichen kristallinen Charakter anzeigt.
3. Das vollständig homogene Erscheinungsbild der Struktur von unbehandeltem  $\text{SiO}$  in der HRTEM bei 120 kV und mit kleiner Blendenöffnung hat eine gewisse Bedeutung, weil Proben, die ohne Kristallisation getempert wurden, einen Stöchiometriecontrast aufgrund gewachsener Cluster zeigen.

4. Im Vergleich mit mehr RB-artig strukturierten SiO-Filmen und mit  $\alpha$ -Si ist eine höhere Temperatur für die Kristallisation von zumindest den größten Si-Clustern notwendig wegen des erforderlichen zusätzlichen Clusterwachstums.
5. Die stöchiometrische Inhomogenität auf der Größenskala der Signaltiefe im mittels XPS gemessenen Probenvolumen bedeutet einen relativ stärker oxidischen Bereich ca. 2 nm unterhalb des Oberflächenbereichs.
6. Die Suboxiddisproportionierung wird angehalten, wenn die dünnstmögliche Grenzschicht erreicht ist, während der Grenzschichtanteil im Volumen signifikant bleibt.
7. Die Bindungsdichtefehlanpassung zwischen den SiO<sub>2</sub>- und Si-Clustern zwingt die aus überschüssigem Si gebildeten Cluster, eine konvexe Form anzunehmen und verhältnismäßig klein zu bleiben.
8. Die chemische Reaktivität von SiO ist weder wie jene von Si noch wie jene von SiO<sub>2</sub>, was also ein Matrixmodell negiert, und auch nicht wie jene für ein einfaches Mischungsmodell aus Si und SiO<sub>2</sub>.
9. Zusammen mit der hier beobachteten Verschiebung Si<sup>4+</sup> – Si<sup>0</sup> und mit dem hier beobachteten durchschnittlichen Si-O-Si-Bindungswinkel von 144° (wie im massiven SiO<sub>2</sub>) zeigen die Resultate von Rochet *et al.* eine Beschränkung der Si-Clustergrößen an.

Amorphes SiO hat eine Struktur eines eingefrorenen Nichtgleichgewichtszustandes. Zieht man die oben erwähnten Erwägungen über die Herstellungsbedingungen, Disproportionierung, Alterung, Temper- und Kristallisationsprozesse in Betracht, so kommt man zu einem Strukturmodell für das nichtgealterte, massive und amorphe SiO. Das hier vorgeschlagene ICM-Modell einer Mischung aus einer Grenzschicht und zwei Arten von Clustern (Abbildung 5.1) umfasst drei unterschiedlich stöchiometrische Regionen, jedoch keine wirklichen Phasenregionen im strengen Sinn. Das Modell beschreibt eine Disproportionierung, die im Anfangsstadium angehalten ist, wobei kleine Cluster des amorphen Siliziumdioxids und sehr kleine Cluster des amorphen Siliziums noch umgeben und verbunden sind durch eine noch matrixartige (weitgehend verkrümmte) Region von typischerweise nur eins bis zwei Atomlagen mit Oxidationsstufen (genauer Sauerstoffkoordination der Si-Atome) des Siliziumsuboxids. Die Region wird besser als Grenzfläche bezeichnet, da sie mit einem abrupten (d.h. dünnstmöglichen) Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzschicht vergleichbar ist, und sie hat signifikanten Anteil im Volumen wegen der kleinen Clustergrößen. Dieser Anteil wurde zu ungefähr 10 At.-% geschätzt (Tabelle 5.1). Die Cluster können unterschiedliche Größen (Querschnittmaße) hauptsächlich zwischen 0,5 und 2,5 nm und Formen von konvex bis zu konkav haben. Das Modell scheint zu erklären, warum SiO trotz seiner Zusammensetzung chemisch nicht wie eine einfache Mischung aus Silizium und Siliziumdioxid reagiert.





**Abbildung 5.3:** Eine Auswahl, die den Variantenreichtum möglicher Atomketten in der Grenzschicht verdeutlicht, die lediglich ein Si-Atom mit suboxidischer Oxidationsstufe (d.h. mit eins bis drei O-Atomen als Bindungspartner) enthalten.

Das ICM-Modell ist ein Modell einer grenzflächenbeeinflussten Clustermischung. Daher ist es eine Erweiterung des Random-Mixture-Modells. Das Wachstum der SiO<sub>2</sub>-Cluster dürfte der strukturbestimmende Prozess sein, da die geometrischen Einschränkungen der Grenzschichtbindung vor allem die Si-Cluster betreffen. Cluster von Siliziumdioxid bilden sich direkt vom Anfang der Disproportionierung an und nehmen eine massivkörperartige Struktur an, während Siliziumcluster sich wegen ihrer Kleinheit zuerst nur mit signifikanter Defekt-

konzentration bilden können. Ein Teil der  $\alpha$ -Si-Cluster dürfte eine Größe nahe zum Nahordnungsbereich haben, somit können sie nicht als vollständig ungeordnete Regionen reinen Siliziums angesehen werden. Gegenwärtig gibt es keinen Widerspruch zu einer zufälligen Verteilung der Oxidcluster.

Als Ansatz für eine komplette qualitative Beschreibung der Grenzflächenstruktur werden alle sieben theoretisch möglichen Atomketten einschließlich genau eines Siliziumsuboxidatoms präsentiert (Einige werden in Abbildung 5.3 gezeigt.):

1.  $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Si}^{3+}-\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Si}^{2+}-\text{Si}^0$  und  $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Si}^+-\text{Si}^0$ .
2.  $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Si}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Si}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Si}^{4+}$ .
3.  $\text{Si}^0-\text{Si}^+-\text{Si}^0$  und  $\text{Si}^0-\text{Si}^{2+}-\text{Si}^0$ .

Es gibt  $18 + 9 + 9 = 36$  mögliche unterschiedliche Ketten mit zwei Suboxidatomen, da es für jede der erstgenannten drei Ketten drei mögliche Oxidationsstufen des hinzugefügten Si-Atoms und jeweils die Möglichkeit mit und ohne O-Einfügung gibt, und da es für die anderen zwei Kettentypen 6 und 3 Si-Einbaumöglichkeiten gibt, jeweils abhängig von O-Einbeziehung. Ein besonders hoher Grad von Unordnung in der Grenzschichtregion wird durch die Variation in den Bindungslängen verursacht aufgrund der unterschiedlichen Si-Oxidationsstufen (Atomradien). Im strengen Sinn sind 75 unterschiedliche tetraedrische Baueinheiten anstelle von nur fünf in Betracht zu ziehen, wenn fünf unterschiedliche mögliche Nachbarn ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ) des zentralen Si-Atoms angenommen werden. Diese sind 1  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Einheit, 4  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ -Einheiten, 10  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_2)$ -Einheiten, 24  $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$ -Einheiten und 36  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ -Einheiten, die nicht als identisch nach Rotation angesehen werden können. In der Grenzschicht liegen also sowohl strukturelle als auch chemische Unordnung vor. Zusätzlich dürften der Bindungswinkel Si-O-Si, die Clustergrößen und mehr noch die Clusterformen eine breite Verteilung haben. Im Gegensatz zu massivem, amorphem  $\text{SiO}_2$ , in dem beispielsweise  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Tetraederbaueinheiten ein Netzwerk aus sechsgliedrigen Ringen bilden können [Le Bail 1995], ist für massives, amorphes SiO keine mittelreichweitige Ordnung zu erwarten. Um ein quantitatives Modell (d.h. eine Atomkonfiguration z.B. als ein Fitresultat eines Reverse-Monte-Carlo-Algorithmus') aufzustellen, sind noch viele weitergehende Arbeiten zu leisten.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines Strukturmodells für amorphes Siliziummonoxid auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Interface-Clusters-Mixture-Modell [Hohl] vorgeschlagen, um eine qualitative Beschreibung der Struktur des massiven, amorphen Siliziummonoxids zu geben. Die Vorstellung der ICM-Struktur ist vereinbar mit den Resultaten aus unabhängigen Untersuchungen der Diffraktometrie, HRTEM, ELNES- und Photoelektronen-Spektroskopie, der Magnetresonanz (NMR, ESR) und der SQUID-Magnetometrie.

Die strukturelle Disproportionierung der koksartigen Modifikation des amorphen SiO in Cluster der Phasen Si und SiO<sub>2</sub> wurde aus partiellen radialen Verteilungsfunktionen nachgewiesen, die unter Verwendung von Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstrahlung ermittelt wurden. Experimentell ermittelte partielle radiale Verteilungsfunktionen für SiO sind nach dem Wissen des Autors in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht veröffentlicht. Die Abschätzung eines oberen Limits von unter 2 nm für die typische Si-Clustergröße aus der Beobachtung amorpher Si-Cluster in unterschiedlich getemperten SiO-Proben mittels HRTEM ist nach dem Wissen des Autors erstmalig dokumentiert.

Über Untersuchungen von massivem SiO mittels ELNES-Spektroskopie, mittels XPS-Untersuchungen oder mittels ESR im W-Band sind ebenfalls keine Veröffentlichungen bekannt. Während die ELNES die Disproportionierung in Si<sup>0</sup> und Si<sup>4+</sup> belegt, offenbart XPS mögliche stöchiometrische Inhomogenitäten in der Struktur auf der Größenskala der Signaltiefe. Die Analysen mittels ESR im W-Band beschreiten insofern Neuland, da es für Messungen in diesem Frequenzband bislang nur geringe Verfügbarkeit gibt. Mit Hilfe der aus ESR- und SQUID-Messungen ermittelten Spindichte wurde eine neue Abschätzung des Auslöschungsradius für das NMR-Signal ermöglicht. Die scheinbare Widersprüchlichkeit in der Gesamtheit der Messsignale der Suboxidregion aus unterschiedlichen Experimenten wird durch die erstmalige Beachtung der Variation in den atomaren Abständen zwischen Suboxid-

Siliziumatomen erklärt. Im Falle einer abrupten Grenzschicht in einem Bereich hochgradiger struktureller und auch chemischer Unordnung werden Suboxidsignale in der Beugung und ELNES verwischt und bei XPS wegen des Mittelungseffekts überhöht. Für das massive SiO wurde erstmals ein deutlicher Zusammenhang zwischen der *a*-Si-Clustergröße im Vergleich zum Nahordnungsbereich und der beobachteten *a*-Si-Peakposition mit Seitenbanden im NMR-Spektrum beschrieben, der mit dem Unterschied zwischen amorphem und mikrokristallinem Charakter solcher Cluster verbunden ist. Aufgrund der beobachteten massivkörperartigen SiO<sub>2</sub>-Struktur und der Clusteroberflächenfehlangepassung, die einen erheblichen Einfluss auf die Clusterform besitzt, werden die Si-O-Bindungsbildung und der Abbau von Spannungen als Antriebskraft bei der Strukturbildung bzw. beim Disproportionierungsprozess im Festkörper gedeutet, woraus sich Einschränkungen für das Wachstum der Si-Cluster ergeben.

Erstmals wird bei einem Strukturmodell für SiO die Signifikanz einer abrupten Grenzschicht zwischen den amorphen Clustern des Siliziumdioxids und des Siliziums einbezogen und eindeutig nachgewiesen, deren Anteil bedingt durch die Clusterkleinheit nicht vernachlässigt werden darf, sondern vielmehr strukturbestimmend ist. In Bezug auf seine Struktur ist massives SiO eine außergewöhnliche amorphe Substanz, deren Volumen eine bedeutende Menge Atome enthält, die in den Grenzflächen lokalisiert sind. Morphologisch kann die Struktur demnach sogar als grenzflächendominiert angesehen werden. Der amorphe Strukturtyp des eingefrorenen Nichtgleichgewichtssystems einer Disproportionierung im Anfangsstadium besteht also aus einer Mischung aus zwei verschiedenen Clustertypen und der verbliebenen ultradünnen Restmatrix. Im Falle des massiven SiO liegen also drei Regionen mit unterschiedlicher Stöchiometrie vor: Cluster aus amorphem SiO<sub>2</sub>, Cluster aus amorphem Si und eine Matrix aus Siliziumsuboxid, die wie eine abrupte, nahezu monolagige amorphe Grenzschicht aufgebaut ist.

Das neuartige ICM-Modell lässt sich in die Reihe jener Modelle einordnen, deren Beschreibungen in der Literatur zu finden sind. Es wird bestätigt, dass lokale strukturelle Unterschiede durch Variation der Herstellungsbedingungen erzeugt sind. Man findet die Nichtgleichgewichtsstruktur der Disproportionierung im Anfangszustand als Erweiterung des Random-Mixture-Modells und als Zwischenmodell zwischen Random-Bonding-Modellen und Matrixmodellen. Diese Strukturen sind auch mit der makroskopischen Stöchiometrie korreliert, und mit zunehmender Abscheidungsrate steigen die möglichen Ausmaße einer stabilen massiven Probe. Tempern führt dann zur herkömmlichen Disproportionierung.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit neue Resultate vorgestellt, die zu einem richtungsweisenden Verständnis der Struktur von amorphem Siliziummonoxid beitragen und Eingang in die

wissenschaftliche Diskussion gefunden haben [Schubert]. Es wurde nachgewiesen, dass es mit einem überschaubaren Aufwand anhand von kombinierter Interpretation experimenteller Resultate und von plausiblen Schlussfolgerungen möglich ist, Informationen über strukturelle Details solch einer massiven amorphen Substanz auf der Größenskala einiger Atomlagen zu gewinnen. Nach dem Wissen des Autors wurde die für eine Übersicht über den aktuellen Stand der Erforschung der SiO-Struktur relevante Literatur zusammengestellt und dokumentiert.

Als Ausblick hinsichtlich des weiteren Wegs der Forschung lässt sich folgendes feststellen: In zukünftigen Arbeiten müssten ergänzende Experimente durchgeführt werden, um Daten von weiteren SiO-Modifikationen zu erhalten. Außerdem ist der Vergleich mit Suboxiden unterschiedlicher Stöchiometrie ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ) von Interesse, die untersucht werden sollten, um den Geltungsbereich des vorgeschlagenen Modells in diesem Materialsystem festzustellen. Des Weiteren müssten temperaturbehandlungsabhängige Untersuchungen durchgeführt werden. Insbesondere sollten Untersuchungen *in situ* an der Gasphase und am aufwachsenden Material während der Herstellung stattfinden, um die Struktur des Endprodukts SiO als direktes Resultat der Kinetik der Strukturbildung herleiten zu können. Wenn es nicht möglich ist, die Cluster getrennt voneinander zu beobachten, dann dürfte eher die genauere Bestimmung der Interfacestruktur der Suboxidmatrix zum Ziel eines quantitativen Strukturmodells zu führen. In allen Fällen wären zur weiteren Präzisierung (weitgehend noch zu entwickelnde) Simulationsrechnungen angebracht. Interessant wäre auch beispielsweise die Untersuchung von Germaniummonoxid und von weiteren artverwandten Stoffen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse liefern die Grundlage zu einer Kategorisierung bestimmter amorpher Strukturtypen. Man könnte das ICM-Modell übertragen auf weitere Substanzen mit einer möglichen Struktur einer eingefrorenen Disproportionierung im Anfangsstadium. Auf dieser Basis könnte nach einer entsprechenden Modellsubstanz für eine Struktur mit drei oder mit noch mehr unterschiedlichen (einphasigen) Clustertypen gesucht werden. Das Wissen über die SiO-Struktur kann z.B. Informationen geben für das gezielte Einstellen des Grades der Disproportionierung (also der Clustergrößen), der durch eine geeignete Wahl von Herstellungstemperatur und Abscheidungs- bzw. Abkühlungsrate (Temperatursprung) gesteuert werden kann. Dies ermöglicht beispielsweise ein besser kontrolliertes Clusterwachstum und die Nutzung der Kristallisation in SiO zur gezielten Produktion von Lumineszenzmaterial für die technische Anwendung [Kahler 2001].



## Literaturverzeichnis

- Alfonsetti 1994** R. Alfonsetti, G. De Simone, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Piccozzi und S. Santucci, *SiO<sub>x</sub> Surface Stoichiometry by XPS: a Comparison of Various Methods*, Surf. Interface Anal. **22** (1994) 89-92.
- Anderson 1969** J. S. Anderson und J. S. Ogden, *Matrix Isolation Studies of Group-IV Oxides. I. Infrared Spectra and Structures of SiO, Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>*, J. Chem. Phys. **51** (1969) 4189-4196.
- Ankudinov 1998** A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr und S. D. Conradson, *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure*, Phys. Rev. B **58** (1998) 7565-7576.
- Barranco 2001** A. Barranco, J. A. Mejías, J. P. Espinós, A. Caballero, A. R. González-Elipe und F. Yubero, *Chemical stability of Si<sup>n+</sup> species in SiO<sub>x</sub> (x < 2) thin films*, J. Vac. Sci. Technol. A **19** (2001) 136-144.
- Bechstedt 1987** F. Bechstedt und K. Hübner, *Structural Phase Transition in SiO<sub>x</sub>*, J. Non-Cryst. Solids **93** (1987) 125-141.
- Belot 1991** V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux und A. M. Flank, *Sol-gel route to silicon suboxides. Preparation and characterization of silicon sesquioxide*, J. Non-Cryst. Solids **127** (1991) 207-214.
- Benfatto 1989** M. Benfatto, C. R. Natoli und A. Filipponi, *Thermal and structural damping of the multiple-scattering contributions to the x-ray-absorption coefficient*, Phys. Rev. B **40** (1989) 9626-9635.

- Berezhnoi 1960** A. S. Berezhnoi, *Silicon and its Binary Systems*, Consultants Bureau, New York, 1960, S. 99 ff.
- Brady 1959** G. W. Brady, *A study of amorphous SiO*, J. Phys. Chem. **63** (1959) 1119-1120.
- Brandt 1996** M. S. Brandt, T. Puchert und M. Stutzmann, *Siloxene: The Physics View*, in: R. Corriu und P. Jutzi (Hrsg.), *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds*, Vieweg, Braunschweig, 1996, S. 117 ff.
- Brewer 1954** L. Brewer und R. K. Edwards, *The stability of SiO solid and gas*, J. Phys. Chem. **58** (1954) 351-358.
- Brewer 1957** L. Brewer und F. T. Greene, *Differential thermal analysis of the Si-SiO<sub>2</sub> system*, J. Phys. Chem. Solids **2** (1957) 286-288.
- Brodsky 1969** M. H. Brodsky und R. S. Title, *Electron spin resonance in amorphous silicon, germanium, and silicon carbide*, Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 581-585.
- Burlakov 2001** V. M. Burlakov, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton und Y. Tsukahara, *Monte Carlo Simulation of Growth of Porous SiO<sub>x</sub> by Vapor Deposition*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3052-3055.
- Capron 1997** N. Capron, A. Lagraa, S. Carniato und G. Boureau, *Problems encountered in the simulation of defects in silica and its interfaces*, J. Non-Cryst. Solids **216** (1997) 10-13.
- Carduner 1987** K. R. Carduner, R. O. Carter III, M. E. Milberg und G. M. Crosbie, *Determination of Phase Composition of Silicon Nitride Powders by Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Anal. Chem. **59** (1987) 2794-2797.
- Ching 1982** W. Y. Ching, *Theory of amorphous SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>x</sub> I. Atomic structural models*, Phys. Rev. B **26** (1982) 6610-6621.
- Chu 2001** T. S. Chu, R. Q. Zhang und H. F. Cheung, *Geometric and Electronic Structures of Silicon Oxide Clusters*, J. Phys. Chem. B **105** (2001) 1705-1709.



- Deneke 2000** C. Deneke, *Strukturuntersuchung an nicht-kristallinem Siliziummonoxid*, Diplomarbeit, Technische Universität, Darmstadt (2000).
- Donhärl 1994** W. Donhärl, *Reaktionen mit festem SiO*, Diplomarbeit, Universität, Würzburg (1994).
- Dupree 1984a** R. Dupree und R. F. Pettifer, *Determination of the Si-O-Si bond angle distribution in vitreous silica by magic angle spinning NMR*, Nature **308** (1984) 523-525.
- Dupree 1984b** R. Dupree, D. Holland und D. S. Williams, *An assessment of the structural models for amorphous SiO using MAS NMR*, Phil. Mag. B **50**, 3 (1984) L13-L18.
- Ekhult 1989** U. Ekhult und T. Carlberg, *Oxygen Solubility in Liquid Silicon in Equilibrium with SiO and SiO<sub>2</sub>*, J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 551-554.
- Elvers 1993** B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey und G. Schulz (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A 24, VCH, Weinheim, 1993, S. 12 ff.
- Emons 1965** H.-H. Emons und P. Hellmold, *Darstellung und Eigenschaften von (SiO)<sub>n</sub> und (SiS)<sub>n</sub>*, Z. anorg. allg. Chem. **341** (1965) 78-87.
- Emons 1967** H.-H. Emons und P. Hellmold, *Einige Eigenschaften des Siliciummonoxids*, Z. anorg. allg. Chem. **355** (1967) 265-270.
- Emons 1975** H.-H. Emons, P. Hellmold und S. Möhlhenrich, *Über die Chemie der Siliciummonochalkogenide*, Z. Chem. **15** (1975) 249-258.
- Etherington 1983** G. Etherington, A. C. Wright und R. N. Sinclair, *A neutron-scattering structural study of amorphous SiO*, in: P. H. Gaskell, J. M. Parker und E. A. Davis (Hrsg.), *The Structure of Non-Crystalline Materials 1982*, Taylor & Francis, London, 1983, S. 501 ff.

- Faber 1965** T. E. Faber und J. M. Ziman, *A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals III. The Resistivity of Binary Alloys*, Phil. Mag. **11** (1965) 153-173.
- Feldman 1988** A. Feldman, Y. N. Sun und E. N. Farabaugh, *Bonding structure of silicon oxide films*, J. Appl. Phys. **63** (1988) 2149-2151.
- Finster 1985** J. Finster, D. Schulze und A. Meisel, *Characterization of amorphous SiO<sub>x</sub> layers with ESCA*, Surf. Sci. **162** (1985) 671-679.
- Flank 1991a** A. M. Flank, P. Lagarde, R. C. Karnatak, C. Blancard und J. M. Esteva, *Bonding microstructures in SiO clusters and in bulk by XAS*, in: S. S. Hasnain (Hrsg.), *X-ray absorption fine structure*, Ellis Horwood, Chichester, 1991, S. 702 ff.
- Flank 1991b** A. M. Flank, R. C. Karnatak, C. Blancard, J. M. Esteva, P. Lagarde und J. P. Connerade, *Probing matrix isolated SiO molecular clusters by X-ray absorption spectroscopy*, Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **21** (1991) 357-366.
- Friede 1996** B. Friede und M. Jansen, *Some comments on so-called 'silicon monoxide'*, J. Non-Cryst. Solids **204** (1996) 202-203.
- Friede 1998** B. Friede und M. Jansen, *In situ Hochdruck- und Hochtemperatur-Untersuchungen an Siliciumsuboxiden mittels energiedispersiver Röntgenbeugung*, Z. anorg. allg. Chem. **624** (1998) 1159-1165.
- Friz 1975** M. Friz und F. Stetter, *Patinal<sup>®</sup>-Aufdampfsubstanzen und ihre Anwendung in der Aufdampftechnik 1*, Kontakte (1975) Heft 2, 23-31.
- Friz 1976** M. Friz und F. Stetter, *Patinal<sup>®</sup>-Aufdampfsubstanzen und ihre Anwendung in der Aufdampftechnik 2*, Kontakte (1976) Heft 1, 33-38.
- Füglein 1999** E. Füglein und U. Schubert, *Formation of Mg<sub>2</sub>Si from Solid Silicon Monoxide, and Solid-State Comproportionation between Mg<sub>2</sub>Si and SiO*, Chem. Mater. **11** (1999) 865-866.

- George 1979** C. F. George und P. D' Antonio, *An electron diffraction study of amorphous silicon oxide films*, J. Non-Cryst. Solids **34** (1979) 323-334.
- Gereben 1994** O. Gereben und L. Pusztai, *Structure of amorphous semiconductors: Reverse Monte Carlo studies on a-C, a-Si, and a-Ge*, Phys. Rev B **50** (1994) 14136-14143.
- Goldstein 1996** A. N. Goldstein, *The melting of silicon nanocrystals: Submicron thin-film structures derived from nanocrystal precursors*, Appl. Phys. A **62** (1996) 33-37.
- Gritsenko 1999** V. A. Gritsenko, K. S. Zhuravlev, A. D. Milov, H. Wong, R. W. M. Kwok und J. B. Xu, *Silicon dots/clusters in silicon nitride: photoluminescence and electron spin resonance*, Thin Solid Films **353** (1999) 20-24.
- Grunthaner 1979** F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjian und A. Madhukar, *High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy as a Probe of Local Atomic Structure: Application to Amorphous SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1683-1686.
- Hagenmayer 1998** R. M. Hagenmayer, B. Friede und M. Jansen, *Structural studies on amorphous Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by means of diffraction using high energy photons*, J. Non-Cryst. Solids **226** (1998) 225-231.
- Hallstedt 1992** B. Hallstedt, *Thermodynamic assessment of the silicon-oxygen system*, Calphad **16** (1992) 53-61.
- Hamann 2000** D. R. Hamann, *Energetics of silicon suboxides*, Phys. Rev. B **61** (2000) 9899-9901.
- Hamasaki 1978** M. Hamasaki, T. Adachi, S. Wakayama und M. Kikuchi, *Crystallographic study of semi-insulating polycrystalline silicon (SIPOS) doped with oxygen atoms*, J. Appl. Phys. **49** (1978) 3987-3992.
- Hertl 1967** W. Hertl und W. W. Pultz, *Disproportionation and Vaporization of Solid Silicon Monoxide*, J. Am. Ceram. Soc. **50** (1967) 378-381.

- Hill 1967** A. E. Hill und G. R. Hoffman, *Stress in films of silicon monoxide*, Brit. J. Appl. Phys. **18** (1967) 13-22.
- Himpsel 1988** F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff und G. Hollinger, *Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface*, Phys. Rev. B **38** (1988) 6084-6096.
- Hinds 1998a** B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle und G. Lucovsky, *Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/SiO<sub>2</sub> interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition*, J. Vac. Sci. Technol. B **16** (1998) 2171-2176.
- Hinds 1998b** B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle und G. Lucovsky, *Study of SiO<sub>x</sub> decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO<sub>2</sub> matrix*, J. Non-Cryst. Solids **227-230** (1998) 507-512.
- Hochella 1988** M. F. Hochella und A. H. Carim, *A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films*, Surf. Sci. **197** (1988) L260-L268.
- Hofmeister 1996** H. Hofmeister, J. Dutta und H. Hofmann, *Atomic structure of amorphous nanosized silicon powders upon thermal treatment*, Phys. Rev. B **54** (1996) 2856-2862.
- Hofmeister 1998** H. Hofmeister, P. Ködderitzsch und J. Dutta, *Structure of nanometersized silicon particles prepared by various gas phase processes*, J. Non-Cryst. Solids **232-234** (1998) 182-187.
- Hohl** A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer und H. Fuess, *An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)*, J. Non-Cryst. Solids, im Druck.
- Hollinger 1977** G. Hollinger, Y. Jugnet und T. M. Duc, *Effect of heat treatment on chemical and electronic structure of solid SiO: An electron spectroscopy study*, Solid State Comm. **22** (1977) 277-280.

- Holzenkämpfer 1979** E. Holzenkämpfer, F.-W. Richter, J. Stuke und U. Voget-Grote, *Electron spin resonance and hopping conductivity of a-SiO<sub>x</sub>*, J. Non-Cryst. Solids **32** (1979) 327-338.
- Hubbell 1975** J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer und R. J. Howerton, *Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections*, J. Phys. Chem. Ref. Data **4** (1975) 471-538.
- Hübner 1980** K. Hübner, *Chemical Bond and Related Properties of SiO<sub>2</sub> VII. Structure and Electronic Properties of the SiO<sub>x</sub> Region of Si-SiO<sub>2</sub> Interfaces*, Phys. Stat. Sol. A **61** (1980) 665-673.
- Inokuma 1995** T. Inokuma, L. He, Y. Kurata und S. Hasegawa, *Electron Spin Resonance Spectra of Silicon Dangling Bonds with Oxygen Back Bonds in Plasma-Deposited Amorphous SiO<sub>x</sub>*, J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 2346-2351.
- Ishii 1982** N. Ishii, S. Oozora, M. Kumeda und T. Shimizu, *Calculations of the g-Value and Linewidth of the ESR Signal in Amorphous Silicon Nitride*, Phys. Stat. Sol. B **114** (1982) K111-K114.
- Jackson 1988** K. A. Jackson, *A Note on the Si-O Phase Diagram*, Bull. Alloy Phase Diagr. **9** (1988) 548-549.
- Jiang 1984** J. Jiang und F. Li, *Fitting the atomic scattering factors for electrons to an analytical formula*, Acta Physica Sinica **33** (1984) 845-849.
- Johannessen 1976** J. S. Johannessen, W. E. Spicer und Y. E. Strausser, *An Auger analysis of the SiO<sub>2</sub>-Si interface*, J. Appl. Phys. **47** (1976) 3028-3037.
- Johnson 1968** R. E. Johnson und A. Muan, *Phase Diagrams for the Systems Si-O and Cr-O*, J. Am. Ceram. Soc. **51** (1968) 430-433.
- Kahler 2000** U. Kahler und H. Hofmeister, *Synthesis of Si Nanoparticles within Buried Layers of SiO<sub>x</sub>*, Mat. Sci. Forum **343-346** (2000) 488-493.

- Kahler 2001** U. Kahler, *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO<sub>2</sub>*, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle (2001).
- Kahler 2002** U. Kahler und H. Hofmeister, *Size evolution and photoluminescence of silicon nanocrystallites in evaporated SiO<sub>x</sub> thin films upon thermal processing*, Appl. Phys. A **74** (2002) 13-17.
- Kärcher 1984** R. Kärcher, L. Ley und R. L. Johnson, *Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1.6): A photoemission study*, Phys. Rev. B **30** (1984) 1896-1910.
- Keister 1999** J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, H. Niimi, H.-S. Tao, T. E. Madey und G. Lucovsky, *Structure of ultrathin SiO<sub>2</sub>/Si(111) interfaces studied by photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **17** (1999) 1250-1257.
- Kerner 1995** R. Kerner, *Model of rings in the amorphous SiO<sub>2</sub>*, J. Non-Cryst. Solids **182** (1995) 9-21.
- Klein 1996** H.-D. Klein und F. König, *Production, Properties and Application of Silicon Monoxide*, in: R. Corriu und P. Jutzi (Hrsg.), *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds*, Vieweg, Braunschweig, 1996, S. 141 ff.
- Knief 1999** S. Knief und W. von Niessen, *Electron spin resonance signals in a-Si: Dangling versus floating bonds*, Phys. Rev. B **60** (1999) 5412-5416.
- Kohn 1998** S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke und S. Bender, *Evidence for the formation of SiON glasses*, J. Non-Cryst. Solids **224** (1998) 232-243.
- Kubaschewski 1974** O. Kubaschewski und T. G. Chart, *Silicon monoxide pressures due to the reaction between solid silicon and silica*, J. Chem. Thermodyn. **6** (1974) 467-476.

- Laffon 1991** C. Laffon, A. M. Flank und P. Lagarde, *XANES studies of some silicon compounds*, in: S. S. Hasnain (Hrsg.), *X-ray absorption fine structure*, Ellis Horwood, Chichester, 1991, S. 604 ff.
- Lamotte 1981** B. Lamotte, A. Rousseau und A. Chenevas-Paule, *High resolution NMR of  $^{29}\text{Si}$  in amorphous hydrogenated silicon*, *J. Physique* (1981) C4-839-C4-841.
- Le Bail 1995** A. Le Bail, *Modelling the silica glass structure by the Rietveld method*, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995) 39-42.
- Lecante 1985** P. Lecante, A. Mosset und J. Galy, *LASIP: A Liquid and Amorphous Structure Investigation Package*, *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 214-218.
- Lehmann 1984** A. Lehmann, L. Schumann und K. Hübner, *Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides II. Calculation of Phonon Spectra and Interpretation of the IR Transmission of  $\text{SiO}_x$* , *Phys Stat Sol. B* **121** (1984) 505-511.
- Lide 1994** D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Band 75, CRC Press, Boca Raton, 1994, S. 12 ff.
- Lucovsky 1998a** G. Lucovsky, *Atomic structure and thermal stability of silicon suboxides in bulk thin films and in transition regions at Si-SiO<sub>2</sub> interfaces*, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998) 1-14.
- Lucovsky 1998b** G. Lucovsky, K. Koh, B. Chafin und B. Hinds, *Interfacial suboxide regions at Si-SiO<sub>2</sub> interfaces: minimization by post-oxidation rapid thermal anneal*, *Appl. Surf. Sci.* **123/124** (1998) 490-495.
- Madelung 1986** O. Madelung (Hrsg.), *Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Band II/16, Springer, Berlin, 1986, S. 332.
- Mayer 1975** G. Mayer und K. H. Houska, *SiO Capacitors for High Frequency Thin Film Circuits*, *Nachrichtentechn. Z.* **28** (1975) 207-211.

- Meyer 1959** R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch und A. Kotowski (Hrsg.), *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band 15 B, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 19 ff.
- Moulder 1995** J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie, 1995, S. 252.
- Mukherjee 1998** S. Mukherjee und B. R. Cooper, *Coarsening in the presence of vacancies*, Mat. Sci. Eng. A **248** (1998) 101-114.
- Nagamori 1995** M. Nagamori, J.-A. Boivin und A. Claveau, *Gibbs free energies of formation of amorphous  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$  and  $\text{Si}_2\text{O}$* , J. Non-Cryst. Solids **189** (1995) 270-276.
- Nesbit 1985** L. A. Nesbit, *Annealing characteristics of Si-rich  $\text{SiO}_2$  films*, Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 38-40.
- Neumann 1979** H.-G. Neumann und T. Roy, *Diffraction Investigation on the Structure of  $\text{SiO}_x$* , Phys. Stat. Sol. A **54** (1979) K107-K111.
- Nguyen 1989** T. P. Nguyen und S. Lefrant, *XPS study of  $\text{SiO}$  thin films and  $\text{SiO}$ -metal interfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 5197-5204.
- Ni 1981** J. Ni und E. Arnold, *Electrical conductivity of semi-insulating polycrystalline silicon and its dependence upon oxygen content*, Appl. Phys. Lett. **39** (1981) 554-556.
- Nucho 1978** R. N. Nucho und A. Madhukar, *Electronic structure of  $\alpha$ -quartz and the influence of some local disorder: A tight binding study*, in: S. T. Pantelides (Hrsg.), *The physics of  $\text{SiO}_2$  and its interfaces*, Pergamon, New York, 1978, S. 60 ff.
- Pantelides 1986** S. T. Pantelides, *Defects in Amorphous Silicon: A New Perspective*, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2979-2982.
- Persans 1988** P. D. Persans, A. Ruppert und B. Abeles, *Crystallization kinetics of amorphous  $\text{Si/SiO}_2$  superlattice structures*, J. Non-Cryst. Solids **102** (1988) 130-135.



- Pettifer 1988** R. F. Pettifer, R. Dupree, I. Farnan und U. Sternberg, *NMR Determinations of Si-O-Si Bond Angle Distributions in Silica*, J. Non-Cryst. Solids **106** (1988) 408-412.
- Philipp 1971** H. R. Philipp, *Optical Properties of Non-Crystalline Si, SiO, SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 1935-1945.
- Philipp 1972** H. R. Philipp, *Optical and bonding model for non-crystalline SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> materials*, J. Non-Cryst. Solids **8-10** (1972) 627-632.
- Pliskin 1965** W. A. Pliskin und H. S. Lehman, *Structural Evaluation of Silicon Oxide Films*, J. Electrochem. Soc. **112** (1965) 1013-1019.
- Porter 1955** R. F. Porter, W. A. Chupka und M. G. Inghram, *Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the Si-SiO<sub>2</sub> System*, J. Chem. Phys. **23** (1955) 216-217.
- Potter 1907** H. N. Potter, *Silicon Monoxide, Monox*, Trans. Electrochem. Soc. **12** (1907) 191-228.
- Priest 1963** J. Priest, H. L. Caswell und Y. Budo, *Stress Anisotropy in Silicon Oxide Films*, J. Appl. Phys. **34** (1963) 347-351.
- Ramstad 1961** H. F. Ramstad, F. D. Richardson und P. J. Bowles, *Thermodynamics of Silicon Monoxide*, Trans. Metall. Soc. AIME **221** (1961) 1021-1028.
- Rinnert 1999** H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal und A. Burneau, *Strong visible photoluminescence in amorphous SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub>:H thin films prepared by thermal evaporation of SiO powder*, J. Lumin. **80** (1999) 445-448.
- Rinnert 2000** H. Rinnert, M. Vergnat und G. Marchal, *Structure and optical properties of amorphous SiO<sub>x</sub> thin films prepared by co-evaporation of Si and SiO*, Mat. Sci. Eng. B **69-70** (2000) 484-488.

- Rinnert 2001** H. Rinnert, M. Vergnat und A. Burneau, *Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix*, J. Appl. Phys. **89** (2001) 237-243.
- Rocabois 1992** P. Rocabois, C. Chatillon und C. Bernard, *Vapour pressure and evaporation coefficient of SiO(amorphous) and SiO<sub>2</sub>(s) + Si(s) mixtures by the multiple Knudsen cell mass spectrometric method*, Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. **28** (1992) 37-48.
- Rochet 1988** F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perrière, E. Fogarassy, A. Slaoui und M. Froment, *Modification of SiO through room-temperature plasma treatments, rapid thermal annealings, and laser irradiation in a nonoxidizing atmosphere*, Phys. Rev. B **37** (1988) 6468-6477.
- Schnöckel 1996** H. Schnöckel, *Chemistry of SiO in Solid Noble Gases*, in: R. Corriu und P. Jutzi (Hrsg.), *Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds*, Vieweg, Braunschweig, 1996, S. 131 ff.
- Schubert** U. Schubert und T. Wieder, *Ein Strukturmodell des amorphen SiO*, in: U. Schubert (Hrsg.), *Siliziumchemie*, Wiley-VCH, Weinheim, im Druck.
- Schwidofsky 1973** F. Schwidofsky, *Increase of the refractive index of silicon films by dangling bonds*, Thin Solid Films **18** (1973) 45-52.
- Scofield 1976** J. H. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **8** (1976) 129-137.
- Seah 1979** M. P. Seah und W. A. Dench, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surf. Interface Anal. **1** (1979) 2-11.
- Segmüller 1985** A. Segmüller und M. Murakami, *Characterization of Thin Films by X-Ray Diffraction*, in: K. J. Klabunde (Hrsg.), *Thin Films from Free Atoms and Particles*, Academic Press, Orlando, 1985, S. 325 ff.

- Shao 1990** W.-L. Shao, J. Shinar, B. C. Gerstein, F. Li und J. S. Lannin, *Magic-angle spinning  $^{29}\text{Si}$  NMR study of short-range order in  $\alpha\text{-Si}$* , Phys. Rev. B **41** (1990) 9491-9494.
- Sharp 1996** T. Sharp, Z. Wu, F. Seifert, B. Poe, M. Doerr und E. Paris, *Distinction between six- and fourfold coordinated silicon in  $\text{SiO}_2$  polymorphs via electron loss near edge structure (ELNES) spectroscopy*, Phys. Chem. Minerals **23** (1996) 17-24.
- Shunk 1969** F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement*, McGraw-Hill, New York, 1969, S. 572 ff.
- Songsasen 2000** A. Songsasen und P. L. Timms, *Microfibrous solids derived from  $\text{SiO}$  and from other main group oxide vapours*, J. Mater. Chem. **10** (2000) 347-351.
- Stesmans 2000** A. Stesmans und B. Nouwen, *Dipolar interactions between unpaired Si bonds at the (111)Si/ $\text{SiO}_2$  interface*, Phys. Rev. B **61** (2000) 16068-16076.
- Stetter 1973** F. Stetter und M. Friz, *Siliciummonoxid - Herstellung, Eigenschaften und sein Einsatz in der Aufdampftechnik*, Chem.-Z. **97** (1973) 138-145.
- Sun 1988** Y. N. Sun, A. Feldman und E. N. Farabaugh, *X-ray photoelectron spectroscopy of O 1s and Si 2p lines in films of  $\text{SiO}_x$  formed by electron beam evaporation*, Thin Solid Films **157** (1988) 351-360.
- Tanuma 1988** S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials*, Surf. Interface Anal. **11** (1988) 577-589.
- Temkin 1975** R. J. Temkin, *An Analysis of the Radial Distribution Function of  $\text{SiO}_x$* , J. Non-Cryst. Solids **17** (1975) 215-230.
- Ténégal 1997** F. Ténégal, A.-M. Flank, M. Cauchetier und N. Herlin, *Nanometric Si/C/N powders: Description of the short range atomic structure by X-ray absorption spectroscopy*, Nucl. Instr. and Meth. B **133** (1997) 77-83.

- Thomas 1985** J. H. Thomas III und S. Hofmann, *Ion bombardment induced changes in silicon dioxide surface composition studied by x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985) 1921-1928.
- Vick 1999** D. Vick, L. J. Friedrich, S. K. Dew, M. J. Brett, K. Robbie, M. Seto und T. Smy, *Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films*, Thin Solid Films **339** (1999) 88-94.
- Vogel 1992** W. Vogel, *Glaschemie*, Springer, Berlin, 1992, S. 141.
- Wang 1997** L.-S. Wang, S. R. Desai, H. Wu und J. B. Nicholas, *Small silicon oxide clusters: chains and rings*, Z. Phys. D **40** (1997) 36-39.
- Warren 1990** B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover publications, New York, 1990, S. 120 ff.
- Weirich 2000** T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn und H. Fuess, *Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO<sub>2</sub>*, Ultramicroscopy **81** (2000) 263-270.
- Williams 1979** E. A. Williams und J. D. Cargioli, *Silicon-29 NMR Spectroscopy*, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **9** (1979) 221-318.
- Wriedt 1990** H. A. Wriedt, *The O-Si (Oxygen-Silicon) System*, Bull. Alloy Phase Diagr. **11** (1990) 43-61.
- Yasaitis 1972** J. A. Yasaitis und R. Kaplow, *Structure of Amorphous Silicon Monoxide*, J. Appl. Phys. **43** (1972) 995-1000.
- Yubero 2000** F. Yubero, A. Barranco, J. A. Mejías, J. P. Espinós und A. R. González-Elipe, *Spectroscopic characterisation and chemical reactivity of silicon monoxide layers deposited on Cu(100)*, Surf. Sci. **458** (2000) 229-238.
- Zacharias 2000a** M. Zacharias, J. Bläsing, K. Hirschman, L. Tsybeskov und P. M. Fauchet, *Extraordinary crystallization of amorphous Si/SiO<sub>2</sub> superlattices*, J. Non-Cryst. Solids **266-269** (2000) 640-644.

- Zacharias 2000b** M. Zacharias und P. Streitenberger, *Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces*, Phys. Rev. B **62** (2000) 8391-8396.
- Zetterström 2000** P. Zetterström und R. L. McGreevy, *Improved Monte Carlo program MCGR, for determining  $G(r)$* , Physica B **276-278** (2000) 187-188.
- Ziurys 1989** L. M. Ziurys, P. Friberg und W. M. Irvine, *Interstellar SiO as a tracer of high-temperature chemistry*, Astrophys. J. **343** (1989) 201-207.



## Abkürzungsverzeichnis

### Allgemeine Abkürzungen

1s	Quantenzustand eines Unterniveaus der untersten Elektronenschale
2p	Quantenzustand eines Unterniveaus der zweituntersten Elektronenschale
<i>a</i>	amorph
Ag	Silber
Al	Aluminium
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
C	Kohlenstoff
<i>c</i>	kristallin
CGS	Zentimeter-Gramm-Sekunde (centimetre-gram-second)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition)
$d^{\pi}p$	Typ einer interatomaren Bindung zwischen Elektronenuntersniveaus
EB	Elektronenbeugung
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis)
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (electron energy-loss spectroscopy)
ELNES	Energieverlust-Nahkantenstruktur (energy-loss near-edge structure)
emu	Einheit des magnetischen Dipolmoments (electromagnetic unit)
ESR	Elektronenspinresonanz (electron spin resonance)
EXAFS	erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (extended X-ray absorption fine structure)
F	Fluor
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
<i>g</i>	gasförmig
Ge	Germanium
GIF	Gatan-Imaging-Filter
H	Wasserstoff
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor

---

HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (high resolution transmission electron microscopy)
ICM	interface clusters mixture
In	Indium
K	unterste Elektronenschale mit dem niedrigsten Energieniveau
K $\alpha$	Elektronenübergang von der nächsthöheren Schale zur K-Schale
K $\beta$	Elektronenübergang von der zweitnächsten höheren Schale zur K-Schale
l	flüssig (liquid)
MAS	magic angle spinning
Mg	Magnesium
MS	Vielfachstreuung (multiple-scattering)
N	Stickstoff
Na	Natrium
NB	Neutronenbeugung
NEXAFS	Nahkanten-Röntgenabsorptionsfeinstruktur (near-edge X-ray absorption fine structure)
NMR	Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
O	Sauerstoff
Pd	Palladium
PDF	Paarverteilungsfunktion (pair distribution function)
PL	Photolumineszenz
RB	(1) random bonding (2) Röntgenbeugung
RDF	radiale Verteilungsfunktion (radial distribution function)
Rh	Rhodium
RM	random mixture
RS-FMS	Realraum-Vielfachstreuung (real-space full-multiple-scattering)
s	fest (solid)
Sb	Antimon
SCF	Selbstkonsistenzfeld (self-consistent-field)
SI	Internationales Einheitensystem (Système International d'Unités)
Si	Silizium
SiN <sub>x</sub>	Siliziumsubnitrid
SiO	Siliziummonoxid
SiO <sub>x</sub>	Siliziumsuboxid
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Siliziumsesquioxid
sp <sup>3</sup>	Hybridorbitale der Bindungselektronen von Si



SQUID	Supraleitender Quanten-Interferenz-Detektor (superconducting quantum interference device)
SS	Synchrotronstrahlung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMS	Tetramethylsilan (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si
UHV	Ultrahochvakuum
XANES	Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur (X-ray absorption near-edge structure)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
$\mu c$	mikrokristallin

## Symbole

$a$	Fitparameter
$B$	magnetisches Feld in der ESR (G)
$B_0$	äußeres Magnetfeld in der NMR (T)
$b$	Fitparameter
$c, c_i$	normierte atomare Konzentration (des Elements $i$ mit Zählindex $i$ )
$d$	(1) Netzebenenabstand ( $d$ -Wert) (Å) (2) Clustergröße, Kristallitgröße im Durchmesser (nm)
$E$	(1) Energie eines Photons bei der XANES (eV) (2) Energie eines Elektrons bei der ELNES (eV) (3) Potentielle Energie eines Kerns im Magnetfeld (J)
$f_i$	(1) Atomstreuamplitude der Atomtyps $i$ mit Zählindex $i$ bei der RB (elektronische Einheiten) (2) Atomstreuamplitude der Atomtyps $i$ mit Zählindex $i$ bei der NB (fm) (3) Atomstreuamplitude der Atomtyps $i$ mit Zählindex $i$ bei der EB (Å)
$G, G_{EB}, G_{NB}, G_{RB}$	totale Paarverteilungsfunktion (Å <sup>-2</sup> )
$g$	$g$ -Faktor in der ESR
$g_I$	$g$ -Faktor für Kernspin in der NMR
$G_{ij}, G_{ij}$	partielle Paarverteilungsfunktion (Å <sup>-2</sup> )
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum ( $6,6260755 \times 10^{-34}$ Js)
$I$	(1) normierte theoretische Intensität bei der XANES und normierte experimentelle Intensität bei der ELNES (2) NMR-Signalintensität (willkürliche Einheiten)
$I_{EB}, I_{NB}$	Beugungsintensität (willkürliche Einheiten)
$I_{RB}, I_{SS}$	Beugungsintensität (Impulse)

$I_{\text{koh}}$	(1) kohärent gestreute Intensität bei der RB (elektronische Einheiten) (2) kohärent gestreute Intensität bei der NB (fm) (3) kohärent gestreute Intensität bei der EB (Å)
$I_0$	NMR-Untergrundintensität (willkürliche Einheiten)
$i$	allgemeiner Aufatomtyp
$i$	Zählindex
$i_{\text{EB}}, i_{\text{NB}}, i_{\text{RB}}$	totale Interferenzfunktion
$i_{ij}$	partielle Interferenzfunktion
$j$	allgemeiner Atomtyp
$j$	Zählindex
$k$	Betrag des Streuvektors (Å <sup>-1</sup> )
$k_{\text{B}}$	Boltzmann'sche Konstante ( $1,380662 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ )
$k_{\text{max}}$	maximaler Betrag des Streuvektors (Å <sup>-1</sup> )
$l$	Drehimpuls (Quantenzahl)
$M$	(1) Atomsortenzahl (2) Magnetisierung (G)
$m$	magnetisches Dipolmoment (Gcm <sup>3</sup> )
$n$	Anzahlparameter
$N_{\text{v}}$	Dichte paramagnetischer Zentren (cm <sup>-3</sup> )
$p$	Fitparameter (Gcm <sup>3</sup> K)
$q$	Fitparameter (Gcm <sup>3</sup> )
$r$	interatomarer Abstand (Å)
$r_{\text{A}}$	Auslöschungsradius (nm)
$S$	totaler Strukturfaktor
$S_{ij}$	partieller Strukturfaktor
$s$	Spin (Quantenzahl)
$T$	Temperatur (K)
$t, t_i$	Verzögerungszeit (s)
$T_1$	Relaxationszeit (s)
$V_{\text{Pr}}$	Messvolumen einer Probe (cm <sup>3</sup> )
$x$	Stöchiometrieparameter des Siliziumsuboxids
$Z$	Ordnungszahl
$\alpha$	Akzeptanzwinkel (°)
$\lambda$	Wellenlänge der verwendeten Strahlung (Å)
$\lambda_{\text{O}}, \lambda_{\text{Si}}$	Austrittstiefe für eine Atomsorte (nm)
$\mu_{\text{B}}$	Bohr'sches Magneton ( $9,2740154 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ )
$\mu_{\text{N}}$	Kernmagneton ( $5,0507866 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ )
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante ( $1,2566371 \times 10^{-6} \text{ Hm}^{-1}$ )

---

$\nu$	(1) Frequenz des eingestrahnten Magnetfelds in der NMR (Hz) (2) Mikrowellenfrequenz in der ESR (GHz)
$\theta$	halber Streuwinkel zur Einfallrichtung ( $^{\circ}$ )
$\rho_{ij}$	partielle Dichte der Atome des Typs j relativ zum Atomtyp i ( $\text{\AA}^{-3}$ )
$\rho_0$	mittlere atomare Anzahldichte ( $\text{\AA}^{-3}$ )
$\sigma$	Photoionisationsquerschnitt ( $\text{cm}^2$ )
$\chi$	magnetische Suszeptibilität



## Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 2.1: Ein früheres, hypothetisches Phasendiagramm des Silizium-Sauerstoff-Systems bzw. für <math>\text{SiO}_x</math> als Funktion des Sauerstoffgehaltes <math>x</math>, das eine stabile, feste SiO-Phase enthält [Berezhnoi 1960, Shunk 1969].</i>	10
<i>Abbildung 2.2: Ein Vorschlag nach neuer Kenntnis für das Phasendiagramm des Silizium-Sauerstoff-Systems bzw. für <math>\text{SiO}_x</math> als Funktion des Sauerstoffgehaltes <math>x</math> [Johnson 1968, Wriedt 1990, Hallstedt 1992].</i>	11
<i>Abbildung 3.1: Ein Brocken des massiven, koksartigen Siliziummonoxids, der in Form eines ca. 2 bis 2,5 cm dicken Zylindermantelsegments anfällt.</i>	14
<i>Abbildung 4.1: Diffraktogramm für SiO, gemessen mittels Röntgenbeugung (RB) mit Ag-Röhre.</i>	17
<i>Abbildung 4.2: Diffraktogramm für SiO, gemessen mittels Synchrotronstrahlung (SS).</i>	18
<i>Abbildung 4.3: Diffraktogramm für SiO, gemessen mittels Neutronenbeugung (NB).</i>	19
<i>Abbildung 4.4: Diffraktogramm für SiO, gemessen mittels Elektronenbeugung (EB).</i>	20
<i>Abbildung 4.5: Interferenzfunktion <math>i_{\text{RB}}(k)</math> für SiO aus den Röntgenbeugungsdaten.</i>	21
<i>Abbildung 4.6: Interferenzfunktion <math>i_{\text{NB}}(k)</math> für SiO aus den Neutronenbeugungsdaten.</i>	22
<i>Abbildung 4.7: Interferenzfunktion <math>i_{\text{EB}}(k)</math> für SiO aus den Elektronenbeugungsdaten.</i>	23
<i>Abbildung 4.8: Totale radiale Verteilungsfunktion <math>rG_{\text{RB}}(r)</math> für SiO aus den Röntgenbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm MCGR.</i>	24
<i>Abbildung 4.9: Totale radiale Verteilungsfunktion <math>rG_{\text{NB}}(r)</math> für SiO aus den Neutronenbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm MCGR.</i>	25
<i>Abbildung 4.10: Totale radiale Verteilungsfunktion <math>rG_{\text{EB}}(r)</math> für SiO aus den Elektronenbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm MCGR.</i>	26
<i>Abbildung 4.11: Totale radiale Verteilungsfunktion (a) und Paarverteilungsfunktion (b) für SiO aus den Röntgenbeugungsdaten, ermittelt mit dem Programm LAXS.</i>	27
<i>Abbildung 4.12: Partielle radiale Verteilungsfunktion <math>rG_{\text{SiSi}}(r)</math> für SiO, ermittelt mit dem Programm MCGR.</i>	28

Abbildung 4.13: Partielle radiale Verteilungsfunktion $rG_{OO}(r)$ für SiO, ermittelt mit dem Programm MCGR.....	29
Abbildung 4.14: Partielle radiale Verteilungsfunktion $rG_{SiO}(r)$ für SiO, ermittelt mit dem Programm MCGR.....	30
Abbildung 4.15: Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM-) Abbildung von unbehandeltem SiO, aufgenommen bei 200 kV mit normaler Apertur. ....	31
Abbildung 4.16: TEM-Beugungsaufnahme von unbehandeltem SiO, die den vollständig amorphen Charakter zeigt, der für die SiO-Proben typisch ist.....	32
Abbildung 4.17: HRTEM-Abbildung von SiO (getempert für eine Stunde bei 900° C), aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur.....	34
Abbildung 4.18: HRTEM-Abbildung von SiO (getempert für eine Stunde bei 900° C), aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur und um ca. 10° gegenüber der Position in Abbildung 4.17 verkippt.....	35
Abbildung 4.19: HRTEM-Abbildung von unbehandeltem SiO, aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur. ....	36
Abbildung 4.20: HRTEM-Abbildung von unbehandeltem SiO, aufgenommen bei 120 kV mit kleiner Apertur und um ca. 10° gegenüber der Position in Abbildung 4.19 verkippt.....	37
Abbildung 4.21: HRTEM-Abbildung von SiO (getempert für eine Stunde bei 1000 °C), aufgenommen bei 200 kV mit normaler Apertur. ....	38
Abbildung 4.22: TEM-Beugungsaufnahme von unbehandeltem SiO, die einige Merkmale von Kristallinität zeigt.....	39
Abbildung 4.23: XANES-Spektren der Si-K-Kante für unterschiedlich temperaturbehandelte SiO-Proben (wie im Text beschrieben). ....	40
Abbildung 4.24: Experimentelles ELNES-Spektrum der Si-K-Kante von SiO und theoretische XANES-Spektren der Si-K-Kante für verschiedene tetraedrische Cluster aus Si(O <sub>4</sub> ), Si(SiO <sub>3</sub> ), Si(Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), Si(Si <sub>3</sub> O) und Si(Si <sub>4</sub> ).....	41
Abbildung 4.25: Gemessenes ELNES-Spektrum der Si-K-Kante für eine SiO <sub>2</sub> -Probe als Referenz für das Si(O <sub>4</sub> )-Tetraeder (Chalcedon) [Deneke 2000].....	42
Abbildung 4.26: Simulationen des ELNES-Spektrums der Si-K-Kante von SiO mittels einer Linearkombination der berechneten XANES-Spektren der Si-K-Kante (a) für Si(O <sub>4</sub> ) und Si(Si <sub>4</sub> ) unter Verwendung der endgültigen Fitparameter und (b) für Si(O <sub>4</sub> ), Si(SiO <sub>3</sub> ), Si(Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), Si(Si <sub>3</sub> O) und Si(Si <sub>4</sub> ) unter Verwendung der feststehenden relativen Anteile des XPS-Resultats. ....	44
Abbildung 4.27: O-1s-Rumpfniveauspektrum von $\alpha$ -SiO (gefeilte Probe). ....	46

Abbildung 4.28: Si-2p-Rumpfniveauspektren von $\alpha$ -SiO ((a) gebrochene, (b) gefeilte, (c) sputtergereinigte Probe), angepasst durch fünf Peaks entsprechend den unterschiedlichen Si-Oxidationsstufen. ....	48
Abbildung 4.29: $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum für (unbehandeltes) $\alpha$ -SiO mit zugeordneten Flächen des auf Si bezogenen Peaks einschließlich der Rotationsseitenbanden und des auf SiO <sub>2</sub> bezogenen Peaks. ....	51
Abbildung 4.30: $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum für kommerziell erhältliches „amorphes“ Siliziumpulver von der Firma Alfa Aesar (Karlsruhe, Deutschland).....	52
Abbildung 4.31: $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum für eine Stunde lang bei 850 °C getempertes $\alpha$ -SiO im Vergleich zum Spektrum der unbehandelten Substanz aus Abbildung 4.29.....	54
Abbildung 4.32: Vergleich der ESR-Spektren von $\alpha$ -SiO aus dem X-Band, Q-Band und W-Band. ....	56
Abbildung 4.33: Bester Fit des W-Band-ESR-Spektrums von SiO .....	57
Abbildung 4.34: Fit der Messpunkte eines SQUID-Magnetogramms für eine SiO-Probe. ....	58
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Interface-Clusters-Mixture-Struktur von $\alpha$ -SiO.....	73
Abbildung 5.2: Photolumineszenzspektrum einer bei 600 °C getemperten SiO-Massivprobe mit einer für das bloße Auge nicht sichtbaren Intensität.....	74
Abbildung 5.3: Eine Auswahl, die den Variantenreichtum möglicher Atomketten in der Grenzschicht verdeutlicht, die lediglich ein Si-Atom mit suboxidischer Oxidationsstufe enthalten. ....	77





## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 5.1: Ausgewertete Parameter (mit geschätzten Fehlern) der drei stöchiometrisch unterschiedlichen Regionen in amorphem SiO wie in Kapitel 5.3 beschrieben. ....</i>	<i>67</i>
---	-----------



## Stichwortverzeichnis

- Abkühlgeschwindigkeit 5, 7  
 Abscheidungsrate 7, 13, 41, 71, 72, 80  
 Abscheidungstemperatur 7, 73  
 Anzahldichte 19, 66  
 Apertur 31, 34-38  
 Atomstretulängen 21  
 Auflösung 14, 30  
 Auflösungsvermögen 31, 32  
 Auslöschungseffekt 52, 65-68  
 Auslöschungsradius 65-67, 79  
 Austrittstiefe 49, 62  
 Beugungsaufnahme 32, 38  
 Beugungscontrast 33  
 Blendenöffnung 33, 37, 38  
 chemische Gasphasenabscheidung 7  
 chemische Verschiebung 2, 51-54, 65, 68  
 Cluster 6, 25, 31-33, 36-38, 42, 43, 61-72,  
 74-77, 80  
 Defekte 55, 57, 65, 66, 68, 72  
 Differenz-Thermoanalyse 9  
 Diffraktogramm 7, 17-19  
 Disproportionierung 6, 7, 11, 25, 47, 53,  
 60, 62, 63, 68, 70-72, 75-77, 79, 80  
 Disproportionierungsprozess 7, 69, 71, 72  
 $d^{\pi}$ p-Doppelbindungen 8  
 Elektronenbeugung 20, 23  
 Elektronendiffraktogramm 14  
 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie  
 15  
 Elektronenspinresonanzspektroskopie 2,  
 16, 55  
 Elektronenstrahlverdampfung 7  
 Elementverteilungsbild 15, 30  
 ELNES 15, 39-44, 50, 60, 67, 79, 80  
 Energieauflösung 15  
 energiedispersive Röntgenanalyse 13  
 Energieverlust-Nahkantenstruktur 15  
 Faber-Ziman-Formalismus 21  
 faserartige Modifikation 5  
 Formfaktor 20, 23  
 Fouriersinustransformation 19, 21  
 Fouriertransformation 23, 31  
 g-Faktor 2, 55-57, 65  
 Grenzfläche 2 47  
 Grenzschrift 6, 59-63, 66, 69-71, 73, 75-  
 78, 80  
 Halbwertsbreite 15, 47  
 Hartkugelausschlussgrenze 22  
 Heißgasextraktion 13  
 Hochdruckphase 6

- Hochtemperaturphase 11
- Infrarotspektroskopie 59, 71, 73
- integratives Messvolumen 2
- Intensität 17, 18, 20, 51-53, 67
- Interface-Clusters-Mixture 3, 7, 72, 73, 75, 79
- Interferenzfunktion 19-23
- ionisch-kovalent 8, 59
- Kernresonanzspektroskopie 2, 16, 50
- koksartige Modifikation 5
- Kontrastflecken 33-35, 38
- Konzentrationsverhältnis 43
- Koordinationszahl 19
- Kristallisation 2, 33, 61, 70, 71, 75, 76
- Leitfähigkeit 9-11
- Ligandenaustauschprozess 69
- Magnetfeld 50, 55
- magnetisches Dipolmoment 58
- Matrix 6, 10, 61, 72-74, 80
- Matrixmodell 7, 61
- Mikrowellenfrequenz 16, 55
- Mikrowellenleistung 16
- Mischphasenmodell 6
- Nanometric-Scaled-Mixture-Modell 6
- Netzebenen 33, 38
- Netzwerkmodell 6
- Neutronenbeugung 14, 19, 20
- Nichtgleichgewichtssystem 63, 80
- Ordnungszahl 32
- Oxidation 47
- Oxidationsstufe 7, 8, 43, 45, 47, 49, 50, 59, 60, 62, 76-78
- Paarverteilungsfunktion 19
- Patinal® 13
- Phase 1, 6, 7, 9, 24, 52, 79
- Phasendiagramm 1, 9-12
- Phasenumwandlung 9, 11
- Photoionisationsquerschnitt 49
- Photolumineszenz 75
- Plasmaabscheidung 7
- Poren 63, 65
- Positivitätsbedingung 22
- Pyknometrie 13
- Quecksilber-Porosimetrie 13
- radiale Verteilungsfunktion 19, 22, 24-30, 79
- Random-Bonding-Modell 6
- Random-Mixture-Modell 6
- Relaxationszeit 16, 52
- Reverse-Monte-Carlo-Algorithmus 2, 78
- Reverse-Monte-Carlo-Programm 21
- Röntgenabsorptions-Nahkantenstruktur 15
- Röntgenbeugung 13, 17, 18, 20
- Röntgenphotoelektronenspektroskopie 15, 45
- Rotationsfrequenz 16, 54
- Rotationsseitenbande 50, 51, 64
- Rumpfniveauspektrum 46
- Sauerstoff 1, 62, 71, 75
- Schalenmodell 6
- Schmelzpunkt 9, 10
- Silizium 1, 7, 8, 49, 52, 53, 58, 62-65, 68, 71, 72, 76, 80
- Siliziumdioxid 1, 7, 58, 76, 77, 80
- Siliziummonoxid 1, 3, 5, 7, 8, 14, 79, 80
- Silizium-Sauerstoff-Doppelbindung 5

- SiO-Gas 5, 7
- SiO-Molekül 8, 25, 70
- (SiO)<sub>n</sub>-Ketten 5, 6, 8, 70
- Si-O-Si-Bindungswinkel 63, 64, 71, 72,  
76
- Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6, 9, 12, 45, 53, 64
- Spannungen 71, 72
- Spindichte 57, 58, 67
- sp<sup>3</sup>-Hybridisierung 6, 39
- SQUID 16, 55, 57, 58, 67, 79
- Standardempfindlichkeitsfaktoren 49
- Stöchiometrie 1, 2, 5, 7-9, 13, 30, 32, 49,  
51, 53, 62, 68
- Streuabsorptionskontrast 33
- Streuamplitude 20
- Strukturfaktor 20-22
- Synchrotronstrahlung 13, 18
- Streuvektor 14
- Tetraeder 6, 24, 43
- Transmissionselektronenmikroskop 14,  
15, 30
- Verdampfen 5
- Verdampfung 11
- Volumenssuszeptibilität 58
- Wellenlänge 13-15, 18
- XANES 15, 39-44
- XPS 44, 47, 50, 60, 63, 67, 71, 79, 80



## Veröffentlichungen

### Zeitschriften

*An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)*  
A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer und H. Fueß  
J. Non-Cryst. Solids, im Druck.

### Tagungsbeiträge

*Nahordnung in  $Fe_{100-x}Sc_x$  aus EXAFS-Spektren*  
H. Fueß, M. Ghafari, A. Hohl, B. Stahl, T. Wieder und M. Winterer  
8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Aachen 2000  
Z. Krist. Suppl. **17** (1999) 104.

*Eine Studie zur Strukturaufklärung des Siliziummonoxids (SiO)*  
A. Hohl, T. Wieder und H. Fueß  
9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Bayreuth 2001  
Z. Krist. Suppl. **18** (2000) 66.

*Strukturaufklärung bei Siliziummonoxid*  
A. Hohl, T. Wieder und H. Fueß  
XXII. (9.) Tagung des Arbeitskreises Nichtkristalline und Partiellkristalline Strukturen der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Wolfersdorf 2001  
[http://141.35.2.84/chemie/DGK-AK4/VOR\\_01/Hohl.pdf](http://141.35.2.84/chemie/DGK-AK4/VOR_01/Hohl.pdf)

*Disproportionierung in Siliziummonoxid*  
A. Hohl, T. Wieder und H. Fueß

XXIII. (10.) Tagung des Arbeitskreises Nichtkristalline und Partiekristalline Strukturen der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Jena 2002

*On the Structure of Amorphous Silicon Monoxide*

A. Hohl, T. Wieder, V. Joco und H. Fueß

IUCr-2002 Satellite Meeting, Grenoble 2002

<http://www.ill.fr/dif/iucr/Hohl.pdf>

**Jahresberichte**

*Radial Distribution Function of Silicon Monoxide (SiO)*

A. Hohl, T. Wieder und M. Knapp

HASYLAB Annual Report 1999.

[http://www-hasylab.desy.de/science/annual\\_reports/1999\\_report/part1/contrib/44/558.pdf](http://www-hasylab.desy.de/science/annual_reports/1999_report/part1/contrib/44/558.pdf)

*Short Range Order in  $Fe_{100-x}Sc_x$  from EXAFS spectra*

A. Hohl, T. Wieder, M. Ghafari, B. Stahl, M. Winterer und M. Tischer

HASYLAB Annual Report 1999.

[http://www-hasylab.desy.de/science/annual\\_reports/1999\\_report/part1/contrib/46/559.pdf](http://www-hasylab.desy.de/science/annual_reports/1999_report/part1/contrib/46/559.pdf)

*The structure of amorphous silicon monoxide (SiO)*

T. Wieder, A. Hohl und M. A. Gonzalez

ILL Experimental Report No. 6-05-447

<http://vitraill.ill.fr/cv/servlet/ReportFind?issuer=ReportFind2&viewPDF=view&selectedReportId=12183>

*Si K-edge NEXAFS spectroscopy of amorphous silicon monoxide (SiO)*

A. Hohl, T. Wieder, V. Joco, H. Fuess, M. Fieber-Erdmann und F. Schäfers

BESSY Annual Report 2001, S. 265 f.

*EXAFS spectroscopy of amorphous iron-scandium alloys  $Fe_{100-x}Sc_x$*

A. Hohl, T. Wieder, V. Joco, H. Fuess, S. Gottschalk, A. Volland, M. Ghafari und M. Fieber-Erdmann

BESSY Annual Report 2001, S. 267 f.



## Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Fueß danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für die großzügige Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. T. Wieder gilt mein besonderer Dank für die intensive Zusammenarbeit und für die Bereitschaft zu fruchtbaren Diskussionen, sowie für das Messen von Neutronenbeugungsdaten.

Herrn Prof. Dr. H. Rauh danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Mitberichts.

Herrn Dr. M. Friz von der Firma Merck KGaA, Gernsheim, sei für die Bereitstellung von Probenmaterial gedankt.

Für die Aufnahme von TEM-Bildern danke ich besonders Herrn Dr. G. Miehe und außerdem Herrn Dr. T. E. Weirich (Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie, RWTH Aachen), der zudem Elektronenbeugungsdaten aufnahm.

Herrn Priv.-Doz. Dr. P. A. van Aken ist für die Messung und Auswertung von ELNES-Spektren zu danken.

Herrn Dr. S. Oswald (Institut für Festkörperanalytik und Strukturforschung, IFW Dresden) danke ich für XPS-Untersuchungen.

NMR-Untersuchungen erfolgten dankenswerterweise bei den Herren Prof. Dr. H. Gies und Dr. I. Wolf (Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum).

Den Herren Prof. Dr. G. Denninger und Dipl.-Phys. M. Vidal (2. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart) danke ich für die Aufnahme und Diskussion von ESR-Spektren und außerdem für SQUID-Messungen, wie sie daneben auch von Herrn Dr. H. Ehrenberg unterstützt wurden.

Für die Hilfe bei Beugungsmessungen am B2 (HASYLAB) gebührt der Dank Herrn Dr. M. Knapp.

Den Herren Dr. M. Fieber-Erdmann und Dr. F. Schäfers (BESSY) danke ich für die Assistenz bei XANES-Messungen, bei denen auch Herr Dipl.-Ing. V. Joco mithalf, der auch PL-Messungen durchführte.

Ebenso bedanke ich mich bei Frau M. Holzmann (Sekretärin), Herrn Dr. J. Brötz (Zimmerkollege), Herrn Dr. T. Buhrmester (Computerbetreuer), Herrn Dipl.-Ing. C. Deneke (Mitverfasser einer Veröffentlichung) und allen weiteren zum Teil ehemaligen Mitarbeitern vom Fachgebiet Strukturforschung für den Teamgeist und die kollegiale Unterstützung.

Einigen Kollegen vom Institut für Materialwissenschaft (C. Fasel, K. W. Völger, Dr. T. Mayer, R. Fritsche) danke ich für begleitende Untersuchungen.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie für die verständnisvolle Unterstützung.

Diese Arbeit wurde gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft mit der Projektnummer WI 942/3-1.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Achim Hohl

Geburt: 15.11.1962, Frankfurt am Main

Adresse: Stoltzestraße 8, D-63263 Neu-Isenburg

### Schulbildung

8/69 - 7/70	Grundschule, Brüder-Grimm-Schule Neu-Isenburg
8/70 - 7/73	Grundschule, Hans-Christian-Andersen-Schule Neu-Isenburg
8/73 - 7/75	Förderstufe, Brüder-Grimm-Schule Neu-Isenburg
8/75 - 6/82	Gymnasium, Goetheschule Neu-Isenburg
6/82	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### Studium und wissenschaftliche Tätigkeit

4/84 - 5/98	Studium der Physik an der Technischen Universität Darmstadt Vertiefungsrichtung: Angewandte Physik und Festkörperphysik Diplomarbeit: „ <i>Manipulation des Öffnungsfehlers bei der elektronenoptischen Abbildung schwacher Phasenobjekte</i> “ bei Prof. Dr. H. Rose Abschluss: Diplom-Physiker
1/94 - 9/98	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Technischen Universität Darmstadt am Institut für Kernphysik
seit 8/98	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Strukturforschung bei Prof. Dr. H. Fueß



## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich diese Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen und erlaubten Hilfsmitteln angefertigt habe.

Ich habe bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Neu-Isenburg, 11.11.2002

Dipl.-Phys. Achim Hohl