

Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl. Ing. Uwe Kahler

geb. am 19.10.1971 in Köln

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. rer. nat. habil. Rolf Gattermann

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ulrich M. Gösele (MPI-Halle)
2. Prof. Dr. Friedrich Huisken (MPI-Göttingen)
3. Prof. Dr. Wolfgang Jäger (Universität Kiel)

Halle (Saale), den 08.02.2001

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	9
1. Einleitung	13
2. Das Silizium-Sauerstoff-System	15
2.1. Siliziummonoxid (SiO)	15
2.2. Das System der Silizium-Suboxide	16
2.2.1. Mixture-Modell	18
2.2.2. Random-Bond-Modell	18
2.3. Untersuchungen an festem SiO	20
2.3.1. Elektronenmikroskopie	21
2.3.2. Röntgenbeugung	22
2.3.3. Hochtemperatur Differentialkalorimetrie	22
2.4. Verdampfung von SiO	23
2.4.1. Anlage zur Verdampfung von SiO	24
2.4.2. Aufdampfgeometrie	26
2.4.3. Einstellen des Sauerstoffpartialdrucks	28
2.4.4. Charakteristik der Verdampfung von SiO	29
2.4.5. Einbau von Sauerstoff	31
2.5. Herstellung und Bezeichnung der verschiedenen Probenreihen	32
3. Untersuchungen an dünnen SiO_x-Schichten	33
3.1. Rutherford-Rückstreuung	33
3.1.1. Grundlagen der Rutherford-Rückstreuung (RBS)	33
3.1.2. Bestimmung der Stöchiometrie von SiO _x mit RBS	35
3.1.3. RBS-Messungen an aufgedampften SiO _x -Schichten	35
3.2. Infrarotschwingungsspektroskopie	38
3.2.1. Schwingungsspektroskopie	38
3.2.2. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)	38
3.2.3. Anwendung der FTIR auf die Untersuchung von Siliziumsuboxiden	41
3.2.4. Infrarotoptische Charakterisierung der aufgedampften SiO _x -Schichten	41
3.2.5. Untersuchungen zur Stabilität von SiO _x -Schichten	45
3.2.6. Einfluß der Temperaturbehandlung	47

3.2.7.	Disproportionierungs-Modell für SiO-Bande der Infrarotabsorption . . .	49
3.2.8.	Disproportionierung von SiO _x	54
4.	Bildung von Silizium Nanokristalliten in einer SiO₂-Matrix	57
4.1.	Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie	57
4.1.1.	Probenpräparation	58
4.1.2.	Identifikation von Si-Nanokristalliten	59
4.1.3.	Bestimmung der Größenverteilung	62
4.2.	Weitwinkel Röntgenstreuung (WAXS)	69
4.3.	Modellvorstellungen für das Wachstum der Nanokristallite	71
5.	Lumineszenzmessungen an Silizium Nanokristalliten	75
5.1.	Grundlagen	76
5.1.1.	Physikalische Grundlagen des 'Quantum-Confinement'-Effektes	76
5.1.2.	Lumineszenzmechanismen in Silizium und SiO ₂	79
5.1.3.	Meßaufbau zur Photolumineszenzmessung	81
5.2.	Photolumineszenz (PL)	82
5.2.1.	Spektrale PL an Si-Nanokristalliten	82
5.2.2.	PL unter resonanter Anregung	88
5.2.3.	Einflußfaktoren auf die Intensität der PL	90
5.2.4.	Zeitabhängige PL an Si-Nanokristalliten	91
5.2.5.	Vergleich mit anderen Herstellungsmethoden	93
6.	Herstellung vergrabener SiO_x-Schichten mit Waferbonden	95
6.1.	Der Waferbondprozeß	96
6.2.	Untersuchungen zur Bondbarkeit von SiO _x -Schichten	98
6.2.1.	Bestimmung der Mikrorauigkeit mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)	100
6.2.2.	Bestimmung der Schichtspannung mit Laserabtastung	102
6.3.	Vergrabene SiO _x -Schichten	107
6.3.1.	Photolumineszenz einer vergrabenen Schicht	108
7.	Zusammenfassung und Ausblick	109
A.	Anhang	113
A.1.	Klingentest	113
A.2.	Umrechnungstabellen	114
A.2.1.	Druck	114
A.2.2.	Frequenz - Wellenlänge - Photonenenergie	114
Literaturverzeichnis		117

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

AFM	: Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)
CB	: Leitungsband
CVD	: Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
DSC	: Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (differential scanning calorimetry)
EDX	: Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis)
EELS	: Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
FTIR	: Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HRTEM	: Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie
LED	: Leuchtdiode (light emitting diode)
LO	: Longitudinal-optisch
MBE	: Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxie)
MOCVD	: Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (metal organic chemical vapor deposition)
PID	: Regelkreis (Proportional Integral Differential)
PL	: Photolumineszenz
PS	: Poröses Silizium
SIMS	: Sekundärionen-Massenspektrometrie
RBM	: Random-bond-model
RBS	: Rutherford Rückstreuung (Rutherford backscattering)
REM	: Raster-Elektronen-Mikroskopie
RHEED	: (reflected high energy electron deflection)
RMM	: Random-mixture-model
RMS	: Wurzel aus Summe der quadratischen Mittelwerte (root mean square)
RTA	: Spezieller Kurzzeit-Temperprozeß mit sehr steilen Heizrampen (rapid thermal annealing)
Si	: Silizium
SiO	: Siliziummonoxid
SiO _x	: Siliziumsuboxid ($0 < x < 2$)
SiO ₂	: Siliziumdioxid
TEM	: Transmissionselektronenmikroskopie
TO	: Transversal-optisch
UHV	: Ultrahochvakuum
VB	: Valenzband
WAXS	: Weitwinkel Röntgenstreuung (wide angle x-ray scattering)
XPS	: Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

In Formeln verwendete Symbole und Abkürzungen

$A(\nu)$: Absorption bei der Frequenz ν
c	: Lichtgeschwindigkeit [$2,99792458 * 10^{10}$ cm/s]
d	: Schichtdicke [nm] (Kapitel 2)
	: Anzahl der schwingenden Dipole in der FTIR (Kapitel 3)
	: Netzebenenabstand in der WAXS [nm] (Kapitel 4)
d_{hkl}	: Kristallitgröße [nm]
D	: Federkonstante [N/mm]
e^*	: effektive dynamische Ladung eines Dipols [C]
E	: Gesamtenergie eines Systems [eV] (Kapitel 5)
	: Young'sches Elastizitätsmodul [Si(100): $1,66 * 10^{11}$ N/m ²] (Kapitel 6)
E_1, E_2	: Energie der Primärionen / rückgestreuten Ionen [eV]
E_A	: Aktivierungsenergie [kJ/mol]
E_b	: Elastische Verbiegung [mJ/m ²]
E_{Photon}	: Energie eines Photons [eV]
E_g	: Bandlücke des Siliziums [$\approx 1,1$ eV]
$E_{h,VB}$: Confinement-Energie des Loches im Valenzband [eV]
$E_{n,CB}$: Confinement-Energie des Elektrons im Leitungsband [eV]
E_{loss}^{in}	: Energieverlust der Primärionen [eV]
E_{loss}^{out}	: Energieverlust der rückgestreuten Ionen [eV]
f	: Frequenz [Hz]
f_c	: Koordinationszahl
h	: Abstand Substrat-Verdampferquelle [cm] (Kapitel 2)
	: Halber Abstand zweier Wafer [μm] (Kapitel 6, Anhang)
\hbar	: Planck'sche Konstante [$1,05457266 * 10^{-34}$ Js]
I_ν	: Gemessene Intensität der IR-Transmission bei der Frequenz ν
I_{SiO}	: Intensität der Si-O-Si Streckschwingung
k	: Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion (Kapitel 3)
	: Impuls eines Elektrons [kg m/s] (Kapitel 5)
k_0	: Vorfaktor der Arrheniusgleichung
K	: Proportionalitätskonstante für Verdampfung von SiO [torr s/Å] (Kapitel 2)
	: Kinematischer Faktor der Rutherford Rückstreuung (Kapitel 3)
	: Scherrerkonstante der WAXS (Kapitel 4)
l	: Abstand Substratpunkt-Wafermittelpunkt [cm] (Kapitel 2)
	: Rißlänge [mm] (Anhang)
l_0	: Mittlere freie Weglänge [cm]
L	: Breite eines Quantentopfes [m]
n	: Brechungsindex
N	: Klassifizierungsparameter für Verdampfung von SiO
N_{SiO}	: Anzahl der schwingenden Dipole Si-O-Si
m	: Reduzierte Masse eines Atoms [kg]
m^*	: Effektive Masse eines Elektrons [kg]
$M1, M2$: Masse der Primärionen / Probenatome [kg]
P	: Restgasdruck [torr]
r	: Radius [nm]

R	: Verdampfungsrate [$\text{\AA}/\text{s}$] (Kapitel 2)
	: Gaskonstante [$\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$] (Kapitel 3)
	: Biegeradius [m] (Kapitel 6)
2R	: Durchmesser der Öffnung zwischen zwei Wafern [μm]
R_{RMS}	: Mikrorauhigkeit nach RMS-Methode [nm]
s	: Dezentrierung der Verdampferquelle [cm]
t_w	: Dicke eines Wafers [μm]
T	: Temperatur [K]
T_o	: Reflexionsanteil der IR-Transmissionsmessung
T_S	: Substrattemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
$T(\nu)$: Transmissions bei der Frequenz ν
U	: Potentielle Energie eines Systems [eV]
W_a	: Adhäsionsarbeit [mJ/m^2]
x	: Stöchiometrieparameter des Siliziumsuboxides
	: Bewegungsrichtung des Elektrons in der Schrödingergleichung [m] (Kapitel 5)
Y	: Differenz zwischen Strukturhöhe und Basisebene [nm]
α	: Umsatz der Disproportionierung
α_ν	: Transmissions bei der Frequenz ν
β_{hkl}	: Peakbreite der WAXS [$^{\circ}$]
γ	: Oberflächenenergie [Si(100): $100 \text{ mJ}/\text{m}^2$]
γ_{oa}	: Energie der Grenzfläche SiO_2 / amorphes Silizium [eV/nm^2]
γ_{oc}	: Energie der Grenzfläche SiO_2 / kristallines Silizium [eV/nm^2]
δ	: Weglängendifferenz bei der IR-Transmissionsmessung [cm]
δ_O	: Partiaalladung des Sauerstoffs im Si-O-Si Verbund [C]
δ_{Si}	: Partiaalladung des Siliziums im Si-O-Si Verbund [C]
Δg_V	: Freie Energiedifferenz im Volumen [eV/nm^3]
ΔG	: Energiegewinn bei der Kristallisation eines amorphen Clusters [eV]
θ	: Winkel zwischen Primärionenstrahl und Rückstreurichtung [$^{\circ}$] (Kapitel 3)
	: Halber Winkel zwischen Quelle und Detektor bei der WAXS [$^{\circ}$] (Kapitel 4)
λ	: Wellenlänge [cm]
μ	: Reduzierte Masse des Sauerstoffatoms [kg]
ν	: Frequenz [cm^{-1}] (Kapitel 3)
	: Poissonzahl (Kapitel 6)
ν_{SiO}	: Schwingungsfrequenz der Si-O-Si Streckschwingung [cm^{-1}]
σ	: Schichtspannung [MPa]
τ	: Zeitkonstante der PL [μs]
τ_R	: Zeitkonstante der strahlenden Rekombination [μs]
τ_{NR}	: Zeitkonstante der nichtstrahlenden Rekombination [μs]
Ψ	: Elektronische Wellenfunktion der Schrödingergleichung
ω	: Schwingungsfrequenz [$2\pi \text{ Hz}$]

Anmerkung: Da viele Formeln aus Zitaten übernommen sind, kann es vorkommen, daß teilweise gleiche Bezeichnungen für unterschiedliche Größen verwendet werden. In diesem Fall ist hier zusätzlich das Kapitel angegeben in dem die Zuordnung gilt. Weiterhin ist die Verwendung dieser Größen im unmittelbaren Zusammenhang jeweils eindeutig festgelegt.

1. Einleitung

Lichtemission in Silizium ist aufgrund der indirekten Bandlücke ein sehr ineffizienter Prozeß. Silizium hat jedoch in der heutigen Halbleiter-Elektronik immer noch die größte Bedeutung. Die Prozeßtechnologie ist im Gegensatz zu III-V oder IV-VI-Halbleitern besonders einfach und kostengünstig und aufgrund des jahrelangen Vorsprungs auch weiter entwickelt. Deshalb wäre es von großer technologischer Bedeutung, wenn eine Möglichkeit gefunden werden könnte, optische Bauelemente aus Silizium herzustellen, die mit den herkömmlichen Technologien kompatibel sind und damit einfach in siliziumbasierte Schaltungen integriert werden können. Die Entdeckung von Canham [1], daß poröses Silizium (PS) in der Lage ist, effizient Licht zu emittieren, bildete deshalb die Grundlage für eine Vielzahl von Untersuchungen über Lumineszenzeigenschaften von porösem Silizium [2]. Unabhängig davon berichteten Lehmann und Gösele [3] fast zeitgleich, daß eine Vergrößerung der Bandlücke sowie der Mechanismus zur Herstellung von PS selbst auf 'Quantum-Confinement'-Effekten beruhen. In den folgenden Jahren wurde daraufhin auch eine Vielzahl von alternativen Verfahren entwickelt, die es erlauben Si-Nanokristallite herzustellen und deren Lumineszenzeigenschaften zu studieren. Die bekanntesten Verfahren sind dabei die Ionenimplantation von Si in SiO₂ [4, 5, 6, 7, 8], die chemische Gasphasensynthese (CVD) [9, 10, 11, 12, 13] und verschiedene Sputtermethoden [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Die Erzeugung von lichtemittierenden Partikeln durch die Verdampfung von SiO in Hochvakuum wurde dagegen bisher kaum beachtet, obwohl diese Methode sich durch ihren einfachen Aufbau und der Kompatibilität mit der Siliziumtechnologie besonders geeignet erscheint. Die Möglichkeiten eines solchen Verfahrens sollen deshalb in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden. Ziel ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem mittels Verdampfung von Siliziummonoxid im Hochvakuum Siliziumsuboxidschichten hergestellt werden können. In diesen Schichten sollen dann durch eine Disproportionierungsreaktion gezielt Silizium-Nanokristallite erzeugt werden. Die Bildung dieser Nanokristallite und deren Eigenschaften stellen dabei den Kern der Untersuchungen dar. Ein wichtiger Aspekt ist der Nachweis von Lumineszenzeigenschaften, die auch von anderen Si-Kristallitsystemen bekannt sind.

Aufbau der Arbeit

In **Kapitel 2** wird zunächst das System der Siliziumsuboxide eingeführt und die wichtigsten Modelle für den Aufbau solcher Oxide werden erläutert. An festem SiO Ausgangsmaterial wird in einigen Voruntersuchungen verifiziert, daß sich durch Temperaturbehandlung Silizium-Nanokristallite erzeugen lassen, die interessante optoelektronische Eigenschaften erwarten lassen. Anschließend wird eine Methode zur Herstellung von dünnen SiO_x-Schichten mit einer Vakuumverdampfer-Anlage vorgestellt.

In **Kapitel 3** wird auf Untersuchungen an aufgedampften SiO_x-Schichten eingegangen. Hierzu gehört die Bestimmung des Sauerstoffgehalts als wesentliche Materialeigenschaft mittels Rutherford Backscattering (RBS). Über Infrarotschwingungsspektroskopie wird der Einfluß der Aufdampfgeometrie auf die Schichteigenschaften untersucht. Außerdem wird ein Modell entwickelt, welches die Verschiebung der Infrarotabsorption für die Si-O-Si-Streckschwingung auf eine Disproportionierung zurückführt. Anhand dieses Zusammenhangs wird anschließend der Disproportionierungsprozeß des SiO näher untersucht.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Bildung von Silizium Nanokristalliten bei Temperaturen ab 900 °C. Hierfür werden aus Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen Größenauswertungen einzelner Proben vorgenommen, um eine Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Stöchiometrie der Schicht nachzuweisen. Ein Vergleich mit Röntgendiffraktometriemessungen dient zur Bestätigung der gefundenen Tendenz. Auf dieser Basis kann die Bildung von Kristalliten in SiO_x als mehrstufiger Prozeß in einem Wachstumsmodell formuliert werden.

Kapitel 5 widmet sich ausführlich den Lumineszenzeigenschaften der erzeugten Nanokristallite. Zentrum der Untersuchungen bildet die Deutung der Ergebnisse mit dem 'Quantum-Confinement'-Modell. Hierzu werden eine Reihe von Lumineszenzmessungen an Proben mit unterschiedlichen Kristallitgrößen sowie die Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung untersucht. Schließlich werden durch Messungen mit resonanter Anregung bei tiefen Temperaturen die Siliziumnanokristallite eindeutig als Ursache für die Lumineszenz bestätigt.

In **Kapitel 6** wird durch die Kombination mit dem Waferbond-Verfahren eine Möglichkeit aufgezeigt, Nanokristallite in vergrabenen SiO₂-Schichten herzustellen. Diese zeichnet das gewählte Herstellungsverfahren gegenüber anderen besonders aus. Hierbei wird vor allem auf Rauigkeitsuntersuchungen und Spannungseigenschaften der SiO_x-Schichten eingegangen.

Die anschließende Zusammenfassung in **Kapitel 7** stellt die in der vorliegenden Arbeit neuen Aspekte besonders heraus. Außerdem wird ein Ausblick auf Möglichkeiten für weitergehende Untersuchungen und Anwendungen gegeben.

2. Das Silizium-Sauerstoff-System

2.1. Siliziummonoxid (SiO)

Silizium ist in allen Bereichen der heutigen Elektronik der mit Abstand wichtigste Halbleiter. Es ist das Element, das aufgrund jahrzehntelanger Forschung mit der höchsten Reinheit hergestellt werden kann. Das natürliche Oxid des Siliziums, das SiO_2 ist die meist vorkommende chemische Verbindung auf der Erde. Gleichzeitig stellt jedoch das Si-O System eines der kompliziertesten und facettenreichsten binären Phasensysteme dar. Während für stöchiometrisches SiO_2 eine Reihe von kristallinen Modifikationen bekannt sind, die teilweise nur bei hohen Drücken und Temperaturen stabil sind (β -Quarz, Tridymite, Cristobalite, ...), ist der gesamte Bereich der substöchiometrischen Oxide des Siliziums (SiO_x , $0 < x < 2$) noch immer strukturell nicht eindeutig erklärt. Insbesondere die Existenz eines Siliziummonoxids (SiO) ist bis heute ein sehr kontrovers diskutiertes Thema (z.B. [21]). In natürlicher Form existiert SiO auf der Erde nicht, da es unter Anwesenheit des überall vorhandenen Sauerstoffs zu SiO_2 weiter reagiert und damit die bevorzugte Oxidationsstufe +4 erreicht. Es kann jedoch durch chemische Reaktionen in sauerstofffreier Umgebung künstlich synthetisiert werden. Das einzige Phasendiagramm in der Literatur welches SiO überhaupt einbezieht ist in Abbildung 2.1 abgedruckt. Der Autor geht dabei offenbar davon aus, daß SiO nur bei hohen Temperaturen stabil ist.

Erste Untersuchungen zur Darstellung von SiO wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts berichtet. So versuchte Winkler 1890 [23] durch Reaktionen von Mg_2Si und Si mit Kieselsäure SiO zu gewinnen. Aus den Ergebnissen seiner Versuche folgerte er, daß ein Monoxid des Siliziums nicht existiert. Bereits 1905 gelang es Potter [24] jedoch durch die Reaktion von SiO_2 und Si in einem elektrischen Widerstandsofen unter inerter Atmosphäre ein braunes Pulver zu isolieren, welches sich an den Seitenwänden des Ofens abschied. Er ließ sich seine Herstellungsmethode für SiO [25] unter dem Namen 'Monox' sowie die Anwendung als Mal- und Anstrichfarbe [26] patentieren. Ähnliche Ergebnisse ließen sich auch mit einer Reaktion von Si und SiC erreichen. Die vergeblichen Versuche Winklers erklärte er mit einer zu niedrigen Reaktionstemperatur des verwendeten Verbrennungsofens. Potter wies allerdings schon darauf hin, daß SiO zwar bei den hohen Temperaturen des Reaktionsofens stabil sei, es jedoch möglicherweise bei Raumtemperatur wieder disproportioniert, in Analogie zum Boudouard-Gleichgewicht des Kohlenmonoxids:



Amorphes Siliziummonoxid wird heute in großen Mengen kommerziell hergestellt (z.B. Merck, Balzers, Fluka, ...) und vor allem als Aufdampfmaterial zur Erzeugung dünner Schichten

2. Das Silizium-Sauerstoff-System

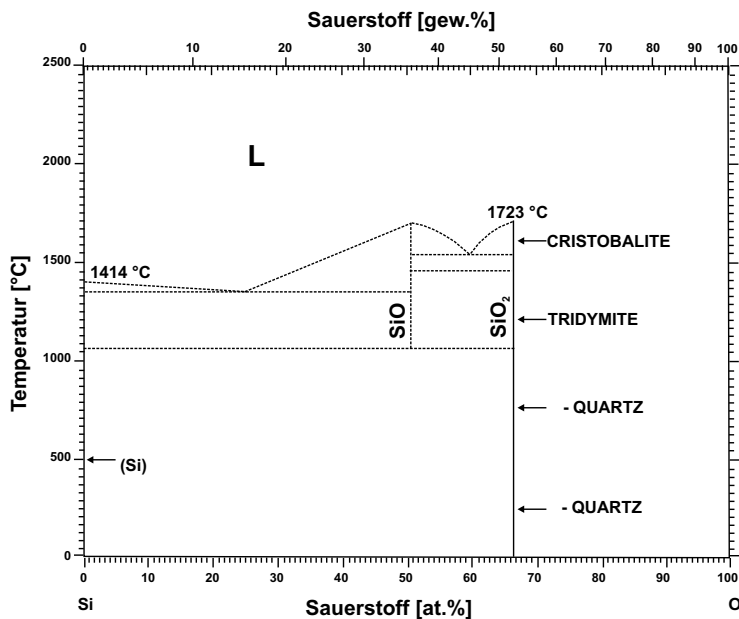


Abbildung 2.1.: Binäres Phasendiagramm für das Si-O System [22]. Dieses ist das einzige dem Autor bekannte, veröffentlichte Phasendiagramm, welches die Existenz von SiO mit einbezieht.

verwendet. Vorteilhaft erweist sich der relativ hohe Dampfdruck von 10^{-2} Torr, der sich bereits bei Temperaturen um 1000°C einstellt [27]. SiO Schichten finden vor allem als chemische oder mechanische Schutzschichten gegen Oxidation bzw. Verkratzen und als Antireflexionsschichten bei optischen Komponenten Anwendung. So werden beispielsweise Aluminiumspiegel [28] mit einer Schutzschicht aus SiO geschützt. Das SiO bildet dann bei Raumtemperatur eine vor weiterer Oxidation schützende natürliche SiO_2 -Schicht wie auch Silizium. Neuerdings findet SiO verstärkt Interesse als Ersatz für thermisches SiO_2 vor allem beim Prozessieren von Halbleiterbauelementen, die keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden dürfen [29, 30, 31]. Eine gute Übersicht über die Herstellung und die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten des SiO bieten beispielsweise Stetter und Friz in ihrem Übersichtsartikel [32].

2.2. Das System der Silizium-Suboxide

Die Existenz eines Stoffes mit der mittleren stöchiometrischen Zusammensetzung SiO ist heute unumstritten. Allein die mögliche Struktur wird in der Fachliteratur nach wie vor kontrovers diskutiert. Bis heute ist nicht eindeutig geklärt, ob SiO als eigenständige chemische Verbindung existiert oder lediglich ein sehr homogenes Gemisch aus Si und SiO_2 auf mikroskopischer Ebene ist. Diese gegensätzlichen Vorstellungen führten zu unterschiedlichen Modellvorstellungen, deren Standpunkte sich in zwei Grenzmodellen ausdrücken: Auf der einen Seite das sogenannte Mixture-Modell, auf der anderen Seite das Random-Bonding-Modell. Auf beide Modelle soll im Folgenden näher eingegangen werden. In diese Modelle wurden neben dem Silizium (Si), dem Siliziumdioxid (SiO_2) und dem Siliziummonoxid (SiO) auch weitere substöchiometrische Siliziumoxide einbezogen. Ein Siliziumsuboxid (im Folgenden SiO_x) wird als ein kontinuierliches

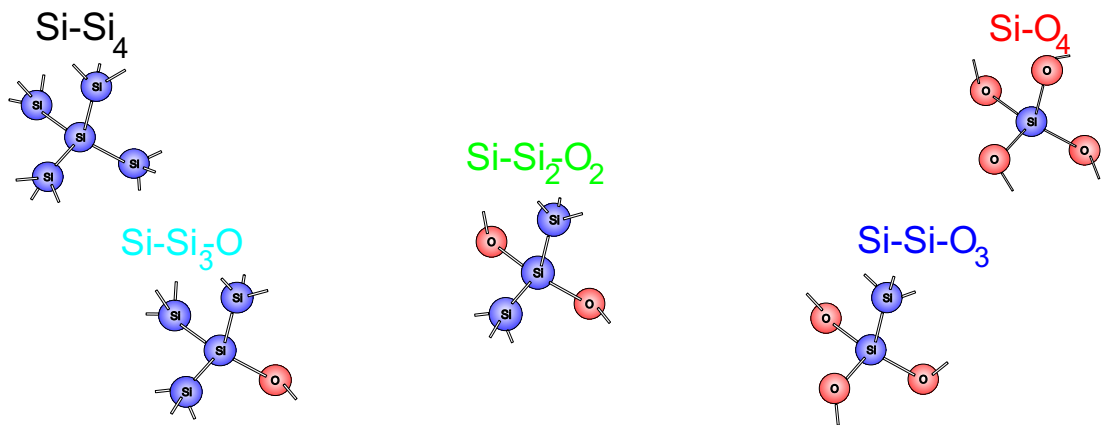


Abbildung 2.2.: Mögliche Si-O-Bindungstetraeder im Silizium-Sauerstoff System

System Si-O beschrieben, das durch seinen Stöchiometrieparameter x charakterisiert ist. Das SiO bildet hier nur einen Sonderfall mit $x = 1$. Beide Modelle gehen von folgenden plausiblen Voraussetzungen aus [33]:

- Jedes Silizium-Atom ist mit vier weiteren Atomen gebunden.
- Jedes Sauerstoff-Atom ist mit zwei weiteren Atomen gebunden.
- Sauerstoff-Atome bilden keine Bindungen untereinander aus.
- Der durchschnittliche Bindungswinkel am Sauerstoff ($\angle_{Si-O-Si}$) ist 144° .
- Der durchschnittliche Bindungswinkel am Silizium ist der Tetraederwinkel $109,5^\circ$.
- Die durchschnittliche Si-O Bindungslänge beträgt $0,162\text{ nm}$.
- Die durchschnittliche Si-Si Bindungslänge beträgt $0,235\text{ nm}$.

Hieraus folgt die Existenz von fünf möglichen Bindungstetraedern des Si-O Systems. Ausgehend von Silizium (Si-Si_4) kann durch Austausch jeweils eines Si durch O ein sauerstoffreicheres Tetraeder gebildet werden, bis schließlich alle Si Atome, außer dem zentralen Si durch O ersetzt worden sind, was der Struktur von Siliziumdioxid (SiO_2) entspricht. Die möglichen Si-O Tetraeder sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Die relativen Wahrscheinlichkeiten für das Vorkommen dieser fünf Bindungszustände des Siliziums in SiO_x werden als $P_{\text{Si-Si}_4}$, $P_{\text{Si-Si}_3\text{-O}}$, $P_{\text{Si-Si}_2\text{-O}_2}$, $P_{\text{Si-Si-O}_3}$ und $P_{\text{Si-O}_4}$ bezeichnet. Abkürzend wird für den Ausdruck $P_{\text{Si-Si}_{4-i}\text{-O}_i}$, $0 \leq i \leq 4$ im Folgenden die Schreibweise P_i benutzt, wobei i die Anzahl der Sauerstoffatome bezeichnet, die zu dem zentralen Siliziumatom gebunden sind. Die Wahrscheinlichkeiten P_i in Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter x sind in den Abbildungen 2.3 und 2.4 für die beiden Grenzmodelle dargestellt.

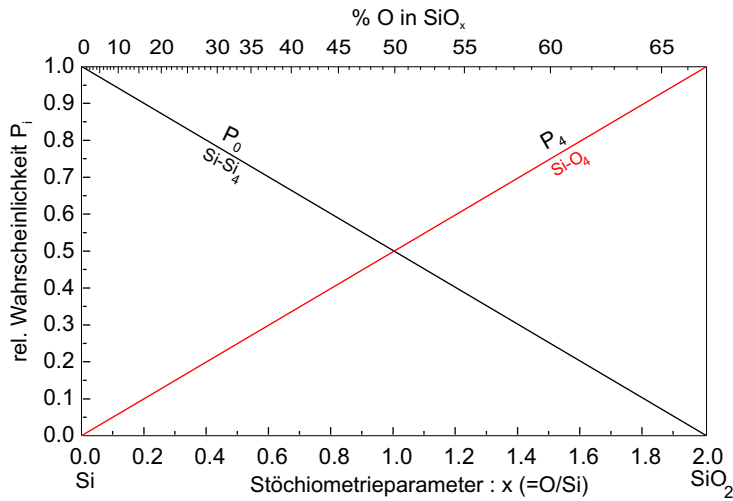


Abbildung 2.3.: Mixture-Modell (RMM) für die Zusammensetzung von Silizium Suboxiden SiO_x : Relative Wahrscheinlichkeiten P_4 und P_0 für das Vorkommen der Si-Si_4 und Si-O_4 Modifikation

2.2.1. Mixture-Modell

Nach dem Mixture Modell (RMM, siehe Abbildung 2.3), existiert SiO_x nicht als eigenständige Substanz, sondern setzt sich zusammen aus Regionen von Si und SiO_2 . Von den fünf möglichen Modifikationen der Bindungstetraeder existieren in Extremfall der makroskopischen Mischung nur zwei, nämlich das Si-Si_4 (\cong Silizium) und das Si-O_4 (\cong SiO_2). Ein beliebiges nicht stöchiometrisches Suboxid (SiO_x) kann dann durch Variation der relativen Anteile von Silizium und SiO_2 modelliert werden. Es ergibt sich in Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter (x):

$$P_0 = 1 - \frac{x}{2}, \quad P_4 = \frac{x}{2} \quad (2.2)$$

$$P_1 = P_2 = P_3 = 0$$

2.2.2. Random-Bond-Modell

Nach dem Random-Bond-Modell (Abbildung 2.4) besteht SiO_x aus einer statistisch verteilten Mischung aller fünf möglichen Si-O-Tetraeder. Das Modell wurde erstmalig von Phillip [34, 35] vorgeschlagen, um die optischen Reflexionseigenschaften des SiO zu erklären, die sich deutlich von den erwarteten Eigenschaften einer Mischung aus Si und SiO_2 unterschieden. Die Wahrscheinlichkeiten P_0 und P_4 für das Vorkommen von Si-Si_4 und Si-O_4 sind im Gegensatz zum Mixture-Modell bei den nicht stöchiometrischen Oxiden stark reduziert. Die relativen Wahrscheinlichkeiten P_i ergeben sich in Anlehnung an Temkin [33] zu:

$$P_i = \frac{4!}{(4-i)!i!} \left(\frac{x}{2}\right)^i \left[\frac{2-x}{2}\right]^{4-i} \quad (2.3)$$

oder:

$$P_0 = \left(1 - \frac{x}{2}\right)^4$$

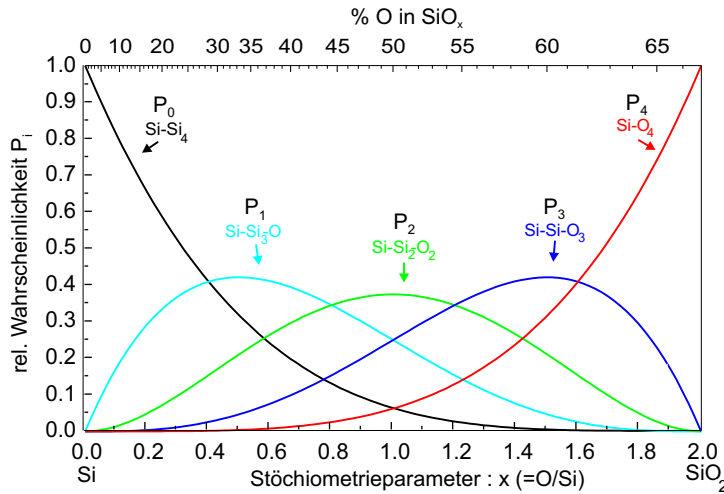


Abbildung 2.4.: Random-Bond-Modell (RBM) für die Zusammensetzung von Silizium Suboxiden SiO_x : Relative Wahrscheinlichkeiten P_0 bis P_4 für das Vorkommen der verschiedenen $Si-Si_{(1-i)}-O_{(i)}$ Modifikation

$$\begin{aligned}
 P_1 &= 2x\left(1 - \frac{x}{2}\right)^3 \\
 P_2 &= \frac{3}{2}x^2\left(1 - \frac{x}{2}\right)^2 \\
 P_3 &= \frac{1}{2}x^3\left(1 - \frac{x}{2}\right) \\
 P_4 &= \frac{1}{16}x^4
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

$$\tag{2.5}$$

SiO würde sich demnach darstellen als eine atomare Mischung von: 6,25% $Si-Si_4$, 25% $Si-Si_3-O$; 37,5% $Si-Si_2-O_2$, 25% $Si-Si-O_3$ und 6,25% $Si-O_4$.

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Klassifizierung von SiO anhand dieser beiden Modelle. Beispielsweise spricht die Tatsache, daß SiO vollständig in Flußsäure [36] löslich ist, gegen das RMM, da Silizium, welches im RMM zum großen Teil Bestandteil des SiO ist, nicht in Flußsäure löslich ist. Eine Reihe von weiteren Untersuchungen anhand von Röntgenbeugung [36], Photoelektronenspektroskopie [37, 38], NMR [39, 21] und Infrarotspektroskopie kommen teilweise zu widersprüchlichen Ergebnissen. Arbeiten, die sich mit der Herstellung von SiO über die Gasphase beschäftigen, kommen meist zu dem Schluß, das aufgedampfte SiO Schichten weitgehend mit dem Random-Bond-Modell konform sind [40, 41]. Temkin [33] weist in seiner Arbeit darauf hin, daß unter Annahme des Mixture-Modells an den Grenzflächen zwischen den Si und SiO_2 -Regionen Si -Atome existieren müssen, die sowohl Si - als auch O -Nachbaratome haben müssen. Bei einer Phasenseparation auf großem Maßstab ist der prozentuale Anteil dieser Atome sehr klein. Stellt man sich die Bereiche dagegen sehr klein vor, nimmt der Anteil der Grenzgebietatome zu, bis man sich schließlich für unendlich kleine Bereiche dem RBM annähert. Temkin postuliert das sogenannte 'Microscopic-Mixture-Model', welches eine Mischung auf atomarer Ebene von Si und SiO_2 als Kompromiß zwischen den beiden Modellen vorschlägt. Auf die einzelnen Untersuchungen zur Existenz von SiO soll hier nicht weiter eingegangen werden. Leider

existiert kein aktueller Übersichtsartikel zum Thema SiO, man findet allerdings einen recht guten Vergleich der strukturellen Untersuchungen in der Diplomarbeit von W. Donhärle [42]. Ein wichtiger Grund für die bis heute nicht eindeutig geklärte Struktur von SiO und die zahlreichen Untersuchungen mit unterschiedlichen Schlußfolgerungen ist, daß die untersuchten Proben oft mit verschiedenen Methoden und Bedingungen hergestellt sind. Es kann als erwiesen gelten, daß für die Eigenschaften von SiO nicht nur die genauen Herstellungsbedingungen [32, 43] (Kondensationsrate, Temperatur, Abkühlgeschwindigkeit) sondern auch deren weitere Lagerung und Behandlung, insbesondere in Bezug auf Temperaturbehandlungen eine wichtige Rolle spielen. Unter dem Einfluß von hohen Temperaturen zerfällt das metastabile Siliziummonoxid vollständig in Si und SiO₂ [44, 45, 46]. Hierbei ändern sich auch dessen optische Eigenschaften. Finster berichtet sogar bei Raumtemperatur von einer teilweisen Disproportionierung während der Lagerung [47]. Diese Eigenschaft der Metastabilität des SiO, die für die Strukturanalyse sehr hinderlich ist, soll in den vorliegenden Arbeit genutzt werden. In einer durch thermische Verdampfung erzeugten SiO_x-Schicht sollen durch Temperaturbehandlung gezielt Silizium-Nanokristallite erzeugt werden.

2.3. Untersuchungen an festem SiO

Die Frage nach der Existenz von SiO als eigenständige chemische Verbindung soll und kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden. Wichtig für die vorliegenden Untersuchungen ist allein die Tatsache, daß SiO als Granulat mit einer mittleren Stöchiometrie von Si:O = 1 erhältlich ist und sich durch thermische Verdampfung eine SiO_x-Schicht mit $x < 2$ herstellen läßt. Um die weitere Eignung von SiO für die vorgesehenen Zwecke zu verifizieren, werden vorab einige grundlegende Untersuchungen am SiO Ausgangsmaterial gemacht. Verwendet wird für alle Versuche ausschließlich SiO Granulat mit einer nominellen Reinheit von 99,9 % und einer Körnung von 0,2 - 0,7 mm. Dieses wurde von der Firma Balzers unter der Bestellnummer BD 481 289-T bezogen. Es werden folgende maximale Verunreinigungsanteile garantiert:

Al ≤ 900 ppm	Ca ≤ 100 ppm	Cr ≤ 100 ppm
Cu ≤ 100 ppm	Fe ≤ 500 ppm	Mg ≤ 100 ppm
Ni ≤ 100 ppm	Ti ≤ 100 ppm	Sr ≤ 100 ppm
Mn ≤ 100 ppm	V ≤ 100 ppm	

Die wichtigste Eigenschaft des SiO für die nachfolgenden Versuche ist dessen Metastabilität und das Bestreben sich bei Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 1000 °C in Silizium und SiO₂ zu zersetzen. Weiter ist sicherzustellen, daß die Silizium-Anteile allein durch Temperaturbehandlung zu Nanokristalliten im anzustrebenden Größenbereich (≤ 5 nm) kristallisieren. Dies soll zunächst am Ausgangsmaterial verifiziert werden. Das SiO wird hierfür in einem Tantal-Schiffchen im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar) für ca. eine Stunde auf 1300 °C erhitzt. Zum Vergleich wird eine weitere Probe von unbehandeltem SiO-Granulat parallel untersucht. Das Material wird mit einem Achatmörser pulverisiert, in Isopropanol dispergiert, auf einem mit Kohlefilm bedeckten Netzobjektträger aufgefangen und anschließend getrocknet.

Mit hochauflösender Elektronenmikroskopie werden die beiden Proben auf Kristallitbildung untersucht.

2.3.1. Elektronenmikroskopie

Die mit hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) gewonnene Aufnahme (Abb. 2.5a) stellt ein künstlich gebrochenes Stück aus einem Granulat Korn des ursprünglichen SiO-Materials dar und gibt einen repräsentativen Ausschnitt für die Struktur des Ausgangsmaterials wieder. Die Untersuchung zeigt eine weitgehend homogene amorph glasartige Struktur. Es können keinerlei Anzeichen für Inhomogenitäten oder das Vorhandensein von Silizium Kristalliten gefunden werden. Die Untersuchung des getemperten Materials zeigt deutlich

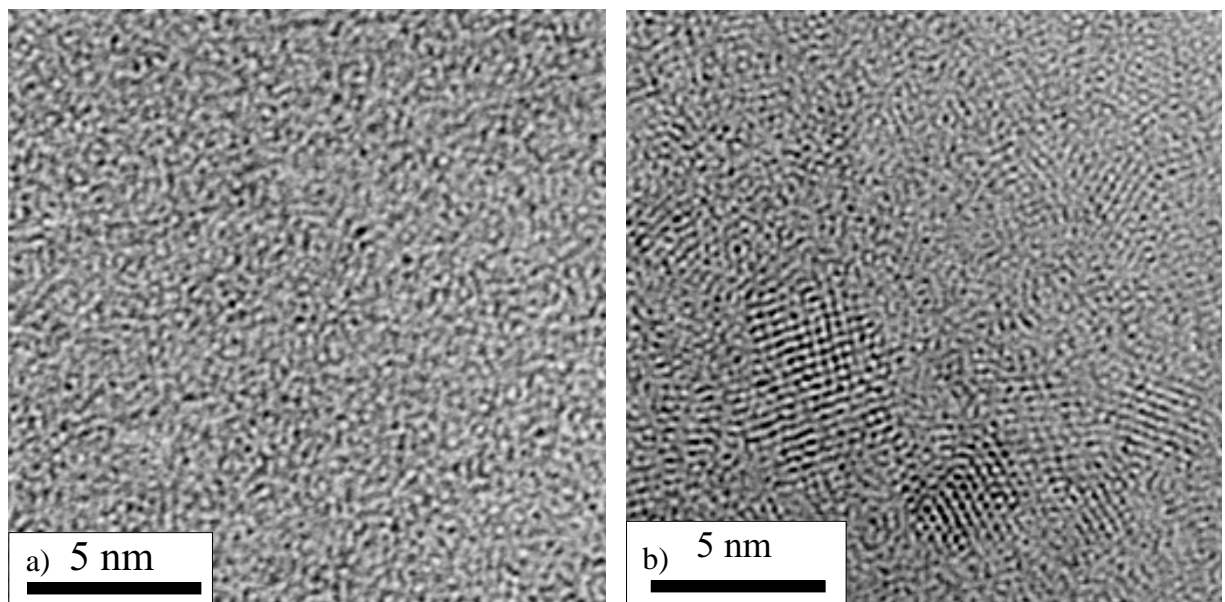


Abbildung 2.5.: HRTEM-Aufnahme des SiO Ausgangsmaterial a) ungetempert: Das Material ist vollständig amorph. Es sind keine Anzeichen für eine Kristallitbildung erkennbar b) 1 h bei 1300 °C getempert: Deutlich kann eine Zersetzung von SiO in Si und SiO₂ Anteile festgestellt werden. Die Si Anteile sind zu Silizium Nanokristalliten auskristallisiert.

eine Bildung von Kristalliten innerhalb einer amorphen Matrix. Das Silizium Monoxid ist unter dem Einfluß der Temperaturbehandlung weitgehend zu Si und SiO₂ disproportioniert. Eine Bildung von Kristalliten mit einer ungefähren Größe von bis zu 5 nm kann in Abbildung 2.5b festgestellt werden. Die Kristallite können aufgrund ihrer Gitterabstände eindeutig als Silizium identifiziert werden. Weitere Einzelheiten zur Methode und zur Untersuchung von Nanokristalliten in SiO_x-Schichten werden in Kapitel 4.1 vorgestellt.

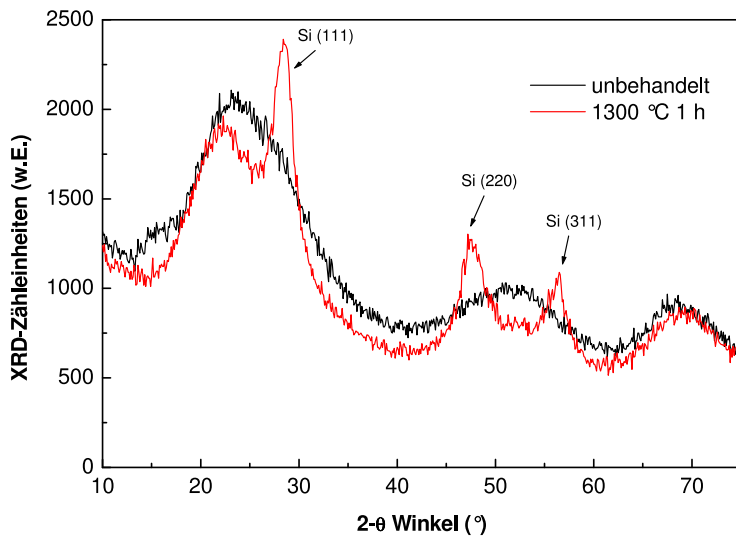


Abbildung 2.6.: SiO Ausgangsmaterial. Das unbehandelte Material zeigt die typischen Strukturen eines amorphen Glases ähnlich SiO₂. Im Beugungsmuster des temperaturbehandelten Materials können deutlich drei Beugungsreflexe für kristallines Silizium identifiziert werden.

2.3.2. Röntgenbeugung

Da mit HRTEM nur Informationen über einen sehr begrenzten Probenausschnitt erhältlich sind, wird das Material zusätzlich mit Röntgenbeugung untersucht, welche Informationen über einen wesentlich größeren Volumenausschnitt liefert. Das Granulat wird hierfür auf einen Si-Wafer aufgebracht und mit der Cu $K - \alpha$ Linie eines Philips Röntgendiffraktometers bestrahlt. Der Kristallreflex des Substrates wird dabei durch entsprechende Orientierung aus dem Meßbereich herausgedreht. Das Ausgangsmaterial zeigt ein deutliches Beugungsmuster, wie es für amorphe Gläser erwartet wird. Es zeigen sich drei breite Maxima an den Positionen 22,3, 52,2 und 69,2 °. Nachdem das Material auf 1300 °C erhitzt worden ist, treten zusätzliche Maxima bei 28,4, 47,6 und 56,3 ° auf, die den (111), (220) und (311)-Reflexen von kristallinem Silizium zugeordnet werden können. Weitere Beugungsmuster treten nicht auf. Aufgrund der Halbwertbreite kann über die Scherrer-Formel (siehe Kapitel 4.2) die mittlere Kristallitgröße der Siliziumausscheidungen näherungsweise berechnet werden. Je nachdem welcher Reflex dafür zugrunde gelegt wird, ergibt sich eine Größe von etwa 3,5 - 4,9 nm. Es ist damit eindeutig nachgewiesen, daß sich im SiO beim Erhitzen auf 1300 °C kristalline Siliziumausscheidungen bilden, die auch im angestrebten Größenbereich ≤ 5 nm liegen. Es ist allerdings zu erwarten, daß auch niedrigere Temperaturen bereits zu einer Kristallitbildung führen. Einzelheiten zu Röntgenbeugung an Si-Kristalliten in SiO_x-Schichten werden im Kapitel 4.2 beschrieben.

2.3.3. Hochtemperatur Differentialkalorimetrie

Der genaue Einsatz der Kristallisation kann beispielsweise mit einer Kalorimetriemessung festgestellt werden. Solche Messungen werden standardmäßig zur Gewinnung von thermodynamischen Daten herangezogen. Für eine genauere Beschreibung der Meßmethode wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [48]. Oft sind relativ niedrigere Temperaturen (< 400 °C) ausreichend, um die Eigenschaften des Materials zu charakterisieren. Um eine Kalorimetrie-

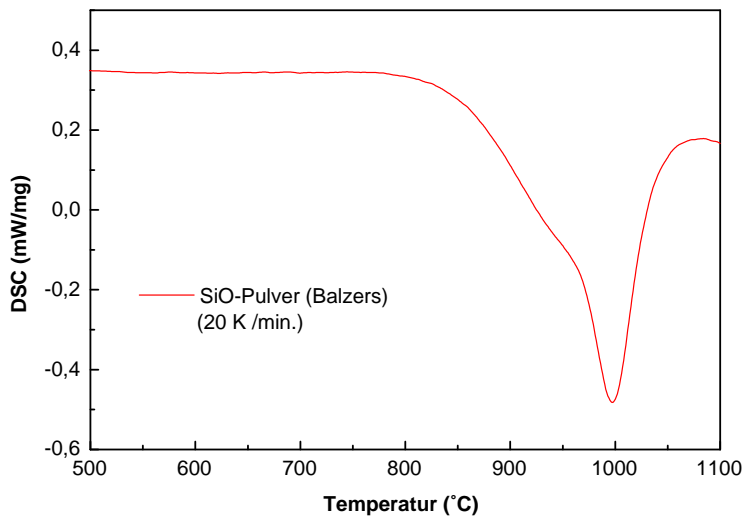


Abbildung 2.7.: Hochtemperatur DSC-Messung von SiO-Granulat. Die Kristallisation der ausgeschiedenen Siliziumregionen zwischen 800 °C und 1000 °C ist deutlich zu erkennen.

messung bei Temperaturen um 1000 °C durchführen zu können, sind erhöhte Anforderungen an die Meßapparatur zu stellen. Ein kommerzielles System für die Messung von Hochtemperatur-Differentialkalorimetrie (englisch: differential scanning calorimetry, DSC) steht erst seit etwa 1988 zur Verfügung und wurde 1999 noch einmal grundlegend überarbeitet. Die vorliegende Messung wurde im Applikationslabor der Firma NETZSCH an einer DSC-Pegasus 404 C unter Argon-Durchfluß (75 ml/min) durchgeführt. Die Anlage ist in der Lage, in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1500 °C zu messen. Während der Messung werden die Proben in einem Platintiegel mit 20 K/min aufgeheizt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Aufgetragen ist die Wärmeflußrate in mW/mg gegen die Temperatur. Exotherme Effekte sind durch negative Abweichungen der DSC-Werte von der Grundlinie erkennbar. Bei 800 °C (extrapolierter Onset) ist ein Beginn der Kristallisation (exotherm) zu erkennen. Das Maximum liegt bei 997 °C. Die Kristallisationsenthalpie beträgt -178,7 J/g. Aus dieser Messung ist klar erkennbar, daß in reinem SiO der Temperaturbereich für die Kristallisation zwischen 800 °C und 1050 °C liegt. Die Proben wurden deshalb in der Regel bei 1000 °C getempert, da davon ausgegangen werden kann, daß bei dieser Temperatur der Si Anteil vollständig kristallisiert. Weitere Einzelheiten werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

2.4. Verdampfung von SiO

Während die strukturelle Natur von festem SiO nach wie vor ungeklärt ist, kann die Existenz von SiO in der Gasphase als gesichert angesehen werden [49, 50]. Vorteilhaft für die Verdampfung erweist sich dabei der relativ hohe Dampfdruck, der bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ausreichend hohe Aufdampfraten ermöglicht.

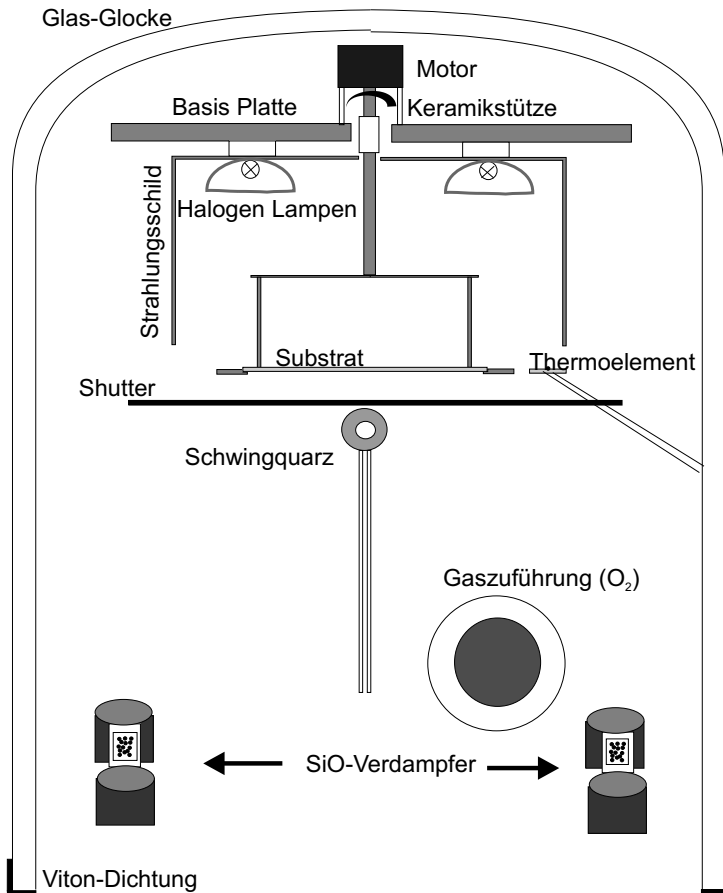


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Bedampfungsanlage zur Herstellung von SiO_x-Schichten nach den vorgenommenen Umbauten und Erweiterungen

2.4.1. Anlage zur Verdampfung von SiO

Zur Verfügung steht eine konventionelle Vakuum-Bedampfungsanlage. Die Anlage besteht aus einer Edelstahl-Basis und einer Glasglocke, die mit einer Vitondichtung aufgesetzt wird. Sie ist ausgestattet mit einer Membranvorpumpe, die den Vorteil hat, daß sie vollkommen ölfrei arbeitet und einer luftgekühlten Turbomolekularpumpe mit einer Pumpleistung von 250 l/s. Die Druckmessung erfolgt mit einer kombinierten Vakuummeßröhre, die im oberen Druckbereich nach dem Pirani-Prinzip und im unteren Druckbereich mit einer Kaltkathoden Meßröhre arbeitet, welche automatisch umgeschaltet werden. Die Messung von reinem Sauerstoff zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks ist ohne neue Eichung möglich. Nach längeren Pumpzeiten kann ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden. Zur Verfügung stehen weiter zwei thermische Verdampfer mit getrennten Hochstromtrafos (2V, 500W). Zur Überwachung des Verdampfungsprozesses und zur Kontrolle der Schichtdicke ist ein Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät vorgesehen.

Um den Anforderungen der Schichtherstellung für SiO_x-Schichten gerecht zu werden, ist die Anlage mit folgenden Zusätzen ausgerüstet worden:

- Konstruktion eines mechanischen Shutters, der es erlaubt, das Substrat von beiden Quellen gleichzeitig abzuschirmen und trotzdem den Weg zwischen Verdampfer und Schwingquarz frei läßt, so daß die Rate vor Beginn des Aufdampfvorgangs auf einen konstanten Wert geregelt werden kann.
- Einbau einer Belüftung mit Stickstoff 5.0 (Reinheit 99,999%).
- Anschluß eines Umlauf-Wasserkühlers für Schwingquarz und Stromzuführung des Verdampfers, um eine Verfälschung der Rate bei geheiztem Substrat zu verhindern.
- Einbau eines In-Vakuum Motors, um ein Drehen des Substrats zu ermöglichen. Dies ist nötig, um eine homogene Schichtdicke zu erreichen (siehe Abb. 2.8). Das Substrat wird mit ca. einer Umdrehung pro Sekunde gedreht. Die Achse sowie der Motor sind vom Substrat und der Aufhängung durch Keramikstützen und eine Keramik-Achsenverlängerung thermisch isoliert. Hierdurch wird ein Aufheizen des Motors bei heißem Substrat verhindert.
- Konstruktion eines Edelstahl-Substrathalters. Eine 10 cm Siliziumscheibe (englisch: Wafer) liegt hier nur auf einem Rand von 0,5 mm auf und ist von Vorder- und Rückseite frei zugänglich. Dies ist nötig, um den Wafer beim Bedampfen von der Rückseite heizen zu können.
- Einbau einer Halogen-Strahlungsheizung. Sechs Wolfram-Halogen Lampen mit insgesamt 300 W sind auf der Rückseite des Substrates rund um die Drehachse so positioniert, daß sich eine relativ homogene Bestrahlung ergibt. Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines Ni-CrNi Thermoelements, welches unmittelbar neben dem Substrat ebenfalls auf einem Si-Wafer montiert ist, und mit Hilfe eines PID-Regler. Ein Edelstahl-Strahlungsschild umgibt die Heizeinheit bis zum Substrat, um ein Aufwärmen der gesamten Anlage zu verhindern und gleichzeitig die Strahlung auf das Substrat zu konzentrieren. Hiermit können Temperaturen bis ca. 250 °C erreicht werden. Für höhere Temperaturen ist die Anlage als Ganze nicht geeignet, weil sie konstruktionsbedingt nicht ausheizbar ist.
- Einbau einer Gaszuführung mit Nadelventil und Anschluß einer Sauerstoffflasche (Reinheit 5.5 \equiv 99,9995%), um während des Verdampfungsvorganges einen festen Sauerstoffpartialdruck einstellen zu können.
- Ausrichtung und Kalibrierung des Schwingquarzes. Dieser wurde so ausgerichtet, daß er symmetrisch von beiden Verdampfern gleich erreicht wird. So ist eine genaue Ratenbestimmung mit einem einheitlichen Toolingfaktor auch bei Benutzung von beiden Verdampfern gleichzeitig möglich. Der Toolingfaktor der Schwingquarzmessung (Verhältnis von Schichtdicke auf dem Substrat zur Schichtdicke auf dem Schwingquarz, geometriebedingt) wurde mit Testverdampfungen und Dickenmessungen zu 1,5 bestimmt. Die Dichte von SiO wird dabei mit 2,33 g/cm³ als konstant angenommen.

2.4.2. Aufdampfgeometrie

Für eine mögliche Anwendung der Schichten möchte man eine Beschichtung erreichen, die so gleichmäßig wie möglich ist. Außerdem ist eine gute Homogenität der Schichtdicke für eine Vergleichbarkeit verschiedener Probenstücke eines Wafers wichtig. Dies ist mit einer einfachen Aufdampf-Geometrie schwer zu realisieren. Die Schichtdicke, die sich für ein feststehendes Substrat bei zentraler Quelle bei Verdampfung auf eine Plan-parallele Fläche ergibt, kann annähernd über die Formel für eine kleinflächige Verdampfungsquelle errechnet werden. Hierfür gilt [51]:

$$d \sim \frac{1}{h^2(1 + (\frac{l}{h})^2)^2} \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet h den Abstand der Quelle zum Substrat und l die Entfernung vom Mittelpunkt des Substrats. Um einen 10 cm Wafer mit einer maximalen Abweichung der Schichtdicke von 1% beschichten zu können, muß man zum Beispiel einen Abstand h der Quelle zum Wafer von 70 cm einhalten. Dies ist in der Praxis nicht praktikabel, da die Aufdampftrate proportional zu $1/h^2$ ist. Weiter sollte der Abstand der Quelle vom Substrat nicht größer als die mittlere freie Weglänge der verdampften Moleküle sein. Eine bessere Homogenität erreicht man unter Verwendung einer Ringquelle. Die Ringquelle wird modelliert aus einer Flächenquelle, die exzentrisch angeordnet ist. Man integriert nun über einen Winkelbereich von 0° - 360° , um aus den Beiträgen der einzelnen Flächenquellen die Charakteristik einer Ringquelle zu bekommen. Die Verwendung einer Ringquelle ist in diesem Fall allerdings schwer zu realisieren. Nimmt man eine Flächenquelle an und dreht stattdessen das Substrat um seinen Mittelpunkt, erfolgt dieselbe Integration über den Winkel nicht räumlich sondern zeitlich und man kann die Formel für eine Ringquelle ebenfalls benutzen. Die Aufdampfgeometrie ist in Abbildung 2.9 skizziert. Für diese Geometrie ergibt sich folgende Aufdampfcharakteristik:

$$d \sim \frac{1 + (\frac{l}{h})^2 + (\frac{s}{h})^2}{\left(\left[1 - (\frac{l}{h})^2 + (\frac{s}{h})^2 \right]^2 + 4(\frac{l}{h})^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.7)$$

Hierbei ist h das Lot von der Substratebene auf die Quellenebene, s die Exzentrizität der Quelle bezogen auf den Rotationsmittelpunkt und l die Entfernung des Punktes dA_r vom Rotationsmittelpunkt des Substrats. Man verdampft von einem Flächenelement dA_e auf einen Punkt dA_r . Die relative Schichtdicke d/d_o für einen Wafer bis zu einem Durchmesser von h (d.h. $\frac{l}{h} = 1$) ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Diese ist weiter abhängig vom Verhältnis $\frac{s}{h}$, welches als Parameter in das Diagramm einbezogen wurde. Setzt man eine Grenze von $\pm 1\%$ für die relative Schichtdickenänderung (dargestellt durch die schraffierten Flächen) sieht man leicht, daß für ein $\frac{s}{h}$ von 0,75 bis etwa $\frac{l}{h} = 0,5$ diese Schranken eingehalten werden. Geht man von einem 10 cm Wafer aus (d.h. l geht bis maximal 5 cm), ergibt sich:

$$l = 5, \frac{l}{h} = 0,5 \Rightarrow h = 10 \quad (2.8)$$

$$\frac{s}{h} = 0,75, h = 10 \Rightarrow s = 7,5 \quad (2.9)$$

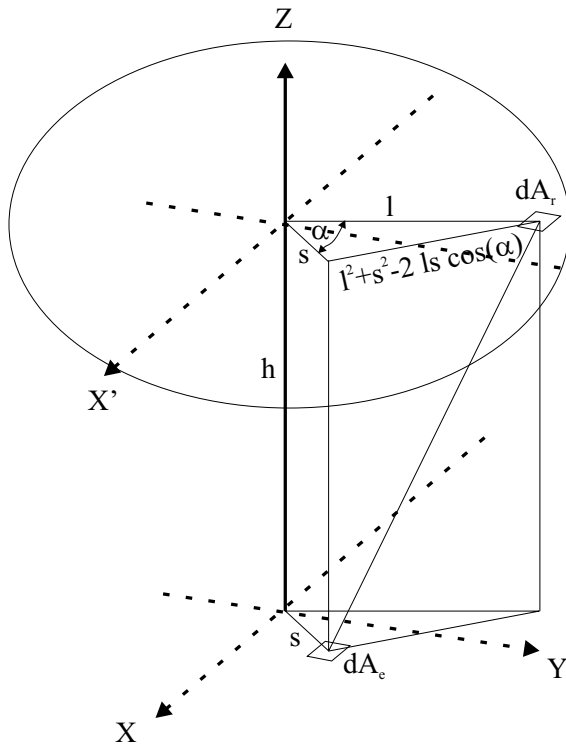


Abbildung 2.9.: Verdampfung von einem Flächenelement dA_e auf ein Flächenelement dA_r . Die Substratebene X', Y' ist parallel zur Verdampferachse X, Y . Die Rotationsachse ist Z . (analog zu [51])

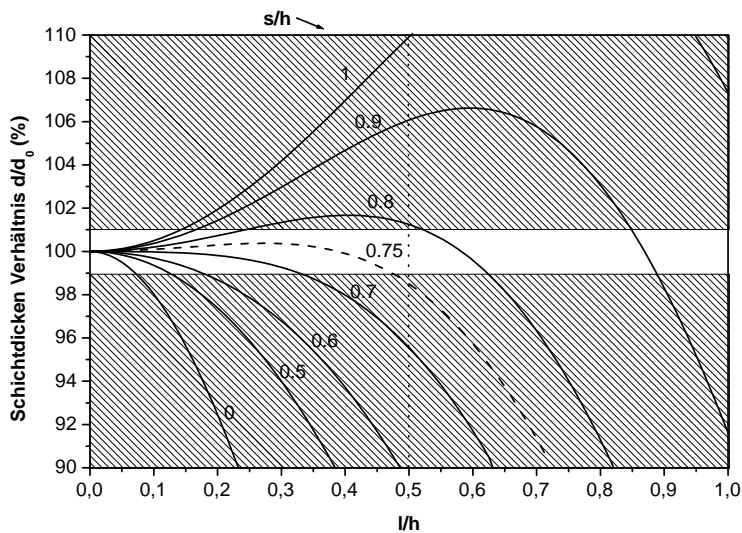


Abbildung 2.10.: Abhängigkeit der Schichtdickenhomogenität vom Verhältnis $\frac{l}{h}$ für ein rotierendes Substrat der Größe $2l$ und einem Quellenabstand von h .

Optimal ist also ein $\frac{s}{h}$ von $\frac{3}{4}$ und ein Abstand h , der mindestens gleich dem Waferdurchmesser ist. Für die nachfolgenden Versuche mit rotierendem Substrat wurden folgende Werte benutzt: $s=12$ cm; $h=16$ cm. Die sich ergebende Abweichung der Schichtdicke über einen 10 cm Wafer wird dann kleiner als 0,4 %. Die Verdampfung geschieht demnach mit einem Abstand von 20 cm ($= \sqrt{h^2 + s^2}$) unter einem Winkel von ca. 53° ($= \arctan(s/h)$) auf ein rotierendes Substrat, bezogen auf dessen Mittelpunkt. Proben, die mit dieser Aufdampfgeometrie hergestellt wurden, werden im Folgenden wegen des schrägen Einfalls der Moleküle auf das Substrat als 'schräg' aufgedampft bezeichnet. Im weiteren Verlauf der Arbeit zeigt sich, daß die Eigenschaften der Proben stark vom Winkel zwischen Substrat und Verdampfer abhängen können. Grund dafür ist der sogenannte 'self-shadowing-effect' [52]. Er beruht auf der Tatsache, daß bei schrägem Aufdampfen und geringer Oberflächenmobilität das gerade aufgetroffene Molekül den dahinter liegenden Bereich abschirmt und damit den Einbau von Leerstellen fördert. Dies läßt sich auch durch ein drehendes Substrat und die gleichzeitige Verdampfung aus entgegengesetzten Richtungen nicht vollständig vermeiden. Aus diesem Grund werden auch Proben hergestellt, bei denen die Geometrie daraufhin optimiert ist, daß der Winkel zwischen Substrat und Verdampfer möglichst wenig von 90° abweicht. Für diesen Fall gilt: $s=2,5$ cm, $h=19,8$ cm. Diese Proben werden im Folgenden als 'senkrecht' aufgedampft bezeichnet. Diese Proben haben den Nachteil, daß die Schichtdicke nicht homogen über den ganzen Wafer ist. Rechnerisch betragen die Schwankungen über den gesamten Radius eines 10 cm Wafers etwa 10 %. Aus diesem Grunde kann auch der Anteil des Sauerstoffs variieren, der in die Schicht mit eingebaut wird, weil die lokale Rate in gleichem Maße variiert. Es werden deshalb immer nur Probenstücke untersucht, die aus der Mitte des Wafers mit einem Durchmesser von 3 cm stammen. Hier schwankt die Schichtdicke theoretisch nur um etwa 1 %.

2.4.3. Einstellen des Sauerstoffpartialdrucks

Die Herstellung von SiO_x -Schichten mit $x > 1$ erfordert die Bereitstellung von zusätzlichem Sauerstoff beim Aufdampfen. Dafür wird ein Gaseinlaß in das System eingebaut. Über ein Nadelventil kann hiermit der Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer auf einen konstanten Wert geregelt werden. Hiermit soll versucht werden, durch den Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase, die Stöchiometrie der aufgedampften Schicht SiO_x in den Grenzen $1 \leq x \leq 2$ zu beeinflussen. Es werden zunächst zwei Druckmessungen durchgeführt, um die Abhängigkeit des Sauerstoff Partialdruckes von der Ventilstellung zu testen. Das verwendete Vakuum-Meßgerät kann nach Angaben des Herstellers ohne separate Eichung auch für Messungen in reiner Sauerstoffatmosphäre benutzt werden. Der Vordruck des Nadelventils wurde mit einem vorgeschalteten Druckminderer auf 700 mbar begrenzt. Der Druck wird an zwei Punkten gemessen. Die erste Messung erfolgt unmittelbar am Gaseinlaß, wo in jedem Fall der höchste Druck zu erwarten ist. Die zweite Messung erfolgt in der Nähe der Turbomolekularpumpe. Hier wird sich erwartungsgemäß der niedrigste Druck innerhalb der Vakuumkammer einstellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Man kann deutlich erkennen, daß der Druck an den beiden Meßpunkten sich um etwa eine Größenordnung unterscheidet, das Verhältnis (1:10) aber über weite Bereiche relativ konstant bleibt. Im Bereich unter $1 * 10^{-6}$ mbar ist der Einfluß des Restgasdrucks nicht mehr zu vernachlässigen und bestimmt den Gesamtdruck. Weiterhin ist der Druck

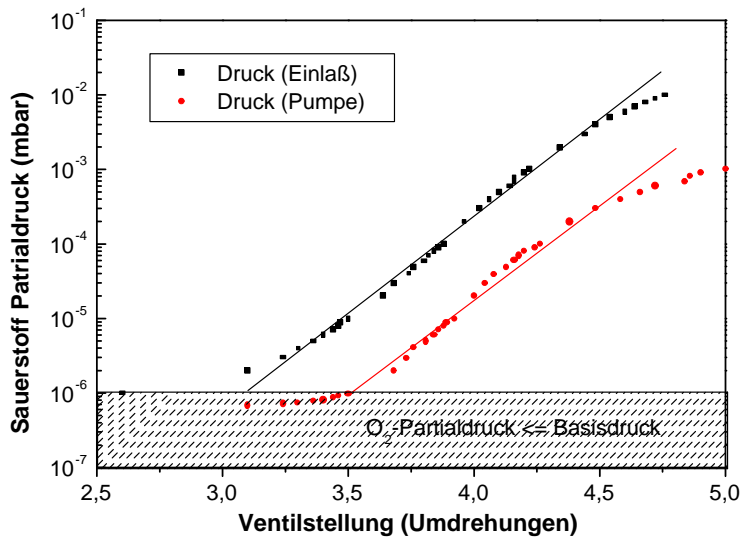


Abbildung 2.11.: Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in der Vakuumkammer von der Stellung es Nadelventils am Gaseinlaß. Messung erfolgte unmittelbar am Gaseinlaß und in der Nähe der Turbomolekularpumpe am Boden der Vakuumkammer.

in weiten Bereichen in guter Näherung exponentiell von der Ventilstellung abhängig. Es ist zu erwarten, daß der Druck in der Nähe des Substrats zwischen den an den beiden Meßpunkten gemessenen Werten liegt. Wegen des geringen Querschnitts der Gaszuleitung und der Getterwirkung bei eingeschaltetem Verdampfer wird aber der an der Pumpe gemessene Druck wesentlich näher am tatsächlichen Druck in der Kammer liegen als der am Gaseinlaß. Im Folgenden wird deshalb immer dieser Druck als Meßwert angegeben.

Bei der Verdampfung in reaktiver Atmosphäre werden zusätzliche Anforderungen an die verwendeten Materialien gestellt. Es ist sicherzustellen, daß der Sauerstoff nicht mit dem Material des Verdampfers reagiert und ein flüchtiges Oxid bildet, welches dann zusätzlich in die Schicht mit eingebaut wird. Üblicherweise wird zur Verdampfung von SiO ein Schiffchen aus Wolfram, Molybdän oder Tantal benutzt [53, 43]. Wolfram scheidet wegen seiner starken Neigung zur Oxidation und wegen des hohen Dampfdrucks seines Oxids von vornherein aus. Sowohl Molybdän als auch Tantal reagieren allerdings bei hohen Temperaturen auch in geringem Maße mit Sauerstoff. Da der Schmelzpunkt von Tantalpentoxid höher liegt als der von Molybdänoxid wird Tantal als Verdampfermaterial benutzt. Außerdem wird darauf geachtet, daß die Temperatur des Verdampfers so gering wie möglich gehalten wird (< 1200 °C), indem aus zwei Verdampfern simultan verdampft wird (siehe Abb. 2.8). Es ist damit weitgehend sichergestellt, daß kein Tantal mit eingebaut wird. Dieses wird durch die RBS Messungen (Kapitel 3.1) verifiziert, die eine sehr gute Empfindlichkeit besonders für schwere Atome haben.

2.4.4. Charakteristik der Verdampfung von SiO

Beim Verdampfen von SiO in gutem Vakuum und bei ausreichender Aufdampftrate wird eine Schicht mit der Stöchiometrie SiO erhalten. Selbst bei der Verdampfung von SiO₂ kann eine SiO-Schicht entstehen [54, 55]. Dies liegt daran, daß das SiO₂-SiO Gleichgewicht in der Gasphase

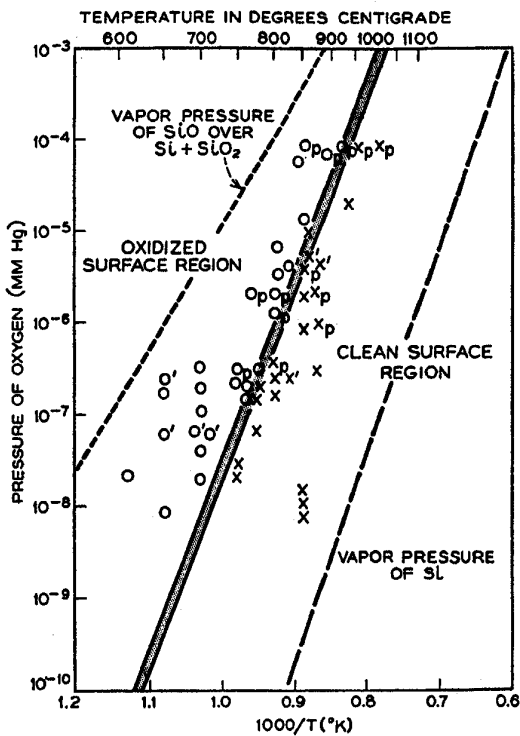


Abbildung 2.12.: Übergangsbereich zwischen Ätzen und Oxidation eines Si-Wafers in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Bei hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoffdruck dampft SiO von der Oberfläche ab und die Oberfläche wird gereinigt (clean surface region), bei niedrigen Temperaturen und hohem Sauerstoffdruck wird die Oberfläche oxidiert (passiviert). Zum Vergleich sind die Dampfdrücke von Si und SiO₂ mit eingezeichnet.[27]

stark zu Gunsten von SiO verschoben ist [56]. Tatsächlich muß davon ausgegangen werden, daß auch das SiO-Ausgangsmaterial schon während der Aufheizphase des Verdampfungsvorgangs disproportioniert und beim Verdampfen in jedem Fall als Mischung von Si und SiO₂ vorliegt, wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt wurde. In diesem Fall entsteht ein Dampfdruck von SiO an der Grenzfläche zwischen Si und SiO₂. Da davon auszugehen ist, daß das Material von einer SiO₂-Schicht umgeben ist, diffundiert das SiO durch das SiO₂ und tritt an die Oberfläche, um von dort in die Gasphase überzugehen. Dieses Verhalten wird beispielsweise auch genutzt, um das natürliche Oxid eines Silizium-Wafers im UHV thermisch zu entfernen [27]. Hierbei unterscheidet man zwei Bereiche in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und Temperatur (siehe Abb. 2.12). Ist die Temperatur niedrig und der Sauerstoffpartialdruck hoch, wird die Oberfläche durch Oxidation passiviert. Bei hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoffpartialdruck wird die Oberfläche durch Abdampfen von SiO gereinigt. Diese Vorgänge sind offensichtlich bestimmt durch ein Gleichgewicht zwischen der Diffusion des SiO durch das SiO₂ an die Oberfläche und die Diffusion des O₂ durch die SiO₂-Schicht. Dieses Verhältnis ist abhängig sowohl von der Temperatur als auch vom Sauerstoffpartialdruck an der Oberfläche. Ist die Gesamtzahl der O₂-Moleküle, die durch Diffusion an der Grenzfläche ankommen größer als die Zahl der wegdiffundierenden SiO Moleküle, so werden diese wieder zu SiO₂ reagieren bevor sie die Oberfläche erreichen. Dies führt zu einer Netto-Oxidation des Siliziums. Ist der O₂-Fluß kleiner als der des SiO, dampft SiO ab. Die Bildung von gasförmigem SiO als Reaktion von einer Mischung aus festem Silizium und SiO₂ wurde ausführlich in [57] untersucht.

In dieses Bild gliedert sich auch die Verdampfung von SiO Granulat ein. Beim Aufheizen dis-

proportioniert es schnell. Bei gutem Vakuum befinden wir uns im 'Ätzbereich' des Diagramms (Abb. 2.12). Nimmt der Sauerstoffpartialdruck zu, geschieht an einem bestimmten Punkt ein Überschlag zum Passivierungsbereich und die Aufdampftrate nimmt schlagartig auf Null ab. Dieses konnte bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mbar tatsächlich beobachtet werden. Umgekehrt kann man damit nach Abbildung 2.12 auf eine Temperatur von etwa 1050 °C für den Verdampfer schließen.

2.4.5. Einbau von Sauerstoff

Die mittlere freie Weglänge beispielsweise eines Aluminiumatoms ist bei $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar etwa 34 cm [53]. Bei dem vorliegenden Aufbau beträgt der maximale Abstand zwischen Verdampfer und Substrat dagegen nur 23 cm und der Basisdruck nur 10^{-7} mbar. Es ist also davon auszugehen, daß der Einbau von Atomen aus dem Restgas durch Stöße in der Gasphase vernachlässigbar klein ist. Der vorwiegende Mechanismus für den Einbau von Fremdatomen ist deshalb für den Fall $l < l_o$ das Auftreffen eines Restgasmoleküls auf das Substrat. Hierbei ist l der Abstand von Verdampfer zu Substrat und l_o die mittlere freie Weglänge in der Verdampferkammer.

Untersuchungen zu diesem Sachverhalt wurden von Hill und Hoffman durchgeführt [58]. Sie klassifizieren aufgedampfte-SiO Filme anhand eines Wertes N , der sich ergibt aus dem Verhältnis der Anzahl von SiO Molekülen, die auf dem Substrat auftreffen, geteilt durch die Anzahl der Restgasatome, die auf dem Substrat auftreffen. N berechnet sich als $N = K \cdot (R/P)$. Hierbei ist R die Verdampfungsrate und P der Restgasdruck. K ist eine gasspezifische Proportionalitätskonstante, die für Sauerstoff einen Wert von $3,5 \cdot 10^{-7}$ torr sec/Å und für Wasserdampf (den überwiegenden Teil des Restgases in einem ölfreien Hochvakuumssystem) einen Wert von $2,5 \cdot 10^{-7}$ torr sec/Å hat. Die Untersuchungen ergeben, daß für $N \geq 1$ reine Siliziummonoxidfilme entstehen, deren Materialeigenschaften nicht mehr von N abhängen und den Literaturwerten für SiO gleichen. Für $N < 1$ sind die Eigenschaften der Schicht stark von N abhängig. Es existiert also ein kritischer Wert für N , welcher von der Aufdampftrate, dem Restgasdruck und der Zusammensetzung des Restgases anhängt. Die Tatsache, daß bereits bei $N = 1$ reine SiO Filme entstehen, obwohl die Auftreffrate von SiO und Sauerstoff etwa gleich ist, deutet darauf hin, daß der Haftkoeffizient von Sauerstoff wesentlich kleiner ist als der von SiO. Der Haftkoeffizient beschreibt das Verhältnis der Atome, die auf dem Substrat haften bleiben zur Gesamtzahl der Atome, die auf das Substrat auftreffen. Obwohl von Hill und Hofmann nicht untersucht, ist deshalb zu erwarten, daß auch die Temperatur des Substrates eine Rolle spielt, da der Haftkoeffizient vor allem für Sauerstoff von der Temperatur abhängt. Aus den Versuchen von Hill und Hoffman lassen sich für die Herstellung von SiO_x-Schichten durch reaktives Aufdampfen folgende Schlußfolgerungen ziehen:

Will man einen möglichst effizienten Einbau von Sauerstoff in die Schicht erreichen, muß das resultierende N möglichst klein sein. Die Verdampfungsrate wurde deshalb so gewählt, daß sich bei einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar Wasserdampf genau $N = 1$ ergibt. Dies ist der Fall für eine Rate von 2 Å/sec bzw. 12 nm/min. Hiervon ausgehend kann durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks der zusätzliche Einbau von Sauerstoff im weitmöglichen Bereich beeinflußt werden.

2. Das Silizium-Sauerstoff-System

Schichtdicke (nm):	100	100	100	1000
Geometrie:	schräg	schräg	senkrecht	schräg
Druck (mbar) \downarrow / T_s ($^{\circ}$ C):	20	100	100	100
$1 * 10^{-7}$		O1	N1	
$2 * 10^{-7}$	C1			
$1 * 10^{-6}$		O2	N2	T1
$5 * 10^{-6}$	C2	O3	N3	T2
$1 * 10^{-5}$	C3	O4	N4	T3
$5 * 10^{-5}$	C4	O5	N5	
$1 * 10^{-4}$	C5	O6	N6	
$1 * 10^{-3}$	C6			

Tabelle 2.1.: Herstellungsbedingungen für die wichtigsten Probenserien

2.5. Herstellung und Bezeichnung der verschiedenen Probenserien

Für die anschließenden Untersuchungen wurde eine große Anzahl von Proben hergestellt. Da viele der untersuchten Eigenschaften unmittelbar mit den Herstellungsparametern verknüpft sind, wurde ein System für die Probenbezeichnung eingeführt, nach dem aus dem Namen der Probe sofort auf die Herstellungsparameter geschlossen werden kann. Dies hilft, bei der Diskussion der Eigenschaften die Übersicht zu behalten. Alle diese Proben werden unter gleichzeitiger Verdampfung von zwei Quellen und einer festen Rate von 12 nm/min hergestellt. Auch der Abstand der Probe zur Quelle ist stets 20 cm. Innerhalb einer Probenserie wird der Sauerstoffpartialdruck zwischen dem Basisdruck von $1 * 10^{-7}$ mbar und einer Obergrenze von $1 * 10^{-3}$ mbar variiert. Proben, die zur gleichen Probenserie gehören, haben den gleichen Anfangsbuchstaben. Bei Probenserie K wurde unter schrägem Einfall auf ein ungeheiztes Substrat aufgedampft. Für die Serien O und N wird das Substrat zunächst für eine Stunde auf 150 $^{\circ}$ C erhitzt und anschließend wieder abgekühlt. Durch dieses moderate Ausheizen kann sicher gestellt werden, daß der Druck während des eigentlichen Verdampfens nicht über den Basisdruck steigt. Der eigentliche Aufdampfvorgang geschieht bei einer geregelten Substrattemperatur von 100 $^{\circ}$ C. Die Parameter, die variiert werden, sind in Tabelle 2.1 für die einzelnen Proben ablesbar. Manchmal ist es erforderlich, mehrere Proben unter den gleichen Bedingungen herzustellen, zum Beispiel weil für Infrarot- oder Spannungsmessungen doppelseitig polierte Substrate benötigt werden, oder weil Waferbondversuche nur an ganzen Wafern vorgenommen werden können. In diesem Fall hat die untersuchte Probe die gleiche Bezeichnung wie die Originalprobe mit einem zusätzlichen Kleinbuchstaben (a,b,c,..) angehängt, um zu verdeutlichen, daß es sich zwar um die gleichen Herstellungsbedingungen, aber um eine andere Probe handelt. Aus den Anfangsbuchstaben kann schon auf die Herstellungsbedingung geschlossen werden: (O=oblique, schräg), (C=cold, kaltes Substrat), (N=normal, senkrecht), (T=thick, 1 μ m dick). Die Zahl gibt an, wie der Sauerstoffpartialdruck im Vakuumsystem war, welches letztendlich die Stöchiometrie bestimmt. Je größer dieser Zahlenwert, desto größer ist der Sauerstoffgehalt.

3. Untersuchungen an dünnen SiO_x -Schichten

Im folgenden Kapitel sollen Untersuchungen beschrieben werden, die durchgeführt wurden, um die Eigenschaften der aufgedampften SiO_x -Schichten in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen zu charakterisieren. Ein wesentliches Ziel dabei ist die Bestimmung des Sauerstoffgehalts. Hierzu wurden im Laufe der Arbeit verschiedene Methoden getestet. Die oft verwendete Methode der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) zeigt deutliche Komplikationen bei der quantitativen Bestimmung der Stöchiometrie dünner Schichten. Die Eindringtiefe der Elektronen bei der Minimalenergie, die zur Ionisation eines Sauerstoff-Elektrons nötig ist (etwa 1,7 keV) beträgt bereits ein Vielfaches der Schichtdicke (etwa 380 nm). Der Großteil der erhaltenen Informationen bei EDX stammt deshalb nicht von der Schicht, sondern vom Substrat. In einer realen Messung sollte man die Beschleunigungsspannung mindestens drei mal höher wählen (ca. 5 kV), so daß das Verhältnis noch ungünstiger wird. Eine Rückrechnung kann nur über ein Modell geschehen, welches wieder von den Materialeigenschaften (in diesem Fall der Dichte) abhängt. Aus diesem Grund wurde nach einer Methode gesucht, die möglichst wenig Annahmen über die Struktur der Schicht macht, um deren Stöchiometrie zu bestimmen. Es stellt sich heraus, daß die Rutherford-Rückstreu Analyse (RBS) die geeignetste Methode zur Bestimmung des absoluten Sauerstoffgehalts von dünnen SiO_x -Schichten ist, da sie ohne aufwendige Eichmessung direkt zur Quantifizierung genutzt werden kann. Zusätzlich wurde die Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) als komplementäre Untersuchungsmethode herangezogen, die im Vergleich mit den RBS-Daten Informationen nicht über den absoluten Sauerstoffgehalt der Filme gibt, sondern Rückschlüsse auf den Grad der Disproportionierung zuläßt. Weiterhin können hiermit eine Anzahl von polaren Bindungen identifiziert werden, die Wasserstoff oder OH-Gruppen enthalten.

3.1. Rutherford-Rückstreuung

3.1.1. Grundlagen der Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Die Rutherford Rückstreuung (Englisch: Rutherford-Backscattering, RBS) beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Atomkernen. Ihren Namen hat die Methode von Lord Ernest Rutherford, der als erster nachwies, daß die Masse eines Atoms in dessen Kern konzentriert ist. Die hier dargestellten Grundlagen sind [59] entnommen. Wird eine Probe mit hochenergetischen Ionen

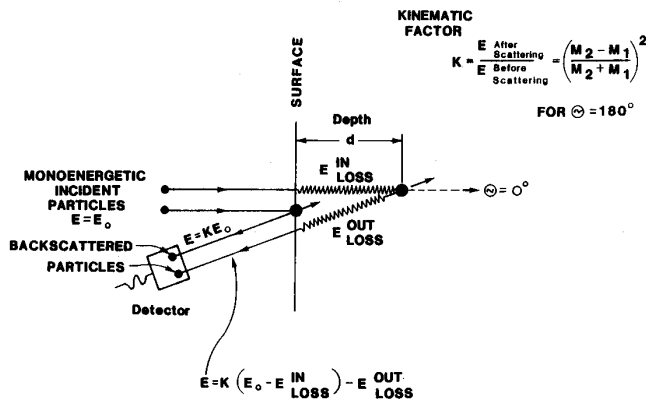


Abbildung 3.1.: Schematischer Meßaufbau zur Rutherford-Rückstreuung. Es sind die verschiedenen Energieverlustprozesse dargestellt, bei denen die Primärionen (M_1) Energie an die Atome der Probe (M_2) verlieren. Es wird unterschieden zwischen den tiefenabhängigen kontinuierlichen Energieverlusten (E_{loss}^{in} und E_{loss}^{out}) und dem materialspezifischen Energieverlust (kinematischer Faktor K), der durch den elastischen Stoßprozeß des Primärions mit dem Probenatoms zustande kommt.[59]

(Primärstrahl) beschossen, wird ein Großteil der Partikel in die Probe implantiert. Nur ein geringer Anteil erfährt einen direkten 'Stoßprozeß' mit einem Atom aus den oberen μm der Probe und wird rückgestreut. Dies liegt daran, daß der Durchmesser eines Atomkerns ungefähr 10^{-4} \AA ist während deren Abstände in der Größenordnung von 1 \AA liegt. Der 'Stoßprozeß' beruht eigentlich auf der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Atomkernen, kann aber als ein klassischer elastischer Stoßprozeß modelliert werden. Die Energie des rückgestreuten Ions hängt nun von zwei Prozessen ab: dem Energieverlust beim Stoßprozeß selber und dem Energieverlust auf dem Weg durch die Probe vor und nach dem Stoßprozeß. Für einen Stoß mit einem der Atome an der Oberfläche der Probe ist nur der erste Prozeß von Bedeutung und das Verhältnis der Energien des rückgestreuten Ions (E_2) zu denen des Primärstrahl (E_1) kann über den kinematischen Faktor K berechnet werden. Es gilt dann $E_2 = K * E_1$. In Abbildung 3.1 sind der Meßaufbau und die relevanten Stoßprozesse für die Rutherford Rückstreuung schematisch dargestellt. K berechnet sich aus der Masse der Partikel des Primärstrahls M_1 und der der Proben-Atome M_2 , so wie dem Winkel θ zwischen Primärstrahl und Detektor zu:

$$K = \left(\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta\right)^2} + \frac{M_1}{M_2} \cos\theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right)^2 \quad (3.1)$$

Da K von der Masse des Probenatoms abhängt, mit dem der Stoß geschieht, können aus der Energie der rückgestreuten Partikel Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Probe gemacht werden. Als Primärstrahl werden in den meisten Fällen einfach geladene Heliumionen verwendet, welche mit 1,4 MV auf die Probe beschleunigt werden. Der zweite Prozeß, der kontinuierliche Energieverlust vor und nach dem Stoßprozeß beim Weg durch die Probe, liefert zusätzlich Informationen über die Tiefe des Stoßes innerhalb der Probe. So können mit einer Tiefenauflösung von 20-30 nm auch Tiefenprofile mit RBS gemessen werden. Kennt man die Dichte, kann so auch die Schichtdicke bestimmt werden. Die relative Anzahl der rückgestreuten Ionen ist proportional zum Streuquerschnitt der Probenatome, welcher etwa mit dem Quadrat der Ordnungszahl Z skaliert. Aus diesem Grunde ist RBS etwa hundert mal empfindlicher für

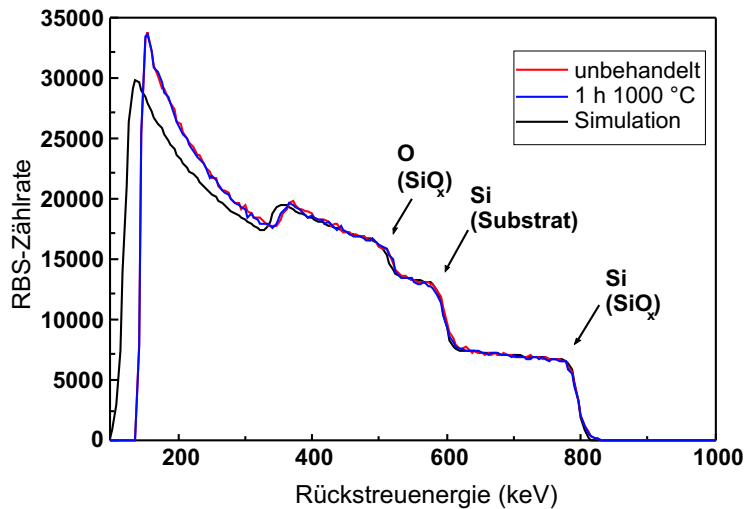


Abbildung 3.2.: RBS Messung einer SiO_x -Probe. Die Probe ist mit senkrechter Aufdampfgeometrie hergestellt und hat eine Schichtdicke von etwa 300 nm. Dargestellt ist die Messung an der unbehandelten Probe sowie die Messung nach einer Stunde Temperung in Argon bei 1000 °C. Weiterhin ist eine Simulation für ein Verhältnis O:Si von 53:47 ($\equiv x = 1,13$) gezeigt.

schwere Atome als für leichte Elemente wie Bor oder Kohlenstoff. Dagegen ist die Massenauflösung für schwerere Elemente schlechter als für leichte. So ist es zum Beispiel möglich, Phosphor von Silizium zu unterscheiden, aber nicht Eisen von Nickel.

3.1.2. Bestimmung der Stöchiometrie von SiO_x mit RBS

Im System SiO_x kann die Stöchiometrie mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ bestimmt werden. Der besondere Vorteil hierbei ist, daß RBS nicht von Matrixeffekten beeinflusst wird [59], wie beispielsweise SIMS, und daher die Zusammensetzung der Probe relativ unabhängig von ihrer mikroskopischen Struktur direkt bestimmt werden kann. Es spielt also für das Ergebnis keine Rolle, ob SiO als homogene Substanz vorliegt oder als Gemisch von Si und SiO_2 . RBS wurde bereits von anderen Autoren verwendet, um die Stöchiometrie von SiO_x -Schichten zu bestimmen. So vergleicht Rochet [60] seine RBS Messungen mit den Resultaten von XPS, RHEED und Infrarotabsorption und folgert daraus, daß seine aufgedampften Schichten keine Mischung von Si und SiO_2 sind und erst bei einer Temperaturbehandlung in eine solche disproportionieren. Auch andere Autoren benutzen RBS zur Stöchiometriebestimmung von SiO_x oder Si:Ge:O-Schichten [61, 62, 63].

3.1.3. RBS-Messungen an aufgedampften SiO_x -Schichten

Alle in dieser Arbeit gemessenen Stöchiometriewerte sind mit RBS bestimmt. Die besten Bedingungen erhält man dabei auf amorphen Kohlenstoffsubstraten, da sich hier die einzelnen Anteile der Elemente nicht überlagern. Bei den Proben mit geheiztem Substrat ist es jedoch nicht möglich, die Temperatur auf dem Siliziumwafer und dem Kohlenstoffsubstrat unabhängig voneinander auf einen einheitlichen Wert zu regeln. Aus diesem Grunde wird bei diesen Proben die RBS-Messung direkt an der SiO_x -Schicht auf dem Siliziumsubstrat vorgenommen. Hier tritt zusätzlich die Schwierigkeit auf, daß die Theorie eigentlich nur für ein amorphes Sub-

3. Untersuchungen an dünnen SiO_x -Schichten

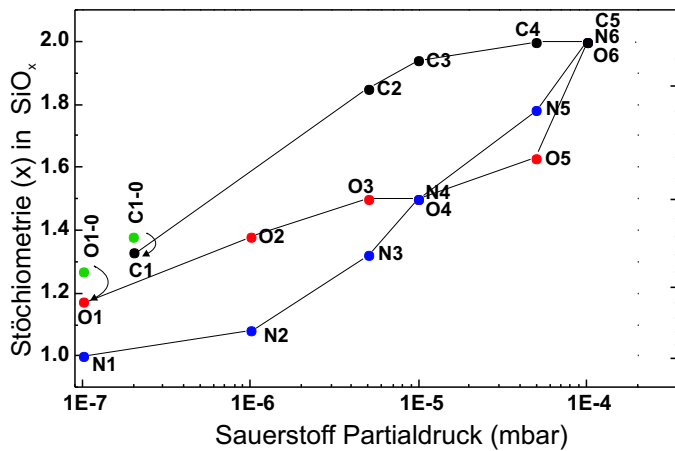


Abbildung 3.3.: Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Sauerstoffpartialdruck in der Probenkammer bei konstanter Rate (12 nm/min).
 C1-C5: (schräg, $T_s=20^\circ\text{C}$, getempert 1000°C); O1-O6: (schräg, $T_s=100^\circ\text{C}$, getempert 1000°C); N1-N6: (senkrecht, $T_s=100^\circ\text{C}$)

strat gilt. In kristallinen Substraten kann ein sogenanntes 'Channeling' auftreten. Hierbei trifft das ankommende He-Ion in einen 'Kanal' zwischen zwei Silizium-Gitterebenen und kann dort ohne wesentlichen Energieverlust tief in die Probe eindringen. Dies wird bei den Messungen weitmöglichst verhindert, indem das Substrat so ausgerichtet wird, daß die Gitterebenen zum Primärstrahl in zwei Richtungen um einige Grad verkippt sind (Random-Rod-Messung). Es tritt jedoch ab und zu dennoch ein leichter Channeling-Effekt auf, der sich darin zeigt, daß die RBS-Signale für das Substrat und die Simulation voneinander abweichen. Dieses hat jedoch keine Auswirkung auf die Signale der darüber liegenden amorphen SiO_x -Schicht, in der das Channeling nicht auftritt. In diesem Falle muß das Sauerstoffsignal vom Silizium-Untergrundsignal separiert werden, um eine Quantifizierung zu ermöglichen. Die Messung und Auswertung der Spektren wird mit dem Programm 'RUBSODY' vorgenommen. Eine exemplarische Messung an einer 300 nm dicken SiO_x -Schicht auf Si zeigt Abbildung 3.2. Auf der X-Achse ist die Energie der rückgestreuten He-Ionen aufgetragen, auf der Y-Achse ihre Zählrate. Die Primärenergie beträgt 1,4 MeV. Von rechts nach links gesehen ist folgendes zu sehen: Bei etwa 800 keV (\equiv Energieverlust von 600 keV) wird die Rückstreuung von Siliziumatomen detektiert, die unmittelbar auf der Probenoberfläche liegen und damit aus der SiO_x -Schicht stammen. Die Stufe bei 600 keV ist bedingt durch den höheren Siliziumanteil im Substrat und markiert damit den Übergang zwischen Schicht und Si-Substrat. Die Differenz von 200 keV entspricht dem kontinuierlichen Energieverlust in der 300 nm SiO_x -Schicht (Hin- und Rückweg). Der Anstieg bei etwa 500 keV ist auf den Sauerstoff in der SiO_x -Schicht zurückzuführen und ist dem Signal des Siliziums aus dem Substrat überlagert. Bei etwa 350 keV nimmt das Sauerstoffsignal wieder ab und markiert damit das Ende der SiO_x -Schicht. Die Bestimmung der Stöchiometrie erfolgt nun durch Vergleich der Meßkurve mit einer simulierten Kurve (siehe Abb. 3.2) mit bekanntem Verhältnis O:Si.

Aus den beiden Messungen in Abbildung 3.2 ist schon zu erkennen, daß bei einer Temperung in Argon die absolute Stöchiometrie der SiO_x -Schicht unverändert bleibt. Das heißt, es findet während der Temperaturbehandlung keine weitere Oxidation der Schicht statt. Dieses gilt allerdings nur für Schichten, die unter senkrechtem Aufdampfwinkel hergestellt wurden. Die Er-

gebnisse der RBS Messungen für die in Kapitel 2.5 beschriebenen Probenserien sind in Abbildung 3.3 gegen den Sauerstoffpartialdruck in der Verdampferkammer aufgetragen. Um die Zusammengehörigkeit besser zu verdeutlichen, sind Proben, die zu einer Probenserie gehören, mit einer Linie verbunden. Die Meßwerte C1-C6 und O1-O6 entsprechen Proben, die eine Stunde in Argondurchfluß bei 1000 °C getempert wurden. Auf das Einzeichnen von Fehlerbalken wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet. Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm 1\%$ für die Konzentration des Sauerstoffs. Die Proben C1 und O1 sind jeweils auch in der ungetemperten Form gemessen (C1-0 und O1-0 in Abb. 3.3). Probe N1 zeigt keinen Unterschied in der Stöchiometrie beim Tempervorgang. Die Serie N1-N6 wird deshalb an den ungetemperten Proben gemessen. Bei der Messung der Probe C6 wird ein 'Durchscheinen' des amorphen Kohlenstoffs substrates beobachtet. Dieses äußert sich darin, daß ein Kohlenstoffsignal bereits an der Substratoberseite detektiert wird. Die Schicht ist offenbar in hohem Maße porös und wird deshalb nicht in das Diagramm aufgenommen. Vergleicht man die gemessene Stöchiometrie der Probe O1-0 mit derselben Probe nach einer einstündigen Temperbehandlung, so ergibt sich ein anfänglicher Wert von 1,27, der beim Tempern auf 1,17 abnimmt. Dieses Ergebnis ist zunächst unerwartet. Eine Oxidation ist offenbar auszuschließen, da der Sauerstoffgehalt abnimmt. Unerwartet ist allerdings auch der Wert von 1,27, da unter den gegebenen Bedingungen (siehe Kapitel 2.5) erwartungsgemäß reines SiO ($x=1$) entstehen sollte. Es scheint wahrscheinlich, daß zusätzlicher Sauerstoff in die Probe eingebaut wird, der bei einer Temperaturbehandlung teilweise wieder verschwindet. Ein ähnliches Resultat ergibt sich auch für Probe C1. Die Tatsache, daß Probe N1 kein Anzeichen von zusätzlichem Sauerstoff zeigt, beweist, daß dieser nicht während des Bedampfungsprozesses eingebaut wird, sondern offenbar anschließend aus der Atmosphäre aufgenommen wird. Der zusätzliche Sauerstoff könnte zum Beispiel in Form von Wasser vorliegen, welches in der Probe adsorbiert. Da RBS keine Rückschlüsse auf die Bindungszustände des Sauerstoffs erlaubt, kann nicht zwischen Sauerstoff aus H₂O und solchem aus SiO_x unterschieden werden. Diese Unterscheidung ist jedoch mit Infrarotspektroskopie möglich. Eine vertiefende Betrachtung wird deshalb in Kapitel 3.2.4 vorgenommen. Da bei schräg aufgedampften Proben (C1-C6, O1-O6) bei RBS offenbar zusätzlicher Sauerstoff mitgemessen wird, der beim Tempern wieder aus der Probe verschwindet, werden die entsprechenden Messungen an den getemperten Proben (1 Stunde, 1000 °C in Argondurchfluß) vorgenommen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch Regelung des Sauerstoffpartialdrucks in der Vakuumkammer SiO_x-Schichten hergestellt werden können, deren Stöchiometrie sich zwischen $x = 1$ und $x = 2$ beeinflussen läßt. Hierbei tendieren Proben, die schräg aufgedampft werden, zur Aufnahme von zusätzlichem Sauerstoff. Dies ist bei niedrigeren Substrattemperaturen besonders stark ausgeprägt. Ein Teil dieses Sauerstoffs wird bei einer Temperaturbehandlung wieder abgegeben, was darauf hinweist, daß nicht der gesamte Sauerstoff in der Probe zum Silizium gebunden ist. Proben, die senkrecht aufgedampft wurden, zeigen keinen dieser beiden Effekte, allerdings ist ihre Schicht nicht über den ganzen Wafer gleichmäßig dick.

3.2. Infrarotschwingungsspektroskopie

3.2.1. Schwingungsspektroskopie

Die Schwingung einer atomaren Bindung kann mit Hilfe eines Oszillatormodells veranschaulicht werden. Hierbei stellen die Atome eine in ihrem Kern konzentrierte Masse dar und die Bindung eine Koppelung zwischen den Massen, die wie eine Feder wirkt. Bei einer polaren Bindung kann die Masse unter Anregung durch ein äußeres elektrisches Feld aus seiner Gleichgewichtsposition ausgelenkt werden. Die Masse erfährt nun eine Rückstellkraft, die in einfachen Modell proportional zur Federkonstanten D ist. Die Resonanzfrequenz des Systems ist $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}}$. Die Federkonstante D ist dabei sowohl von der Bindung selber (chemischer Einfluß) als auch von der relativen Dielektrizitätskonstanten der unmittelbaren Umgebung ϵ_r abhängig. m ist die reduzierte Masse des Atoms in der Bindung. Die Analyse der Schwingungsfrequenzen bietet so die Möglichkeit, Aussagen über die chemische Bindung und das unmittelbare dielektrische Umfeld der Bindung zu machen. Je nach Anregung und Detektion der Schwingung zählt man zur Schwingungsspektroskopie unter anderen die Infrarotspektroskopie, die Ramanspektroskopie und auch die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS).

3.2.2. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Resonanzfrequenzen der meisten ionischen Bindungen liegen im infraroten Frequenzbereich des Spektrums. Aus diesem Grunde bietet die Infrarotspektroskopie eine einfache und wirkungsvolle Methode zur Charakterisierung der chemischen Bindungen. Vorteilhaft ist vor allem die einfache Probenpräparation.

Hat die einfallende elektrische Welle eine Frequenz, die der Resonanzfrequenz des atomaren Oszillators nahe kommt, so tritt durch die Anregung der Schwingung eine Absorption auf. Diese kann in Form einer verminderten Transmission gemessen werden. Die Transmission kann beschrieben werden durch die Beziehung:

$$T(\nu) = T_o \cdot e^{-\alpha_\nu d} \quad (3.2)$$

Hierbei ist $T(\nu)$ die Transmission bei der Frequenz ν . Die Frequenz wird dabei üblicherweise in Wellenzahlen (ν in cm^{-1}) angegeben. ν errechnet sich als $\nu = f/c = 1/\lambda$, (λ = Wellenlänge in cm, c =Lichtgeschwindigkeit in cm/s, f =Frequenz in Hz). d ist die Anzahl der schwingenden Dipole und T_o ist ein Faktor der die Reflexionsverluste an der Probenoberfläche berücksichtigt. Durch logarithmieren dieser Gleichung ergibt sich das Absorptionsspektrum $A(\nu)$ (engl. absorbance). Dafür wird angenommen, daß der Reflexionsanteil T_o nicht von der Frequenz abhängt und einen konstanten Hintergrund bildet. Für schwache Absorption gilt dann :

$$A(\nu) = -\log_{10} T(\nu) = \alpha_\nu d - \log_{10} T_o \quad (3.3)$$

Hierbei ist d die Anzahl der schwingenden Dipole und α_ν der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient. In erster Näherung bietet dieser Zusammenhang die Grundlage für die quantitative Interpretation des Infrarotspektrums, da die Absorption direkt proportional zur Anzahl der

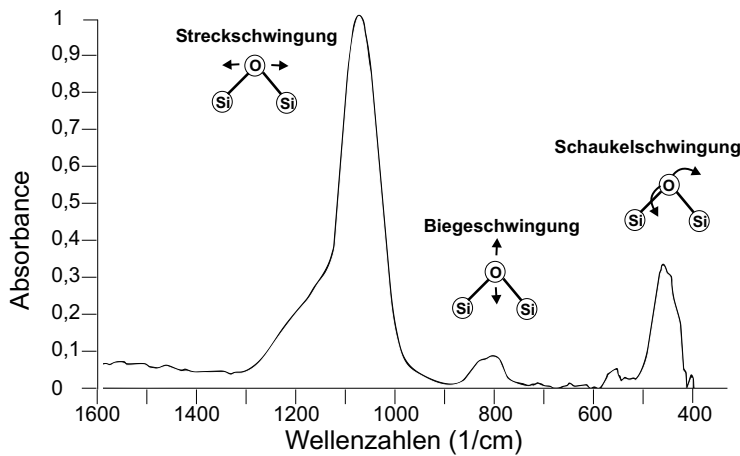


Abbildung 3.4.: Typisches FTIR-Spektrum eines SiO₂ Films (mit CVD hergestellt). Man sieht drei Si-O-Si Schwingungsbanden [59]. Zur Verdeutlichung sind die Bewegungen der Si und O-Atome für die drei Schwingungsmoden zusätzlich schematisch dargestellt.

schwingenden Dipole d ist. Der Reflexionsanteil bildet dann einen konstanten Hintergrund. Eine heute weit verbreitete Möglichkeit der Messung von Infrarotschwingungsspektren bietet die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR). Die Einzelheiten dieser Methode sind sehr ausführlich beispielsweise in [64] dargestellt. Hier soll nur kurz auf die wichtigsten Begriffe und Beziehungen eingegangen werden, die in diesem Zusammenhang auftreten. Anstelle eines konventionellen Gitterspektrometers wird bei der FTIR ein Michelson-Interferometer genutzt, um die Auflösung der Wellenlänge zu erreichen. Gemessen wird dabei nicht direkt die Transmission $T(\nu)$, sondern das sogenannte Interferogramm $I(\delta)$. Dieses entsteht durch Interferenz des transmittierten Lichts mit einem Referenzstrahl, der über einen Strahlteiler zunächst vom Hauptstrahl geteilt wird und über einen beweglichen Spiegel geleitet wird. Der Referenzstrahl hat damit eine feste Weglängendifferenz δ zum Hauptstrahl, die von der Position des Spiegels abhängt. Für eine bestimmte Wellenlänge ist die gemessene Intensität I' in Abhängigkeit von δ beschrieben durch:

$$I'_{\nu}(\delta) = \frac{1}{2} I_0 [1 + \cos(2\pi\delta\nu)] \quad (3.4)$$

Durch konstruktive und destruktive Interferenz der beiden Strahlengänge wird $I'_{\nu}(\delta)$ mit dem Term $(\delta \cdot \nu)$ moduliert. Das Interferogramm ist nun das Integral dieser Intensitätsfunktion über alle δ . Dies ist genau die Fouriertransformierte des gesuchten Transmissionsspektrums $T(\nu)$. Durch inverse Fouriertransformation kann das Transmissionsspektrum $T(\nu)$ aus dem Interferogramm rechnerisch zurückgewonnen werden. Dies ist mit der heute zur Verfügung stehenden Rechenleistung mit einem Standard-PC ohne weiteres möglich. Die FTIR-Methode bietet gegenüber der konventionellen Gitterspektroskopie durch die parallele Messung aller Wellenlänge und wesentlich kürzere Meßzeiten entscheidende Vorteile im Signal-Rauschverhältnis.

3. Untersuchungen an dünnen SiO_x-Schichten

Spezies	Modifikation	Streckschwingung (cm ⁻¹)	Biegeschwingung (cm ⁻¹)	Schaukelschwingung (cm ⁻¹)
Si-O	Si-O-Si in SiO ₂	1093[54], 1080[65, 60], 1076[66], 1075[67]	820-810[66], 810[67]	507-457[66], 460[68], 450[67]
	Si-O-Si in SiO	1000[54]		
	Si-O-Si in a-Si:H	965[69], 940[65]	650[65]	500[65]
	Si-O ₄	1092 [70]		
	Si-O ₃ -Si	1066[70]		
	Si-O ₂ -Si ₂	1038[70]		
	Si-O-Si ₃	1000[70, 60]		
	(SiO) _n -Ringe	880[71]		
	Si ₂ O ₃	870-880[72]		
	α-Cristobalite	1147 [73], 1225 [74]		
Si-H	(O ₃)-Si-H	2250[75, 76], 2265[68, 77]	875[65, 68]	
	(SiO ₂)-Si-H	2190[75], 2195[68, 77]	850[65], 840[75]	
	(Si ₂ O)-Si-H	2080[76], 2090[75], 2100[68, 77]	800[75]	
	(Si ₃)-Si-H	2000[75], 2000[68, 77]	630[65]	
	(O ₂)-Si-H ₂	2200[76]		
	(SiO)-Si-H ₂	2130[76]		
	(Si ₂)-Si-H ₂			
O-H	Si-O-H	3650[72, 75]	930[54]	
	H-O-H	3400[72]		

Tabelle 3.1.: Zusammenstellung der relevanten TO-Infrarot-Absorptionsmaxima (angegeben ist jeweils ν in cm⁻¹). Die Werte wurden den angegebenen Literaturstellen entnommen. Meist werden leicht unterschiedliche Angaben gemacht. Im Fall der Si-O-Si Streckschwingung und der -Si-H Streckschwingung sind die genauen Werte von der Stöchiometrie des Gesamtsystems (x) abhängig [68].

3.2.3. Anwendung der FTIR auf die Untersuchung von Siliziumsuboxiden

Für das Si-O System können drei Schwingungsmodi identifiziert werden: die Streckschwingung, die Biegeschwingung und die Schaukelschwingung. Abbildung 3.4 zeigt ein typisches Schwingungsspektrum einer mit CVD hergestellten SiO₂-Schicht. Deutlich zu erkennen sind die drei Schwingungsbanden des Si-O-Si. Diese sind charakteristisch für alle oxidischen Siliziumverbindungen. Besonders ausgeprägt ist die asymmetrische Streckschwingung, deren Position im Folgenden mit ν_{SiO} bezeichnet wird. Die Positionen der Maxima für die relevanten Schwingungen in SiO_x-Schichten sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Für die Si-O und die Si-H Schwingung sind teilweise sehr unterschiedliche Werte berichtet. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß es eine Vielzahl von Möglichkeiten gibt, solche Oxide herzustellen, die sich in den Eigenschaften oft stark unterscheiden. So werden beispielsweise in SiO₂ Werte für ν_{SiO} zwischen 1093 cm⁻¹ und 1075 cm⁻¹ berichtet. Für gutes thermisches Oxid liegt dieser Wert zwischen 1080 cm⁻¹ und 1085 cm⁻¹ [54]. Ein Einflußfaktor ist die Stöchiometrie des Oxids. Einige Autoren berichten eine lineare Abhängigkeit der Position ν_{SiO} vom Stöchiometriewert x [68, 77]:

$$x = 0,02 \left(\frac{\nu_{SiO}}{\text{cm}^{-1}} \right) - 19,3 \quad (3.5)$$

Oft wird dieser Zusammenhang auch zur Bestimmung der Stöchiometrie benutzt [77]. Die Stöchiometrie allein ist allerdings nicht der einzige Einflußfaktor auf die Position von ν_{SiO} . Die genaue Position ist unter anderem auch von der Dichte des Oxids abhängig [54]. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß durch die Herstellungsbedingungen (Temperaturbehandlung oder Herstellung bei stark geheiztem Substrat) lokale Disproportionierung eintreten kann, die bei gleicher absoluter Stöchiometrie eine Verschiebung der Frequenz durch Änderung der lokalen Bindungsverteilung bewirkt [69]. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit die Stöchiometrie unabhängig mit RBS bestimmt (Kapitel 3.1). Dennoch können mit der Infrarotspektroskopie wertvolle Informationen über die Struktur der Schichten gewonnen werden (Kapitel 3.2.4). Anschließend wird in Kapitel 3.2.7 ein Modell entwickelt, welches es erlaubt, unter definierten Randbedingungen über die Position ν_{SiO} auf den Grad der Disproportionierung zu schließen.

3.2.4. Infrarotoptische Charakterisierung der aufgedampften SiO_x-Schichten

Alle gezeigten IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS66v Fourier-Transformations Infrarot-Spektrometer gemessen. Als Detektor wurde ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) Detektor und ein Kaliumbromid (KBr) Strahlteiler verwendet. Der Detektor ermöglicht Messungen bis etwa 600 cm⁻¹. Die Si-O-Si Schaukelschwingung kann deshalb nicht gesehen werden. Die Messung erfolgt jeweils in Transmission unter senkrechtem Einfall, so daß nur die TO-Mode der entsprechenden Schwingung sichtbar ist [66]. Die Einkoppelung wird in allen Fällen von der Substratseite her vorgenommen. Bei Messung unter Vakuum kann das Auftreten der CO₂-Bande und der H₂O-Banden aufgrund von Luftfeuchtigkeit unterdrückt werden. Alle Messungen

3. Untersuchungen an dünnen SiO_x -Schichten

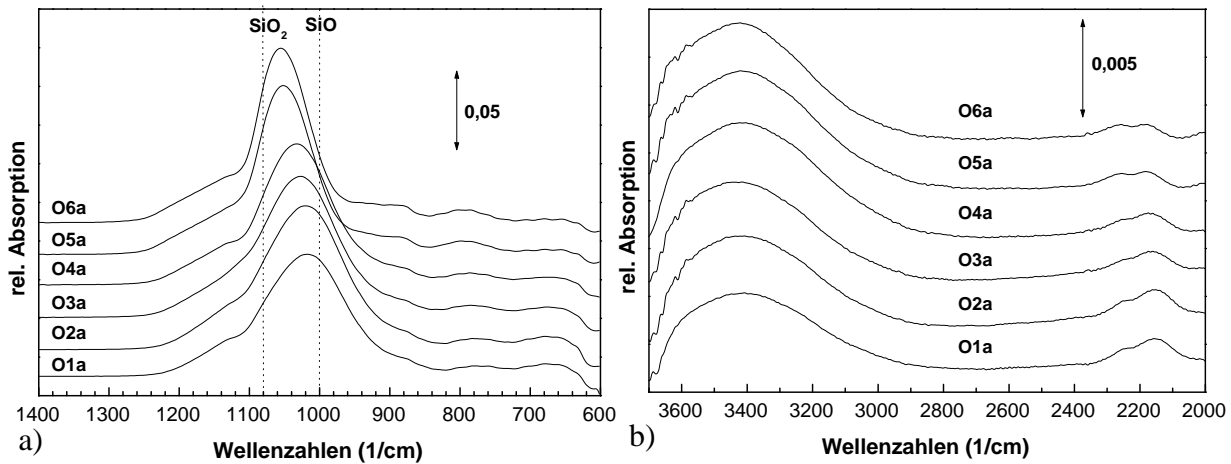


Abbildung 3.5.: Infrarotspektren für die Probenserie O1a-O6a. Dargestellt sind a) die Si-O-Si Streckschwingung und b) der Bereich der Si-H und -OH Streckschwingungen für die ungetemperten Proben.

wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die gezeigten Spektren sind jeweils auf eine Referenzprobe normiert und in relative Absorption umgerechnet (siehe Gln. 3.3). Als Referenzprobe wird hierbei ein unbeschichtetes Stück Silizium vom gleichen Typ verwendet. Zur besseren Darstellung mehrerer Spektren in einem Diagramm ist jede Meßkurve zur vorherigen jeweils um eine Konstante verschoben dargestellt. Die relativen Höhen der einzelnen Maxima sind dadurch aber nicht beeinflusst. Aus diesem Grund wird auch keine absolute Y-Achse angegeben. Stattdessen ist im Diagramm jeweils ein Maßstabsbalken abgedruckt. Dieser Maßstab ist so gewählt, daß der Wert '1' einer Absorption von 90% des Primärstrahls entspricht (wegen $A = -\log_{10}(T)$). Bei doppelseitig polierten Substraten treten außerdem Interferenzen auf, die ausschließlich auf die Dicke des Substrats zurückzuführen sind und nichts mit der SiO_x -Schicht selbst zu tun haben. Aus diesem Grunde sind in den gezeigten Spektren für doppelseitige Substrate (O1a-O6a und N1) diese Interferenzen durch Fourier-Filterung entfernt worden.

Abbildung 3.5 zeigt die Infrarotspektren der Probenserie O1a-O6a. Diese sind identisch mit den Proben O1-O6, nur sind sie auf einem doppelseitig polierten Wafer abgeschieden, da für diesen Fall eine präzisere Infrarotmessung möglich ist. Bei einseitig aufgerauhten Substraten ergibt sich durch die frequenzabhängige Streuung eine schlecht definierte Grundlinie [78, Kapitel 3], die nur zum Teil korrigiert werden kann.

Deutlich zu sehen ist in Abbildung 3.5a die Si-O-Si Streckschwingung des Oxids. Es ist auch zu erkennen, daß die Position der Schwingung für die Probe O1a (1020 cm^{-1}) im Vergleich zu Messungen anderer Autoren (1000 cm^{-1} [54, 60]) deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Dies deutet darauf hin, daß möglicherweise kein SiO sondern ein Suboxid SiO_x mit $x \geq 1$ vorliegt oder das aufgedampfte Oxid bereits ohne zusätzlichen Tempersschritt teilweise disproportioniert ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an Probe C1 erhalten, die bei einer Substrattemperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt worden war. Es lag die Vermutung nahe, daß der möglicherweise erhöhte Oxidationsgrad durch den Einbau von Wasser hervorgerufen wird, welches während des Verdampfens von den Kammerwänden desorbiert oder bereits vorher auf dem Sub-

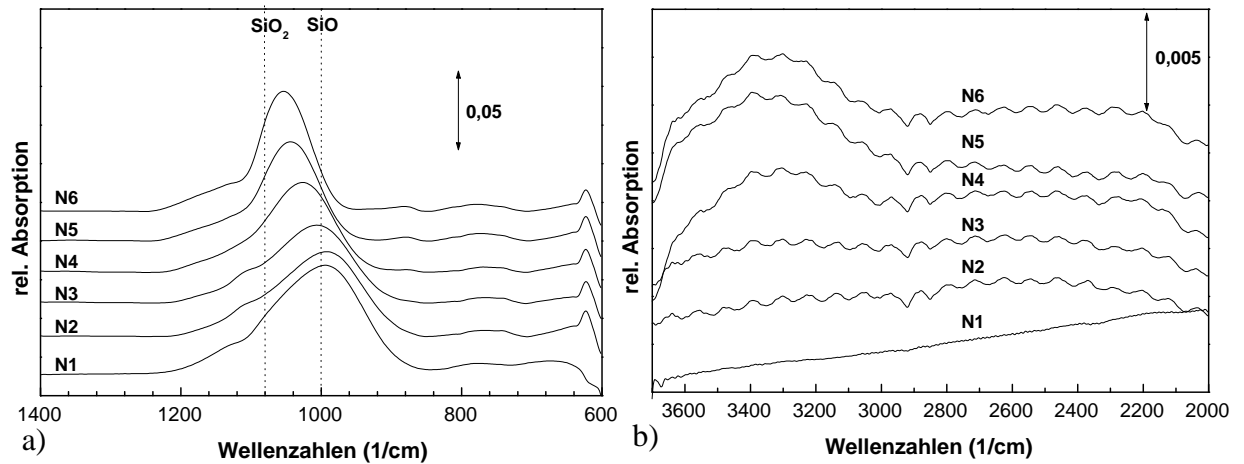


Abbildung 3.6.: Infrarotspektren für die Probenserie N1-N6. Dargestellt sind a) die Si-O-Si Streckschwingung und b) der Bereich der Si-H und -OH Streckschwingungen für die ungetemperten Proben.

strat vorhanden ist. Aus diesem Grund wurde eine Regelung der Substrattemperatur auf 100 °C für die Proben O1-O6 vorgesehen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist mit der Anlage nicht möglich. Die Erhöhung der Substrattemperatur auf 100 °C bringt zwar eine Verbesserung, der Effekt kann jedoch nicht vollständig verhindert werden, wie die Spektren in Abbildung 3.5a zeigen. Weiteren Aufschluß gibt der in Abbildung 3.5b dargestellte Spektralbereich. Es zeigt sich, daß zusätzlich zu Si-O Bindungen offenbar eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Si-OH und/oder H-OH Gruppen in den Proben zu finden sind. Schwingungsbanden bei 3650 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹ sind charakteristisch für das Vorhandensein solcher Bindungen [72], die untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Die Wasserstoffbrückenbindungen bedingen hierbei die Verbreiterung der Bande durch Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen. Aus diesem Grunde ist eine eindeutige Aufteilung in Si-OH und H-OH Anteile nicht mehr möglich. Im Bereich um 2000 cm⁻¹ können weitere Maxima identifiziert werden, die auf das Vorhandensein von Si-H Bindungen hindeuten, die zu unterschiedlich vielen Sauerstoffatomen rückgebunden sind [68]. Dies ist für SiO_x-Proben (auch a-SiO_x:H) die durch CVD hergestellt werden, durchaus üblich, da diese durch Zersetzung von Silan (Si-H₄) hergestellt werden und damit schon in den Ausgangsstoffen solche Bindungen vorhanden sind. Das Auftreten von Si-H Bindungen in thermisch aufgedampften Proben kann jedoch als äußerst ungewöhnlich angesehen werden, da weder in der Anlage noch bei der Lagerung Wasserstoff mit der Probe in Kontakt gebracht wurde. Die einzige Quelle für Wasserstoff ist das in der Luft vorhandene Wasser. Das Aufbrechen einer O-H-Bindung des Wassers erscheint jedoch selbst durch eine freie Si-Bindung aus chemischer Sicht recht unwahrscheinlich. Möglicherweise entstehen die Bindungen im Zusammenhang mit einer Oxidation an der Oberfläche. Ähnliche Beobachtungen haben Higo et. al. [79] an aufgedampften SiO Schichten gemacht. Sie schlußfolgern allerdings, daß die Ausbildung der Si-H Bindungen schon während des Verdampfungsvorganges mit dem in Restgas vorhandenen Wasser geschieht. Dies kann allerdings anhand der hier vorgestellten Ergebnisse ausgeschlossen werden: Zur Klärung des Sachverhalts trägt das Infrarotspektrum der Proben

N1-N6 in Abbildung 3.6 bei. Diese Probenserie wurde unter den gleichen Aufdampfbedingungen hergestellt wie O1a-O6a, jedoch wurde die Geometrie leicht modifiziert, so daß ein relativ senkrechter Aufdampfwinkel eingehalten wurde (siehe Kapitel 2.4.2). Alle anderen Parameter, wie zum Beispiel die Weglänge, die ein Molekül vom Verdampfer bis zum Substrat zurück legen muß, wurden beibehalten. Für die Proben N2-N6 sind leider keine Messungen mit doppelseitig poliertem Substrat vorhanden. Die Probe N1 zeigt weder Hinweise auf Si-H noch auf -OH Bindungen im Infrarotspektrum. Hiermit kann als erwiesen gelten, daß die Si-H und -OH Anteile von Probe O1a nicht aus dem Vakuumsystem stammen, da er sonst auch in Probe N1 zu finden sein müßte. Es scheint vielmehr folgende Interpretation zuzutreffen:

Die Proben, die unter schrägem Aufdampfwinkel hergestellt wurden, bestehen aus einem Netzwerk mit leicht verminderter Dichte, welches in einem größeren Maße winzige Löcher enthält. Solche Proben kann man auch als porös bezeichnen. Ein ähnliches Verhalten wird an Siliziumoxid beobachtet, welches mittels Elektronenstrahls verdampft wurde [72]. In einem porösen Material werden aufgrund der extrem vergrößerten Oberfläche Reaktionen sichtbar, die sonst nur auf der Oberfläche der Schicht ablaufen und deshalb unterhalb der Nachweisgrenze liegen. In den Poren adsorbiert zunächst Wasser aus der Luft. Pliskin [72] zieht auch die Möglichkeit in Erwägung, daß das Wasser mit dem SiO_2 reagiert und Si-OH Bindungen ausbildet. Ein Vergleich seiner Spektren mit den hier gezeigten läßt dies hier in geringerem Maße wahrscheinlich sein, da bei Pliskin ein zweites Maximum bei etwa 3650 cm^{-1} zu erkennen ist. Ein Auftreten von Si-H Bindungen wird von Pliskin allerdings nicht berichtet. Eine Erklärung für die unterschiedliche Mikrostruktur der Proben O1a und N1 bietet der sogenannte 'Self-Shadow-Effect' [52]. Dieser bewirkt, daß bei schrägem Aufdampfen bei niedrigen Temperaturen ein senkrecht aufgetroffenes Atom den dahinter liegenden Teil der Substratoberfläche gegen die ankommenden Atome abschirmt und so den Einbau von Löchern fördert. Ist die Mobilität der Spezies zu gering, um durch Oberflächendiffusion die Löcher zu schließen, so werden diese in die Schicht eingebaut. Hinweise auf ein solches Verhalten finden sich auch bei Priest [80], der eine wesentliche Zunahme der Schichtspannungen in schräg aufgedampften Filmen beim Belüften der Vakuumkammer berichtet. Dies führt bei Priest sogar zum Ablösen der Schicht vom Substrat, was allerdings an hier keiner Probe beobachtet wird. Novice [81] deutet die Zunahme der Spannungen mit der Adsorption von Wasser, welches dann die Oberfläche oxidiert. Genauere Untersuchungen der auftretenden Spannungen werden noch in Kapitel 6.2.2 beschrieben. Überträgt man die Deutungen von Novice auf die Ergebnisse von Hill [58], so gibt es Hinweise, daß auch die Verdampfung in schlechtem Vakuum bzw. hohem Sauerstoffpartialdruck zu ähnlichen Effekten führt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Infrarotuntersuchungen in Abbildung 3.6b. Auch hier ist das Auftreten einer -OH Bande oberhalb eines Sauerstoffpartialdruck $P_{\text{O}_2} = 1 * 10^{-5} \text{ mbar}$ (Probe N4) zu erkennen. Während allerdings bei den Proben N1-N6 die Porösität mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt, scheint dies auf die Proben O1a-O6a (Abb. 3.5) keine Auswirkungen zu haben, da die Höhe der -OH-Bande etwa gleich bleibt. Die Verschiebung der Si-H Bande zu höheren Frequenzen läßt sich dagegen gut durch den zunehmenden Oxidationsgrad erklären, der die Rückbindung der Si-H Gruppen mit Sauerstoff beeinflusst. Weiter fällt auf, daß die Proben O6a und N6, die nach der RBS Messung stöchiometrisches SiO_2 sind, in der Position des Maximums dennoch deutlich vom Wert für SiO_2 (1080 cm^{-1} [65]) nach unten abweichen. Auch dies läßt sich mit einer verminderten Dichte aufgrund von Porösität erklären [54], die eine Verschie-

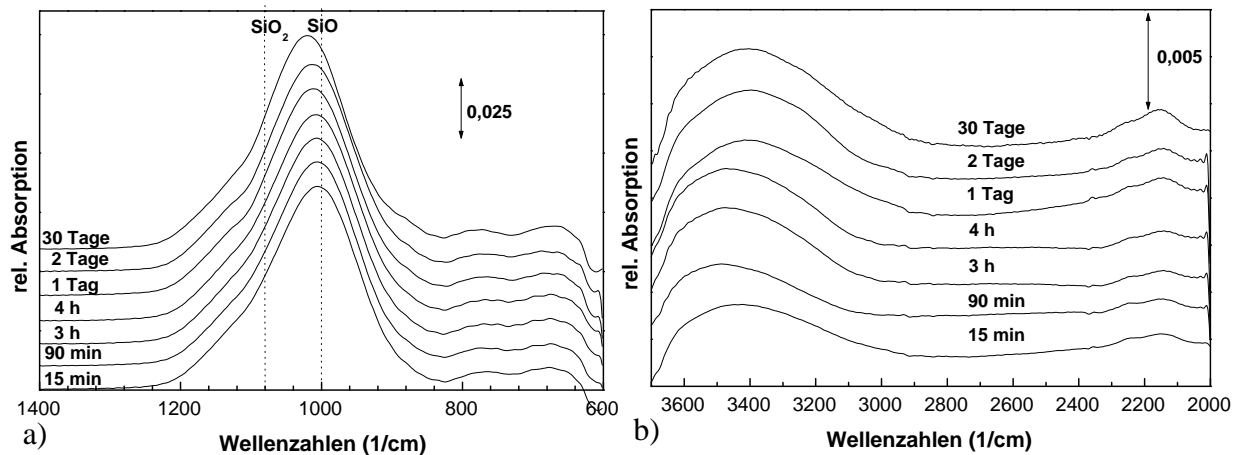


Abbildung 3.7.: Infrarotspektren für die Probe O1b. Dargestellt sind a) die Si-O-Si Streckschwingung und b) der Bereich der Si-H und -OH Streckschwingungen. Die einzelnen Spektren wurden in den angegebenen Zeitabständen aufgenommen.

zung zu niedrigeren Frequenzen bewirkt. Für Schichten mit wenig Sauerstoff dagegen (O1a) überwiegt die Oxidation an der durch Porösität vergrößerten Oberfläche, welche ihrerseits eine Verschiebung der Si-O-Bande zu höheren Frequenzen bewirkt.

3.2.5. Untersuchungen zur Stabilität von SiO_x -Schichten

Wenn die in Kapitel 3.2.4 gegebene Interpretation zutrifft und sämtliche Effekte der schräg aufgedampften Probe erst nach Belüften der Probenkammer durch den Einfluß der Atmosphäre eintreten, so müßte sich eine zeitliche Änderung messen lassen. Um dies zu überprüfen wurde eine weitere SiO_x -Probe (O1b) hergestellt, deren Herstellung analog zu Probe O1 erfolgte. Diese wurde nach dem Belüften innerhalb von 15 Minuten in das Infrarotspektrometer eingebaut und dort gemessen. Die ersten drei Messungen erfolgen bei evakuiertem Spektrometer, d.h. die Probe wurde zwischendurch im Vakuum gelagert. Zwischen allen anschließenden Messungen wurde die Probe an Luft gelagert. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Man kann deutlich eine Zunahme der Si-H Schwingungen sehen. Auch im Bereich der -OH Schwingungen ist eine Zunahme zu erkennen. Des weiteren ist eine leichte Verschiebung des Maximums der Si-O-Si Streckschwingung ersichtlich. Zu besserer Darstellung sind für alle Meßkurven jeweils die integrierte Absorption der SiO und -OH Banden errechnet und normiert in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Normierung ist jeweils auf den ersten Meßwert bezogen. Die relative Höhe des jeweiligen Maximums verhält sich dabei jeweils exakt analog zur integrierten Absorption und ist deshalb nicht mit dargestellt. Zwischen den ersten drei Messungen erkennt man zunächst eine deutliche Abnahme von ca. 13% für den Anteil der OH-Gruppen. Es liegt also zumindest ein erheblicher Teil tatsächlich als gebundenes Wasser und nicht als Si-OH vor. Deshalb läßt sich durch eine Lagerung im Vakuum der Prozeß der Anlagerung wenigstens teilweise umkehren. Ab der vierten Messung (nach drei Stunden, davon zwei Stunden im Vakuum)

3. Untersuchungen an dünnen SiO_x-Schichten

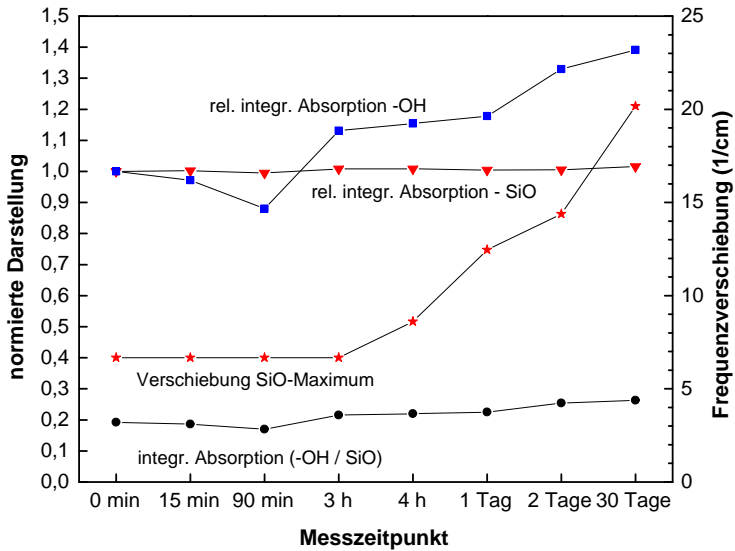


Abbildung 3.8.: Normierte Darstellung für Probe O1b. Angegeben sind integrierte Absorption der -OH und -SiO Banden und das Verhältnis der beiden Integrale (linke Achse). Die Werte sind jeweils auf den ersten Meßwert normiert. Außerdem ist die absolute Frequenzverschiebung des SiO- Maximums angegeben, hierbei wird der Literaturwert für SiO (1000 cm⁻¹) als Nullpunkt angenommen (rechte Achse).

nimmt der OH-Anteil um insgesamt 40% stetig zu. Die integrierte Absorption der SiO-Bande dagegen ändert sich kaum. Dennoch ist eine deutliche Frequenzverschiebung bis zu 1020 cm⁻¹ erkennbar, welche, wenn man sie allein auf eine Oxidation zurückführt, auch eine meßbare Auswirkung auf die integrierte Absorption haben sollte. Für eine Vergleichsprobe mit senkrechter Aufdampfgeometrie (N1) wird keine zeitlichen Änderungen des Spektrums beobachtet.

Des Weiteren werden Stücke der Proben O1b und N1 für jeweils 5 Minuten 80 °C heißer RCA1-Lösung (NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:1:5) oder SPM Lösung (H₂O₂:H₂SO₄ = 1:1) ausgesetzt. Diese Reinigungslösungen werden üblicherweise beim Waferbonden eingesetzt, welches in Kapitel 6 beschrieben wird und die Herstellung vergrabener Schichten erlaubt. Bei in schlechtem Vakuum sehr langsam aufgedampften Schichten (ca. 1 nm/min) wird in RCA Lösung ein komplettes Auflösen der Schicht beobachtet. Aus diesem Grund soll das Verhalten der Schichten in den jeweiligen Reinigungslösungen mit Infrarotspektroskopie untersucht werden. Für die Probe N1 kann sowohl bei den -OH als auch bei den -SiH Schwingungen kein wesentlicher Beitrag gemessen werden. Eine Behandlung mit RCA-Lösung ändert das Spektrum der Probe nicht wesentlich, es kann lediglich ein leichter Anstieg der -OH Bindungen abgeleitet werden. Probe O1b ändert sich bei Behandlung mit SPM Lösung so gut wie nicht. Eine Behandlung mit RCA Lösung dagegen führt überraschenderweise zu einem Anstieg der -SiH Anteile um etwa 35% aber zu einer Abnahme des -OH Anteile um 64% (Abb.3.9). Üblicherweise bilden sich bei einer RCA Behandlung von Siliziumoberflächen hydrophile Si-OH Endgruppen aus. Außerdem ist bei RCA-Behandlung eine Verschiebung des SiO-Maximums von 1014 cm⁻¹ auf 1020 cm⁻¹ zu beobachten. Die SiO_x-Schicht wird offenbar von der aggressiven RCA Lösung stärker angegriffen als von der schwefelsäurehaltigen SPM Lösung. Bei der RCA-Behandlung werden -OH Gruppen abgebaut und die Oberfläche des SiO_x weiter oxidiert. Die Bildung von weiteren -SiH Gruppen deutet darauf hin, daß diese tatsächlich im Zusammenhang mit der Oxidation der Oberfläche entstehen.

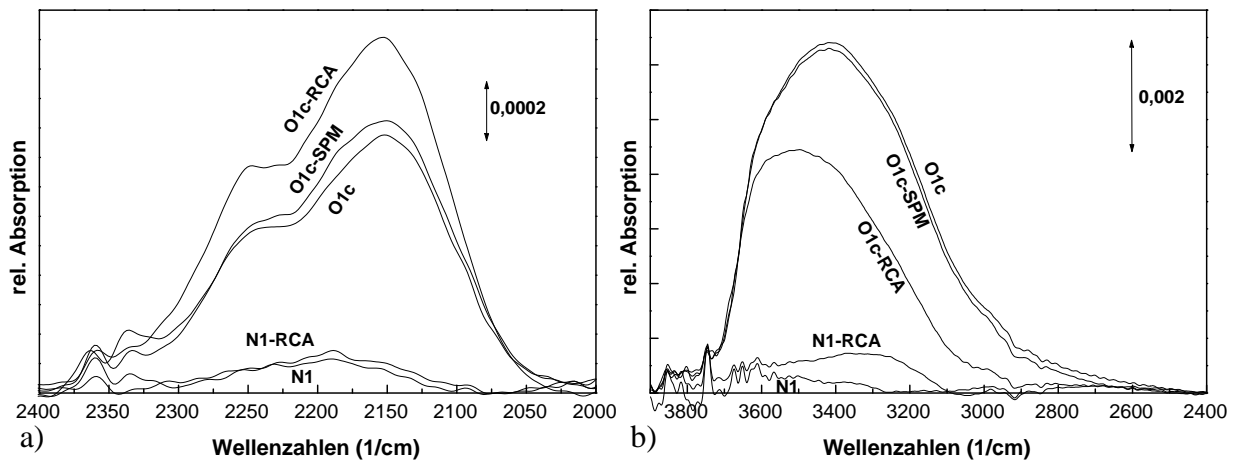


Abbildung 3.9.: Infrarotspektren für die Probe O1b. Dargestellt sind a) die Si-H Streckschwingung und b) der Bereich -OH Streckschwingungen. Die einzelnen Spektren sind nach Behandlung mit der angegebenen Reinigungslösung gemessen.

3.2.6. Einfluß der Temperaturbehandlung

Die Temperaturbehandlung der SiO_x -Schichten hat einen wesentlichen Einfluß auf das Infrarotspektrum. Aus diesem Grund wurden Infrarotmessungen auch an Proben durchgeführt die für jeweils eine Stunde einer gezielten Temperaturbehandlung (Temperung) unterzogen wurden. Als Referenzprobe wird dabei jeweils ein unbeschichtetes Stück Silizium aus der gleichen Charge verwendet, welches den gleichen Temperaturzyklus durchlaufen hat. So können spektrale Effekte, die auf Änderungen im Substrat zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden. Die Temperung erfolgte entweder im Vakuum (O1a-O6a und N1) oder unter Argondurchfluß (N2-N6). In jedem Fall wurde eine Oxidation der Probe während des Tempervorganges durch eine sauerstofffreie Atmosphäre verhindert. Dies kann durch die RBS Messungen 3.1 bestätigt werden. Die im Vakuum getemperten Proben wurden ca. eine Woche nach ihrer Herstellung in ein Quarzröhrchen eingeschmolzen, welches zuvor auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert worden war.

Abbildung 3.10 zeigt die Spektren der Probe O1a, die ohne Sauerstoff mit schrägem Aufdampfen hergestellt ist. Es zeigt sich, daß die gebundenen -OH Gruppen bei einer Temperung von 400°C bereits vollständig verschwunden sind. Da die Spektren einige Tage nach der Temperung gemessen sind, ist dieser Prozeß offenbar irreversibel, denn sonst müßten nach der Temperung durch das Wasser in der Atmosphäre wieder -OH-Gruppen angelagert werden. Dies konnte jedoch auch bei einer wiederholten Messung nach einigen Wochen nach Lagerung an Luft nicht beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, daß durch Temperung bereits bei 400°C eine Umstrukturierung stattfindet, die eine Verdichtung und Kompaktierung der Schicht zur Folge hat. Eine Verbesserung der Härte von aufgedampften SiO -Schichten wird von Holland bereits bei 180°C - 200°C berichtet [82]. Die Möglichkeit einer Verdichtung durch Temperaturbehandlung wird für ein CVD Oxid von Pliskin [54] auch in Betracht gezogen. Er deutet die Anzahl der -OH-Gruppen als direktes Maß für die Porösität der Schicht. Die Maxima zwischen 2000 und 2400 cm^{-1} verschwinden erst bei einer Temperung von 700°C vollständig. Vorher ist eine Umordnung zu

3. Untersuchungen an dünnen SiO_x -Schichten

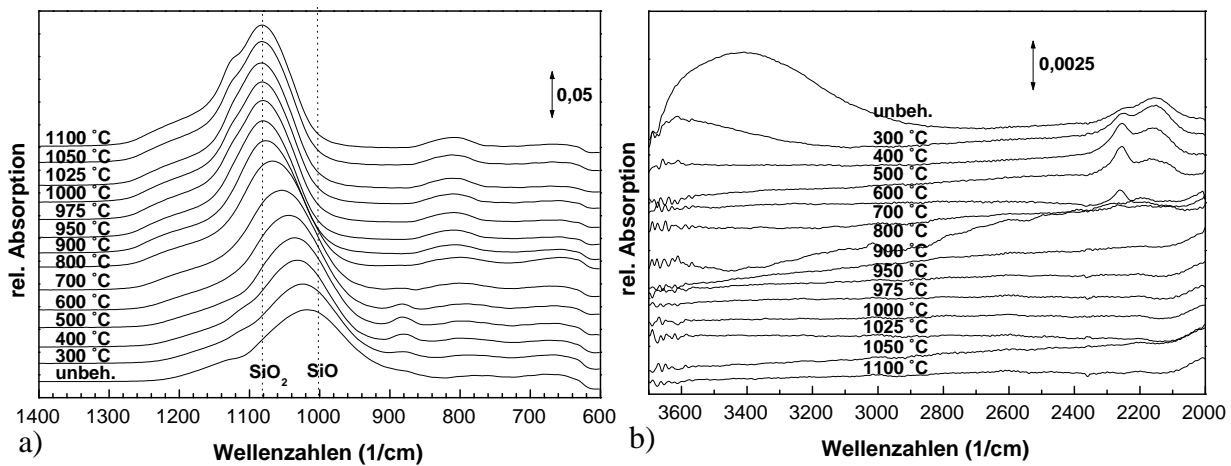


Abbildung 3.10.: Infrarotspektren für die Probe O1a. Dargestellt sind a) die Si-O-Si Streckschwingung und b) der Bereich der Si-H und -OH Streckschwingungen. Die Proben sind eine Stunde bei der angegebenen Temperatur im Vakuum getempert und danach unmittelbar abgekühlt. Die ungetemperte Probe ist mit 'unbeh.' bezeichnet.

beobachten, in der ein Maximum bei etwa 2265 cm^{-1} zunächst deutlich zunimmt, während das Maximum bei etwa 2190 cm^{-1} abnimmt. Dies kann als eine Umordnung der Rückbindungen des Siliziums gedeutet werden. Hierbei werden (SiO_2) -Si-H-Strukturen in (O_3) -Si-H-Strukturen umgebildet. Das ist ein Hinweis darauf, daß die Probe entweder während des Tempervorgangs unmittelbar an der Oberfläche doch weiter oxidiert oder aber eine Disproportionierung des SiO_x einsetzt, welches die Rückbindungen der Si-H Strukturen beeinflusst. Aus dem Fehlen weiterer Maxima bei 2000 und 2080 cm^{-1} kann geschlossen werden, daß die Si-H Gruppen tatsächlich auf der Oberfläche einer porösen Struktur sitzen, welche einen stärkeren Oxidationsgrad hat als das Innere der Probe (vergl. RBS Messungen Kapitel 3.1). Weiterhin tritt ein Maximum bei etwa 880 cm^{-1} auf. Dieses wird von einigen Autoren als Si_2O_3 [72] oder als Ringschwingungen von $(\text{SiO})_n$ -Ringen [71] interpretiert. Da dieses Maximum aber beim Tempern gleichzeitig mit dem Wasserstoff bei 600 °C verschwindet und von der Höhe etwa mit der Struktur bei 2190 cm^{-1} korreliert, scheint eine Interpretation als Biegeschwingung des (O_3) -Si-H nach [83, 84] wahrscheinlicher. Dies wird auch bestätigt durch die Tatsache, daß eine solche Bande für Probe N1 nicht beobachtet wird (vergl. Abb. 3.11b). Eine weitere Bande bei etwa 1140 cm^{-1} , die sich ab einer Temperatur von 1050 °C ausbildet, allerdings erst bei 1100 °C deutlich ausgeprägt ist, wird von einigen Autoren [73, 74] auf die Bildung von α -Cristobalite zurückgeführt. Diese Interpretation ist allerdings nicht eindeutig und sollte mit anderen Meßmethoden bestätigt werden. Die Strukturen im Spektrum der 800 °C -Probe im Bereich 2000 - 3700 cm^{-1} sind wahrscheinlich auf eine Verschmutzung der Probenoberfläche zurückzuführen, die möglicherweise vom Abschmelzen der Quarzampullen herrührt. Diese Spektren sind nur der Vollständigkeit halber mit abgedruckt. Im Bereich der Si-O-Si Streckschwingung ist durch die Temperung eine Verschiebung der Maximumposition zu größeren Wellenzahlen zu beobachten. Dies ist sowohl für Probe O1a (Abb. 3.10a) als auch für Probe N1 (Abb. 3.11a) zu beobachten. Die Verschiebung setzt etwa

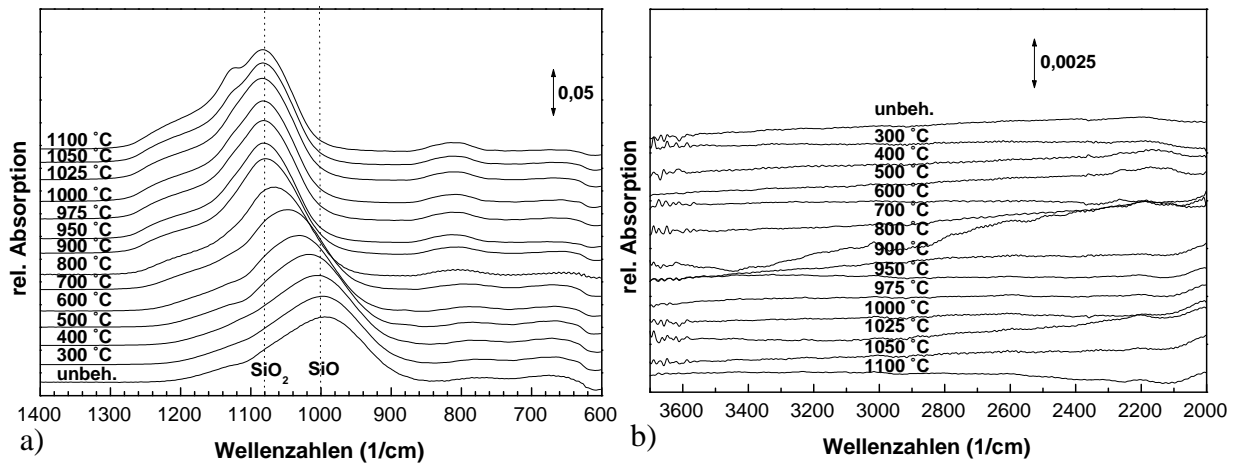


Abbildung 3.11.: Infrarotspektren für die Probe N1. Dargestellt sind a) die Si-O-Si Streckschwingung und b) der Bereich der Si-H und -OH Streckschwingungen. Die Proben sind eine Stunde bei der angegebenen Temperatur im Vakuum getempert und danach unmittelbar abgekühlt. Die ungetemperte Probe ist mit 'unbeh.' bezeichnet.

ab 400 °C ein und ist bei 950 °C vollständig bis zum Wert (1080 cm⁻¹) für SiO₂ erfolgt. Da die Umordnung des Oxids für die Bildung von Si-Kristalliten von entscheidender Bedeutung ist, wird darauf im folgenden Kapitel 3.2.7 genauer eingegangen.

3.2.7. Disproportionierungs-Modell für SiO-Bande der Infrarotabsorption

Eine Disproportionierung von SiO_x in Si und SiO₂ durch Temperaturbehandlung wird in vielen Arbeiten bestätigt [85, 47, 60, 86]. Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich allerdings mit dem genauen Ablauf der Disproportionierung und deren Zeit- und Temperaturabhängigkeit. Bis vor einigen Jahren gab es lediglich von Nesbit [44] Erklärungsversuche für diesen Mechanismus. Allerdings beschränkt sich seine Arbeit ausschließlich auf die Auswertung von kristallinen Siliziumausscheidungen. Es scheint jedoch anhand der in Kapitel 3.2.6 gezeigten Infrarotdaten eindeutig, daß bereits vor dem Auftreten von Siliziumnanokristalliten eine strukturelle Umordnung stattfindet, die sich als Disproportionierung deuten läßt. Auch frühere Untersuchungen an SIPOS (semi insulating polycrystalline silicon) zeigen eine Bildung von amorphen Siliziumausscheidungen bei Temperung bis 800 °C und eine Bildung kristalliner Bereiche etwa bei 900-1000 °C [87]. Diese Auffassung wird von Hinds [69, 88] geteilt, der ähnliche Untersuchungen an a-Si:H Schichten gemacht hat. Die Verschiebung des Maximums der Si-O-Si Streckschwingung deutet er als Disproportionierung des SiO_x nach der Reaktion:



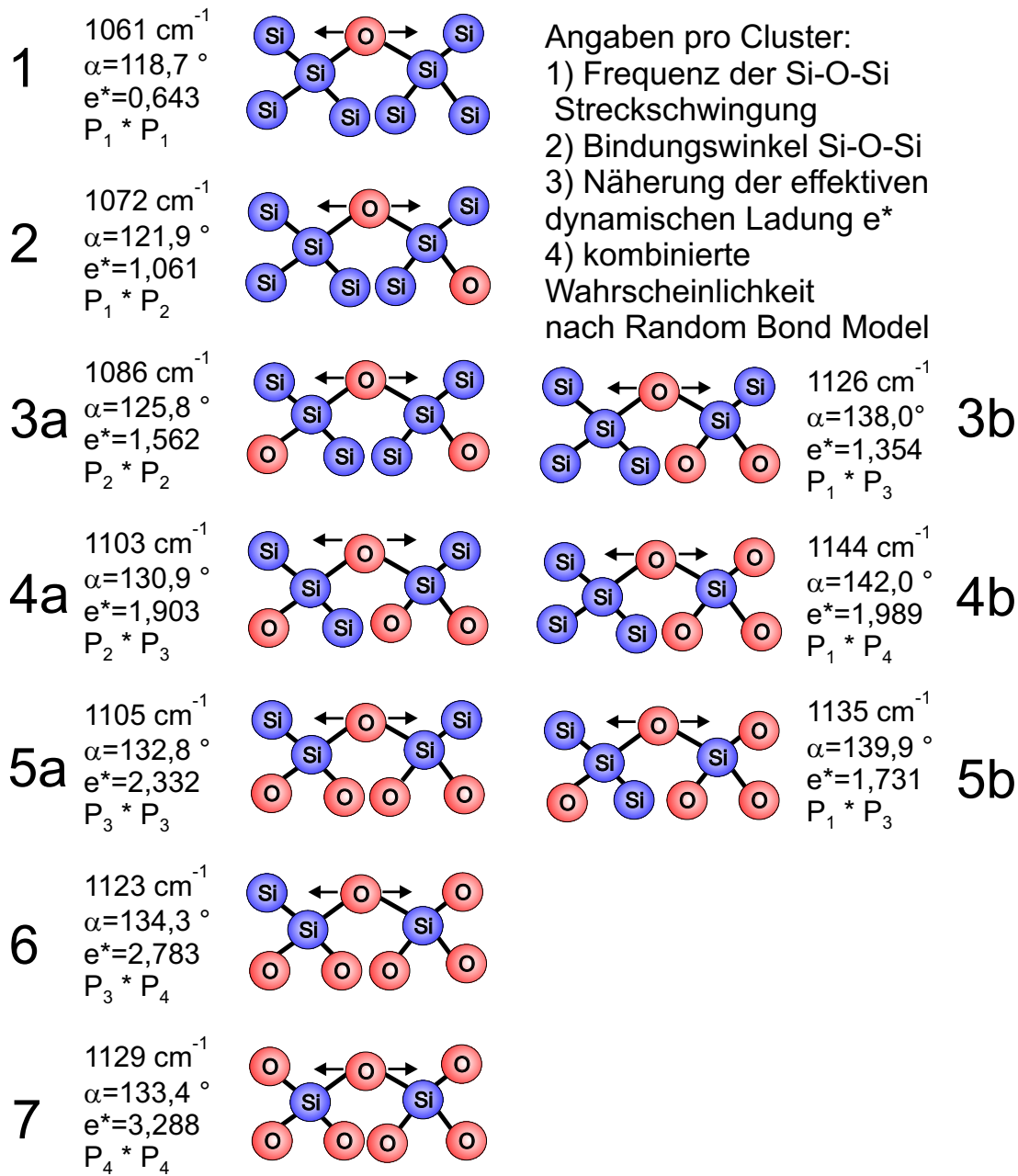
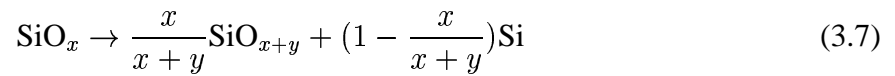


Abbildung 3.12.: Darstellung der verschiedenen Cluster in einem Netzwerk aus SiO_x. Dargestellt sind nur Cluster, die ein zentrales Sauerstoffatom haben und nicht aus Symmetriegründen identisch sind. Es gibt zunächst 7 verschiedene Cluster mit 1 - 7 Sauerstoffatomen, die aus der Verkettung von jeweils zwei Tetraedern entstehen. Für die Cluster 3,4,5 gibt es jeweils ein nicht identisches Cluster, das sich durch Umverteilung der Sauerstoffatome zwischen dem rechten und linken Tetraeder ergibt.

Eine unvollständige Reaktion beschreibt er als:



SiO_x zerfällt also in Silizium-Cluster und ein sauerstoffreicheres Suboxid SiO_{x+y} . Hierbei geht y von 0 bis $(2-x)$. Diese Cluster müssen bei niedrigen Temperaturen ($< 900 \text{ }^\circ\text{C}$) zunächst amorph sein, da mittels TEM keine Kristallite gefunden werden (vgl. Kapitel 4.1). Die Umsatzrate α ergibt sich dann zu $y/(2-x)$. Die Möglichkeit, daß sich zwei Suboxidphasen unterschiedlicher Stöchiometrie bilden, von denen sich eine dem SiO_2 und die andere dem Silizium annähert, schließt Hinds aus, da sich im IR-Spektrum dann zwei diskrete Maxima ausbilden müßten.

Um die Gründe für die Verschiebung des IR-Maximums zu verstehen, soll im Folgenden ein einfaches Modell entwickelt werden, welches die Position mit dem Grad der Disproportionierung korreliert. Hierfür werden die IR Spektren der Probe N1 (SiO) als Vergleichsspektrum benutzt, da nur für diese Probe Einflüsse durch Porösität und adsorbierte -SiH und -OH Gruppen ausgeschlossen werden können. Weiterhin wird angenommen, daß die mikroskopische Struktur des SiO der Verteilungsfunktion des Random-Bond-Modells (vgl. Kapitel 2.2.2) entspricht. Ein solcher Ansatz wird beispielsweise von Lisovskii [73] vertreten, der sein gemessenes Infrarotspektrum in vier Gauß'sche Anteile separiert und diese den möglichen Si-O-Tetraedern zuordnet, die im RBM vorkommen. Betrachtet man aber die zugrundegelegte Schwingung, die Si-O-Si Streckerschwingung, so wird deutlich, daß eine Zuordnung der Tetraeder nicht sinnvoll erscheint. Bei allen fünf möglichen Tetraedern des Random-Bond-Modells ist Silizium das Zentralatom. Da Sauerstoff immer zu zwei Siliziumatomen gebunden ist, wird deutlich, daß sich an der anderen Seite des Sauerstoffs ein weiterer Tetraeder befinden muß, welcher die Schwingung aus Symmetriegründen in gleichem Maße beeinflusst.

Ein einzelnes Sauerstoffatom in SiO_x ist immer zu zwei nächsten Siliziumatomen gebunden, unabhängig von der Stöchiometrie x . Eine Änderung der Schwingung mit der Stöchiometrie kann deshalb nur modelliert werden, wenn mindestens noch die übernächsten Nachbarn (d.h. die jeweils drei weiteren Nachbarn der angrenzenden Si-Atome) in das Modell mit einbezogen werden. Hierbei sind zehn verschiedene Cluster denkbar, die in Abbildung 3.12 abgebildet sind. Sieben ergeben sich zunächst durch Variation der Anzahl von übernächsten Sauerstoffnachbarn zwischen null und sechs. Dabei spielt es keine Rolle, an welcher Stelle das O am Si gebunden ist, da alle vier Bindungen des Si gleichwertig sind (sp^3 -Hybridisierung). Lediglich eine Verlagerung der O-Atome zwischen den beiden Tetraedern (links und rechts) hat eine Auswirkung auf die Schwingung. Dadurch ergeben sich drei weitere Cluster. Die Wahrscheinlichkeiten für das Vorkommen jedes dieser Cluster in einem SiO_x kann sehr einfach berechnet werden, da sich jedes Cluster aus zwei Tetraedern zusammensetzt. Dafür wird die Wahrscheinlichkeit des linken Tetraeders nach dem RBM mit der des rechten multipliziert. Addiert man alle Wahrscheinlichkeiten und zieht sie von eins ab, so ergibt sich eine elfte Funktion die das Vorkommen aller Cluster beschreibt, die als Zentralatom kein O-Atom haben. Diese haben keine Si-O-Si Streckerschwingung und für den betrachteten Bereich des Infrarotspektrums deshalb keine Auswirkung. Um aus der Verteilungsfunktion der Cluster, welche in Folgenden als 'Random-Cluster-Modell' bezeichnet wird, auf das Infrarotspektrum zu schließen, werden folgende Schritte durchgeführt: Zunächst wird die Schwingungsfrequenz für das zentrale O-Atom in der Si-O-Si Streckschwin-

gung mit einem semiempirischen Verfahren (PM3) [89] mit Hilfe des Programmpakets MOPAC [90] simuliert. Hierfür sind im Modell alle Randatome mit Wasserstoff abgesättigt. Um den Einfluß des Übergangs zum Festkörper zu berücksichtigen, wird eine feste Gauß'sche Verbreiterung der einzelnen Linien angenommen. Die Mittenfrequenz entspricht dabei jeweils der errechneten Frequenz für die verschiedenen Cluster (1,2,3,3a,4,4a,5,5a,6,7), die in Abbildung 3.12 angegeben sind. Der Wert für die Halbwertbreite wird hier zu 110 cm^{-1} angenommen, da dies die Halbwertbreite für SiO_2 ist (aus Probe N6), welche nach dem Modell nur aus Clustern des Typs 7 besteht. Eine Änderung der Halbwertbreite bis zu 75 cm^{-1} (Literaturwert für thermisches SiO_2) ändert dabei das Ergebnisspektrum nur unwesentlich. Das Spektrum ergibt sich anschließend aus der Summe der einzelnen Gaussanteile. Für die Gewichtung der einzelnen Anteile untereinander ist dabei der Absorptionsquerschnitt des Clusters wesentlich. Dafür wird eine Abhängigkeit der Absorptionsintensität wie in [91] angenommen:

$$I_{\text{SiO}} = \frac{2(\pi e^*)^2 N_{\text{SiO}}}{cn\mu\omega} \quad (3.8)$$

Hierbei ist I_{SiO} die Intensität der SiO-Streckschwingung, e^* die effektive dynamische Ladung des Dipols, N_{SiO} die Anzahl der schwingenden Dipole, c die Lichtgeschwindigkeit, n der Brechungsindex der Matrix, μ die reduzierte Masse des Sauerstoffatoms und $\omega = 2\pi f$ die Frequenz der Schwingung. In das Modell werden nun diejenigen Variablen mit einbezogen, die direkt vom Cluster abhängen. Dies sind e^* und ω . Die Variablen $2\pi/(c\mu)$ werden zu einer Konstante zusammengefaßt. Da nur die relativen Gewichtungen der Cluster errechnet werden, wird diese Konstante nicht berücksichtigt. Für N_{SiO} wird die kombinierte relative Wahrscheinlichkeit des Clusters nach dem Random Bond Modell angenommen. Der Brechungsindex n wird zunächst nicht berücksichtigt, weil er eine kollektive Eigenschaft der Schwingungen ist und keine weiteren Informationen über die Nahordnung der einzelnen Cluster zur Verfügung stehen. Ein Problem bereitet lediglich die Variable e^* , die von der Simulation nicht errechnet werden kann. e^* kann aber nach [75] aus den Partialladungen der beteiligten Atome abgeschätzt werden als:

$$e^* = f_c \left[\frac{\delta_{\text{Si}} - \delta_{\text{O}}}{2} \right] \quad (3.9)$$

Hierbei sind δ_{Si} und δ_{O} die Partialladungen des Sauerstoffs und des Siliziums in der jeweiligen Konfiguration. f_c ist die Koordinationszahl (2 für Sauerstoff). Da die Partialladungen des rechten und linken Siliziums in den Clustern nicht immer gleich sind, wird hieraus ein Mittelwert gebildet. Diese Abschätzung stellt tendenziell eher eine Überbewertung des Einflusses der Ladung dar, wie in [91] diskutiert wird. Die exakte Berechnung der e^* bereitet bis heute Probleme [92] und kann hier nicht genauer vorgenommen werden. Hierin liegt auch der größte Unsicherheitsfaktor der simulierten Spektren. Es zeigt sich allerdings, daß die Ladung zwar einen wesentlich Einfluß auf die Intensität der Schwingung hat, aber nur in geringem Maße die Frequenzverschiebung des Maximums beeinflusst. Die Partialladungen des Siliziums und des Sauerstoffs werden bei der Simulation mit der 'Mulliken' Methode berechnet. Die resultierenden e^* sind in Abbildung 3.12 mit angegeben.

Nach Addition aller Anteile mit der entsprechenden Gewichtung erhält man ein Spektrum, wel-

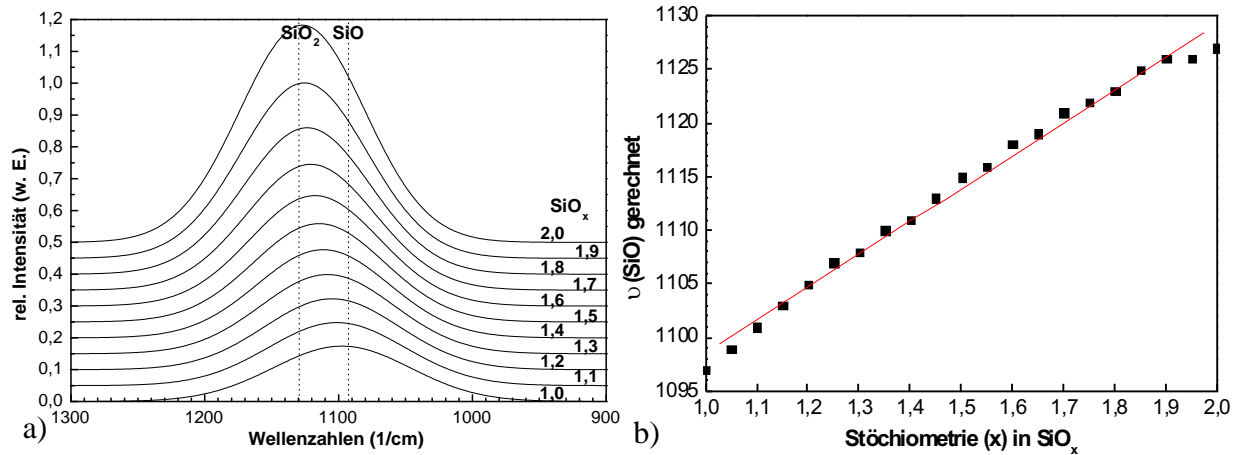


Abbildung 3.13.: a) Simulierte Infrarotspektren einer SiO_x -Probe in Abhängigkeit von x aus der Addition von 10 Gaussanteilen. Es kann eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden. b) Position ν der Si-O-Si Streckschwingung in Abhängigkeit der Stöchiometrie x einer SiO_x -Schicht. Die durchgezogene Gerade stellt die lineare Regression der Einzelwerte dar.

ches nur noch von der Stöchiometrie x abhängt (Abb. 3.13). Dies zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenzahlen, welche in erster Näherung linear mit der Stöchiometrie x ist. Das Modell zeigt eine Verschiebung des Maximums um insgesamt etwa 40 cm^{-1} bei einer Änderung der Stöchiometrie von $x = 1$ nach $x = 2$. Die tatsächlich beobachtete Verschiebung beträgt 80 cm^{-1} . Die Lage des Maximums entspricht damit in etwa dem erwarteten Bereich. Die absoluten Werte scheinen aber etwas zu hoch zu sein (der berechnete Wert für SiO liegt bei 1097 cm^{-1} während das experimentelle Spektrum ein Maximum bei 1000 cm^{-1} zeigt). In einer realen Probe spielt vor allem die unterschiedliche Terminierung eine Rolle, die in der Simulation mit Wasserstoff angenommen wurde. Außerdem hat die dielektrische Funktion der Matrix einen Einfluß auf die Schwingung, welche in der Simulation nicht berücksichtigt ist. Diese bewirkt tendenziell eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Intensität der einzelnen Banden in der Simulation scheint mit zunehmender Stöchiometrie erheblich zuzunehmen. Dies liegt zum einen daran, daß der absolute Sauerstoffanteil einer SiO_x -Probe mit der Stöchiometrie zunimmt (in der Simulation durch die Summe der relativen Wahrscheinlichkeiten berücksichtigt), wogegen bei einer Disproportionierung der Sauerstoffgehalt gleich bleibt. Dieser Effekt wird noch verstärkt durch die erwähnte Überbewertung der e^* . Letztlich hat auch die Matrixwechselwirkung (durch das n) noch einen Einfluß auf die Intensität. Aus diesen Gründen kann die Simulation in der hier gezeigten Form den Sachverhalt nur qualitativ beschreiben. Dennoch bieten die Daten der Simulation eine Möglichkeit, die Gründe für die gemessenen Frequenzverschiebungen beim SiO_x zu verstehen. Es kann festgestellt werden, daß das verwendete Modell in der Lage ist, die Verschiebung des Infrarotmaximums des SiO_x in Abhängigkeit von der Stöchiometrie x qualitativ zu erklären. Für eine quantitative Deutung müssen weitere Einzelheiten in das Modell mit einbezogen werden. Außerdem tritt bei hohem Sauerstoffgehalt eine Absorptionsschulter bei etwa 1150 cm^{-1} auf. Diese wird von einigen Autoren als Koppelung zwischen der TO- und der

LO-Mode gedeutet [66]. Auch dieser Effekt ist schwer quantitativ zu berücksichtigen. Hiermit wurde gezeigt, daß die Verschiebung des Maximums bei Temperung von SiO_x weitgehend mit einer strukturellen Umordnung bei der Verteilungsfunktion von einzelnen Clustern nach dem Random-Bond-Modell erklärt werden kann. Die hierbei berücksichtigten Effekte ergeben dabei eine Gesamtverschiebung die näherungsweise linear von der Stöchiometrie der SiO_x-Phase bei der Disproportionierung abhängt (siehe Abb.3.13b). Dies bestätigt die Annahmen und Messungen, die auch in anderen Arbeiten zugrundegelegt werden [88, 68, 65]. Die erhaltenen Ergebnisse können nun auch auf das Disproportionierungsverhalten des SiO_x angewandt werden. Wie zuvor gezeigt, kann diese als eine Phasenseparation beschrieben werden, bei der sich eine Siliziumphase und eine sauerstoffreichere SiO_x-Phase ausbildet, welche bei vollständiger Phasenseparation schließlich in SiO₂ übergeht. Da die sich bildende Si-Phase im untersuchten Teil des IR-Spektrums nicht gesehen werden kann (sie enthält keine Si-O-Si Bindungen), kann die Streckschwingung allein der sauerstoffreichen Phase zugeordnet werden. Über das eben entwickelten Modell kann die Verschiebung des Maximums also als Disproportionierungsreaktion gedeutet werden. Nimmt man für SiO einen Startwert von 1000 cm⁻¹ und für SiO₂ einen Endwert von 1080 cm⁻¹ an und teilt den dazwischenliegenden Bereich in lineare Einheiten ein, so kann die Stöchiometrie der sauerstoffreichen Phase näherungsweise berechnet werden als:

$$x = 1 + \frac{\left(\frac{\nu_{SiO}}{\text{cm}^{-1}} - 1000\right)}{80} = 1 + \alpha \quad (3.10)$$

Hierbei entspricht ν_{SiO} der Position des Maximums der Streckschwingung und α dem Umsatz der Reaktion ($\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$). (0 = keine Disproportionierung, 1 = vollständige Disproportionierung).

3.2.8. Disproportionierung von SiO_x

Wir haben nun eine Möglichkeit, die Disproportionierung des SiO_x schon in der amorphen Phase abzuschätzen, ähnlich der Methode von Hinds [88]. Dieser berichtet für a-Si:H eine sehr schnelle Reaktion in den ersten Sekunden einer Kurzzeittemperung (englisch: rapid thermal annealing, RTA), die sich anschließend verlangsamt. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß bei a-Si:H der schnell diffundierende Wasserstoff eine wesentliche Rolle bei der Disproportionierung spielt. Um dies zu untersuchen wir Probe N1a, welche nach den Infrarot- und RBS-Messungen die Stöchiometrie SiO hat und keinen Wasserstoff enthält, einer ähnlichen Temperaturbehandlung wie bei Hinds unterzogen. Die Probe wird in einem RTA-Ofen unter Stickstoffdurchfluß mit einer Heizrate von 200 K/s auf 900 °C erhitzt, für verschiedene Haltezeiten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder abgekühlt. Die Kühlrate im oberen Temperaturbereich beträgt dabei etwa 80 K/s. Bei kurzen Zeiten hat die Heiz- und Abkühlphase einen großen Einfluß. Hierfür wird angenommen, daß die effektive Temperzeit bis zu 2 Sekunde länger sein kann. Im Gegensatz zu Hinds wird die Probe deshalb nicht sequentiell getempert. Stattdessen werden 8 Probenstücke symmetrisch um den Wafermittelpunkt ausgewählt, die in der Zusammensetzung und Schichtdicke identisch sind. Die Ergebnisse der RTA-Temperung sind in Abbildung 3.14 abgedruckt. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung des Umsatzes aufgrund der Ungenauigkeit

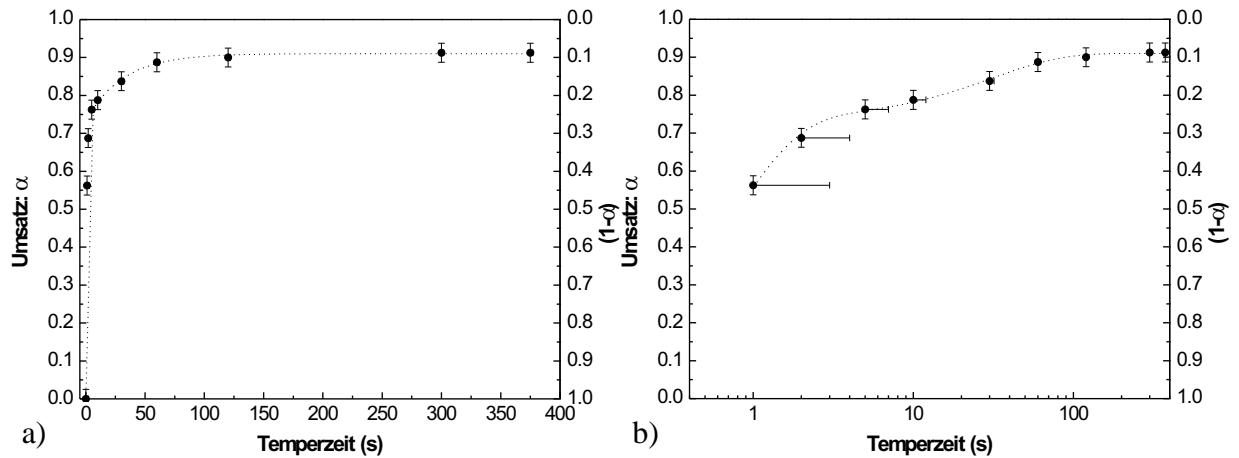


Abbildung 3.14.: RTA-Temperung (Rapid Thermal Annealing) der Probe N1a bei 900 °C. Umsatz der Disproportionierung für verschiedene Temperaturzeiten in Sekunden. Die gestrichelte Linie stellt eine exponentielle Anpassung der Werte $(1-\alpha)$ mit zwei unterschiedlichen Zeitkonstanten dar. a) lineare Darstellung, b) logarithmische Darstellung.

des Modells wird mit 5 % angenommen. Man erkennt deutlich, daß die Reaktion bereits nach einer Sekunde zu mehr als 50 % abgelaufen ist. Das Verhalten läßt sich für kurze Temperaturzeiten nicht mit einer einfachen exponentiellen Abhängigkeit beschreiben. Eine Anpassung mit zwei additiven exponentiellen Komponenten mit leicht unterschiedlichen Zeitkonstanten beschreibt das Verhalten jedoch relativ gut (siehe Abbildung 3.14 b). Hierbei ist eine Bestimmung der kurzen Zeitkonstanten aus dieser Messung durch die großen Fehler für kurze Temperaturzeiten nicht sinnvoll. Dennoch bestätigt dieses Ergebnis die Resultate von Hinds. Die sehr schnelle Disproportionierung ist also eine Materialeigenschaft des SiO und nicht durch eine erhöhte Diffusion durch den Wasserstoff in a-Si:H bedingt. Hinds nimmt an, daß nach anfänglicher schneller Disproportionierung um den entstandenen Si-Cluster eine Diffusionsbarriere aus SiO₂ ausgebildet wird, welche die Reaktion verlangsamt. Eine Erklärung für das Verhalten wäre aber auch folgende alternative Interpretation: Die anfängliche schnelle Disproportionierung geschieht durch lokales Umklappen zwischen Bindungen unmittelbar benachbarter Atome. Hierfür ist kein Massentransport nötig. Für den anschließenden langsameren Prozeß bestimmt schließlich die Diffusion des Sauerstoffs die Reaktionsgeschwindigkeit. Für Temperung von einer Stunde läuft die Reaktion bei 900 °C zu 100 % ab (siehe Spektren in Abb. 3.11). Für längere Temperaturzeiten (> 10 min) kann aus den Messungen für verschiedene Temperaturen die Temperaturabhängigkeit der Reaktion und damit eine effektive Aktivierungsenergie für den Prozeß der Disproportionierung berechnet werden. Hierfür wird der Umsatz α als Funktion der Temperatur für eine jeweils einstündige Temperung aus dem Infrarotspektrum ermittelt. Es wird dabei eine Reaktion erster Ordnung ohne Rückreaktion angenommen. Dann gilt:

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \Rightarrow k = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha) \quad (3.11)$$

3. Untersuchungen an dünnen SiO_x-Schichten

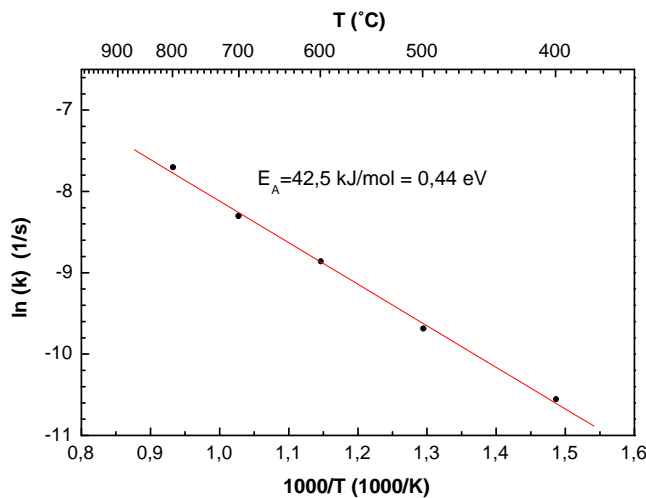


Abbildung 3.15.: Arrheniusplot für die Umsatzraten der Probe N1a in Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgetragen ist der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k gegen die reziproke Temperatur (in 1000/K). Auf der oberen x-Achse ist die Temperatur in °C angegeben. Die durchgezogene Linie ist die lineare Regressionsgerade der Meßwerte.

Hierbei ist k die Geschwindigkeitskonstante, α der Umsatz und t die Temperzeit. Bei Annahme einer Arrheniusbeziehung (thermisch aktivierter Prozeß) gilt:

$$k = k_0 * e^{\frac{-E_A}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{RT} \quad (3.12)$$

Beim Auftrag von $\ln(k)$ gegen $1/T$ ergibt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie. R ist dabei die Gaskonstante (8,31 J/(K * mol)). Das Ergebnis ist in Abbildung 3.15 gezeigt. Es ergibt sich eine effektive Aktivierungsenergie E_A von 42,5 KJ/mol oder 0,44 eV/Atom für den Prozeß der vollständigen Disproportionierung. Der rein statistische Fehler durch die Abweichung von einer idealen Geraden ist dabei 1 kJ/mol bzw. 0,01 eV. Bezieht man den Einfluß der Ungenauigkeit des Umsatzes α von 5% mit ein, so erhöht sich der Fehler im ungünstigsten Fall auf maximal 18%.

Es konnte damit gezeigt werden, daß die Disproportionierung des SiO_x bereits bei Temperaturen ab 400 °C beginnt. Über ein Modell zur Deutung der Infrarotschwingung kann der Umsatz der Disproportionierung bestimmt werden. Anhand dieser Ergebnisse läßt sich der Vorgang wieder in zwei Prozesse aufteilen, von denen der eine eine extrem kurze Zeitkonstante hat und der zweite eine etwas längere. Für die vollständige Disproportionierung kann unter Annahme einer Arrheniusbeziehung eine effektive Aktivierungsenergie von etwa 0,44 eV berechnet werden.

4. Bildung von Silizium Nanokristalliten in einer SiO₂-Matrix

In Kapitel 3 wurde gezeigt, daß es durch gezielte Änderung der Herstellungsparameter möglich ist, die Stöchiometrie der SiO_x-Schichten zu beeinflussen. Außerdem konnte verifiziert werden, daß bei Temperung das SiO_x in Si- und SiO₂-Anteile zerfällt. Der Frage, ob der Si-Anteil als kristallines oder amorphes Silizium vorliegt und welche Größe die kristallinen Si-Bereiche haben, soll nun nachgegangen werden. Dafür werden zwei komplementäre Verfahren benutzt. Zum einen werden von einer großen Anzahl von Proben Querschnittspräparationen angefertigt, die die Untersuchung mit hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) ermöglichen. Bei entsprechend guten Abbildungsbedingungen kann hiermit für einen kleinen Probenausschnitt anhand der Auswertung einzelner Kristallitgrößen eine statistische Größenverteilung bestimmt werden. Außerdem liefert die HRTEM Informationen über Gestalt und Struktur (Defekte, Gittertransformation) der Kristallite. Zum anderen soll versucht werden, mit Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) die mittlere Größe der Silizium-Kristallite zu bestimmen, um diese Werte mit den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie zu vergleichen.

4.1. Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist die am besten geeignete Methode zur strukturellen Charakterisierung von Partikeln (Teilchen oder Kristallite) mit Nanometerabmessungen in dünnen Schichten. Insbesondere, wenn diese in eine kompakte Matrix eingebettet sind, gibt es hierzu keine Alternative. Größenauswertungen an einzelnen Nanoteilchen sind hiermit im Prinzip recht einfach möglich (z.B. [93, 94]). Silizium-Teilchen in SiO₂ bereiten allerdings große Probleme, da wegen der geringen Differenz in Masse und Dichte zwischen Si und SiO₂ nur ein sehr schwacher Kontrastunterschied besteht. Dieser wird zusätzlich noch dadurch verringert, daß die SiO₂-Matrix sich auch über und unter dem Teilchen befindet. Zur Größenauswertung werden deshalb meist HRTEM-Aufnahmen verwendet (z.B. [95, 96]), aber auch die Methode der Dunkelfeld-Abbildung wird zur Größenbestimmung genutzt [97]. In dieser Arbeit wird die Gitterabbildung durch HRTEM benutzt, weil sie neben der Möglichkeit, eine lokale Größenverteilung über den Abbildungsbereich zu bestimmen, eine eindeutige Identifikation von Teilchen und ihrer Orientierung aus den abgebildeten Gitterebenen erlaubt. Außerdem können mit dieser

Methode detaillierte Informationen über die Form und Struktur der Teilchen erhalten werden. So kann zum Beispiel festgestellt werden, ob ein Teilchen einkristallin ist oder Zwillingsgrenzen enthält. Auch eine Vorzugsrichtung des Wachstums oder eine Vorzugsorientierung zum Substrat kann über die Form des Partikels identifiziert werden. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Abbildungsmethoden zum Zwecke der Größenauswertung sind in [98] gegenübergestellt.

Das Prinzip der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) beruht auf der Wechselwirkung des primären Elektronenstrahls mit dem Potential der Probenatome bzw. -ionen. Die Hellfeldmikroskopie liefert dabei eine 2-dimensionale Projektion der 3-dimensionalen Struktur der Probe auf die Abbildungsebene. Die dadurch entstehenden Bildkontraste können einerseits von Dicken- und/oder Massenunterschieden in der Probe herrühren und andererseits durch Beugungseffekte an kristallinen Probenbereichen verursacht werden. Der zuerst genannte Massenabsorptionskontrast ist vor allem für die Untersuchung von amorphen Materialien von Bedeutung. Der Beugungskontrast erlaubt es bei der Untersuchung von kristallinen Materialien, strukturelle Charakteristika wie Orientierung des Probengitters zum Strahl, laterale Ausdehnung eines Kristallbereiches und das Auftreten von Gitterdefekten zu erfassen.

Im Falle der hochauflösenden Elektronenmikroskopie können die Netzebenen einer kristallinen Struktur unmittelbar abgebildet werden, wenn diese die richtige Orientierung zum Strahl haben und die Probe ausreichend dünn ist. Im einfachsten Fall kann durch Interferenz des ungebeugten Strahls mit einem gebeugten Strahl ein Streifenmuster in der Abbildungsebene erhalten werden, dessen Abstand, Ausrichtung und Lage mit den Netzebenen des untersuchten Probenbereiches korrelieren. Diese Streifen werden deshalb als Netzebenensäume bezeichnet. Der Netzebenenkontrast kann durch die Wahl geeigneter Abbildungsbedingungen (Objektiv-Defokus, Objektiv-Aperturblende, Strahl- bzw. Probenverkipfung) nur begrenzt optimiert werden. Bei den hier untersuchten Proben sorgt die amorphe Oxidmatrix mit ihren ungeordneten Kontrasten für eine erhebliche Beeinträchtigung. Im Zweifelsfall sind deshalb oft auf Modellstrukturen basierende Kontrastsimulationen nötig. In einem einfachen System (z.B. Si-SiO_2) ist es jedoch möglich, Kristallitgrößen auch bei leicht unterschiedlichen Abbildungsbedingungen aus der Ausdehnung der jeweiligen Netzebenenabbildungen zu erfassen (z.B. [46, 99]). Für weitere Details zu den Methoden der Transmission-Elektronenmikroskopie wird auf [100] verwiesen.

4.1.1. Probenpräparation

Um eine Probe für die Transmissions-Elektronenmikroskopie vorzubereiten, werden zwei Teile eines beschichteten Wafers mit den Oberseiten, welche die zu untersuchende SiO_x -Schicht enthalten, mittels Epoxidharz gegeneinander geklebt (Abb. 4.1a). Außerdem wird auf den Rückseiten ein kleines Siliziumplättchen aufgeklebt, um eine ausreichende Dicke von 3 mm zu erhalten. Diese 'Sandwich'-Struktur wird nun in 300 μm breite Scheiben geschnitten (Querschnitt). Die Scheiben werden anschließend mit einem Ultraschallbohrer auf 3 mm Durchmesser rund ausgeschnitten (Abb. 4.1b) und anschließend von beiden Seiten bis auf eine Dicke von 100 μm abgeschliffen und poliert. Ein anschließendes 'Dimpeln' mit feinkörniger Diamantpaste und Ionenstrahlätzen (4 kV, Argon) (Abb. 4.1c) sorgt dafür, daß schließlich ein kreisrundes Plättchen entsteht, welches in der Mitte nur wenige Nanometer dick ist. Dieses kann als TEM-Probe be-

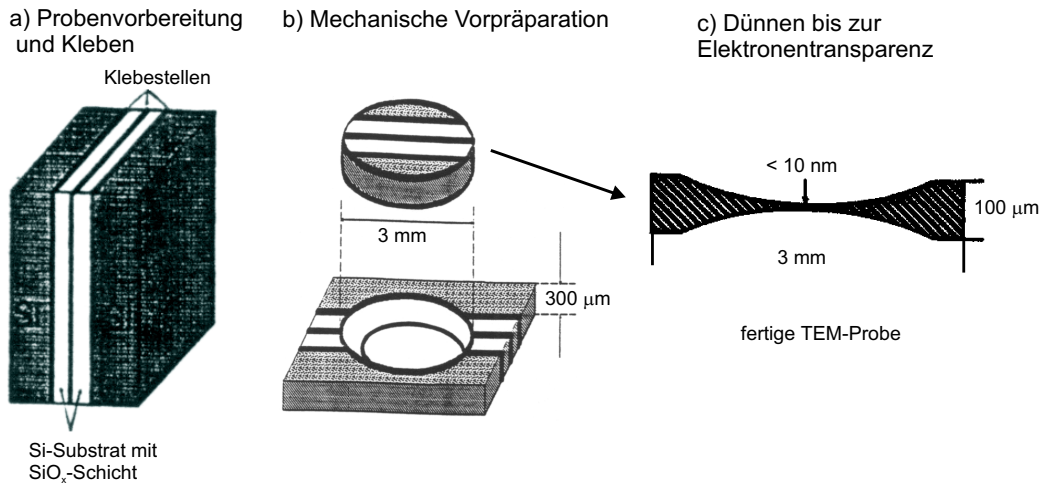


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte zur TEM-Präparation

nutzt werden. Hierbei ist wichtig, daß die dünnste Stelle in dem Bereich liegt, in dem auch die zu untersuchende Schicht liegt. Im günstigsten Fall steht nun auf beiden Seiten der mittleren Klebestelle ein Bereich zur Verfügung der genügend Elektronentransparenz zeigt, um höchauflösende TEM Untersuchungen durchzuführen.

4.1.2. Identifikation von Si-Nanokristalliten

Obwohl das verwendete Mikroskop (JEOL JEM 4000-EX, 400 kV) über eine ausreichende Auflösung verfügt, können kristalline Bereiche in einer amorphen Matrix jedoch nur erkannt werden, wenn ihre Ausdehnung mindestens drei, besser noch vier Gitterebenen umfaßt. Da der abgebildete Gitterabstand der $\{111\}$ -Ebenen für Silizium 0,31340 nm beträgt, können also Teilchen unterhalb einer Größe von etwa 1,2 nm nur schwer von der Matrix unterschieden werden. Eine weitere Begrenzung der Auflösung bildet die Dicke der Probe. Als Erfahrungswert wird angegeben [101], daß ein Kristallit bei Abmessungen unter 10 nm nur dann als solcher erkannt werden kann, wenn der darüber und darunter liegende Anteil von amorphem Material nicht dicker als der doppelte Kristallitdurchmesser ist. Man ist also darauf angewiesen, daß die Probe entsprechend dünn und flach präpariert ist, um gute Abbildungsbedingungen zu gewährleisten. Hierfür müssen teilweise mehrere Präparationen der gleichen Probe angefertigt werden. Weiterhin sind im TEM nur die Kristallite zu sehen, die mit einer niedrig indizierten Achse parallel zum Strahl orientiert sind. Eine Größenauswertung kann deshalb nur unter der Voraussetzung gemacht werden, daß die Teilchen keine Vorzugsorientierung haben, also zufällig orientiert sind. Da sich, wie Abbildung 4.2 zeigt, in der Abbildungsebene keine Vorzugsorientierung erkennen läßt, kann diese Annahme auch für die Richtung parallel zum Strahl als erfüllt angesehen werden, denn die Orientierung der Schnittebene ist ebenfalls zufällig gewählt. Weiterhin können nur relative Aussagen zu Größenverteilungen gemacht werden, weil zum einen nicht klar ist, wie groß der Anteil der Teilchen ist, die die richtige Orientierung zum Strahl besitzen, zum anderen die Probendicke an dem verwendeten Mikroskop nicht bestimmt werden kann, so daß immer nur

4. Bildung von Silizium Nanokristalliten in einer SiO₂-Matrix

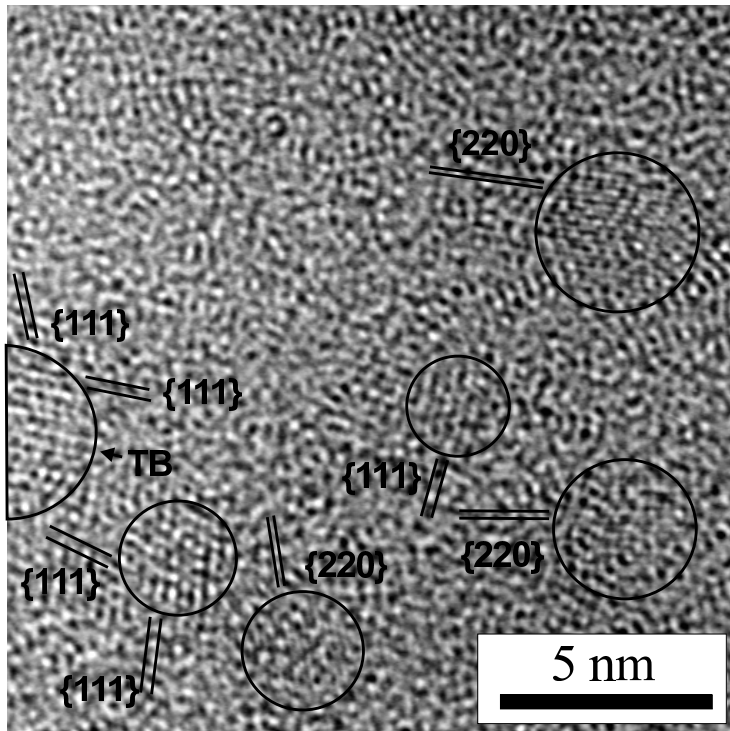


Abbildung 4.2.: HRTEM Abbildung von Silizium Nanokristalliten in SiO₂ (Probe D3) nach einer Temperbehandlung von 1 Stunde bei 1000 °C. Es sind unterschiedliche Orientierungen der Kristallite erkennbar. Die Orientierungen der {111} und {220}-Ebenen sind eingezeichnet. An der linken Seite ist ein Kristallit mit Zwillingsgrenze (TB) erkennbar.

die Projektion eines unbekanntem Volumens auf die Abbildungsebene gesehen wird. Der Gitterabstand der ebenfalls durch HRTEM abbildbaren {220}-Ebenen ist deutlich kleiner (0,19194 nm), so daß theoretisch hiermit kleinere Kristallite zu sehen sein müßten. Die Abbildungsbedingungen hierfür sind allerdings unverhältnismäßig schwieriger und der Kontrast schwächer, so daß nur unter besonders guten Bedingungen vereinzelt Teilchen mit dieser Orientierung gesehen werden können (siehe Abb. 4.2). Die anschließende Größenauswertung beschränkt sich deshalb auf die Erfassung der Kristallite mit Orientierung der {111}-Ebenen parallel zum Strahl. Die Aufnahmen erfolgen zunächst auf Negativ-Film und werden anschließend mit einer Digitalkamera in Ausschnitten direkt von Negativ mit 728*568 Bildpunkten digitalisiert. Um die Kontraste in den ausgedruckten Digitalbildern zu verbessern, wird eine geringfügige Kontrastverstärkung durch Fourier-Filterung angewendet. Hierzu wird das Diffraktogramm (Fourier-Transformation) des Ausgangsbildes mit einem Bandpaß-Filter auf den niedrig indizierten Kristallreflexen belegt. Dieses gefilterte Bild wird anschließend zurück transformiert und zum Originalbild hinzu addiert. Auf diese Weise läßt sich die Erkennbarkeit von Netzebenen meist ausreichend verbessern. Das Verfahren ist in der Elektronenmikroskopie üblich, um im gedruckten Bild eine ausreichende Bildqualität zu gewährleisten. Die hier gezeigten TEM-Aufnahmen sind alle mit diesem Verfahren bearbeitet. Für die Größenauswertung wurden allerdings, um jegliche Beeinflussung der Ergebnisse zu vermeiden, die originalen Bilddaten verwendet.

Eine große Anzahl von SiO_x- Proben wurde mit der HRTEM untersucht. Ungetemperte Proben zeigen keine Anzeichen für das Vorhandensein kristalliner Anteile. Auch eine Untersuchung von Proben, die bis zu 800 °C getempert sind, zeigen keine Kristallite im Suboxid, obwohl infrarot-

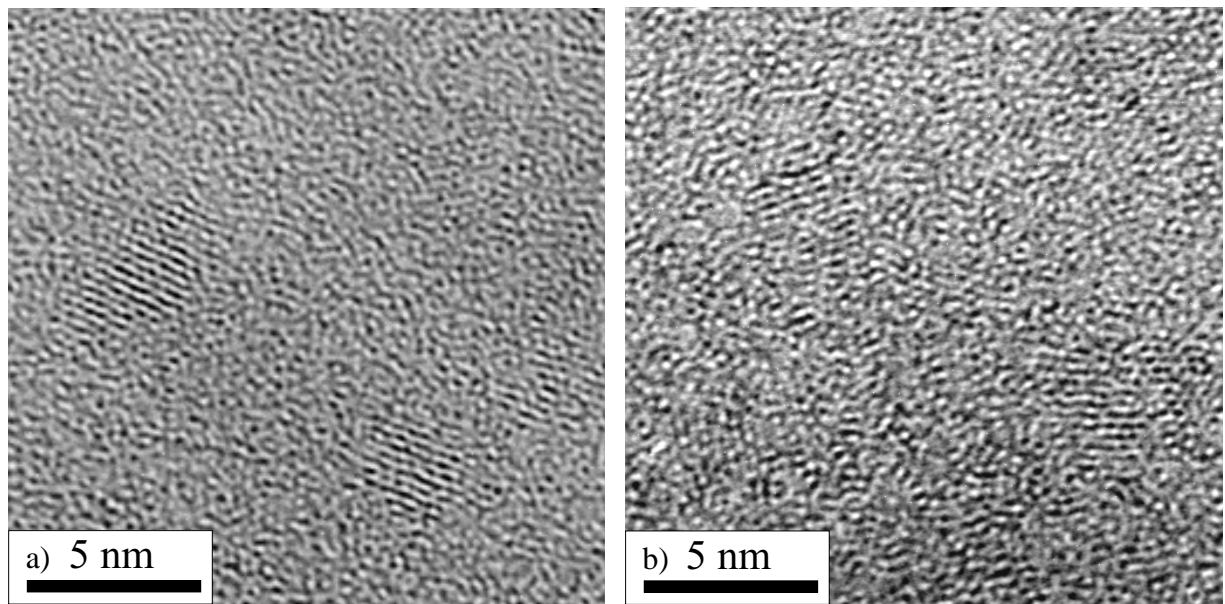


Abbildung 4.3.: HRTEM Abbildung von Silizium Nanokristalliten in SiO_2 (Probe RBS1) nach einer Temperbehandlung von einer Stunde bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Die Probe wurde zum Vergleich mit der normalen Dimpel-/Ionendünnung a) und mit Bruchkantenpräparation b) hergestellt.

optische Untersuchungen deutlich auf eine strukturelle Umordnung hinweisen (Kapitel 3.2.7). Unabhängig von den Herstellungsbedingungen und dem Sauerstoffgehalt wird in allen Proben, die bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ getempert sind, die Bildung von Kristalliten beobachtet. Um auszuschließen, daß die Bildung der Kristallite durch die Präparation bedingt ist (z.B. durch den Ionenbeschuß beim Abdünnen hervorgerufen wird), wurde zum Vergleich auch eine Probe mit einer anderen Methode präpariert. Diese Probe wurde von der Rückseite auf $50\text{ }\mu\text{m}$ Dicke abgeschliffen und mit einer feinen Nadel zersplittert. Hierbei entstehen natürliche Bruchstücke, wovon einige genügend spitz sind, um an ihnen HRTEM-Untersuchungen durchführen zu können. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung sind in Abbildung 4.3b gezeigt. Die gleiche Probe ist außerdem zum Vergleich noch einmal mit dem üblichen Abdünnprozeß präpariert (Abb. 4.3a). In beiden Proben zeigen sich deutliche Hinweise auf kristalline Silizium-Bereiche. Die Kristallite haben auch nahezu die gleiche Größe und Dichte. Lediglich der Kontrast ist aufgrund der Abbildungsbedingungen in der bruchkantenpräparierten Probe etwas schlechter. Es kann also ausgeschlossen werden, daß die Präparationsmethode einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung der Kristallite hat. Um statistisch gesicherte Aussagen über die Kristallitgrößen zu machen, müssen allerdings wesentlich mehr Aufnahmen einbezogen werden. Eine genauere Betrachtung über die Größenverteilung der Kristallite wird in Kapitel 4.1.3 vorgenommen.

Bei der Betrachtung einzelner Kristallite (Abb. 4.4) kann festgestellt werden, daß diese in erster Näherung sphärisch sind. Es ist allerdings auch zu beobachten, daß nicht alle Kristallite einkristallin sind, sondern manchmal ein oder mehrere Zwillingsgrenzen selbst in sehr kleinen Kristalliten zu finden sind. Eine Zwillingsgrenze ist, ganz allgemein, eine Korngrenze mit der Eigenschaft, daß die durch diese Grenze getrennten Kristallite mittels einer Spiegelungsopera-

tion ineinander überführt werden können. Die Zwillingsgrenze bildet hierbei die Spiegelebene. Ein Kristallit, gespiegelt an dieser Ebene ergibt den Zwilling. Zwillings Ebenen sind meist dichtgepackte Ebenen. Reguläres Wachstum einer solchen Ebene aus der amorphen Phase erfordert die richtige Anordnung von jeweils drei Atomen. Durch einfache Änderung der Stapelfolge ..ABCABC.. in ..ABCCBA.. entsteht eine Zwillingsgrenze (zwischen C und C), die Stellen bevorzugten Wachstums bietet [102]. An dieser müssen bei der Kristallisation jeweils nur zwei Atome aus der amorphen Phase richtig eingepaßt werden. Aus diesem Grunde entstehen entlang der Zwillingsgrenzen bevorzugte Wachstumsrichtungen. Der Einbau von Zwillingsgrenzen ist deshalb typisch für Halbleiter-Kristallite mit diamant-kubischem Gitter, die als Resultat einer Festkörperreaktion aus einer amorphen Phase entstehen [103].

4.1.3. Bestimmung der Größenverteilung

Es stellt sich die Frage, durch welche Faktoren das Kristallwachstum beeinflusst wird. Im Hinblick auf die optischen Eigenschaften ist insbesondere eine gezielte Beeinflussung der Kristallitgröße interessant. Für die Probenserie O1-O6 wurde deshalb eine statistische Größenauswertung vorgenommen, da diese Proben die interessanteren Photolumineszenzeigenschaften haben (siehe Kapitel 5). Bei einer Temperbehandlung von 1000 °C kann eine Bildung von Kristalliten beobachtet werden. Alle sechs Proben wurden gemeinsam unter Argon-Durchfluß eine Stunde lang bei dieser Temperatur getempert. Es soll nun untersucht werden, ob die Anfangsstöchiometrie bei gleichen Temperbedingungen einen Einfluß auf die mittlere Größe der sich bildenden Kristallite hat. Probe O1 (Abb. 4.5) ist von dieser Serie die Probe mit dem niedrigsten Sauerstoffgehalt ($x=1,17$). Betrachtet man die SiO_x -Schicht als SiO_2 mit überschüssigem Si (Übersättigung), wie es bei ionenimplantierten Proben üblicherweise angegeben wird, so hat diese Probe einen Si-Überschuß von 19 Atom-% bzw. 24,8 Gewichts-% gegenüber SiO_2 . Nimmt man an, daß das System komplett phasensepariert ist und der überschüssige Siliziumanteil als kristallines Silizium (Dichte: $2,33 \text{ g/cm}^{-3}$) und der Rest als SiO_2 (Dichte: $2,20 \text{ g/cm}^{-3}$) vorliegt, so kann auch der maximale theoretische Volumenanteil der Kristallite allein aus der Stöchiometrie berechnet werden. Dieser beträgt für Probe O1 23,7 Vol-%. Für die Größenauswertung von Probe O1 wurden insgesamt 38 digitalisierte HRTEM Aufnahmen ausgewertet, auf denen 198 Si-Kristallite gefunden wurden. Hierzu wird im Digitalbild jeweils ein Kreis um die kristallinen Bereiche gezogen, dessen Durchmesser als Größe des Teilchens gewertet wird. Hierin liegt auch die größte Unsicherheit des Verfahrens, da die Abschätzung der Kristallitgröße einen stark subjektiven Anteil beinhaltet. Aus diesem Grund werden nur Größenauswertungen verglichen, die von der gleichen Person unter den gleichen Bedingungen bestimmt wurden. Die Auflösung und Vergrößerung der einzelnen Aufnahmen ist dabei identisch gewählt. Die Genauigkeit der Größenabschätzung beträgt dann etwa $\pm 0,5 \text{ nm}$.

Obwohl aus physikalischer Sicht eine weitaus kompliziertere Größenverteilungsfunktion wahrscheinlich erscheint, wird aus Gründen der einfachen Vergleichbarkeit näherungsweise eine Gaußverteilung der Größen angenommen. Eine detaillierte Betrachtung der Größenverteilungsfunktion würde darüber hinaus eine genauere Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Abbildungsbedingungen und Kristallitgröße voraussetzen. Mit dem hier angewandten Verfahren kann also nur eine mittlere Teilchengröße und deren Standardabweichung berechnet werden, welche

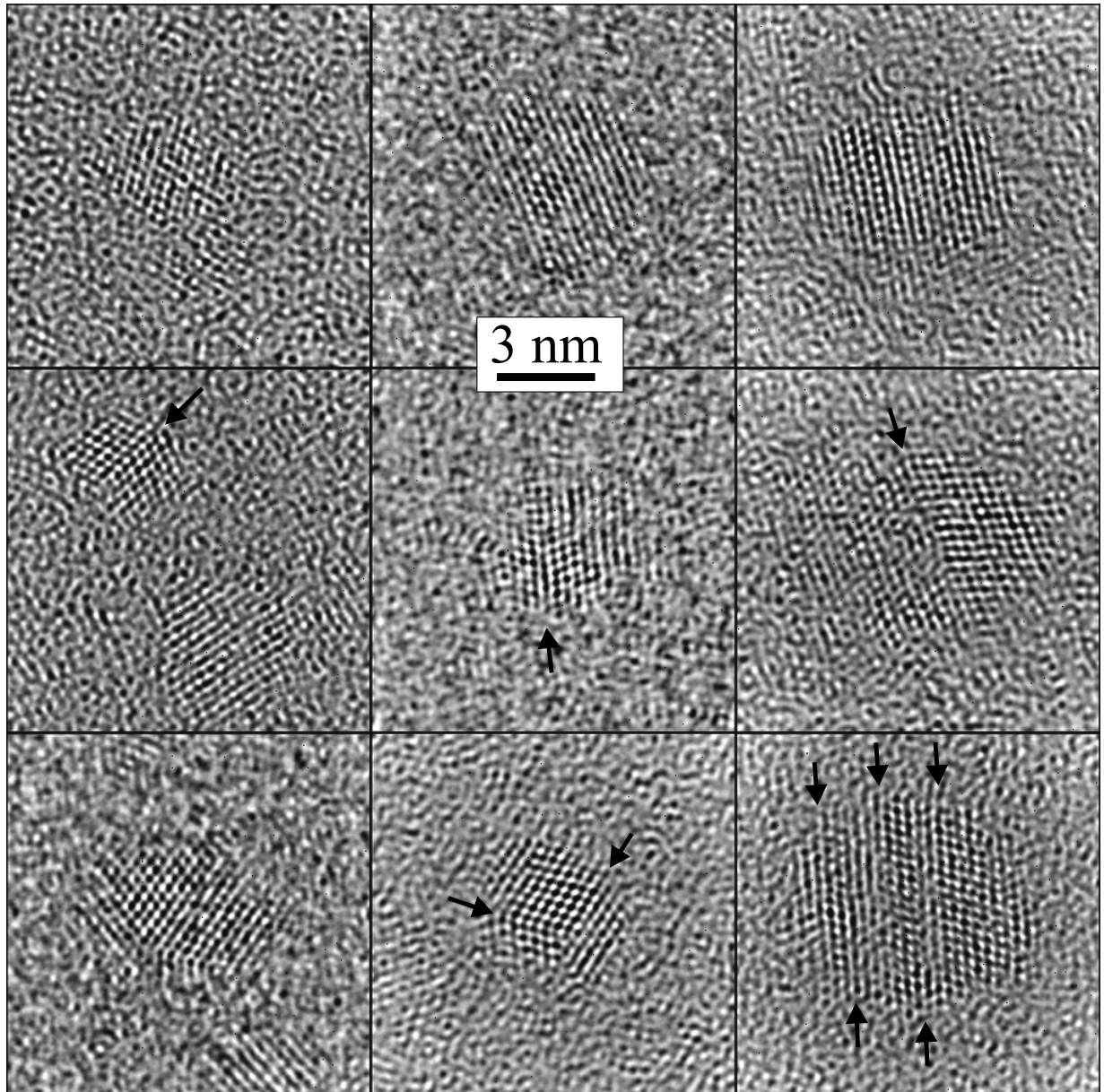


Abbildung 4.4.: HRTEM Abbildung von Siliziumnanokristalliten in SiO_2 (Probe RBS3) nach einer Temperaturbehandlung von 1 Stunde bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Gezeigt sind einkristalline, einfach- und mehrfach verzwilligte Kristallite. Zwillingsgrenzen sind mit einem Pfeil angedeutet.

4. Bildung von Silizium Nanokristalliten in einer SiO₂-Matrix

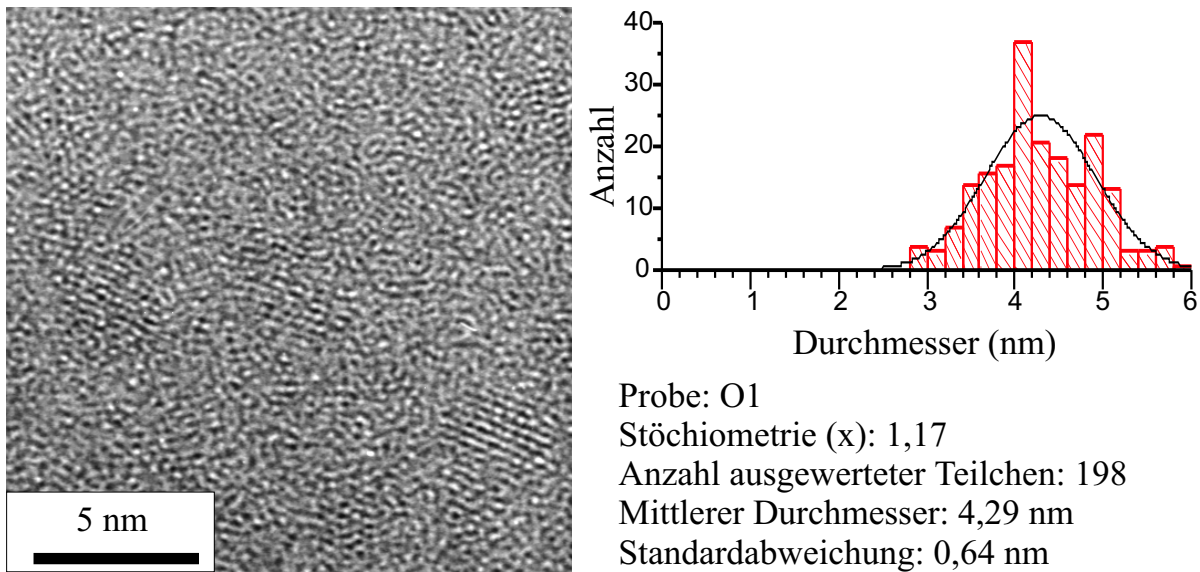


Abbildung 4.5.: HRTEM Aufnahme der Probe O1. Die Probe wurde eine Stunde unter Argondurchfluß bei 1000 °C getempert. Nebenstehend sind die Ergebnisse der Größenauswertung dargestellt, die aus der HRTEM-Untersuchung ermittelt wurden.

zum Vergleich der Proben untereinander geeignet ist. Für eine exakte Bestimmung der Form der Verteilung reicht außerdem weder die Anzahl der ausgewerteten Teilchen noch die Genauigkeit der Größenbestimmung aus. Probe O1 zeigt von allen Proben die größten Kristallite mit einem mittleren Durchmesser von 4,29 nm und einer Standardabweichung von 0,64 nm. Die Ergebnisse der Größenauswertung sind in Tabelle 4.1 zusammen mit den theoretischen Werten für der Atom-, Gewichts- und Volumenanteil des Siliziums bei vollständiger Phasenseparation gegenübergestellt. Außerdem ist zu jeder Probe ein einzelnes repräsentatives TEM-Bild abgedruckt, welches Kristallite enthält, die in der jeweiligen Probe gefunden wurden. Nebenstehend ist jeweils das Ergebnis der Größenauswertung über die Gesamtzahl der ausgewerteten Aufnahmen abgedruckt. Zusätzlich wurde aus der Größenverteilung das Gesamtvolumen der einbezogenen Kristallite errechnet. Hieraus kann über die tatsächliche Abbildungsfläche unter der Annahme, daß die TEM-Probe maximal 6 nm dick ist (weil sonst Kristallite von 2 nm Größe nicht mehr gesehen werden) eine Untergrenze für den Volumenanteil der Kristallite berechnet werden. Dieser ist ebenfalls in der Tabelle angegeben. Der tatsächliche Wert liegt aber mit Sicherheit deutlich höher, da in dieser Rechnung nicht einbezogen ist, daß einige Kristallite aufgrund ihrer Orientierung oder der Abbildungsbedingungen nicht sichtbar sind. In Probe O6 (Abb. 4.10) können nur vereinzelt kleine Bereiche identifiziert werden, die möglicherweise kristallinen Ursprungs sind. Deren Dichte ist aber so gering, daß keine sinnvolle Größenauswertung erfolgen kann. Vor dem Hintergrund, daß die Stöchiometrie der Probe mit $x=2$ im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von SiO₂ zu unterscheiden ist, ist dies verständlich.

Bei gleicher Temperaturbehandlung kann offenbar ein deutlicher Zusammenhang zwischen der mittleren Kristallitgröße und dem absoluten Sauerstoffgehalt der Schicht erkannt werden. Die Kristallitgröße nimmt von 4,29 nm auf 3,0 nm ab, während der Anteil des überschüssigen Sili-

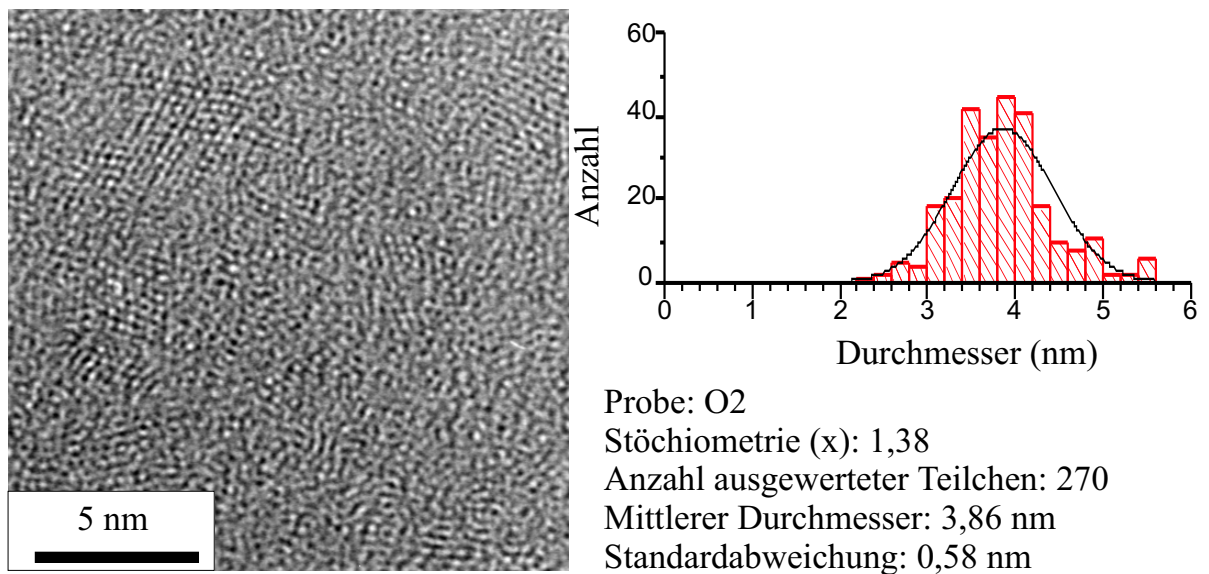


Abbildung 4.6.: HRTEM Aufnahme der Probe O2. Die Probe wurde eine Stunde unter Argondurchfluß bei 1000 °C getempert. Nebenstehend sind die Ergebnisse der Größenauswertung dargestellt, die aus der HRTEM-Untersuchung ermittelt wurden.

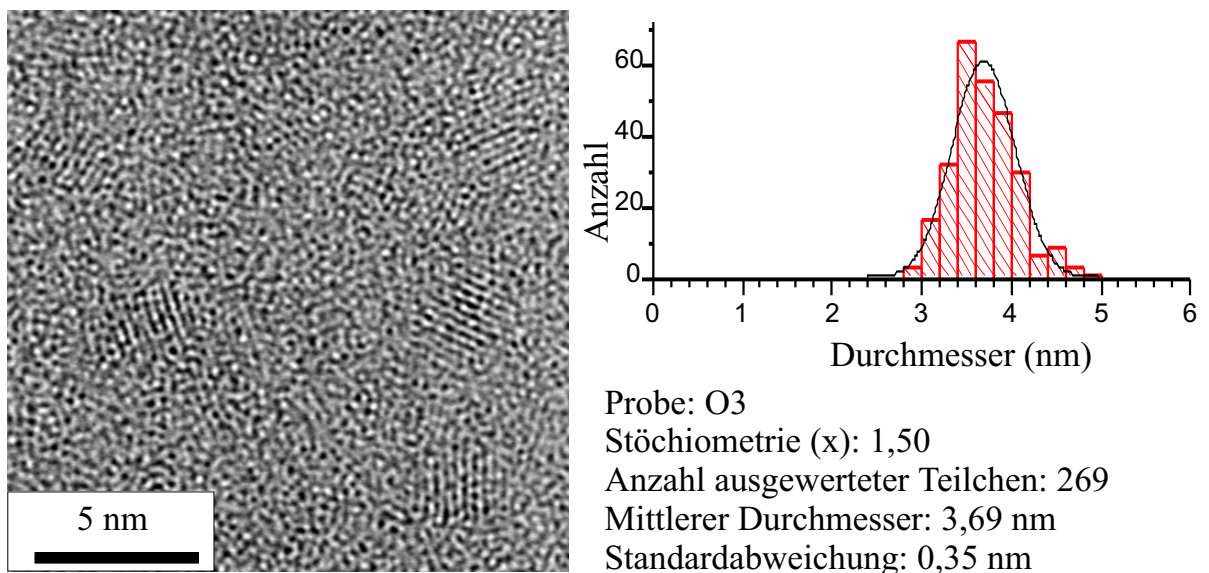
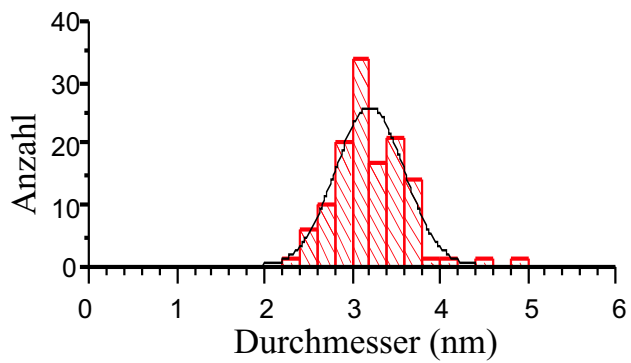
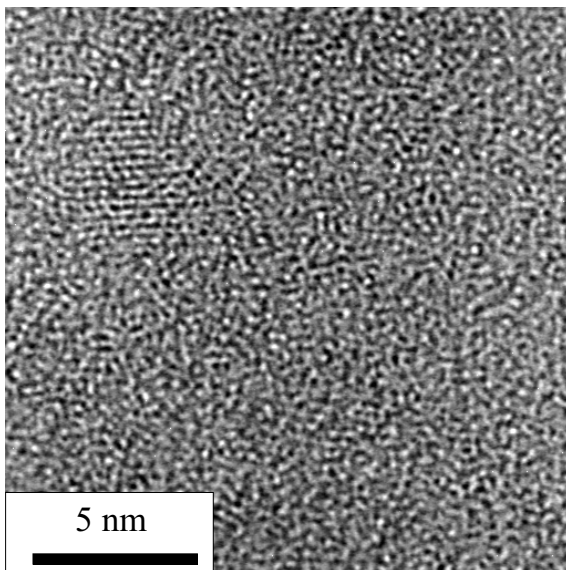


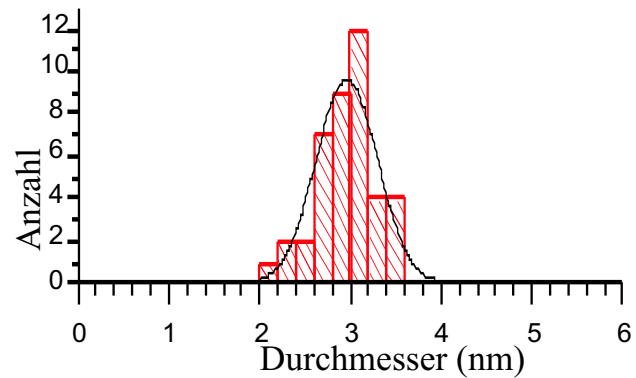
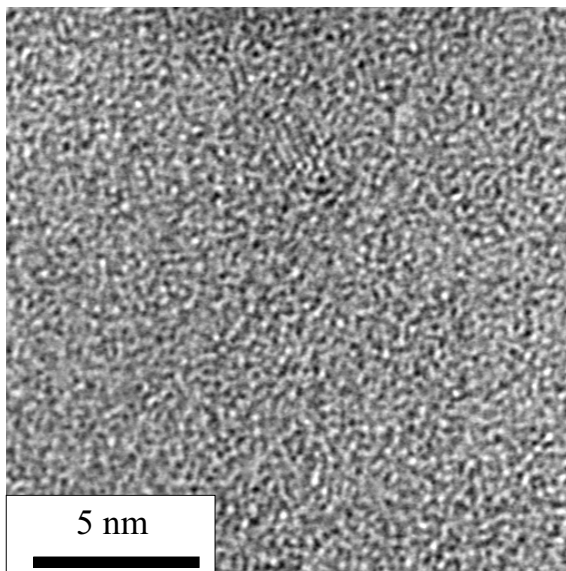
Abbildung 4.7.: HRTEM Aufnahme der Probe O3. Die Probe wurde eine Stunde unter Argondurchfluß bei 1000 °C getempert. Nebenstehend sind die Ergebnisse der Größenauswertung dargestellt, die aus der HRTEM-Untersuchung ermittelt wurden.

4. Bildung von Silizium Nanokristalliten in einer SiO₂-Matrix



Probe: O4
Stöchiometrie (x): 1,50
Anzahl ausgewerteter Teilchen: 127
Mittlerer Durchmesser: 3,20 nm
Standardabweichung: 0,39 nm

Abbildung 4.8.: HRTEM Aufnahme der Probe O4. Die Probe wurde eine Stunde unter Argondurchfluß bei 1000 °C getempert. Nebenstehend sind die Ergebnisse der Größenauswertung dargestellt, die aus der HRTEM-Untersuchung ermittelt wurden.



Probe: O5
Stöchiometrie (x): 1,63
Anzahl ausgewerteter Teilchen: 41
Mittlerer Durchmesser: 2,96 nm
Standardabweichung: 0,34 nm

Abbildung 4.9.: HRTEM Aufnahme der Probe O5. Die Probe wurde eine Stunde unter Argondurchfluß bei 1000 °C getempert. Nebenstehend sind die Ergebnisse der Größenauswertung dargestellt, die aus der HRTEM-Untersuchung ermittelt wurden.

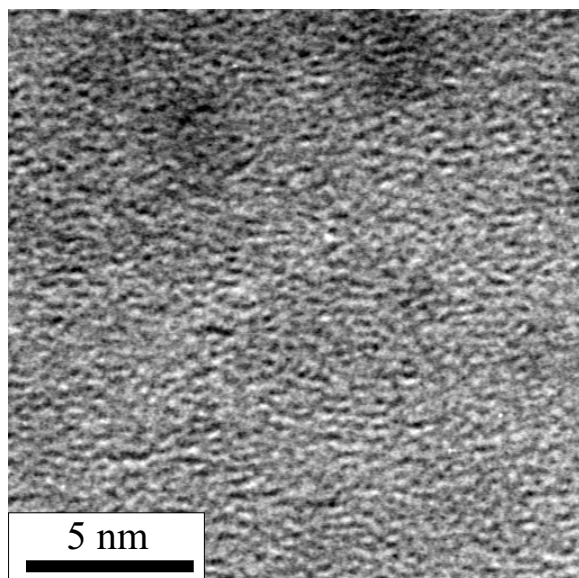


Abbildung 4.10.: HRTEM Aufnahme der Probe O6. Die Probe wurde eine Stunde unter Argondurchfluß bei 1000 °C getempert. In dieser Probe wurden so wenig Kristallite gefunden, daß keine statistische Größenauswertung möglich war.

Probe	x	Si (At.%)	Si (Gew.%)	Si (Vol.%)	Anzahl Aufn.	Anzahl Krist.	mittl. Größe	min. Si Vol.%
O1	1,17	19	24,8	23,7	38	198	4,3 ± 0,64 nm	0,51
O2	1,38	13	17,3	16,5	52	270	3,9 ± 0,58 nm	0,37
O3	1,50	10	13,5	12,8	73	269	3,7 ± 0,35 nm	0,22
O4	1,50	10	13,5	12,8	40	127	3,2 ± 0,39 nm	0,13
O5	1,63	7	9,5	9,0	17	41	3,0 ± 0,34 nm	0,08
O6	2	0	0	0	-	-	-	-

Tabelle 4.1.: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse für die Probenserie O1-O6. Aufgelistet sind: Probennummer, Silizium Überschuß der Probe gegen SiO₂ in Atom % und Gewichts %, theoretischer Volumenanteil der Si-Kristallite bei vollständiger Phasenseparation und Kristallisation, Anzahl der Aufnahmen und der gefundenen Kristallite, die in die Größenauswertung einbezogen wurden, die hierdurch ermittelte mittlere Kristallitgröße und deren Standardabweichung sowie die Untergrenze für den Volumenanteil der Si-Kristallite aus den TEM Untersuchungen.

4. Bildung von Silizium Nanokristalliten in einer SiO₂-Matrix

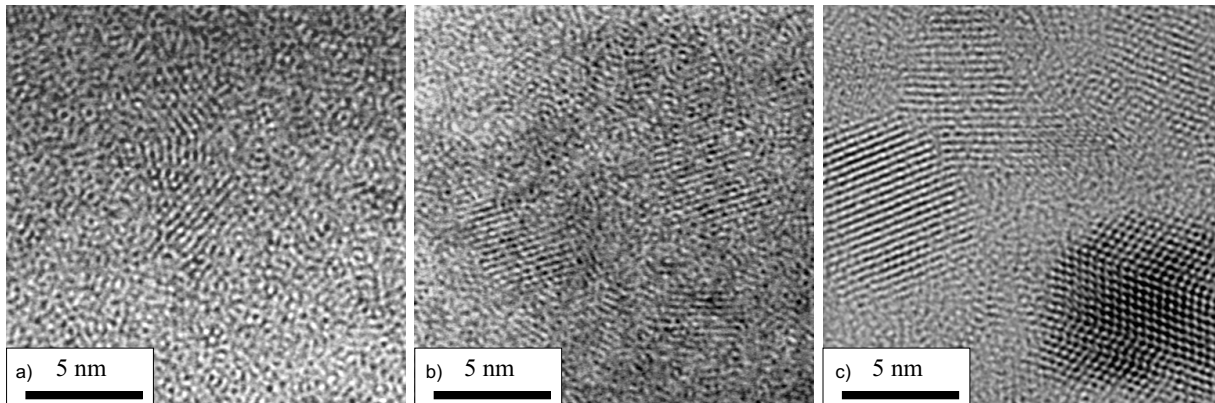


Abbildung 4.11.: TEM Aufnahmen der Probe N1 nach einstündiger Temperung in Argon bei verschiedenen Temperaturen: a) 900 °C, b) 1000 °C, c) 1100 °C

ziums (in Atom-%) von 19 auf 7 % abnimmt. Dieser Zusammenhang zeigt eine deutliche und kontinuierliche Tendenz zur Bildung kleinerer Kristallite bei höherem Sauerstoffanteil der Probe. Die Variation liegt deutlich außerhalb der Fehlergrenze, die mit $\pm 0,5$ nm konservativ abgeschätzt wurde. Stellt man sich vor, daß bei der Bildung der Kristallite das überschüssige Silizium aus einem definierten Einzugsbereich, der für alle Proben gleich ist, einen Kristallit bildet, so müßte sich ein linearer Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Sauerstoffgehalt finden lassen. Der gefundene Zusammenhang weicht jedoch deutlich davon ab und hat einen Grenzwert größer Null für einen Siliziumüberschuß von 0 %. Dies kann zwei mögliche Erklärungen haben. Erstens hängt die Oberflächenenergie eines Kristallits von seiner Größe ab, so daß die Energiebilanz für die Bildung kleiner Kristallite ungünstig ist. Deshalb kann es sein, daß kleinere Bereiche überschüssigen Siliziums aufgrund energetischer Überlegungen nicht kristallisieren. Auf diese Überlegung wird in Kapitel 4.3 näher eingegangen. Zum anderen ist eine untere Grenze von etwa 1,2 nm für die Erkennbarkeit eines Kristallits vorhanden, welches gerade bei den Proben mit höherem Sauerstoffanteil dazu führt, daß ein zunehmender Teil der kleineren Kristallite nicht in die Größenauswertung einbezogen werden kann. Andererseits kann man überhaupt erst ab etwa 1 nm von einem Kristallit reden, da dazu in jeder Richtung mindestens 3 parallele Gitterebenen vorhanden sein müssen.

Von Interesse ist auch die Frage, bei welcher Temperatur genau das Kristallwachstum einsetzt. Hierfür werden verschiedene Stücke der Probe N1 bei verschiedenen Temperaturen getempert. Drei ausgewählte Aufnahmen sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Eine statistische Größenauswertung liegt für diese Untersuchung nicht vor. Aus diesen Versuchen ist dennoch folgendes deutlich zu erkennen: Erstens wird hiermit verifiziert, daß auch senkrecht aufgedampfte Proben (N1) wie erwartet bei Temperung Silizium Kristallite bilden. Zweitens können erste eindeutige Anzeichen für die Kristallisation bereits bei Temperaturen von 900 °C nachgewiesen werden (Abb. 4.11a). Ihre Dichte ist allerdings bei 900 °C Temperung noch sehr gering. Dennoch haben die Kristallite bereits eine Größe von ungefähr 2 nm. Bei 1000 °C sind schließlich Kristallite mit einer wesentlich höheren Dichte vorhanden, die Größe ist allerdings im Vergleich zur 900 °C Probe nur leicht verändert. Eine Temperung bei 1100 °C führt schließlich zu einer sehr hohen

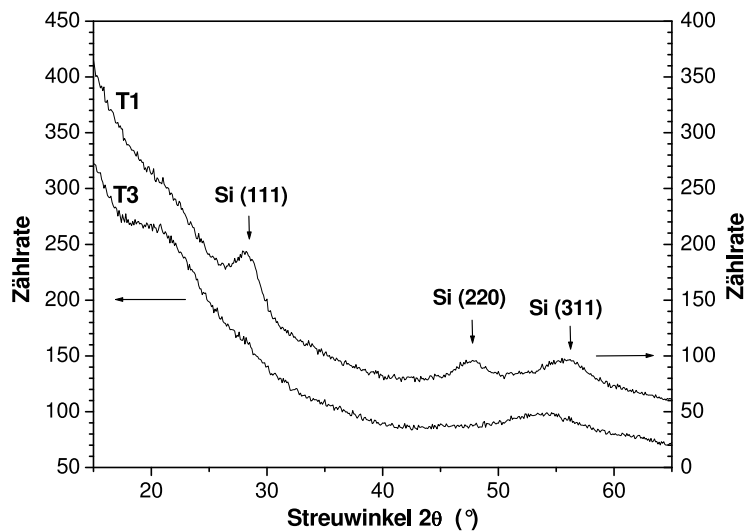


Abbildung 4.12.: WAXS-Messungen zweier 1 μm dicker SiO_x -Schichten nach einer einstündigen Temperung in Argon.

Dichte von Kristalliten, die gegenüber der 1000 °C Probe auch stark vergrößert sind. Die meisten Kristallite sind größer als 5 nm. Da auch der Volumenanteil zuzunehmen scheint, muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß bei 1000 °C teilweise noch Si-Anteile in amorpher Form vorliegen, die erst bei höheren Temperaturen oder wesentlich längerer Temperung kristallisieren. Bei keiner der Proben, die bei 800 °C getempert wurden, kann eine Kristallitbildung beobachtet werden. Die Kristallitbildung kann somit auf den Temperaturbereich zwischen 900 und 1100 °C eingegrenzt werden, wobei bei 1100 °C bereits ein deutliches Wachstum der Kristallite zu verzeichnen ist. Bei Temperaturen über 1100 °C muß zunehmend damit gerechnet werden, daß ein Teil der Schicht während der Temperung wieder als gasförmiges SiO abdampft (vergl. Kapitel 2.4.4).

4.2. Weitwinkel Röntgenstreuung (WAXS)

In Ergänzung zur Größenbestimmung mit TEM wird versucht die Größe der Kristallite mit einem zweiten unabhängigen Verfahren zu überprüfen. Hierfür bietet sich die schon in Kapitel 2.3.2 am Ausgangsmaterial erfolgreich angewandte Röntgenmethode an. Für Einzelheiten zur Methode wird auf [104] verwiesen. Bestimmungen der mittleren Teilchengröße von Silizium und Germanium Nanokristalliten mit dieser Methode finden sich beispielsweise bei Zacharias et. al. [16, 105]. Die hier verwendete Methode ist die Messung unter streifendem Einfall. Diese ist besonders für dünne Schichten geeignet, da der Weg des Strahls durch die Probe hier relativ lang ist. Dabei wird unter einem konstanten flachen Einfallswinkel Röntgenstrahlung auf die Probe gerichtet. Der Winkel zwischen Detektor und Quelle 2Θ in Bezug auf den Probenmittelpunkt wird dann variiert. Liegt ein Kristallit im Strahlengang, so muß dieser zwei Bedingungen erfüllen. Erstens muß gegenüber einer reflektierenden Netzebene der Einfallswinkel (zur Quel-

4. Bildung von Silizium Nanokristalliten in einer SiO₂-Matrix

le) gleich dem Ausfallswinkel (zum Detektor) sein. Zweitens muß die Bragg-Bedingung erfüllt sein:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (4.1)$$

Hierbei ist n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Abstand der Netzebenen und Θ der halbe Winkel zwischen Quelle und Detektor. Ist diese Bedingung erfüllt, so erzeugt ein Kristallit im Diffraktogramm einem Peak. Anhand der Position des Peaks im Bezug auf 2Θ kann dann auf den Gitterabstand d geschlossen werden. Für Silizium sind drei Hauptmaxima zu erwarten, die mit den Reflexen der (111), (220) und (311) Gitterabstände korrelieren. Aus der Breite dieser Peaks kann über die Einlinienscherrerformel eine mittlere Kristallitgröße berechnet werden:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \Theta} \quad (4.2)$$

Hierbei ist d_{hkl} die Kristallitgröße, K die Scherrerkonstante und β_{hkl} die Peak-Breite. Hierbei wird allerdings eine Peakverbreiterung durch Gitterverzerrungen vernachlässigt, die durchaus auch eine Rolle spielen kann. Die Einbeziehung der Spannung als Grund der Verbreiterung würde tendenziell in leicht größeren Werten für die Kristallitgrößen resultieren. Eine exakte Trennung der Einflüsse ist aber bei dieser Messung nicht möglich.

Während die Messung am SiO-Granulat (Kapitel 2.3.2) eindeutige Anzeichen für Si-Kristallite durch gut ausgeprägte Si-Reflexe zeigte, ist die Messung an dünnen Schichten durch die geringe Anzahl der Kristallite und den daraus resultierenden kleinen Streuquerschnitt trotz Messung bei streifendem Einfall ausgesprochen schwierig. Besonders bei kleinen Kristalliten können deshalb mit dieser Methode keine eindeutigen Aussagen getroffen werden. Es ist jedoch möglich, bei Proben mit größeren Kristalliten (O1) die Ausbildung der für Silizium typischen Reflexe nachzuweisen. Etwas bessere Bedingungen bieten Proben, die dicker sind. In Abbildung 4.12 werden zwei Messungen von 1 μm dicken Proben nach einer einstündigen Temperung in Argon gegenübergestellt. RBS Messungen liegen für die Proben nicht vor. Anhand des Vergleichs der Herstellungsparameter mit der Probenserie O1-O6 läßt Probe T1 aber etwa Kristallite mit einer mittleren Größe von ca. etwa 4 nm erwarten. Probe T3 müßte dagegen mittlere Kristallitgrößen von etwa 3 nm zeigen. Die Messungen zeigen für Probe T1 deutliche Anzeichen für Silizium Kristallite. Dieses kann aus der Aufspaltung in einen (220) und einen (311)-Reflex gefolgert werden [16]. Die Größe der Kristallite kann durch Anwendung der Scherrerformel auf die (111) und (220)-Reflexe mit etwa 5 nm $\pm 0,5$ nm angegeben werden. Dieses ist in Übereinstimmung mit den TEM Ergebnissen, wenn man die großen Fehlergrenzen beider Methoden berücksichtigt und die Tatsache, daß größere Kristallite bei der Röntgenmethode durch ihren größeren Streuquerschnitt relativ gesehen mehr zum Meßsignal beitragen als kleinere. Probe T3 zeigt dagegen keine Ausbildung der typischen Si-Reflexe. Lediglich an der Stelle des (111)-Reflexes kann eine kleine Struktur gesehen werden. Diese reicht jedoch nicht für eine Größenbestimmung. Offenbar bewirkt der geringe Volumen-Anteil der Kristallite im Zusammenhang mit der Verbreiterung durch die kleinen Dimensionen und der geringen Streuintensität kleiner Kristallite, so daß die Reflexe nicht mehr meßbar sind, obwohl mit TEM Kristallite gefunden werden können. In jedem Fall kann geschlossen werden, daß vorhandene Kristallite deutlich kleiner sein müssen als

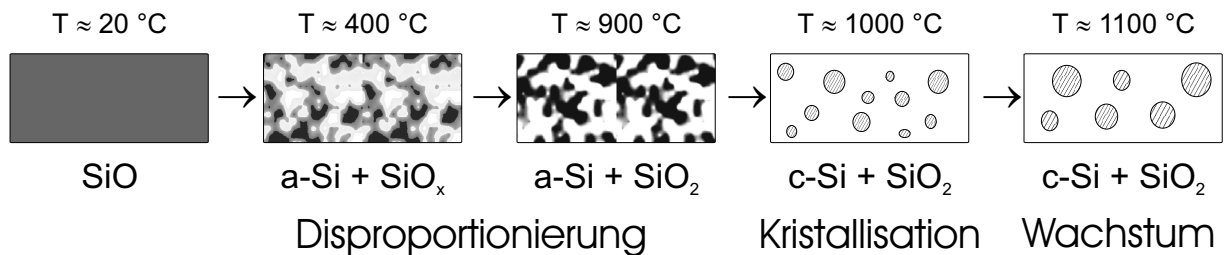


Abbildung 4.13.: Schematische Darstellung für die Disproportionierung und das Wachstum von Si-Kristalliten in einer amorphen SiO₂-Matrix ausgehend von einer SiO-Schicht

in Probe T1. Weitere Einzelheiten bzw. ein Vergleich der mittleren Größen verschiedener Proben können durch die vorhandenen Messungen nicht erhalten werden.

4.3. Modellvorstellungen für das Wachstum der Nanokristallite

Die meisten Arbeiten, die sich mit der Bildung von Kristalliten befassen, betrachten lediglich eine einstufige Reaktion zur Kristallitbildung, die als Folge ein konkurrierendes Kristallitwachstum (Ostwaldreifung) einleitet (z.B. [44, 98, 106]). Anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse wird jedoch deutlich, daß der Prozeß der Kristallitbildung aus amorphem SiO_x ein ausgesprochen komplexer Prozeß ist. Zusammenfassend kann aus den angestellten Untersuchungen folgendes Modell für den Gesamtprozeß aufgestellt werden:

Unter Temperatureinfluß separiert zunächst das metastabile SiO_x in Anteile aus amorphem Si und amorphem SiO₂. Dieser Prozeß selbst ist zweistufig. Er läuft anfänglich sehr schnell ab und verlangsamt sich für längere Temperzeiten. Hierfür können zwei alternative Erklärungen angegeben werden. Entweder beruht der sehr schnelle Prozeß auf einem Umklappen von Bindungen unmittelbar benachbarter Atome, wogegen der langsamere Anteil ein diffusionsbestimmter Prozeß ist, welcher mit Materialtransport verbunden ist, oder aber es bildet sich, wie Hinds vorschlägt [88], um eine Siliziumausscheidung zunächst eine SiO₂-Schale, die dann als Diffusionsbarriere wirkt und den weiteren Verlauf des Prozesses verlangsamt. Für lange Temperzeiten (ab ca. 10 min.) kann der Gesamtprozeß der Phasenseparation gut durch einen einstufigen thermisch aktivierten Prozeß mit einer effektiven Aktivierungsenergie von etwa 0,44 eV angepaßt werden. Bei einstündiger Temperung sind erste Disproportionierungsreaktionen bereits bei 400 °C zu erkennen. Bei 900 °C kommt der Prozeß innerhalb einer Stunde zum Abschluß.

Ist die Phasenseparation abgeschlossen, setzt bei Temperaturen ab 900 °C bei einstündiger Temperung die Kristallisation der entstandenen amorphen Si-Cluster ein. Die Differenz der freien Energie zwischen nicht relaxiertem amorphem Silizium und kristallinem Silizium wird von Spinella mit 0,15 eV/Atom angegeben [107]. Hier ist ein Vergleich mit den thermodynamischen Daten aus der DSC Messung (Kapitel 2.3.3) sinnvoll. Die aus der Messung berechnete Kristallisationsenthalpie beträgt -178,7 J/g. Der Gewichtsanteil des überschüssigen Siliziums in SiO ist 31,85%. Unter der Annahme, daß das Produkt Druck x Volumen konstant bleibt und die Ener-

giedifferenz allein auf die Kristallisation des überschüssigen Siliziums zurückzuführen ist, kann damit eine Energiedifferenz von 0,16 eV pro Atom errechnet werden. Dies stimmt recht gut mit dem von Spinella angegebenen Wert von 0,15 eV überein. Dieser Wert wurde allerdings an kompaktem Material gemessen und könnte in dünnen Schichten unter Umständen anders sein. Eine DSC Messung an den Schichten war aufgrund des schlechten Verhältnisses zwischen Schicht und Substratdicke nicht erfolgreich.

Im Vergleich zu amorphem Silizium im Bulk, welches bereits ab 700°C rekristallisiert [108] ist die gefundene Kristallisationstemperatur von 900 °C für amorphe Si-Cluster in dünnen Schichten deutlich erhöht. Der Prozeß wird von einem Gleichgewicht zwischen Oberflächenenergie und Volumenenergie bestimmt. Bei kleinen Teilchen dominieren dabei zunehmend die energetischen Verhältnisse der Oberfläche den Prozeß. Hierbei spielen folgende Grenzflächenenergien eine Rolle: γ_{oa} , die Energie der Grenzfläche SiO₂-amorphes Silizium und γ_{oc} , die Energie der Grenzfläche SiO₂-kristallines Silizium. Die Differenz $\gamma_{oc} - \gamma_{oa}$ wird von Zacharias [108] mit 2,491 eV/nm² bestimmt. Für die Volumeneigenschaft spielt die Differenz der freien Energie zwischen amorphem und kristallinem Silizium eine Rolle, welche einen Bulkwert von etwa 0,15 eV/Atom hat [107]. Bei einem mittleren Atomabstand $a=0,27$ nm [108] entspricht das einer freien Energiedifferenz Δg_V im Volumen von 7,621 eV/nm³. Die Energiebilanz für die Umwandlung eines kugelförmigen amorphen Si-Clusters umgeben von SiO₂ in einen Kristallit in Abhängigkeit von dessen Radius r lautet dann:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta g_V + 4\pi r^2 \cdot (\gamma_{oc} - \gamma_{oa}) \quad (4.3)$$

Ist die Gesamtenergiebilanz positiv, so kristallisiert der Cluster nicht, da die bei der Umwandlung zusätzlich aufzubringende Grenzflächenenergie größer ist als die gewonnene Energie im Volumen. Setzt man $\Delta G = 0$, so kann man aus Gleichung 4.3 einen kritischen Radius r^* berechnen, unterhalb dessen die Umwandlung in einen Kristallit energetisch ungünstig ist. Durch Einsetzen der Werte für Δg_V und $\gamma_{oc} - \gamma_{oa}$ ergibt sich ein r^* von 0,98 nm. Dies entspricht einem Clusterdurchmesser von etwa 2 nm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der kleinsten Kristallitgröße überein, die bei TEM-Untersuchungen gefunden wurde. Ist der amorphe Cluster größer als 2 nm, so nukleiert in ihm ein Kristallisationskeim und der Cluster kristallisiert innerhalb kurzer Zeit komplett. Nach [107] beträgt die Kristallisationsrate von amorphem Silizium bei 1000 °C etwa 0,1 mm/s. Diese Betrachtung macht allerdings nur Aussagen über den Energieunterschied zwischen Anfangs und Endzustand. Für den Ablauf der Reaktion ist aber auch die Energiebarriere beim Übergang bzw. die Aktivierungsenergie des Prozesses wichtig. Zacharias [108] berichtet in dünnen amorphen Si-Schichten zwischen zwei SiO₂-Schichten von einer Abhängigkeit der Rekristallisationstemperatur von der Schichtdicke. Außerdem spielen die entstehenden Spannungen in der Realität unter Umständen eine große Rolle, die in dieses Modell nicht einbezogen wurden.

Nach der Umwandlung in Kristallite können die größeren Kristallite durch einen Ostwaldreifungsprozeß auf Kosten der kleineren wachsen. Hierbei lösen sich auch noch vorhandene amorphe Si-Cluster wieder auf. Ein deutliches Wachstum wurde mit TEM nach einer einstündigen Temperung bei 1100 °C beobachtet. Dieser Prozeß wird durch die sehr niedrige Diffusionskonstante von Silizium in SiO₂ begrenzt, die bei 1100 °C zwischen $5 \cdot 10^{-18}$ und 10^{-16} cm²/s liegt

[98]. Die sich hieraus ergebende Aktivierungsenergie für einen solchen Wachstumsprozeß in der kristallinen Phase ist von Bonafos et al.[98] für Si-ionenimplantiertes SiO_2 mit etwa 2,8 eV errechnet worden. Dieser Wert ist deutlich höher als die 0,44 eV für die Bildung der amorphen Phase. Es ist deshalb anzunehmen, daß bei Temperaturen, die nur leicht über der Kristallisationsuntergrenze liegen, die Transformation der amorphen Phase den wesentlichen Einfluß auf die Größe der Kristallite hat und diese nur wenig wachsen. Gerade diese Temperaturen sind aber interessant, da man für die optischen Eigenschaften möglichst kleine Kristallite haben will. Bleibt man beim Tempern längere Zeit dicht unterhalb der Kristallisationstemperatur, so könnte auch in der amorphen Phase ein Wachstum der Cluster durch Ostwaldreifung ablaufen. Eine schematische Darstellung des Gesamtprozesses in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

Wie in Kapitel 4.1.3 gezeigt wurde, ist für eine Temperung bei 1000 °C die Kristallitgröße von der Ausgangsstöchiometrie abhängig. Eine solche Abhängigkeit wird auch von Bonafos [98] bestätigt. Allerdings erklärt sie die Abhängigkeit mit einem 'Proximity'-Effekt bei hohen Übersättigungen. Dieser muß allerdings nicht, wie von Bonafos angenommen, zwangsläufig in der bereits kristallisierten Phase zum Ausdruck kommen. Es ist wesentlich wahrscheinlicher, daß dieser Effekt bereits bei der Bildung der amorphen Cluster einen Einfluß auf die Größenverteilung nimmt, da die Übersättigung bereits bei der Disproportionierung abgebaut wird. Die Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Ausgangsstöchiometrie kann auch mit folgendem Gedankengang verstanden werden: Nimmt man zunächst an, daß sowohl Nukleationsdichte als auch die Diffusion nicht von der Stöchiometrie abhängen, so schließen sich überschüssige Si-Atome aus einem konstanten Einflußbereich zu einem Cluster zusammen. Die absolute Anzahl der in diesem Volumen enthaltenen überschüssigen Si-Atome und somit auch die Clustergröße ist aber direkt von der Stöchiometrie abhängig. In der Praxis muß allerdings davon ausgegangen werden, daß zumindest die Diffusion stöchiometrieabhängig ist, so daß sich die Verhältnisse leicht verschieben können. Letztendlich muß bei der Wahl der Temperbedingungen auch berücksichtigt werden, daß die Temperatur und Dauer des Temperprozesses einen Einfluß auf die Intensität der Photolumineszenz hat, weil dadurch die Qualität der Si-SiO₂-Grenzfläche beeinflusst wird, wie López zeigte [109].

5. Lumineszenzmessungen an Silizium Nanokristalliten

Während Gruppe III-V-Halbleiter aufgrund ihrer direkten Bandlücke auch als Bulkmaterial effiziente Photolumineszenz zeigen, hat Silizium als Folge seiner indirekten Bandlücke bei Raumtemperatur eine Quanteneffizienz von nur etwa 10^{-6} . Einige der wohl interessantesten Eigenschaften kleiner Kristallite sind deren Lumineszenzeigenschaften. Einen Durchbruch auf diesem Gebiet bildete die Entdeckung von Canham [1], daß poröses Silizium (PS) in der Lage ist, effizient Licht zu emittieren. Unabhängig davon berichteten Lehmann und Gösele [3], daß eine Vergrößerung der Bandlücke sowie der Mechanismus zur Herstellung von PS selbst auf 'Quantum-Confinement'-Effekten beruhen. Diese Entdeckungen gaben den Ausschlag für eine Vielzahl von Untersuchungen über poröses Silizium und dessen Eignung für optische Bauelemente. Einen aktuellen und umfangreichen Überblick geben die Übersichtsartikel von Cullis, Canham und Calcott [2] sowie von Bisi, Ossicini und Pavesi [110]. Die Ursache der Lumineszenz wurde sehr schnell zu einem kontroversen Thema. So werden unter anderem wasserstoffpassiviertes amorphes Silizium (a-Si:H), Siloxene oder Silizium-Hydride, Defekte im Kristallit oder an dessen Oberfläche, sowie Oberflächenzustände als alternative Erklärungen für den Ursprung der Lumineszenz diskutiert. Für poröses Silizium scheint diese Diskussion mittlerweile durch eine Vielzahl an Ergebnissen zu der einheitlichen Schlußfolgerung zu kommen, daß tatsächlich der 'Quantum-Confinement' Effekt die Ursache für die Rot-/Infrarote Lumineszenz des PS ist [111, 112]. Ein wesentlicher Nachteil des PS, insbesondere im Hinblick auf eine industrielle Anwendung, ist zum einen die schlechte mechanische Stabilität, zum anderen die starke Degradation der Lumineszenzeigenschaften, welche beide ihren Ursprung in der porösen Struktur haben. Aus diesem Grunde wurde bald damit begonnen, andere Wege zur Synthese von lumineszierenden Siliziumpartikeln zu finden. Einzelne Si-Nanokristallite wurden beispielsweise durch Aerosol Technik [113], Laser-Ablation [114] und Cluster-Strahl-Deposition [115, 116] erzeugt. Besonders interessant sind aber Verfahren, bei denen die Si-Kristallite in eine kompakte Matrix eingebettet sind. Das häufigste Verfahren dazu ist die Ionenimplantation von Si in SiO_2 [4, 5, 6, 7, 8]. Ebenfalls gebräuchlich sind aber auch diverse Verfahren der Chemischen Gasphasensynthese (CVD) [9, 10, 11, 12, 13] und verschiedene Sputtermethoden [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Die Erzeugung von lichtemittierenden Partikeln über die Verdampfung von SiO in Hochvakuum wurde dagegen erst von zwei Gruppen berichtet, obwohl diese Methode von allen die naheliegendste ist und diejenige, welche mit dem niedrigsten Aufwand realisiert werden kann. Zum einen wird von Zhang et. al. [117, 118] im Rahmen einer Untersuchung verschiedener SiO_x Proben an einer einzelnen Probe eine Lumineszenz bei 725 nm

beobachtet. Die Probe enthält Si-Nanokristallite von ca. 3 nm Größe. Von dieser Gruppe wurden allerdings bis heute keine Ergebnisse zu weitergehenden Untersuchungen veröffentlicht. Zum anderen berichten Rinnert et. al. [119, 120] über ihre mittels Verdampfung hergestellten SiO_x Proben von einer Lumineszenz bei etwa 700-750 nm bzw. 1,8-1,9 eV. Diese ist allerdings maximal für eine Temperung bei 650 °C. Wegen der Abwesenheit von Kristalliten führen sie ihre Ergebnisse auf die Bildung von amorphen Si-Clustern zurück. Eine grundlegende systematische Untersuchung speziell zu dieser Herstellungsmethode steht nach wie vor aus.

5.1. Grundlagen

5.1.1. Physikalische Grundlagen des 'Quantum-Confinement'-Effektes

Lichtemission in Halbleitern erfolgt allgemein durch die Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband (CB) mit einem Loch aus dem Valenzband (VB) des Halbleiters. In direkten Halbleitern (z.B. GaAs, CdTe, CdS) ist die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination unter Emission eines Photons und damit die Effizienz der strahlenden Rekombination sehr hoch. In indirekten Halbleitern wie kristallines Silizium ist die Möglichkeit der strahlenden Rekombination durch die indirekte Bandlücke (Abb. 5.1 a) stark eingeschränkt. Hierfür muß sowohl die Energie- als auch die Impulserhaltung gelten. Da das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes im Gegensatz zu direkten Halbleitern bei verschiedenen Impulswerten k liegen, ist dazu sowohl ein Photon als auch ein Phonon nötig. Nichtstrahlende Rekombinationen beispielsweise über lokalisierte Zustände in der Bandlücke (Defekte, z.B. an der Oberfläche), die im Impulsraum unendlich ausgedehnt sind, sind deshalb in indirekten Halbleitern der dominierende Rekombinationsmechanismus. Die Lichtemission wird dadurch sehr ineffizient. Anders sehen die Verhältnisse aus, wenn die elektronische Wellenfunktion im Kristall durch die räumlichen Dimensionen begrenzt wird. Ein solches System nennt man auch Quantentopf. Die geänderten Verhältnisse in einem solchen Quantentopf sollen nun anhand einer einfachen Abschätzung für das Leitungsband exemplarisch erläutert werden. Die elektronische Wellenfunktion Ψ muß eine Lösung der Schrödingergleichung sein. Für eine eindimensionale Bewegung (in x-Richtung) und in zeitunabhängiger Form lautet diese:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{2m^*}{\hbar^2} (E - U) \Psi \quad (5.1)$$

Hierbei ist E die Gesamtenergie des Systems, U die potentielle Energie und m^* die effektive Masse des Elektrons. Ist die potentielle Energie U bekannt, so kann die Gleichung für diesen einfachen Fall gelöst werden und man erhält die Wellenfunktion und damit die erlaubten Energiezustände. Für den Fall eines eindimensionalen Quantentopfes der Breite L mit unendlicher Barrierenhöhe ($U = \infty$ außerhalb des Topfes und $U = 0$ innerhalb) sieht die Lösung wie folgt aus: Innerhalb des Topfes ($0 < x < L$) gilt:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{2m^* E}{\hbar^2} \Psi = -k^2 \Psi; \quad k = \frac{\sqrt{2m^* E}}{\hbar} \quad (5.2)$$

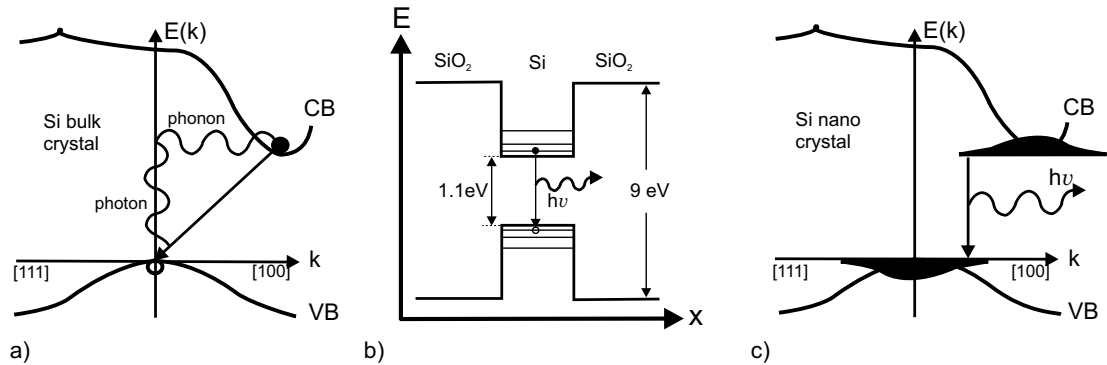


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Bandstrukturen von kristallinem Silizium und Si-Quantenpunkten [121]: a) in kristallinem Silizium ist das Minimum des Leitungsbandes (CB) mit einem Kristallimpuls verknüpft, das Maximum des Valenzbandes liegt dagegen bei $k=0$. Die Energielücke wird als 'indirekt' bezeichnet. b) Ein Si-Kristallit, eingebettet in SiO_2 kann als Quantentopf aufgefaßt werden, wenn er so klein ist, daß die elektronischen Wellenfunktionen deutlich in ihrer Ausdehnung eingeschränkt werden. c) Die räumliche Begrenzung bewirkt eine Unschärfe in k -Raum. Je kleiner die Kristallite sind, desto fragwürdiger wird es, den Zuständen die Quantenzahlen k der Blochwelle zuzuordnen. Die Zustände werden zunehmend lokalisiert, bis schließlich k keine gute Quantenzahl mehr ist. Hierbei kommt es zu einer Zunahme der strahlenden Übergänge durch 'Versmierung' der k -Zustände.

Wegen der unendlichen Barrierenhöhe gilt außerhalb des Topfes:

$$\Psi(x) = 0 \text{ für } x \leq 0 \text{ oder } x \geq L \quad (5.3)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen ist die Lösung innerhalb des Topfes dann:

$$\Psi(x) = A \sin(kx); \quad kL = \frac{\sqrt{2m^*E}}{\hbar} L = n\pi \quad (5.4)$$

Eine Auflösung nach den erlaubten Energiezuständen ergibt:

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{8m^* \cdot L^2} \right) n^2; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (5.5)$$

Es ergibt sich eine Aufspaltung der kontinuierlichen Energiezustände (Quantisierung) deren Abstand quadratisch zunimmt ($\sim n^2$) und von der Ausdehnung des Topfes L abhängt. Für eine endliche Barrierenhöhe ergibt sich eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Topfes. Diese kann mit einer exponentiellen Abklingfunktion berücksichtigt werden.

Ähnliche Verhältnisse herrschen auch in einem Si-Kristallit, welcher in SiO_2 eingebettet ist (Abb. 5.1 b)). Es ergeben sich quantisierte Zustände oberhalb der Bandlücke des Bulk-Siliziums. Bei einer Rekombination von Ladungsträgern aus diesen quantisierten Energieniveaus kann also ein Photon mit einer Energie größer als die Bandlücke emittiert werden. Da das 'Confinement' sowohl für das Leitungsband als auch für das Valenzband in allen drei Richtungen wirkt, ergibt sich die Photonenenergie schließlich zu:

$$E_{\text{Photon}} = E_g + 3 \cdot E_{h,VB} + 3 \cdot E_{n,CB} \quad (5.6)$$

Hierbei ist E_{Photon} die Energie des emittierten Photons, $E_{h,VB}$ die Confinement-Energie des Loches im Valenzband (unter der Annahme, das diese in alle drei Dimensionen gleich ist) und $E_{n,CB}$ die Confinement-Energie des Elektrons im Leitungsband. Für diesen einfachen Fall kann man durch Einsetzen der effektiven Massen ($m_{n,LB}^* = 0,98$, $m_{h,VB}^* = 0,16$) in Gleichung 5.6 eine Abschätzung machen. Diese ist in Abbildung 5.2 gestrichelt mit eingezeichnet. Gleichzeitig mit der räumlichen Einschränkung (Confinement) ergibt sich eine Unschärfe im Impulsraum (k). Diese folgt notwendigerweise aus Heisenbergs Unschärferelation (Gln. 5.7), nach der der Impuls und die Position eines Teilchens (hier des Elektrons) nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden können:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \quad (5.7)$$

Da die Positionen des Elektrons und des Loches auf die Ausdehnung des Kristallits Δx beschränkt sind, folgt aus Gleichung 5.7 eine Unschärfe im Impulsraum, die bei sehr kleinen Kristalliten zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit des sogenannten 'Null-Phononen' - Übergangs und damit zur Zunahme der strahlenden Rekombinationen führt (Abb. 5.1c). Überschlagsweise kann aus Gleichung 5.7 die Kristallitausdehnung Δx errechnet werden, bei der notwendigerweise ein vollständiger Übergang zum direkten Halbleiter erfolgt. Hierfür nehmen wir an, daß die Impulsunschärfe Δp mindestens halb so groß sein muß, wie der Abstand zwischen Leitungsbandmaximum und Valenzbandminimum. Dies entspricht für Silizium ($a=0,356$ nm) einem Δk Wert von etwa $0,85 * \pi/a = 4,95 * 10^9/m$. Wegen $\Delta p = \hbar * \Delta k$ vereinfacht sich Gleichung 5.7 zu:

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq 1 \quad (5.8)$$

Hiermit ergibt sich durch Einsetzen von Δk ein Grenzwert für Δx von etwa 0,2 nm. Ein Übergang zum direkten Halbleiter erfolgt also im ungünstigsten Fall erst unterhalb von einer Kristallitgröße von 0,2 nm. In den vorliegenden Kristalliten kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die Impulsunschärfe zwar den Anteil direkter Rekombinationen erhöht, der Großteil der Elektron-Loch-Paare aber immer noch indirekt unter Phononenbeteiligung rekombiniert.

Während dieses einfache Modell recht gut das Prinzip verdeutlicht, welches dem 'Quantum-Confinement' zugrunde liegt, ist eine exakte Bestimmung der Verhältnisse weitaus komplizierter. Hier spielt nicht nur die endliche Barrierenhöhe eine Rolle, sondern beispielsweise auch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch. Ein solches Elektron-Loch-Paar, welches durch die Coulombwechselwirkung schwach gebunden ist, bezeichnet man auch als Exziton. Die exzitonische Bindungsenergie muß in der Rechnung von der Photonenenergie abgezogen werden. Eine Reihe von Autoren beschäftigt sich mit Bandlückenrechnungen für Silizium Nanokristallite. Je nach Simulationsverfahren und angewandten Näherungen können sich die Ergebnisse noch unterscheiden. Qualitativ bestätigen die Rechnungen aber die einfachen theoretischen Abschätzungen. In Abbildung 5.2 sind zum Vergleich einige ausgewählte Rechnungen zusammengetragen, die mit verschiedenen mathematischen Verfahren erhalten wurden und der einfachen Abschätzung gegenübergestellt (ohne Anspruch auf Vollständigkeit).

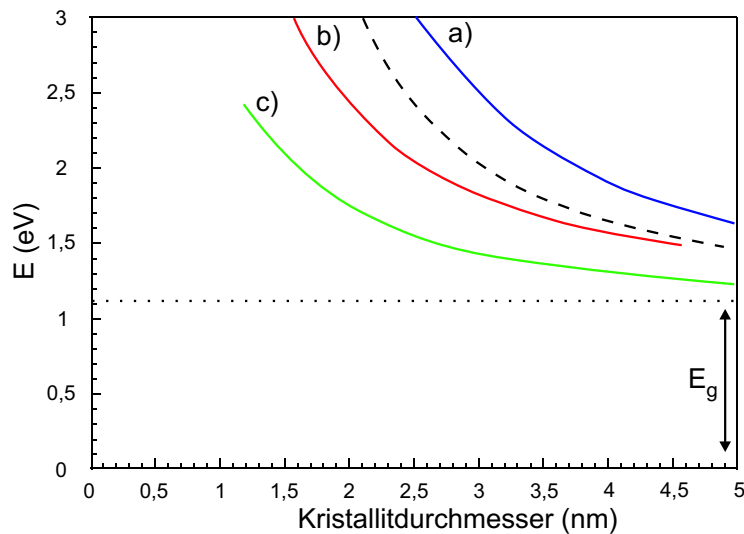


Abbildung 5.2.: Theoretische Rechnungen zur Energie des Photons bei Rekombination eines freien Exzitons in einem Silizium Kristallit in Abhängigkeit von dessen Größe. a) Effektive Masse Näherung (EMA) [122], b) Empirische Pseudopotential Rechnung [123], c) zeitabhängige 'tight-binding' Rechnung [124]. Zum Vergleich ist das Ergebnis der einfachen Abschätzung mit dem Quantentopf-Modell, ohne Korrektur der Exzitonenbindungsenergie (gestrichelte Kurve) und die normale Si-Bandlücke E_g (Punkte) gezeigt.

5.1.2. Lumineszenzmechanismen in Silizium und SiO_2

Neben der Möglichkeit der Lichtemission durch den 'Quantum-Confinement'-Effekt wurden für poröses Silizium eine Reihe von alternativen Mechanismen diskutiert. Auch wenn diese Diskussion für poröses Silizium zu dem Schluß gekommen ist, daß alle diese Erklärungen mit guter Sicherheit ausgeschlossen werden können, so wird noch diskutiert, ob bei Si-Nanokristalliten anderen Ursprungs je nach Herstellung vielleicht ein anderer Prozeß dominiert. Die für poröses Silizium erdachten alternativen Erklärungen müssen deshalb im Bezug auf die hier vorgestellten Nanokristallite neu bewertet werden. Aus diesem Grunde werden neben dem 'Quantum-Confinement' (Abb. 5.3) hier auch die wichtigsten fünf alternativen Erklärungs-Modelle kurz vorgestellt. Eine zusammenfassende Darstellung ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

a-Si:H - wasserstoffpassiviertes amorphes Silizium

In diesem Modell kommt die Lumineszenz von amorphen Si-Regionen (Abb. 5.3b), die mit Wasserstoff passiviert sind. Lumineszenz von a-Si:H wird zum Beispiel von Wehrspohn et. al. berichtet [112]. Theoretische Rechnungen wurden unter anderem von Allan et. al. durchgeführt [125, 126]. In porösem Silizium könnten amorphe Si-Anteile durch den Herstellungsprozeß bedingt sein. Aber auch in CVD Schichten, die durch Zersetzung von Silan einen hohen Wasserstoffanteil besitzen, muß eine solche Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

Silizium-Hydride

Silizium-Hydride an der Oberfläche von porösem Silizium (Abb. 5.3c) wurden als Ursache der Lumineszenz vorgeschlagen aufgrund der Beobachtungen, daß die Lumineszenz drastisch abnimmt, wenn der oberflächliche Wasserstoff thermisch desorbiert wird und daß die Lumineszenz mit einem HF-Dip wieder hergestellt werden kann [127]. Es hat sich allerdings die Erkenntnis durchgesetzt, daß dem Wasserstoff vielmehr die Rolle zukommt, nichtstrahlende Rekombinationskanäle durch Passivierung zu schließen [128].

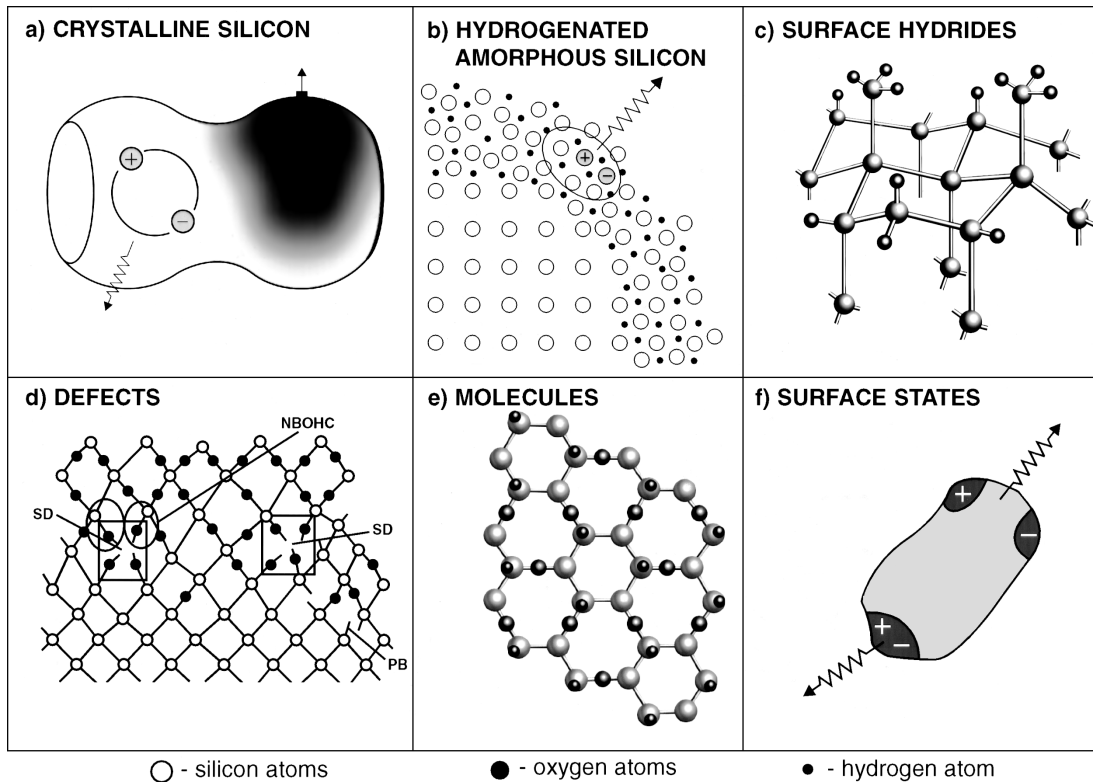


Abbildung 5.3.: Sechs alternative Modelle zur Erklärung der Lumineszenz von porösem Silizium (nach [111]). a) Rekombination von freien Exzitonen im Si-Kristallit b) Rekombination in amorpher Si:H-Schicht c) Rekombination in mono- di und tri-hydrid Gruppen an der Kristallit Oberfläche d) Rekombination in verschiedenen möglichen Defekten: flacher Donator (shallow Donor, SD), nicht brückenbildender Sauerstoff (non bridging oxygen hole center, NBOHC) und freie Si-Bindung P_b (dangling bond) e) Rekombination in Siloxenen, einem Si-basierten Polymer f) Rekombination über Oberflächenzustände, die entweder gemeinsam (unterer Teil) oder räumlich getrennt (oberer Teil) auftreten können.

Defekte

Eine mögliche Erklärung der Lumineszenz von Nanokristalliten beruht auf der Zuordnung zu Defekten (Abb. 5.3d) entweder im Silizium selber oder in der umgebenden Oxidschicht. Hier sind prinzipiell verschiedene Defekte denkbar. Besonders freie Bindungen am Silizium (Dangling bonds: P_b , auch E'_δ -Zentrum genannt) oder nicht-brückenbildender Sauerstoff (englisch: non bridging oxygen hole centers, NBOHC) [129] im Oxid oder an der Kristallitoberfläche werden als mögliche radiative Defekte in Erwägung gezogen [130, 131]. Auch eine Si-Si Bindung (oxygen vacancy) in der SiO_2 -Matrix stellt einen Defekt dar [132, 133]. Durch eine Temperung bei hohen Temperaturen werden Defekte normalerweise ausgeheilt, so daß die defektbasierte Lumineszenzintensität bei Temperung abnimmt [129, 133].

Moleküle

Molekulare Verbindungen auf der Oberfläche der Kristallite (Abb. 5.3e) wurden ebenfalls als Möglichkeit für die Erklärung der Lumineszenz in Erwägung gezogen. Insbesondere Siloxene

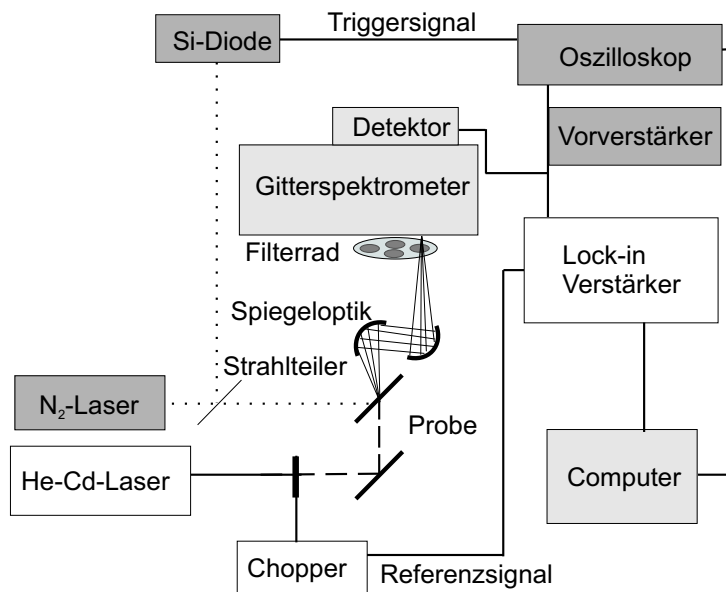


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung des Meßaufbaus zur PL-Messung: stationäre PL (weiß und hellgrau, zeitaufgelöste PL (dunkelgrau und hellgrau)

[130, 134, 135], die bekanntermaßen in diesem Wellenlängenbereich emittieren, wurden diskutiert. Allerdings sind diese Moleküle nicht in dem Temperaturbereich stabil, in dem Nanokristallite in amorphen Suboxidschichten entstehen.

Oberflächenzustände

Letztendlich wird immer noch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Absorption zwar im Nanokristallit geschieht, die Rekombination der Ladungsträger aber in lokalisierten defektbasierten Oberflächenzuständen (Abb. 5.3f) des Kristallits stattfindet [136, 137, 138, 139]. Hier werden sowohl tiefe Zustände mit starker Lokalisierung der Ladungsträger als auch flache Oberflächenzustände diskutiert.

5.1.3. Meßaufbau zur Photolumineszenzmessung

Eine Möglichkeit der Charakterisierung von Lumineszenzeigenschaften bietet die Messung der Photolumineszenz (PL). Hierbei wird durch externes Licht im Kristallit ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, welches im Fall der strahlenden Rekombination Licht einer charakteristischen Wellenlänge aussendet, die dann spektral aufgelöst gemessen werden kann. Der Meßaufbau für die Photolumineszenzmessung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Für die stationäre Photolumineszenz erfolgt die Anregung der Probe mit der UV-Linie (325 nm) eines He-Cd-Lasers. Diese hat eine Intensität von ca. 2 mW und wird durch einen Chopper mit einer Frequenz von typischerweise 305 Hz ($f \neq n \cdot 50\text{Hz}$) moduliert. Das emittierte Licht von der Probe wird durch einen Off-Axis Parabol-Spiegel gesammelt und über ein Spektrometer (Spex 270M) wellenlängensepariert auf den Detektor geleitet. Als Detektor wird je nach Wellenlängenbereich ein Photomultiplier vom Typ Hamamatsu R928 oder R5108 benutzt. Das Meßsignal wird anschließend über einen Lock-in-Verstärker (Stanford Research SR830 DSP) frequenzselektiv verstärkt und an einen Computer

übertragen. Die stationäre spektrale Messung erfolgt sequentiell. Jede Wellenlänge wird separat gemessen. Bei 600 und 1050 nm wird jeweils ein Filter vor das Spektrometer gefahren, welcher eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch Maxima der zweiten Ordnung des Gitters verhindern soll. Die spektrale Empfindlichkeitsfunktion des Gesamtsystems (incl. Filter) wird mit einer geeichten Lampe separat bestimmt. Alle gezeigten Spektren sind entsprechend korrigiert.

Für die zeitabhängige Photolumineszenzmessung erfolgt die Anregung mit einem gepulsten Stickstofflaser (337,1 nm, 150 μ J) mit einer Pulsbreite von etwa 0,5 ns. Das Signal des Photomultipliers wird von einem Oszilloskop (Tektronix TDS520A) in linearen Zeitschritten digitalisiert. Dieses wird durch ein Referenzsignal getriggert, welches direkt vom Anregungslaser über einen Strahlteiler und eine Si-Diode abgenommen wird. Die Zeitkonstante der gesamten Apparatur ist kleiner als 5 ns. Da die Abtastung in linearen Zeitschritten erfolgt, ist der Meßbereich sehr schnell durch die Speicherkapazität des Oszilloskops begrenzt. Es müssen deshalb zwei getrennte Messungen für unterschiedliche Zeitbereiche gemacht werden. Der erste Zeitbereich (Abtastrate 10^9 /s) umfaßt dabei den Zeitbereich von 1 ns bis 5 μ s. Da bei einigen Proben Zeitkonstanten über 5 μ s zu erwarten sind, wird eine zweite Messung (Abtastrate 10^6 /s) über den Zeitbereich 1 μ s bis 5 ms durchgeführt. Hierbei muß beachtet werden, daß die eigentlichen Photonimpulse im Bereich von einer ns liegen. Tastet man mit niedrigerer Frequenz ab, so führt das dazu, daß ein Großteil der Photonen nicht gezählt wird. Bei Abklingzeiten von mehr als einer μ s wird deshalb zusätzlich ein hochempfindlicher Vorverstärker (Stanford Research SR570) eingesetzt, der gleichzeitig als Tiefpaßfilter wirkt und hochfrequente Anteile unter 1 μ s unterdrückt. Die Meßkurven werden dann aus beiden Messungen zusammengesetzt und auf eine logarithmische Zeitskala umgerechnet, indem eine entsprechende Anzahl von Meßwerten zu einem Wert zusammen gefaßt werden. Die erhaltenen Spektren haben dann 10 Werte pro Dekade.

5.2. Photolumineszenz (PL)

5.2.1. Spektrale PL an Si-Nanokristalliten

Erste Lumineszenzmessungen wurden an einer Probe (RBS3) durchgeführt, welche durch sehr langsames Aufdampfen unter schrägem Einfall hergestellt wurde. Die Steuerung der Stöchiometrie erfolgt dabei wegen der geringen Rate hauptsächlich durch den Einbau von Sauerstoff bzw. Wasser aus dem Restgas des Vakuumsystems. Der ermittelte Stöchiometriewert mittels RBS ist $x=1,3$. Die Schichtdicke beträgt 100 nm. Die Probenstücke sind anschließend im Vakuum (Quarzröhrchen) bei der angegebenen Temperatur für eine Stunde getempert. Die gemessenen PL-Spektren sind in Abbildung 5.5 dargestellt und wurden bereits in [140] veröffentlicht. Die unbehandelte Probe zeigt ein schwach ausgeprägtes Maximum der PL bei etwa 400 nm. Dieses verstärkt sich zunächst durch eine Temperung bei 400 °C und schwächt sich bei höheren Temperaturen wieder ab. Ein zweites Maximum entwickelt sich ab einer Temperatur von 400 °C bei 520 nm. Höhere Temperaturen bewirken eine Rotverschiebung (665 nm bei 600 °C, 800 nm bei 800 °C) bis sich schließlich bei 1000 °C ein wesentlich intensiveres Maximum bei 820 nm ausbildet. Für den verwendeten Photomultiplier (R928) liegt dieses Maximum am Rande der Meßbereiches. Das führt zu Artefakten in den Spektren der unbehandelten, der 400, 600 und

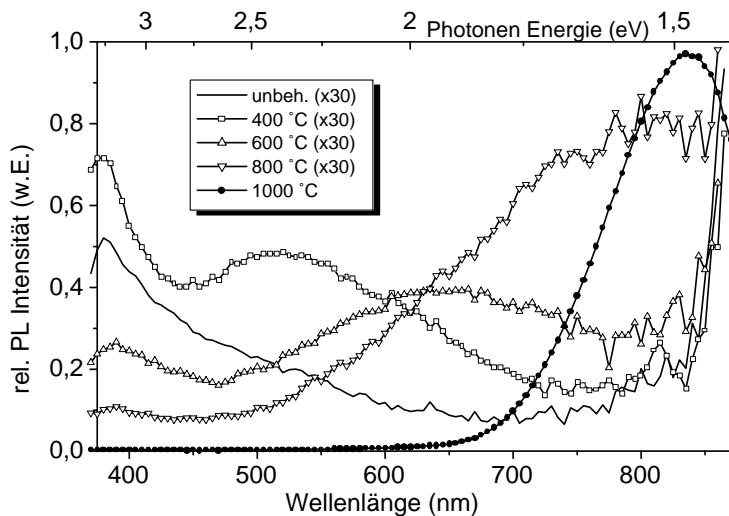


Abbildung 5.5.: Photolumineszenz einer SiO_x Probe (Probe RBS3, $x=1,3$) in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung. Die Messungen für die unbehandelte, die 400°C , 600°C und 800°C Proben sind mit 30 multipliziert worden, um sie im gleichen Diagramm darstellen zu können.

800°C Proben oberhalb von 850 nm . Der aus den Spektren erkennbare Anstieg beruht auf der sehr geringen Empfindlichkeit des Detektors in diesem Bereich, die über die Division durch die Transferfunktion des Systems einen sehr großen Fehler bewirkt. Aus diesem Grunde wird ein zweiter Photomultiplier (R5108) verwendet, welcher einen Meßbereich von etwa 600 nm bis 1100 nm abdeckt. Dieser erweiterte Meßbereich muß allerdings mit einer etwa drei Größenordnungen schlechteren Empfindlichkeit und einem höheren Rausch-Level erkauft werden. Die spektrale Auflösung der Messungen ist deshalb nur etwa $10\text{-}15\text{ nm}$, da die Spalte des Spektrometers relativ weit geöffnet werden müssen, um ein ausreichendes Signal zu gewährleisten. Vergleichsmessungen an anderen Meßplätzen haben allerdings ergeben, daß die erhaltenen Spektren mit den hier gezeigten gut übereinstimmen und keine weiteren Feinstrukturen enthalten, wie auch von der Theorie erwartet. Eine Auflösung von nur $10\text{-}15\text{ nm}$ ist deshalb ausreichend.

Zur genaueren Untersuchung des Verhaltens der PL wird für die Proben Ox28 (schräge Aufdampfgeometrie) eine Serie mit Temperschritten untersucht, die ähnlich der Untersuchung an der Probe RBS3 (siehe Abb. 5.5) ist. Hierbei werden die Temperschritte kleiner gewählt, um herauszufinden, ob es sich bei der Lumineszenz lediglich um ein Lumineszenzzentrum handelt, welches sich in Position und Intensität ändert, oder ob für die Lumineszenz bei niedrigeren Temperaturen ein anderer Mechanismus verantwortlich ist, als bei den Proben, die über 900°C getempert wurden. Außerdem kann hiermit festgestellt werden, bei welcher Temperatur diese Lumineszenz maximal ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Man kann zunächst deutlich erkennen, daß in der unbehandelten Probe kaum Lumineszenz vorhanden ist. Hierbei ist zu beachten, daß die Proben 20°C - 800°C (gestrichelt dargestellt) mit einem Faktor 20 multipliziert wurden um die Darstellbarkeit zu verbessern. Im Bereich von $350\text{-}400\text{ nm}$ ist kein Maximum zu erkennen wie es bei Probe RBS3 der Fall war. Stattdessen bildet sich bei moderater Temperatur (bis 400°C) ein Maximum bei etwa 580 nm aus, welches bei höheren Temperaturen eine Rotverschiebung erfährt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Resultaten für Probe RBS3. Das Maximum verschiebt sich langsam bis zu etwa 850 nm und vermindert dabei deutlich seine Intensität bis es bei 900°C vollständig verschwunden ist. Temperatur über 900°C ruft ein neues

5. Lumineszenzmessungen an Silizium Nanokristalliten

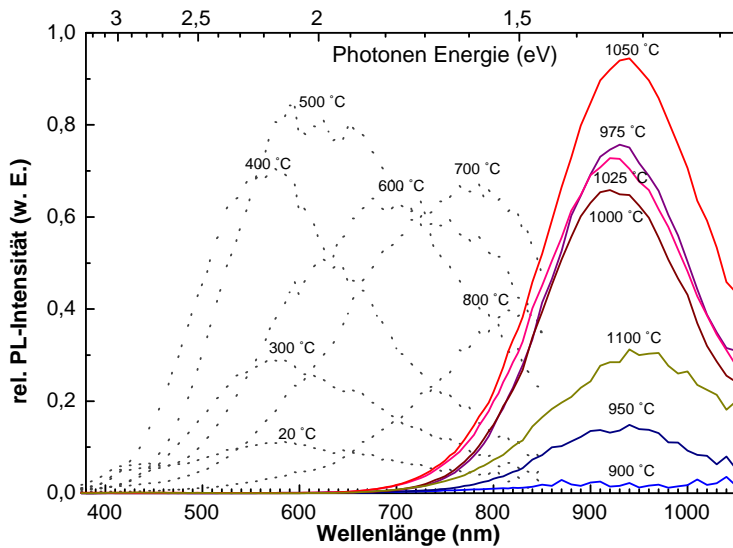


Abbildung 5.6.: Abhängigkeit der spektralen Photolumineszenz einer SiO_x -Probe (O1a) von der Temperatur der Temperbehandlung. Alle Proben wurden eine Stunde im Vakuum bei der angegebenen Temperatur getempert und anschließend sofort abgekühlt. Gestrichelt eingezeichnete Meßkurven sind zur Darstellung mit 20 multipliziert um sie besser sichtbar zu machen. Messungen erfolgten mit dem Photomultiplier R928 (bis 830nm) und mit dem Photomultiplier R5108 für Wellenlängen größer 830 nm. Die Spektren wurden anschließend zu einem Spektrum zusammengefügt

Maximum hervor, welches in seiner Intensität stark ansteigt und bei etwa 1050 °C maximal ist. Die Intensität nimmt schließlich bei 1100 °C wieder ab. Die Position des Maximums ändert sich zwischen 900 °C und 1050 °C nur geringfügig. Lediglich bei 1100 °C ist eine Rotverschiebung deutlich erkennbar. Qualitativ sind die Ergebnisse für Probe N1 (senkrechte Geometrie, nicht gezeigt) mit den hier gezeigten vergleichbar. Allerdings ist die Lumineszenz oberhalb von 900 °C für Probe N1 deutlich schwächer, während die andere (unterhalb 900 °C) etwa die gleiche Intensität hat wie bei Probe O1a. Dies legt den Schluß nahe, daß diese unterschiedlichen Ursprungs sind. Ebenfalls dafür spricht die deutliche Abnahme fast auf Null bei etwa 900 °C. Auch für andere Proben (z.B. O3) kann ein Verhalten der PL analog zu Probe O1a beobachtet werden. Offenbar können in den SiO_x Proben je nach Temperbehandlung mehrere Lumineszenzzentren identifiziert werden. Eine sehr schwache Lumineszenz im Bereich zwischen 350 und 800 nm, die bei moderaten Temperbehandlungen bis 800 °C auftritt und eine weitere sehr starke Lumineszenz, die sich bei etwa 900 nm zeigt und nur bei Temperung über 900 °C auftritt. In den folgenden Messungen betrachten wir nur das Verhalten der starken Lumineszenz für eine Temperung bei 1000 °C.

Die Photolumineszenzspektren der Probenserie O1-O6, welche bei 1000 °C eine Stunde in Argondurchfluß getempert wurde sind in Abbildung 5.7 dargestellt. In allen sechs Proben wird ein charakteristisches Maximum im Bereich zwischen 750 und 900 nm (1,4 und 1,65 eV) gemessen, welches vor dem Tempern nicht vorhanden ist. Die PL ist so stark, daß der sichtbare Teil davon in einem leicht abgedunkelten Raum mit dem bloßen Auge erkennbar ist. Die Messungen für Probe O5 und O6 sind mit dem Photomultiplier R928 durchgeführt, um ein ausreichendes Signal-Rauschverhältnis zu sichern. Allerdings sind die Intensitäten durch Vergleichsmessungen untereinander angeglichen, so daß sie quantitativ vergleichbar sind. Die Position des Maximums erfährt von Probe O1 bis Probe O6 eine deutliche Blauverschiebung. Diese korreliert mit den in Kapitel 4.1.3 gefundenen Kristallitgrößen in der Hinsicht, daß die Probe mit den größten Kristalliten (O1) das Maximum der PL am weitesten im Roten hat und mit abnehmender Kristallitgröße

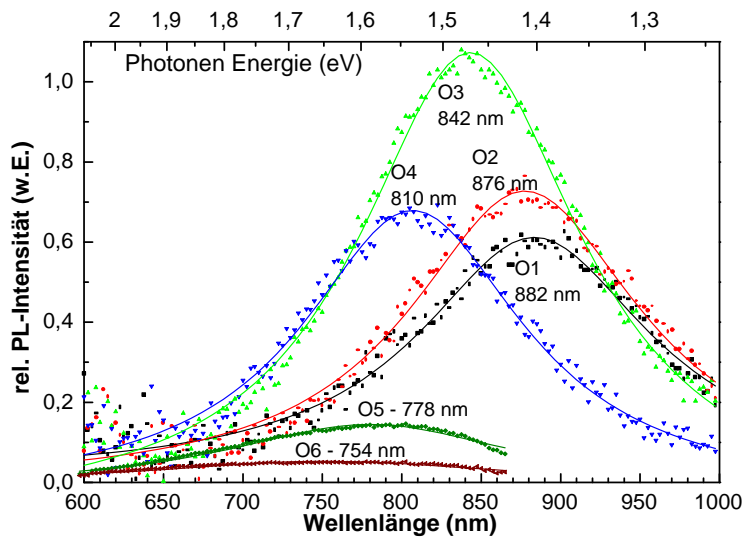


Abbildung 5.7.: Spektrale Photolumineszenzmessungen der Probenserie O1-O6 (schräge Aufdampfgeometrie) nach einer Temperung von einer Stunde bei 1000 °C unter Argondurchfluß. Probennummern und Maximumposition der PL sind für jede Messung angegeben. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassungen (least square-fit) zu den jeweiligen Meßwerten (Punkte).

Probe	O ₂ -Druck	O:Si (RBS)	x	mittl. Kristallit- Durchmesser	PL-Max.
O1	2x10 ⁻⁷ mbar	54:46	1,17	4,3 ± 0,64 nm	882 nm
O2	1x10 ⁻⁶ mbar	58:42	1,38	3,9 ± 0,58 nm	876 nm
O3	5x10 ⁻⁶ mbar	60:40	1,50	3,7 ± 0,35 nm	842 nm
O4	1x10 ⁻⁵ mbar	60:40	1,50	3,2 ± 0,39 nm	810 nm
O5	5x10 ⁻⁵ mbar	62:38	1,63	3,0 ± 0,34 nm	778 nm
O6	1x10 ⁻⁴ mbar	66:34	2	nicht ermittelt	754 nm

Tabelle 5.1.: Zusammenfassung der Meßergebnisse der reaktiv aufgedampften SiO_x Proben (O1-O6). Für jede Probe ist der Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer beim Verdampfen, das Verhältnis Sauerstoff:Silizium aus der RBS Messung, der daraus berechnete Stöchiometriewert (x), die mittlere Kristallitgröße nach Temperung bei 1000 °C aus der TEM-Auswertung mit seiner Standardabweichung sowie die Position des PL-Maximums angegeben.

auch eine Blauverschiebung eintritt. Die Intensität der PL ist am größten für Probe O3 und nimmt zu beiden Seiten deutlich ab. Zur besseren Übersicht sind die gefundenen Zusammenhänge in Tabelle 5.1 noch einmal zusammengefaßt. Diese Ergebnisse wurden in [141] bereits veröffentlicht.

Auch wenn für die Probenserie N1-N6 (senkrechte Aufdampfgeometrie) keine ausführlichen Größenbestimmung mittels TEM vorliegen, ist es dennoch interessant die Lumineszenzeigenschaften der Kristallite in diesen Proben mit denen der Proben O1-O6 zu vergleichen. Die spektralen Photolumineszenzmessungen dieser Serie sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Allgemein ergibt sich hierfür ein ähnliches Bild wie auch für die Proben O1-O6. Es ist ein genereller Trend der Blauverschiebung zu erkennen, welcher mit dem Sauerstoffgehalt der Proben in der Hinsicht korreliert, daß die Proben mit dem meisten Sauerstoff das PL-Maximum am weitesten im Blauen haben. Nimmt man für diese Proben ebenfalls an (wie für O1-O6 gezeigt), daß bei sonst gleichen

5. Lumineszenzmessungen an Silizium Nanokristalliten

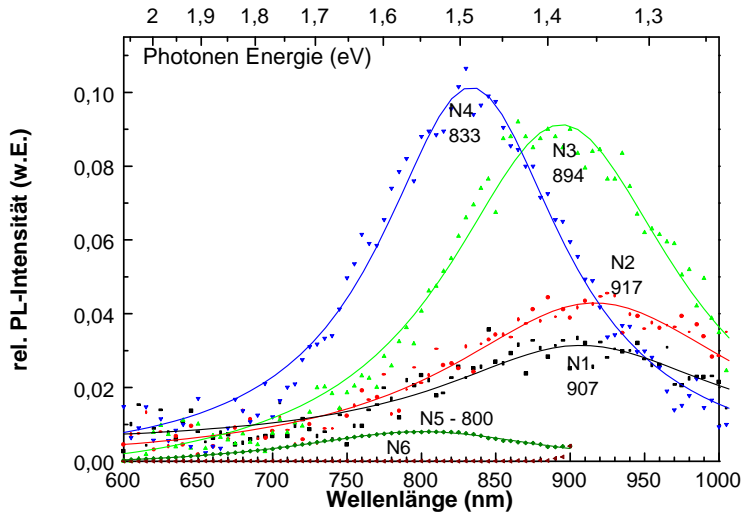


Abbildung 5.8.: Spektrale Photolumineszenzmessungen der Probenreihe N1-N6 (senkrechte Aufdampfgeometrie) nach einer Temperung von einer Stunde bei 1000 °C unter Argondurchfluß. Probennummern und Maximumposition der PL sind für jede Messung angegeben. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassungen (least-square-fit) zu den jeweiligen Meßwerten (Punkte).

Probe	O ₂ -Druck	O:Si (RBS)	x	PL-Max.
N1	2x10 ⁻⁷ mbar	50:50	1	907 nm
N2	1x10 ⁻⁶ mbar	52:48	1,08	917 nm
N3	5x10 ⁻⁶ mbar	57:43	1,32	894 nm
N4	1x10 ⁻⁵ mbar	60:40	1,5	833 nm
N5	5x10 ⁻⁵ mbar	64:36	1,78	800 nm
N6	1x10 ⁻⁴ mbar	66:34	2	-

Tabelle 5.2.: Zusammenfassung der Meßergebnisse der reaktiv aufgedampften SiO_x Proben (N1-N6). Für jede Probe ist der Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer beim Verdampfen, das Verhältnis Sauerstoff:Silizium aus der RBS Messung, der daraus berechnete Stöchiometriewert (x) sowie die Position des PL-Maximums angegeben.

Temperaturbedingungen die Kristallitgröße von der anfänglichen Sauerstoffkonzentration abhängt, so ist auch hier eine Korrelation des PL-Maximums mit der Kristallitgröße zu vermuten. Allerdings befinden sich alle Maxima weiter im Infraroten als das der korrespondierenden Proben der Serie O1-O6. das kann mit einem generell niedrigeren Sauerstoffgehalt der Proben N1-N6 erklärt werden, der die Bildung von größeren Kristalliten zur Folge hat. Auffällig ist auch, daß die absolute Intensität der Probenreihe N1-N6 bei gleichen Temper- und Meßbedingungen ungefähr eine Größenordnung unter der Intensität von Probenreihe O1-O6 liegt. Zusammenfassend sind die Maxima der PL gegen die Anfangsstöchiometrie in Abbildung 5.9 aufgetragen. Hierbei ist zu beachten, daß in den unbehandelten Schichten keine PL in diesem Wellenlängenbereich gemessen wurde. Alle Proben sind vollständig in Si und SiO₂ disproportioniert wie mit Infrarotmessungen nachgewiesen werden konnte. Die Photolumineszenz kann also nicht mit Lumineszenz in SiO_x unterschiedlicher Stöchiometrie erklärt werden. Alle Proben enthalten Kristallite, deren Größe allein von der Ausgangsstöchiometrie der Schicht abhängen kann. Für beide Probenreihen ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen ein übereinstimmendes Bild, welches einen klaren

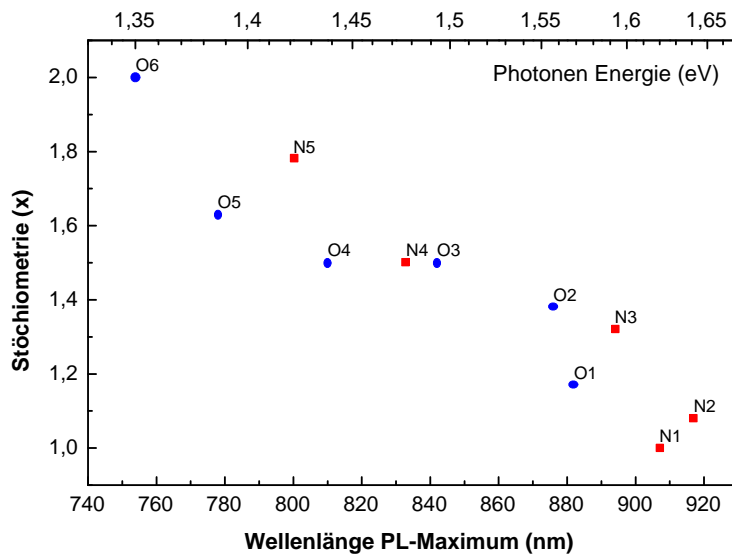


Abbildung 5.9.: Maximum der Photolumineszenz in Abhängigkeit von der Ausgangsstöchiometrie (x) der SiO_x -Schicht. Alle Proben sind durch eine Temperung bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig in Si und SiO_2 disproportioniert und enthalten Si-Kristallite unterschiedlicher Größe.

Zusammenhang zwischen Ausgangsstöchiometrie, mittlerer Kristallitgröße und PL-Maximum erkennen läßt.

Die gezeigten Ergebnisse sind damit in Übereinstimmung mit dem 'Quantum-Confinement'-Modell, welches eine Abhängigkeit der Photonenenergie von der Kristallitgröße voraussagt. Alle Proben, die Nanokristallite enthalten (Temperung $> 900\text{ }^\circ\text{C}$) zeigen eine Lumineszenz im Bereich von 750-950 nm, alle anderen (Temperung $< 900\text{ }^\circ\text{C}$) zeigen hier keine Lumineszenz. Das Auftreten dieser charakteristischen PL ist also an das Vorhandensein von Kristalliten gebunden. Dies gilt übereinstimmend unabhängig von der Aufdampfgeometrie. Fraglich bleibt nur, warum die Lumineszenz zwischen $900\text{ }^\circ\text{C}$ und $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ihre Position kaum ändert. Dies könnte zwei Gründe haben: Erstens kann es sein, daß unterhalb von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ nicht alle vorher amorphen Cluster kristallisiert sind. Dies ist möglicherweise erst bei Temperaturen ab $1050\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Zweitens ist möglicherweise die Oberflächenpassivierung unterhalb von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ nicht perfekt [109], so daß ein Großteil der Kristallite zwar vorliegt, aber nicht zur Lumineszenz beiträgt, da nichtstrahlende Rekombinationskanäle dominieren. Die Abnahme und Rotverschiebung bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ Temperung der Lumineszenz kann schließlich mit dem Wachstum der Kristallite erklärt werden, bei dem die kleinen effizienten Kristallite sich zugunsten von größeren auflösen.

Oft werden die gefundenen mittleren Kristallitgrößen direkt in ein Diagramm mit den errechneten Photonenenergien (siehe Abb. 5.2) eingetragen. Hierbei nehmen die Autoren (z.B. [97]) an, daß die Breite des PL-Maximums zum größten Teil durch die vorhandene Größenverteilung bedingt ist. Meist werden deshalb nur die Maxima der Größenverteilung mit denen der PL korreliert. Auf eine derartige Darstellung wird hier aus folgenden Gründen verzichtet: Für eine direkte Korrelation müßten weitere Bedingungen erfüllt sein. Zum einen wird implizit postuliert, daß die relative Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination unabhängig von der Kristallitgröße ist, was den Vorhersagen der Theorie widerspricht. Zum anderen wird auch der Absorptionsquerschnitt als größenunabhängig betrachtet. Gerade die Bestimmung der Absorption in Systemen mit einer breiten Größenverteilung von Kristalliten ist aber nur unter erheblichem

Aufwand machbar und bereitet nach wie vor Schwierigkeiten [142].

Für die Lumineszenz bei niedrigen Temperaturen scheidet eine Interpretation nach dem 'Quantum-Confinement'-Modell aus, da unterhalb von 900 °C keine Kristallite vorhanden sind. Diese PL könnte stattdessen beispielsweise von radiativen Defekten kommen, die während des Tempervorgangs entstehen und wieder ausheilen. Hierfür kommen zum Beispiel freie Si-Bindungen in Frage, die im Zuge der Umordnung des Oxids zwangsläufig entstehen. Solche Defekte sind allerdings eher als nichtstrahlende Rekombinationskanäle bekannt [143]. Wahrscheinlicher ist ein Defekt im Oxid oder an der Grenzfläche zwischen Oxid und Si-Cluster wie zum Beispiel der NBOHC-Defekt. Da an den Proben keine Messungen der Defektkonzentrationen vorgenommen wurden, kann die Ursache dieses PL-Bandes nicht eindeutig geklärt werden. Jeong et. al. [143] berichten für ionenimplantierte Proben von einem analogen Verhalten der PL, welche bis 800 °C Temperatur ein PL-Band bei etwa 580 nm zeigt und ab 1000 °C eine kristallitbasierte Lumineszenz zwischen 700 und 800 nm entwickeln. In diesem Fall wurde durch ERS (electron spin resonance) Messungen das Argument der defektbasierten PL unterhalb von 800 °C belegt. Allerdings können sich in ionenimplantierten Proben die Defektkonzentrationen und -typen durch implantationsbedingte Defekte deutlich von den hier gezeigten SiO_x-Proben unterscheiden. Der Ursprung der PL könnte auch in amorphen Silizium-Clustern liegen, die sich während der fortschreitenden Phasenseparation im Oxid anreichern. Dies wäre in Übereinstimmung mit der Interpretation von Rinnert et. al. [119, 120], die an SiO_x-Proben eine maximale PL für etwa 600 °C Temperatur finden. Bei dieser Interpretation ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Lumineszenz von amorphem Silizium über Bandausläufer geschieht und deshalb nicht größenabhängig sein sollte [112]. Außerdem stellt sich bei ihren Ergebnissen die Frage, warum keine PL von Kristalliten bei höheren Temperaturn berichtet wird.

5.2.2. PL unter resonanter Anregung

Endgültige Klarheit über den Ursprung der Lumineszenz bei Temperatur oberhalb von 900 °C kann eine Messung unter resonanter Anregung liefern. Erste Messungen mit dieser Methode wurden von Calcott et. al. veröffentlicht [144, 145]. Er schließt aus den erhaltenen Ergebnissen, daß das lumineszierende Material die Phononenstruktur von kristallinem Silizium hat. Damit ist das Verfahren eine sichere Methode, um die gemessene Lumineszenz auf Rekombination in Nanokristalliten zurückzuführen. Details zur Methode und zum hier verwendeten Meßaufbau sind in [146] nachzulesen. Um die Argumentation zu verstehen, soll aber hier kurz der theoretische Hintergrund der Messung erläutert werden:

Auf Grund der indirekten Bandlücke sind strahlende Rekombinationen in kristallinem Silizium an eine Beteiligung von Phononen gebunden, um den Impulserhaltungssatz zu erfüllen (siehe Abb. 5.1, Seite 77). Trotz 'Confinement'-Wirkung ist die Rekombination unter Phononenbeteiligung auch in Nanokristalliten nach wie vor der dominierende Prozeß [146] (vgl. auch Seite 78). Bei Betrachtung eines einzelnen Kristallits bei Heliumtemperatur kann dieser Prozeß sowohl bei der Absorption als auch bei der Rekombination stattfinden. Es sind also insgesamt Wechselwirkungen mit null, einem oder zwei Phononen denkbar. Hierbei ist die Energie des letztendlich emittierten Photons dann um die Energie von null, ein oder zwei Phononen vermindert. Regt man eine monodisperse Verteilung von Kristalliten resonant an (d.h. die Anregungsenergie ent-

spricht genau dem Energieniveau des untersten Zustandes im Kristallit), repliziert sich deshalb der PL-Peak im Abstand von 1 oder 2 Phononen relativ zur Anregungsenergie. Die für diese Messung relevanten Phononenreplika beziehen sich in diesem Fall auf das transversal optische (TO) Phonon des Siliziums ($E=56$ meV). Bei sehr guter Auflösung kann sogar die Aufspaltung der eng beieinanderliegenden Energieniveaus in TO und LO (longitudinal optisch) beobachtet werden [147]. Eine weitere Möglichkeit ist durch Wechselwirkung mit einem transversal akustischen (TA) Phonon ($E=18$ meV) gegeben. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist allerdings ungefähr 100 mal geringer [146] als für das TO Phonon. Der Einsatz der PL bei resonanter Anregung ist außerdem um einen größenabhängigen Term Δ_{exch} verschoben, dessen Ursache in [144] erklärt ist. Dies kann auf die Elektron-Loch-Wechselwirkung zurückgeführt werden und bewirkt eine Gesamtverschiebung aller Replika um wenige meV nach unten, relativ zur Anregungsenergie. Was an einer monodispersen Verteilung recht einfach ist, gestaltet sich bei einer breiten Größenverteilung weitaus schwieriger. Es hat sich gezeigt, daß die Anregungsenergie unterhalb des nicht resonanten PL-Maximums erfolgen muß, um Phononenreplika zu sehen. Man geht dabei davon aus, daß aus einer Größenverteilung durch die niedrige Anregungsenergie nur der größere Teil der Kristallite angeregt wird, der eine Bandlücke gleich oder kleiner der Anregungsenergie hat. Da aber immer noch eine Verteilung verschiedener Kristallitgrößen vorliegt, bekommt man im Spektrum anstatt einzelner Peaks eine Stufe bei der jeweiligen Phononenenergie. Solche Versuche liefern recht eindrucksvolle Ergebnisse [147].

Ein großes Problem ist allerdings, daß die Absorption der Kristallite bei resonanter Anregung wesentlich kleiner ist, so daß die gemessene PL-Intensität bis zu 50000 mal schwächer sein kann als bei Anregung im Ultravioletten [147]. Dieses bereitet gerade hier besondere Schwierigkeiten, da Nanokristallite in der Regel eine wesentlich schwächere PL zeigen als poröses Silizium. Deshalb wird für die Messung eine Probe (T3) hergestellt, die von der Herstellung identisch mit Probe O4 ist, allerdings anstatt 100 nm eine Dicke von etwa $1 \mu\text{m}$ hat. Außerdem wird die Probe anstatt in Argon in Wasserstoff getempert (vgl. Kapitel 5.2.3), um eine maximale PL-Intensität zu gewährleisten. Zusätzlich muß das Maximum der PL bei möglichst hohen Energien liegen, da die Anregung bei dem verwendeten System nicht langwelliger als etwa 870 nm erfolgen kann. Bei nicht resonanter PL-Messung mit dem He-Cd-Laser hat diese Probe (T3) ein PL-Maximum bei etwa 820 nm. Das resonante PL Spektrum unter Anregung bei 845 nm ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Aufgrund der ungünstigen Meßbedingungen läßt sich im Spektrum nur bei genauem Hinsehen eine Stufe erkennen, die 59 meV unterhalb der Anregungsenergie liegt (56 meV TO-Phonon + 3 meV Δ_{exch}). Aus diesem Grund ist die erste Ableitung der Meßkurve mit eingezeichnet, die deutlich in den erwarteten Abständen einen Peak an den Stellen der 1 TO und 2 TO Phononen-Replika zeigt. Der Peak in der ersten Ableitung korreliert dabei mit der erwarteten Stufe in der Meßkurve. Kleine Stufen sind dann auch an den Stellen der TA-Phononenwechselwirkung und den kombinierten Übergängen zu erkennen. Die gleichen Ergebnisse wurden auch für weitere leicht variierte Anregungsenergien gefunden, die hier aus Platzgründen nicht gezeigt sind. Die charakteristischen Abstände der 1 TO und 2 TO Stufe bezogen auf die Anregungsenergie sind dabei in allen Messungen in der ersten Ableitung deutlich erkennbar und identisch.

Aufgrund dieser Meßergebnisse kann mit hoher Sicherheit jedes der alternativen Erklärungsmodelle für die Lumineszenz ausgeschlossen werden. Das 'Quantum-Confinement' Modell ist das

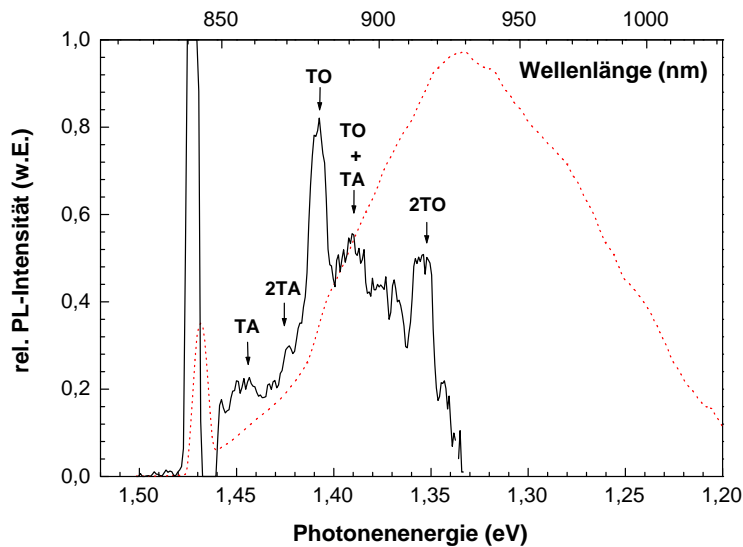
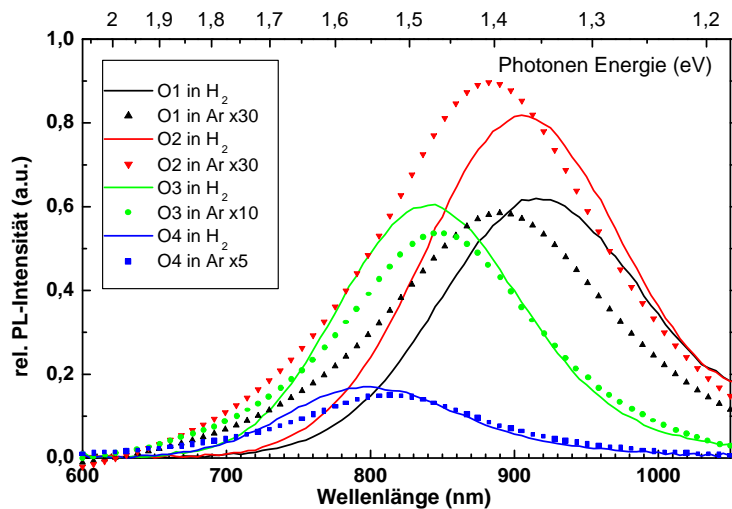


Abbildung 5.10.: Photolumineszenz der Probe T3 unter resonanter Anregung bei 845 nm. Gestrichelt ist die spektrale PL-Meßkurve eingezeichnet. Die durchgezogene Linie ist die erste Ableitung der Meßkurve. Die Positionen der zu erwartenden Phononenreplika sind jeweils durch Pfeile gekennzeichnet und bezeichnet.

einzig, welches mit den Ergebnissen konsistent ist und kann deshalb als Erklärung der Lumineszenz für die hier gezeigten Nanokristallite identifiziert werden. Es ist damit nachgewiesen, daß die Lumineszenz bei den SiO_x -Proben bei Temperung oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ auf einem Absorptions- und einem Emissionsprozeß jeweils in den Nanokristalliten beruht, der zum größten Teil auf einer indirekten Rekombination beruht.

5.2.3. Einflußfaktoren auf die Intensität der PL

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Einflußfaktoren die Intensität der PL bestimmen. Eine Möglichkeit der Beeinflussung ist die Änderung des Tempervorganges. Üblicherweise wird die Temperung in einem Rohrofen vorgenommen, in dem mit $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ zunächst auf die Zieltemperatur geheizt wird. Anschließend wird die Temperatur eine Stunde gehalten, um danach mit der Dynamik des Ofens innerhalb von einigen Stunden wieder auf Raumtemperatur abzukühlen. Ändert man dieses Vorgehen und kühlt mit einer geregelten Rate von höchstens $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ab, so erhöht sich die Intensität der PL ungefähr um einen Faktor drei (Probe O1), ohne daß sich das Maximum wesentlich verschiebt. Möglicherweise ist die Bildung von nichtstrahlenden Defekten (z.B. E'_δ) stark von der Abkühlrate abhängig. Eine Variation der Dauer der Temperung zwischen 15 min. und 120 min. (bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$) zeigte dagegen keinen wesentlichen Einfluß auf die Intensität der PL oder der Position des Maximums. Ein signifikanter Einfluß der Temperatmosphäre (Vakuum, Formiergas (Stickstoff mit 5 % H_2) oder Argon) konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Eine besondere Rolle kommt allerdings der Temperung in Wasserstoff zu [97]. Wasserstoff ist bekannt dafür, daß er Defekte, vor allem freie Bindungen im Silizium absättigt und das Material dadurch passiviert [148, 107]. Im Falle einer defektbasierten Lumineszenz wäre mit einer deutlichen Abnahme der Intensität zu rechnen. Im Falle des 'Quantum-Confinements' wird mit einer deutlichen Zunahme der Intensität gerechnet, da durch die Passivierung nichtstrahlende Rekombinationswege geschlossen werden. Die sich ergebenden



Abbildung

5.11.:

Photolumineszenzspektren der Proben O1-O6. Zum Vergleich ist jeweils die Messung für normale Temperatur (1000 °C, 1h in Ar) und die Messung für Temperatur in reinem Wasserstoff (1000 °C, 1h in H_2) dargestellt. Die Messung für Argon-Temperatur ist jeweils mit dem angegebenen Faktor multipliziert, um auf die gleiche Höhe des Maximums zu kommen wie die Messung für H_2 -Temperatur.

Änderungen im Photolumineszenzspektrum sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Es zeigt sich ein Anstieg der PL-Intensität bis zu einem Faktor von 30 bei einstündiger Temperung in Wasserstoff (1 Atmosphäre H_2) anstatt von Argon. Der Einfluß ist größer für Proben mit großen Kristalliten (O1) und nimmt bei Proben mit kleineren Kristalliten ab (Probe O4: Faktor 5). Außerdem kann eine leichte Rotverschiebung bei Proben mit großen Kristalliten beobachtet werden. Im Modell des 'Quantum-Confinement' können diese Ergebnisse folgendermaßen interpretiert werden: Während der Temperung diffundiert der Wasserstoff relativ schnell durch die Probe. Er lagert sich an Defekten an und passiviert diese. Wegen der hohen Temperaturen brechen diese Bindungen aber sofort wieder auf. Da der Wasserstoff aber beim Abkühlen immer noch im Überfluß vorhanden ist, bleibt letztendlich ein gewisser Teil davon doch in der Probe und passiviert die Defekte in und um die Kristallite. Hierdurch wird die Anzahl der nichtstrahlenden Rekombinationszentren verringert und die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination nimmt zu, was sich in einer deutlichen Intensitätsverbesserung der PL auswirkt. Bei gegebener Defektdichte ist die Wahrscheinlichkeit für einen großen Kristallit mindestens einen Defekt zu haben und damit für die strahlende Rekombination unwirksam zu sein, wesentlich größer als für kleine. Deshalb hat die Passivierung einen größeren Einfluß auf große Kristallite als auf kleine. In der Gesamt-PL zeigt sich dies als Rotverschiebung. Mit dieser Argumentation kann auch verstanden werden, warum die Intensität bei Probe O1 um einen Faktor 30 zunimmt, bei O4 aber nur um einen Faktor von 5. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß auch die mittleren Kristallitgrößen von in Wasserstoff getemperten Proben von den in Argon getemperten Proben abweicht, da durch den Wasserstoff möglicherweise die Diffusion des Siliziums während der Temperung beschleunigt wird.

5.2.4. Zeitabhängige PL an Si-Nanokristalliten

Zusätzliche Informationen über den Ursprung der Lumineszenz liefert auch die Betrachtung der zeitabhängigen Abklingfunktion. Für die Probenserie O1-O6 wird deshalb mit dem zuvor

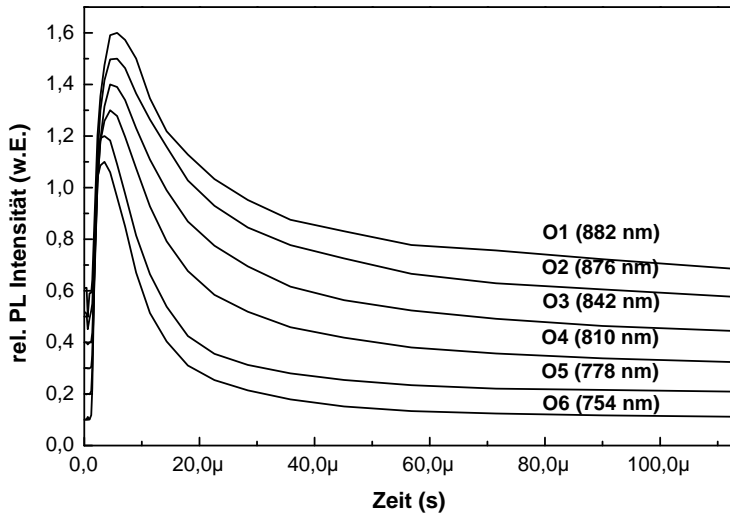


Abbildung 5.12.: Normierte Darstellung der Abklingfunktion der Photolumineszenz für die Proben O1-O6, gemessen im Maximum der spektralen PL. Die einzelnen Meßkurven sind zur besseren Sichtbarkeit um jeweils 0,1 relative Einheiten gegeneinander verschoben dargestellt.

beschriebenen Verfahren (Kapitel 5.1.3, Seite 81) die Abklingfunktion der PL bestimmt. Eine solche Messung ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Die einzelnen Meßkurven sind dabei jeweils um 0,1 rel. Einheiten gegeneinander verschoben (Y-Achse), um eine bessere Erkennbarkeit zu gewährleisten. Hierbei ist die Abklingfunktion der PL jeweils im Maximum der spektralen PL-Messung gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, daß Proben mit großen Kristalliten (O1) längere Abklingzeiten haben als Proben mit kleineren Kristalliten (O6). Das Abklingverhalten kann nicht mit einer einfach exponentiellen Abhängigkeit der Form $PL(t) = PL(0) * e^{-\frac{t}{\tau}}$ beschrieben werden. Vielmehr scheint eine Mischung mehrerer leicht unterschiedlicher Zeitkonstanten das Abklingverhalten zu charakterisieren. Für diesen Fall eignet sich folgende Methode [149]: Die Abklingfunktion $PL(t)$ wird dazu mit der Zeit t multipliziert. Für eine einfach exponentielle Abhängigkeit erhält man dann einen Peak mit einer Halbwertbreite von etwa einer Größenordnung und einem Maximum bei der Zeitkonstanten τ (siehe Abb. 5.13). Zeitkonstanten, die sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, lassen sich so separieren. Liegen sie näher beieinander, so ist das Maximum der Funktion ein Maß für die mittlere Zeitkonstante der Abklingfunktion. Eine solche Darstellung ist in Abbildung 5.13 gewählt. Aus dem Diagramm ist deutlich ersichtlich, daß die mittlere Zeitkonstante im PL-Maximum von Probe O1 ($90 \mu s$) sich über etwa eine Größenordnung kontinuierlich zu kleineren Werten (O2: $45 \mu s$, O3: $20 \mu s$, O4: $11 \mu s$, O5: $8 \mu s$) bis hin zu etwa $7 \mu s$ für Probe O6 verschiebt. Dies korreliert mit der mittleren Kristallitgröße in der jeweiligen Probe. Ein direkter Übergang in einem Halbleiter hat eine Zeitkonstante im Bereich von etwa 10 ns. Auch Defektlumineszenz hat normalerweise sehr schnelle Abklingzeiten. Die gemessenen langen Zeitkonstanten können zwei Ursprünge haben. Zum einen kann ein langsamer Elektronentransfer zum Lumineszenzzentrum dafür verantwortlich sein, wie zum Beispiel bei Erbiumlumineszenz in Nanokristalliten [150]. In diesem Fall würde eine lange Zeitkonstante auch bei Defekt- oder Störstellenlumineszenz beobachtet werden. Zum anderen kann ein indirekter Übergang im Nanokristallit eine langsame Abklingfunktion der PL bewirken. Da in Kapitel 5.2.2 exzitronische Rekombination im Nanokristallit als Ursache der Lumineszenz festgestellt wurde, lassen sich die Ergebnisse wie folgt deuten: Bei indirekten Halbleitern wird

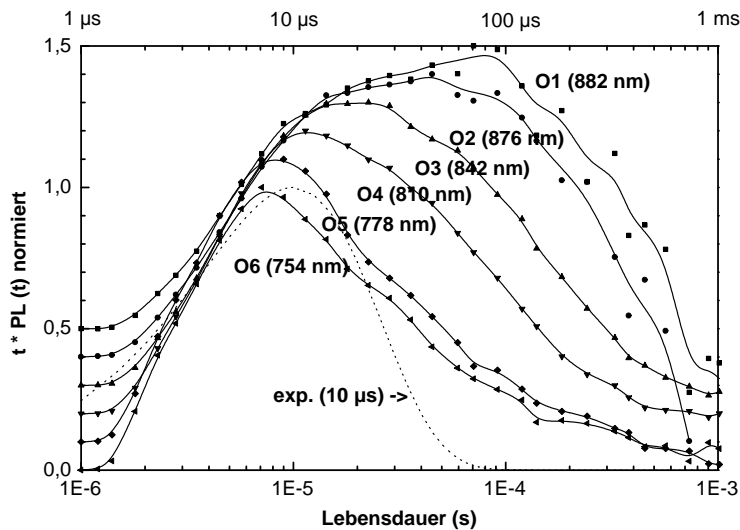


Abbildung 5.13.: Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten ($t^*PL(t)$) der Photolumineszenz für die Proben O1-O6, gemessen im Maximum der spektralen PL. Die einzelnen Meßkurven sind zur besseren Sichtbarkeit um jeweils 0,1 relative Einheiten gegeneinander verschoben dargestellt. Die durchgezogenen Linien dienen zur Orientierung. Gestrichelt ist zum Vergleich eine Kurve für eine einfach exponentielle Abhängigkeit ($\tau = 10 \mu\text{s}$) gezeigt.

die Abklingzeit τ der PL durch eine Konkurrenz zwischen einer strahlenden ($\sim \tau_R$) und einer nicht strahlenden Rekombination ($\sim \tau_{NR}$) bestimmt. Es gilt dann: $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$. τ hängt damit von der relativen Wahrscheinlichkeit dieser beiden Prozesse ab und kann bei Silizium bis zu einer Sekunde sein [151]. Für poröses Silizium werden bei Raumtemperatur Werte im Bereich von 1-100 μs berichtet [2]. In einem System isolierter Nanokristallite liegt dagegen keine Besetzungsstatistik vor, sondern pro Kristallit existiert genau ein Elektron-Loch Paar. Bei mehr als einem Elektron-Loch Paar pro Kristallit dominiert die nichtstrahlende Augerrekombination [152]. Die Gesamtzahl der Kristallite kann dann in zwei Gruppen aufgeteilt werden. In Gruppe I sind Kristallite, die mindestens einen Defekt haben. Hier erfolgt nichtstrahlende Rekombination ($\tau = \tau_{NR}$). Sie tragen damit nicht zum gemessenen PL-Signal bei. In Gruppe II sind Kristallite, die keinen Defekt enthalten. Hier erfolgt eine strahlende Rekombination ($\tau = \tau_R$). Die gemessene Abklingzeit τ beschreibt dann die tatsächliche Abklingzeit τ_R der strahlenden Rekombination. Diese Zeitkonstante verkürzt sich mit abnehmender Kristallitgröße durch eine zunehmende Lokalisierung der Ladungsträger und einen größeren Überlapp der Wellenfunktionen des Elektrons und des Loches im Kristallit. Damit dominieren bei kürzeren Wellenlängen kleinere Kristallite und bei längeren Wellenlänge größere Kristallite die gemessene Abklingfunktion. Dies führt zu unterschiedlichen Zeitkonstanten für die in den verschiedenen Meßkurven in Abbildung 5.13.

5.2.5. Vergleich mit anderen Herstellungsmethoden

Abschließend kann festgestellt werden, daß es durch thermische Behandlung von aufgedampften SiO_x -Schichten möglich ist, lumineszierende Nanokristallite herzustellen. Die Lumineszenz ist in Übereinstimmung mit der 'Quantum-Confinement'-Theorie. Die erhaltenen Ergebnisse passen damit sehr gut in ein Gesamtbild von Siliziumnanokristalliten unterschiedlicher Herstellungsmethoden. In Abbildung 5.14 sind PL-Spektren von Nanokristalliten verschiedenen Ursprungs einander gegenübergestellt. In allen Fällen wurden Silizium-Kristallite identifiziert, de-

5. Lumineszenzmessungen an Silizium Nanokristalliten

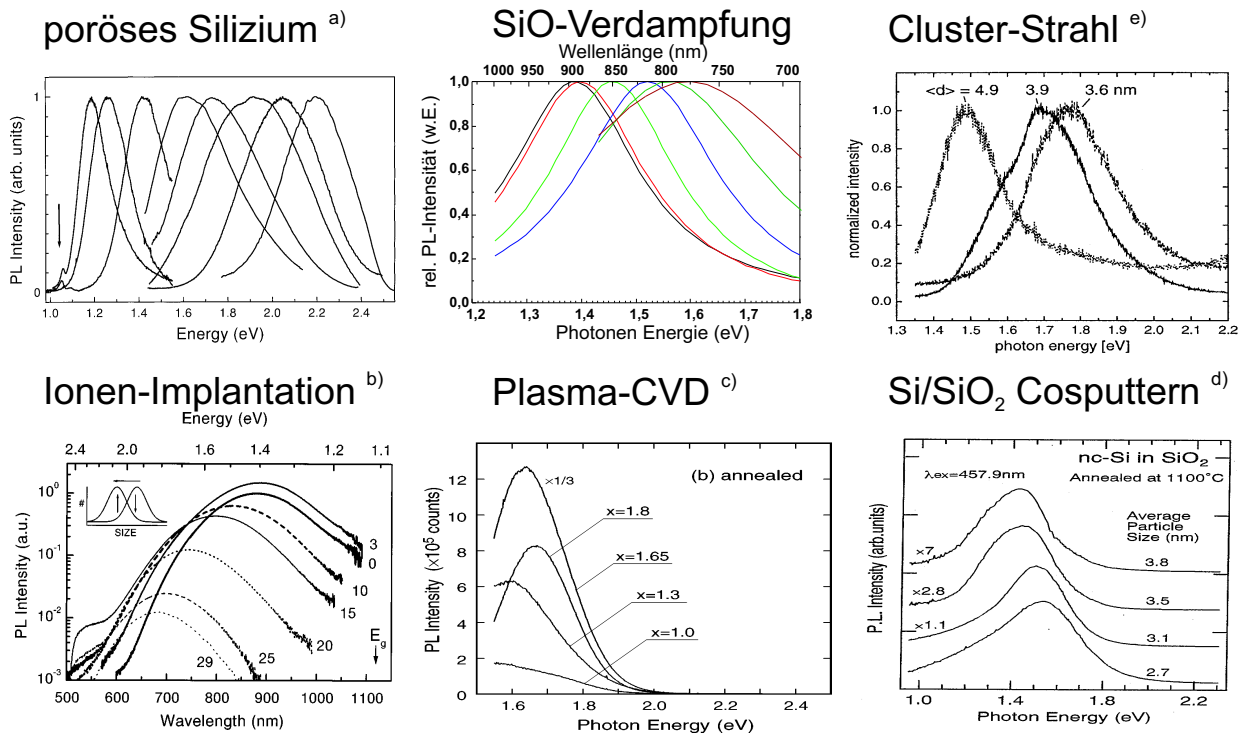


Abbildung 5.14.: Zusammenstellung von Photolumineszenzmessungen an Silizium Nanokristalliten. Die Herstellungsmethode unterscheidet sich bei allen Messungen und ist über dem jeweiligen Spektrum angegeben. In der Mitte sind die Spektren aus dieser Arbeit (Herstellung durch SiO-Verdampfung) zum Vergleich abgegeben. Die anderen Ergebnisse stammen aus folgenden Literaturstellen: a) poröses Silizium [147], b) Ionenimplantation [153], c) Plasma-CVD [99], d) Si/SiO₂ Cosputtern [95], e) Cluster-Strahl-Deposition [154].

ren Lumineszenz mit dem 'Quantum-Confinement'-Modell erklärt wird. Die Spektren in jedem Diagramm stellen jeweils die Lumineszenz für Kristallite unterschiedlicher Größe dar. Die mit Abstand größte Verschiebung für das PL-Maximum kann für poröses Silizium beobachtet werden. Hier kann das Maximum der Lumineszenz in einem Energiebereich von 1,1 eV bis 2,2eV durch die Herstellungsparameter variiert werden. Alle anderen Verfahren haben die niedrigste meßbare Maximum-Energie etwa bei 1,4 eV in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit (Abb. 5.14, Mitte oben). Lediglich für die Plasma-CVD Methode kann aufgrund des beschränkten Meßbereichs das niedrigste Maximum bei 1,6 eV beobachtet werden. Für alle Verfahren wird übereinstimmend eine Blauverschiebung mit abnehmender Kristallitgröße berichtet.

6. Herstellung vergrabener SiO_x -Schichten mit Waferbonden

Unter Waferbonden versteht man das molekulare Verbinden zweier Festkörper (z.B. zwei Siliziumscheiben, englisch: Wafer), ohne daß die Adhäsion durch spezielle Zwischenschichten vermittelt wird. Zwei sehr glatte und reine Siliziumwafer 'bonden' spontan, wenn sie in unmittelbarem atomarem Kontakt gebracht werden. Die Festigkeit der Bondstelle ist in dem hier betrachteten Fall der hydrophilen Bondung durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen bedingt. Unter hydrophilem Bonden versteht man das Verbinden von Oberflächen, die mit hydrophilen (mit Wasser benetzbaren) Endgruppen, in der Regel -OH Gruppen, terminiert sind. Neben der chemischen Reinheit ist die Mikrorauhigkeit der Oberfläche für das Waferbonden eine wichtige Voraussetzung. Es kann deshalb als entscheidender Vorteil gewertet werden, daß die in dieser Arbeit erzeugten Schichten diese Voraussetzung schon von sich aus erfüllen. Während beispielsweise durch CVD hergestellte SiO_x -Schichten Rauigkeiten in der Größenordnung von 20 nm haben können [155], ist die Mikrorauhigkeit bei allen in dieser Arbeit untersuchten SiO_x -Schichten deutlich unterhalb von 1 nm RMS (eine genaue Definition des Terms 'Mikrorauhigkeit' wird in Kapitel 6.2.1 gegeben). Diese Eigenschaft macht das System besonders interessant, da es die Möglichkeit eröffnet ohne aufwendige und kostspielige Polier- und Oberflächenmodifizierungsmethoden vergrabene SiO_x -Schichten mittels Waferbondens herzustellen. Einen guten Einblick in das Thema 'Waferbonding' gibt ein aktueller Übersichtsartikel von Plöbl und Kräuter [156] sowie das Buch von Tong und Gösele [159]. Das Waferbonden hat in letzter Zeit gerade auf dem Bereich der optischen Integration zunehmend an Bedeutung gewonnen [160]. Beispielsweise kann die Lichtausbeute einer Leuchtdiode (englisch: light emitting diode, LED) deren Substrat mit Waferbonden durch ein durchsichtiges Substrat ausgetauscht wurde, um bis zu 100 % gesteigert werden [161, 162]. Die momentan

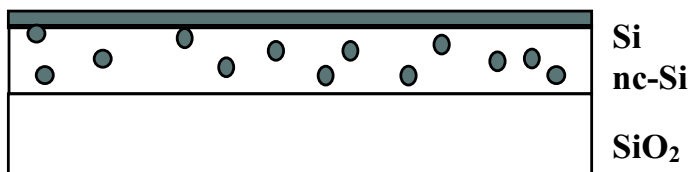


Abbildung 6.1.: Konzeptvorschlag für ein Lumineszenzdisplay auf der Basis von Silizium Nanokristalliten in einer vergrabenen Schicht. Die Struktur kann durch Kombination von SiO -Verdampfung, Waferbonden und dem Smart-Cut Prozeß [157, 158] realisiert werden.

hellsten LEDs im rot-gelben Bereich werden über einen Waferbondschritt hergestellt [162, 163]. Verbindet man das Waferbonden vergrabener SiO_x -Schichten mit einem anschließenden Temperaturschritt, so ist es möglich, gleichzeitig die Bondenergie zu erhöhen und in der vergrabenen Schicht Silizium Nanokristallite zu erzeugen (siehe Kapitel 4). Hierfür ist eine Temperbehandlung bei ca. $900\text{ }^\circ\text{C}$ - $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nötig. So erzeugte Nanokristallite könnten über eine entsprechende Dotierung der beiden Deckschichten für eine Vielzahl von interessanten Untersuchungen genutzt werden. Beispielsweise könnten in der Siliziumschicht aktive elektronische Bauelemente realisiert werden, die eine gezielte Ansteuerung einzelner Kristallite erlauben. Hierbei ist es auch möglich einen 'Low-Temperature'-Bondschrift (beispielsweise mit Plasmabehandlung [164]) auch nach der Kristallitbildung vorzunehmen, falls die aktiven Elemente keinen höheren Temperaturen ausgesetzt werden dürfen. So können beispielsweise durch Transistorfunktionen über Tunnelübergänge einzelne Ladungen auf die Kristallite gebracht werden. Eine solche Anordnung könnte als eine einfache statische Speicherzelle genutzt werden [165, 166, 167, 29]. Bei Optimierung der berichteten Photoleitfähigkeitseigenschaften [168] könnte eine ähnliche Anordnung mit transparentem Substrat als orts aufgelöster Lichtsensor konzipiert werden. Regt man die Kristallite lokal zum Leuchten an, so kann auch ein Display auf ähnliche Weise realisiert werden. Eine Herstellung solcher oder ähnlicher Strukturen (siehe Abb. 6.1) wäre dann analog zur Herstellung eines SOI wafers (silicon on insulator) beispielsweise mit dem 'Smart-cut' Prozeß [157, 158] möglich. Arbeiten zu Elektrolumineszenzdiolen basierend auf Si-Nanokristalliten sind vielfältig [169, 170, 171]. Abgesehen von der jeweils für die Anwendung spezifischen Optimierung ist dafür aber vor allem eine genaue Kenntnis und Optimierung der elektrischen Eigenschaften der Grenzschicht notwendig. Die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften gebundener Grenzflächen sind dagegen noch in den Anfängen. Hobart et. al. berichteten, daß pn-Dioden, welche durch UHV-Waferbonden hergestellt wurden, sehr gute elektrische Charakteristika haben [172]. Die nötigen Untersuchungen zur Realisierung effizienter Lichtemission sind damit sehr umfangreich, so daß in dieser Arbeit nur die prinzipielle Möglichkeit untersucht werden soll, solche vergrabenen Schichten in einer Kombination aus SiO -Verdampfung und Waferbonden zu realisieren. Die Möglichkeiten der Anwendung solcher Strukturen bleibt weiterführenden Arbeiten überlassen und sei hier nur als Motivation genannt.

6.1. Der Waferbondprozeß

Die Vorgehensweise zur Herstellung einer vergrabenen Schicht soll im Folgenden erläutert werden. Erste Voraussetzung ist, daß die verwendeten Substrate die sehr hohen Anforderungen an die Oberflächenqualität erfüllen. Benutzt werden ausschließlich 100 mm Si(100) p-Type Wafer der Firma Okmetik. Diese haben einen Leitwert von $> 5\ \Omega\ \text{cm}$ und haben durch Behandlung mit speziellen Polierverfahren eine extrem glatte Oberfläche (prime grade) mit einer Mikrorauigkeit in der Größenordnung von 0,1 nm RMS. Die Scheiben werden zunächst in einer RCA1 Lösung ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$) 5 Minuten bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gereinigt. Anschließend wird auf einen Wafer von der Vorderseite in der Vakuumkammer eine SiO_x -Schicht aufgedampft. Dieser Wafer wird nun mit der beschichteten Seite gegen einen zweiten unbeschichteten Wafer gebondet. Dafür wird zunächst noch einmal eine Reinigung mit RCA1 oder SPM ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$) vorge-

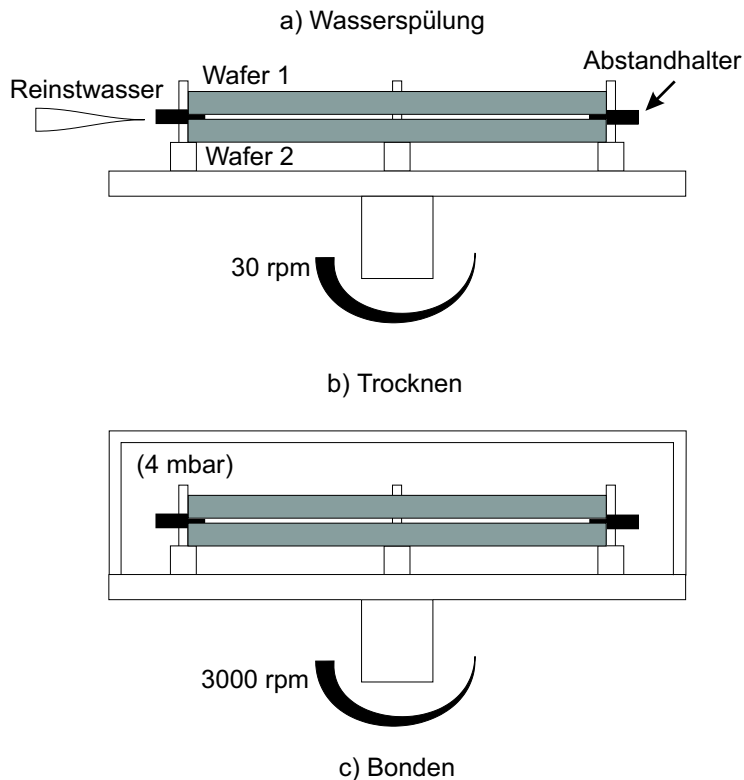


Abbildung 6.2.: Schritte des Waferbonding a) Spülung mit Reinstwasser bei 30 Umdrehungen pro min b) Trocknungsprozeß unter Bestrahlung mit einer Infrarotlampe bei 3000 Umdrehungen pro min unter Vakuum c) Eigentlicher Bondvorgang durch Herausdrehen der Abstandhalter

nommen. Da sich herausgestellt hat, daß das RCA1-Verfahren die Schichten teilweise angreift, bei sehr langsam aufgedampften Schichten sogar auflöst, wird in der Regel eine SPM Reinigung benutzt. Diese hat in Testmessungen auch die besten Rauheitswerte ergeben [173]. Auch Vergleiche in bezug auf die Reinigungswirkung dieser beiden Verfahren sind in diesem Artikel beschrieben. Nach der SPM-Behandlung sind die Oberflächen beider Wafer mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt, welche mit -OH Gruppen terminiert ist. Außerdem werden durch die Reinigung organische und metallische Verunreinigungen der Oberfläche weitgehend entfernt. Damit der eigentliche Bondvorgang nicht im Reinraum durchgeführt werden muß, wird eine sogenannte 'Mikro-Reinraum-Bondmaschine' benutzt. Die tatsächlich verwendete 'Bondmaschine' wurde im Rahmen dieser Arbeit als Weiterentwicklung der ursprünglichen Konstruktion [174, 175] neu entworfen, konstruiert und getestet. Sie verfügt über die zusätzliche Möglichkeit, während des Trocken- und Bondvorgangs die Kammer mit einer Membranpumpe auf etwa 4 mbar zu evakuieren. Diese Variante des Waferbondens wird auch als 'low vacuum bonding' bezeichnet und es wird berichtet, daß bei niedrigen Temperaturen schon hohe Bondenergien erreicht werden können [176]. Die höhere Bondenergie bei 'low-vacuum-bonding' im Vergleich zum normalen hydrophilen Bonden wird jedoch momentan wieder in Frage gestellt [177]. In der vorliegenden Arbeit soll das Verfahren dagegen lediglich helfen, den Einbau von großen Mengen von Wasser und Gas in der Grenzfläche zu verhindern und damit die Blasenbildung an der Bondgrenzfläche sowie eine nachträgliche Oxidation des hergestellten Oxidfilms durch das in Schicht und Bondgrenze vorhandene Wasser während des Heizvorganges zu unterbinden.

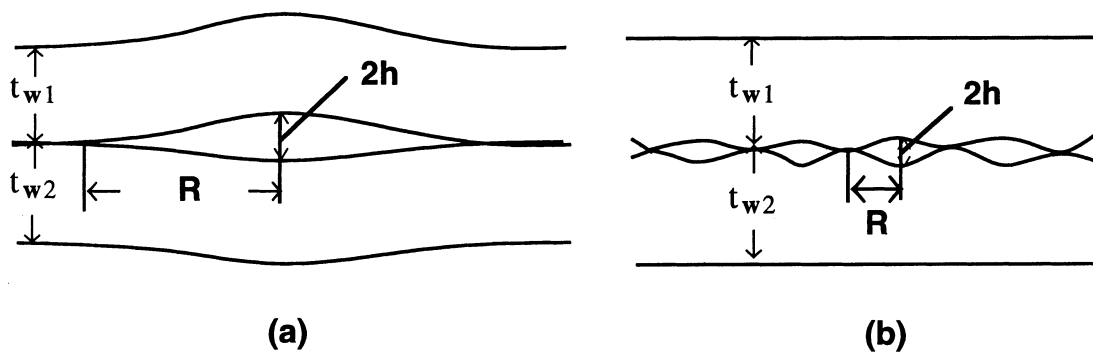


Abbildung 6.3.: Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen Höhe $2h$ und Radius R einer Lücke zwischen den zu bondenden Wafern. a) $R > 2t_w$ b) $R < 2t_w$ [159, 179].

Die einzelnen Schritte des Bondvorgangs sind in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. Unmittelbar nach der Reinigung werden die beiden Wafer mit der polierten (bzw. der beschichteten) Seite gegeneinander in die Bondmaschine gelegt. Sie sind dann noch durch mehrere etwa 2 mm dicke Abstandhalter getrennt. Bei 30 Umdrehungen pro Minute wird nun für etwa 5 min mit Reinstwasser gespült um durch den Transportprozeß bedingte Verunreinigungen, vorwiegend Staubpartikel, zu entfernen. Anschließend wird ein transparenter Deckel aufgesetzt und bei etwa 3000 Umdrehungen/min unter Vakuum (4 mbar) und leichter IR-Bestrahlung ein Trocknungsvorgang (5 min) durchgeführt. Die Wafer liegen nun nur noch durch die Abstandhalter getrennt in gereinigtem, trockenem Zustand einander gegenüber. Zum eigentlichen Bondvorgang kommt es durch Herausdrehen der Abstandhalter. Dadurch fallen die Wafer aufeinander und kommen in unmittelbarem Kontakt. Durch einen leichten Andruck wird dann von der Mitte her eine 'Bondwelle' ausgelöst, die sich in wenigen Sekunden über den gesamten Wafer erstreckt. Dabei bilden sich zwischen den Terminierungsgruppen der Oberflächen über die wenigen Monolagen zurückgebliebenen Wassers Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Wafer sind nun 'hydrophil' gebondet. Zur Erhöhung der Bondenergie (Energie die nötig ist, um die durch Bonden verbundenen Wafer an der Bondstelle wieder zu trennen) ist eine Behandlung bei Temperaturen von mindestens 400°C - 600°C nötig. Da zur Kristallitbildung ohnehin höhere Temperaturen verwendet werden, wird die genaue Abhängigkeit der Bondenergie von der Temperatur hier nicht weiter untersucht. Erste Ergebnisse zu vergrabenen Schichten mit Waferbonden wurden bereits veröffentlicht. Bei einer Temperung bei 1000°C werden dabei Bondstärken von mindestens 13 MPa durch Zugversuch ermittelt [178]. Dies reicht für eine industrielle Nutzung der hergestellten Strukturen aus.

6.2. Untersuchungen zur Bondbarkeit von SiO_x -Schichten

Ein ausgesprochen wichtiges Kriterium für die Bondbarkeit zweier Wafer ist die mikroskopische Rauigkeit der Oberflächen. Die theoretischen Grundlagen für die Bondbarkeit zweier Ober-

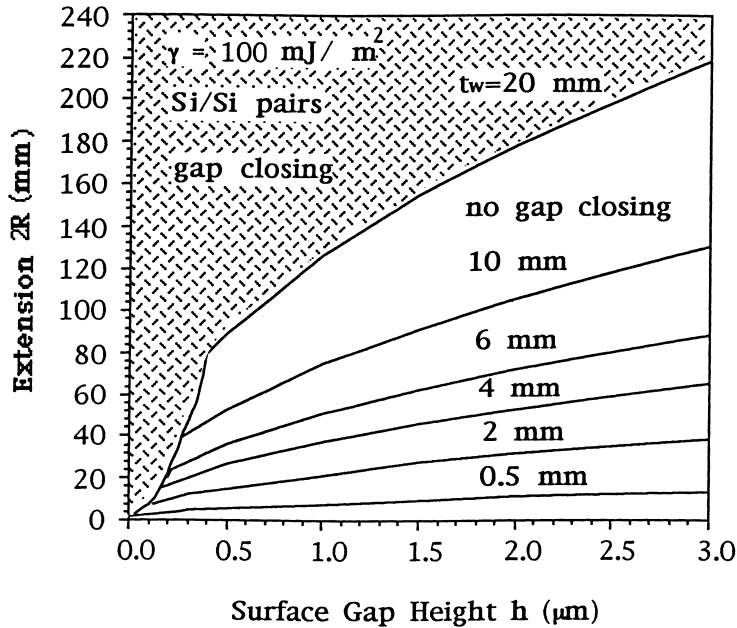


Abbildung 6.4.: Bondbarkeit zweier Si-Wafer in Abhängigkeit von der Strukturhöhe h und der lateralen Ausdehnung R für verschiedene Waferdicken t_w . $E = 1,66 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$, $\nu = 0,29$ und $\gamma = 100 \text{ mJ/m}^2$ sind konstant. Im schraffierten Bereich ist eine Bondbarkeit gegeben (gap-closing). Im weißen Bereich trennen sich die Wafer wieder [180].

flächen in Abhängigkeit von der Oberflächentopologie wurden erstmals von Tong und Gösele mathematisch gefaßt [179]. Hierbei spielt sowohl die Höhe der Strukturen als auch deren Breite eine Rolle. In X- und Y-Richtung bezeichnet man die Breite der Strukturen auch als Wellenlänge $2R$. Man unterscheidet zwei Grenzfälle, die in Abbildung 6.3 skizziert sind. Im einen Fall ist $R > 2t_w$, im anderen ist $R < 2t_w$. Hierbei ist t_w , die jeweils als gleich angenommene Dicke der beiden Wafer. Im ersten Fall kann man die Amplitude h bei der das Waferpaar noch ohne äußeren Druck verbunden werden kann mit der elastischen Plattentheorie abschätzen [159]:

$$h \leq R^2 \sqrt{\frac{3\gamma}{2E't_w^3}} \quad (6.1)$$

In diesem Fall hängt h von der Dicke der Wafer ($t_w = t_{w1} = t_{w2}$) ab. Im zweiten Fall ($R \ll 2t_w$) kann durch die Theorie der elastischen Kugeln (Hertz'sche Pressung) aus der Verformungsenergie die maximal schließbare Lücke h abgeschätzt werden. Die Lösung ist dabei unabhängig von der Waferdicke [159]:

$$h \leq 3,5 \sqrt{\frac{R\gamma}{E'}} \quad (6.2)$$

Hierbei ist $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$, E das Young'sche Elastizitäts-Modul, ν die Poissonzahl und γ die Oberflächenenergie. Für die verwendeten Standard Silizium-Wafer (100) gilt: $t_w = 525 \mu\text{m}$, $E = 1,66 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$, $\nu = 0,29$, $\gamma = 100 \text{ mJ/m}^2$. Für diese Werte errechnen Tong und Gösele aus der Kombination beider Gleichungen ein Diagramm, welches in Abhängigkeit von Amplitude und Wellenlänge Aussagen über die Bondbarkeit macht (siehe Abb. 6.4). Man kann deutlich erkennen, daß langwellige Strukturen ein Bonden eher zulassen als kurzwellige Rauigkeit. In der Praxis können Wafer mit einer langwelligen Schwankungen von $1-3 \mu\text{m}$ noch gebondet werden. Ist die Wellenlänge gleich der Waferdurchmesser (Gesamtdurchbiegung), so sind bis zu $25 \mu\text{m}$

auf einem 100 mm Wafer kein Hindernis [159]. In der Realität sind allerdings die Variationen der Oberfläche nicht auf eine Wellenlänge beschränkt, sondern die Bondbarkeit wird durch ein Spektrum von Amplituden bestimmt. Wenn mehr als eine Frequenz das Fourierspektrum bestimmt, müssen integrale Methoden angewandt werden.

6.2.1. Bestimmung der Mikrorauigkeit mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM)

Wie aus dem Diagramm 6.4 hervorgeht haben gerade die hochfrequenten (oder kurzwelligen) Variationen einen entscheidenden Einfluß auf die Bondbarkeit. Hierfür hat sich die Messung der Mikrorauigkeit in der Praxis durchgesetzt. Diese ist üblicherweise durch einen RMS-Wert (root mean square) oder R_{RMS} bestimmt, der mit einem Rasterkraftmikroskop (englisch: atomic force microscope, AFM) bestimmt werden kann. In dieser Arbeit soll durch die Ermittlung der RMS-Rauigkeit, gemessen mit einem AFM, die Eignung der Schichten für den Waferbondprozeß in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen untersucht werden. Der RMS Wert bestimmt sich aus [181]:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} Y_i^2} \quad (6.3)$$

Hierbei ist Y die Abweichung der Strukturhöhe von einer Basisebene (Mittelwert aller Strukturhöhen). R_{RMS} stellt damit genau die Standardabweichung der Werte von einem Mittelwert dar. In einem kontinuierlichen Spektrum entspricht das dem Leistungsspektrum. Da ein AFM-Bild aber sowohl in Ausdehnung als auch in der Auflösung begrenzt ist, hat dieses eine obere und eine untere Grenze.

Die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Aufnahmen und errechneten RMS Werte werden an einem Digital-Instrument 'Dimension 5000' AFM im 'Tapping-Mode' unter Verwendung einer Silizium AFM-Spitze gemacht. Die Spitze hat laut Hersteller einen Radius kleiner als 10 nm. Die Bilder sind mit einem Scanbereich von 1 μm *1 μm und einer Auflösung von 512*512 Bildpunkten aufgenommen. Die Scanrate beträgt zwischen 0,5 und 1 Hz. Durch die gewählten Meßparameter wird das gemessene Spektrum also auf Wellenlängen zwischen 2 nm und 1 μm beschränkt. Hierbei ist wichtig, daß der Großteil der Oberflächentopologie in diesem Bereich liegt, um keine großen Abweichungen der Messung von den realen Werten zu bekommen. Das Maximum der Frequenzspektrums liegt für die vorliegenden Messungen etwa im Bereich von 10 nm und liegt damit innerhalb des gemessenen Bereichs. Zum Vergleich von RMS Werten ist deshalb immer die Angabe des Frequenzbereichs und der Scangröße erforderlich [182]. In der Praxis hat sich ein Scanbereich von 1 μm *1 μm als Standard für derartige Untersuchungen durchgesetzt. Exemplarisch sind in Abbildung 6.5 Ausschnitte (1 μm *0,5 μm) aus den AFM-Aufnahmen einer Probenserie (C1-C6, schräg aufgedampft, $T_S=20$ °C) gezeigt. Hierbei wurde von links nach rechts der Sauerstoffgehalt der Probe bei der Abscheidung erhöht. Die gemessenen Werte der RMS-Rauigkeit zeigen keine deutliche Zunahme der Rauigkeit zu höheren Werten mit zunehmendem Sauerstoffgehalt (siehe Abb. 6.6). Lediglich Probe C6 zeigt mit 1,656 nm einen deutlich höheren Wert als die anderen Proben der Serie. Diese Probe war allerdings schon durch

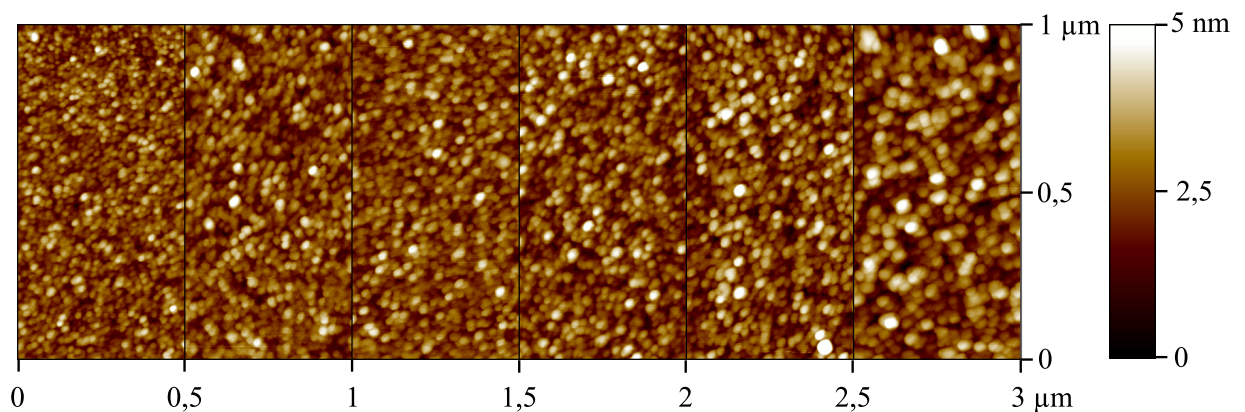


Abbildung 6.5.: AFM Abbildungen der Oberfläche. Gezeigt ist jeweils ein 500 nm breiter Streifen der Proben C1, C2, C3, C4, C5, C6 (von links nach rechts). Die Aufnahmen wurden als $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ Scans bei 1 Hz im Tappingmode gemessen. Hierfür wurde eine Siliziumspitze verwendet.

die RBS-Messungen (Kapitel 3.1.3) als in hohem Maße porös identifiziert worden, sodaß möglicherweise sogar Löcher durch die gesamte Dicke der Schicht hindurchgehen. Dies kann jedoch mit einer AFM-Messung nicht immer korrekt wiedergegeben werden, weil die Spitze nur eine endliche Länge und einen endlich kleinen Spitzenradius hat. Mit Ausnahme der Probe C6 haben alle Proben dieser Serie eine Rauigkeit von etwa 0,6 nm RMS. Ein unbeschichteter Si-(100) Wafer hat zum Vergleich einen Wert von etwa 0,1 nm. Laut einer groben Abschätzung sollte für gute Bondbarkeit ein Wert von 0,5 nm eingehalten werden [159]. Die gemessenen Rauigkeiten überschreiten diesen Wert geringfügig. In Einzelfällen sind aber schon positive Bondversuche von SiO_2 -Oberflächen bei Rauigkeiten von 1 nm berichtet worden [183]. In der Praxis zeigt sich, daß auch Proben von Typ C1 noch bondbar sind. Eine leichte Verbesserung der Rauigkeit ergibt sich, wenn das Substrat während der Abscheidung auf $100\ ^\circ\text{C}$ erhitzt wird (Proben O1-O6 in Abb. 6.6). Die besten Werte haben Proben mit senkrechter Aufdampfgeometrie und geheiztem Substrat (N1-N6). Diese zeigen Rauigkeitswerte unter 0,3 nm RMS. Eine Temperung bis $1000\ ^\circ\text{C}$ bringt keine deutliche Verschlechterung der Rauigkeit mit sich. Probe N1 hat beispielsweise vor einer Temperung eine Rauigkeit von 0,24 nm, nach einer einstündigen Temperung bei $1000\ ^\circ\text{C}$ ist der Wert mit 0,23 nm kaum verändert. Wafer des Typs N1 zeigten bei einem Bondversuch nach einer $1000\ ^\circ\text{C}$ Temperung und einer zweiten Temperung nach dem Bonden vergleichbar gute Bondenergien wie sofort gebondete Proben. Eine erhöhte Schichtdicke bewirkt dagegen einen leichten Anstieg der Rauigkeit (Probe Typ O2: 100 nm Schicht: 0,42 nm, $1\ \mu\text{m}$ -Schicht: 0,56 nm).

Auch andere Autoren haben in letzter Zeit Interesse an der Rauigkeit von aufgedampften SiO_x -Schichten entwickelt [184]. Hier werden Werte deutlich unter 1 nm berichtet, die bei hohem Restgasdruck während der Abscheidung auf 1,5 nm ansteigen. Die Resultate sind damit in etwa vergleichbar, allerdings werden in der vorliegenden Arbeit bei optimalen Bedingungen die niedrigsten Werte ermittelt (Probe N5: 0,16 nm). Dies kann eventuell auf die hier verwendete relativ niedrige Aufdampftrate zurückgeführt werden.

Bondversuche bestätigen die gefundenen Tendenzen der Rauigkeitsmessungen. Während Pro-

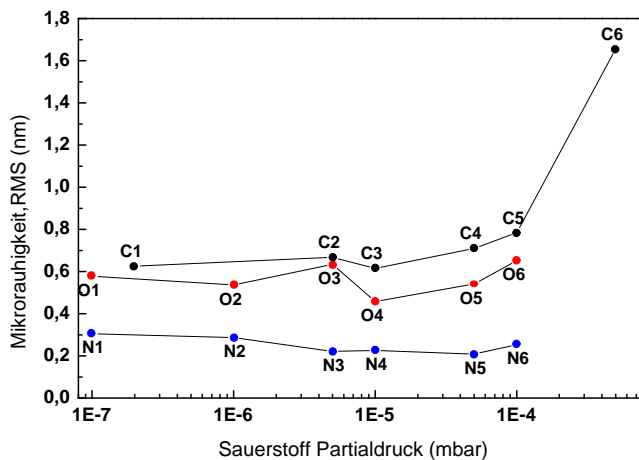


Abbildung 6.6.: Zusammenstellung gemessener Rauigkeiten (RMS-Werte) für verschiedene Probenreihen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks P_{O_2} in der Vakuumkammer, der Substrattemperatur T_s und der Aufdampfgeometrie (C,O=schräg, N=senkrecht). Zu einer Serie gehörende Proben sind zur besseren Erkennbarkeit mit einer Linie verbunden.

ben vom Typ C1 gerade noch bondbar sind, ist die Ausbreitung der Bondwelle im Fall der Proben vom Typ N1 wesentlich spontaner, was auf eine bessere Bondenergie hinweist. Messungen der Bondenergie konnten an den ungetemperten Proben nicht vorgenommen werden, da die Bondenergie zum Teil so gering ist, daß beim Klingentest (siehe Anhang A.1) die Wafer vollständig separiert werden.

Zur Erhöhung der Bondenergie werden die gebondeten Waferpaare für eine Stunde auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dieser Wert wurde gewählt, da die gleiche Temperaturbehandlung auch für die Bildung der Nanokristallite nötig ist. Es zeigt sich, daß Wafer, die unter schrägem Aufdampfwinkel hergestellt wurden, sich bei der Temperaturbehandlung wieder trennen. Waferpaare, die unter senkrechten Aufdampfwinkel beschichtet wurden, zeigen dagegen trotz der inhomogenen Schichtdicke eine deutliche Verbesserung der Bondenergie. Nach einer Temperung ist die Bondenergie der Probe N1a so hoch, daß beim Klingentest meist der Wafer bricht. Bei einem einzelnen Versuch (von fünf) war dies nicht der Fall und es kann eine Bondenergie von etwa 1670 mJ/m^2 gemessen werden. Bedingt durch die Ungenauigkeit der Methode kann der Fehler bis zu $\pm 30\%$ betragen. Da aber bei allen weiteren Versuchen die Wafer gebrochen sind, kann davon ausgegangen werden, daß der tatsächliche Wert eher höher liegt. Der Ursache für das Verhalten der schräg aufgedampften Wafer soll im folgenden Kapitel 6.2.2 nachgegangen werden.

6.2.2. Bestimmung der Schichtspannung mit Laserabtastung

Untersuchungen über die Verdampfungseigenschaften von SiO [80] haben gezeigt, daß gerade bei schräg aufgedampften Schichten teilweise sehr große Spannungen in der Schicht entstehen können. Diese bewirken eine Verbiegung des Substrat-Wafers und erzeugen damit eine Kraftkomponente, die der Bondenergie entgegen wirkt. Wafer, die mit einer 100 nm SiO_x -Schicht bedampft wurden (z.B. O1), können wegen ihrer geringen Rauigkeit ohne Probleme gebondet werden. Eine Temperung bewirkt allerdings, daß sich die gebondeten Wafer wieder trennen.

Zur Klärung des Sachverhalts soll folgender Versuch beitragen: Ein doppelseitig polierter Wafer wird von beiden Seiten mit jeweils einer identischen SiO_x -Schicht (wie O1) bedampft. In diesem Fall müßten sich die auftretenden Spannungen unabhängig von der Temperatur in jedem Fall kompensieren, so daß keine Verbiegung des Wafers resultiert. Tatsächlich zeigt das Experiment, daß das gebondete Waferpaar bei gleicher Temperbehandlung zusammen hält, während es ohne Rückseitenbeschichtung bei der Temperung zum Auftrennen der Wafer kommt. Dieses Ergebnis konnte in mehreren Versuchen eindeutig reproduziert werden. Die entstehenden Spannungen sind also letztendlich ausschlaggebend für die Instabilität der Bondgrenzfläche. Da die auftretende Spannung direkt mit der resultierenden Verbiegung korreliert, kann folgende Überlegung angestellt werden: Als Ausgangssituation nehmen wir zwei absolut flache und glatte Wafer an, die durch die übliche Bondenergie für hydrophile Bindungen von $\gamma = 100 \text{ mJ/m}^2$ zusammengehalten werden. Nun wird auf einen Wafer eine verspannte Schicht aufgebracht, die in einer Verbiegung resultiert. Die maximale Verbiegung (Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Punkt der Oberfläche) wird dabei als $2h$ bezeichnet. Um die Wafer zu bonden, muß eine Flächenlast auf dem Wafer aufgebracht werden, die genau so groß ist wie die z-Komponente (senkrecht zum Wafermittelpunkt) der resultierenden Kraft aus der verspannten Schicht. Diese würde den Wafer dann wieder gerade biegen. Ist der Wafer dann gebondet, wirkt bei Entfernen der Flächenlast die resultierende z-Komponente der Schichtspannung in gleicher Größe gegen die Bondenergie. Diese Fall ist analog zu den Betrachtungen für Rauigkeit und kann mit Gleichung 6.1 (Fall $R > 2d$) berechnet werden. Hierbei werden folgende Werte angenommen: $\gamma = 100 \text{ mJ/m}^2$, $R=5 \text{ cm}$, $d=525 \mu\text{m}$, $E = 1,66 * 10^{11} \text{ N/m}^2$, $\nu = 0,29$. Die Bondbarkeitsgrenze für h ist dann etwa $190 \mu\text{m}$. Die Durchbiegung $2h$ muß also kleiner als $380 \mu\text{m}$ sein, um nicht allein durch die Schichtspannung bei voller Bondenergie ein Bonden zu verhindern. Bei verminderter Bondenergie nimmt dieser Wert mit der Wurzel der Bondenergie ab. Andererseits kann auch eine von der Rauigkeit abhängige effektive Kontaktfläche zur Erniedrigung der Bondenergie führen [185], so daß die $380 \mu\text{m}$ nur die absolute Obergrenze für sonst ideale Parameter bilden.

Die Korrelation zwischen der Schichtspannung und der resultierenden Waferverbiegung kann durch die Stoney-Formel beschrieben werden [186]. Die mittlere Schichtspannung σ für einen einseitig beschichteten Wafer läßt sich dann berechnen:

$$\sigma = \frac{E t_w^2}{(1 - \nu)6Rd} \quad (6.4)$$

Die geometrischen Verhältnisse sind in Abbildung 6.7 verdeutlicht. Ein positiver Biegeradius R entspricht dabei einer kompressiven Verspannung der Schicht wie in der Abbildung dargestellt. Die Verbiegung h kann aus dem Biegeradius R errechnet werden:

$$h = R \left[1 - \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right] = R \left[1 - \cos\left(\frac{r}{R}\right) \right] \quad (6.5)$$

Die maximale Verbiegung von $380 \mu\text{m}$ für eine 100 nm dicke verspannte Schicht auf (100)-Silizium ($525 \mu\text{m}$) entspricht einer Spannung von etwa 25 GPa , die in keinem Fall überschritten werden darf.

Die tatsächlich auftretenden Spannungen wurden mit einem Spannungmeßgerät vom Typ

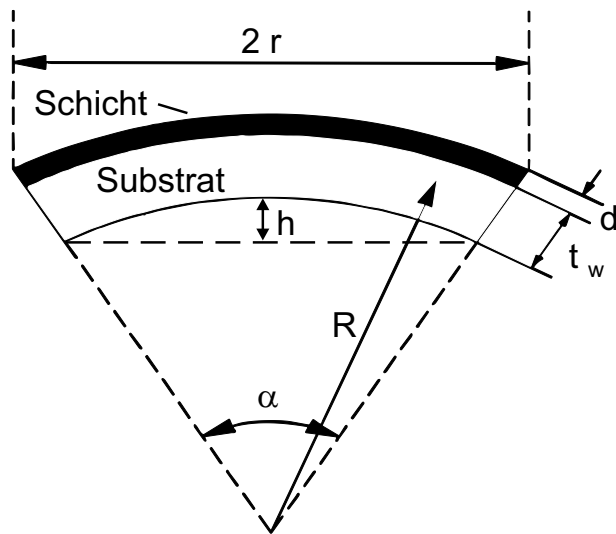


Abbildung 6.7.: Schematische Darstellung der Verhältnisse bei einer Verbiegungsmessung mit Laserabtastung für eine kompressiv verspannte Schicht der Dicke d auf einem Substrat der Dicke t_w . Die Spannung bewirkt eine Verbiegung h mit dem Biegeradius R .

Tencor-FLX bestimmt. Hierfür wird jeweils ein doppelseitig polierter Wafer von einer Seite beschichtet. Die andere Seite wird dann mit einem Laser abgetastet. Aus dem Winkel des reflektierten Laserstrahls an mehreren Meßpunkten wird dann über eine sphärische Anpassung vom Computer der Biegeradius R des Wafers bestimmt, aus dem dann die Spannung σ und die Verbiegung h errechnet werden kann. Der besondere Vorteil der verwendeten Meßapparatur liegt darin, daß auch die Temperaturabhängigkeit der Spannung bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden kann (Leider wird ein Meß-System, mit dem Spannungen bei Bedingungen der realen Temperatur bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen werden können, derzeit von keinem Hersteller angeboten [187]). Während der Messung wird der Wafer in der Apparatur unter Argondurchfluß analog zu den in dieser Arbeit üblichen Tempervorgängen mit 10 K/s auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit der gleiche Rate wieder abgekühlt. Durch die aktive Kühlung wird die Rate auch beim Abkühlen bis etwa $200\text{ }^\circ\text{C}$ eingehalten. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Der hier gezeigte Temperaturverlauf ist mehrere Male an unterschiedlichen Proben gemessen worden und ist typisch für diese Art von SiO_x -Schichten. Nach bestem Wissen des Autors sind bisher noch keine vergleichbaren temperaturabhängigen Spannungsmessung zum System Si/SiO_x veröffentlicht worden. An der rechten Seite ist die resultierende Verbiegung des Wafers angegeben, unter der Annahme, daß er vor dem Aufbringen der Schicht eben ist. Da dies in der realen Messung nicht immer der Fall ist, wird vor dem Aufdampfen eine Referenzmessung gemacht, auf die die Meßdaten dann bezogen werden. Die Messung zeigt einen relativ komplexen Verlauf der Spannung mit der Temperatur während des Aufheizvorganges. Die Spannung ist mit -280 MPa zunächst kompressiv (Druckspannung). Bei Aufheizen erfährt diese bei etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ einen Nulldurchgang und ist bei etwa $600\text{ }^\circ\text{C}$ auf eine maximale Zugspannung angestiegen. Anschließend nimmt sie ab und erreicht bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ wieder etwa den Nullpunkt. Auffallend ist hier zunächst, daß die Spannung bei Raumtemperatur kompressiv ist. Üblicherweise wird beim Verdampfen von SiO eine tensile Spannung beobachtet. Alle Messungen in der Literatur beziehen sich aber auf Messungen direkt in der Vakuum-Anlage. Beim Belüften wird z.B. von Novice [81] ebenfalls eine Ausbildung

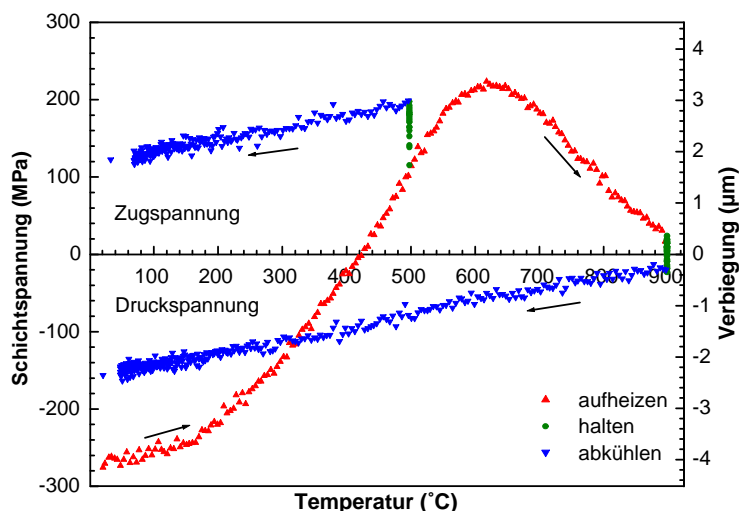


Abbildung 6.8.: Spannungsmessung der Probe O1d (schräg aufgedampft). Auf der linken Achse ist die mittlere Spannung in der Schicht aufgetragen. Die rechte Achse zeigt die resultierende Verbiegung eines 100 mm Wafers unter der Annahme, daß er vorher eben war.

kompressiver Spannungen beobachtet. Dieser Effekt ist um so größer je langsamer der Film aufgedampft wurde. Novice führt den Effekt auf Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre in der Schicht zurück. Wie Priest et. al. berichten [80], spielt aber auch der Aufdampfwinkel eine entscheidende Rolle. Sie beobachten ein Umklappen der Zugspannung in eine etwa gleich große Druckspannung unmittelbar nach der Belüftung der Anlage. Bei einem Aufdampfwinkel von 45° sind hier die größten Einflüsse zu beobachten. Die Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen aus den Infrarotuntersuchungen in Kapitel 3.2.4. Wie ein zweiter Versuch beweist, bei dem die maximale Temperatur 500°C beträgt (Abb. 6.8), ist die Änderung des Spannung beim Tempern irreversibel. Auch dieses Ergebnis ist konform mit den Ergebnissen der Infrarotuntersuchungen. Die Spannungsmessung scheint damit bis etwa 600°C deutlich von der Desorption der $-\text{OH}$ und Si-H Gruppen verbunden mit einer Umordnung und Verdichtung des Oxids dominiert zu sein. Bei der Umwandlung von SiO in Si und SiO_2 treten außerdem Dichteänderungen auf, ($\rho_{\text{SiO}} = 2,13 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,20 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Si}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$, die zusätzliche Zugspannung erzeugen. Bei 600°C ist möglicherweise schon eine Fließgrenze erreicht, bei der das Material der vom Substrat ausgeübten Zugspannung nachgibt und relaxiert. Für thermisches SiO_2 wird ein solches Verhalten etwa ab 960°C beobachtet [188]. Die Abkühlkurve zeigt einen sehr geraden Verlauf, der typisch ist für zwei Materialien mit unterschiedlicher thermischer Ausdehnung. Es erfolgt also beim Abkühlen keine strukturelle Veränderung des Materials mehr. Bei einem zweiten Temperzyklus folgt die Spannung sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen dieser linearen Abhängigkeit. Die beim ersten Aufheizen stattfindenden strukturellen Veränderungen sind also irreversibel. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich mit einer Probe, die senkrecht aufgedampft wurde und keine $-\text{OH}$ -Gruppen enthält. Ein solcher Versuch (N1c) ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Hier ist zu beachten, daß bei der Errechnung der Spannungen und der Durchbiegung von einer gleichmäßig dicken Schicht ausgegangen wird. Dies ist jedoch bei dieser Probe (N1c) nicht der Fall. Hier sind Schwankungen bis zu 10 % in radialer Richtung möglich (vgl. Kapitel 2.4.2). Die absoluten Spannungen und Verbiegungswerte sind deshalb mit großen Fehlern behaftet. Diese können auch nicht korrigiert werden, da die Errechnung der

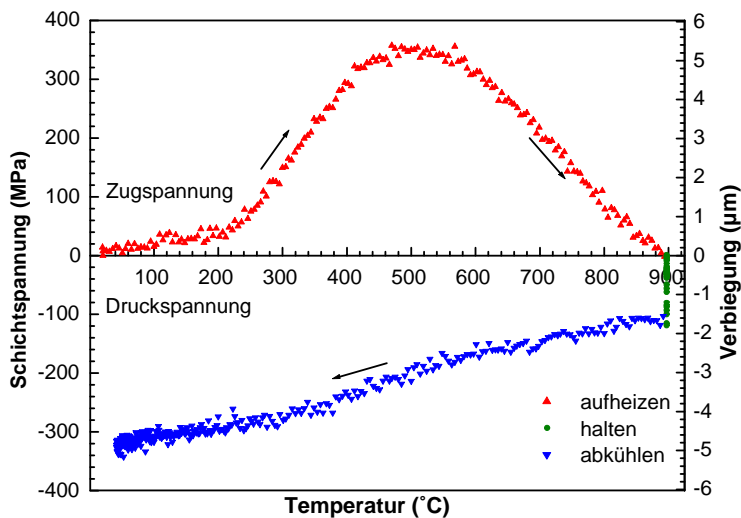


Abbildung 6.9.: Spannungsmessung der Probe N1c (senkrecht aufgedampft). Auf der linken Achse ist die mittlere Spannung in der Schicht aufgetragen. Die rechts zeigt die resultierende Verbiegung eines 100 mm Wafers unter der Annahme, daß er vorher flach ist.

Spannungswerte vom Computersystem während der Messung vorgenommen wird und die Originalmeßdaten nicht gespeichert werden. Außerdem wird eine Anpassung an eine Kugeloberfläche für die Errechnung des Biegeradius angesetzt, was ebenfalls nur bei gleichmäßiger Schichtdicke gilt. Diese Messung können deshalb nur Tendenzen aufzeigen. Dennoch zeigt die Messung einen ähnlichen Verlauf wie auch Probe O1. Unterschiede sind aber vor allem im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C zu sehen. Dieser wird bei Probe O1d offenbar von der Desorption der gebundenen -OH Gruppen dominiert. Im weiteren Verlauf sehen die Messungen dagegen recht ähnlich aus.

Obwohl die Messungen sehr interessante Ergebnisse über den Verlauf der Spannung während des Temperprozesses zutage bringen, sind die auftretenden Spannungen fast zwei Größenordnungen kleiner, als die errechnete Höchstspannung für die Bondbarkeitsgrenze. In diesem Zusammenhang sind allerdings eine Reihe von Einflüssen zu bedenken, die alle Gründe für eine Unterschreitung dieser Obergrenze darstellen:

- Die errechnete Spannung von 25 GPa bildet die absolute theoretische Obergrenze für die Bondbarkeit. Durch lokale Inhomogenitäten kann ein Debonden aber schon bei geringeren Spannungen auftreten.
- Die Obergrenze gilt nur für 100 % der hydrophilen Bondenergie, bei niedrigerer Bondenergie nimmt der Wert mit der Wurzel von γ ab.
- Die Rauigkeit liegt mit etwa 0,5 nm am oberen Ende der berichteten Obergrenze für die Bondbarkeit, so daß evtl. schon sehr viel kleinere Spannungen schließlich ausschlaggebend für ein Auftrennen der Wafer sein können. Dies erklärt auch, warum bei den senkrecht aufgedampften Schichten, die eine wesentlich bessere Rauigkeit zeigen, keine Spannungskompensation erforderlich ist.
- Es könnte sich durch die Desorption von -OH Gruppen und Wasserstoff in der Schicht ein hoher Gasdruck ergeben, der zum Auftrennen der Bondgrenzfläche beiträgt. Wasserstoff

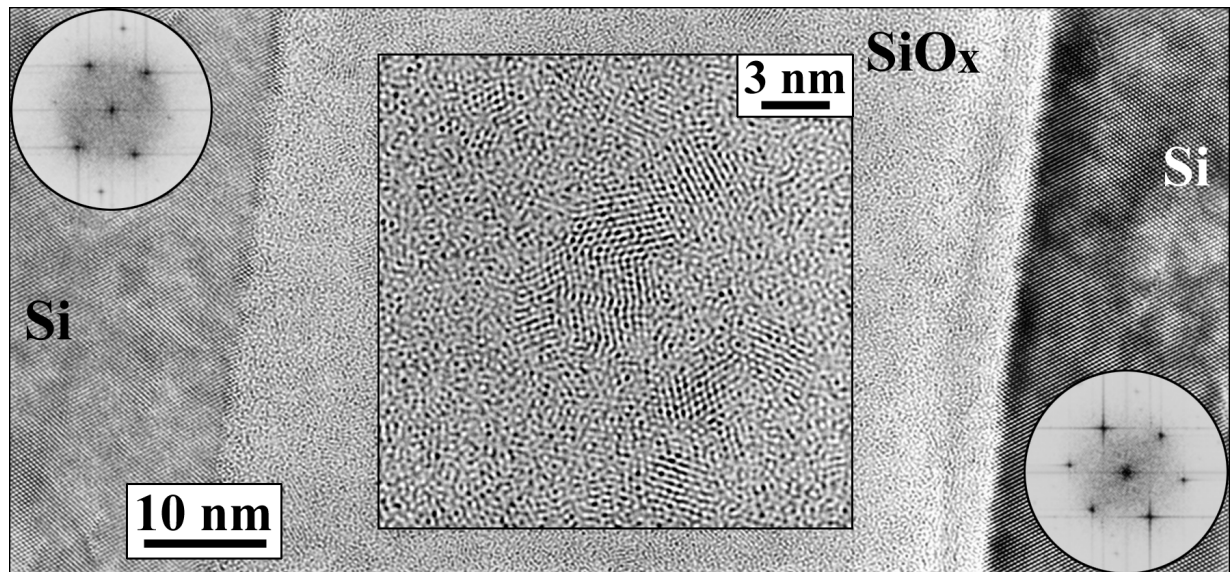


Abbildung 6.10.: HRTEM-Aufnahme eines Querschnitts durch zwei gebundene Si-Wafer mit einer vergrabenen SiO_x -Zwischenschicht. In der Schicht sind durch Temperatur bei 1000 °C Silizium-Nanokristallite entstanden. Die Vergrößerung zeigt einige Kristallite, die durch ihren Gitterabstand eindeutig als Silizium identifiziert werden können.

entsteht unter anderem auch bei der Reaktion des Wassers in der Bondgrenzfläche mit Silizium.

- Es ist zwar eine verstärkende Wirkung der Temperbehandlung auf die Bondenergie nachgewiesen, diese gilt aber erst nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Über die Bondenergie während des Temperprozesses sind keine Werte bekannt.

6.3. Vergrabene SiO_x -Schichten

Die Herstellung vergrabener Schichten mit dem beschriebenen Verfahren an Si-Wafern mit einer SiO_x -Schicht ist an Proben mit beiden Aufdampfgeometrien möglich. Bei Proben mit schräger Geometrie muß eine äquivalente Rückseitenschicht zu Spannungskompensation aufgebracht werden. Exemplarisch ist in Abbildung 6.10 eine hochauflösende TEM-Aufnahme einer solchen vergrabenen Schicht dargestellt. Die Schicht wurde mit schräger Aufdampfgeometrie und Spannungskompensationsschicht gebondet und anschließend getempert (400 °C , 12 h, 1000 °C , 1 h). Deutlich zu erkennen ist die Bildung von Si-Nanokristalliten in SiO_2 . Die mittlere Größe der Kristallite beträgt etwa 4 nm (siehe auch [178]). An beiden Seiten sind die Gitterebenen der einkristallinen Siliziumsubstrate erkennbar. In den Kreisen ist jeweils die Fouriertransformation des Substratgitters abgebildet.

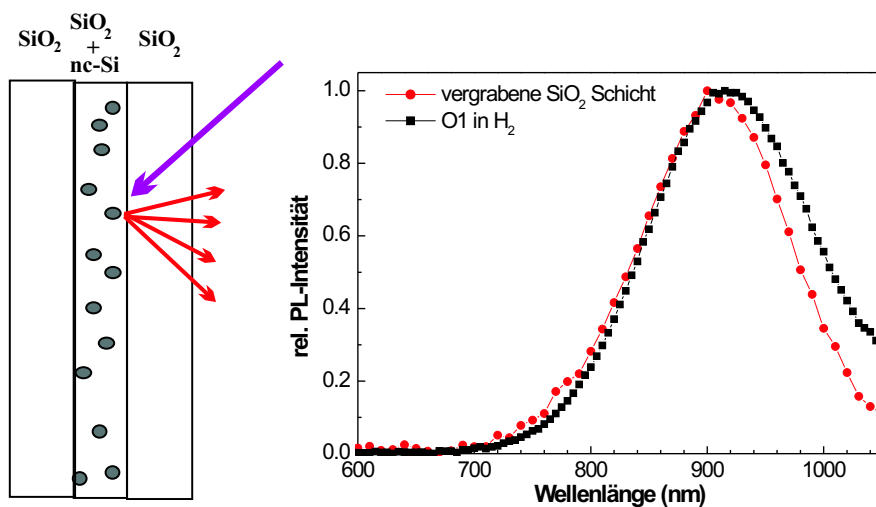


Abbildung 6.11.: Vergleich der Photolumineszenz einer vergrabenen SiO_2 -Schicht mit Si-Nanokristalliten zwischen zwei SiO_2 -Wafers mit einer äquivalent hergestellten einfachen Schicht.

6.3.1. Photolumineszenz einer vergrabenen Schicht

An einer vergrabenen Schicht in Silizium können keine Lumineszenzmessungen vorgenommen werden, da das Substrat weder für das eingekoppelte UV-Laserlicht ($\lambda = 325 \text{ nm}$) noch für die erzeugte Lumineszenz transparent ist. Es ist jedoch möglich anstelle von Silizium Wafers als Substrate alternativ amorphe Quarzwafer zu verwenden. Das PL-Spektrum in Abbildung 6.11 wurde an einer solchen Struktur gemessen. Die Herstellungsbedingungen der Schicht entsprechen dabei denen der Probe O1. Die Struktur wurde mit Hilfe einer Spannungskompensationsschicht auf der Rückseite des beschichteten Wafers gebondet. Diese wurde nach dem Tempern ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 Stunde) mit Ammoniumfluorid-Lösung wieder entfernt um sicher zu gehen, daß tatsächlich nur die Lumineszenz aus der vergrabenen Schicht gemessen wird. Die Messung selber entspricht dabei dem in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Verfahren. Die Meßwerte wurden jeweils auf das Maximum der Messung normiert. Die Form und Position der PL und der Messung an der Vergleichsprobe (O1, 1 h bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ in H_2 getempert) sind sehr ähnlich.

Es kann festgestellt werden, daß Aufgrund der sehr geringen Rauigkeit der aufgedampften Schichten ein Waferbonden ohne zusätzlichen Polierschritt möglich ist. Es wurden Wafer beider Typen (schräg und senkrecht aufgedampft) erfolgreich gebondet. Bei schräg aufgedampften Wafers ist eine Spannungskompensationsschicht nötig, um ein Auftrennen während des Tempervorgangs zu verhindern. Die auftretenden Spannungen allein können die Überschreitung der Bondbarkeitsgrenze nicht erklären, sind aber in der Summe aller Einzelfaktoren schließlich ausschlaggebend. Bei Wafers des Typs N (senkrecht aufgedampft) tritt dieses Problem nicht auf. Dies kann sowohl mit der besseren Rauigkeit als auch mit den fehlenden adsorbierten Wasser begründet werden. Es ist möglich mit dieser Methode vergrabene Schichten herzustellen in denen beim Tempern Silizium Kristallite gebildet werden. Stellt man die vergrabene Schicht mit Quarzglaswafers her, so können vergleichbare Lumineszergenergebnisse wie an den zuvor untersuchten einfachen Schichten (siehe Kapitel 5) erhalten werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, durch Verdampfung von Siliziummonoxid SiO_x -Schichten herzustellen, in denen mittels Temperaturbehandlung Si-Nanokristallite in einer SiO_2 -Matrix erzeugt werden sollten. Diese Methode wurde im Gegensatz zu vielen anderen (z.B. poröses Silizium [147], Ionenimplantation [153], Cosputtern [95], CVD [99]) in der Literatur bisher für die Herstellung von lumineszierenden Nanokristalliten kaum beachtet. Die strukturellen und optischen Eigenschaften dieser Schichten und der erzeugten Kristallite, insbesondere im Hinblick auf optische Lumineszenzeigenschaften, sollten anschließend untersucht werden.

In **Kapitel 2** wurden zunächst auf einige Untersuchungen an festem SiO Ausgangsmaterial durchgeführt, um die für die Kristallitbildung wichtigen Eigenschaften am Ausgangsmaterial zu verifizieren. Es konnte zunächst mit Röntgenbeugung, hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie und Hochtemperatur-Differentialkalorimetrie (DSC) nachgewiesen werden, daß es möglich ist, durch Temperaturbehandlung eine Disproportionierung des SiO einzuleiten, die eine Bildung von Si-Nanokristalliten in einer SiO_2 -Matrix zur Folge hat. Hochtemperatur-DSC-Messungen an SiO sind nach Wissen des Autors in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht veröffentlicht. Auf der Basis dieser Grundlagenuntersuchungen wurde dann eine Verdampferanlage für SiO aufgebaut, die über den Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer die Beeinflussung der Stöchiometrie der aufgedampften SiO_x -Schicht ermöglicht. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffpartialdruck und Schichtstöchiometrie wurde in **Kapitel 3** mit Rutherford-Backscattering nachgewiesen und optimiert. Mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde ein Einfluß der Aufdampfgeometrie auf die Schichtstruktur aufgezeigt. Es zeigte sich, daß bei schräger Geometrie poröse Schichten entstehen, die nachträglich aus dem in der Luft vorhandenen Wasser Si-H und -OH Gruppen einbauen. Ein solches Verhalten wurde zwar in früheren Arbeiten mit Spannungsmessungen [81] bereits vermutet, der Nachweis der Bindungen mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an diesem Material, insbesondere für die Si-H Bindungen ist jedoch neu. Bei senkrecht aufgedampften Schichten wurden derartige Reaktionen nicht beobachtet. Auf der Basis der Infrarotuntersuchungen wurde für senkrecht aufgedampfte SiO -Schichten zudem ein neuartiges Modell entwickelt, welches die Verschiebung der Si-O-Si Streckschwingungsbande in der Infrarotabsorption auf eine Disproportionierung zurückführt. Über diesen Zusammenhang konnten dann anhand von Kurzzeit-Temperexperimenten quantitative Aussagen über den Zersetzungsprozeß des SiO_x erhalten werden. Eine ähnliche Interpretation der Verschiebung der Si-O-Si Streckschwingungsbande wird bisher nur von Hinds [69, 88] verwendet. In seinen Arbeiten wird der Zusammenhang aber nicht mit einer Modellrechnung belegt. Mit dieser Interpretation kann die Bildung von amorphen Si-Clustern im SiO_x bereits vor der Entstehung der Kristallite nachgewiesen werden. In **Kapitel 4**

wurde schließlich das Kristallisationsverhalten der amorphen Si-Cluster näher untersucht. Die Grundlage hierfür bildet eine statistische Größenauswertung einer großen Anzahl von hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopieaufnahmen. Dabei wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Ausgangsstöchiometrie gefunden. Die Bildung der Kristallite wurde mit Weitwinkel-Röntgenstreuung noch einmal unabhängig bestätigt. Hiermit wurde erstmalig eine Methode vorgestellt, mit der bei aufgedampften SiO_x -Schichten die Kristallitgröße gezielt beeinflusst werden kann. Auf dieser Basis kann die Bildung von Kristalliten in SiO_2 als mehrstufiger Prozeß in einem Wachstumsmodell formuliert werden. **Kapitel 5** widmete sich ausführlich den Lumineszenzeigenschaften der erzeugten Nanokristallite. Zentrum der Untersuchungen bildete die Deutung der Ergebnisse mit dem 'Quantum-Confinement'-Modell. Hierzu wurden eine Reihe von Lumineszenzmessungen an Proben mit unterschiedlichen Kristallitgrößen sowie die Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung untersucht. Die Interpretation mit dem 'Quantum-Confinement'-Modell wurde dabei mit Messungen unter resonanter Anregung bei tiefen Temperaturen eindeutig bestätigt. Die Lumineszenzeigenschaften sind abschließend in den Zusammenhang mit Ergebnissen anderer Herstellungsmethoden gestellt. In dieser Arbeit ist damit zum ersten Mal nachgewiesen worden, daß eine Herstellung von Nanokristalliten mit Lumineszenzeigenschaften, die denen anderer Methoden gleichen, mit dem gewählten Verfahren möglich ist. In **Kapitel 6** wurde über die Kombination mit dem Waferbond-Verfahren eine Möglichkeit vorgestellt, Nanokristallite in vergrabenen SiO_2 -Schichten herzustellen, die das gewählte Herstellungsverfahren gegenüber anderen besonders auszeichnet. Hierbei wurde vor allem auf Rauheitsuntersuchungen und Spannungseigenschaften der SiO_x -Schichten eingegangen. Es wurde dabei festgestellt, daß in der Schicht auftretende Spannungen trotz guter Rauheitswerte zu einem Auftrennen von gebondeten Strukturen führen kann. Temperaturabhängige Ex-Situ-Spannungsmessungen an diesem Materialsystem sind in der Literatur nach Wissen des Autors bisher nicht veröffentlicht. Auch die Herstellung von vergrabenen Schichten mittels Waferbonds wurde erstmals in einer eigenen Arbeit berichtet [140].

Damit wurden in dieser Arbeit grundlegende Ergebnisse vorgestellt, die zum Verständnis des Bildungsprozesses von Siliziumnanokristalliten in SiO_x beitragen. Zudem wurde nachgewiesen, daß das hier vorgestellte bisher relativ unbekannt und äußerst einfache Verfahren den etablierten Herstellungsmethoden durchaus gleichwertig ist, in Teilbereichen diesen sogar überlegen sein kann.

In zukünftigen Arbeiten können auf der Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden. Interessant wären zum Beispiel die Untersuchungen von elektrischen Eigenschaften der Schichten. So wäre die Herstellung eines einfachen Elektrolumineszenzbauteils denkbar, wofür auch genauere Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von den durch Waferbonds erzeugten Grenzflächen erforderlich wären. Auch auf dem Gebiet des Siliziumsuboxides gibt es Potential für weitere Forschung. So könnte das Modell zur Deutung der Infrarotbande durch bessere Simulationsrechnungen präzisiert werden. Schließlich muß nach einer Methode gesucht werden, mit der schon die amorphen Silizium-Cluster großemäßig erfaßt werden können. Auf dieser Basis kann dann ein quantitatives Modell für das Kristallitwachstum in SiO_2 entwickelt werden. Mit Hilfe dieses Modells kann versucht werden, durch gezielt gewählte Temperaturbedingungen möglichst kleine und effizient leuchtende Nanokristallite mit einer hohen Packungsdichte zu erhalten.

Summary and outlook

The main goal of this thesis was to produce SiO_x layers by means of evaporation of silicon-monoxid. Si nanocrystals in an SiO_2 matrix had to be obtained via thermal treatment of these layers. Up to now, this technique has been scarcely studied to produce luminescing nanocrystals unlike for example porous silicon [147], ionimplantation [153], cosputtering [95] and CVD [99]. The structural and optical properties of SiO_x layers and the obtained nanocrystals, particularly their luminescence properties were then to be studied.

Some basic experiments with solid SiO were first presented in **Chapter 2** to verify the properties of the starting material which are important for this work. With X-ray diffraction, highresolution transmission electron microscopy and high temperature differential scanning calorimetry (DSC) the formation of nanocrystals by thermal disproportionation was established. High temperature DSC measurements for SiO are to the knowledge of the author so far not published. Based on these results, a vacuum evaporation system was designed in which the stoichiometry of the SiO_x film could be influenced by the oxygen partial pressure in the process chamber.

This relationship was proven and optimized by Rutherford-Backscattering in **Chapter 3**. With vibration-spectroscopical methods the influence of the evaporation geometry on the structure of the layers was established. It was found that oblique-incidence evaporation causes the adsorption of water from the surrounding air which lead to a formation of Si-H and -OH groups. Such a behavior was reported in publications about stress measurements [81], but the proof of this hypothesis by vibrational spectroscopy in this material system, especially for Si-H, is new. For a vertical evaporation geometry, such reactions were not found. Based on the infrared analysis, a new model has been proposed which correlates the shift of the Si-O-Si stretching vibration with a disproportionation of the SiO. With the knowledge of this relationship, short time annealing experiments were carried out, in order to obtain quantitative data on the disproportionation reaction. A similar interpretation has been proposed by Hinds [69, 88]. In his work however, the model is not supported by model calculations. Using this interpretation, the formation of amorphous Si clusters prior to the formation of crystallites can be proven.

In **Chapter 4**, the crystallization behavior of these amorphous Si clusters was further studied. The foundation for this is a statistical determination of the nanocrystal size distribution from a large number of high resolution transmission electron micrographs. A clear correlation between film stoichiometry and crystallite size was found. This was independently verified by X-ray diffraction measurements. This way, a method to influence the mean crystallite size in evaporated SiO_x films was proposed for the first time. Based on this results, the formation of nanocrystals in SiO_x can be described in a a multi step growth model.

Chapter 5 is dedicated to the thorough investigation of the nanocrystals luminescence behavior.

Central is the interpretation of the results with the 'quantum confinement' model. Therefore, several measurements of samples with different crystallite sizes and different temperature treatment were analyzed. The interpretation by the 'quantum confinement' model was clearly proven by low temperature measurements under resonant excitation. Finally the luminescence properties are compared to the results of differently produced nanocrystals. In this thesis it was shown for the first time, that it is possible to obtain nanocrystals by the chosen method with properties similar to nanocrystals produced by different methods.

In **Chapter 6**, the combination with wafer bonding was proposed to produce nanocrystals in a buried SiO_2 layer, which is only possible by the evaporation method. The shown results mainly concentrate on roughness and stress measurements of the SiO_x layer. It was found, that stress in the SiO_x layer can cause opening of successfully bonded wafers. Temperature dependent stress measurement for SiO_x layers have to the knowledge of the author so far not been published, neither has the formation of a buried layer which was first shown in our own work [140].

Basic Results were shown in this thesis, which help to a better understanding of the formation process of Si nanocrystals in SiO_x . Furthermore it was shown that the evaporation of SiO in high vacuum is comparable to the established techniques, in some aspect even superior to these.

In future work, on the basis of the shown results, further studies can be carried out. An interesting aspect could be a luminescence device based on the proposed technique. Therefore further characterization of the interface produced by wafer bonding is needed. In the area of silicon-suboxide, there is further potential for research. The model for the interpretation of the IR band could be made more precise by better IR simulations. Finally a method has to be found, which allows to determine the cluster size in the amorphous phase. On this basis, a more quantitative crystallization model could be developed. With this model, by choosing carefully the annealing treatment, experiments can be carried out to obtain smaller and more efficient nanocrystals with a high packing density.

A. Anhang

A.1. Klingentest

Eine einfache und weit verbreitete Methode, die Bondenergie zweier Wafer zu bestimmen ist der Klingentest (auch 'razor blade test' oder 'crack opening method' genannt). Die geometrischen Verhältnisse für diesen Test sind in Abbildung A.1 verdeutlicht. Hierbei wird eine sehr dünne Rasierklinge der Dicke $2h$ (etwa 150 -200 μm) am Rand des Waferpaares parallel zur Oberfläche in die Grenzfläche zwischen den beiden Wafern eingeführt. Hierbei trennen sich die beiden Wafer an der Bondstelle wieder auf und es bildet sich ein Riß aus. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der elastischen Verbiegung beider Wafer E_b und der Adhäsionsarbeit W_a ein. Dann gilt:

$$W_a = E_b = 2 \cdot \gamma = \frac{3 \cdot E \cdot h^2 \cdot t_w^3}{4 \cdot l^4} \quad (\text{A.1})$$

Aus dieser Formel läßt sich dann aus der Rißlänge l die Bondenergie γ errechnen. Hierbei ist E das Elastizitätsmodul beider Wafer in Kristallrichtung der Rißausbildung, t_w die Dicke der Wafer und $2h$ die Dicke der Rasierklinge. Dabei wird davon ausgegangen, daß keine plastischen Verformungen auftreten. Gleichung A.1 gilt nur für den einfachen Fall, daß beide Wafer gleich sind und sich deshalb auch gleich verbiegen. Für den Fall zweier Wafer mit unterschiedlicher Dicke, Orientierung oder Elastizität muß eine komplexere Betrachtung angewandt werden, die aber in dieser Arbeit keine Rolle spielt. Aufgrund der weiten Verbreitung des Testes ist ein Vergleich mit anderen Werten schnell und leicht möglich. Die absoluten Werte können aber nur als Näherungswerte gelten, da die ursprüngliche Berechnung [189] exakt nur für zwei gebundene Streifen konstanter Breite gilt. Außerdem sind bei der Bestimmung der Rißlänge, die üblicherweise in IR-Transmission bestimmt wird, durch die extreme Abhängigkeit ($\sim l^4$) sehr kritisch. Dennoch bietet die Methode eine einfache und schnelle Möglichkeit die Bondenergie abzuschätzen.

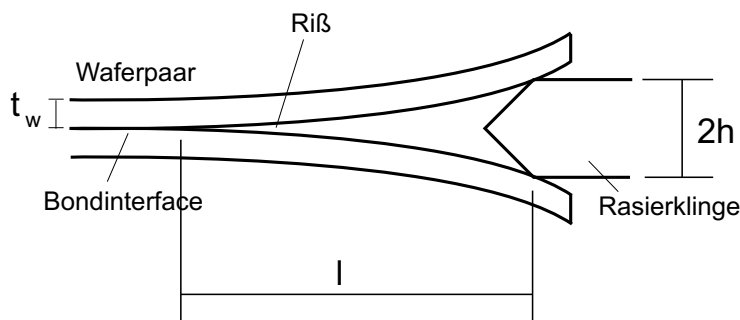


Abbildung A.1.: Geometrische Verhältnisse beim Klingentest zur Bestimmung der Bondenergie zweier Wafer.

A.2. Umrechnungstabellen

A.2.1. Druck

1 bar = 1000 mbar = 100000 Pa = 0,1 MPa = 750 Torr = 750 mmHg = 0,987 ATM = 14,5 PSI

Druck [mbar]	Druck [Torr]	Druck [Pascal]
$1 * 10^{-7}$	$7,5 * 10^{-8}$	$1 * 10^{-5}$
$2 * 10^{-7}$	$1,5 * 10^{-7}$	$2 * 10^{-5}$
$1 * 10^{-6}$	$7,5 * 10^{-7}$	$1 * 10^{-4}$
$5 * 10^{-6}$	$3,75 * 10^{-6}$	$1 * 10^{-4}$
$1 * 10^{-5}$	$7,5 * 10^{-6}$	$1 * 10^{-3}$
$5 * 10^{-5}$	$3,75 * 10^{-5}$	$1 * 10^{-3}$
$1 * 10^{-4}$	$7,5 * 10^{-5}$	$1 * 10^{-2}$
$1 * 10^{-3}$	$7,5 * 10^{-4}$	$1 * 10^{-1}$

Tabelle A.1.: Tabelle zur Umrechnung der verwendeten Druckeinheiten

A.2.2. Frequenz - Wellenlänge - Photonenenergie

λ (nm)	E (eV)	ν (cm^{-1})	λ (nm)	E (eV)	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	E (meV)	λ (μm)	ν (cm^{-1})	E (meV)	λ (μm)
300	4,13	33333	710	1,75	14085	600	74,34	16,67	2220	275,06	4,50
310	4,00	32258	720	1,72	13889	640	79,30	15,63	2260	280,01	4,42
320	3,87	31250	730	1,70	13699	680	84,25	14,71	2300	284,97	4,35
330	3,75	30303	740	1,67	13514	720	89,21	13,89	2340	289,93	4,27
340	3,64	29412	750	1,65	13333	760	94,16	13,16	2380	294,88	4,20
350	3,54	28571	760	1,63	13158	800	99,12	12,50	2420	299,84	4,13
360	3,44	27778	770	1,61	12987	840	104,08	11,90	2460	304,79	4,07
370	3,35	27027	780	1,59	12821	880	109,03	11,36	2500	309,75	4,00
380	3,26	26316	790	1,57	12658	920	113,99	10,87	2540	314,71	3,94
390	3,18	25641	800	1,55	12500	960	118,94	10,42	2580	319,66	3,88
400	3,10	25000	810	1,53	12346	1000	123,90	10,00	2620	324,62	3,82
410	3,02	24390	820	1,51	12195	1040	128,86	9,62	2660	329,57	3,76
420	2,95	23810	830	1,49	12048	1080	133,81	9,26	2700	334,53	3,70
430	2,88	23256	840	1,48	11905	1120	138,77	8,93	2740	339,49	3,65
440	2,82	22727	850	1,46	11765	1160	143,72	8,62	2780	344,44	3,60
450	2,75	22222	860	1,44	11628	1200	148,68	8,33	2820	349,40	3,55
460	2,69	21739	870	1,42	11494	1240	153,64	8,06	2860	354,35	3,50
470	2,64	21277	880	1,41	11364	1280	158,59	7,81	2900	359,31	3,45
480	2,58	20833	890	1,39	11236	1320	163,55	7,58	2940	364,27	3,40
490	2,53	20408	900	1,38	11111	1360	168,50	7,35	2980	369,22	3,36
500	2,48	20000	910	1,36	10989	1400	173,46	7,14	3020	374,18	3,31
510	2,43	19608	920	1,35	10870	1440	178,42	6,94	3060	379,13	3,27
520	2,38	19231	930	1,33	10753	1480	183,37	6,76	3100	384,09	3,23
530	2,34	18868	940	1,32	10638	1520	188,33	6,58	3140	389,05	3,18
540	2,29	18519	950	1,30	10526	1560	193,28	6,41	3180	394,00	3,14
550	2,25	18182	960	1,29	10417	1600	198,24	6,25	3220	398,96	3,11
560	2,21	17857	970	1,28	10309	1640	203,20	6,10	3260	403,91	3,07
570	2,17	17544	980	1,26	10204	1680	208,15	5,95	3300	408,87	3,03
580	2,14	17241	990	1,25	10101	1720	213,11	5,81	3340	413,83	2,99
590	2,10	16949	1000	1,24	10000	1760	218,06	5,68	3380	418,78	2,96
600	2,07	16667	1010	1,23	9901	1800	223,02	5,56	3420	423,74	2,92
610	2,03	16393	1020	1,21	9804	1840	227,98	5,43	3460	428,69	2,89
620	2,00	16129	1030	1,20	9709	1880	232,93	5,32	3500	433,65	2,86
630	1,97	15873	1040	1,19	9615	1920	237,89	5,21	3540	438,61	2,82
640	1,94	15625	1050	1,18	9524	1960	242,84	5,10	3580	443,56	2,79
650	1,91	15385	1060	1,17	9434	2000	247,80	5,00	3620	448,52	2,76
660	1,88	15152	1070	1,16	9346	2040	252,76	4,90	3660	453,47	2,73
670	1,85	14925	1080	1,15	9259	2080	257,71	4,81	3700	458,43	2,70
680	1,82	14706	1090	1,14	9174	2120	262,67	4,72	3740	463,39	2,67
690	1,80	14493	1100	1,13	9091	2160	267,62	4,63	3780	468,34	2,65
700	1,77	14286	1105	1,12	9050	2200	272,58	4,55	3820	473,30	2,62

Tabelle A.2.: Tabelle zur Umrechnung von Wellenlänge λ , Photonenenergie E und Frequenz ν

Literaturverzeichnis

- [1] L. T. Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046–1048 (1990).
- [2] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, *The structural and luminescence properties of porous silicon*, J. Appl. Phys., **82**, 909–965 (1997).
- [3] V. Lehmann, U. Gösele, *Porous silicon formation: A quantum wire effect*, Appl. Phys. Lett., **58**, 856–858 (1991).
- [4] G. Ghislotti, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, L. F. D. Mauro, F. Corni, R. Tonini, *Positron annihilation studies of silicon-rich SiO₂ produced by high dose ion implantation*, Appl. Phys. Lett., **70**, 496–498 (1997).
- [5] S. Guha, M. D. Pace, D. N. Dunn, I. L. Singer, *Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing*, Appl. Phys. Lett., **70**, 1207–1209 (1997).
- [6] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh, *Visible photoluminescence in Si⁺-implanted silica glass*, J. Appl. Phys., **75**, 7779–7783 (1994).
- [7] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole, P. D. Townsend, *Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation*, J. Appl. Phys., **83**, 6018–6022 (1998).
- [8] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh, *Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si*, Appl. Phys. Lett., **65**, 1814–1816 (1994).
- [9] W. S. Cheong, N. M. Hwang, D. Y. Yoon, *Observation of nanometer silicon clusters in the hot-filament CVD process*, J. of Cryst. Growth, **204** (1999).
- [10] M. A. Laguna, V. Paillard, B. Kohn, M. Ehbrecht, F. Huisken, G. Ledoux, Papoular, H. Hofmeister, *Optical properties of nanocrystalline silicon thin films produced by size-selected cluster beam deposition*, J. Luminescence, **80**, 223–228 (1999).
- [11] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, G. Rehm, *Luminescence efficiency measurements of silicon nanoclusters*, Appl. Phys. Lett., **73**, 523–525 (1998).
- [12] T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, *Cathodoluminescence properties of silicon nanocrystallites embedded in silicon oxide thin films*, J. Luminescence, **80**, 247–251 (1999).
- [13] Z. X. Ma, X. B. Liao, J. He, W. C. Cheng, G. Z. Yue, Y. Q. Wang, G. L. Kong, *Annealing behaviors of photoluminescence from SiO_x:H*, J. Appl. Phys., **83**, 7934–7939 (1998).

- [14] S. Furukawa, T. Miyasato, *Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H*, Phys. Rev. B, **38**, 5726–5729 (1988).
- [15] M. Zacharias, H. Freistedt, F. Stolze, T. Drusedau, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, *Properties of sputtered a-SiO_x:H alloys with a visible luminescence*, J. Non-cryst. Solids, **164-166**, 1089–1092 (1993).
- [16] M. Zacharias, L. Tsybeskov, K. D. Hirschmann, P. M. Fauchet, J. Bläsing, P. Kohlert, P. Veit, *Nanocrystalline silicon superlattices: fabrication and characterization*, J. Non-cryst. Solids, **227-230**, 1132–1136 (1998).
- [17] T. Ehara, S. Machida, *The effect of nitrogen doping on the structure of cluster or microcrystalline silicon embedded in thin SiO₂ films*, Thin Solid Films, **346**, 275–279 (1999).
- [18] H. Seifarth, R. Grötzschel, A. Markwitz, W. Matz, P. Nitzsche, L. Rebohle, *Preparation of SiO₂ films with embedded Si nanocrystals by reactive r.f. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, **330**, 202–205 (1998).
- [19] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Photoluminescence from pure and impurity doped Si nanocrystals embedded in SiO₂ thin films*, Recent Res. devel. in Appl. Phys., **1**, 193–219 (1998).
- [20] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, R. Rizk, *Ellipsometric spectroscopy study of photoluminescent Si/SiO₂ systems obtained by magnetron co-sputtering*, J. Luminescence, **80**, 257–261 (1999).
- [21] B. Friede, M. Jansen, *Some comments on so-called 'silicon monoxide'*, J. Non-cryst. Solids, **204**, 202–203 (1996).
- [22] F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement*, McGraw Hill, New York (1969).
- [23] C. Winkler, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **23**, 2642 (1890).
- [24] H. N. Potter, *Silicon Monoxide, Monox*, Trans. Electrochem. Soc., **12**, 191–228 (1907).
- [25] H. N. Potter, *Verfahren zur Herstellung von Siliciummonoxyd durch unvollständige Reduktion von Siliciumoxyd*, DRP, **189833** (1907).
- [26] H. N. Potter, *Herstellung von Mal- und Anstrichfarben*, DRP, **182082** (1905).
- [27] J. J. Lander, J. Morrison, *Low Voltage Electron Diffraction Study of the Oxidation and reduction of Silicon*, J. Appl. Phys., **33**, 2089–2092 (1962).
- [28] G. Hass, C. D. Salzberg, *Optical properties of silicon monoxide in the wavelength region from 0.24 to 14 microns*, J. Opt. Soc. America, **3**, 181–187 (1954).
- [29] W. Calleja, M. Aceves, C. Falcony, *EEPROM transistor fabricated with stacked SiO_x LPCVD films*, Electronic Letters, **34**, 1294–1296 (1998).
- [30] F. Rahman, B. L. Gallagher, M. Behet, J. D. Boeck, *Gating of InAs/GaSb quantum wells using a silicon monoxide gate insulator*, Appl. Phys. Lett., **73**, 88–90 (1998).

- [31] T. Sameshima, A. Kohno, M. Sekiya, M. Hara, N. Sano, *SiO₂ formation by thermal evaporation of SiO in oxygen atmosphere used to fabrication of high performance polycrystalline silicon thin film transistors*, Appl. Phys. Lett., **64**, 1018–1020 (1994).
- [32] F. Stetter, M. Friz, *Siliciummonoxid - Herstellung, Eigenschaften und sein Einsatz in der Aufdampftechnik*, Chemiker-Zeitung, **97**, 138–145 (1973).
- [33] R. J. Temkin, *An analysis of the radial distribution function of SiO_x*, J. Non-cryst. Solids, **17**, 215–230 (1975).
- [34] H. R. Philipp, *Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂*, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1935–1945 (1971).
- [35] H. R. Philipp, *Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials*, J. Non-cryst. Solids, **8-10**, 627–632 (1972).
- [36] J. A. Yasaitis, R. Kaplow, *Structure of amorphous silicon monoxide*, J. Appl. Phys., **43**, 995–1000 (1972).
- [37] F. G. Bell, L. Ley, *Photoemission study of SiO_x (0 ≤ x ≤ 2) alloys*, Phys. Rev. B, **37**, 8383–8393 (1988).
- [38] A. Feldmann, Y. N. Sun, E. N. Farabaugh, *Bonding structure of silicon oxide films*, J. Appl. Phys., **63**, 2149–2151 (1988).
- [39] R. Dupree, D. Holland, D. S. Williams, *An assessment of the structural models for amorphous SiO using MAS NMR*, Philosophical Magazine B, **50**, L13–L18 (1984).
- [40] Y. Sun, A. Feldman, E. Farabaugh, *X-ray photoelectron spectroscopy of O 1s and Si 2p lines in films of SiO_x formed by electron beam evaporation.*, Thin Solid Films, **157**, 351–360 (1988).
- [41] R. Engelke, T. Roy, H. G. Neuman, K. Hübner, *Chemical-Bond and Related Properties of SiO₂ -8- Experimental and theoretical investigation of the structure of SiO_x*, Phys. Stat. Sol. (a), **65**, 271–280 (1981).
- [42] W. G. Donhärl, *Reaktionen mit festen SiO*, Diplomarbeit Universität Würzburg (1994).
- [43] G. Hass, *Preparation, Structure and Application of Thin Films of Silicon Monoxide and Titanium Dioxide*, J. Amer. Ceramic Soc., **33**, 353–360 (1950).
- [44] L. A. Nesbit, *Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films*, Appl. Phys. Lett., **46**, 38–40 (1985).
- [45] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, *Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x)*, Solid State Commun., **50**, 1079–1081 (1984).
- [46] Y. Wakayama, T. Inokuma, S. Hasegawa, *Nanoscale structural investigation of Si crystallites grown from silicon suboxide films by thermal annealing*, J. of Cryst. Growth, **183**, 124–130 (1998).
- [47] J. Finster, D. Schulze, A. Meisel, *Characterization of amorphous SiO_x Layers with ESCA*, Surface Science, **162**, 671–679 (1985).
- [48] K. Heide, *Dynamische thermische Analysemethoden*, VEB Verlag, Leipzig (1982).

- [49] W. Jevons, *On the Band-spectra of Silicon Oxide and Chloride, and Chlorides of Carbon, Boron and Aluminium*, Proc. Roy. Soc., **106**, 174–194 (1924).
- [50] K. F. Bonhoeffer, *Über die Existenz von gasörmigem Siliciummonoxyd.*, Z. Physik. Chem., **131**, 363–365 (1928).
- [51] L. I. Maissel, R. Glang, editors, *Handbook of Thin Film Thechnology*, McGraw Hill, New York (1970).
- [52] D. Vick, L. J. Friedrich, S. K. Dew, M. J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy, *Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films*, Thin Solid Films, **339**, 88–94 (1999).
- [53] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman & Hall Ltd. (1960).
- [54] W. A. Pliskin, H. S. Lehmann, *Structual evaluation of silicon oxide films*, J. Electrochem. Soc., **112**, 1013–1019 (1965).
- [55] R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbarnd, L. Brewer, *High temperature vaporization behavior of oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **16**, 419–443 (1987).
- [56] O. Ruff, P. Schmidt, Z. anorg. Chem., **117**, 172 (1921).
- [57] O. Kubaschewski, T. G. Chart, *Silicon monoxide pressure due to the reaction between solid silicon and silica*, J. Chem. Thermodynamics, **6**, 467–476 (1974).
- [58] A. E. Hill, G. R. Hoffmann, *Stress in films of silicon monoxide*, Brit. J. Appl. Phys., **18**, 13–22 (1967).
- [59] C. R. Brundle, C. A. E. jr., S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, Boston (1992).
- [60] F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perriere, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment, *Modification of SiO through room-temperature plasma treatments, rapit thermal annealings, and laser irradiation in a nonoxidizing atmosphere*, Phys. Rev. B, **37**, 6468–6477 (1988).
- [61] K. Murakami, T. Suzuki, T. Makimura, M. Tamura, *Si nanocrystallites in SiO₂ with intense visible photoluminescence synthesized from SiO_x films deposited by laser ablation*, Appl. Phys. A, **69**, 13–15 (1999).
- [62] M. O’Leary, J. I. Thomas, *Characterization of reactively evaporated SiO_x thin films*, J. Vac. Scie.& Tech. A, **5**, 106–109 (1987).
- [63] J. Sangrador, M. Clement, E. Iborra, *Reactive co-evaporation of Si and Ge in oxygen atmospheres*, Thin Solid Films, **343-344**, 13–16 (1999).
- [64] P. R. Griffith, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spektroskopie*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1986).
- [65] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubytyj, *Oxygen-bonding enviroments in glow-discharge deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films*, Phys. Rev. B, **28**, 3225–3233 (1983).

- [66] C. T. Kirk, *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*, Phys. Rev. B, **38**, 1255–1273 (1988).
- [67] T. Hirata, *Evolution of the infra-red vibrational modes upon thermal oxidation of Si single crystals*, J. Phys. & Chem. Sol., **58**, 1497–1501 (1997).
- [68] D. V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson, *Effects of the nearest neighbors and the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous $\text{SiO}_x\text{:H}$ alloy system*, Phys. Rev. B, **40**, 1795–1805 (1989).
- [69] B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle, G. Lucovsky, *Study of SiO_x decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO_2 matrix*, J. Non-cryst. Solids, **227-230**, 507–512 (1998).
- [70] I. P. Lisovskij, V. G. Litovchenko, V. B. Lozinskij, S. I. Frolov, H. Flietner, W. Fussel, E. G. Schmidt, *IR study of short-range and local order in SiO_2 and SiO_x films*, J. Non-cryst. Solids, **187**, 91–95 (1995).
- [71] M. Zacharias, D. Dimova-Malinovska, M. Stutzmann, *Properties of hydrogenated amorphous silicon suboxide alloys with visible room-temperature photoluminescence*, Philosophical Magazine B, **73**, 799–816 (1996).
- [72] W. A. Pliskin, *Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods*, J. Vac. Sci. Technol., **14**, 1064–1081 (1977).
- [73] I. P. Lisovskij, V. G. Litovchenko, V. B. Lozinskij, G. I. Steblovsky, *IR spectroscopic investigation of SiO_2 film structure*, Thin Solid Films, **213**, 164–169 (1992).
- [74] F. Shimura, H. Tsuya, T. Kawamura, *Precipitation and redistribution of oxygen in Czochralski-grown silicon*, Appl. Phys. Lett., **37**, 483–486 (1980).
- [75] L. He, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, *Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous $\text{SiO}_x\text{:H}$ films ($0 < x < 2.0$) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Non-cryst. Solids, **185**, 249–261 (1995).
- [76] M. Niwano, J. Kageyama, K. Kurita, K. Kinashi, I. Takahashi, N. Miyamoto, *Infrared-spectroscopy study of initial stages of oxidation of hydrogen-terminated Si surfaces stored in air*, J. Appl. Phys., **76**, 2157–2136 (1994).
- [77] J. Knights, R. Street, G. Lucovsky, *Electronic and structural-properties of plasma-deposited a-Si-O-H - story of O_2* , J. Non-cryst. Solids, **35 & 36**, 279–284 (1980).
- [78] F. Shimura, editor, *Oxygen in Silicon*, Academic Press, Harcourt & Brace Company, Boston (1994).
- [79] M. Higo, K. Nishino, Kamata, *Characterization of evaporated Si and SiO films by inelastic electron tunneling spectroscopy*, J. Phys. Chem., **96**, 1848–1854 (1992).
- [80] J. Priest, H. L. Caswell, A. Budo, *Stress anisotropy in Silicon Oxide Films*, J. Appl. Phys., **34**, 347–351 (1963).
- [81] M. A. Novice, *Stresses in Evaporated Silicon Monoxide Films*, Vacuum, **14**, 385–392 (1965).

- [82] L. Holland, T. Putner, R. Ball, *Annealing silicon monoxide films on aluminium mirrors*, Brit. J. Appl. Phys., **11**, 167–168 (1960).
- [83] G. E. van Dorssen, G. Derst, G. N. Greaves, A. D. Smith, M. Roper, *Silicon oxide structures measured at the surfaces of silicon and silicate glass - a reflectivity study*, Nuc. Instr. and Meth. in Phys. Research B, **97**, 426–429 (1995).
- [84] Z.-X. Ma, X.-B. Liao, J. He, G.-Z. Yue, Y.-Q. Wang, W.-C. Cheng, G.-L. Kong, *Strong visible photoluminescence from amorphous silicon grains in $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ films*, Solid State Commun., **104**, 587–591 (1997).
- [85] I. T. H. Chang, B. Cantor, P. A. Leigh, P. A. Dobson, *Fabrication of Si/SiO₂ nanocomposite thin films*, Nanostructured Materials, **6**, 835–838 (1995).
- [86] L. You, C. L. Heng, S. Y. Ma, Z. C. Ma, W. H. Zong, Z. Wu, G. G. Qin, *Precipitation and crystallization of nanometer Si clusters in annealed Si-rich SiO₂ films*, J. of Cryst. Growth, **212**, 109–114 (2000).
- [87] A. Harstein, J. C. Tsang, D. J. DiMaria, D. W. Dong, *Observation of amorphous silicon regions in silicon-rich silicon dioxide films*, Appl. Phys. Lett., **36**, 836–837 (1980).
- [88] B. Hinds, F. Wang, D. Wolfe, C. Hinkle, G. Lucovsky, *Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/SiO₂ interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition.*, J. Vac. Sci. Tech. B, **16**, 2171–2176 (1998).
- [89] J. Stewart, *Optimization of Parameters for Semi-Emperical Methods*, J. Comp. Chem., **10**, 209–220 (1989).
- [90] J. Stewart, *Special issue - MOPAC - a semiempirical molecular orbital program*, J. Comp. Aid. Mol. Des., **4**, 1–45 (1990).
- [91] L. N. He, D. M. Wang, S. Hasegawa, *A study of plasma-deposited amorphous SiO_x:H (0 < x < 2.0) films using infrared spectroscopy*, J. Non-cryst. Solids, **261**, 67–71 (2000).
- [92] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, *Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon by glow discharge and sputtering*, Phys. Rev. B, **16**, 3556–3571 (1977).
- [93] H. Hofmeister, F. Huisken, B. Kohn, *Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane*, European Physical Journal D, **9** (1999).
- [94] R. P. Camata, H. A. Atwater, K. J. Vahala, R. C. Flagan, *Size classification of silicon nanocrystals*, Appl. Phys. Lett., **68**, 3162–3164 (1996).
- [95] S. Hayashi, Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, K. Yamamoto, *Size-dependent near-infrared photoluminescence spectra of Si nanocrystals embedded in SiO₂ matrices*, Solid State Commun., **102**, 533–537 (1997).
- [96] W. C. Choi, M.-S. Lee, E. K. Kim, C. K. Kim, S.-K. Min, C.-Y. Park, J. Y. Lee, *Visible luminescences from thermally grown silicon dioxide thin films*, Appl. Phys. Lett., **69**, 3402–3404 (1996).

- [97] F. Iacona, G. Franzò, C. Spinella, *Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals*, J. Appl. Phys., **87**, 1295–1303 (2000).
- [98] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. ben Assayag, B. Garrido, M. López, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, A. Claverie, *Kinetic Study of Group IV Nanoparticles ion beam synthesised in SiO₂*, Nuc. Instr. and Meth. in Phys Research B, in press (2001).
- [99] T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa, *Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high temperature annealed SiO_x films.*, J. Appl. Phys., **83**, 2228–2234 (1998).
- [100] J. P. Eberhart, Structural and chemical analysis of materials, John Wiley & Sons, Inc., New York (1991).
- [101] Dr. H. Hofmeister, MPI-Halle, private Mitteilung (1998).
- [102] H. Hofmeister, J. Dutta, H. Hofmann, *Atomic structure of amorphous nanosized silicon powders upon thermal treatment*, Phys. Rev. B, **54**, 2856–2862 (1996).
- [103] H. Hofmeister, T. Junghanns, *Formation of nanocrystalline structures in amorphous thin-films of germanium*, J. Non-Cryst. Solids, **192/193**, 550–555 (1995).
- [104] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, Inc., New York (1974).
- [105] M. Zacharias, R. Weig, B. Dietrich, F. Stolze, J. Bläsing, P. Veit, T. Drüsedau, J. Christen, *A comparative study of Ge nanocrystals in Si_xGe_yO_z alloys and SiO_xGeO_y multilayers*, J. Appl. Phys., **81**, 2384–2390 (1997).
- [106] A. Elmikov, *Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix*, J. Luminescence, **70**, 1–20 (1996).
- [107] C. Spinella, S. Lombardo, F. Priolo, *Crystal grain nucleation in amorphous silicon*, J. Appl. Phys., **84**, 5383–5414 (1998).
- [108] M. Zacharias, P. Streitenberger, *Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces*, Phys. Rev. B, **62**, 8391–8396 (2000).
- [109] M. López, B. Garrido, C. Bonafos, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, A. Claverie, *Model for efficient visible emission from Si nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂*, ERMS2000, to be published (2001).
- [110] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics*, Surf. Sci. reports, **38**, 1–126 (2000).
- [111] P. D. J. Calcott, *The mechanism of light emission from porous silicon: where are we 7 years on?*, Mat. Scie. & Eng. B, **51**, 132–140 (1998).
- [112] R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, *Spacial versus quantum confinement in porous amorphous silicon nanostructures*, Euro. Phys. J. B, **8**, 179–193 (1999).

- [113] K. A. Littan, P. J. Szajowski, A. J. Muller, A. R. Kortan, L. E. Brus, *Luminescent Silicon Nanocrystal Colloid via a High-Temperature Aerosol Reaction*, J. Phys. Chem., **97**, 1224–1230 (1993).
- [114] T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, K. Mutoh, *Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas*, Appl. Phys. Lett., **68**, 1772–1774 (1996).
- [115] F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, *Structured films of light-emitting silicon nanoparticles produced by cluster beam deposition*, Appl. Phys. Lett., **74**, 3776–3778 (1999).
- [116] S. Berger, L. Schächter, S. Tamir, *Photoluminescence as a surface-effect in nanostructures*, Nanostruct. Mat., **8**, 231–242 (1997).
- [117] S. Zhang, W. Zhang, J. Yuan, *The preparation of photoluminescent Si nanocrystal-SiO_x films by reactive evaporation*, Thin Solid Films, **326**, 92–98 (1998).
- [118] S. Zhang, R. Fan, X. Deng, *Luminescence from Si nanocrystals-SiO_x films prepared by reactive evaporation*, J. Mat. Sci. Lett., **17**, 1817–1819 (1998).
- [119] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Bruneau, *Strong visible photoluminescence in amorphous SiO_x and SiO_x: H thin films prepared by thermal evaporation of SiO powder*, J. Luminescence, **80**, 445–448 (1999).
- [120] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, *Structure and optical properties of amorphous SiO_x thin films prepared by co-evaporation of Si and SiO*, Materials Science and Engineering B, **69**, 484–488 (2000).
- [121] C. Buchal, Physik der Nanostrukturen: B8 Optische Untersuchungen an Nanokristallen, FZ-Jülich, ISBN 3-89336-217-7, Jülich (1998).
- [122] T. Takagahara, K. Takeda, *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials*, Phys. Rev. B, **46**, 15578–15581 (1992).
- [123] J. P. Proot, C. Delerue, G. Allan, *Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon*, Appl. Phys. Lett., **61**, 1948–1950 (1992).
- [124] N. A. Hill, K. B. Whaley, *Size dependence of excitons in silicon nanocrystals*, Phys. Rev. Lett., **75**, 1130–1133 (1995).
- [125] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, *Quantum confinement in amorphous silicon layers*, Appl. Phys. Lett., **71**, 1189–1191 (1997).
- [126] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, *Electronic structure and localized states in a model amorphous silicon*, Phys. Rev. B, **57**, 6933–6936 (1998).
- [127] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Frieersdorf, P. C. Searson, *SiH_x excitation - an alternative mechanism for porous Si Photoluminescence*, Phys. Rev. B, **45**, 13788–13791 (1992).
- [128] S. M. Prokes, *Light emission in thermally oxidized porous silicon : Evidence for oxide-related luminescence*, Appl. Phys. Lett., **62**, 3244–3246 (1993).

- [129] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, G. Rehm, *The origin of photoluminescence from thin films of silicon rich silica*, J. Appl. Phys., **79**, 9291–9300 (1996).
- [130] Z. Hajnal, P. Deák, T. Köhler, R. Kaschner, T. Frauenheim, *Theoretical study of the luminescent substoichiometric silicon oxides (SiO_x)*, J. Non-cryst. Solids, **108**, 93–97 (1998).
- [131] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal, A. Burneau, *Intense visible photoluminescence in amorphous SiO_x and SiO_x :H films prepared by evaporation*, Appl. Phys. Lett., **72**, 3157–3159 (1998).
- [132] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, Phys. Rev. Lett., **62**, 1388 (1989).
- [133] M. Zhu, Y. Han, R. B. Wehrspohn, C. Godet, R. Etemadi, D. Ballutaud, *The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys., **83**, 5386–5393 (1998).
- [134] M. Stutzmann, *Optical properties of silicon nanostructures.*, phys. stat. sol. (b), **192**, 273–286 (1995).
- [135] M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, H. Fuchs, *Photoluminescence excitation spectroscopy of porous silicon and siloxene*, Phys. Rev. B, **47**, 4806–4809 (1993).
- [136] S. M. Prokes, W. E. Carlos, S. Veprek, C. Ossadnik, *Defect studies in as-deposited and processed nanocrystalline Si/SiO₂ structures*, Phys. Rev. B, **58**, 15632–15635 (1998).
- [137] F. Koch, V. Petrova-Koch, *Light from Si-nanoparticle systems - A comprehensive view*, J. Non-cryst. Solids, **198-200**, 840–846 (1996).
- [138] F. Koch, *Insulating films on a quantum semiconductor - light-emitting porous silicon*, Microelectron. Eng., **28**, 237–245 (1995).
- [139] L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balooch, W. J. Siekhaus, F. Wooten, *Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO_x nanostructures*, Phys. Rev. B, **54**, 5029–5037 (1996).
- [140] U. Kahler, H. Hofmeister, *Synthesis of Si Nanoparticles within Buried Layers of SiO_x* , Mat. Scie. Forum, **343-346**, 488–493 (2000).
- [141] U. Kahler, H. Hofmeister, *Visible light emission from Si nanocrystallite composites via reactive evaporation of SiO*, accepted for publication in: Optical Materials (2001).
- [142] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, F. Koch, *Optical absorption cross sections of Si nanocrystals*, Phys. Rev. B, **61**, 4485–4487 (2000).
- [143] J. Y. Jeong, S. Im, O. M. S., H. B. Kim, K. H. Chae, C. N. Whang, J. H. Song, *Defect versus nanocrystal luminescence emitted from room temperature and hot-implanted SiO₂ layers*, J. Luminescence, **80**, 285–289 (1999).
- [144] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, *Identification of radiative transitions in highly porous silicon*, J. Physics: Condensed matter, **5**, L91–L98 (1993).
- [145] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, *Spectroscopic identification of the luminescence mechanism of highly porous silicon.*, J. Luminescence, **57**, 257–269 (1993).

- [146] D. Kovalev, H. H. M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, F. Koch, *Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals*, Phys. Rev. Lett., **81**, 2803–2806 (1998).
- [147] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch, *Optical properties of Si nanocrystals*, phys. stat. sol. (b), **215**, 871–932 (1999).
- [148] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, A. Polman, *Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂*, Appl. Phys. Lett., **69**, 2033–2035 (1996).
- [149] G. S. Higashi, M. A. Kastner, *Excitation-energy dependence of photoluminescence total-light decay in arsenic chalcogenides*, Phil. Mag. B, **47**, 83–98 (1983).
- [150] G. Franzó, F. Iacona, V. Vinciguerra, F. Priolo, *Enhanced rare earth luminescence in silicon nanocrystals*, Material Science & Engineering B, **69**, 335–339 (2000).
- [151] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, T. B. Bright, *Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces*, Phys. Rev. Lett., **57**, 249–252 (1986).
- [152] D. Kovalev, H. Heckler, B. Averboukh, M. Ben-Chorin, M. Schwartzkopff, F. Koch, *Hole burning spectroscopy of porous silicon*, Phys. Rev. B, **57**, 3741–3744 (1998).
- [153] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, H. A. Atwater, *Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation*, Appl. Phys. Lett., **72**, 2577–2579 (1998).
- [154] F. Huisken, H. Hofmeister, B. Kohn, M. A. Laguna, V. Paillard, *Laser production and deposition of light-emitting silicon nanoparticles*, Appl. Surf. Scie., **154-155**, 305–313 (2000).
- [155] L. Heikkilä, T. Kuusela, H. P. Hedmann, A. Pavlov, H. Ihantola, *AFM and STM Investigations of Electroluminescent SiO₂/Si Superlattices Prepared by Chemical Vapour Deposition*, Solid State Phenomena, **54**, 13–20 (1997).
- [156] A. Plöbl, G. Käuter, *Wafer direct bonding: Tailoring Adhesion between brittle materials*, Mat. Sci. & Eng. Reports, **R25**, 1–88 (1999).
- [157] M. Bruel, *Silicon on insulator material technology*, Electronics Letter, **31**, 1201–1202 (1995).
- [158] T. Chung, L. Yang, N. Hosoda, T. Suga, *Room temperature GaAs-Si and InP-Si wafer direct bonding by the surface activated bonding method*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B 121**, 203–206 (1997).
- [159] Q. Y. Tong, U. Gösele, *Semiconductor wafer bonding*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999).
- [160] D. Babic, J. Bowers, E. Hu, L. Yang, K. Carey, *Wafer Fusion for Surface-Normal Optoelectronic Device Applications*, Intern. Journal of High Speed Electronics and Systems, **8**, 357–376 (1997).
- [161] S.-J. Chang, J.-K. Sheu, Y.-K. Su, M. Jou, G.-C. Chi, *AlGaInP/GaP light-emitting diodes fabricated by wafer direct bonding technology*, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 4199–4202 (1996).
- [162] D. Vanderwater, I.-H. Tan, G. Höfler, D. Defever, F. Kish, *High-Brightness AlGaInP Light Emitting Diodes*, in Proc. IEEE, vol. 85, 1752–1764 (1997).

- [163] R. DeJule, *High brightness LEDs*, *Semicond. Int.*, **20**, 78 (1997).
- [164] Y. Wu, C. Huang, W. Chen, C. Lin, A. Chin, C. Wu, *The buried oxide property in oxygen plasma enhanced low-temperature wafer bonding*, *Journal of The Electrochemical Society*, **in press**.
- [165] D. Chae, D. Kim, Y. L. et. al., *Nanocrystal memory cell using high-density $Si_{0.73}Ge_{0.27}$ quantum dot array*, *J. Korean Phys. Soc.*, **35**, S995–S998 (1999).
- [166] M. Fujii, Y. Inoue, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Hopping conduction in SiO_2 films containing C, Si, and Ge clusters*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3749–3751 (1996).
- [167] M. Otobe, H. Yajima, S. Oda, *Observation of the single electron charging effect in nanocrystalline silicon at room temperature using atomic force microscopy*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1089–1091 (1998).
- [168] S. Choi, R. G. Elliman, *Negative photoconductivity in SiO_2 films containing Si nanocrystals*, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3987–3989 (1999).
- [169] T. Toyama, Y. Kotani, H. Okamoto, H. Kida, *Light emission from nanocrystalline Si thin-film light emitting diodes due to tunneling carrier injection*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1489–1491 (1998).
- [170] N. Lalic, J. Linnros, *Light emitting diode structure based on Si nanocrystals formed by implantation into thermal oxide*, *J. Luminescence*, **80**, 263–267 (1999).
- [171] L.-S. Liao, X.-M. Bao, N.-S. Li, X.-Q. Zheng, N.-B. Min, *Visible electroluminescence from Si+-implanted SiO_2 films thermally grown on crystalline Si*, *Solid State Commun.*, **97**, 1039– (1996).
- [172] K. D. Hobart, M. E. Twigg, F. J. Kub, C. A. Desmond, *Characterization of Si pn junctions fabricated by direct wafer bonding in ultrahigh vacuum*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1095–1097 (1998).
- [173] H. Okumura, T. Akane, Y. Tsubo, S. Matsumoto, *Comparison of conventional surface cleaning methods for Si molecular beam epitaxy*, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3765–3768 (1997).
- [174] R. Stengl, K.-Y. Ahn, U. Gösele, *Bubble-free silicon wafer bonding in a non-cleanroom environment*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 2364–L2366 (1988).
- [175] V. Lehmann, K. Mitani, R. Stengl, T. Mii, U. Gösele, *Bubble-free wafer bonding of GaAs and InP on silicon in a microcleanroom*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 2141–L 2143 (1989).
- [176] Q.-Y. Tong, W. Kim, T.-H. Lee, U. Gösele, *Low Vacuum Wafer Bonding*, *Electrochem. and Solid-State Letters*, **1**, 52–53 (1998).
- [177] Dr. G. Kräuter, MPI-Halle, private Mitteilung (1999).
- [178] U. Kahler, H. Hofmeister, *Silicon nanocrystallites in buried SiO_x layers via direct wafer bonding*, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 641–643 (1999).
- [179] U. Gösele, Q.-Y. Tong, *Semiconductor Wafer Bonding*, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 215–41 (1998).
- [180] Q.-Y. Tong, U. Gösele, *Semiconductor wafer bonding: recent developments*, *Materials Chemistry and Physics*, **37**, 101–127 (1994).

- [181] J. Haisma, A. Spierings, T. Michielsen, C. Adema, *Surface Preparation and Phenomenological Aspects of Direct Bonding*, Philips J. Res., **49**, 23–46 (1995).
- [182] Y. Strausser, B. Doris, A. Diebold, H. Huff, *Measurement of Silicon Surface Microroughness by AFM*, in 185th Meeting of the Electrochem. Soc., Inc., San Francisco (1994).
- [183] T. A. Michalske, J. E. R. Fuller, *Closure and repropagation of healed cracks in silicate glass*, J. American Ceramic Soc., **68**, 586–590 (1985).
- [184] A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibitz, R. Neuendorf, T. Sawitowsky, G. Schmid, *Photoluminescent Siloxenes in Nanoporous Aluminum Oxide*, Advanced Materials, **10**, 398–401 (1998).
- [185] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, J. Gardeniers, *The effect of surface roughness on direct wafer bonding*, J. Appl. Phys., **85**, 7448–7454 (1999).
- [186] G. C. Stoney, *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, Proc. R. Soc. London, Ser. A, **82**, 172 (1909).
- [187] LOT, private Mitteilung (1999).
- [188] E. EerNisse, *Viscous flow in thermal SiO₂*, Appl. Phys. Lett., **30**, 290–293 (1976).
- [189] J. W. Obreimoff, Proc. R. Soc. London, **127**, 290 (1930).

Danksagung

Ich danke ganz besonders Herrn Professor Dr. U. Gösele für die Möglichkeit, meine Arbeit am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik durchzuführen und für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen, besonders bezüglich des Wachstumsmodells für Si-Nanokristallite.

Weiterhin möchte ich meine besondere Dankbarkeit gegenüber Herrn Dr. H. Hofmeister ausdrücken, der die Betreuung meiner Arbeit übernahm und mir mit die Anfertigung von vielen hochauflösenden TEM-Aufnahmen sehr hilfreich war. In diesem Zusammenhang sei auch Herr Martin Worch erwähnt, der die statistische Größenauswertung übernommen hat, sowie Frau Lausch und Frau Hopfe, die mir bei der Probenpräparation sehr geholfen haben.

Frau Dr. G. Kräuter war mir eine große Hilfe in den Anfängen meiner Waferbondversuche und übernahm die Betreuung dieses Teils meiner Arbeit.

Besonderer Dank gebührt auch Dr. F. Müller und Dr. R. Wehrspohn für ihre Hilfe zur Durchführung und Interpretation der PL und IR-Spektren so wie für viele lange, wertvolle Diskussionen.

Dr. D. Kovalev und Prof. Dr. F. Koch danke ich für die Möglichkeit und die Durchführung der resonanten PL-Messung an meinen Proben.

Frau Priv. Doz. Dr. M. Zacharias und Herrn Dr. J. Bläsing (Uni-Magdeburg) ermöglichten mir netterweise die Durchführung der WAXS-Messungen an dünnen Schichten.

Dr. S. Senz danke ich für die Durchführung der Röntgenbeugungsmessungen am SiO-Pulver.

Herrn Dr. J. Blumm im Applikationslabor der Firma NETZSCH sowie Herrn Dr. T. Müller, (FB-Chemie, Uni-Halle) bin ich für die DSC-Messungen am SiO-Pulver zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. O. Lichtenberger gebührt Dank für die Durchführung der Simulationen im Zusammenhang mit dem Clustermodell für SiO_x.

Bei vielen Problemen im Zusammenhang mit L^AT_EX hat mir Herr Norbert Engler stets äußerst hilfreich zur Seite gestanden.

Ich danke weiter meiner Verlobten Kathrin Dornbusch, für die Unterstützung und das Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit.

Zu guter Letzt will ich die vielen Mitarbeiter des Max-Planck-Institutes nicht unerwähnt lassen, die jeder ihren Teil zu einer guten und freundlichen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben und mir in vielen Punkten eine große Hilfe waren.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Kahler
Vorname: Uwe
Geburtstag: 19.10.1971
Geburtsort: Köln
Familienstand ledig

Zeitlicher Werdegang:

1978-1982: Grundschule Willbeck
1982-1988: Gymnasium Hochdahl
1988-1989: American Fork High-School, Utah, USA
Highschool Austauschjahr Sommer'88-Sommer'89
1989-1991: Gymnasium Hochdahl (Oberstufe: Jgst. 12/13)
Mai 1991: Abitur Gymnasium Hochdahl
Jul 1991-Sept 1992: Zivildienst im Mobilien Sozialen Hilfdienst (MSHD)
des Sozialamtes Düsseldorf
Okt 1992-Aug 1997: Studium der Elektrotechnik (Diplom II) mit Schwerpunkt Mikroelektronik
Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal
Apr 1996-Jun 1996: Studienarbeit Uni-Wuppertal:
*Integration von Dünnschichtwiderständen in planare
Mikrowellenschaltungen auf der Basis von Hochtemperatur-Supraleitern*
Sept 1996-Okt 1996: Fachpraktikum: Robert Bosch GmbH, Stuttgart
Zentrale Forschungsabteilung, Gerlingen, Schillerhöhe
Entwicklung eines kapazitiven Mikrosensors zur Fluidcharakterisierung
März 1997-Aug 1997: Diplomarbeit an der Michigan State University in East Lansing, USA:
Mikrowellenplasma induzierte Abscheidung polykristalliner Diamantfilme
Aug 1997: Abschluß des Studiums der Elektrotechnik mit dem Grad Dipl. Ing.
Okt 1997- Okt 2000: Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle
*Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung
von Siliziumnanopartikeln in SiO₂*

Veröffentlichungen

U. Kahler, H. Hofmeister, *Silicon nanocrystallites in buried SiO_x layers via direct wafer bonding*, Applied Physics Letters, **75**, 641-643 (1999).

U. Kahler, H. Hofmeister, *Synthesis of Si Nanoparticles within Buried Layers of SiO_x*, Materials Science Forum, **343-346**, 488-493 (2000).

H. Hofmeister, U. Kahler, F. Huisken, B. Kohn, *Internal structure and interface effects of oxide-covered silicon nanocrystallites by various gas phase processes*, Proc. Int. Symp. on Cluster & Nanostructure Interfaces, Eds. P. Jena, S.N. Khanna & B. K. Rao, World Scientific Publ., Singapore 285-291 (2000).

U. Kahler, H. Hofmeister, *Visible light emission from Si nanocrystallite composites via reactive evaporation of SiO*, Optical Materials, **17**, in press (2001).

Konferenzbeiträge

U. Kahler und H. Hofmeister, *Charakterisierung und Modifikation von thermisch aufgedampften SiO_x-Dünnschichten auf Si Substraten*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Münster, 22.03.-26.03.1999, Poster HL12.77

U. Kahler and H. Hofmeister, *Synthesis of Si nanoparticles within buried layers of SiO_x*, International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials (ISMANAM-99), Dresden, 30.08.-03.09.1999, Vortrag 13.6

H. Hofmeister, U. Kahler, F. Huisken, B. Kohn, *Internal structure and Interface effects of oxide covered silicon nanocrystallites by various gas phase processes*, International Symposium on Cluster and Nanostructure Interfaces (ISCANI-99), Richmond, VA, USA, 25.10.-28.10.1999, Poster

U. Kahler, H. Hofmeister, *Visible light emission from Si nanocrystallite composites via reactive evaporation of SiO*, Spring Meeting of the European Materials Research Society (EMRS-2000) Strasbourg, France, 30.05.2000-02.06.2000, Vortrag G-IV.7

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, daß ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Uwe Kahler,
Halle (Saale), im Oktober 2000