



Michael Möller

---

Infrarotspektroskopische Untersuchungen  
des Verdampfens, der Kondensation  
und des Tempens von Siliziumoxid

Diplomarbeit

HD-KIP 07-37

Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit  
im Studiengang Physik  
vorgelegt von  
**Michael Möller**  
aus Kiel  
2007



Infrarotspektroskopische Untersuchungen  
des Verdampfens, der Kondensation und des  
Temperns von Siliziumoxid

Die Diplomarbeit wurde von **Michael Möller** ausgeführt am  
Kirchhoff-Institut für Physik  
unter der Betreuung von  
**Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci**



# Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Verdampfungs-, Kondensations- und Temperprozesse von Siliziumoxid

Siliziumoxide spielen in verschiedenen Bereichen der Forschung eine Rolle, in der Astronomie bis hin zur Mikroelektronik. Es wurden die Verdampfungs-, Kondensations- und Temperprozesse von  $\text{SiO}_x$  unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) mit in-situ Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) untersucht. Alle Messungen wurden in einer UHV-Kammer bei einem Druck von unter  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar durchgeführt. Zuerst wurde der Gleichgewichtsdampfdruck von Siliziummonoxid ( $\text{SiO}$ ) über Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) durch die Messung des Effusionsstroms aus einer Tantalknudsenzelle auf eine Quarzmikrowaage bestimmt. Dann wurde das Material auf verschiedene Substrate mit geeigneten IR und thermischen Eigenschaften gedampft. Der Kondensationsprozess wurde dabei mit IR Transmissions- (auf Si, Ge) und IR Reflexionsspektroskopie (auf Ta) beobachtet. Die aufgenommenen Spektren zeigten die optischen Eigenschaften von  $\text{SiO}$  mit der stärksten Absorptionsbande bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $1120 \text{ cm}^{-1}$ . Nach dem Tempern auf Temperaturen bis  $800^\circ\text{C}$  konnte eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu  $1070 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1190 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, bevor eine vollständige Desorption bei etwa  $900^\circ\text{C}$  eintrat. Die Resonanzverschiebung kann mit der Dekomposition des anfänglichen  $\text{SiO}_x$  in Si und  $\text{SiO}_2$  erklärt werden.

## Infrared spectroscopical studies of the evaporation, condensation and annealing processes of silicon oxide

For several reasons silicon oxides are materials of persistently big interest, from astronomy to microelectronics. It was studied the evaporation, condensation and annealing process of  $\text{SiO}_x$  under ultra-high vacuum (UHV) conditions with in-situ infrared (IR) spectroscopy. All measurements were performed in an UHV chamber with base pressure below  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. First the equilibrium vapour pressure of silicon monoxide ( $\text{SiO}$ ) through quartz ( $\text{SiO}_2$ ) was determined by measuring the molecular flow from a tantalum Knudsen cell onto a quartz microbalance. Afterwards the evaporated material was deposited on different substrates with appropriate IR and thermal properties (Si, Ge, Ta). The condensation process was observed in-situ with IR transmittance (on Si, Ge) and IR reflectance spectroscopy (on Ta). The observed spectra revealed the optical properties of  $\text{SiO}$  with the strongest Si-O stretching vibration bands at  $1000 \text{ cm}^{-1}$  and  $1120 \text{ cm}^{-1}$ . After annealing gradually to temperatures of up to  $800^\circ\text{C}$  a peak shift to  $1070 \text{ cm}^{-1}$  and  $1190 \text{ cm}^{-1}$  was observed, respectively, before complete desorption at about  $900^\circ\text{C}$  occurred. The peak shifts can be explained by decomposition of the initial  $\text{SiO}_x$  into Si and  $\text{SiO}_2$ .



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Knudsenzelle . . . . .	7
2.1.1	Kinetische Eigenschaften . . . . .	8
2.1.2	Thermodynamische Eigenschaften . . . . .	19
2.2	Dielektrische Funktion . . . . .	23
2.2.1	LORENTZ-Oszillatormodell . . . . .	24
2.2.2	LORENTZ-Oszillatormodell mit mehreren Oszillatoren . . . . .	33
2.3	Dünne Schichten . . . . .	33
2.4	Eigenschaften von Siliziumoxiden ( $\text{SiO}_x$ ) . . . . .	36
2.4.1	Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . .	36
2.4.2	Siliziummonoxid ( $\text{SiO}$ ) . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>41</b>
3.1	UHV-Kammer . . . . .	41
3.1.1	Transmissionsgeometrie . . . . .	42
3.1.2	Reflexionsgeometrie . . . . .	43
3.1.3	Probenhalter . . . . .	44
3.2	Test-UHV-Kammer . . . . .	46
3.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie . . . . .	46
3.4	Eigenschaften der Substrate . . . . .	49
3.4.1	Silizium (Si) . . . . .	49
3.4.2	Germanium (Ge) . . . . .	50
3.4.3	Tantal (Ta) . . . . .	53
3.5	Fitfunktionen . . . . .	54
3.6	Quarzmikrowaage . . . . .	55
3.7	Temperaturmessung des Verdampfertiegels . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Messungen</b>	<b>61</b>
4.1	Temperatureichung der Tiegel . . . . .	61
4.2	Verdampfungsexperimente . . . . .	63
4.2.1	Dampfdruck von Silber . . . . .	63
4.2.2	Verdampfen von Quarz . . . . .	64
4.3	In-situ IR-Spektroskopie von $\text{SiO}$ . . . . .	66
4.3.1	Transmission von $\text{SiO}$ auf $\text{Si}(111)$ . . . . .	67

4.3.2	Transmission von SiO auf Ge(100) . . . . .	70
4.3.3	Reflexion von SiO auf Ta . . . . .	71
4.3.4	Diskussion . . . . .	77
4.4	IR-Spektroskopie von getemperten SiO . . . . .	79
4.4.1	Transmission von getemperten SiO auf Si(111) . . . . .	80
4.4.2	Transmission von getemperten SiO auf Ge(100) . . . . .	82
4.4.3	Reflexion von getemperten SiO auf Ta . . . . .	82
4.4.4	Diskussion . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Experimenteller Anhang</b>	<b>91</b>
A.1	Bauteile . . . . .	91
A.1.1	Optokoppler . . . . .	91
A.1.2	Thermoelement . . . . .	92
A.1.3	Fehlerbetrachtung der Temperaturmessung des Verdampfertiegels	93
A.1.4	Werte der Fitparameter für die Analyse von Silizium aus der SCOUT-Datenbank . . . . .	94
A.1.5	Werte der Fitparameter der Brendeloszillatoren für die Schaukel- und Biegeschwingung nach dem Tempern . . . . .	94
A.2	Konstruktionen und Bemaßungen . . . . .	96
A.2.1	Detektorkammer . . . . .	96
A.2.2	Bemaßungen der Test-UHV-Kammer . . . . .	98
A.2.3	Tiegelmaße . . . . .	99
A.3	Abbildungen . . . . .	100
A.3.1	Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz eines AT-Schnitt- Quarzes . . . . .	100
A.3.2	SCOUT-Fitfunktionen . . . . .	101
<b>B</b>	<b>Mathematischer Anhang</b>	<b>103</b>
B.1	Berechnung der dielektrischen Funktion aus der Gesamtpolarisation, der Bewegungsgleichung und dem lokalen Feld . . . . .	103
B.2	Berechnung der Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung . . . . .	105
B.3	Berechnung des Betrags der dielektrischen Funktion eines Metalls für Frequenzen im IR . . . . .	105
B.4	Berechnung des Dampfdruckes . . . . .	106
B.4.1	Fehlerbetrachtung der Dampfdruckbestimmung . . . . .	107
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>

# 1 Einleitung

Siliziumoxide und Silikate sind seit Anfang des 20. Jahrhunderts von großer Bedeutung in der Astronomie bis hin zur Mikroelektronik. Silikate bestehen aus Verbindungen aus Silizium und Sauerstoff ( $\text{Si}_y\text{O}_z$ ) und einem oder mehreren Metallen (z. B.  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (Enstatit, ein Pyroxen) oder  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterit, ein Olivin)). Der Grundbaustein der Silikate ist ein  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Eine Einteilung der verschiedenen Silikate geschieht aufgrund gewisser Gesetzmäßigkeiten bei der Verknüpfung der Tetraeder untereinander. Silikate und Siliziumdioxid sind Minerale, die über 90% der festen Erdkruste bilden [1], weswegen sie auch in der Astronomie bei der Erforschung des Entstehungsprozesses von Planeten und Planetensystemen eine große Rolle spielen. Um Informationen über die Bedingungen im frühen Sonnensystem zu gewinnen, kann man Mondgesteine, Kometen, Asteroiden, Meteorite oder interplanetare Staubteilchen analysieren, wobei sich alle außer Kometen und Asteroiden in irdischen Labors untersuchen lassen. Durch eine chemische Analyse bestimmter Elemente und deren Zerfallsprozesse ist es möglich das Alter unseres Planetensystems auf 4,7 Mrd. Jahre zu datieren. Weitere Informationen lassen sich durch die Infrarot- (IR), Submillimeter- oder Millimeter-Astronomie erhalten, bei denen Strahlung von Himmelskörpern und protoplanetaren Scheiben detektiert wird. Um die dadurch gewonnenen Daten zu analysieren und detailliert zu verstehen, benötigt man Laborexperimente, welche die dort herrschenden Bedingungen reproduzieren.

Eine Theorie der Entstehung von Planeten geht von Bildung von Planetesimalen in drei Schritten aus: Der Kondensation, der Koagulation und der Akkretion. Die Kondensation bezeichnet die Bildung von Tröpfchen aus größeren Staubteilchen in einer protoplanetaren Scheibe. Dabei ist wahrscheinlich die Stoßgeschwindigkeit für das "Zusammenkleben" der Staubteilchen von Bedeutung. Zudem hat die Temperatur in der Scheibe einen Einfluss darauf, welche Stoffe überhaupt kondensieren. Die Koagulation beschreibt das Zusammengehen dieser kondensierten Teilchen zu größeren Agglomeraten, die sogenannten Planetesimalen. Sind diese einmal groß genug, spielen Gravitationskräfte die führende Rolle. Bei der folgenden Akkretion wachsen nun diese Planetesimalen weiter, indem sie kleinere agglomerieren. Ein weiterer Forschungsbereich liegt in der Erhitzung der Silikate. Laborexperimente [2] zeigen, dass millimetergroße Silikatkügelchen (sogenannte Chondren) entstanden sind, die vermutlich ein Erhitzen innerhalb kürzester Zeit auf Temperaturen bis 1800 K, gefolgt von einer Abkühlung auf einige 100 K erfahren haben, wobei der Prozess des Aufheizens noch ungeklärt ist.

Um die Prozesse der Erhitzung und der Kondensation besser zu verstehen, sind Laborexperimente an Silikaten nötig. Als erstes ist es von Interesse die Dampfdrücke von Silikaten und deren Komponenten in der Gasphase des Verdampfungsprozesses zu bestimmen. Ein geeignetes Mittel stellt dabei die Knudsenzelle dar, die aus einem

## 1 Einleitung

kleinen Behälter mit einem sehr kleinen idealerweise vernachlässigbaren Loch besteht. Durch Messung des Effusionsstroms der verdampften Moleküle oder Atome aus der Knudsenzelle in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich der Gleichgewichtsdampfdruck in der Zelle bestimmen. Massenspektroskopische Untersuchungen der Effusion lassen auf die verdampften Komponenten schließen. Die anschließende Kondensation der verdampften Spezies kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie unter Ultrahochvakuumbedingungen untersucht werden. Eine Möglichkeit stellt das Bedampfen eines geeigneten Materials (sogenanntes Substrat) mit Silikaten (aus der Knudsenzelle) dar. Der Kondensationsprozess lässt sich damit IR-spektroskopisch beobachten und gibt Rückschlüsse auf das Kondensationsverhalten. Dabei werden charakteristische Schwingungsbanden der Silikate betrachtet, die im Wellenlängenbereich von  $5\ \mu\text{m}$  bis etwa  $40\ \mu\text{m}$  liegen. Ein anschließendes Erhitzen der Silikate kann zudem Aufschluss bezüglich des Kristallisationsprozesses und der Abhängigkeit von der Temperatur geben.

Ein erster Schritt zum besseren Verständnis von Silikaten stellt die Untersuchung von Siliziumoxiden ( $\text{SiO}_x$ ) dar. Erst Anfang des 20. Jahrhunderts wurde die Existenz von  $\text{SiO}$  literaturwissenschaftlich erwähnt [3]. Seitdem waren Siliziumoxide häufig Gegenstand der Wissenschaft, jedoch konnte bis heute z. B. die Atomstruktur von Siliziumoxiden nicht zweifelsfrei geklärt werden.

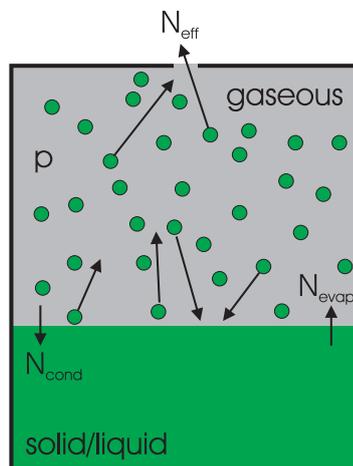
In dieser Arbeit wurde der Verdampfungsprozess von  $\text{SiO}_2$  und der Kondensationsprozess der in der Gasphase existierenden Moleküle untersucht. Desweiteren wurde das Verhalten der dabei entstandenen Siliziumoxidfilme unter Erhitzen, dem sogenannten Tempern, näher betrachtet. Dabei wurde die Arbeit in folgende Kapitel gegliedert: Kapitel 2 beschreibt die theoretischen Grundlagen der Arbeit, wobei auf die Verdampfung aus der Knudsenzelle, den Dampfdruck, die Eigenschaften von dielektrischen Festkörpern und dünnen Filmen sowie auf die Eigenschaften von Siliziumoxiden eingegangen wird. Der dritte Teil gibt einen Überblick über den Aufbau und eine Einführung der wichtigsten verwendeten Instrumente. Desweiteren wird auf die verwendeten Substrate eingegangen. Das vierte Kapitel stellt die Messungen und die erhaltenen Resultate dar. Dabei werden das Verdampfen von Quarz und infrarotspektroskopische Untersuchungen der Kondensation und des Temperns von  $\text{SiO}_x$  vorgestellt. Im letzten Kapitel werden die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst und offene Fragestellungen diskutiert. Im Anhang sind zudem ergänzende Informationen und Erklärungen zu verwendeten Bauteilen und Messungen zu finden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel ist in vier Abschnitte gegliedert. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Verdampfung und Effusion aus der Knudsenzelle, sowie die Auswirkungen auf die Schichtdickenverteilung auf einem entfernten Substrat. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der dielektrischen Funktion. Dazu wird ein einfaches Modell betrachtet, mit dessen Hilfe man Aussagen über dielektrische Festkörper treffen kann. Im dritten Teil wird auf die Transmissions- und Reflexionseigenschaften von dünnen Schichten eingegangen und im letzten Abschnitt werden die Eigenschaften von  $\text{SiO}_x$  erläutert.

### 2.1 Knudsenzelle

Um die Kondensation und das Tempern von Materialien infrarotspektroskopisch zu untersuchen, ist es oft erforderlich, das Material im Ultrahochvakuum (UHV) auf ein geeignetes Substrat zu bringen. Eine Möglichkeit stellt die Verdampfung aus einem Schmelztiegel dar, bei der die Moleküle kinetische Energie aufnehmen, sich auf das Substrat zu bewegen und dort kondensieren. Hierauf wird im folgenden näher eingegangen.



**Abbildung 2.1:** Dampfdruck  $p$  in der Knudsenzelle. Dabei ist die Anzahl der verdampfenden Teilchen  $N_{\text{evap}}$  gleich der Zahl der kondensierenden Teilchen  $N_{\text{cond}}$  und der effusiven Teilchen  $N_{\text{eff}}$ . Im idealen Fall wird  $N_{\text{eff}}$  vernachlässigt.

### 2.1.1 Kinetische Eigenschaften

Das Verdampfen der untersuchten Materialien wurde mit Hilfe einer Knudsenzelle realisiert. Die Knudsenzelle besteht aus einem hohlen Körper, dem Verdampfertiegel, in dem sich das Probenmaterial befindet, und einer kleinen Öffnung, aus der die Moleküle entweichen können. Erhitzt man die Zelle auf eine Temperatur  $T$ , so stellt sich nach einer gewissen Zeit innerhalb der Knudsenzelle ein Gleichgewicht ein, bei dem die Anzahl der verdampfenden Teilchen  $N_{\text{evap}}$  der Anzahl der kondensierenden Teilchen  $N_{\text{cond}}$  entspricht (siehe Abb. 2.1). Idealerweise ist die Öffnung der Zelle so klein, dass die Störung des Gleichgewichts durch die die Knudsenzelle verlassenden Teilchen  $N_{\text{eff}}$  (Effusion) vernachlässigt werden kann.

#### Effusion

Im Gleichgewicht ist es möglich, eine Abhängigkeit zwischen der Effusionsrate, dem Gleichgewichtsdampfdruck und der Temperatur innerhalb des Tiegels herzustellen. Dazu berechnet man die pro Zeiteinheit auf eine Fläche  $A$  treffenden Teilchen. Hierbei

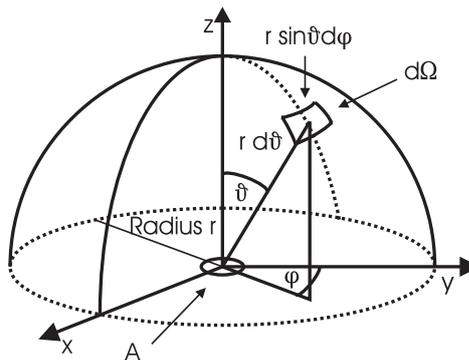


Abbildung 2.2: Oberflächenelement und Raumwinkel.

betrachtet man einen Raumwinkel  $d\Omega$  im Abstand  $r$  zu einer inneren Wandfläche  $A$  des Tiegels (Abb. 2.2). Der Raumwinkel  $d\Omega$  wird definiert als  $d\Omega = \frac{dS}{r^2}$ , wobei  $dS$  eine Teilfläche einer Kugel mit Radius  $r$  darstellt. Mit Hilfe der Polarkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  kann man die Fläche  $dS$  beschreiben durch

$$dS = r \sin(\vartheta) d\varphi dr d\vartheta. \quad (2.1)$$

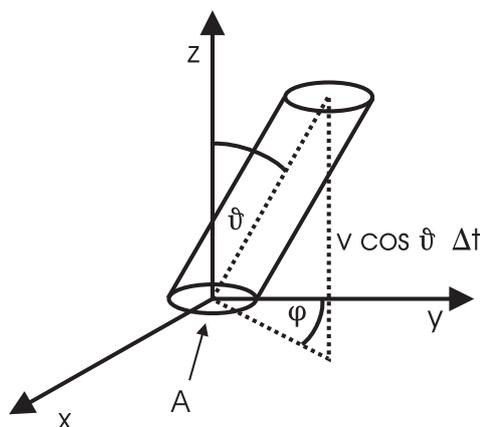
Damit ergibt sich für den Raumwinkel die Darstellung

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi. \quad (2.2)$$

Nun betrachtet man alle Moleküle mit einer Geschwindigkeit im Intervall  $(v, v + dv)$ , die sich aus Richtung des Raumwinkels  $d\Omega$  in Richtung der Fläche  $A$  bewegen. Da die Moleküle der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung [4]

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \quad (2.3)$$

unterliegen und alle Bewegungsrichtungen gleichverteilt sind, werden all diejenigen die Fläche  $A$  erreichen, die in dem Prisma der Grundfläche  $A$  und der Höhe  $v \cos \vartheta \Delta t$  (siehe Abb. 2.3) enthalten sind. Damit ergibt sich die Anzahl  $d\mathcal{N}$  der auf die Wand stoßenden



**Abbildung 2.3:** Geometrie zur Bestimmung der Stoßrate auf die Fläche  $A$ .

Moleküle mit Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  und Geschwindigkeiten im Intervall  $(v, v + dv)$  zu

$$d\mathcal{N} = nAv \cos(\vartheta)\Delta t f(v)dv \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (2.4)$$

wobei  $n$  die Teilchendichte und  $4\pi$  die Normierung des Raumwinkels darstellen. Durch Integration der Gleichung (2.4) über alle Winkel des oberen Halbraums<sup>1</sup> und allen positiven Geschwindigkeiten<sup>2</sup> kommt man zu der Anzahl  $\mathcal{N}$  der Teilchen, die in der Zeit  $\Delta t$  auf die Fläche  $A$  treffen.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> $0 \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2}, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$ .

<sup>2</sup>Da sich für  $v < 0$  die Moleküle von der Wand entfernen würden.

<sup>3</sup>Dazu benutze man die Gleichungen (2.2) und (2.3) und verwende das Integral  $\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$ ,  $a > 0$ .

$$\begin{aligned}
 \mathcal{N} &= nA\Delta t \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty 4\pi v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(\vartheta) \cos(\vartheta) d\vartheta \\
 &= nA\Delta t \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{1}{2 \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^2} \frac{1}{4\pi} 2\pi \left[ -\frac{1}{4} \cos(2\vartheta) \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \\
 &= nA\Delta t \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \\
 &= A\Delta t \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Im letzten Schritt wurde die Zustandsgleichung idealer Gase [5]

$$p = nk_B T = \frac{NRT}{N_A V} \tag{2.6}$$

benutzt, wobei  $N$  die Anzahl der Moleküle,  $N_A$  die AVOGADRO-Zahl und  $R$  die Gas-konstante angibt. Wenn man nun für  $A$  die Fläche der Öffnung der Knudsenzelle  $A_K$  einsetzt<sup>4</sup> und annimmt, dass außerhalb der Knudsenzelle Vakuum herrscht, ergibt sich die Effusionsrate  $\Gamma_0$  (Moleküle/sec) aus der Knudsenzelle in den oberen Halbraum nach Umstellung von (2.5) zu

$$\Gamma_0 = A_K \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \tag{2.7}$$

Bisher wurde der ideale Fall angenommen, dass die Effusionsrate den Gleichgewichtsdampfdruck ( $N_{\text{cond}} = N_{\text{evap}}$ ) nicht beeinträchtigt. Jedoch ist diese Annahme im Realfall nicht gegeben. In der Praxis stellt sich ein Gleichgewichtsdampfdruck zwischen den verdampfenden Teilchen und den kondensierenden und effusiven Teilchen ein ( $N_{\text{cond}} + N_{\text{eff}} = N_{\text{evap}}$ ). Der resultierende Dampfdruck  $p$ , der sich in der Knudsenzelle einstellt, weicht daher vom wirklichen Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  ab. Um diese Abweichung zu berücksichtigen, betrachtet man den Teilchenfluss  $J_{\text{evap}}$  eines Materials bei Verdampfung und Kondensation. Dieser ist nach PAULE *et al.* [6] gegeben als

$$J_{\text{evap}} = \alpha_{\text{evap}} \frac{p_{\text{eq}} - p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \tag{2.8}$$

Dabei bezeichnet  $\alpha_{\text{evap}}$  den Verdampfungskoeffizienten, der die Wahrscheinlichkeit an-

---

<sup>4</sup>Man setzt hier noch voraus, dass die Öffnung unendlich dünn ist, so dass alle Moleküle die auf die Öffnungsfläche treffen, die Knudsenzelle ohne weitere Stöße mit den Wänden verlassen. Diese Annahme wird im übernächsten Abschnitt modifiziert.

gibt, dass ein gasförmiges Teilchen beim Stoß mit der Probenoberfläche kondensiert.<sup>5</sup> Wie man sehen kann, wird der Fluss im wesentlichen von der Differenz des Gleichgewichtsdampfdruckes und des vorhandenen Dampfdruckes bestimmt. Ist die Differenz positiv, so entsteht ein Fluss von Teilchen. Im Gleichgewichtszustand ist die Effusionsrate  $N_{\text{eff}}$  gleich der effektiven Verdampfungsrate  $N_{\text{evap}} - N_{\text{cond}}$ , die sich durch Integration über die Probenoberfläche  $A_P$  bestimmen lässt. Somit erhält man folgende Beziehungen zwischen herrschendem Dampfdruck und Gleichgewichtsdampfdruck:

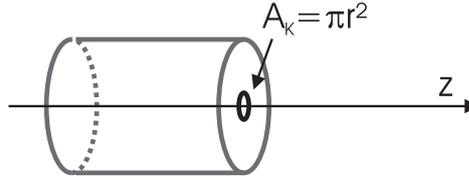
$$\begin{aligned}
 J_{\text{evap}} A_P &= \Gamma_0, \\
 \alpha_{\text{evap}} \frac{p_{\text{eq}} - p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} A_P &= A_K \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \\
 \alpha_{\text{evap}} A_P p_{\text{eq}} &= (A_K + \alpha_{\text{evap}} A_P) p, \\
 p_{\text{eq}} &= \left( 1 + \frac{A_K}{\alpha_{\text{evap}} A_P} \right) p.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Die erhaltenen Resultate (2.7) und (2.9) ermöglichen es nun, anhand der Effusionsrate der Materialien eine Abhängigkeit zwischen Gleichgewichtsdampfdruck und der Temperatur herzustellen. Allerdings beschreibt dies bisher nur die auf die Öffnung treffenden Teilchen und nicht die Anzahl, welche die Knudsenzelle wirklich verlässt. Dazu muss noch die Geometrie der Öffnung (Clausingfaktor) berücksichtigt werden, auf die im übernächsten Abschnitt eingegangen wird. Zunächst wird die Verdampfungsgeometrie erläutert.

## Verdampfungsgeometrie

Nach Berechnung der Effusionsrate ist es von Interesse, die Winkelabhängigkeit der Effusion zu betrachten. Diese gibt an, wie viele Moleküle die Knudsenzelle in Richtung eines bestimmten Raumwinkels verlassen. Mit dieser Information ist es dann möglich, die Schichtdickenverteilung der verdampften Teilchen auf einem Substrat oder auf einer Quarzwaage im Abstand  $R$  der Knudsenzelle zu bestimmen. Zur Vereinfachung wird die Knudsenzelle desweiteren als hohler Zylinder mit einer kleinen kreisrunden Öffnung auf einer der Stirnseiten angenommen und die Symmetrieachse als  $z$  bezeichnet (siehe Abb. (2.4)). Dazu betrachtet man nochmals Abbildung (2.3). Bei einer Öffnung mit der Fläche  $A_K$  werden alle Moleküle, die auf die Fläche treffen, die Knudsenzelle verlassen. Das bedeutet, dass alle Teilchen beim Verlassen der Zelle ihre Richtung und Geschwindigkeit beibehalten. Die Anzahl der Moleküle  $\Gamma(\vartheta)$ , die sich in der Zeit  $\Delta t$  in den Raumwinkel  $d\Omega$  bewegen und mit der Symmetrieachse  $z$  den Winkel  $\vartheta$  bilden, ergibt sich somit durch Integration von Gleichung (2.4) und unter Verwendung der Zustandsgleichung idealer Gase (2.6) und (2.7) zu

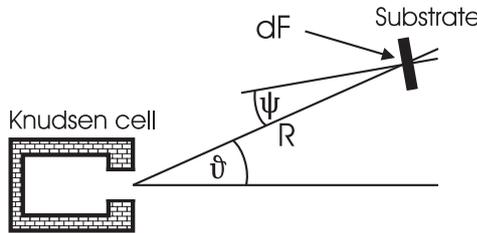
<sup>5</sup>Bei Metallen ist der Verdampfungskoeffizient normalerweise  $\approx 1$ , bei Silikaten und Siliziumoxiden aber deutlich kleiner als 1.



**Abbildung 2.4:** Dargestellt sind Knudsenzelle, deren Öffnung mit Fläche  $A_K$  und die Symmetrieachse  $z$ .

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\vartheta) &= n A_K \cos(\vartheta) \frac{d\Omega}{4\pi} \int_0^\infty v f(v) dv \\
 &= n A_K \cos(\vartheta) \frac{d\Omega}{4\pi} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \\
 &= n A_K \frac{4}{4\pi} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \cos(\vartheta) d\Omega \\
 &= \frac{\Gamma_0}{\pi} \cos(\vartheta) d\Omega.
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Dieser auch als Kosinusgesetz bezeichnete Zusammenhang erlaubt es nun, für beliebige geometrische Verhältnisse zwischen der Knudsenzelle und dem Substrat die Aufdampftrate zu bestimmen (siehe Abb. 2.5). Betrachtet man ein Teilchen, das die Knudsenzelle im



**Abbildung 2.5:** Geometrie zur Bestimmung der Aufdampftrate aus der Knudsenzelle auf das Substrat.

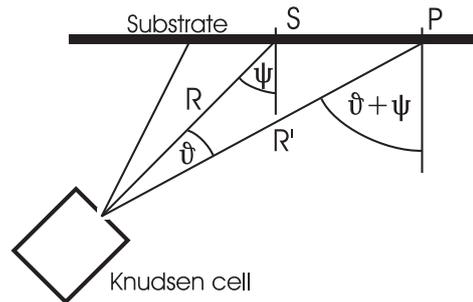
Winkel  $\vartheta$  zur Symmetrieachse  $z$  verlässt, so ist die Anzahl der Moleküle pro Zeiteinheit nach Gleichung (2.10)  $\Gamma(\vartheta)$ . Nimmt man nun an, dass das Substrat einen Abstand  $R$  von der Knudsenzelle besitzt und die Normale des Substrats mit der Ausbreitungsrichtung der beschriebenen Teilchen den Winkel  $\psi$  bildet, dann lässt sich für ein Flächenelement  $dF$  auf dem Substrat die Anzahl der auftreffenden Moleküle bestimmen. Die herannahenden Teilchen sehen eine um den Faktor  $\cos(\psi)$  verringerte Fläche  $dF$ . Der damit verbundene Raumwinkel ändert sich dann nach Gleichung (2.2) zu  $d\Omega = \frac{dF \cos(\psi)}{R^2}$ . Eingesetzt in Gleichung (2.10) ergibt sich dann

$$\begin{aligned}
\Gamma(R, \vartheta, \psi) &= \frac{\Gamma_0}{\pi} \cos(\vartheta) \frac{dF \cos(\psi)}{R^2} \\
&= \frac{\Gamma}{\pi R^2} \cos(\vartheta) \cos(\psi) dF.
\end{aligned}
\tag{2.11}$$

Teilt man diese Gleichung noch durch das Flächenelement  $dF$ , dann ergibt sich die Aufdampfrate  $\Phi(\vartheta)$  auf das Substrat pro Zeit- und Flächeneinheit zu

$$\Phi(R, \vartheta, \psi) = \frac{\Gamma_0}{\pi R^2} \cos(\vartheta) \cos(\psi).
\tag{2.12}$$

Damit ist es nun möglich, die Schichtdickenverteilung<sup>6</sup> auf dem Substrat zu berechnen (siehe Abb. (2.6)). Nimmt man an, dass das Substrat eben und um den Winkel  $\psi$  zur Symmetrieachse  $z$  geneigt ist, muss man zusätzlich die verschiedenen Abstände  $R$ ,  $R'$  zwischen Knudsenzelle und den Punkten P und S auf dem Substrat miteinbeziehen. Betrachtet man nun die bei P auf dem Substrat ankommenden Moleküle, so gilt nach



**Abbildung 2.6:** Geometrie zur Berechnung der Schichtdickenverteilung auf dem Substrat.

Gleichung (2.12)

$$\Phi(R', \vartheta, \psi) = \frac{\Gamma_0}{\pi R'^2} \cos(\vartheta) \cos(\vartheta + \psi).$$

Unter Verwendung des Sinussatzes<sup>7</sup> und der Gleichung<sup>8</sup>  $\frac{R'}{\cos(\psi)} = \frac{R}{\cos(\vartheta + \psi)}$  ergibt sich

<sup>6</sup>Man nimmt an, dass alle auf dem Substrat auftreffenden Teilchen adsorbiert werden (d.h. der Sticking-Koeffizient ist gleich 1)

<sup>7</sup> $\frac{a}{\sin(\alpha)} = \frac{b}{\sin(\beta)}$ , wobei  $\alpha$ , bzw.  $\beta$  den zu der Seite  $a$  bzw.  $b$  gegenüberliegenden Winkel darstellt.

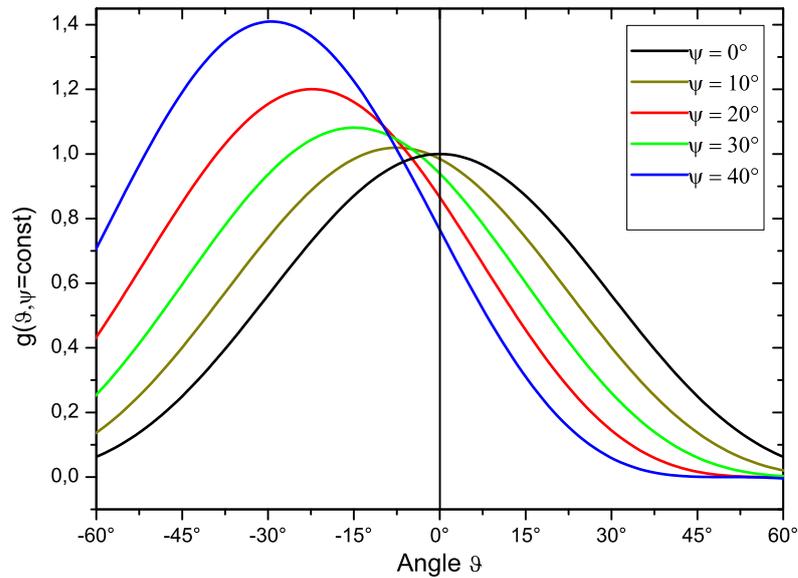
<sup>8</sup>Dies ergibt sich mit der Identität  $\cos(\alpha) = \cos(-\alpha) = \sin(90 - \alpha)$

$$\begin{aligned}
 \Phi(R', \vartheta, \psi) &= \frac{\Gamma_0}{\pi R'^2} \cos(\vartheta) \cos(\vartheta + \psi) \\
 \Phi(R, \vartheta, \psi) &= \frac{\Gamma_0}{\pi \left( \frac{R \cos(\psi)}{\cos(\vartheta + \psi)} \right)^2} \cos(\vartheta) \cos(\vartheta + \psi) \\
 &= \frac{\Gamma_0 \cos(\vartheta) \cos^3(\vartheta + \psi)}{\pi R^2 \cos^2(\psi)}.
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Die erhaltene Gleichung gibt nun die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat an. Im speziellen Fall eines ebenen Substrats mit Neigungswinkel  $\psi = 0$ , dessen Mittelpunkt S auf der Symmetrieachse  $z$  liegt, geht Gleichung (2.13) in

$$\Phi(R, \vartheta) = \frac{\Gamma_0}{\pi R^2} \cos^4(\vartheta) \tag{2.14}$$

über. Bezeichnet man den Kosinusbruch in Gleichung (2.13) mit  $g(\vartheta, \psi)$ , so stellt Abbildung (2.7) den Verlauf von  $g(\vartheta, \psi)$  für verschiedene Neigungswinkel ( $\psi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ ) des Substrats in Abhängigkeit von  $\vartheta$  dar. Man erkennt, dass die Schichtdickenverteilung



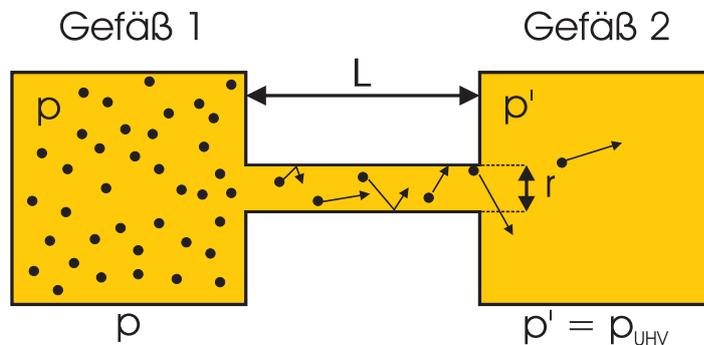
**Abbildung 2.7:** Verlauf der Schichtdickenverteilung eines um den Winkel  $\psi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ$  bzw.  $40^\circ$  zur Hauptausbreitungsrichtung der Effusion geneigten Substrats in Abhängigkeit des Austrittswinkels  $\vartheta$  der Moleküle.

auf dem Substrat bei  $\vartheta = 0^\circ$  entscheidend von dem Neigungswinkel  $\psi$  abhängt. Betrachtet man ein Substrat für kleine Winkel  $\vartheta$ , so erhält man schon bei kleinen Neigungen

des Substrats eine bezüglich des Winkels  $\vartheta$  monoton fallende Schichtdickenverteilung. Weiterhin verringert sich die Schichtdicke mit dem Neigungswinkel. So reduziert sich zum Beispiel die Anzahl der aufgedampften Moleküle bei einem Neigungswinkel von  $\psi = 35^\circ$  auf etwa 80% des Wertes ohne Neigung.

### Clausingfaktor

Der Clausingfaktor gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit Moleküle durch eine Röhre beliebigen Querschnitts von einem Gefäß mit Gleichgewichtsdruck  $p$  in ein anderes Gefäß mit Gleichgewichtsdruck  $p'$  gelangen (siehe Abb. (2.8)). In den bisherigen Abschnitten wurde angenommen, dass die Öffnung der Knudsenzelle unendlich dünn ist. Wenn man sich jedoch die Knudsenzelle als ein Gefäß und die Öffnung als die verbindende Röhre ins Vakuum (zweites Gefäß) vorstellt, dann wird ersichtlich, dass der Clausingfaktor in die Effusionsrate  $\Gamma_0$  (2.5) miteinbezogen werden muss.



**Abbildung 2.8:** Zur Veranschaulichung des Clausingfaktors. In Gefäß 1 herrscht der Dampfdruck  $p$  und in Gefäß 2 der Dampfdruck  $p'$ . Bei der Verdampfung aus der Knudsenzelle ist  $p' = p_{\text{UHV}}$ .

Unter der Annahme einer zylindrischen Röhre mit Radius  $r$  und Länge  $L$  werden Teilchen, welche die Knudsenzelle verlassen wollen, gelegentlich mit anderen Molekülen oder der Röhrenwand stoßen. Betrachtet man in der Knudsenzelle nur Gleichgewichtsdrücke, bei denen die freie Weglänge  $\lambda$  der Moleküle groß gegenüber dem Radius  $r$  und der Röhrenlänge  $L$  ist<sup>9</sup>, so kann man die Stöße mit anderen Molekülen vernachlässigen. Somit müssen nur die Teilchen berücksichtigt werden, die mit der Röhrenwand stoßen. Nach KNUDSEN [7] werden Moleküle, die auf eine Fläche  $F$  der Wand stoßen, nicht reflektiert, sondern nach dem Kosinusetz  $dN = \frac{1}{\pi} N \cos(\beta) d\omega$  gestreut. Dabei bezeichnet  $N$  die Anzahl der mit der Fläche  $F$  stoßenden Teilchen und  $dN$  den Anteil, der in den Raumwinkel  $d\omega$  gestreut wird, welcher mit der Flächennormalen den Winkel  $\beta$  bildet. Damit können auf die Röhrenwand treffende Teilchen auch wieder in die Knudsenzelle zurückgestreut werden. Das hat zur Folge, dass nicht alle Teilchen, die aus dem Innern

<sup>9</sup>Dies ist für Drücke niedriger als 0,1 mbar gegeben, was einer freien Weglänge von etwa 1 mm entspricht.

## 2 Theoretische Grundlagen

der Knudsenzelle in die hohlzylindrische Röhre eindringen, die Knudsenzelle verlassen, sondern auch zum Teil zurückgestreut werden, was einer Reduzierung der Effusionsrate zur Folge hat. Nach CLAUSING [8] muss die Effusionsrate  $\Gamma_0$  mit dem Clausingfaktor  $W$  entsprechend modifiziert werden. Daraus ergibt sich die modifizierte Effusionsrate  $\Gamma_0^W$  zu

$$\Gamma_0^W = A_K W \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (2.15)$$

wobei der Clausingfaktor

$$W = \frac{1 - 2\alpha}{3r^2 L} \left[ 4r^3 + (L^2 - 2r^2)\sqrt{L^2 + 4r^2} - L^3 \right] + \alpha + \frac{1 - \alpha}{2r^2} \left[ L^2 - L\sqrt{L^2 + 4r^2} + 2r^2 \right] \quad (2.16)$$

und  $\alpha$  nach CLAUSING [8] und DAYTON [9] als

$$\alpha = \frac{\left[ u\sqrt{u^2 + 1} - u^2 \right] - \left[ v\sqrt{v^2 + 1} - v^2 \right]}{\frac{u(2v^2 + 1) - v}{\sqrt{v^2 + 1}} - \frac{v(2u^2 + 1) - u}{\sqrt{u^2 + 1}}} \quad (2.17)$$

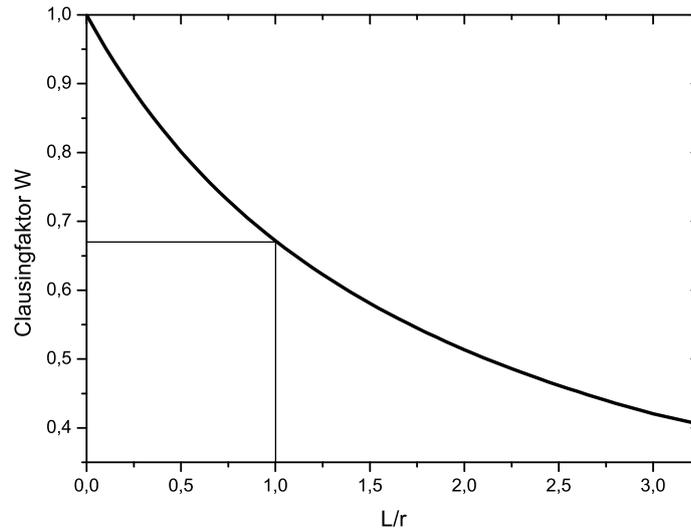
mit

$$v = \frac{L\sqrt{7}}{3L + 2r\sqrt{7}} \quad \text{und} \\ u = \frac{L}{2r} - v$$

gegeben sind. Abbildung (2.9) beschreibt das Verhalten des Clausingfaktors in Abhängigkeit des Verhältnisses  $L/r$ . Man erkennt, dass schon bei einem Verhältnis  $L/r = 1$  die Effusion um über 30% im Vergleich zu einer unendlich dünnen Röhre abgenommen hat. Dadurch wird sich auch die Winkelverteilung der Effusion ändern, auf die die Geometrie einen Einfluss hat, worauf im folgenden eingegangen wird. Alle Moleküle, die ohne Wandstöße die Knudsenzelle verlassen, werden an der Winkelverteilung nichts ändern, so dass bei Betrachtung der Verteilung in Symmetrieachsenrichtung ( $\vartheta = 0^\circ$ ) kein Unterschied zu der idealisierten Annahme eines unendlich dünnen Loches zu beobachten ist<sup>10</sup>. Jedoch wird man für all diejenigen Moleküle, die mit der Röhrenwand stoßen, eine andere Winkelverteilung erwarten.

Nach CLAUSING [10] ergibt sich somit die korrigierte Effusionsrate  $\Gamma^W(\vartheta)$  zu

<sup>10</sup>Da sich diese Moleküle in radialer Richtung zur Symmetrieachse hinbewegen



**Abbildung 2.9:** Clausingfaktor: Wahrscheinlichkeit der Moleküle, durch die Röhre ins Vakuum zu gelangen, in Abhängigkeit von  $L/r$ .

$$\Gamma^W(\vartheta) = \frac{\Gamma_0}{\pi} Q(s) \cos(\vartheta) d\Omega \quad (2.18)$$

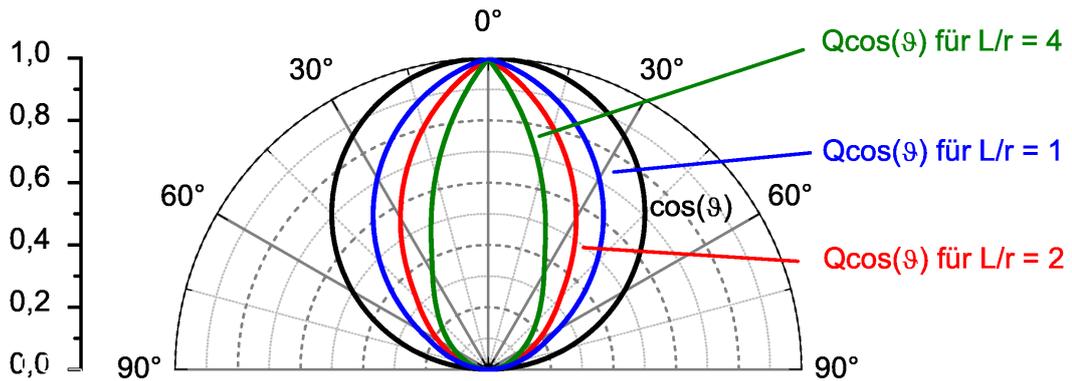
mit der Funktion

$$Q(s) = \begin{cases} 1 - \frac{2(1-\alpha)}{\pi} \left( \arcsin(s) + s\sqrt{1-s^2} \right) + \frac{4(1-2\alpha)}{3\pi s} \left( 1 - (1-s^2)^{\frac{3}{2}} \right), & s \leq 1 \\ \alpha + \frac{4(1-2\alpha)}{3\pi s}, & s \geq 1 \end{cases} \quad (2.19)$$

und

$$s = \frac{L \tan(\vartheta)}{2r}.$$

Die erhaltene Winkelverteilung ist in Abbildung (2.10) veranschaulicht. Der schwarze Graph stellt die Effusionsrate ohne Korrekturfaktor  $Q$  dar, wohingegen der blaue, rote und grüne Graph jeweils den Faktor  $Q$  mit einem Länge-Radius-Verhältnis  $L/r = 1, 2, 4$  berücksichtigt. Man sieht, dass ausgehend vom selben Wert bei  $\vartheta = 0^\circ$  die korrigierte Effusionsrate sehr viel schneller abfällt als die unkorrigierte. Deswegen ist bei Experimenten darauf zu achten, dass die Symmetrieachse der Knudsenzelle gut justiert ist. Die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat erhält man nach Multiplikation mit



**Abbildung 2.10:** Normierte Winkelverteilung der Effusionsrate mit Berücksichtigung des Korrekturfaktors  $K$  für die Werte  $L/r = 1, 2$  und  $4$  und ohne Korrekturfaktor (schwarze Linie).

dem Faktor  $Q(s)$  analog zur Herleitung von Gleichung (2.13). Daraus ergibt sich eine korrigierte Schichtdickenverteilung von

$$\Phi(R, \vartheta, \psi) = \frac{\Gamma_0}{\pi R^2} Q(s) \frac{\cos(\vartheta) \cos^3(\vartheta + \psi)}{\cos^2(\psi)}. \quad (2.20)$$

Nimmt man wiederum ein zur Symmetrieachse senkrechtetes Substrat an, dessen Mittelpunkt in der Nähe des Schnittpunktes zwischen Substrat und Symmetrieachse liegt, dann kann es von entscheidender Bedeutung sein, wie weit der Mittelpunkt vom Schnittpunkt entfernt ist, denn nach Gleichung (2.20) nimmt die Dicke mit mehr als der vierten Potenz des Kosinus ab<sup>11</sup>.

Bezieht man den Clausingfaktor auch in Gleichung (2.9) mit ein, ergibt sich

$$p_{\text{eq}} = \left( 1 + \frac{A_{\text{KW}}}{\alpha_{\text{evap}} A_{\text{P}}} \right) p. \quad (2.21)$$

Die Gleichungen (2.20) und (2.21) erlauben es nun, aus der gemessenen Schichtdicke und der Verdampfungstemperatur innerhalb der Knudsenzelle Rückschlüsse auf den Gleichgewichtsdampfdruck zu ziehen. Weiterhin ist es möglich auch ganze Dampfdruckkurven bis zu Drücken aufzunehmen, bei denen die freie Weglänge der Teilchen noch groß gegen die Abmessungen der Knudsenzellenöffnung ist. Die Dampfdrücke hängen jedoch von der Temperatur ab, so dass noch ein Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur hergestellt werden muss. Dieses thermodynamische Verhalten wird im nächsten Abschnitt erläutert.

<sup>11</sup>Man setze  $\psi = 0$ .

### 2.1.2 Thermodynamische Eigenschaften

Um die kinetische Gastheorie für die Knudsenzelle anzuwenden, wurde von einem permanenten Gleichgewichtszustand zwischen Kondensation und Verdampfung ausgegangen. Dies hat es erlaubt, einen Zusammenhang zwischen Druck  $p$ , Temperatur  $T$  und Effusionsrate  $\Gamma_0^W$  herzustellen (siehe Gleichung (2.15)). Da Druck und Temperatur Zustandsgrößen sind, die voneinander abhängen, muss der Gleichgewichtszustand noch näher beschrieben werden, um z.B. den Gleichgewichtsdruck aus der Temperatur und der Effusion eindeutig zu bestimmen.

Betrachtet man ein System idealer Gase in einem geschlossenen System, so gilt bei einer quasistatischen reversiblen Zustandsänderung nach dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik [11]

$$dE = dQ + dW \quad \text{und} \quad (2.22)$$

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (2.23)$$

Dabei bezeichnet  $dE$  die Änderung der inneren Energie des Systems,  $dQ$  die dem System zugeführte Wärmemenge,  $dW$  die dem System zugeführte Arbeit und  $dS$  die Entropieänderung. Nimmt man an, dass sich während des gesamten Prozesses einer Zustandsänderung das System immer im Gleichgewicht befindet, dann ist  $dW = -pdV$ , das heißt, dass das System gegen den äußeren Druck  $p$  bei Expansion  $dV$  die Volumenarbeit  $pdV$  leistet. Daraus und mit Gleichung (2.23) folgt für die innere Energie

$$dE = TdS - pdV. \quad (2.24)$$

Erweitert man das Modell auf ein offenes System, so können in das System auch Teilchen eingebracht oder aus dem System entfernt werden. Bezeichnet man die infinitesimalen Stoffmengenänderungen mit  $dn_i$ , so wird aus Gleichung (2.24)

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.25)$$

wobei  $\mu_i$  das chemische Potential darstellt. Dieses kann als Proportionalitätsfaktor zwischen einer Änderung der inneren Energie und einer Stoffmengenänderung bei konstanter Entropie und konstantem Volumen interpretiert werden. Es gibt also an, um wieviel sich die innere Energie ändert, falls man dem System eine Stoffmengeneinheit  $n_i$  zufügt oder entfernt. Nun wird noch das GIBBSsche Potential  $G$  eingeführt, das erlaubt, einen Zusammenhang zwischen dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  im Gleichgewicht herzustellen. Das GIBBSsche Potential (auch freie Enthalpie genannt) ist definiert durch

$$G = E + pV - TS. \quad (2.26)$$

Bildet man das totale Differential des GIBBSSchen Potentials, dann erhält man mit Hilfe von Gleichung (2.25)

$$\begin{aligned} dG &= dE + d(pV) - d(TS) \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Da das GIBBSSche Potential nur von den Größen  $T$ ,  $p$  und  $n_i$  abhängt, kann man das totale Differential auch mit

$$dG(T, p, n_i) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} dn_i \quad (2.28)$$

beschreiben. Ein Vergleich von Gleichung (2.27) und (2.28) liefert folgende Relationen zwischen dem GIBBSSchen Potential und den Zustandgrößen (auch MAXWELL-Relationen genannt):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \mu_i. \quad (2.29)$$

Anhand von Gleichung (2.27) kann man erkennen, dass unter der Bedingung konstanter Temperatur, konstanten Druckes und konstant gehaltener Stoffmengen das GIBBSSche Potential eine Erhaltungsgröße darstellt. Wenn man sich den Gleichgewichtszustand zwischen Verdampfung und Kondensation innerhalb der Knudsenzelle vor Augen führt, so sieht man, dass die Bedingung erfüllt ist.<sup>12</sup> Betrachtet man also zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , die man sich als flüssige bzw. feste und gasförmige Phase vorstellen kann, dann gilt wegen der konstanten Stoffmengen im System ( $n_i = const$ )

$$dn_{i, \alpha} = -dn_{i, \beta}. \quad (2.30)$$

Da weiterhin das GIBBSSche Potential eine Erhaltungsgröße ist, ergibt sich für das totale Differential  $dG = 0$ . Aus  $dG = dG_\alpha + dG_\beta$  folgt<sup>13</sup>, dass

<sup>12</sup>Man geht wieder davon aus, dass das Gleichgewicht nicht durch die Öffnung der Knudsenzelle gestört wird, und die Zustandsgrößen somit konstant bleiben.

<sup>13</sup>Die Änderung des GIBBSSchen Potential setzt sich aus der Summe der Änderungen der Einzelsysteme zusammen.

$$dG_\alpha = -dG_\beta \quad (2.31)$$

ist. Unter Miteinbeziehung der konstanten Temperatur ( $T_\alpha = T_\beta$ ) und des konstanten Druckes ( $p_\alpha = p_\beta$ ) resultiert aus Gleichung (2.27)  $dG_\alpha = \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha}$  und  $dG_\beta = \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta}$ . Daraus folgt mit Hilfe von (2.30) und (2.31)

$$\begin{aligned} dG_\alpha &= -dG_\beta \\ \Rightarrow \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha} &= -\mu_{i,\beta} dn_{i,\beta} \\ \Rightarrow \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha} &= \mu_{i,\beta} dn_{i,\alpha} \\ \Rightarrow \mu_{i,\alpha} &= \mu_{i,\beta}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Das bedeutet, dass sich im Gleichgewicht die chemischen Potentiale einander entsprechen müssen. Dies ist einleuchtend, da bei unterschiedlichen chemischen Potentialen ein Übergang von einem in den anderen Zustand verschieden große Änderungen der inneren Energie hervorrufen würde, so dass dieser Prozess so lange fortliefe, bis die innere Energie sich im Gleichgewicht befindet, was aber, wie man gesehen hat, wiederum nur der Fall sein kann, wenn die chemischen Potentiale gleich sind.

Betrachtet man nun eine quasistatische Änderung der Temperatur von  $T$  auf  $T + dT$ , so gilt für die chemischen Potentiale entlang der Phasenlinie  $\mu_{i,\alpha}(T, p) + d\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}(T, p) + d\mu_{i,\beta}$  und somit mit (2.32)

$$d\mu_{i,\alpha} = d\mu_{i,\beta}. \quad (2.33)$$

Zur Vereinfachung betrachte man nun nur eine Stoffmenge  $n$ . Dann lautet das totale Differential des chemischen Potentials

$$d\mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.34)$$

Nimmt man nun noch die dritte MAXWELL-Relation aus Gleichung (2.29) zu Hilfe, dann kann man Gleichung (2.34) umformen zu

$$d\mu = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n} \right)_p dT + \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n} \right)_T dp. \quad (2.35)$$

Der Satz über Vertauschbarkeit der Differentiationsreihenfolge [12] erlaubt es nun, das GIBBSsche Potential erst nach  $T$  bzw.  $p$  und dann nach  $n$  zu differenzieren. Unter

## 2 Theoretische Grundlagen

Verwendung der ersten beiden MAXWELL-Relationen aus Gleichung (2.29) geht (2.35) in

$$d\mu = - \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_T dp$$

über. Definiert man

$$S_m := \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_p \quad \text{bzw.} \quad V_m := \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_T$$

als molare Entropie bzw. molares Volumen, dann kommt man schließlich zu dem Ausdruck

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp. \quad (2.36)$$

Setzt man Gleichung (2.36) in die Gleichgewichtsbedingung (2.33) ein, so erhält man die sogenannte CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung

$$\begin{aligned} -S_{m,\alpha} dT + V_{m,\alpha} &= -S_{m,\beta} dT + V_{m,\beta} \\ \Rightarrow \frac{dp}{dT} &= \frac{S_{m,\alpha} - S_{m,\beta}}{V_{m,\alpha} - V_{m,\beta}} =: \frac{\Delta S}{\Delta V}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dabei stellen  $\Delta S$  bzw.  $\Delta V$  die Differenzen der molaren Entropie bzw. der molaren Volumina dar. Führt man jetzt noch die Enthalpie  $H := E + pV$  ein, so kann man den Ausdruck in (2.37) zu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m} \quad (2.38)$$

umschreiben. Dies erkennt man leicht durch Bildung der Enthalpiedifferenz  $\Delta H = \Delta E + \Delta(pV) = T\Delta S + V\Delta p$  und unter der Annahme konstanten Druckes ( $\Delta p = 0$ ). Die Enthalpie ist eine Größe, die als Maß für die zugeführte oder abgeführte Wärmemenge eines Systems bei konstantem Druck gedeutet werden kann.

Konzentriert man sich auf den Phasenübergang flüssig-gasförmig, dann kann man bei Annahme eines idealen Gases das molare Volumen  $V_{m,g} = \frac{V_{NA}}{N}$  durch  $\frac{RT}{p}$  aus Gleichung (2.6) ersetzen. Da das molare Volumen eines Gases  $V_{m,g}$  das molare Volumen  $V_{m,f}$  einer Flüssigkeit bei weitem übersteigt, kann man das Flüssigkeitsvolumen vernachlässigen ( $\Delta V = V_{m,g} - V_{m,f} \approx V_{m,g}$ ) und man erhält die einfache Form

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H}{RT^2}. \quad (2.39)$$

Betrachtet man die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H$  über eine kleine Temperaturänderung als konstant, so kann man mittels Integration von (2.39) eine Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur erhalten

$$\begin{aligned} \ln p &= -\frac{\Delta H}{RT} + C, \quad C = \text{const} \quad \text{oder} \\ p(T) &= ce^{-\chi}, \quad \text{mit } \chi = \frac{\Delta H}{RT} \text{ und } c = \text{const}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Nun ist der Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck hergestellt. Die Knudsenzelle ist dadurch mit den Gleichungen (2.15) und (2.40) soweit beschrieben, dass man den Verdampfungsprozess theoretisch genau beschreiben kann. Davon wird in den späteren Kapiteln, in denen die Versuche analysiert werden, noch Gebrauch gemacht.

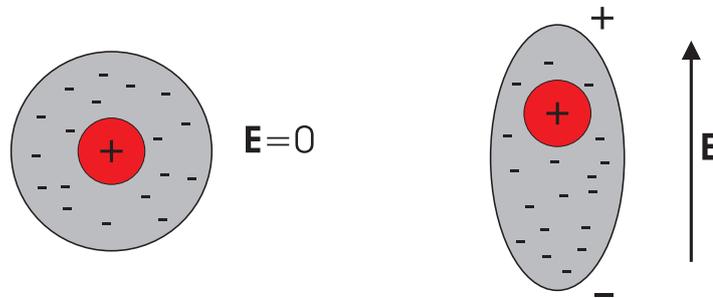
## 2.2 Dielektrische Funktion

Die dielektrische Funktion  $\epsilon$  beschreibt die Wechselwirkung eines Festkörpers mit elektromagnetischer Strahlung und kann als Responsefunktion oder als Antwort auf die Störung durch die elektromagnetische Welle aufgefasst werden. Entscheidend für die dielektrische Funktion ist die Polarisierbarkeit des Festkörpers. Diese gibt die Fähigkeit an, auf ein elektrisches Feld zu reagieren. Dabei tragen verschiedene Polarisationsformen zur Polarisierbarkeit bei. Einerseits entsteht durch Verformung der Ladungsverteilung um die Atomrümpfe eine sogenannte elektronische Polarisierung (siehe Abb. 2.11). Andererseits ergibt sich durch Verschiebung verschieden geladener Atomrümpfe eines Ionenkristalls durch das elektrische Feld eine sogenannte Verschiebungspolarisation oder Ionenpolarisation. Weiterhin existieren noch die Orientierungspolarisation, welche ein Ausrichten permanenter Dipole innerhalb des Festkörpers beschreibt, und die für Metalle und Halbleiter wichtige Polarisierung freier Ladungsträger. Nach dem DRUDE-Modell [13] ist die Ladungsträgerkonzentration  $n$  proportional zum Quadrat der Plasmafrequenz  $\omega_p$  und es gilt:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}, \quad (2.41)$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $m$  die Masse eines Elektrons darstellt. Die Plasmafrequenz bezeichnet die Grenzfrequenz für die Ausbreitung transversaler elektromagnetischer Wellen. Besitzt die einfallende elektromagnetische Strahlung eine höhere Frequenz

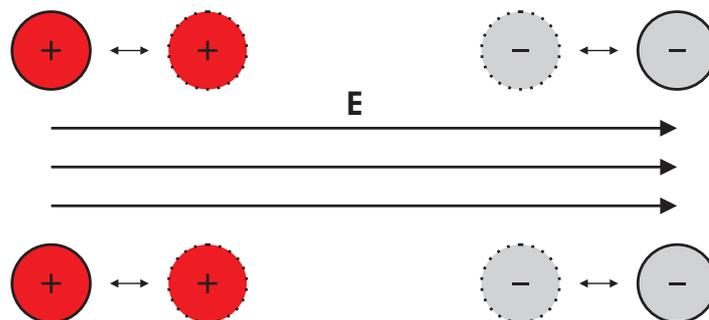
als die Plasmafrequenz, ist das Medium für die Strahlung transparent. Bei kleinerer Frequenz kann sich die Strahlung hingegen nicht ausbreiten. Auf diesen Sachverhalt wird noch später bei der Beschreibung der verwendeten Substrate (Abschnitt (3.4)) eingegangen. Zunächst wird jedoch das folgende Oszillatormodell betrachtet, um eine Verbindung zwischen dielektrischer Funktion und der elektronischen Polarisation, als auch der Ionenpolarisation herzustellen.



**Abbildung 2.11:** Durch das Anlegen des elektrischen Felds  $\mathbf{E}$  verschiebt sich die Elektronenhülle und es entsteht eine Polarisation des Atoms (Elektronische Polarisation).

### 2.2.1 Lorentz-Oszillatormodell

Eine Möglichkeit, die klassische Wechselwirkung eines Mediums mit elektromagnetischer Strahlung zu beschreiben, ist das LORENTZ-Oszillatormodell. Hier wird angenommen, dass die wechselwirkenden Ladungen nicht frei beweglich, sondern im Festkörper gebunden sind und nur harmonische Oszillationen ausführen können. Zur Vereinfachung wird ein Kristall mit zweiatomiger Basis in der primitiven Einheitszelle betrachtet, dessen Ionen die Ladung  $+q$  und  $-q$  besitzen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass das elektrische Feld parallel zur Auslenkungsrichtung der Ionen verläuft und die Ionen sich in Gegenphase zueinander bewegen (siehe Abb. 2.12).



**Abbildung 2.12:** Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  verläuft parallel zur Auslenkung der positiv bzw. negativ geladenen Ionen.

## Bewegungsgleichungen

Unter den genannten Voraussetzungen lassen sich nun die folgenden Bewegungsgleichungen der beiden Ionen mit Massen  $m_+$  und  $m_-$  und Auslenkungen  $r_+$  und  $r_-$  erstellen

$$m_+\ddot{r}_+ + C(r_+ - r_-) = qE_{\text{lok}}, \quad (2.42)$$

$$m_-\ddot{r}_- + C(r_- - r_+) = -qE_{\text{lok}}. \quad (2.43)$$

Dabei bezeichnen  $C$  die Rückstellkonstante, die wegen der Annahme von nur zwei Ionen für beide dieselbe Größe besitzt, und  $E_{\text{lok}}$  das lokale elektrische Feld am Ort des Atoms, das im nächsten Unterabschnitt noch eingehender erläutert wird. Bei Einführung der reduzierten Masse  $\mu = \frac{m_+m_-}{m_++m_-}$  und der relativen Auslenkung  $r = r_+ - r_-$  führt die Subtraktion der Gleichungen (2.42) und (2.43) nach Multiplikation mit  $m_-$  bzw. mit  $m_+$  zu

$$\mu\ddot{r} + Cr = qE_{\text{lok}}.$$

Da Phononen<sup>14</sup> aufgrund von Wechselwirkungen untereinander und Kopplung an elektromagnetische Wellen eine endliche Lebensdauer haben, führt man zusätzlich eine Dämpfungskonstante  $\gamma$  der Bewegung ein. Mit Einbeziehung der Resonanzfrequenz<sup>15</sup>  $\omega_0^2 = C/\mu$  ergibt sich

$$\ddot{r} + \gamma\dot{r} + \omega_0^2 r = \frac{q}{\mu} E_{\text{lok}}. \quad (2.44)$$

Unter Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes  $E_{\text{lok}}(t) = E_{\text{lok}}^0 e^{-i\omega t}$  lautet die stationäre Lösung der Differentialgleichung

$$r(t) = \frac{qE_{\text{lok}}}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (2.45)$$

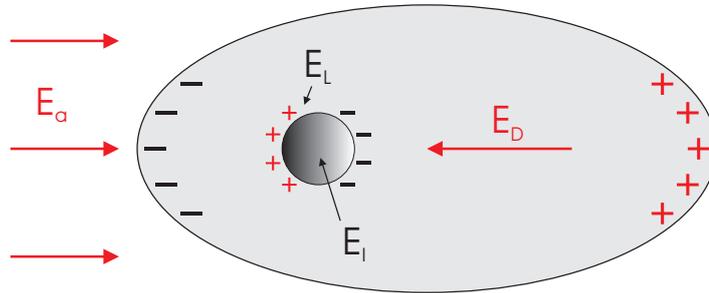
## Das lokale Feld

Das lokale Feld  $\mathbf{E}_{\text{lok}}$  bezeichnet das Feld am Ort eines Atoms, das durch das resultierende Feld aller permanenten und induzierten Dipole und durch das äußere elektrische Feld

<sup>14</sup>Phononen sind Quasiteilchen und sind die Quanten der Gitterschwingungen eines Kristallgitters.

<sup>15</sup>Die Resonanzfrequenz ist diejenige, die das System ohne elektrische Wechselwirkung, also nur aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften besitzt.

erzeugt wird. Da ein dielektrischer Festkörper viele Dipole enthält und deren Dichte im Gegensatz zu einem Gas recht hoch ist, überlagern sich deren elektrische Felder und stehen miteinander in Wechselwirkung. Im folgenden wird von einer homogen

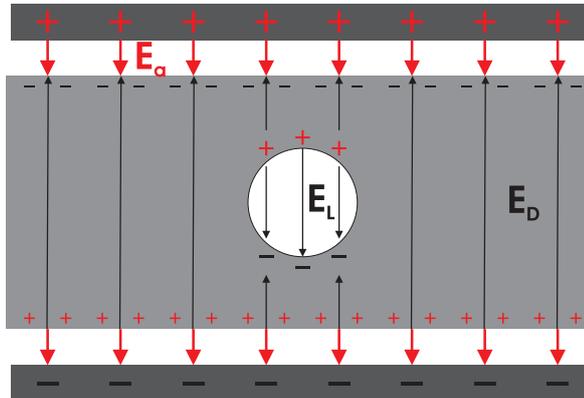


**Abbildung 2.13:** Das lokale Feld wird durch eine Kombination aus dem äußeren Feld  $\mathbf{E}_a$ , dem Depolarisationsfeld  $\mathbf{E}_D$ , dem Lorentzfeld  $\mathbf{E}_L$  und dem inneren Feld  $\mathbf{E}_i$  der fiktiven Hohlkugel bestimmt.

polarisierten dielektrischen Probe ausgegangen, die keine permanenten Dipole enthält. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass alle durch das äußere elektrische Feld induzierten Dipole in dieselbe Richtung weisen und denselben Beitrag zur Polarisation leisten. Um das lokale Feld zu berechnen, werden die folgenden vier Einzelbeiträge aufaddiert (siehe Abb. (2.13)).

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_D + \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_i.$$

Der erste Summand  $\mathbf{E}_a$  bezeichnet hier das äußere elektrische Feld, das z. B. durch einen Plattenkondensator oder eine elektromagnetische Welle hervorgerufen wird.



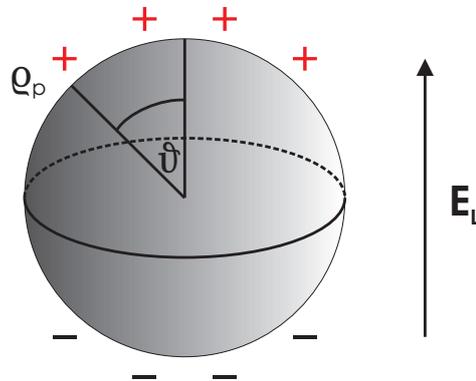
**Abbildung 2.14:** Zur Herleitung des lokalen Feldes: Querschnitt einer dünnen dielektrischen Scheibe im elektrischen Feld eines Plattenkondensators; der weiße Kreis im Innern kennzeichnet die fiktive Hohlkugel.

Der zweite Summand  $\mathbf{E}_D$  beschreibt das Depolarisationsfeld, das durch die Polarisationsladungen auf der Oberfläche des Dielektrikums erzeugt wird. Betrachtet man eine

homogen polarisierte dielektrische Scheibe in einem äußeren Feld wie in Abbildung (2.14), so sind die induzierten Ladungen dem äußeren Feld entgegengerichtet. Dabei steht das elektrische Feld senkrecht auf der Scheibe und das Depolarisationsfeld beträgt nach [14]  $\mathbf{E}_D = -\mathbf{P}/\epsilon_0$ , wobei  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante darstellt. Falls im Gegensatz dazu das Feld parallel zur Scheibe steht, so ist  $\mathbf{E}_D = 0$ . Die ersten beiden Summanden beschreiben also das makroskopische Feld der Probe, was im folgenden nur noch mit  $\mathbf{E} := \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_D$  bezeichnet wird.

Im folgenden wird das mikroskopische Feld im Innern eines dielektrischen Festkörpers betrachtet, das sich von dem makroskopischen Feld der Probe unterscheidet. Hierzu betrachtet man eine fiktive Hohlkugel mit Radius  $r$  innerhalb des Dielektrikums und berechnet die resultierende Polarisation.

Betrachtet man die Oberfläche der Hohlkugel, so erzeugen die Polarisationsladungen ein Feld  $\mathbf{E}_L$ , das man Lorentzfeld nennt (siehe Abb. (2.15)).



**Abbildung 2.15:** Zur Berechnung des Lorentzfeldes  $\mathbf{E}_L$  betrachtet man die Auswirkung der Oberflächenladung  $\rho_p$  einer fiktiven Hohlkugel auf die Polarisation.

Da eine homogene Polarisation im Festkörper angenommen wurde, ist die Flächenladungsdichte  $\rho_p$  auf der Oberfläche in bezug auf die Polarisationsrichtung durch  $\rho_p = -P \cos(\vartheta)$  gegeben, wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen Polarisationsrichtung und Oberflächenelemente angibt. Unter Benutzung der im ersten Abschnitt des Kapitels hergeleiteten Formel (2.1) für ein Oberflächenelement  $dS$  ergibt sich für die Ladung  $dq$  auf  $dS$

$$\begin{aligned} dq &= \rho_p dS \\ &= -P \cos(\vartheta) r^2 \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Da die Oberflächenladung nur ein Feld in Polarisationsrichtung bewirkt, beträgt der Anteil des Flächenelements  $dS$  zum Feld

$$dE_L = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{r^2} \cos(\vartheta). \quad (2.47)$$

## 2 Theoretische Grundlagen

Die Gleichung (2.47) wurde dabei [5] entnommen. Führt man jetzt die Integration über die beiden Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  aus und bettet die Gleichung (2.46) mit ein, kommt man zu folgendem Ergebnis für das Lorentzfeld.<sup>16</sup>

$$\begin{aligned}
 E_L &= - \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{dq}{r^2} \cos(\vartheta) \\
 &= - \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-P \cos(\vartheta) r^2 \sin(\vartheta)}{r^2} \cos(\vartheta) d\vartheta d\varphi \\
 &= - \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta \\
 &= - \frac{P}{2\epsilon_0} \left[ -\frac{1}{3} \cos^3(\vartheta) \right]_0^\pi \\
 &= \frac{P}{3\epsilon_0}.
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Der letzte Summand  $\mathbf{E}_i$  bezeichnet das Feld der Atome innerhalb der fiktiven Hohlkugel. Dazu summiert man alle atomaren Dipolfelder in der Kugel auf. Liegt das elektrische Feld in  $x$ -Richtung an, dann ergibt sich unter Verwendung des zu einem Dipolmoment gehörendem elektrischen Feldes [15]  $\mathbf{E}_i = \frac{3\mathbf{x}(\mathbf{x}\mathbf{p}) - \mathbf{p}x^2}{4\pi\epsilon_0 x^5}$  das Feld

$$E_i(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^m p_i \frac{3x_i^2 - r_i^2}{r_i^5},$$

wobei  $m$  die Anzahl der Atome in der fiktiven Hohlkugel und  $r_i$  die Gleichgewichtsposition des  $i$ -ten Atoms bezeichnet. In einem homogenen Körper oder einem Kristall mit kubischer Symmetrie sind die Richtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  äquivalent und es gilt sowohl  $\sum_i \frac{x_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{y_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{z_i^2}{r_i^5}$ , als auch  $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 = 3x_i^2$ . In diesem Fall verschwindet der Term  $E_i$  und das lokale Feld kann beschrieben werden als

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_{\text{lok}} &= \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_D + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \\
 &= \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}.
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

<sup>16</sup>Man erkennt durch Differenzieren leicht, dass  $-\frac{1}{3} \cos^3(\vartheta)$  die Stammfunktion von  $\cos^2(\vartheta) \sin(\vartheta)$  ist.

## Polarisation

Definiert man die atomare oder mikroskopische Polarisierbarkeit  $\alpha$  durch  $p = \epsilon_0 \alpha E_{\text{lok}}$ , wobei  $p$  das Dipolmoment des einzelnen Ions<sup>17</sup> und  $E$  das elektrische Feld darstellt<sup>18</sup>, dann lässt sich die elektronische Polarisation mit Ionendichte  $N$  von positiv und negativ geladenen Ionen mit  $N\epsilon_0(\alpha_+ + \alpha_-)E_{\text{lok}} = N\epsilon_0\alpha E_{\text{lok}}$  angeben.<sup>19</sup> Tragen desweiteren alle oszillierenden Dipolmomente  $p(t) = qr(t)$  gleichermaßen zur Polarisation bei, ist die Ionenpolarisation gleich  $Nqr(t)$ , wobei  $r(t)$  wieder die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage bezeichnet. Die Gesamtpolarisation  $P(t)$  ergibt sich daraus zu

$$P(t) = N\epsilon_0\alpha E_{\text{lok}} + Nqr(t). \quad (2.50)$$

## Bestimmung der dielektrischen Funktion und der Resonanzfrequenzen

Unter Zuhilfenahme der Beziehung  $\epsilon = 1 + \chi$  zwischen dielektrischer Funktion und elektrischer Suszeptibilität und des Zusammenhangs  $\mathbf{P} = \epsilon_0\chi\mathbf{E}$  zwischen Polarisation  $\mathbf{P}$  und elektrischem Feld  $\mathbf{E}$  aus der Elektrodynamik [5] kann man die dielektrische Funktion  $\epsilon$  auch mit Hilfe der Polarisation  $P$  ausdrücken.

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}. \quad (2.51)$$

Durch Eliminierung der Ausdrücke  $E_{\text{lok}}$  und  $r(t)$  in Gleichung (2.50) durch die Gleichungen (2.49) und (2.45) und Einsetzen in Gleichung (2.51) folgt für die dielektrische Funktion<sup>20</sup>

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}} + \frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu} \left( \frac{1}{1 - \frac{N\alpha}{3}} \right)^2 \left( \omega_0^2 - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu \left(1 - \frac{N\alpha}{3}\right)} - \omega^2 - i\omega\gamma \right)^{-1}. \quad (2.52)$$

Die neue Resonanzfrequenz kann man nun leicht anhand des letzten Klammersausdrucks ablesen.

<sup>17</sup>Induziertes Dipolmoment durch Verschiebung der Elektronenhülle gegen Atomkern.

<sup>18</sup>Bei dieser Definition mit skalaren Größen wird ein elektrisch isotroper Festkörper vorausgesetzt. Sie ist damit nur für kubische Kristalle und amorphe Festkörper gerechtfertigt.

<sup>19</sup>Die elektronischen Polarisierbarkeiten  $\alpha_+$  und  $\alpha_-$  der positiven bzw. negativen Ionen wurden dabei zu  $\alpha = \alpha_+ + \alpha_-$  zusammengefasst.

<sup>20</sup>Rechnung im Anhang (B.1)

$$\omega_t^2 = \omega_0^2 - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu \left(1 - \frac{N\alpha}{3}\right)}. \quad (2.53)$$

Wenn man nun noch die beiden Grenzwerte der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{stat}}$  und  $\epsilon_\infty$  einführt, die das asymptotische Verhalten der dielektrischen Funktion für Frequenzen beschreibt, die wesentlich kleiner bzw. größer als der Wert der Ionenresonanz sind, dann vereinfacht sich Gleichung (2.52) zu dem einfachen Ausdruck

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\epsilon_{\text{stat}} - \epsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.54)$$

Zerlegt man die dielektrische Funktion  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  noch in den Real- und Imaginärteil, dann erhält man

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\epsilon_{\text{stat}} - \epsilon_\infty) (\omega_t^2 - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (2.55)$$

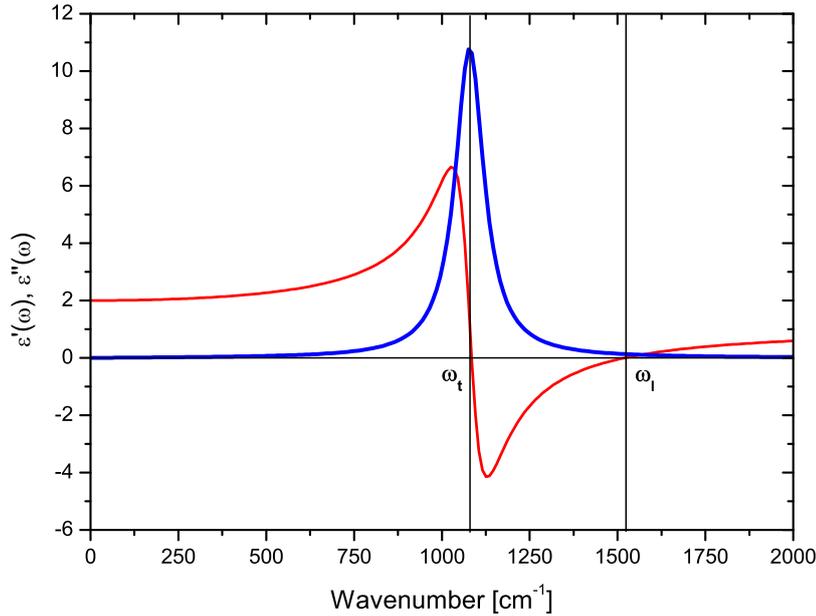
$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_t^2 (\epsilon_{\text{stat}} - \epsilon_\infty) \gamma\omega}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (2.56)$$

In Abbildung (2.16) ist der schematische Verlauf der beiden Funktionen dargestellt. Man kann erkennen, dass in der Nähe der Resonanzfrequenz  $\omega_t$  der Imaginärteil ein Maximum aufweist und fern der Resonanz asymptotisch gegen Null läuft. Dahingegen schneidet der Realteil bei den Frequenzen  $\omega_t$  und  $\omega_1$  die Abszisse und erfährt in der Umgebung der Resonanzfrequenz die größte Änderung.

Im folgenden werden die Phononenfrequenzen  $\omega_t$  und  $\omega_l$  für transversal optische und longitudinal optische Phononen berechnet. Zur Vereinfachung wird die Dämpfung der Schwingung vernachlässigt. Zuerst wird eine longitudinal optische Schwingung in einem Dielektrikum betrachtet, die sich in  $z$ -Richtung ausbreitet und von der Form  $\mathbf{P}_1 = \hat{\mathbf{z}}P_0e^{-i(\omega t - k_1 x)}$  ist, worin  $k_1$  die Wellenzahl angibt. Abbildung (2.17 a)) zeigt eine longitudinal optische Welle in einem Ionenkristall, deren Netzebenen senkrecht zur Polarisierung stehen. Nimmt man aus der Elektrodynamik [15] die elektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  zu Hilfe, die mit dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und der Polarisierung  $\mathbf{P}$  wie folgt zusammenhängt,  $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon(\omega)\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ , und benutzt man die MAXWELL-Gleichung  $\text{div}(\mathbf{D}) = 0$  für eine raumladungsfreie, neutrale Probe, dann ist

$$\text{div}(\mathbf{D}) = \text{div}(\epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}) = \epsilon_0\text{div}(\mathbf{E}) + \text{div}(\mathbf{P}). \quad (2.57)$$

Da die Divergenz der Polarisierung gemäß Konstruktion nicht verschwindet, muss auch  $\text{div}(\mathbf{E}) \neq 0$  sein. Dies ist nur dann der Fall, wenn die dielektrische Funktion bei der



**Abbildung 2.16:** Real- (rot) und Imaginärteil (blau) einer dielektrischen Funktion mit einer Resonanzfrequenz bei  $1080 \text{ cm}^{-1}$  im Oszillatormodell ( $\epsilon_{\text{stat}} = 2$ ,  $\epsilon_{\infty} = 1$  und  $\gamma = 100$ )

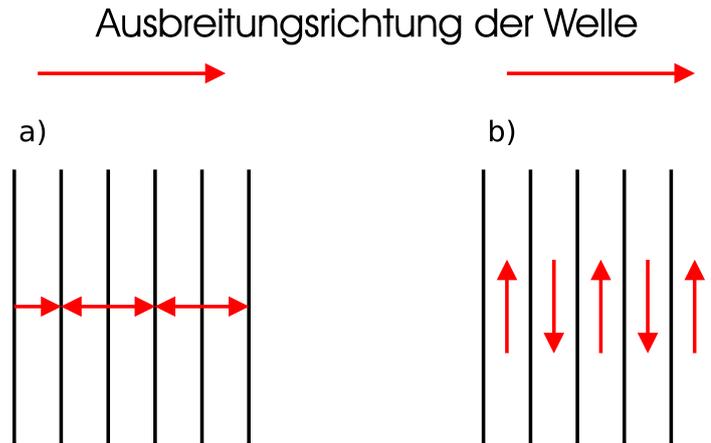
Resonanz Null wird ( $\epsilon(\omega_l) = 0$ ). Damit ist  $\mathbf{D}_l = \epsilon_0 \mathbf{E}_l + \mathbf{P}_l = 0$  und es folgt, dass  $\mathbf{E}_l = -\frac{\mathbf{P}_l}{\epsilon_0}$  ist. Dieses Ergebnis führt mit Anwendung der Gleichung (2.49) zu dem lokalen Feld

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = -\frac{2\mathbf{P}_l}{3\epsilon_0} \quad (2.58)$$

für longitudinal optische Phononen. Im Gegensatz dazu gilt dies nicht für transversal optische Phononen. Hier liegt die Polarisation parallel zu den Netzebenen (siehe Abb. 2.17 b)) und ruft somit keine makroskopisches Feld hervor, so dass das lokale Feld für transversal optische Phononen

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \frac{\mathbf{P}_t}{3\epsilon_0} \quad (2.59)$$

ist. Setzt man nun die beiden erhaltenen lokalen Felder mit der Gesamtpolarisation (2.50) in die Bewegungsgleichung (2.45) ein und ermittelt die Resonanzfrequenz, dann erhält man für die longitudinal optische Schwingung die Gleichung



**Abbildung 2.17:** a) Longitudinal optische und b) transversal optische Gitterschwingungen in einem Ionenkristall.

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 + \frac{2Nq^2}{3\epsilon_0\mu \left(1 + \frac{2N\alpha}{3}\right)} \quad (2.60)$$

und für die transversal optische Schwingung die Gleichung

$$\omega_t^2 = \omega_0^2 - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu \left(1 - \frac{N\alpha}{3}\right)}.$$

Dieses Ergebnis liefert dasselbe Resultat wie bei der Bestimmung der Resonanzfrequenz der dielektrischen Funktion (Gleichung (2.53)), so dass es sich bei dem Schwingungstyp um eine transversal optische Welle handelt. Ein kurzer Vergleich der Gleichungen zeigt, dass die longitudinal optische Resonanzfrequenz immer größer als die transversal optische ist. Teilt man die erste Resonanzfrequenz durch die zweite, dann erhält man unter Verwendung der Gleichung (2.54) die LYDDANE-SACHS-TELLER-Beziehung<sup>21</sup>

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{\epsilon_{\text{stat}}}{\epsilon_{\infty}} \quad (2.61)$$

und durch Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung (2.54) ergibt sich

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2}. \quad (2.62)$$

Zu beachten ist, dass hier die Dämpfung nicht berücksichtigt wurde und somit bei der Frequenz  $\omega_t^2$  eine Polstelle existiert.

<sup>21</sup>Rechnung siehe Anhang (B.2).

## 2.2.2 Lorentz-Oszillatormodell mit mehreren Oszillatoren

Bisher wurde jeweils nur eine einzige Schwingung im dielektrischen Festkörper betrachtet. Bei mehreren Schwingungen muss man das Oszillatormodell jeweils um die neuen Resonanzfrequenzen erweitern. Nach BARKER [16] kann die dielektrische Funktion beschrieben werden durch

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{1,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{1,j}\omega}{\omega_{t,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{t,j}\omega}, \quad (2.63)$$

wobei  $\omega_{1,j}$  und  $\gamma_{1,j}$  die jeweiligen Resonanzfrequenzen und die Dämpfung für die  $j$ -te longitudinal optische Mode und  $\omega_{t,j}$  und  $\gamma_{t,j}$  für die jeweilige  $j$ -te transversal optische Schwingung darstellen. Eine andere Darstellung für die dielektrische Funktion lässt sich nach KLEINMAN *et al.* [17] angeben zu

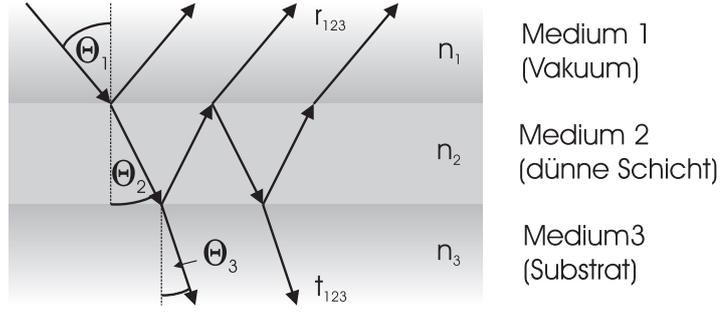
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\frac{Nq_j^2}{3\mu\epsilon_0}}{\omega_{t,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{t,j}\omega}. \quad (2.64)$$

## 2.3 Dünne Schichten

Im vorigen Abschnitt wurden Schwingungen und Resonanzfrequenzen eines dielektrischen Festkörpers beschrieben. Um diese Materialeigenschaft experimentell zu ermitteln, werden häufig die zu untersuchenden Materialien auf ein geeignetes Substrat aufgetragen und danach spektroskopiert. In dieser Arbeit werden drei verschiedene Substrate verwendet: Silizium, Germanium und Tantal. Die ersten beiden Substrate, oder auch Wafer, werden für Transmissionsmessungen und Tantal für Reflexionsmessungen verwendet. Das Aufbringen des Materials wird, wie in Abschnitt (2.1) beschrieben, durch Bedampfung erreicht, welches eine in-situ Spektroskopie<sup>22</sup> des Filmwachstums auf dem Substrat ermöglicht. Nun ist es von Interesse, das Transmissions- und das Reflexionsvermögen des Materials auf dem Substrat zu ermitteln und die spektroskopischen Einflüsse des Substrats zu eliminieren, so dass man nur das Verhalten des zu untersuchenden Materials beobachten kann.<sup>23</sup> Dazu werden drei Medien mit verschiedenen Brechungsindizes  $n_i$  betrachtet, wobei das erste und letzte Medium als unendlich dick angenommen wird (siehe Abb. (2.18)). Die einfallende Strahlung trifft im Winkel  $\Theta_1$  zur Normalen der Grenzschicht auf die erste Grenzfläche, wird dort zum Teil reflektiert und zum Teil im Medium zum Lot hin gebrochen, so dass die Strahlung unter dem Winkel  $\Theta_2$  durch

<sup>22</sup>In-situ bedeutet, dass die Prozesse des Verdampfens und der Spektroskopie gleichzeitig im UHV stattfinden.

<sup>23</sup>Theoretisch ist es möglich, auch dünne Filme ohne Substrat als Hintergrund zu spektroskopieren, jedoch stellt sich die Handhabung eines solchen "freien" Films als äußerst schwierig heraus.



**Abbildung 2.18:** Reflexion und Transmission einer dünnen Schicht auf halbunendlichem Substrat.

das Medium läuft. Dasselbe geschieht an der zweiten Grenzfläche, wobei der komplett durchgehende Strahl nun unter dem Winkel  $\Theta_3$  zur Normalen die zweite Grenzschicht verlässt. Die Reflexionskoeffizienten  $r_{123}$  und Transmissionskoeffizienten  $t_{123}$  für dieses System sind gegeben durch [18, 19]

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}} \quad (2.65)$$

$$t_{123} = \frac{t_{12} + t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}. \quad (2.66)$$

Dabei bezeichnet  $r_{ij}$  bzw.  $t_{ij}$  die Reflexionskoeffizienten bzw. Transmissionskoeffizienten zwischen den Medien  $i$  und  $j$ . Sie sind durch die FRESNELSchen Gleichungen [20]

$$r_{ij,p} = \frac{n_j \cos(\Theta_i) - n_i \cos(\Theta_j)}{n_j \cos(\Theta_i) + n_i \cos(\Theta_j)} \quad t_{ij,p} = \frac{2n_i \cos(\Theta_i)}{n_j \cos(\Theta_i) + n_i \cos(\Theta_j)} \quad (2.67)$$

$$r_{ij,s} = \frac{n_i \cos(\Theta_i) - n_j \cos(\Theta_j)}{n_i \cos(\Theta_i) + n_j \cos(\Theta_j)} \quad t_{ij,s} = \frac{2n_i \cos(\Theta_i)}{n_i \cos(\Theta_i) + n_j \cos(\Theta_j)} \quad (2.68)$$

bestimmt, wobei p und s die jeweilige Polarisierung der einfallenden Strahlung beschreibt. Bei p-Polarisation schwingt das elektrische Feld parallel, bei s-Polarisation senkrecht zur Einfallsebene. Die Größe  $\beta$  charakterisiert den Phasenunterschied der Welle bei ihrem Durchlauf durch das zweite Medium gegenüber dem ersten. Diese wird beschrieben durch [21]

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2(\Theta_1)}. \quad (2.69)$$

Hierbei stellt  $d$  die Schichtdicke des zu untersuchenden Materials und  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung dar. Setzt man nun die FRESNELSchen Gleichungen in die

Gleichungen (2.65) und (2.66) ein, dann erhält man das Reflexionsvermögen  $R$  und Transmissionsvermögen  $T$  des Systems.

$$R = |r_{123}|^2 \quad \text{und} \quad T = \frac{n_3 \cos(\Theta_3)}{n_1 \cos(\Theta_1)} |t_{123}|^2 \quad (2.70)$$

Eine wichtige Methode, um das Verhalten des Materials während der Herstellung, also während seiner Kondensation auf dem Substrat, zu beobachten, ist die bereits erwähnte in-situ Spektroskopie. In dieser Arbeit wird die Messmethode der relativen Transmission verwendet, die das Verhalten in bezug auf einen vorher herrschenden Zustand, hier also das Substrat als solches ohne aufgedampfte Schicht, beschreibt. Da bei der Untersuchung von sehr dünnen Filmen  $d \ll \lambda$  gilt, kann die Exponentialfunktion in den Gleichungen (2.65) und (2.66) bis zur Potenz erster Ordnung entwickelt werden. Dies führt zu der Näherung für die relative Transmission bei normaler Einfallstrahlung

$$T_{\text{rel}} = 1 - \frac{2\pi \frac{d}{\lambda}}{\frac{1}{2}(n_1 + n_3)} \epsilon_2'' \quad (2.71)$$

Bei Betrachtung eines dünnen Films auf einem Substrat gilt für das erste Medium  $n_1 = 1$ , da es das Vakuum beschreibt. Und es folgt

$$T_{\text{rel}} = 1 - \frac{2\pi \frac{d}{\lambda}}{\frac{1}{2}(1 + n_3)} \epsilon_2'' \quad (2.72)$$

Dieser Zusammenhang wird später bei den Eigenschaften der Substrate<sup>24</sup> noch einmal aufgegriffen. Bei der Betrachtung der relativen Reflexion wird mit derselben Näherung gearbeitet und man kommt nach MCINTYRE *et al.* [22] zu den Ergebnissen

$$R_{\text{rel,s}} = 1 + \frac{8\pi d n_1 \cos(\Theta_1)}{\lambda} \text{Im} \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \right) \quad (2.73)$$

$$R_{\text{rel,p}} = 1 + \frac{8\pi d n_1 \cos(\Theta_1)}{\lambda} \text{Im} \left[ \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \left( \frac{1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2 \epsilon_3} (\epsilon_2 + \epsilon_3) \sin^2(\Theta_1)}{1 - \frac{1}{\epsilon_3} (\epsilon_1 + \epsilon_3) \sin^2(\Theta_1)} \right) \right] \quad (2.74)$$

Für Metalle gilt für Frequenzen im infraroten Bereich, dass der Betrag der dielektrischen Funktion sehr groß wird ( $\epsilon_3 \rightarrow \infty$ ), da die Plasmafrequenz sehr viel größer als die Stoßrate ist (siehe Anhang (B.3)). Da das erste Medium hier Vakuum ist, wird wiederum  $n_1 = 1$  gesetzt. Damit lassen sich Gleichungen (2.73) und (2.74) vereinfachen zu

---

<sup>24</sup>siehe Abschnitt 3.4.

$$R_{\text{rel,s}} = 1, \quad (2.75)$$

$$R_{\text{rel,p}} = 1 - \frac{4\pi d \sin^2(\Theta_1)}{\lambda \cos(\Theta_1)} \text{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon_2} \right). \quad (2.76)$$

Die erhaltenen Gleichungen stellen eine Dünnschichtnäherung für Metallsubstrate dar. Durch die Gleichungen und die gemessenen Spektren ist es nun möglich, Rückschlüsse auf die optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien zu ziehen. Dieser Prozess, auch spektrale Rückrechnung<sup>25</sup> genannt, spielt eine wichtige Rolle bei der Auswertung der Ergebnisse.

## 2.4 Eigenschaften von Siliziumoxiden ( $\text{SiO}_x$ )

Siliziumoxide bestehen aus Silizium (Si) und Sauerstoff (O). Je nach Sauerstoffgehalt stellt man Siliziumoxide mit  $\text{SiO}_x$  dar, wobei  $0 \leq x \leq 2$  ist. Nach SCHNURRE [23] existieren nur bei reinem Silizium ( $x = 0$ ) und Siliziumdioxid stabile kondensierte Phasen. Um die Struktur von Siliziumoxiden zu beschreiben, wird häufig auf zwei Modelle zurückgegriffen. Das Random-Bonding-Modell (RBM) [24] beschreibt das Silizium-Sauerstoff-System als ein zufälliges Netz von Si-( $\text{Si}_{4-x}\text{O}_x$ )-Tetraedern ( $0 \leq x \leq 4$ ), das binomial verteilt ist (*single-phase*). Das zweite Modell, das Random-Mixture-Modell (RMM) [25], stellt das System hingegen als ein 2-Phasen-System (*two-phase-mixture*) dar. Zum einen existieren Si-( $\text{Si}_4$ )-Cluster und zum anderen Si-( $\text{O}_4$ )-Gruppen. Nur an den Zwischenzonen der verschiedenen Cluster gibt es eine Durchmischung beider Phasen. Das heißt, dass das System hauptsächlich aus reinen Silizium- und reinen Siliziumdioxidgruppen besteht. Jedoch sind beide Modelle idealisierte Extreme und können damit nur für bestimmte Phänomene herangezogen werden. Im folgenden werden die beiden Silizium-Sauerstoffsysteme mit Sauerstoffgehalt  $x = 2$  und  $x = 1$  näher betrachtet.

### 2.4.1 Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ )

Siliziumdioxid kann verschiedene Modifikationen annehmen, die in verschiedenen Temperaturbereichen Stabilität aufweisen (siehe Tabelle (2.1)). Die Siliziumatome liegen im allgemeinen in der  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung [27] vor. Bei Erhitzung kann sich der Kristall umstrukturieren. So ändert sich die trigonale Struktur von Quarz (auch  $\alpha$ -Quarz oder Tiefquarz genannt) bei Überschreitung der Temperatur von  $573^\circ\text{C}$  in eine hexagonale Struktur ( $\beta$ -Quarz oder Hochquarz) [28]. Bei Trydimit und Cristobalit gibt es auch

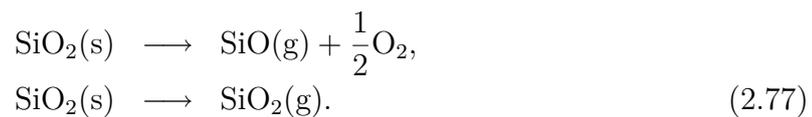
<sup>25</sup>Im Gegensatz zur spektralen Vorwärtsrechnung, bei der ein Spektrum durch ein vorgegebenes System und seiner Geometrie berechnet wird.

Form	Temperaturbereich der Stabilität
$\alpha$ -Quarz	bis $573^\circ\text{C}$
$\beta$ -Quarz	$573^\circ\text{C} - 870^\circ\text{C}$
$\beta$ -Trydimit	$870^\circ\text{C} - 1470^\circ\text{C}$
$\beta$ -Cristobalit	$1470^\circ\text{C} - 1728^\circ\text{C}$
Quarzglas	über $1728^\circ\text{C}$

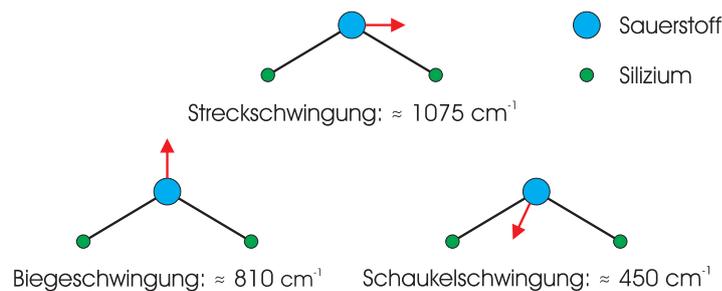
**Tabelle 2.1:** Temperaturbereich der Stabilität von ausgewählten verschiedenen Siliziumdioxidmodifikationen (aus [26]).

jeweils eine Modifikation in Tieftemperatur- ( $\alpha$ ) und eine in Hochtemperaturform ( $\beta$ ), wobei nur die letzte Phase stabil ist. Das  $\beta$ -Cristobalit hat dabei ein kubisches Kristallsystem und das  $\beta$ -Trydimit ein hexagonales [29].

Siliziumdioxid hat einen Tripelpunkt bei über  $1600^\circ\text{C}$  und verdampft kongruent [30], was bedeutet, dass das Restmaterial nach Verdampfung noch dieselbe Zusammensetzung besitzt wie zu Anfang. Bei der Verdampfung können zwei Reaktionen ablaufen [31]:



Dabei bezeichnet s die feste Phase und g die gasförmige. Jedoch spielt die untere Reaktionsgleichung (2.77) bei dem Verdampfungsprozess kaum eine Rolle [32] und wird daher nicht weiter betrachtet. Die Hauptdampfspezies in diesem Verdampfungsprozess sind Siliziummonoxid und Sauerstoff [33].



**Abbildung 2.19:** Charakteristische Banden des  $\text{SiO}_2$  im IR-Bereich (aus [34]).

Betrachtet man die IR-optischen Eigenschaften, dann zeichnen sich bei Transmissionsmessungen mit senkrechter Einfallrichtung drei charakteristische Banden im Spektrum ab [34]. Die wichtigste und am deutlichsten erkennbare Schwingung ist die sogenannte Streckschwingung (*engl.: stretching mode*), die bei einer Wellenzahl von etwa  $1075 \text{ cm}^{-1}$  auftritt (siehe Abb. (2.19)). Hier schwingt das Sauerstoffatom asymmetrisch zwischen

rocking mode [cm <sup>-1</sup> ]	bending mode [cm <sup>-1</sup> ]	stretching mode [cm <sup>-1</sup> ]	Literatur
450	800	1060-1080	[35] exp
457	810	1065-1076	[36] exp, theo
450	810		[34] exp
447	813	1062	[37] exp
		1082	[17] theo
		1072	[38] exp

**Tabelle 2.2:** Literaturwerte für die drei transversal optischen charakteristischen Schwingungsbanden von SiO<sub>2</sub> im IR. Dabei steht exp für experimentell und theo für theoretisch bestimmte Frequenzen.

den beiden Siliziumatomen in der Si-O-Si-Ebene hin und her. Bei ca. 800 cm<sup>-1</sup> tritt die Biegeschwingung (*bending mode*) auf. Dabei schwingt das Sauerstoffatom symmetrisch zu den Siliziumatomen. Die Schwingung bei ca. 450 cm<sup>-1</sup> ist die sogenannte Schaukel-schwingung (*engl.: rocking mode*), bei der sich das Sauerstoffatom aus der Ebene der Si-O-Si-Ebene hoch und runter bewegt. Jedoch haben die beiden letzteren keine so starken Absorptionsbanden. In Tabelle (2.2) sind verschiedene Literaturwerte für die drei transversal optischen Schwingungstypen von SiO<sub>2</sub> angegeben. Entsprechende Werte für die longitudinal optischen Absorptionsbanden sind in Tabelle (2.3) zu finden.

rocking mode [cm <sup>-1</sup> ]	bending mode [cm <sup>-1</sup> ]	stretching mode [cm <sup>-1</sup> ]	Literatur
507	820	1160	[36]
		1162	[39] exp
		1170; 1159,9	[38] exp theo

**Tabelle 2.3:** Literaturwerte für die drei longitudinal optischen charakteristischen Schwingungsbanden von SiO<sub>2</sub> im IR.

### 2.4.2 Siliziummonoxid (SiO)

Siliziummonoxid existiert nur in amorpher Form [40] und ist metastabil [23]. Nach FRIEDE *et al.* lässt sich SiO weder als *single-phase* (RBM) noch als *two-phase-mixture* (RMM) auffassen. Die Struktur der Siliziumoxide ist bis heute nicht zweifelsfrei geklärt. Aufgedampfte SiO-Filme im Vakuum haben eine gelblich, dunkelbraune bis schwarze Farbe [28, 40]. Die deutliche Absorptionsbande der Streckschwingung liegt bei 1000 cm<sup>-1</sup> [41, 42]. Dabei wurden die Literaturwerte durch Messungen aufgedampfter Filme bestimmt, die durch Verdampfen von festem SiO im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar - 10<sup>-7</sup> mbar) hergestellt wurden. Erhitzt man festes Siliziummonoxid, so ändert sich die Frequenz der Streckschwingung [43] und man kann eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen

beobachten [44, 45]. Dabei zerfällt das Siliziummonoxid in Si und  $\text{SiO}_2$  [40, 41, 46]. Dabei spielt es eine große Rolle, ob das Erhitzen unter neutralen Bedingungen oder Sauerstoffatmosphäre bzw. an Luft geschieht. Eine häufige Methode, Filme mit SiO oder  $\text{SiO}_x$  mit  $x > 1$  herzustellen, stellt das Bedampfen eines Substrates unter definierter Sauerstoffatmosphäre und definierter Aufdampftrate dar. Dabei bestimmen der Sauerstoffdruck und die Aufdampftrate, welchen Sauerstoffgehalt das Siliziumoxid auf dem Film besitzt.

Betrachtet man die Brechungsindizes, so sieht man, dass SiO einen höheren Wert ( $n_{\text{SiO}} = 1,99$ ) besitzt als  $\text{SiO}_2$  ( $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$ ) [42].

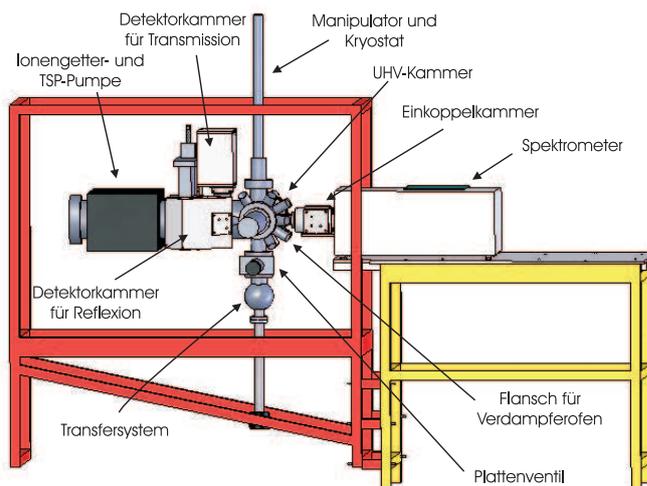


# 3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die einzelnen Apparaturen und Messmethoden erläutert. Weiterhin wird auf die Eigenschaften der verwendeten Substrate eingegangen.

## 3.1 UHV-Kammer

Die UHV-Apparatur ist in zwei Bausteine gegliedert (siehe Abb. 3.1). Der erste ist die UHV-Kammer, in der die Experimente stattfinden, und der zweite das Transfersystem, über das die Probe in die UHV-Kammer transferiert wird. Beide Kammern sind durch



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau der Gesamtapparatur

ein Plattenventil getrennt, so dass ein Proben transfer ohne Belüften der UHV-Kammer möglich ist. Der erreichbare Druck in der UHV-Kammer liegt bei ungefähr  $p_{UHV} \approx 1 \cdot 10^{-10}$  mbar, in der Transferkammer bei ca.  $p_{TK} \approx 1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Um so einen niedrigen Druck zu erhalten, werden geeignete Pumpen gebraucht. Das Transfersystem wird durch eine Turbomolekularpumpe, die UHV-Kammer sowohl durch eine Ionengitter- als auch durch eine Titansublimationspumpe (TSP) gepumpt. Der Druck wird mittels

Heißkathode und Ionengetterpumpe in der UHV-Kammer und mittels Kaltkathode im Transfersystem gemessen.

Der aus dem Spektrometer (BRUKER Tensor 27) kommende Infrarotstrahl wird mit Hilfe einer Einkoppelkammer in die UHV-Kammer eingeschleust und auf die Probe fokussiert (siehe Abbildung (3.2)). Um die Probe in der UHV-Kammer zu verfahren, dient ein Manipulator, der in jede der drei Raumrichtungen x, y und z beweglich ist, und ein Drehflansch, um die Probe bezüglich der IR-Strahlachse drehen zu können. Weiterhin ist es möglich, durch einen Kryostaten die Probe mit Flüssigstickstoff bis auf  $-180^{\circ}\text{C}$  zu kühlen. Das Heizen der Probe geschieht hingegen mit Elektronenstoß, worauf in Abschnitt (3.1.3) näher eingegangen wird. Um Probenmaterial auf das Substrat zu verdampfen, befindet sich ein Elektronenstrahlverdampfer in einem Winkel von  $34,09^{\circ}$  zum Infrarotstrahl vor der Probe, so dass es möglich ist, während des Verdampfens die Probe zu spektroskopieren. Diametral gegenüber des Verdampfers ist eine Quarzmikrowaage angebracht, mit der die Schichtdicke der verdampften und an der Quarzwaage kondensierten Teilchen bestimmt werden kann.<sup>1</sup> Daraus lässt sich dann mit Hilfe der Geometrie in der UHV-Kammer die Aufdampftrate auf dem Substrat ermitteln.

#### 3.1.1 Transmissionsgeometrie

In diesem und dem nächsten Abschnitt werden die Messgeometrien für die Transmissions- und Reflexionsmessungen in der UHV-Kammer beschrieben. Dabei wird nur kurz auf die Transmission eingegangen und sich etwas länger den Reflexionsmessungen gewidmet, da dieser Teil neu für die UHV-Kammer konstruiert worden ist.

Ein schematischer Aufbau der Messgeometrien ist in Abbildung (3.2) dargestellt. Die im folgenden verwendeten Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Komponenten des Aufbaus, die in dieser Abbildung dargestellt sind.<sup>2</sup> Der parallele Infrarotstrahl aus dem Spektrometer wird durch einen Planarspiegel (3) der Einkoppelkammer auf einen Parabolspiegel (5) gelenkt, durch den er dann auf die Probe in der Kammermitte fokussiert wird. Hinter der Probe weitet der Strahl dann wieder auf, trifft auf einen parabolischen Auskoppelspiegel (6) und wird dadurch wieder parallel. Durch einen weiteren Parabolspiegel (7) in der Detektorkammer wird letztendlich der Strahl auf den Detektor (9) fokussiert, um ein größtmögliches Signal zu erhalten. Das Spektrometer und die Einkoppelkammer werden mit Stickstoff oder mit Druckluft gespült werden, um die mit Wasser reagierenden Komponenten zu schonen. In den Detektorkammern herrscht ein Druck von etwa 8 mbar. Beide Bauteile sind jeweils mit einem KBr-Fenster<sup>3</sup> (8) von der UHV-Kammer getrennt.

---

<sup>1</sup>siehe auch Abschnitt (3.6)

<sup>2</sup>Komponenten, die nicht unmittelbar zur Messung genutzt werden, bleiben im weiteren unerwähnt.

<sup>3</sup>KBr: Kaliumbromid; Als Einkristall hat es eine hohe optische Transparenz zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  und eine geringe Wärmeausdehnung mit einem Schmelzpunkt bei  $730^{\circ}\text{C}$ . Hinzu kommt seine hohe Stabilität, die es erlaubt, ihn im UHV einzusetzen.

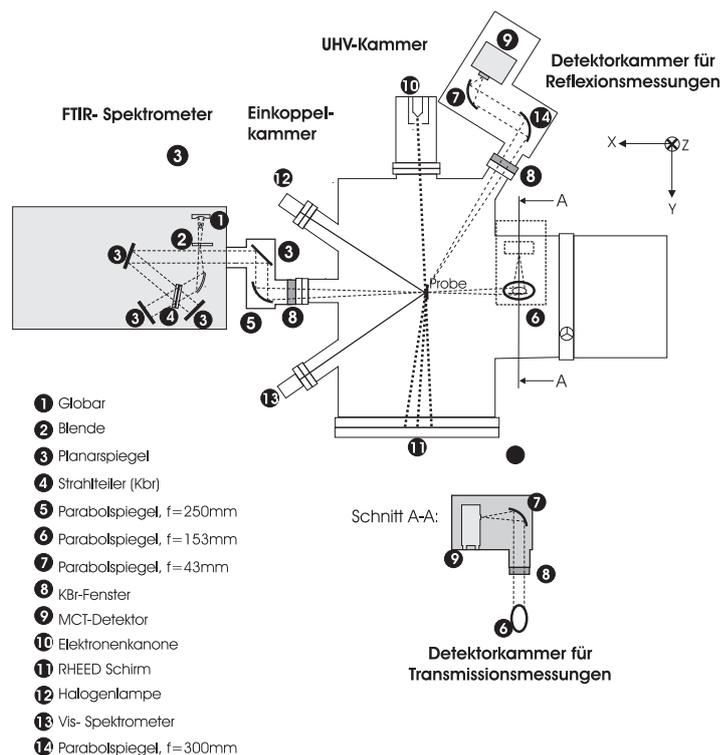


Abbildung 3.2: Der Strahlengang und die Geometrie der Gesamtapparatur.

### 3.1.2 Reflexionsgeometrie

Bei Reflexionsmessungen an der Probe wird am Strahlengang bis zur Probe nichts geändert, so dass ein Wechsel von Transmissions- zu Reflexionsmessungen und umgekehrt keine Veränderungen bezüglich der einfallenden Strahlung verursacht. Für die Messung in Reflexion muss die Probe jedoch um einen Winkel von  $72,1^\circ$  gedreht werden, damit die einfallende Strahlung auf einen Seitenflansch reflektiert wird, an dem die Detektorkammer installiert ist. Diese Geometrie erweist sich für den vorgegebenen Aufbau als die sinnvollste, da die übrigen zur Verfügung stehenden freien Flansche entweder keinen Platz für die daran anschließende Detektorkammer bieten oder sie eine so ungünstige Position innerhalb der Kammer besitzen, dass eine Reflexionsmessung nur mit Hilfe weiterer in die UHV-Kammer eingebauter Spiegel zu bewerkstelligen wäre. Somit verlässt die Strahlung die UHV-Kammer unter einem Winkel von etwa  $35^\circ$  zur IR-Strahlachse und wird dann von einem Parabolspiegel (14) in der neuen Detektorkammer reflektiert und in parallele Strahlung umgewandelt, bevor sie mit einem weiteren Parabolspiegel (7) auf den Detektor (9) fokussiert wird. Bei der Verwendung der Spiegel der Detektorkammer für Reflexionsmessungen wäre es auch möglich, nur einen Ellipsoidspiegel zu benutzen und somit Platz und Kosten zu sparen. Dieser hätte jedoch den Nachteil, dass er zwei feste Brennpunkte besitzt. Dadurch ist sein Standort in der Detektorkammer exakt vorgegeben und es müssten der Detektor und die Probe in seinen Brennpunkten fokussiert werden. Da dies praktisch nicht umsetzbar wäre, werden zwei Parabolspiegel

verwendet, wobei der erste auf die Probe und der zweite auf den Detektor fokussiert wird. Da zwischen den beiden Spiegeln die Strahlung parallel verläuft, beeinflussen sich die beiden Fokussierungen nicht. Die Konstruktion der Detektorkammer (siehe Anhang (A.2.1)) ist weitestgehend dem Design der Detektorkammer für Transmissionsmessungen nachempfunden, damit die bewährte Funktionalität erhalten bleibt und die Detektoren ohne Probleme für beide Detektorkammern verwendet werden können. Bei der Konstruktion wurde besonders Wert auf die Fokussierung gelegt.

#### 3.1.3 Probenhalter

Der Probenhalter ist ein Bauteil, dessen Funktion die Fixierung des Substrats im Strahlengang ist. Hinzu kommt, dass der Probenhalter so konstruiert werden kann, dass er mehrere Aufgaben erfüllt. In Abbildung (3.3) ist der verwendete Probenhalter in einer Seiten- und einer Frontalansicht dargestellt.<sup>4</sup> Dieser Probenhalter ist sowohl für Transmissions-, als auch für Reflexionsmessungen geeignet. Dazu ist in der Substrathalterung (4) ein Loch mit 3 mm Durchmesser vorhanden, so dass der Infrarotstrahl bei Transmissionsmessungen nur die Probe und nicht die Halterung durchstrahlt. Bei Reflexionsmessungen hat das Loch jedoch keine Auswirkungen, da das verwendete Substrat (10) aus Tantal besteht und eine Dicke von 0,7 mm aufweist.<sup>5</sup> Als Material für die Halterung wurde Molybdän benutzt, da es einen hohen Schmelzpunkt (2623°C) besitzt und somit ohne Probleme beim Hochheizen der Probe bis über 1000°C verwendet werden kann. Zudem ist es ein guter Leiter, was für das Heizen per Elektronenstoß von Bedeutung ist. Als alternative Möglichkeit des Heizens wäre eine Widerstandsheizung denkbar, die für Silizium als Substrat zwar funktionieren würde, jedoch für Tantal keine Alternative bietet.<sup>6</sup> Um mit Elektronenstoß zu heizen, wird ein handelsübliches Filament (5) aus einer Glühbirne benutzt, das durch Anlegen eines geeigneten Stromes<sup>7</sup> im UHV als Elektronenquelle dient. Legt man nun zwischen dem geerdeten Filament und der Substrathalterung eine positive Hochspannung<sup>8</sup> an, so werden die freien Elektronen in Richtung der Halterung beschleunigt und geben beim Auftreffen ihre Energie ab, so dass sich die Halterung und somit auch das Substrat erhitzen. Der Strom und die Hochspannung werden dabei über Pins (3) angelegt. Dazu muss der Probenhalter einen festen Kontakt zum Kryostaten haben, der mit entsprechenden Buchsen ausgestattet ist, die eine Durchführung aus dem UHV besitzen. Der Kontakt wird mittels einer Schraube am Kryostaten und einem Feingewinde im Kupferkonus (1) des Probenhalters hergestellt. Da die Berührungsflächen der beiden Bauteile aus Kupfer bestehen und Kupfer eine hohe thermische Leitfähigkeit aufweist, ist die Wärmeleitung zwischen die-

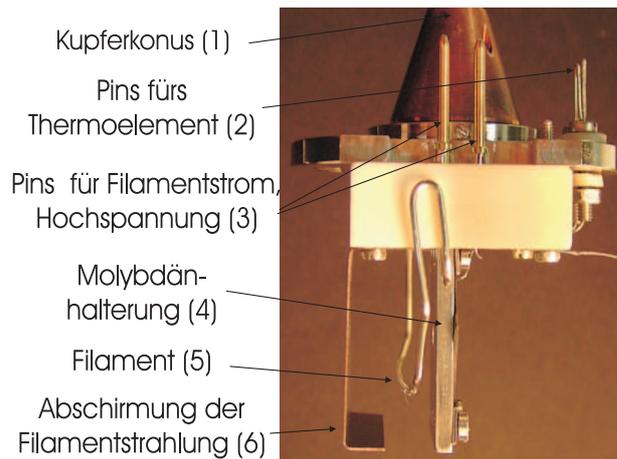
<sup>4</sup>Im folgenden werden die Zahlen in den Klammern auf die Komponenten der Abbildung bezogen.

<sup>5</sup>Die komplette einfallende Strahlung wird wegen der Metalleigenschaften zum größten Teil reflektiert, gestreut oder wegen der Dicke des Materials absorbiert.

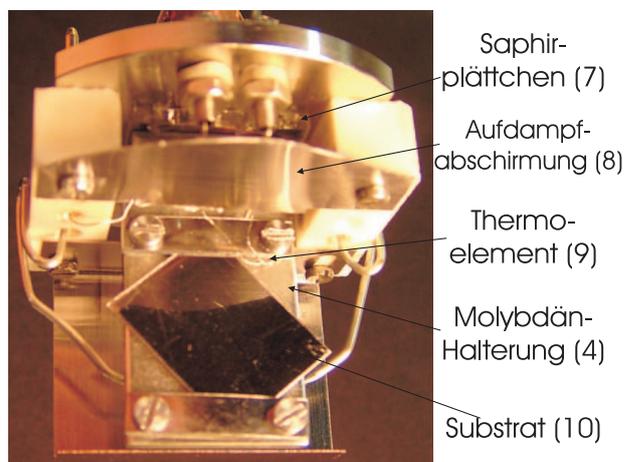
<sup>6</sup>Da Tantal als Metall ein guter Leiter ist und somit einen sehr kleinen Widerstand besitzt.

<sup>7</sup>Der Strom am Filament und damit die zugeführte Energie muss mindestens so hoch sein, dass die Elektronen die Austrittsarbeit überwinden können.

<sup>8</sup>Dazu wurde die Leitfähigkeit der Halterung benötigt.



(a) Seitenansicht



(b) Frontalansicht

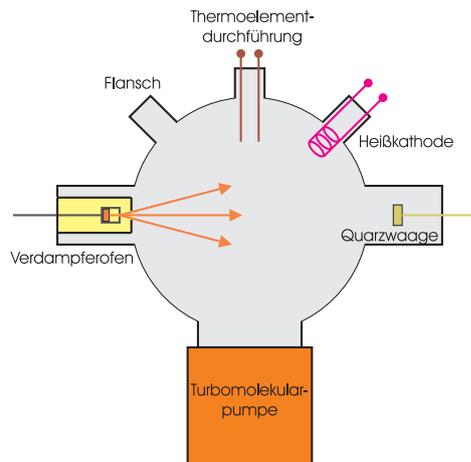
**Abbildung 3.3:** Der Probenhalter mit Tantal als Substrat.

sen Komponenten sehr hoch. Durch Kühlung des Kryostaten lässt sich somit auch eine Kühlung des Substrats realisieren. Beim Heizen des Substrats ist dies jedoch störend, da Energie durch Wärmeleitung verloren geht. Deswegen ist zwischen der Substrathalterung und der Kupferbefestigung ein Saphirplättchen (7) eingebaut, welches eine relativ gute thermische Leitfähigkeit bei tiefen und eine schlechte bei hohen Temperaturen aufweist. Die Temperatur des Substrats wird mit Hilfe eines Thermoelements<sup>9</sup> vom Typ K (9) gemessen, das auf der Halterung befestigt ist und durch entsprechende Pins (2) ausgelesen wird, die auch über den Kryostaten aus dem UHV geführt werden. Da die Molybdänhalterung auf Hochspannung gebracht wird, muss sie gut gegen die anderen Komponenten isoliert werden. Damit auch beim Aufdampfen auf das Substrat keine isolierenden Teile bedampft werden und dadurch möglicherweise leitend werden, ist eine Aufdampfabschirmung (8) an dem Probenhalter angebracht.

<sup>9</sup>Funktionsweise, siehe Anhang (A.1.2).

## 3.2 Test-UHV-Kammer

Eine zweite UHV-Kammer wurde benutzt, um Vorexperimente und die Temperatureichung der Verdampfertiegel<sup>10</sup> durchzuführen. Die Test-UHV-Kammer, in der ein Druck von  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar erreicht wird, besteht im wesentlichen aus einer Turbopumpe, einer Heißkathode, einer Quarzwaage (siehe auch Abschnitt (3.6)), einem Verdampferofen und einer Thermoelementdurchführung (siehe Abb. (3.4)). Das bietet die Möglichkeit, einzelne Bauteile gezielt zu prüfen, ohne andere bei eventuellen Unregelmäßigkeiten in Mitleidenschaft zu ziehen und ohne dass andere Bauteile die Messung beeinflussen. Der Verdampferofen ist an der Kammer diametral zur Quarzwaage angeordnet, damit



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau der Test-UHV-Kammer

möglichst viele verdampfte Teilchen auf die Quarzwaage treffen. Um daraus mit Hilfe der Gleichungen aus Abschnitt (2.1) den Dampfdruck zu bestimmen, müssen die Bemaßungen der Kammer bekannt sein. Die für die Messungen wichtigen Abmessungen sind im Anhang (A.2.2) zu finden.

## 3.3 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) ist ein wichtiges Element zur Messung der Phononenschwingungen der zu untersuchenden Proben. Sie bietet die Möglichkeit, ein kontinuierliches Spektrum über einen großen Wellenzahlenbereich zu erhalten. In Abbildung (3.5) ist das Prinzip der FTIR-Spektroskopie schematisch dargestellt. Das Frequenzspektrum der IR-Quelle wird mittels MICHELSON-Interferometer in zwei Strahlen mit Gangunterschied  $\Delta x$  zerlegt. Durch einen festen und einen beweglichen Spiegel ist es möglich, verschiedene Gangunterschiede zu

<sup>10</sup>siehe Abschnitt 4.1

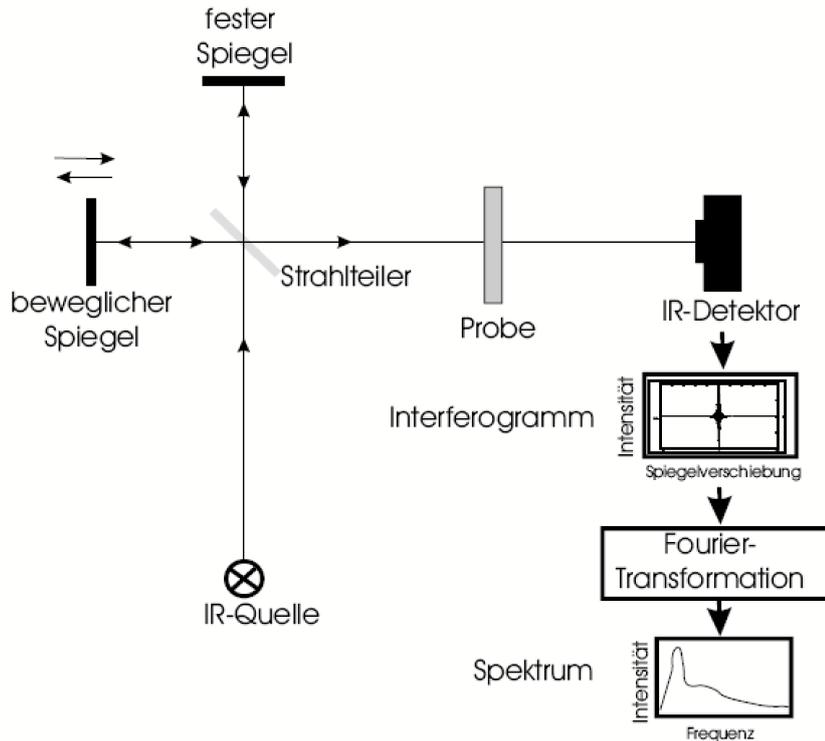


Abbildung 3.5: Prinzip der FTIR-Spektroskopie

erzeugen. Dabei fungiert ein Kaliumbromidkristall als Strahlteiler. Nimmt man eine monochromatische Welle der Form

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

an, wobei  $k$  die Wellenzahl bezeichnet, dann folgt für die Überlagerung beider Strahlen

$$\mathbf{E}(x, t) = \frac{\mathbf{E}_0}{2} e^{i(kx - \omega t)} (1 + e^{ik\Delta x}).$$

Damit ergibt sich die Intensität  $I$  am Detektor zu

$$I(\Delta x) = |\mathbf{E}|^2 = \frac{\mathbf{E}_0^2}{2} (1 + \cos(k\Delta x)).$$

Da die IR-Quelle thermisch strahlt, also polychromatisch ist, wird über alle Wellenzahlen integriert.

$$I(\Delta x) = \int_0^{\infty} I(k) (1 + \cos(k\Delta x)) dk = \int_0^{\infty} I(k) dk + \int_0^{\infty} I(k) \cos(k\Delta x)$$

Durch Fouriertransformation des nicht konstanten rechten Terms ergibt sich die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl, anstatt vom Gangunterschied.

$$I(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta x) e^{ikx} d\Delta x \quad (3.1)$$

Dabei wird  $I(k)$  hauptsächlich durch die thermische Strahlungsquelle, den Detektor und äußere Einflüsse bestimmt. Damit diese Effekte verschwinden und man nur den Einfluss der zu untersuchenden Schwingungen erhält, benutzt man die relative Transmission oder Reflexion, bei der das gemessene Spektrum  $P_{R,T}(\omega)$  im Verhältnis zu einem vorher bestimmten Referenzspektrum  $R_{R,T}(\omega)$  betrachtet wird. Die relative Transmission bzw. Reflexion ist dann<sup>11</sup>

$$T_{\text{rel}}(\omega) = \frac{P_T(\omega)}{R_T(\omega)}, \quad R_{\text{rel}}(\omega) = \frac{P_R(\omega)}{R_R(\omega)}. \quad (3.2)$$

In der Infrarotspektroskopie ist  $\omega$  eine gängige Bezeichnung für die Wellenzahl. Sie wird häufig anstatt  $k$  verwendet und hat die Einheit  $\text{cm}^{-1}$ . Der Frequenzbereich des Spektrometers liegt zwischen  $400 \text{ cm}^{-1}$  und  $7500 \text{ cm}^{-1}$ . Als Referenz wird oft ein Leerkanalspektrum<sup>12</sup> oder ein Spektrum des unbedampften Substrats verwendet.

Der verwendete Detektor ist ein sogenannter MCT-Detektor<sup>13</sup>. Um Infrarotstrahlung zu detektieren gibt es grundsätzlich zwei Arten von Detektoren: thermische Detektoren und Quantendetektoren. Thermische Detektoren reagieren auf Strahlungsleistung [47] und sind deshalb von der Wellenlänge unabhängig, jedoch haben sie eine im Vergleich zu Quantendetektoren langsame Ansprechzeit und ein geringeres Nachweisvermögen. Die Quantendetektoren, zu denen auch der MCT-Detektor gehört, basieren auf dem Photoeffekt und sind wellenlängenabhängig. Im Falle des MCT-Detektors werden halbleitende Elemente als Detektormaterial benutzt. Ein Lichtquant hebt ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband und kann so als gemessener Strom detektiert werden. Dabei ist jedoch die Bandlücke des Detektormaterials das begrenzende Element bezüglich kleiner Wellenzahlen. Bei zu geringen Wellenzahlen, d.h. zu kleiner Energie der Photonen, können die Elektronen nicht mehr ins Leitungsband gehoben werden und der Detektor wird "blind". Je kleiner aber die Bandlücke ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen thermisch angeregt werden und somit das

<sup>11</sup>Der Index R steht für Reflexion, T für Transmission.

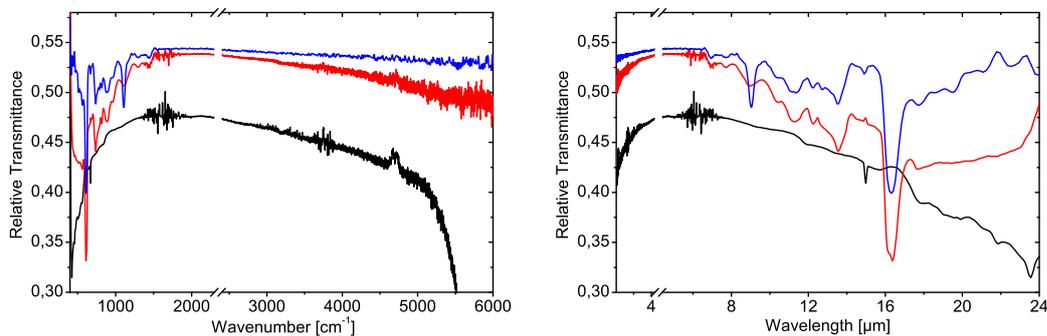
<sup>12</sup>Ein Leerkanalspektrum bezeichnet ein Spektrum, das nur durch die Eigenschaften des Aufbaus wie Geometrie, Globar oder Detektor, ohne Probe oder Substrat entsteht.

<sup>13</sup>Quecksilber-Cadmium-Telluride (engl.: *Mercury-Cadmium-Telluride*)

Signal-Rausch-Verhältnis verzerren. Um dem entgegenzuwirken, muss der Detektor mit Flüssigstickstoff gekühlt werden. Je kühler der Detektor ist, desto langwelliger ist der Empfindlichkeitsbereich und desto geringer ist die benötigte Energie für einen Übergang vom Valenz- ins Leitungsband. Der hier verwendete Detektor hat eine untere Grenze von ca.  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4 Eigenschaften der Substrate

Im folgenden werden die verwendeten Substrate beschrieben. Silizium und Germanium wurden für Transmissionsmessungen und Tantal für die Reflexionsmessungen benutzt.



**Abbildung 3.6:** Die relativen Transmissionsspektren von Silizium CZ (blau), Silizium FZ (rot) und Germanium (schwarz) mit Vakuumreferenz. Die Achsenunterbrechung bei  $2350\text{ cm}^{-1}$  dient der Ausklammerung der  $\text{CO}_2$ -Schwingungsbande. Die Banden bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$  sind durch Wassermoleküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ) im Strahlengang des Spektrometers verursacht.

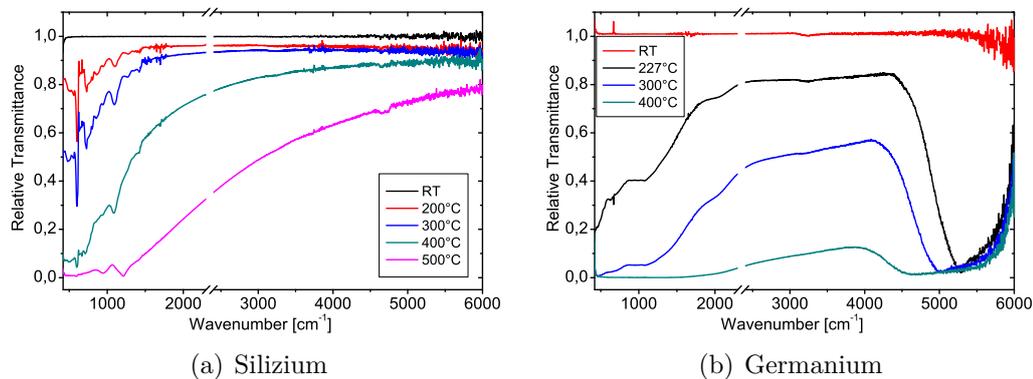
#### 3.4.1 Silizium (Si)

Silizium ist ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von  $E_g = 1.12\text{ eV}$  ( $\approx 9000\text{ cm}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur. Es kristallisiert in der Diamantgitterstruktur mit Gitterkonstante  $a = 5.413\text{ \AA}$  [48], besitzt also eine zweiatomige Basis in einem kubisch flächenzentriertem Bravaisgitter. Das verwendete Silizium ist ein beidseitig polierter Silizium (111)-Wafer, der mit dem Float-Zone-Verfahren (FZ) hergestellt wird. Der Vorteil gegenüber Siliziumwafern, die mit dem häufiger angewandten CZOCHRALSKI-Verfahren (CZ)<sup>14</sup> hergestellt werden, ist seine höhere Reinheit und sein höherer spezifischer Widerstand. Hinzu kommt, dass der  $\text{SiO}_2$ -Anteil im Wafer geringer ist, wie in Abbildung (3.6) bei ca.  $1080\text{ cm}^{-1}$  oder  $9,25\text{ }\mu\text{m}$  deutlich zu erkennen ist. Die Achsenunterbrechungen in den

<sup>14</sup>Mehr zu den beiden Verfahren, siehe [49].

### 3 Experimentelle Grundlagen

Spektren bei ca.  $2350\text{ cm}^{-1}$  dienen der Ausklammerung der  $\text{CO}_2$ -Schwingungsbande. Die Banden um  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$  sind durch Wassermoleküle im Strahlengang des Spektrometers bedingt. Da in den Experimenten Siliziumoxide ( $\text{SiO}_x$ ) auf das Substrat aufgedampft werden, ist natürlich besonders die Entwicklung der  $\text{SiO}_x$ -Absorption von Bedeutung. Je geringer nun der  $\text{SiO}_2$ -Anteil im Substrat ist, desto höher ist die Genauigkeit der Messung bei den Wellenzahlen der Absorptionbanden von  $\text{SiO}_2$ . Eine weitere wichtige Eigenschaft des Siliziums ist sein hoher Schmelzpunkt. Er liegt bei  $1415^\circ\text{C}$  [50] und ermöglicht somit das Tempern auf über  $1000^\circ\text{C}$ . Der Brechungsindex von Silizium für Wellenzahlen kleiner als  $1600\text{ cm}^{-1}$  [51] ist im wesentlichen konstant und hat den Wert 3,418. Die Transmission von infraroter Strahlung durch die hier verwendeten Siliziumwafer beträgt etwa 50%.



**Abbildung 3.7:** Das Verhalten der relativen Transmission der Substrate in Abhängigkeit der Temperatur. Das Referenzspektrum ist jeweils das Substrat bei Raumtemperatur.

#### 3.4.2 Germanium (Ge)

Germanium ist wie Silizium ein indirekter Halbleiter. Das verwendete Germanium hat eine (100) Oberfläche und ist beidseitig poliert. Der Vorteil gegenüber Silizium ist, dass Germanium keine Multiphononenabsorptionsbanden [52] im Bereich zwischen  $500\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  besitzt. Jedoch liegt der Schmelzpunkt von Germanium bei nur  $937^\circ\text{C}$ , was ein Tempern auf sehr hohe Temperaturen unmöglich macht. Weiterhin besitzt Germanium bei einer Wellenlänge von  $9\text{ }\mu\text{m}$  einen Brechungsindex von 4,00 [53]. Der Brechungsindex des Substrats hat nach Gleichung (2.72) einen Einfluss auf die relative Transmission. Je höher der Brechungsindex ist, desto kleiner ist die Änderung der gemessenen relativen Transmission. Das hat zur Folge, dass die auftretenden Absorptionsbanden auf den beiden betrachteten Substraten unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Hinzu kommt, dass Germanium im Vergleich zu Silizium eine kleinere Bandlücke von  $E_g = 0,661\text{ eV}$  ( $\approx 5331\text{ cm}^{-1}$ ) [54] bei Raumtemperatur besitzt. Das führt dazu, dass

schon bei niedrigeren Temperaturen die Transmission infolge von Interbandübergängen zurückgeht. Abbildung (3.7) zeigt das Verhalten der beiden Substrate Silizium und Germanium bei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt, dass bei Germanium die Transmission deutlich schneller abnimmt als bei Silizium. Bei Erhöhung der Temperatur

<b>Brendeloszillatoren</b>			
Resonanzfrequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Oszillatorenstärke [cm <sup>-1</sup> ]	Dämpfung [cm <sup>-1</sup> ]	Breite der Gaußverteilung [cm <sup>-1</sup> ]
1311,2	2,6	1,25	30,00
782,3	2,5	0,40	9,95
<b>Drudemodell</b>			
Plasmafrequenz [cm <sup>-1</sup> ]		Dämpfung [cm <sup>-1</sup> ]	
53,5		310,37	
<b>Rauhe Grenzfläche</b>			
C1		C2	
1,0301		99318	

**Tabelle 3.1:** Hinzugefügte Variablen mit Werten der Fitparametern für die Annäherung an das Transmissionsspektrum für Silizium FZ.

wird das Abfallen der relativen Transmission bei kleinen Wellenzahlen durch das Anwachsen der freien Ladungsträger verursacht. Je höher die Ladungsträgerkonzentration ist, desto höher ist auch die Plasmafrequenz (siehe Gleichung (2.41) und damit die Grenzfrequenz für die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung im Halbleiter. Bei größeren Wellenzahlen hingegen sieht man nur bei Germanium ein Abnehmen der relativen Transmission, was durch die kleinere Bandlücke bedingt ist. Anhand der Abbildung (3.6 links) sieht man gut den Einbruch der relativen Transmission bei etwa 5300 cm<sup>-1</sup>. Hier kommt es zu Interbandübergängen. Bei steigender Temperatur sieht man eine Verschiebung der Absorptionskante in Richtung kleinerer Wellenzahlen, was daher rührt, dass die Bandlücke mit steigender Temperatur kleiner wird [54].

Um die Transmissionsspektren von Silizium und Germanium mit Vakuumreferenz zu beschreiben, wurden sie mit Hilfe der Software SCOUT<sup>15</sup> angefitet. Das Transmissionsspektrum des verwendeten Siliziums FZ wurde zuerst durch ein Siliziumfit aus der optischen Datenbank der Software angenähert und mit zwei Brendeloszillatoren, einem Drudemodell und einer rauhen Grenzfläche auf der Rückseite des Substrates erweitert. Ein Brendeloszillator besteht aus einem Satz harmonischer Oszillatoren, die um die Resonanzfrequenz gaußverteilt sind. Durch Änderung der freien Parameter des Brendeloszillators ist es möglich, jede Linienform zwischen einer Gaußverteilung und einer Lorentzverteilung zu erhalten. Um die Dotierung des Siliziums zu beschreiben, wurde ein Drudemodell in den Fit miteinbezogen. Desweiteren wurde noch eine raue Oberfläche

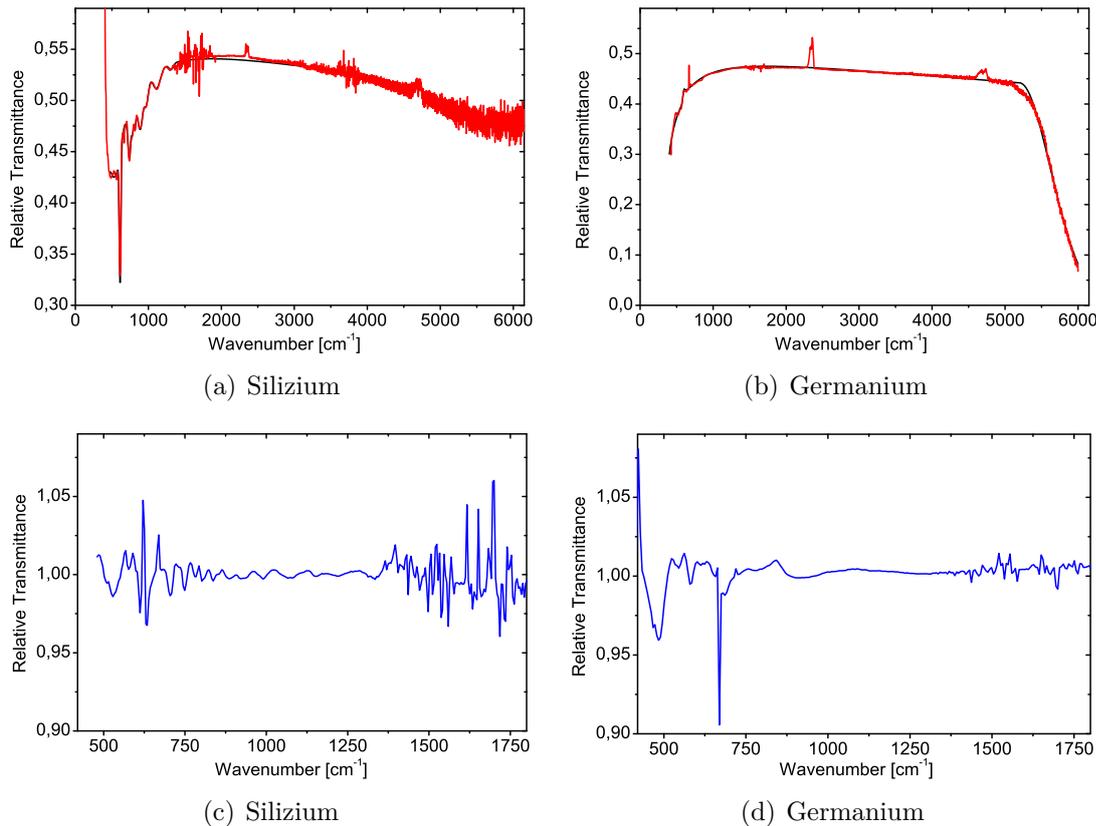
<sup>15</sup>SCOUT ist eine kommerzielle Software für die Simulation und Analyse optischer Spektren.

<b>Brendeloszillatoren</b>			
Resonanz- frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatoren- stärke [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Dämpfung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Breite der Gaußverteilung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
549	17	3421	914
<b>Dielektrischer Hintergrund <math>\epsilon_\infty</math></b>			
Realteil		Imaginärteil	
16,20		0	
<b>Drudemodell</b>			
Plasmafrequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Dämpfung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
1183		1,29	
<b>OJL2-Modell (Interbandübergänge)</b>			
Stärke des Übergangs [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bandlücke [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Dämpfung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Abfall [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0,23	5201	0,38	121216
<b>Rauhe Grenzfläche</b>			
C1		C2	
1,04		79535	

**Tabelle 3.2:** Variablen mit Werten der Fitparametern für die Annäherung an das Transmissionsspektrum für Germanium.

angenommen, um die Streuverluste an der Rückseite des Substrats zu berücksichtigen. Eine Beschreibung aller verwendeter Fitfunktionen ist in Abschnitt (3.5) zu finden. In Tabelle (3.1) sind die Werte der Fitparameter der hinzugefügten Variablen dargestellt. Die Parameter der ursprünglichen Fitfunktion aus der Datenbank sind in Anhang (A.1.4) abgebildet. Das Germaniumspektrum wurde unter Verwendung von fünf Annahmen gefittet. Zuerst wurde der dielektrische Hintergrund aus der Literatur [54] übernommen. Zweitens wurde ein Drudemodell für die Dotierung und ein OJL2-Modell für Interbandübergänge angenommen. Das OJL2-Modell berücksichtigt dabei als Parameter die Bandlücke, die Stärke der Übergänge, die Dämpfung und einen Abfall des Imaginärteils bei hohen Frequenzen. Wie beim Silizium wird auch beim Germanium eine raue Grenzfläche auf der Rückseite des Substrates, sowie ein Brendeloszillator angenommen. Die Werte der Fitparameter für Germanium sind in Tabelle (3.2) angegeben. Abbildung (3.8) stellt die Transmissionsspektren von Silizium und Germanium mit ihrer jeweiligen Fitfunktion dar. Um die Abweichung der Fitfunktion von den Spektren aufzuzeigen, wurde die Fitfunktion durch das gemessene Spektrum geteilt. Man kann erkennen, dass beide Fitfunktionen besonders im Bereich zwischen  $750 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  kaum von dem Spektrum abweichen (weniger als 1%). Das ist wichtig für die spätere Analyse der Absorptionsbanden der Streckschwingung von Siliziumoxiden, die sich zwischen

$1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1080\text{ cm}^{-1}$  befinden.



**Abbildung 3.8:** a), b) zeigen das gefittete (schwarz) und das gemessene (rot) Spektrum mit Vakuumreferenz im Vergleich; c), d) stellen die Relativspektren (Verhältnis vom gefittetem zum gemessenen Spektrum) dar. Die scharf definierte Absorptionsbande bei etwa  $670\text{ cm}^{-1}$  stellt dabei ein Artefakt der IR-Quelle dar, die Banden bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sowie bei  $3700\text{ cm}^{-1}$  sind durch  $\text{H}_2\text{O}$  und die Schwingungsbande bei etwa  $2350\text{ cm}^{-1}$  durch Kohlenstoffdioxid im Strahlengang des Spektrometers verursacht.

### 3.4.3 Tantal (Ta)

Das Element Tantal ist ein Metall mit kubisch raumzentrierter Gitterstruktur. Es besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt ( $3017^\circ\text{C}$ ). Damit eignet es sich besonders gut zum Tempern mit sehr hohen Temperaturen. Ein weiterer Vorteil von Tantal ist, dass das Material im Gegensatz zu anderen Metallen mit hohen Schmelzpunkten wie Molybdän, Rhenium oder Wolfram weich und damit leichter zu bearbeiten ist. Aus diesem Grunde wurde Tantal auch zur Herstellung der Verdampfertiegel verwendet. Da Tantal eine hohe Leitfähigkeit besitzt, ist auch sein Reflexionsvermögen hoch, so dass Tantal ein geeignetes Substratmaterial für Reflexionsmessungen darstellt.

### 3.5 Fitfunktionen

Um die gemessenen Spektren zu modellieren, wurde auf die Software SCOUT zur Simulation und Analyse optischer Spektren zurückgegriffen. Das Programm nähert ein aus den Fitparametern errechnetes Spektrum dem gemessenen an, indem es die Abweichungen minimiert. Für die hier verwendeten Modellierungen wurden folgende Fitfunktionen und Parameter verwendet:

- **Brendeloszillator:** Er besteht aus einem Satz harmonischer Oszillatoren (siehe Abschnitt (2.2.2)), die um die Resonanzfrequenz gaußverteilt sind. Durch Änderung der freien Parameter des Brendeloszillators ist es möglich, jede Linienform zwischen einer Gaußverteilung und einer Lorentzverteilung zu erhalten. Brendeloszillatoren sind im allgemeinen für ungeordnete Systeme nützlich. In amorphen Festkörpern wird erwartet, dass die Schwingungen einer statistischen Verteilung folgen. Die Frequenzen sind dabei abhängig von vielen Parametern der lokalen Umgebung des Systems (Bindungslängen, -winkeln, usw.). Nimmt man an, dass diese Parameter auch einer statistischen Verteilung unterliegen, dann ergibt sich, dass die Superposition ihrer Effekte um die Resonanzfrequenz GAUSSverteilt ist [55].<sup>16</sup> Im Extremfall eines kristallinen Festkörpers nimmt der Brendeloszillator die Form eines Lorentzoszillators wie in Abschnitt (2.2) an. Da SiO nicht kristallin ist [23], wurden die Schwingungen mit Brendeloszillatoren simuliert (siehe Abschnitt (4.3.1)). Die Suszeptibilität ist gegeben durch [55]

$$\chi_{j,\text{Brendel}}(\omega) = \frac{1}{2\pi\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\omega_{0,j})^2}{2\sigma_j^2}} \frac{\Omega_{p,j}^2}{x^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} dx$$

$\chi$  : Suszeptibilität

$\sigma$  : Breite der Gaußverteilung

$\gamma$  : Dämpfung

$\Omega_p$  : Oszillatorenstärke

$\omega_0$  : Resonanzfrequenz

- **Rauhe Grenzfläche:** Sie berücksichtigt die Streuverluste an einer Grenzschicht. Dabei wird mit der frequenzabhängigen Funktion  $\frac{C1}{1+\frac{\omega}{C2}}$  multipliziert, wobei  $C1$  und  $C2$  frei wählbare Parameter sind.
- **Konstanter dielektrischer Hintergrund  $\epsilon_\infty$ :** Dieser beschreibt das Verhalten für große Frequenzen (siehe Abschnitt (2.2.1)). Freie Parameter sind ein konstanter Real- und Imaginärteil. Bei den hier betrachteten Fällen ist der Imaginärteil immer Null, so dass die Beziehung  $n^2 = \epsilon_\infty$  gilt [56].

<sup>16</sup>Das GAUSSmodell kann als Superposition gedämpfter harmonischer Oszillatoren verstanden werden, dessen Resonanzfrequenzen einer GAUSSverteilung folgen.

- **Drudemodell:** Dieses Modell dient zur Beschreibung der freien Elektronen der Dotierung aufgrund von Verunreinigungen im Substrat. Die freien Parameter sind sowohl die Dämpfung als auch die Plasmafrequenz (siehe auch Abschnitt (2.2)):

$$\chi_{\text{Drude}}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}$$

$\omega_p$  : Plasmafrequenz  
 $\gamma$  : Dämpfung

- **OJL2-Modell:** Mit diesem Modell werden die Interbandübergänge beschrieben. Die Absorption einer Schicht der Dicke  $d$  ist proportional zu  $e^{-\alpha d}$ . Das verwendete Modell [57] beschreibt den Absorptionskoeffizienten  $\alpha = D^2 J$  mit dem Übergangsmatrixelement  $D$  und der Gesamtzustandsdichte (*joint density-of-states*)  $J$ , die von folgenden Parametern abhängt:
  - Stärke des Übergangs: ist abhängig von der Zustandsdichte der Bänder.
  - Bandlücke: Energie, die für einen Übergang vom Valenz- ins Leitungsband nötig ist.
  - Dämpfung: beschreibt ein exponentielles Abfallen der Zustandsdichte an der Bandkante.
  - Abfall: bezeichnet einen empirischen Faktor, der benötigt wird, damit der Imaginärteil der dielektrischen Funktion für hohe Frequenzen verschwindet.

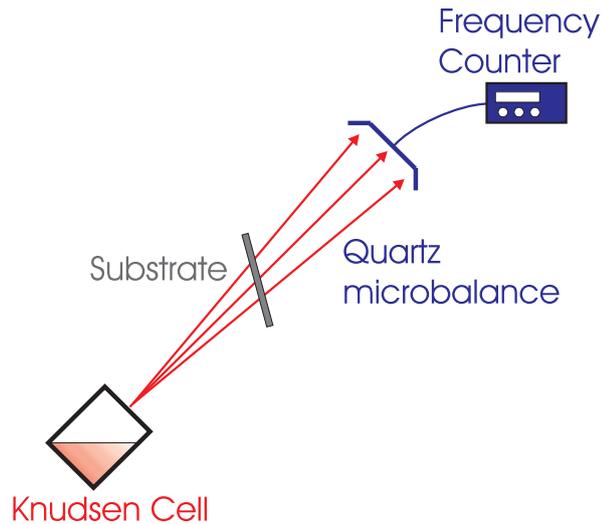
## 3.6 Quarzmikrowaage

In diesem Abschnitt wird die Methode der Schichtdickenmessung mittels Quarzmikrowaage (oder einfach: Quarzwaage) erläutert. Bevor man das Probenmaterial auf das Substrat verdampfen lässt, bestimmt man üblicherweise die Aufdampfrate<sup>17</sup>. Mit Einbeziehung der geometrischen Gegebenheiten des Aufbaus<sup>18</sup> kann man dadurch die Schichtdicke auf dem Substrat während des Verdampfens<sup>19</sup> bestimmen (siehe Abb. (3.9)). Die Quarzwaage besteht im wesentlichen aus einem Quarzkristall und zwei angelegten Elektroden, die den Quarz zum Schwingen anregen. Ein großer Vorteil von Schwingquarzen ist deren hohe Güte und Frequenzstabilität. Zur Messung der Schichtdicke auf der Quarzwaage wird der reziproke piezoelektrische Effekt von Quarz ausgenutzt. Der piezoelektrische Effekt beschreibt das Bilden von elektrischer Ladung an der Oberfläche piezoelektrischer Materialien durch Druck, Zug oder Torsion. Umgekehrt bewirkt

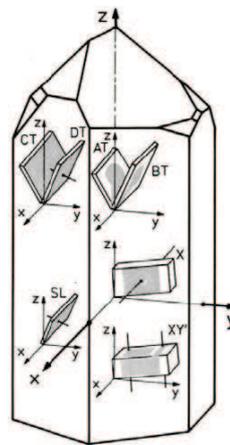
<sup>17</sup>Schichtdicke [nm] pro Zeiteinheit; bei der Bestimmung wird ein homogener Film im Gegensatz zur genauen Schichtdickenverteilung (wie in Abschnitt (2.1) beschrieben) zur Vereinfachung vorausgesetzt. Diese Annahme ist hinreichend genau, wenn die Quarzwaage weit genug vom Verdampfer entfernt positioniert ist und somit die Fläche der Quarzwaage klein ist gegenüber der Kugeloberfläche mit dem Abstand als Radius.

<sup>18</sup>Ermittlung des Toolingfaktors.

<sup>19</sup>Dabei muss die Verdampfungsrate natürlich konstant gehalten werden.



**Abbildung 3.9:** Geometrie des Aufbaus zur Bestimmung der Aufdampftrate.

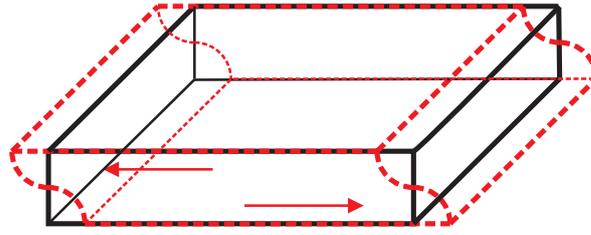


**Abbildung 3.10:** Verschiedene Schnitte des Quarzkristalls (aus [58]).

das Anlegen eines elektrischen Feldes auch eine Deformation des Materials, was als reziproker piezoelektrischer Effekt bezeichnet wird und hier ausgenutzt wird. An den Elektroden auf dem Schwingquarz wird eine Wechselspannung angelegt, die eine Resonanzschwingung des Quarzes bewirkt. Bei dem hier verwendeten Quarzkristall handelt es sich um einen AT-Schnitt-Quarz (siehe Abb. 3.10). Dieser zeichnet sich besonders durch seine geringe Temperaturabhängigkeit bezüglich der Resonanzfrequenz im Bereich<sup>20</sup> von 0°C - 50°C aus [33]. Bei Anregung des Quarzes vollführt er eine Dickenscherschwungung<sup>21</sup>, die in Abbildung (3.11) schematisch dargestellt ist. Ein weiterer Vorteil des AT-Schnitt-Quarzes ist, dass die Resonanzfrequenz nicht nur von der Plattendicke

<sup>20</sup>Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz für verschiedene AT-Schnittwinkel, siehe Anhang (A.3.1).

<sup>21</sup>engl.: *thickness-shear-mode*



**Abbildung 3.11:** Die Dickenschersungsschwingung des AT-Schnitt-Quarzes.

des Quarzes, sondern auch von der aufgetragenen Fremdschicht abhängt, so dass die Quarzwaage zum Messen beliebiger Materialien verwendet werden kann. Bei Annahme einer homogenen Schicht mit Masse  $m$  und einer Quarzplattendichte  $\rho$  mit Fläche  $F$  ist die Schichtdicke  $d$  gegeben als

$$d = \frac{m}{F\rho}.$$

Nach SAUERBREY [59] hängt die Frequenzänderung  $\Delta f$  mit der Schichtdickenänderung  $\Delta d$  wie folgt zusammen:

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{\rho F d}. \quad (3.3)$$

Das heißt, die Frequenz ändert sich mit der aufgetragenen Masse  $\Delta m$ . Die Frequenz  $f$  bezeichnet hierbei die anfängliche Resonanzfrequenz. Durch Einführung der Frequenzkonstanten  $N = fd$ , der Schichtwägemempfindlichkeit  $C = \frac{f^2}{N\rho}$  und der Dichte  $\rho_m$  der aufgedampften Masse ergibt sich die Gleichung

$$\Delta f \frac{1}{C} = \frac{\Delta m}{F} = \rho_m \Delta d. \quad (3.4)$$

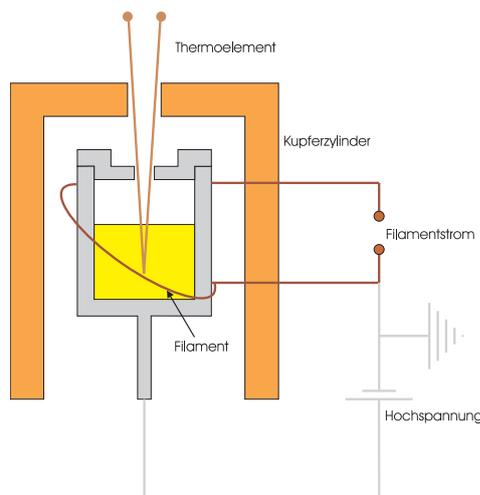
Bei der hier verwendeten kreisförmigen AT-Schnitt-Quarzplatte mit Eigenfrequenz bei 6 MHz und einem Durchmesser von 8 mm beträgt die Frequenzkonstante 1670 kHz mm [59] und die Schichtwägemempfindlichkeit  $8,13 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{g}$ . Das bedeutet, dass bei einer Dichte von  $1 \text{ g/cm}^3$  des Probenmaterials eine Frequenzänderung von 1 Hz einer Schichtdicke von  $1,23 \text{ \AA}$  entspricht.<sup>22</sup> Der verwendete Frequenzzähler arbeitet bis auf eine Genauigkeit von 0,1 Hz, damit ist dann eine Schichtdickenauflösung bis zu  $0,123 \text{ \AA}$  möglich. Zur Stabilisierung der Frequenzmessung wird die Quarzwaage wassergekühlt.

<sup>22</sup>Dazu betrachte man den Kehrwert der Schichtwägemempfindlichkeit und beachte die Längeneinheiten.

### 3.7 Temperaturmessung des Verdampfertiegels

Um Materialien zu verdampfen, wird ein Elektronenstoßverdampfer verwendet. Im Innern des Verdampfers befindet sich eine Knudsenzelle (Verdampfertiegel), die wie der Probenhalter in Abschnitt (3.1.3) durch Elektronenstoß geheizt wird. Damit die unmittelbare Umgebung sich nicht zusätzlich aufheizt<sup>23</sup>, ist die Knudsenzelle von einem wassergekühlten Kupferzylinder umgeben (siehe Abb. 3.12).

Die direkte Bestimmung der Temperatur innerhalb des Verdampfertiegels lässt sich



**Abbildung 3.12:** Innerer Aufbau des Elektronenstoßverdampfers.

während des Verdampfens nur sehr schwer realisieren, da der Verdampfertiegel eine Knudsenzelle mit nur sehr kleiner Öffnung darstellt und zur Temperaturmessung ein Thermoelement innerhalb des Tiegels angebracht werden müsste, was nur durch die Verdampferöffnung möglich wäre. Da die Temperatur des Tiegels direkt von der angelegten Leistung<sup>24</sup> abhängt, kann man die Leistung als indirekte Temperaturmessung verwenden. Um sie zu regeln, genügt es, die Leistung zu kontrollieren. Dies lässt sich am besten durch Regelung der Spannung erreichen, da sich diese im Gegensatz zum Stromfluss und zum Filamentstrom relativ fein über einen großen Bereich einstellen lässt. Dabei ist natürlich ein geeigneter Filamentstrom zu wählen, so dass erstens überhaupt Elektronen den Tiegel erreichen können<sup>25</sup> und zweitens nicht zu viele Elektronen auf den Tiegel beschleunigt werden.<sup>26</sup> Da die Temperaturmessung wichtig für die Bestimmung des Gleichgewichtsdampfdrucks innerhalb der Knudsenzelle (siehe Abschnitt (2.1)) ist, ist ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Leistung nötig. Dazu wird ein Thermo-

<sup>23</sup>Dadurch könnten Moleküle desorbieren, die sich an der Wand befinden, und somit das UHV verschlechtern.

<sup>24</sup>Leistung  $P = UI$  mit angelegter Hochspannung  $U$  und Strom  $I$ , der durch die auf den Tiegel auftreffenden Elektronen verursacht wird.

<sup>25</sup>Dazu muss die Austrittsarbeit der Elektronen überwunden werden.

<sup>26</sup>Dann nämlich kommt das Hochspannungsgerät in die Strombegrenzung, die bei 100 mA liegt.

element<sup>27</sup> des Typs C im Innern der leeren Knudsenzelle befestigt und die Temperatur gegen die Leistung aufgenommen. Dabei ist zu beachten, dass das Thermoelement durch den Kontakt mit der Knudsenzelle auf demselben Potential liegt. Damit die kleinen Spannungen im Mikrovoltbereich des Thermoelementes trotz Anlegen einer Hochspannung bis 1250 Volt gemessen werden können, wird ein Optokoppler<sup>28</sup> verwendet, der potentialfrei kleine Spannungen in leicht messbare Spannungen im Voltbereich linear transformiert. Um Fehler in der Messung zu reduzieren, werden die Thermoelementdrähte mit Aluminiumoxidkeramiken isoliert, durch eine Thermoelementdurchführung aus dem UHV geführt und in ein Eiswasserbad gelassen, das durchgehend auf der Temperatur 0°C gehalten wird. Dadurch können die Temperatureinflüsse aus dem Labor eliminiert werden. Weiterhin ist es wichtig, dass alle verwendeten Komponenten hohen Temperaturen bis über 2000°C standhalten, weshalb als Thermoelement der C-Typ anstatt des weit verbreiteten Typ K und als Isolationsmaterial Aluminiumoxidkeramiken<sup>29</sup> verwendet werden. Als Material für die Knudsenzelle wurde Tantal oder Wolfram benutzt. Beide können auf hohe Temperaturen geheizt werden. Jedoch stellt sich die Verarbeitung von Tantal als sehr viel leichter heraus, da es im Vergleich zu Wolfram und auch Molybdän weniger spröde ist.

---

<sup>27</sup>siehe in Anhang (A.1.2).

<sup>28</sup>Siehe in Anhang (A.1.1).

<sup>29</sup>Hier liegt der Schmelzpunkt nur knapp über 2000°C.



# 4 Messungen

In diesem Kapitel werden die Messungen und deren Resultate vorgestellt. Zuerst wird auf die verwendeten Tiegel und anschließend auf das Verdampfen aus der Knudsenzelle eingegangen. Danach wird das Filmwachstum auf verschiedenen Substraten untersucht und am Ende wird das Tempern der aufgedampften Filme auf hohe Temperaturen behandelt.

## 4.1 Temperatureichung der Tiegel

Um die Temperatur der Verdampfertiegel zu messen, wird nach der Beschreibung aus Abschnitt (3.7) vorgegangen. Zuerst wird der Tiegel zum Verdampfen von Silber betrachtet, der aus Wolfram mit einem Molybdädeckel besteht (siehe Anhang A.2.3a). Nach Einschleusen ins UHV wurde der Tiegel zuerst durch Hochheizen ausgegast, so dass während der Aufnahme von Temperatur  $T$  und Leistung  $P$  keine weiteren unerwünschten Partikel vom Tiegel desorbieren und das Vakuum verschlechtern. Um die Leistung zu erhöhen, wurde die Hochspannung je nach Messung entweder in 25 V- oder in 50 V-Schritten in einem Bereich von 0 V bis 1250 V nach oben geregelt. Nach jeder Erhöhung wurde zwischen 10 und 20 Minuten gewartet, damit sich ein Gleichgewicht innerhalb des Tiegels einstellen konnte. Erst dann wurden die Temperatur und die Leistung gemessen. Um die Eichkurve aufzuzeichnen, wurde die Prozedur in LABVIEW<sup>1</sup> implementiert und aufgenommen. In Abbildung (4.1a) sind drei verschiedene Messungen dargestellt. Dabei wurden zwei Messreihen mit dem Optokoppler (blaue Dreiecke, grüne Kreise) und eine Messreihe mit einem Temperatur- und Prozessregler (96C) der Marke EUROTHERM (schwarze Quadrate) ausgelesen, um einen möglichen Fehler eines der Geräte auszuschließen. Dabei erwies sich der Optokoppler als geeigneter, da er einfacher zu handhaben ist und keine Temperaturumrechnung<sup>2</sup> aus der gemessenen Thermoelements Spannung notwendig ist. Die gemessenen Datenpunkte sind durch die Funktion

$$T = 469,548 \cdot P^{0,276}$$

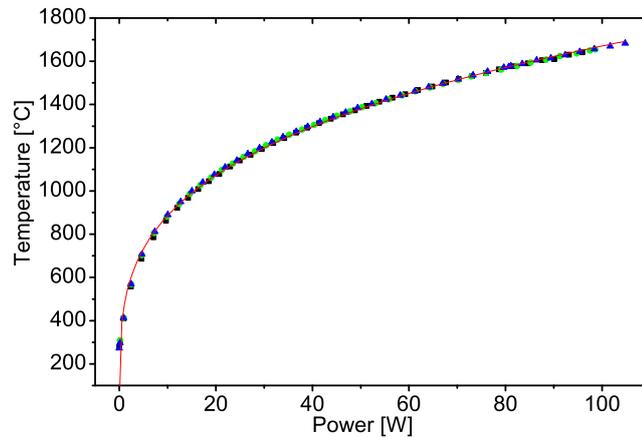
gefittet (roter Graph), die man mit dem Ansatz der Energieabstrahlung nach STEFAN-BOLTZMANN [56] erhält. Da der Exponent der Fitfunktion nahe 0,25 liegt, kann man

---

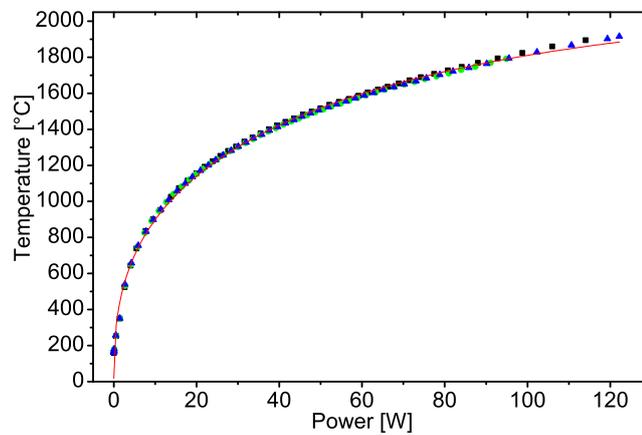
<sup>1</sup>LABVIEW ist eine graphische Programmiersprache von National Instruments für Mess-, Prüf-, Steuer- und Regelanwendungen.

<sup>2</sup>Der Eurotherm-Regler verfügt über keine Thermoelements auslesefunktion von Typ C, so dass eine Umrechnung von Typ K in Typ C von Nöten ist, was eine zusätzliche Fehlerquelle zur Folge hat.

folgern, dass der Energieverlust des Tiegels hauptsächlich durch Strahlung erfolgt. Der zweite verwendete Tiegel, der zum Verdampfen von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) genutzt wurde,



(a) Wolframtiegel



(b) Tantaltiegel

**Abbildung 4.1:** Die Eichkurven: Zusammenhang zwischen Temperatur und Leistung der Tiegel. In a) sind drei verschiedene Messungen mit dem Wolframtiegel dargestellt, wobei zwei mit dem Optokoppler (blaue Dreiecke, grüne Kreise) und eine mit dem Eurotherm (scharze Quadrate) aufgenommen wurden. b) zeigt drei verschiedene Messungen mit dem Tantaltiegel, wobei nur der Optokoppler verwendet wurde.

hat im Vergleich zum ersten Tiegel einen kleineren Durchmesser und ist komplett aus Tantal (siehe Anhang A.2.3b). Der kleinere Durchmesser des Tiegels bewirkt eine Oberflächenverringerng, so dass die Energieverluste durch Abstrahlung geringer ausfallen und somit der Tiegel auf höhere Temperaturen geheizt werden kann. In Abbildung (4.1b) ist der Verlauf der Eichkurve des Tantaltiegels für drei Messreihen unter Verwendung des Optokopplers dargestellt. Die durchgezogene Linie beschreibt einen Fit mit

$$T = 387,867 \cdot P^{0,389} - 5,155 \cdot P.$$

Man sieht, dass der Exponent im Vergleich zum größeren Wolframtiegel einen höheren Wert angenommen hat und ein linearer Term hinzugekommen ist. Ein Zusammenhang der Form  $T = a \cdot P^b$ ,  $a, b = \text{const}$ , ergab keine gute Annäherung an die Datenpunkte. Der Tiegel verliert also im Verhältnis zum Wolframtiegel mehr Energie durch Wärmeleitung und weniger durch Abstrahlung. Der statistische Fehler der Temperaturmessung liegt in der Höhe des Fehlers des Thermoelementes. Zur Fehlerbetrachtung der Temperaturmessung wird auf Anhang (A.1.3) verwiesen. Im folgenden sind die Temperaturangaben durch die beschriebenen Fitfunktionen und die angelegte Leistung bestimmt.

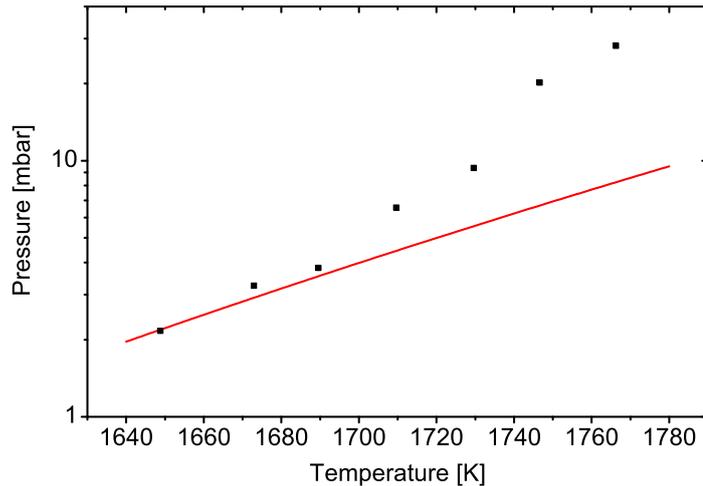
## 4.2 Verdampfungsexperimente

In diesem Abschnitt werden die Dampfdrücke der Materialien Silber (Ag) und Siliziummonoxid (SiO) unter Verwendung der Knudsenzelle aufgenommen und mit Literaturdaten verglichen. Dabei wird der Dampfdruck von SiO über das Verdampfen von SiO<sub>2</sub> bestimmt.

### 4.2.1 Dampfdruck von Silber

Zur Verdampfung von Silber wurde der Wolframtiegel mit Molybdändeckel aus dem vorigen Abschnitt verwendet. Um zu testen, ob der Aufbau mit Knudsenzelle und Quarzwaage im UHV reproduzierbare und korrekte Ergebnisse liefert, muss zuerst ein gut bekanntes einfaches Material verdampft werden. Da festes Silber kongruent als gasförmiges Silber mit Verdampfungskoeffizient  $\alpha_{\text{Ag}} \approx 1$  verdampft und der Dampfdruck wohl bekannt ist, eignet es sich gut als Testmaterial.

Der Dampfdruck von Silber wurde in der Test-UHV-Kammer aufgenommen. Während des Aufdampfens lag der Druck unter  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Nach Einschleusen des Tiegels mit Silberfüllung in die Kammer wurde er bei Temperaturen über 1000°C für etwa eine Stunde ausgegast. Danach wurde das Material aus der Knudsenzelle auf die gegenüberliegende Quarzwaage verdampft. Dabei wird die Knudsenzelle auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und gewartet, bis auf der Quarzwaage eine konstante Aufdampfrate zu erkennen ist. Nach Messen der Schichtdickenänderungsrate und der Temperatur des Tiegels wird die Temperatur erhöht und die Prozedur wiederholt. Mit Hilfe von Gleichung (3.4) für die Bestimmung der Schichtdicke auf der Quarzwaage und von Gleichung (2.20), die den Zusammenhang zwischen Temperatur, Dampfdruck und Schichtdickenverteilung herstellt, kann man den Dampfdruck innerhalb der Knudsenzelle bestimmen (siehe Anhang (B.4)). Dieser ist in Abbildung (4.2) gegen die Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene Linie beschreibt den theoretischen Dampfdruck bei entsprechenden Temperaturen. Die Dampfdruckdaten sind aus [60] entnommen und wurden mit einer Funktion der Form von Gleichung (2.40) gefittet. Man kann erkennen, dass die gemessenen Werte bei kleineren Dampfdrücken sehr gut mit den theoretischen



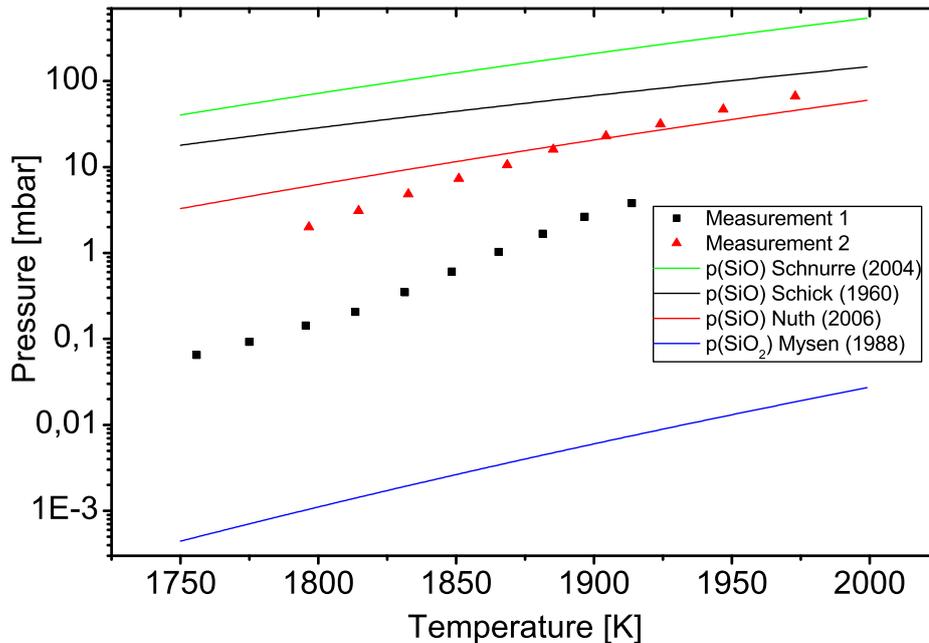
**Abbildung 4.2:** Dampfdrücke von Silber. Die schwarzen Messpunkte stellen die experimentell bestimmten Dampfdrücke von Silber gegen die Temperatur dar, die durchgezogene rote Linie beschreibt den theoretischen Dampfdruck (aus [60]).

Daten übereinstimmen, jedoch mit größer werdenden Temperaturen stärker voneinander abweichen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Dampfdrücke (über 0,1 mbar) so hoch geworden sind, dass die mittleren freien Weglängen ( $\lambda < 1$  mm) im Vergleich zum Ausmaß der Öffnung (0,5 mm) der Knudsenzelle nicht mehr groß genug sind und damit die hergeleitete Beziehung (2.20) nicht mehr verwendet werden kann. Ein weiterer Grund für die Abweichung kann das Verhalten von Silber in bezug auf Molybdän sein. Bei hohen Temperaturen reagierte Silber mit dem Molybdändeckel und kroch aus der Öffnung der Knudsenzelle hinaus, so dass Silber direkt auf dem Deckel der Knudsenzelle ins Vakuum verdampfen konnte und somit die Aufdampftrate anstieg.

#### 4.2.2 Verdampfen von Quarz

Der Dampfdruck von SiO wurde mit dem zweiten Verdampfertiegel aus Tantal in der UHV-Kammer gemessen. Wegen des kleineren Abstands zwischen Tiegel und Quarzwaage und der größeren Kreisfläche der Quarzwaage, wird ein genaueres Resultat erwartet. Der Druck in der UHV-Kammer lag während des Verdampfens unter  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Zur Dampfdruckbestimmung wurde der Verdampfertiegel mit Quarz gefüllt. Quarz ist im Vergleich zu Silber ein sehr viel komplizierteres Material, da beim Erhitzen verschiedene Moleküle und Atome verdampfen: SiO, O<sub>2</sub>, O, SiO<sub>2</sub>, Si und Si<sub>2</sub> (in Reihenfolge geringer werdender Konzentrationen [31]). Siliziummonoxid und Sauerstoff stellen dabei die Hauptspezies im Verdampfungsprozess dar [33]. Sauerstoff wird in dem hier verwendeten Prozess der Dampfdruckbestimmung vernachlässigt, da angenommen wird, dass sich kein Sauerstoff auf der Quarzwaage niederschlägt. Alle anderen Spezies haben einen so geringen Dampfdruck, dass sie nicht weiter berücksichtigt werden müssen [32, 61].

Der Dampfdruck von SiO wurde mit derselben Methode wie im vorigen Abschnitt gemessen. Zwei verschiedene Messreihen wurden aufgenommen und sind in Abbildung (4.3) zu sehen. Dabei wurden die Messungen unter denselben Bedingungen und mit demselben Tiegel durchgeführt. Zum Vergleich sind drei verschiedene Dampfdruckkurven für Siliziummonoxid und eine für Siliziumdioxid aus der Literatur [23, 62, 63] dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Dampfdrücke von SiO<sub>2</sub> im Vergleich zu den Werten für SiO um bis zu vier Größenordnungen kleiner sind. Zudem gibt es eine Diskrepanz für den Dampfdruck von SiO in der Literatur. Man kann erkennen, dass die gemessenen Dampfdrücke nicht reproduziert werden konnten. Die Messungen weisen einen Unterschied von etwa einer Größenordnung auf. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Temperaturmessung einen systematischen Fehler beinhaltet. Bei der Aufzeichnung des Temperaturverlaufs in Abhängigkeit von der eingespeisten Leistung kam es gelegentlich zu stärkeren Temperaturosillationen ( $\Delta T = \pm 50^\circ C$ ) und kurzzeitigen Stromschwankungen ( $\pm 2 \text{ mA}$ ) der auf den Tiegel treffenden Elektronen. Die Ursache hierfür konnte noch nicht geklärt werden. Die gemessenen Dampfdrücke lagen fast alle über 1 mbar, so dass die Gleichung (2.20) nicht mehr verwendet werden kann. Die freie mittlere Weglänge ist so klein geworden, dass man die Stöße in der 0,5 mm langen Öffnung der Knudsenzelle berücksichtigen muss. Dies führt zu einer höheren Anzahl zurückgestreuter Teilchen, die die Effusionsrate mindern. Der gemessene Dampfdruck ist somit kleiner als der tatsächliche. Ein weiterer Grund für das Abweichen des Dampfdruckes stellt das Verhalten des Tantaltiegels bei hohen Temperaturen dar. Die



**Abbildung 4.3:** Dampfdrücke von Quarz. Die gemessenen Dampfdrücke sind in Abhängigkeit der Temperatur als rote und schwarze Punkte dargestellt. Die durchgezogenen Linien beschreiben Dampfdruckkurven aus der Literatur für SiO (grün, schwarz, rot) und SiO<sub>2</sub> (blau).

senen Dampfdrücke nicht reproduziert werden konnten. Die Messungen weisen einen Unterschied von etwa einer Größenordnung auf. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Temperaturmessung einen systematischen Fehler beinhaltet. Bei der Aufzeichnung des Temperaturverlaufs in Abhängigkeit von der eingespeisten Leistung kam es gelegentlich zu stärkeren Temperaturosillationen ( $\Delta T = \pm 50^\circ C$ ) und kurzzeitigen Stromschwankungen ( $\pm 2 \text{ mA}$ ) der auf den Tiegel treffenden Elektronen. Die Ursache hierfür konnte noch nicht geklärt werden. Die gemessenen Dampfdrücke lagen fast alle über 1 mbar, so dass die Gleichung (2.20) nicht mehr verwendet werden kann. Die freie mittlere Weglänge ist so klein geworden, dass man die Stöße in der 0,5 mm langen Öffnung der Knudsenzelle berücksichtigen muss. Dies führt zu einer höheren Anzahl zurückgestreuter Teilchen, die die Effusionsrate mindern. Der gemessene Dampfdruck ist somit kleiner als der tatsächliche. Ein weiterer Grund für das Abweichen des Dampfdruckes stellt das Verhalten des Tantaltiegels bei hohen Temperaturen dar. Die

Tiegel wurden bei den verwendeten Temperaturen teils kristallin und es entstanden feine Risse an der Außenwand der Knudsenzelle. Diese haben wohl dafür gesorgt, dass der Druck im Tiegel aufgrund einer erhöhten Effusionsrate verringert wurde. Zudem ist es schwierig, die Position der Knudsenzelle im Ofen einwandfrei zu justieren. Das heißt, die Effusionsstromachse stimmt vermutlich nicht mit der angenommenen Achse überein, was dazu führt, dass aufgrund der Verdampfungsgeometrie ( $\cos^4$ -Abfall mit dem Winkel, siehe Gleichung (2.14)) die experimentell bestimmte Effusionsrate unter der tatsächlichen Rate liegt. Zusätzlich ist vor der Knudsenzelle ein mehrere Zentimeter langer Hohlzylinder installiert, der zur Überprüfung des Effusionsstromes für leitende Materialien dient, aber gleichzeitig den Effusionsstrom mindern könnte (Clausingfaktor). Dessen Auswirkungen auf die Schichtdicke sind schwer abzuschätzen.

### 4.3 In-situ IR-Spektroskopie von SiO

Die Kondensation von SiO auf den Substraten Silizium und Germanium wurde in-situ in Transmissionsgeometrie infrarotspektroskopisch untersucht. Desweiteren wurde die Kondensation des Materials auf Tantal in Reflexionsgeometrie analysiert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Währenddessen herrschte in der UHV-Kammer durchgehend ein Druck von unter  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Vor jeder Messung wurden die Substrate für mehrere Stunden bei  $300^\circ\text{C}$  -  $400^\circ\text{C}$  ausgegast und später für mehrere Minuten auf bis zu  $1000^\circ\text{C}$  (Germanium auf  $800^\circ\text{C}$ ) erhitzt. Die Aufdampftrate wurde mittels der Quarzwaage reguliert und solange gewartet, bis Stabilität erreicht worden war. Dann wurde der Aufdampffluss durch einen Shutter unterbrochen. Typische Aufdampfraten waren Werte um 1 nm/min.

Bei den Transmissionsmessungen wurde nach Maximierung der Intensität am Detektor ein Leerkanalspektrum aufgezeichnet. Danach wurde die Probe in den Strahlengang des Verdampfers und des IR-Strahls gefahren. Nach einigen Messungen des unbedampften Substrates wurde der Shutter wieder geöffnet und nacheinander Spektren mit einer Auflösung von 4 Wellenzahlen und 100 Scans mit einer Blende von 0,5 mm aufgenommen. Die Messungen wurden ohne Polarisator durchgeführt. Nach der Messung wurde der Shutter wieder geschlossen und einige Spektren des bedampften Films aufgenommen. Am Ende wurde wieder ein Leerkanalspektrum aufgenommen, um es mit dem Ausgangsspektrum zu vergleichen und um die Messstabilität zu kontrollieren.

Geometrie	Auflösung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Scans	Blende [mm]	Polarisation
T	4	100	0,5	keine
R	4	1000	2	p

**Tabelle 4.1:** Messparameter für die Transmissions- (T) und Reflexionsmessungen (R).

Zur Messung der Reflexion wurde die unbedampfte Probe zuerst gedreht, das Signal am Detektor maximiert und ein Reflexionsspektrum des unbedampften Tantalsubstrats

mit 4 Wellenzahlen Auflösung und 1000 Scans bei einer Blende von 2 mm aufgezeichnet. Die einfallende Strahlung war p-polarisiert. Zur Bedampfung wurde der Wafer dann wieder gedreht, damit die Verdampfungsachse einen möglichst kleinen Winkel mit der Normalen der Substratoberfläche bildet. Nach zehnmütigem Aufdampfen wurde das Substrat in die vorige Stellung gebracht und erneut ein Spektrum gemessen. Dieser Vorgang wurde mehrere Male wiederholt.

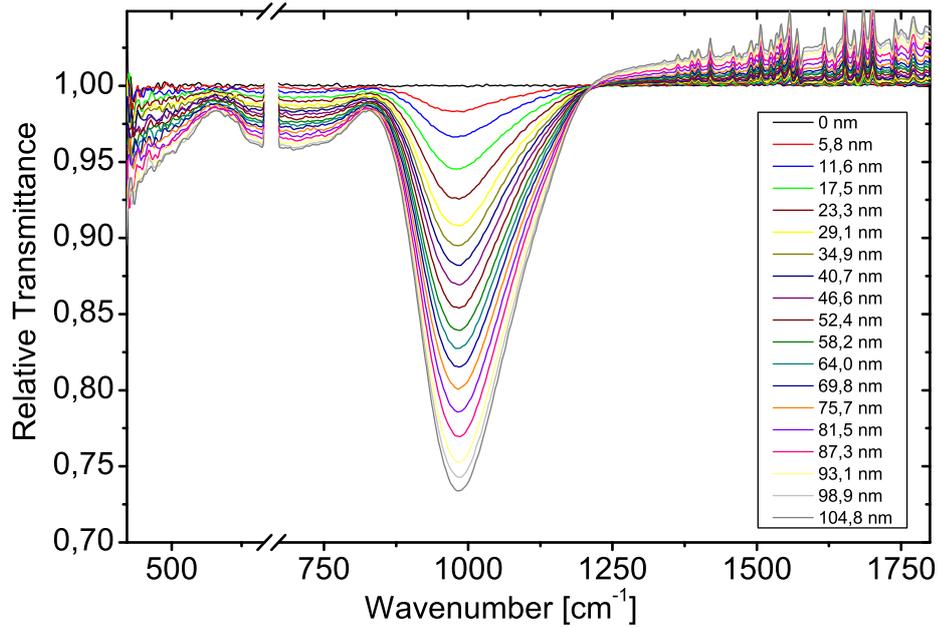
Nach der letzten Messung wurde noch einmal die Aufdampftrate bestimmt und mit der anfänglichen verglichen. Zur besseren Übersicht sind die Messparameter für die Transmissions- und Reflexionsmessungen nochmal in Tabelle (4.1) zusammengefasst.

### 4.3.1 Transmission von SiO auf Si(111)

Die in-situ Messung der relativen Transmission von SiO auf Silizium ist in Abbildung (4.4) dargestellt. Die Schichtdicke ist aus den vorher und nachher aufgenommenen Aufdampftraten bestimmt. Das erste Spektrum des unbedampften Substrats beschreibt die 100%-Linie<sup>3</sup>. Die folgenden Spektren beschreiben jeweils die relative Transmission des bedampften Substrats mit verschiedenen Schichtdicken, die rechts in der Abbildung dargestellt sind. In den Spektren ist die Entwicklung dreier Absorptionsbanden zu erkennen. Dabei können die Banden, die bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $450\text{ cm}^{-1}$  liegen, den drei transversal optischen (TO) Schwingungen der Streck-, Biege- und Schaukelschwingung von Si-O zugeordnet werden (siehe Abb. (2.19)), wobei letztere nur Ansatzweise im Abfall der Transmission zwischen  $420\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist. Um die Absorptionsbande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  (im folgenden mit  $\nu_{\text{TO}}$  bezeichnet) näher zu untersuchen, wurde die Fläche unter den Graphen zwischen den Grenzen  $850\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  integriert (siehe Abb. (4.11)) und auf die entsprechende Fläche der 100%-Linie normiert. Man erkennt eine annähernd lineare Abnahme der relativen Transmission mit der Schichtdicke (siehe Abb. (4.6a)). Die rote durchgezogene Linie beschreibt einen linearen Fit (Integrierte Fläche =  $0,9963 - 0,00134d$ ). Um  $\nu_{\text{TO}}$  genauer zu analysieren, wurde das Spektrum mit der größten Schichtdicke in SCOUT modelliert. Das Substrat wurde dabei durch den Fit des Siliziumspektrum aus Abbildung (3.8a) dargestellt. Um ein Relativspektrum zu erhalten, wurde die Fitfunktion durch sich selbst geteilt (man erhält eine Gerade, die überall den Wert 1 annimmt, entsprechend der 100%-Linie der gemessenen Spektren mit unbedampften Substrat). Dann wurde zusätzlich ein SiO-Film angenommen, mit dem das Spektrum der Dicke  $d = 104,8\text{ nm}$  simuliert wurde. Als erster Parameter für die SiO-Schicht wurde ein dielektrischer Hintergrund vorausgesetzt, dessen Wert ( $\epsilon_{\infty} = 3,96$ ) aus der Literatur [42] bekannt ist. Desweiteren dient die Schichtdicke der SiO-Schicht als zusätzlicher Parameter. Um die Streck-, Biege- und Schaukelschwingung zu beschreiben, wurden drei Brendeloszillatoren angenommen.<sup>4</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle (4.2) dargestellt. Beim Vergleich der errechneten

<sup>3</sup>Die 100%-Linie bezeichnet ein Relativspektrum, das man erhält, wenn Referenz- und Probenspektrum identisch sind.

<sup>4</sup>Die Beschreibung der Fitfunktionen wurde in Abschnitt (3.5) gegeben.

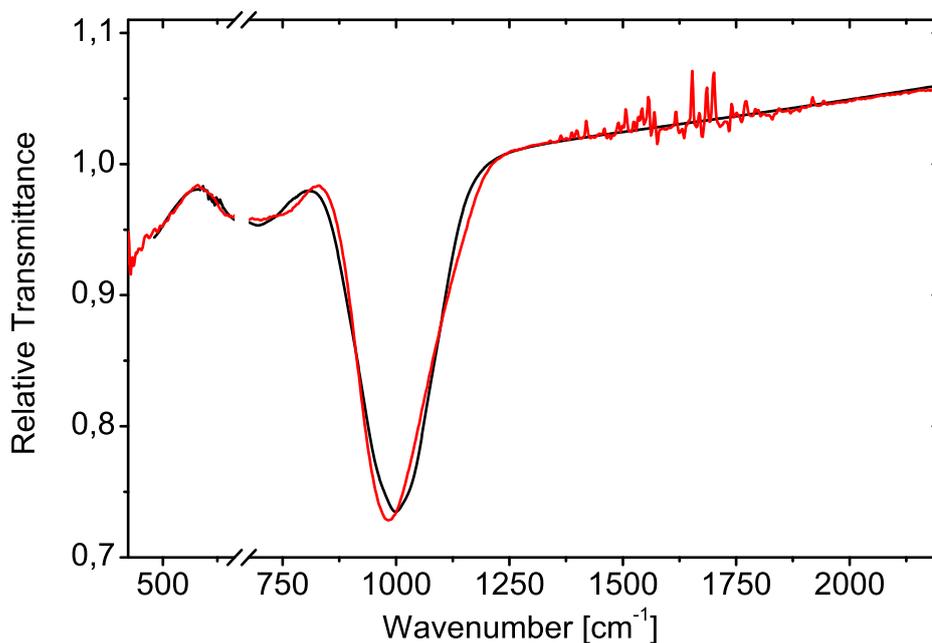


**Abbildung 4.4:** Relative Transmissionsspektren während der Bedampfung des Si-Substrats mit SiO (Referenz: unbedampftes Si-Substrat). Für jede in der Tabelle abgebildete Schichtdicke  $d$  ist ein Spektrum dargestellt. Dabei ist das erste Spektrum ( $d = 0$ ) die 100%-Linie. Es sind drei TO Absorptionsbanden ( $\approx 450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $700 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen, die den drei Schwingungstypen des Siliziumoxid zugeordnet werden können. Die Achsenunterbrechung bei  $670 \text{ cm}^{-1}$  dient zur Ausklammerung des Artefakts der IR-Quelle, die Banden um  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sind durch die sich ändernde  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im Strahlengang des Spektrometers bedingt.

<b>Brendeloszillatoren</b>			
Resonanzfrequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatoren- stärke [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Dämpfung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Breite der Gaußverteilung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
996	833	0,02	73
697	303	0,07	68
442	336	0,02	65
<b>Dielektrischer Hintergrund</b>			
Realteil		Imaginärteil	
4,02		0	
<b>Schichtdicke [nm]</b>			
166			

**Tabelle 4.2:** Variablen mit Werten der Fitparametern für die Modellierung von SiO.

Schichtdicke (104,8 nm) aus den Aufdampfraten und der gefitteten Schichtdicke (166 nm) aus SCOUT erkennt man einen Unterschied von etwa 60 nm. Das kann daher rühren, dass die Aufdampfrate während der Messungen nicht stabil gewesen ist. Das wird durch den nicht ganz linearen Verlauf der Integration unter der Peakfläche deutlich (siehe Abb. (4.6a)). Ein Problem bei der Stabilität der Aufdampfrate stellte zudem die konstant zu haltende Leistung dar. Es wurde ein langsames Ansteigen des Leistungstromes bei konstant gehaltener Hochspannung beobachtet (bis zu 2 W pro Std.). Dies kann durch das langsame Aufheizen des Ofenfilaments durch die Wärmeabstrahlung des Verdampfertiegels und durch das Sinken des Druckes ( $\Delta p_{\text{UHV}} = 0,2 \cdot 10^{-10}$  mbar) in der UHV-Kammer während der Messungen erklärt werden. Eine Regulierung mittels Fluxmonitor<sup>5</sup> ließ sich nicht erreichen, da das Siliziumoxid in dem Hohlzylinder beim Kondensieren eine isolierende Schicht bildet.

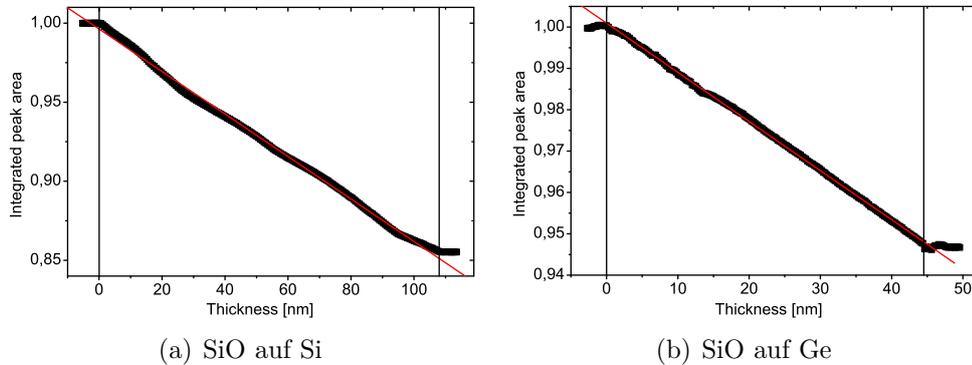


**Abbildung 4.5:** Gemessenes (rot) und aus den Fitparametern errechnetes (schwarz) relatives Transmissionsspektrum von SiO auf Si (Referenz: unbedampftes Si-Substrat). Dabei ist das errechnete Spektrum aus dem Fit für Silizium aus Abbildung (3.8a) und der hinzugefügten simulierten SiO-Schicht bestimmt, wobei für die Schicht drei Brendeloszillatoren und ein dielektrischer Hintergrund angenommen wurde. Bei etwa  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sind die Schwingungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Strahlengang des Spektrometers zu sehen. Das Artefakt der IR-Quelle bei  $670 \text{ cm}^{-1}$  wurde ausgeklammert. Man erkennt ein Ansteigen der relativen Transmission für wachsende Wellenzahlen.

<sup>5</sup>Der Fluxmonitor ist bei dem verwendeten Elektronenstoßverdampfer ein hohler Edelstahlzylinder im Strahlengang des Verdampfertiegels. Durch die beschleunigten Elektronen werden die verdampften Materialien zum Teil ionisiert. Bei Anlegen eines Erdpotentials an den Hohlzylinder kann der erzeugte Strom, den die auftreffenden Ionen verursachen, als Maß für die qualitative Verdampfungsrate verwendet werden, da sie proportional zu den ionisierten Teilchen angenommen wird.

## 4 Messungen

Das aus den Fitparametern errechnete und das gemessene Spektrum sind in Abbildung (4.5) dargestellt. Die angenommenen Parameter beschreiben das gemessene Spektrum sehr gut. Die Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{TO}}$  kann Tabelle (4.2) entnommen werden. Sie hat den Wert  $996 \text{ cm}^{-1}$ .

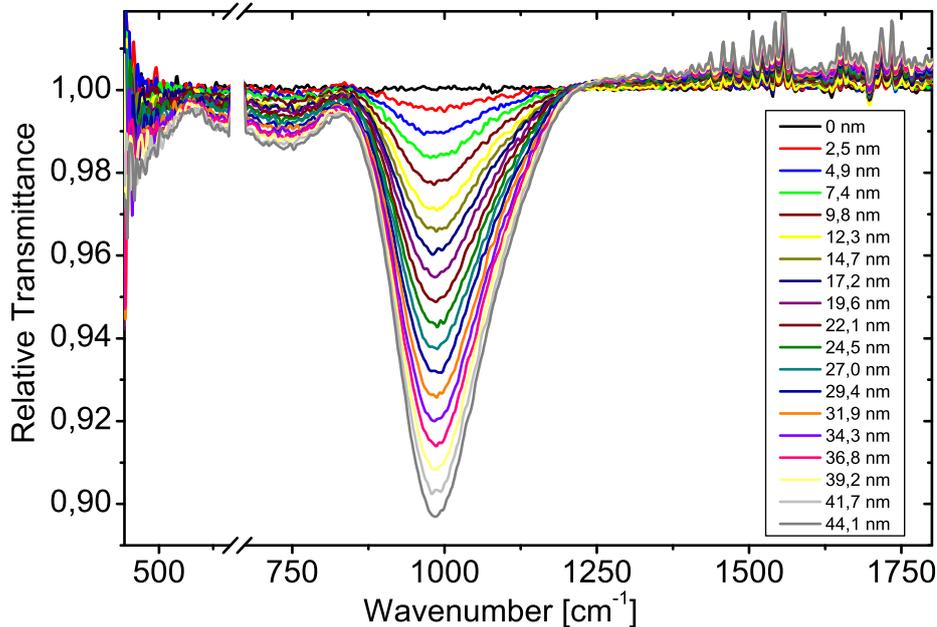


**Abbildung 4.6:** Normierte Integration über die Fläche unter der Absorptionsbande der Streckschwingung zwischen  $850 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die vertikalen Linien beschreiben jeweils die Öffnung und das Schließen des Shutters. Die roten Geraden beschreiben jeweils einen linearen Fit der Werte zwischen der Öffnung und dem Schließen des Shutters.

### 4.3.2 Transmission von SiO auf Ge(100)

Die Messungen der Transmission von SiO auf Germanium wurden unter denselben Bedingungen aufgenommen wie auf Silizium. In Abbildung (4.7) sind die relativen Transmissionsspektren dargestellt. Die aufgedampfte Schicht wurde in dieser Messung zu  $44 \text{ nm}$  errechnet. Die gerade Linie beschreibt wieder die 100%-Linie des unbedampften Substrats und die folgenden Spektren die relative Transmission des Substrats mit verschiedenen dicken Schichten. Man erkennt erneut die drei charakteristischen Banden wie im vorigen Abschnitt auf Silizium. Um Aussagen über die Absorption bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  zu erhalten, wurde wieder über die Fläche unter den Graphen zwischen  $850 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  integriert. Die Integration ergibt auch hier ein lineares Ansteigen mit der aufgedampften Schichtdicke (siehe Abb. (4.6b)). Die rote Linie stellt den linearen Fit dazu dar (Integrierte Fläche =  $1 - 0,00119d$ ). Vergleicht man die beiden Steigungen der linearen Fitfunktionen aus Abbildung (4.6), so ist zu erkennen, dass die Steigung der Funktion für das Siliziumsubstrat um etwa 13% niedriger ist als für das Germaniumsubstrat. Die Steigungen sind dabei ein Maß für die Transmissionsänderung pro Schichtdickeneinheit, da angenommen wird, dass die Transmission durch die Anzahl der Dipole in der aufgedampften Schicht bestimmt ist. Das bedeutet, dass die Transmissionsänderungen auf dem Si-Substrat stärker als auf dem Ge-Substrat sind. Dies kann mit den Brechungsindizes der Substrate ( $n_{\text{Si}} = 3,418$  und  $n_{\text{Ge}} = 4,00$ ) erklärt

werden, die nach Gleichung (2.72) in die relative Transmission eingehen. Der Unterschied beträgt genau das Verhältnis ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ge}} \approx 14\%$ ), was sehr gut mit dem Verhältnis der Steigungen übereinstimmt. Um das relative Transmissionspektrum für  $d = 44 \text{ nm}$  zu

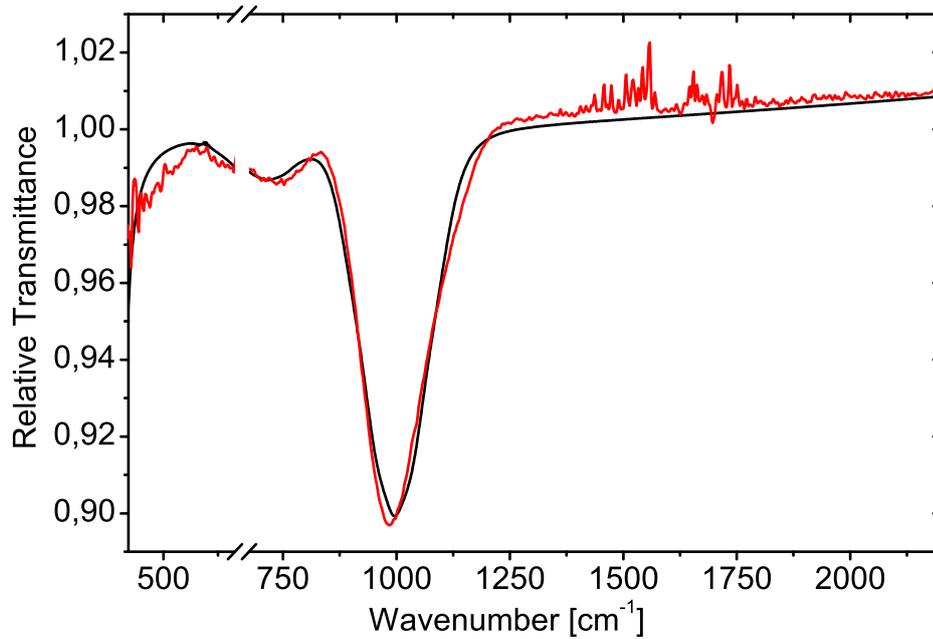


**Abbildung 4.7:** Relative Transmissionsspektren während der Bedampfung des Ge-Substrats mit SiO (Referenz: unbedampftes Ge-Substrat). Für jede in der Tabelle abgebildete Schichtdicke  $d$  ist ein Spektrum dargestellt. Dabei ist das erste Spektrum ( $d = 0$ ) die 100%-Linie. Es sind die drei TO Absorptionsbanden ( $\approx 450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $700 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen, die den drei Schwingungstypen des Siliziumoxid zugeordnet werden können. Die Achsenunterbrechung bei  $670 \text{ cm}^{-1}$  und die Banden um  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sind durch ein Artefakt der IR-Quelle bzw. durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle bedingt.

simulieren, wurde die Ge-Modellierung des Spektrum aus Abbildung (3.8b) verwendet. Nach Bildung des Relativspektrums (siehe vorigen Unterabschnitt) wurde der Fit der SiO-Schicht aus Tabelle (4.2) eingefügt und die Fitparameter für die drei Schwingungen und die Schichtdicke angepasst. Das Resultat ist in Abbildung (4.8) dargestellt. Es zeigt, dass das Modell der SiO-Schicht unabhängig vom Substrat ist. Die Schichtdicke auf Ge nimmt den Wert  $85 \text{ nm}$  an. Dieser weicht um ca.  $40 \text{ nm}$  vom vorher errechneten ab. Auch hier ist die Abweichung mit der Instabilität der Verdampfungsrate zu erklären. Die hier erhaltene Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{TO}}$  hat den Wert  $994 \text{ cm}^{-1}$ .

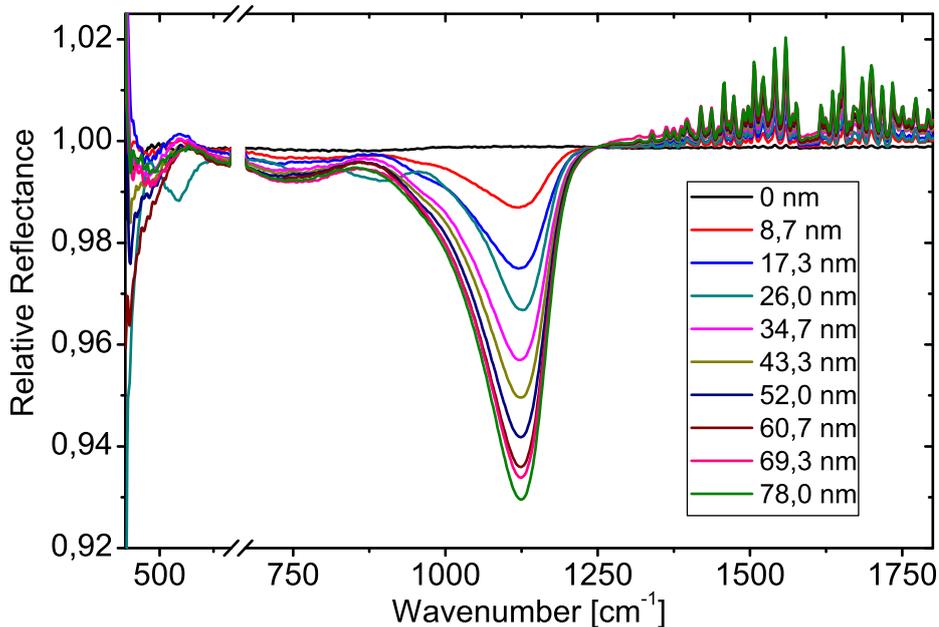
### 4.3.3 Reflexion von SiO auf Ta

Abbildung (4.9) zeigt die Entwicklung der relativen Reflexionsspektren von SiO auf Ta für verschiedene Schichtdicken. Dabei wurden die Spektren so skaliert, dass alle durch



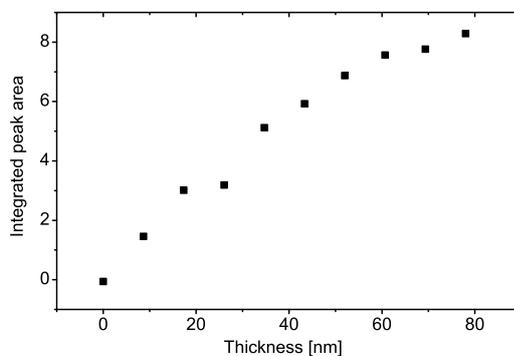
**Abbildung 4.8:** Gemessenes (rot) und aus den Fitparametern errechnetes (schwarz) relatives Transmissionsspektrum von SiO auf Ge (Referenz: unbedampftes Ge-Substrat). Dabei ist das errechnete Spektrum aus dem Fit für Germanium aus Abbildung (3.8b) und der hinzugefügten SiO-Schicht bestimmt. Die Parameter der SiO Schicht wurden dabei aus Tabelle (4.2) entnommen und beim Fitten des gemessenen Spektrums freigegeben. Die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und die Achsenunterbrechung sind erneut durch die Wassermoleküle und das Artefakt der IR-Quelle bedingt. Man erkennt auch hier ein Ansteigen der relativen Transmission für wachsende Wellenzahlen.

denselben Punkt bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  laufen. Da der Probenhalter zwischen Aufdampfen und Messen immer gedreht werden musste, wurde vermutlich die vorige Probenposition nicht mehr exakt erreicht, was zu einer Änderung der Intensität am Detektor führte. Diese wurde durch das Skalieren der Spektren kompensiert. Die errechnete Schichtdicke auf dem Substrat beträgt  $78\text{ nm}$ . Die 100%-Linie ist wieder als gerade Linie in der Abbildung zu erkennen. Die Schichtdicken der folgenden Spektren sind auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt. In den Spektren sind drei Absorptionsbanden zu erkennen, die man den entsprechenden drei longitudinal optischen (LO) Schwingungen zuordnen kann (siehe auch Abschnitt (2.4)). Die Schaukelschwingung ist dabei wieder nur ansatzweise zwischen  $420\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die starke Bande der Streckerschwingung bei  $1124\text{ cm}^{-1}$  (im folgenden  $\nu_{\text{LO}}$  genannt) wird im folgenden näher untersucht, wobei diesmal die Fläche der Absorptionsbande selbst betrachtet wird. Abbildung (4.10) zeigt die inte-

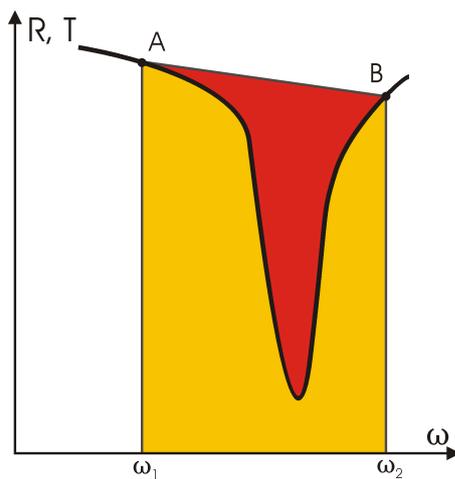


**Abbildung 4.9:** Relative Transmissionsspektren des Ta-Substrats mit SiO (Referenz: unbedampftes Ta-Substrat). Für jede in der Tabelle abgebildeten Schichtdicke  $d$  ist ein Spektrum dargestellt. Dabei ist das erste Spektrum ( $d = 0$ ) die 100%-Linie. Es sind drei LO Absorptionsbanden ( $\approx 450\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $1120\text{ cm}^{-1}$ ) entsprechend der drei Schwingungstypen des Siliziumoxid zu erkennen. Die Achsenunterbrechung bei  $670\text{ cm}^{-1}$  und die Banden um  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind durch das Artefakt der IR-Quelle bzw. durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle bedingt.

grierte Peakfläche über der Schichtdicke. Bei der hier verwendeten Integrationsmethode wurde die Fläche der Absorptionsbande integriert (siehe Abb. (4.11)). Dabei begrenzte eine Gerade durch die Punkte des Reflexionsspektrums bei  $920\text{ cm}^{-1}$  und  $1220\text{ cm}^{-1}$  die Fläche. Diese Methode wurde wegen der unterschiedlichen Intensität am Detektor durch das Drehen der Probe angewandt. Die Integration ergibt ein Anwachsen der Fläche mit steigender Schichtdicke. Jedoch ist kein linearer Verlauf wie in den vorigen Abschnitten



**Abbildung 4.10:** Integration über die Peakfläche der Absorptionsbande der Streckschwingung von SiO auf Ta zwischen  $920\text{ cm}^{-1}$  und  $1220\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke.



**Abbildung 4.11:** Die Integrationsmethoden: 1) Die gelbe Fläche beschreibt die Fläche unter dem Graphen zwischen den Wellenzahlen  $\omega_1$  und  $\omega_2$ ; 2) Die rote Fläche stellt die Fläche der Absorptionsbande dar, die zwischen dem Spektrum und einer Geraden durch die Punkte A und B begrenzt wird.

zu erkennen. Nach Gleichung (2.76) hängt die relative Reflexion bei p-polarisierter Einfallstrahlung linear von der Schichtdicke  $d$  und vom Imaginärteil des reziproken Wertes der dielektrischen Funktion von der Schicht  $\text{Im}(-1/\epsilon_2)$  ab. Der nichtlineare Verlauf resultiert somit aus einer Änderung des Imaginärteils  $\text{Im}(-1/\epsilon_2)$  in Abhängigkeit der Schichtdicke, was durch eine Änderung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht wird. Desweiteren sieht man bei einer Dicke von 26 nm ein Abweichen vom allgemeinen Verlauf. Betrachtet man das entsprechende Spektrum in Abbildung (4.9), so erkennt man, dass die Schicht eine andere Struktur aufweist. Dies könnte auf ein anfänglich anisotropes Wachstum hinweisen, bei dem sich die kondensierten Moleküle zunächst zu Inseln formieren und erst mit steigender Schichtdicke einen ebenen Film bilden. Zum Beschreiben des Relativspektrums mit der Schichtdicke von 78 nm wurde

Dielektrischer Hintergrund	
Realteil	Imaginärteil
1	0
Drudemodell	
Plasmafrequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Dämpfung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
34117	1768

**Tabelle 4.3:** Angenommene Werte der Fitparameter für die Modellierung von Ta.

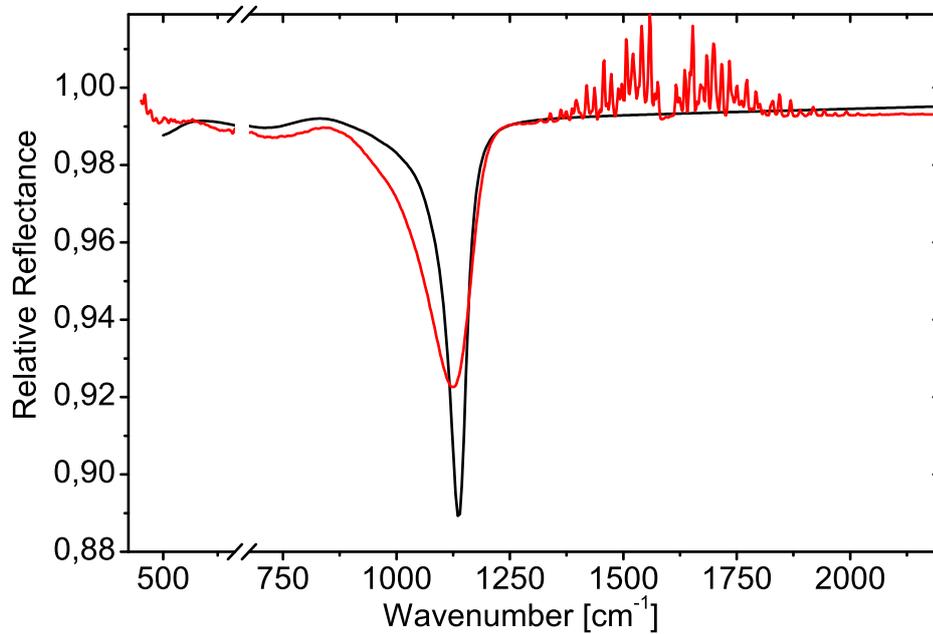
zunächst das Tantal durch einen dielektrischen Hintergrund und einem Drudemodell simuliert. Die verwendeten Fitparameter sind in Tabelle (4.3) abgebildet. Zusätzlich wurde eine raue Grenzfläche zwischen Substrat und SiO-Schicht angenommen<sup>6</sup> und die Simulation der SiO-Schicht aus Tabelle (4.2) eingefügt. Dabei wurden die Parameter der Schichtdicke und der rauhen Grenzfläche freigegeben. Die resultierenden Werte sind in Tabelle (4.4) abgebildet. Die gefittete Schichtdicke (19 nm) weicht hierbei stark von der vorher berechneten (78 nm) ab. Das kann dadurch begründet werden, dass die verwendete Blende (2 mm)<sup>7</sup> zu groß gewählt worden war. Beim Drehen der Probe um  $72,1^\circ$  beträgt der Durchmesser der einfallenden Strahlung in der Einfallsebene auf der Probe über 10 mm. Da aber eine kreisförmige Schicht (Durchmesser  $\approx 11$  mm) auf die Probe gedampft wurde, deren Mittelpunkt um etwa 4 mm von der Probenmitte abweicht, wurde die Strahlung nicht komplett von der aufgedampften Schicht, sondern auch von dem blanken Substrat reflektiert, so dass die Absorptionsbande ein sehr viel kleineres Signal als erwartet aufweist. Zudem kann die Diskrepanz auf die Anisotropie bzw. Inhomogenität der aufgedampften Schicht hinweisen. Desweiteren besitzt die Dämpfung der LO Schwingung nach Gleichung (2.63) einen anderen Wert als die transversal optische. Da jedoch die simulierte Schicht für die TO Schwingungen (SiO auf Si) verwendet wurde, ist ein Fehler durch die unterschiedlichen Werte zu erwarten. Das gemessene und das errechnete relative Transmissionsspektrum sind in Abbildung (4.12) dargestellt. Um die Frequenz von  $\nu_{\text{LO}}$  zu bestimmen, wurde die Nullstelle des Realteils der dielektrischen

<sup>6</sup>Die raue Grenzfläche wurde vorausgesetzt, um das unpolierte Ta-Substrat zu berücksichtigen.

<sup>7</sup>Bei einer Blende von 2 mm beträgt der Durchmesser des Strahls auf der Probe mehr als 3 mm.

Rauhe Grenzfläche	
C1	C2
0,996	$1,238 \cdot 10^9$
Schichtdicke [nm]	
19	

**Tabelle 4.4:** Variablen mit Werten der freigegebenen Fitparametern für die Modellierung von SiO auf Ta.



**Abbildung 4.12:** Gemessenes (rot) und aus den Fitparametern errechnetes (schwarz) relatives Reflexionsspektrum von SiO auf Ta (Referenz: unbedampftes Ta-Substrat). Dabei ist das errechnete Spektrum mit den Werten für das Substrat aus Tabelle (4.3) und der hinzugefügten simulierten SiO-Schicht aus Tabelle (4.2) bestimmt. Dabei wurden nur die Parameter der Schichtdicke und der rauhen Grenzfläche zwischen Film und Substrat freigegeben. Die Bande bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  und die Achsenunterbrechung sind erneut durch die Wassermoleküle und das Artefakt der IR-Quelle bedingt. Für höhere Wellenzahlen ist ein Ansteigen der Reflexion zu erkennen.

Funktion von der simulierten SiO-Schicht ermittelt. Der Real- und Imaginärteil ist in Anhang (A.3) abgebildet. Die so ermittelte Resonanzfrequenz beträgt  $1103\text{ cm}^{-1}$ . Ein graphisches Ablesen der gleichen Schwingung aus den Spektren ergab eine Frequenz von  $1124\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Diskussion

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der auf den Substraten kondensierten Materie zeigen, dass sich die TO Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{TO}}$  bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  befindet und unabhängig von dem verwendeten Substrat (Si, Ge) ist. In Tabelle (4.5) sind die ermittelten Resonanzfrequenzen  $\nu_{\text{TO}}$  für mehrere Messungen abgebildet.<sup>8</sup> Dabei wurden alle Messungen auf gleiche Art und Weise durchgeführt. Die Messungen stimmen sehr gut

Art des Substrates	Si	Si	Si	Ge
$\nu_{\text{TO}} [\text{cm}^{-1}]$	996	1000	1002	994

**Tabelle 4.5:** Resonanzfrequenzen  $\nu_{\text{TO}}$  der verschiedenen Messungen von SiO.

mit dem Literaturwert von SiO [41, 42] überein, der mit  $\nu_{\text{TO}} = 1000\text{ cm}^{-1}$  angegeben ist. Die Bestimmung der Frequenz aus der Literatur wurde dabei über aufgedampfte SiO-Filme im Hochvakuum bestimmt. Jedoch wurde im Vergleich zu dieser Arbeit festes SiO verdampft. Die Zusammensetzung der  $\text{SiO}_x$ -Filme hing hierbei von der Aufdampftrate ab. Eine hohe Rate ( $> 1\text{ nm/sec}$ ) ergab einen reinen SiO-Film, eine niedrige Rate ( $\approx 0,1\text{ nm/sec}$ ) einen  $\text{SiO}_x$ -Film mit  $x > 1$ . Diese sind um ein Vielfaches größer als die hier verwendeten ( $1\text{ nm/min}$ ). Dass in dieser Arbeit kein Film mit höherer Sauerstoffkonzentration entstanden ist, kann mit dem Ultrahochvakuum während der Kondensation begründet werden. Der Druck ist so gering, dass sich weniger Teilchen im Restgas der Kammer (und somit kaum Sauerstoff) befinden, die bei der Kondensation mit der SiO-Schicht reagieren könnten. Damit lässt sich schließen, dass der Film aus purem SiO besteht.

Während des Aufdampfens konnte weder für  $\nu_{\text{TO}}$ , noch für  $\nu_{\text{LO}}$  eine Resonanzfrequenzveränderung in Abhängigkeit von der Dicke der aufgedampften Schicht festgestellt werden, was bedeutet, dass sich die SiO-Moleküle nach dem Kondensieren in der Schicht nicht mehr umordnen oder neue Verbindungen eingehen. Dabei zeigt sich, dass das Wachstum der SiO-Schicht unabhängig von den Substraten ist.

Um nähere Informationen über die SiO-Schicht zu erhalten, wurden einige Substrate nach dem Bedampfen aus der UHV-Kammer geschleust und mikroskopisch untersucht. Dabei wurden die Proben zuerst unter dem AFM<sup>9</sup> betrachtet. Die aufgedampften Schichten auf den Substraten Silizium und Germanium zeigten dabei kaum Unebenheiten bzw.

<sup>8</sup>Alle relativen Transmissionsspektren wurden mit SCOUT angefitet und daraus die Resonanzfrequenzen bestimmt. Im Anhang (A.3.2) sind die Fitfunktionen und die dazugehörigen gemessenen Spektren dargestellt.

<sup>9</sup>AFM: *Atomic force microscope* (Atomkraftmikroskop).

Rauhigkeit (siehe Abb. (4.13a) und (b)). Die mittlere quadratische Abweichung (RMS) betrug dabei nur 0,2 nm (Si) bzw. 0,4 nm (Ge). Das bedeutet, dass der Film homogen ist und keine Strukturen gebildet hat. Die Untersuchungen mit dem SEM<sup>10</sup> ergaben eine deutlich erkennbar erhöhte Sauerstoffkonzentration des SiO-Films im Vergleich zum unbedampften Si-Substrat (siehe Abbildung (4.13c)). Eine Analyse des Siliziums hingegen zeigt nur eine leicht veränderte Konzentration auf dem Film relativ zum reinen Wafer. Das ist damit zu begründen, dass die Schicht so dünn ist, dass man auch das Silizium des Substrates unter der Schicht detektiert. Untersuchungen anderer Spezies ergab hingegen keine Änderung der Konzentrationen, so dass man davon ausgehen kann, dass nur Silizium und Sauerstoff auf die Substrate gedampft worden sind. Die Beobachtungen zeigen somit, dass der Film aus SiO<sub>x</sub> besteht und eine glatte Oberfläche besitzt. Die Verwendung der Software SCOUT ermöglicht ein Fitten der Spektren. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung der angenommenen Modelle mit der Messung festgestellt werden. Die Ermittlung von  $\nu_{LO}$  aus den Reflexionsmessungen ergab zwei Werte, 1103 cm<sup>-1</sup> und 1124 cm<sup>-1</sup>, wobei der erste aus der Fitfunktion der SiO-Schicht und der zweite durch Ablesen aus den Spektren bestimmt wurde. Beide Werte stimmen gut überein. Die Reflexionsmessungen bestätigen somit, dass es sich bei dem Kondensat um SiO handelt.<sup>11</sup>

Bei einem Vergleich der gefitteten und der errechneten Schichtdicken fällt auf, dass bei den Transmissionsmessungen die gefitteten immer über denen der errechneten liegen. Betrachtet man die experimentell bestimmten Dampfdrücke von Quarz in Abschnitt (4.2.2), so erkennt man, dass die experimentell bestimmten Dampfdrücke kleiner als die Literaturwerte sind. Da die Dampfdrücke durch die Aufdampfraten bestimmt wurden, kann man schließen, dass die Bestimmung der Aufdampfrate einen systematischen Fehler beinhaltet, der in dieselbe Richtung zeigt, so dass die bestimmte immer kleiner als die tatsächliche Rate ist. Gründe hierfür sind in Abschnitt (4.2.2) erläutert, jedoch sind diese noch ungeklärt.

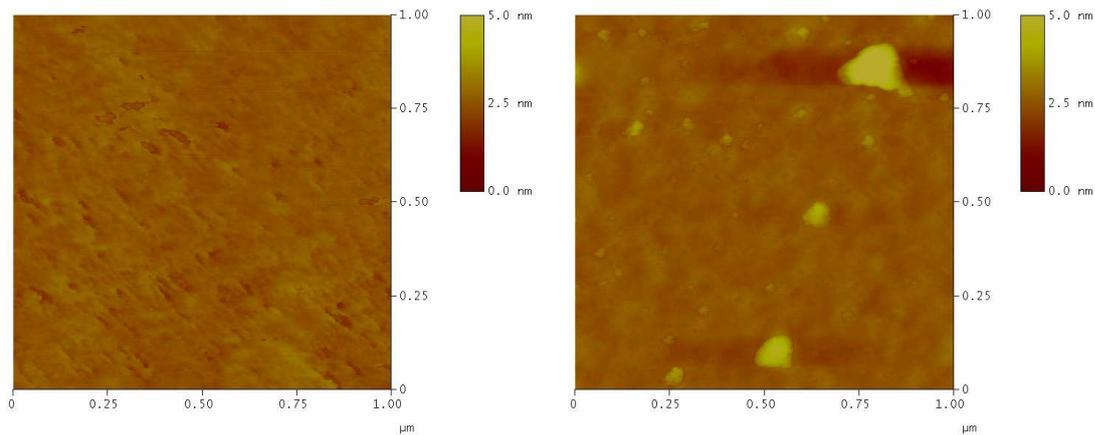
Bei der Betrachtung der Relativspektren bei höheren Wellenzahlen erkennt man ein Zunehmen der relativen Transmission bzw. Reflexion mit zunehmender Schichtdicke. Dies kommt dadurch zustande, dass die aufgedampfte Schicht als Antireflexbeschichtung wirkt. Da der Brechungsindex  $n_{SiO} = 1,99$  kleiner als der der Substrate (Si, Ge) ist, wird eine Reflexionsverminderung hervorgerufen [20], die bei einer Wellenlänge  $\lambda = 4n_{SiO}d$  mit Schichtdicke  $d$  ein Maximum annimmt.<sup>12</sup> Die Schichten hatten eine Dicke von bis zu 170 nm. Das bedeutet, dass das Maximum höchstens den Wert 1,35  $\mu\text{m}$  annehmen kann, was einer Wellenzahl von 7390 cm<sup>-1</sup> entspricht. Das heißt, dass mit steigenden Wellenzahlen die Reflexion bis zum Maximum abnehmen und damit die Transmission zunehmen muss. Ist jedoch der Brechungsindex der Schicht größer als der des Substrates, so ergibt sich eine Reflexionserhöhung in dem entsprechenden Wellenzahlbereich, welche bei der Reflexionsmessung von SiO auf Tantal beobachtet werden konnte.

<sup>10</sup>SEM: *Scanning electron microscope* (Rasterelektronenmikroskop).

<sup>11</sup>Ansonsten wären weitere Banden in dem Spektrum zu erwarten, welche die Modellierung der Schicht nicht beschreiben würde.

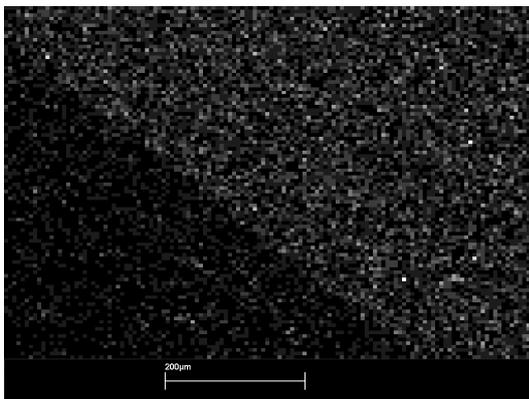
<sup>12</sup>Es gibt durch die Phasenbedingungen unendlich viele Maxima, es wird hier aber nur dasjenige mit der kleinsten Wellenzahl betrachtet.

#### 4.4 IR-Spektroskopie von getemperten SiO

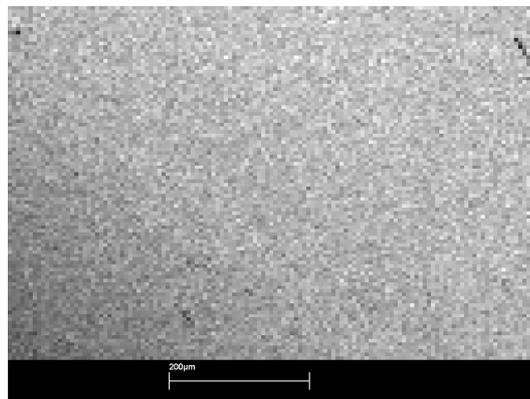


(a) AFM-Aufnahme von SiO auf Si

(b) AFM-Aufnahme von SiO auf Ge



(c) SEM-Analyse der Sauerstoff-Konzentration der aufgedampften Schicht auf Si



(d) SEM-Analyse der Silizium-Konzentration der aufgedampften Schicht auf Si

**Abbildung 4.13:** Bild a) zeigt eine AFM-Aufnahme des SiO-Films auf Si, b) auf Ge; die Höhenskala ist jeweils oben rechts im Bild zu sehen, die Schichtdicken betragen etwa 27 nm bzw. 45 nm; c) und d) beschreiben SEM-Aufnahmen von SiO auf Si. Dabei ist die erkennbare Kontrastlinie (von links oben nach rechts unten) der Übergang von der aufgedampften Schicht (rechts oben) zum purem unbedampften Substrat (links unten); c) zeigt die Sauerstoff-Konzentration und d) die Silizium-Konzentration des Substrats/Films. Je heller das Bild ist, desto höher ist die Konzentration.

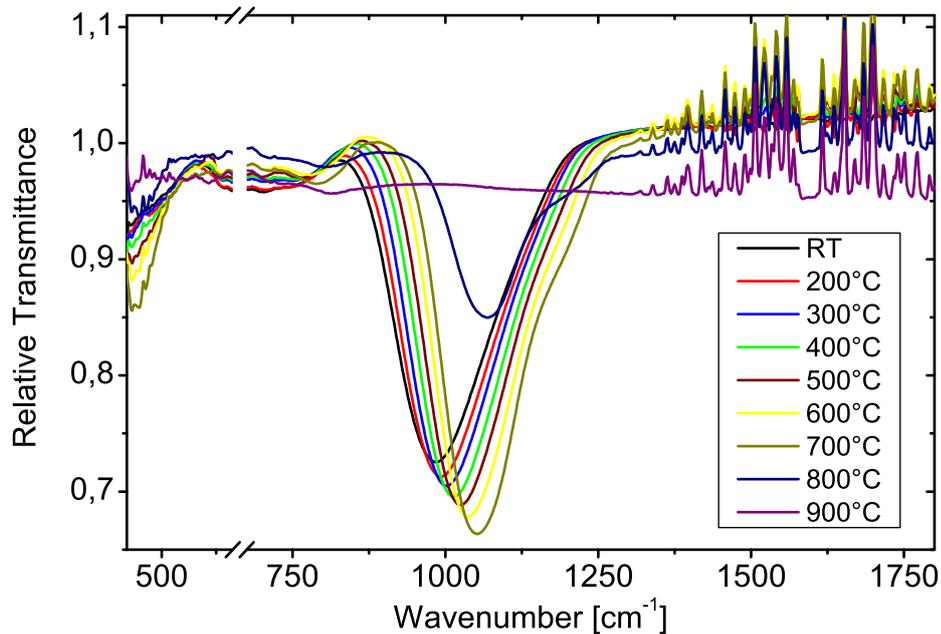
#### 4.4 IR-Spektroskopie von getemperten SiO

Nach dem Aufdampfen wurden die Proben in der UHV-Kammer getempert. Das Tempern geschah auf folgende Weise: Erst wurde ein Spektrum des Substrats mit aufgedampfter Schicht aufgenommen. Dann wurde die Probe für 10 Minuten (Si, Ta) bzw. 1 Minute (Ge) auf eine konstante Temperatur gebracht. Nach dem Ende des Heizpulses wurde gewartet, bis die Probe wieder Raumtemperatur (RT) erreicht hatte, und das nächste

Spektrum gemessen. Dieser Vorgang wurde für verschiedene, steigende Temperaturen wiederholt. Beim Tempern stieg der Druck in der UHV-Kammer bis auf  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar an.

#### 4.4.1 Transmission von getemperten SiO auf Si(111)

Das Substrat und die SiO-Schicht wurden im ersten Temperschritt auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt. Nachfolgend wurden die Heizpulse in  $100^\circ$ -Schritten bis auf  $900^\circ\text{C}$  erhöht. Die erhaltenen relativen Transmissionsspektren sind in Abbildung (4.14) dargestellt. Man erkennt eine

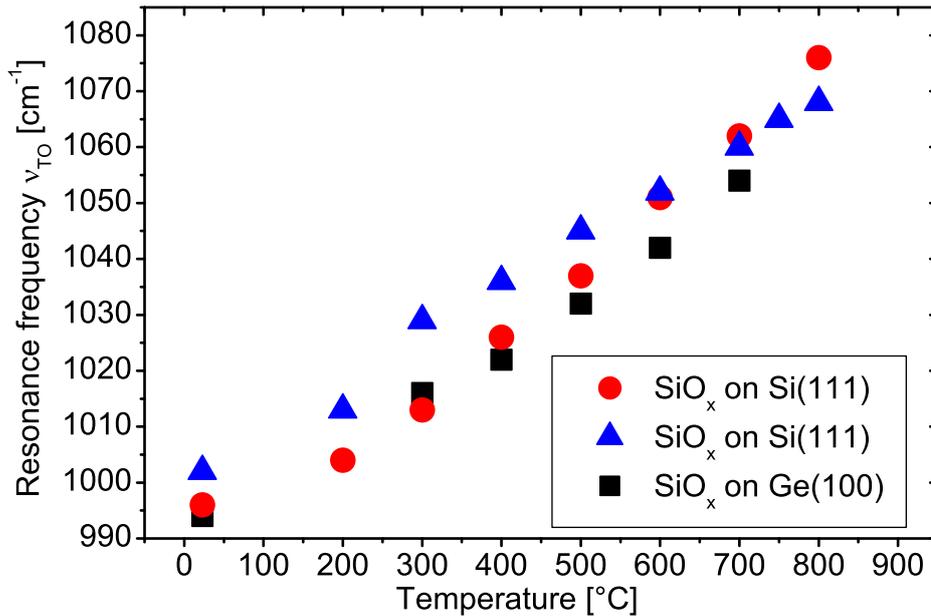


**Abbildung 4.14:** Relative Transmissionsspektren von SiO (105 nm) auf Si nach verschiedenen hohen zehnmütigen Heizpulsen, gemessen bei Raumtemperatur (Referenz: unbedampftes Si-Substrat).

Verschiebung von  $\nu_{\text{TO}}$  zu höheren Wellenzahlen mit steigender Temperatur der Heizpulse. Bei  $800^\circ\text{C}$  sieht man ein Ansteigen der relativen Transmission im Wellenzahlbereich der Absorptionsbande, was darauf zurückzuführen ist, dass ein Teil der Schicht ins Vakuum verdampft ist. Der nächste angelegte Heizpuls führte dann zur kompletten Desorption der Schicht. Jedes erhaltene Transmissionsspektrum wurde mit SCOUT gefittet, indem die drei Brendeloszillatoren und der dielektrische Hintergrund als Parameter frei gegeben wurden. Die neuen Resonanzfrequenzen  $\nu_{\text{TO}}$  und der dielektrische Hintergrund sind in Tabelle (4.6) und die Frequenzen für die Schaukel- und Biegeschwingung sind im Anhang (A.1.5) mit ihren Parametern zusammengefasst. Abbildung (4.15) stellt die Resonanzverschiebung noch einmal graphisch in Abhängigkeit der Temperatur dar. Zudem ist eine weitere Messreihe eines SiO-Films auf Si abgebildet.

T [°C]	Resonanzfrequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Oszillatorenstärke [cm <sup>-1</sup> ]	Dämpfung [cm <sup>-1</sup> ]	Breite der Gaußverteilung [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_\infty$
RT	996	833	0,021	73	4,02
200	1004	831	0,001	68	3,48
300	1013	831	0,001	66	3,49
400	1026	839	0,002	65	3,53
500	1037	844	0,002	64	3,60
600	1051	854	0,002	62	3,69
700	1062	861	0,002	60	3,45
800	1076	1162	0,001	65	0,01

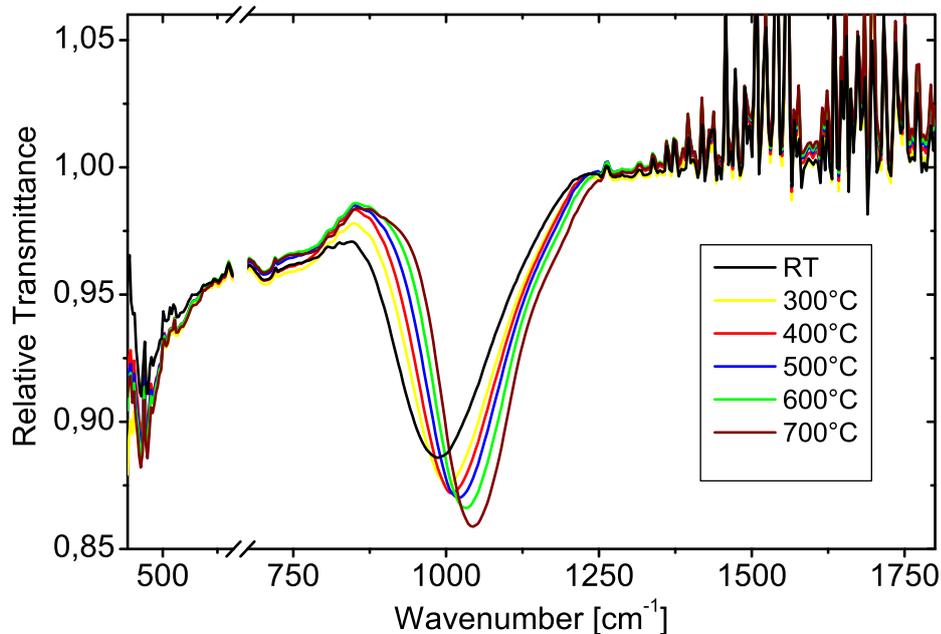
**Tabelle 4.6:** Fitparameter des Brendeloszillators der Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{T0}}$  und des dielektrischen Hintergrunds  $\epsilon_\infty$  nach Tempern der Probe auf Temperatur  $T$ .



**Abbildung 4.15:** Veränderung der Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{T0}}$  in Abhängigkeit der Temperatur der angewendeten Heizpulse. Dargestellt sind drei verschiedene Messungen von getemperten Substraten mit aufgedampftem SiO-Film. Dabei wurden zwei mit einem Si-Substrat (rote Kreise, blaue Dreiecke) und eine mit einem Ge-Substrat (schwarze Quadrate) durchgeführt.

#### 4.4.2 Transmission von getemperten SiO auf Ge(100)

An das Germanium und den SiO-Film wurden fünf einminütige Heizpulse angelegt. Der erste Heizpuls erhitzte die Probe auf 300°C, die weiteren Heizpulse hatten einen um jeweils 100° erhöhten Wert. Die jeweiligen relativen Transmissionsspektren sind in Abbildung (4.16) dargestellt. Wie im Falle des Si-Substrats ist eine Verschiebung der

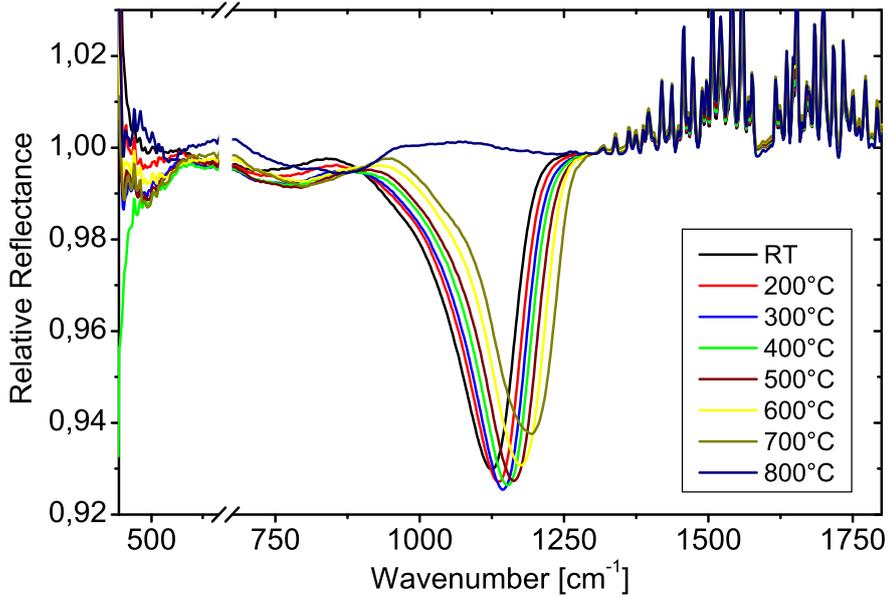


**Abbildung 4.16:** Relative Transmissionsspektren von SiO (44 nm) auf Ge nach verschieden hohen einminütigen Heizpulsen; gemessen bei Raumtemperatur (Referenz: unbedampftes Si-Substrat).

Resonanzfrequenz  $\nu_{TO}$  zu höherer Energie mit steigender Temperatur des Heizpulses verbunden. Da nur bis 700°C geheizt wurde, ist keine Desorption der Schicht zu beobachten. Das Auswerten der Resonanzfrequenzen mit SCOUT ergab folgende Werte, die graphisch in Abbildung (4.15) zu finden sind.

#### 4.4.3 Reflexion von getemperten SiO auf Ta

Das Tempern des bedampften Tantalsubstrates konnte ohne Drehen der Probe realisiert werden. Die zehnminütigen Heizpulse überdeckten den Temperaturbereich von 200°C bis 800°C in 100°-Schritten. Die relativen Reflexionsspektren wurden so skaliert, dass alle durch einen Punkt bei 1300 cm<sup>-1</sup> laufen (siehe Abb. (4.17)). Wie schon bei den vorigen Substraten tritt auch bei  $\nu_{LO}$  eine Verschiebung durch Heizpulse auf. Um die Frequenzen  $\nu_{LO}$  der verschiedenen Spektren zu bestimmen, wurde einerseits die Resonanzfrequenz graphisch abgelesen und andererseits die Nullstelle des Realteils der



**Abbildung 4.17:** Relative Reflexionsspektren von SiO (78 nm) auf Ta nach verschiedenen hohen zehninütigen Heizpulsen; gemessen bei Raumtemperatur (Referenz: unbedampftes Si-Substrat).

jeweiligen dielektrischen Funktion bestimmt, die aus den Fitfunktionen entnommen wurden, welche die getemperten Spektren von SiO auf Si beschreiben. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung (4.18) dargestellt.

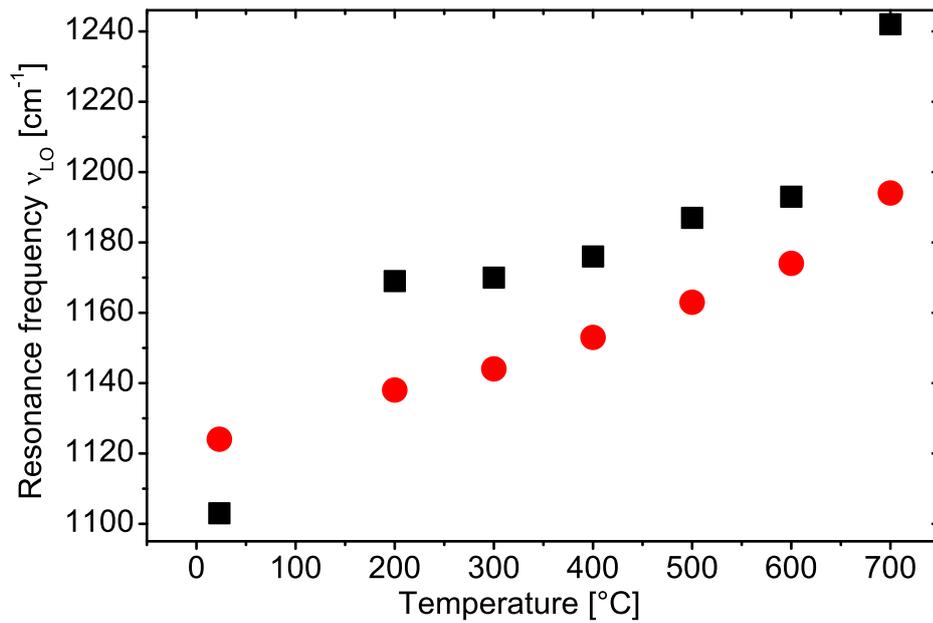
#### 4.4.4 Diskussion

Das Tempern der Probe ergab eine Verschiebung der TO Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{TO}}$  zu höheren Wellenzahlen. Das kann dadurch erklärt werden, dass während der Heizpulse die Dekomposition von SiO [41, 43, 44]



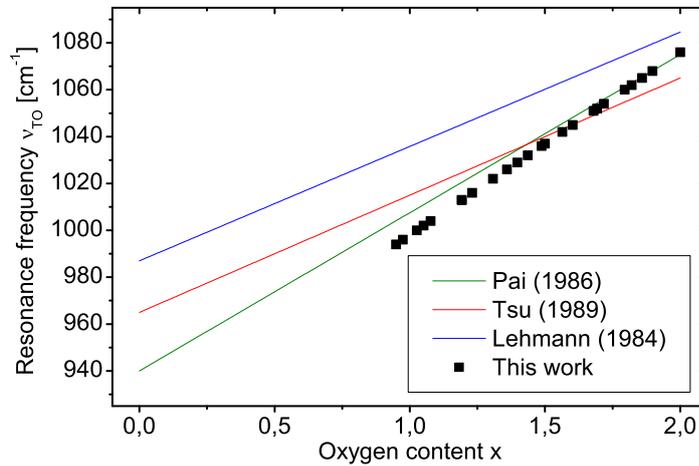
erfolgte. Beim Vergleich der Tempermessungen aus Abbildung (4.15) erkennt man einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz und der Temperatur der Heizpulse. Betrachtet man die Literaturdaten von  $\nu_{\text{TO}}$  für SiO<sub>2</sub> (siehe Tabelle (2.2)), so fällt auf, dass der Film bei einer Temperatur über 800°C komplett in Si und SiO<sub>2</sub> zerfallen sein muss. Damit ergibt sich nach Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Sauerstoffgehalt  $x$  und Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{TO}}$  [37, 64, 65] folgende Gleichung

$$\nu_{\text{TO}} = (78x + 920)\text{cm}^{-1}, \quad 1 \leq x \leq 2. \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.18:** Veränderung der Resonanzfrequenz  $\nu_{LO}$  in Abhängigkeit der Temperatur der angewendeten Heizpulse. Die Datenpunkte sind auf zwei unterschiedliche Weisen bestimmt worden: Durch graphisches Ablesen der Resonanzfrequenz (rote Kreise) und durch Ermittlung der Nullstelle des Realteils der dielektrischen Funktion von der gefitteten SiO-Schicht (schwarze Quadrate) aus Abschnitt (4.3.1).

Dabei definieren die gemessenen Resonanzfrequenzen  $\nu_{\text{TO, SiO}} = 998 \text{ cm}^{-1}$  für einen Sauerstoffgehalt von  $x = 1$  und  $\nu_{\text{TO, SiO}_2} = 1076 \text{ cm}^{-1}$  für  $x = 2$  die Geradengleichung. Ein Vergleich mit den bestehenden Literaturdaten [37, 64, 65] zeigt eine Übereinstimmung in dem betrachteten Bereich (siehe Abbildung (4.19)). Für einen Sauerstoffgehalt  $x < 1$  weicht die Gleichung (4.2) hingegen stärker von den Literaturdaten ab. Jedoch kann sicher gestellt werden, dass sich vor dem Tempern ein reiner SiO-Film auf dem Substrat befand (Vergleich der Resonanzfrequenz mit Literaturdaten und Übereinstimmung der abgelesenen longitudinal optischen Resonanzfrequenz mit der aus der Fitfunktion errechneten Frequenz). Zudem stellt sich eine Zusammensetzung mit kleinerem oder größerem Sauerstoffgehalt als unwahrscheinlich heraus, da reines Silizium einen sehr kleinen Dampfdruck im Vergleich zu SiO und  $\text{O}_2$  besitzt und damit bei der Kondensation vernachlässigt werden kann und angenommen wird, dass sich Sauerstoff nicht auf dem Substrat niederschlägt. Somit muss das Verhältnis von Sauerstoff und Silizium der Schicht 1:1 betragen. Desweiteren kann der Film unter neutralen Bedingungen nur zu Si und  $\text{SiO}_2$  zerfallen[41, 43, 44], so dass die Verschiebung nur mit einem größer werdenden Sauerstoffgehalt der  $\text{SiO}_x$ -Schicht zu erklären ist. Betrachtet man die Oszillatorenstärke,

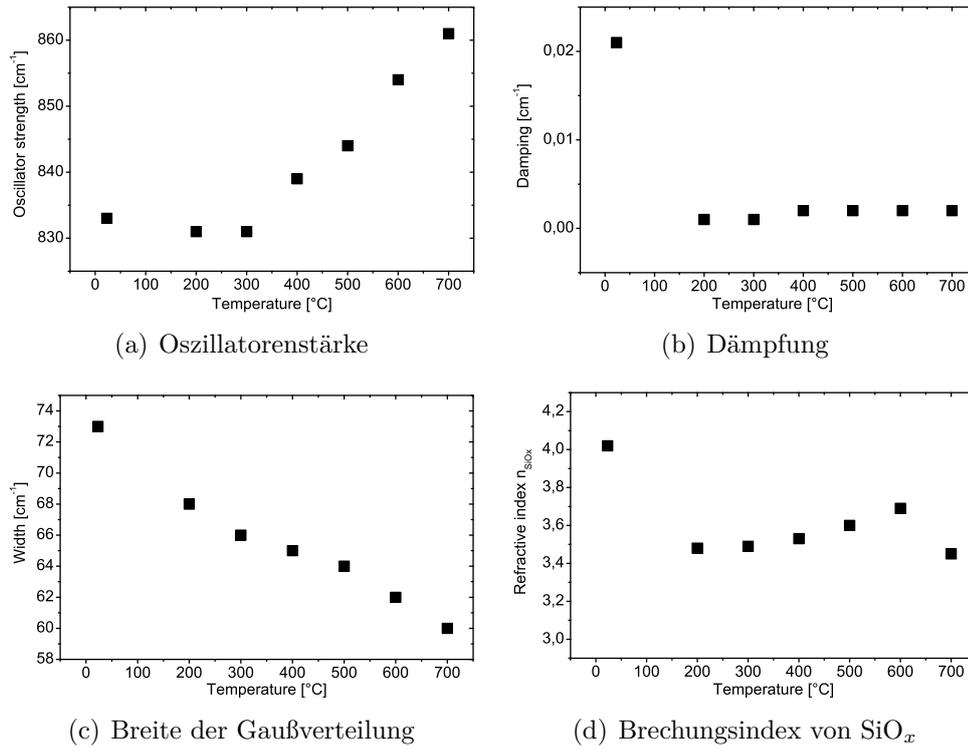


**Abbildung 4.19:** Linearer Zusammenhang zwischen Sauerstoffgehalt  $x$  und Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{TO}}$  im  $\text{SiO}_x$ -System. Die durchgezogenen Linien beschreiben Literaturdaten, die Datenpunkte die Beziehung (4.2) mit Resonanzfrequenzen

die Dämpfung und die Breite der Gaußverteilung der Brendeloszillatoren aus Tabelle (4.6) in Abhängigkeit der Temperatur, so sieht man, dass bis  $700^\circ\text{C}$  die Stärke zunimmt und die Breite der Gaußverteilung abnimmt (siehe Abb. (4.20a, c)). Die Dämpfung verschwindet nach dem ersten Heizpuls fast vollständig (Abb. (4.20b)). Dies kann damit erklärt werden, dass bei höherer Temperatur eine Ordnung des Films stattfindet. Das führt dazu, dass die Atome in eine Struktur mit Fernordnung<sup>13</sup> übergehen. Die Absorptionsbande wird dadurch schmaler und stärker. Dieser Prozess ist häufig bei der Kristallisation eines Festkörpers zu beobachten.

Beim Vergleich der angewendeten Heizpulse kann man erkennen, dass bei einer Dau-

<sup>13</sup>Fernordnung bezeichnet eine symmetrische Struktur über einen weiten Bereich des Festkörpers.



**Abbildung 4.20:** Fitparameter der SiO<sub>x</sub>-Schicht in Abhängigkeit der Temperatur der angelegten Heizpulse. Die Werte sind Tabelle (4.6) entnommen. Dabei sind in a) die Oszillatorenstärke, in b) die Dämpfung und in c) die Breite der Gaußverteilung der TO Resonanzfrequenz  $\nu_{TO}$  und in d) der Brechungsindex in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

er zwischen einer und zehn Minuten keine weitere Zersetzung der Schicht stattfindet (Vergleich Ge mit Si). Daraus kann gefolgert werden, dass der Grad der Dekomposition einer Aktivierungsenergie bedarf, die durch die Temperatur bestimmt ist.

Bei der Freigabe des dielektrischen Hintergrunds  $\epsilon_\infty$  als Fitparameter beim Tempern der Proben konnte keine kontinuierliche Verringerung des Brechungsindex beobachtet werden, was aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes von SiO und SiO<sub>2</sub> erwartet wurde. Dies kann damit begründet werden, dass im Bereich zwischen 1500 cm<sup>-1</sup> und 4000 cm<sup>-1</sup> die Wasser- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen im Strahlengang des Spektrometers während der Messung leicht abnahmen, was zu einer höheren relativen Transmission im Bereich der Banden und somit zu einem zu hohen simulierten dielektrischen Hintergrund führte. Desweiteren liegt bei Raumtemperatur ein homogener SiO-Film vor, der mit steigender Temperatur zerfällt und aus einem inhomogenen Gemisch aus Si und SiO<sub>2</sub> besteht. Aufgrund der Mischung ist der Brechungsindex jedoch von dem von reinem SiO<sub>2</sub> verschieden, was die höheren Werte erklären würde.

Bei der Betrachtung von  $\nu_{LO}$  ist eine entsprechende Verschiebung der Resonanzfrequenz mit der Temperatur des Heizpulses zu beobachten. Dabei verschiebt sich die Resonanz kontinuierlich mit der Temperatur  $T$  von anfänglich 1103 cm<sup>-1</sup> bzw. 1124 cm<sup>-1</sup> zu 1242 cm<sup>-1</sup> bzw. 1194 cm<sup>-1</sup> bei  $T = 700^\circ\text{C}$ . Dabei ist jeweils der erste Wert durch die Fitfunktion der SiO-Schicht und der zweite durch Ablesen bestimmt. Beide Werte wachsen mit steigender Temperatur des Heizpulses und weichen bis 600°C nur maximal um 30° voneinander ab. Dies zeigt, dass die Simulation der SiO-Schicht sowohl für Transmissions-, als auch für Reflexionsmessungen geeignet ist. Der Verlauf von  $\nu_{LO}$  in Abhängigkeit der Temperatur des Heizpulses wird gut beschrieben. Vergleicht man die Resonanzfrequenz nach dem Tempern auf 700°C mit den Literaturwerten für SiO<sub>2</sub>,  $\nu_{LO} = 1160 \text{ cm}^{-1}$  -  $1170 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Tabelle (2.3)), so erkennt man wiederum, dass der Film in Si und SiO<sub>2</sub> zerfallen ist.

Bei Temperaturen ab 800°C ist eine Desorption der SiO<sub>x</sub>-Schicht zu erkennen. Dies führt dazu, dass keine Messungen mit höheren Temperaturen möglich sind und somit nicht eindeutig geklärt werden kann, ob der Film komplett in Si und SiO<sub>2</sub> zerfallen ist.<sup>14</sup>

---

<sup>14</sup>Dies könnte man sehen, wenn Heizpulse höherer Temperatur keine weitere Verschiebung der Resonanzfrequenz hervorrufen würden.



## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Dampfdrücke von SiO in einem Temperaturbereich von 1750K bis 2000K bestimmt und der Kondensations- und Temperprozess von SiO<sub>x</sub> auf verschiedenen Substraten untersucht.

Dabei zeigte sich, dass die Dampfdrücke nicht reproduziert werden konnten und im Vergleich mit der Literatur zu niedrig sind. Das konnte auf die Probleme der Temperaturmessung, den hohen Dampfdrücken und dem Verhalten von Tantal bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden. Um die Probleme zu lösen, wäre zuerst eine Verbesserung der Temperaturmessung nötig. Dazu könnte man das Thermoelement von der Hochspannung des Tiegels durch einen Hochtemperaturisolator trennen und ein zweites Thermoelement an der Außenwand des Tiegels zum Vergleich befestigen. Zur Messung höherer Dampfdrücke müssten die Länge und der Radius der Knudsenzellenöffnung verkleinert werden, damit die Gleichung für den Effusionsstrom angewendet werden kann. Zudem benötigt man ein Tiegelmaterial (z. B. Wolfram, Molybdän), das bei hohen Temperaturen verwendet werden kann, ohne dass Bruchstellen entstehen. Zur weiteren Verbesserung der Messung kann der Abstand zwischen Knudsenzelle und Quarzwaage verkleinert werden, um eine höhere Empfindlichkeit zu erreichen, die es erlauben würde, auch niedrigere Dampfdrücke zu messen. Eine weitere Möglichkeit, die Empfindlichkeit zu erhöhen, wäre die Benutzung einer Quarzwaage mit höheren Resonanzfrequenzen. Zudem könnte man die Aufdampftrate mit Hilfe eines PID-Reglers stabilisieren, indem die Leistung über die angelegte Hochspannung geregelt wird.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Kondensation von SiO zeigte, dass der Kondensationsprozess unabhängig von dem verwendeten Substrat ist. Der aufgedampfte Film besteht aus purem SiO mit einer deutlichen TO und LO Resonanzfrequenz bei 1000 cm<sup>-1</sup> bzw. etwa 1120 cm<sup>-1</sup> (Streckschwingung). Zudem sind zwei weitere Absorptionsbanden bei 700-750 cm<sup>-1</sup> und ansatzweise bei 400-500 cm<sup>-1</sup> identifiziert, die der Biege- und Schaukelschwingung zugeordnet werden können. Die gemessenen Frequenzen stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Die Modellierung der Spektren ergab eine sehr gute Übereinstimmung und bestätigt die Annahmen der verwendeten Modelle. Eine Korrelation zwischen Resonanzfrequenz und aufgedampfter Schichtdicke konnte nicht festgestellt werden, so dass keine Umordnung des Films bei der Kondensation stattgefunden hat. Der Anstieg der relativen Transmission oder Reflexion bei höheren Wellenzahlen ist auf die Reflexminderung bzw. -erhöhung des Films wegen der unterschiedlichen Brechungsindizes von Film und Substrat zurückzuführen.

Die mikroskopischen Untersuchungen mit dem AFM und dem SEM haben ergeben, dass der SiO-Film eine glatte Oberfläche besitzt und nur aus den Elementen Silizium und Sauerstoff besteht. Das bedeutet, dass der Film homogen ist und aus SiO<sub>x</sub> besteht, was

die infrarotspektroskopischen Ergebnisse stützt. Um den Kondensationsprozess besser zu verstehen, wären weitere Experimente hilfreich. Das Aufdampfen von SiO in Sauerstoffatmosphäre könnte die Herstellung von SiO<sub>x</sub>-Filmen mit  $1 < x < 2$  ermöglichen, was eine Reaktion des Sauerstoffs mit dem SiO voraussetzt. Durch anschließendes Tempern könnte die vollständige Zersetzung in Si und SiO<sub>2</sub> sichergestellt werden, womit man die Resonanzfrequenz von SiO<sub>2</sub> eindeutig erfahren würde. Diese ist in der Literatur nicht eindeutig, was anhand Tabelle (2.2) ersichtlich ist. Desweiteren könnte eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der aufgedampften Schichtdicke näher untersucht werden, indem langsamer und mehr aufgedampft wird. Zudem könnte überprüft werden, ob eine Abhängigkeit des aufgedampften Films mit der Verdampfungsrate und somit mit der Verdampfer Temperatur des Tiegels besteht. Es konnte nicht geklärt werden, ob eine Änderung der Temperatur bzw. der Aufdampftrate Auswirkungen auf das Schichtwachstum hat.

Die Untersuchungen des Temperprozesses zeigten eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu höheren Wellenzahlen, was durch die Dekomposition des SiO erklärt werden kann. Es konnte eine Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Resonanzfrequenz hergestellt werden.

$$\nu_{\text{TO}} = (78x + 920)\text{cm}^{-1}, \quad 1 \leq x \leq 2.$$

Die Simulation der TO Absorptionsbande bei verschiedenen Heizpulsen ergab eine zunehmende Oszillatorenstärk, eine verschwindende Dämpfung und eine abnehmende Breite der Gaußverteilung, was auf einen Ordnungsprozess des Films schließen lässt. Dabei ergab die Dauer des Heizpulses zwischen einer und zehn Minuten keinen Unterschied in den Spektren. Dies wäre jedoch noch näher zu untersuchen, indem man die Dauer der Heizpulse in einem weiten Bereich variiert. Ab etwa 800°C sieht man einen Rückgang der Absorptionsbanden, was dadurch erklärt werden kann, dass ein Teil der Schicht ins Vakuum desorbiert ist.

Eine weitere Methode, SiO zu verdampfen, ist das Erhitzen von einem feinen Gemisch aus Si und SiO<sub>2</sub>. Das hat den Vorteil, dass beim Verdampfen kein reiner Sauerstoff entsteht, da der freiwerdende Sauerstoff bei der Verdampfung von SiO<sub>2</sub> sofort mit dem Silizium zu SiO reagiert. Damit könnte der Einfluss des Sauerstoffs auf die Dampfdruckmessung und den Kondensationsprozess untersucht werden. Desweiteren wäre eine qualitative Bestimmung der verdampfenden Teilchen mittels Massenspektrometer hilfreich, um sicherzustellen, dass nur gasförmiges SiO und O<sub>2</sub> als nennenswerte Spezies auftreten und eine Reaktion des SiO<sub>2</sub> mit dem Tiegelmaterial oder mit verbliebenen Schmutzpartikeln ausgeschlossen werden kann.

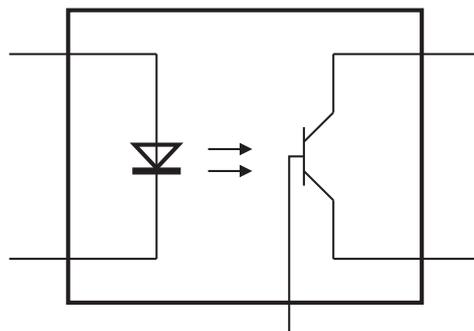
Damit auch in Reflexionsgeometrie in-situ gemessen werden kann, wäre ein Umbau der Position des Verdampferofens in der UHV-Kammer nötig. Das hätte den Vorteil, dass das Drehen der Probe zwischen Bedampfung und Messung entfiel und somit Grundlinienverschiebungen der Spektren vermieden werden könnten. Zudem könnte der Wachstumsprozess während des Bedampfens beobachtet werden, womit man die Frage klären könnte, ob auf Tantal im Kondensationsprozess anfänglich ein Inselwachstum zu beobachten ist.

# A Experimenteller Anhang

## A.1 Bauteile

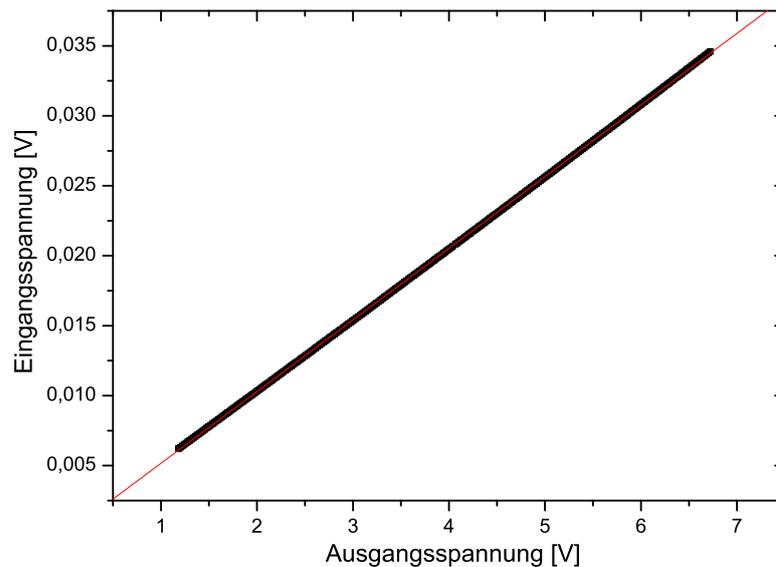
### A.1.1 Optokoppler

Der Optokoppler ist ein optoelektronisches Bauelement, das ein Analogsignal von einem Teilsystem in ein anderes ohne direkte elektrische Verbindung überträgt. Falls man zwei Teilsysteme betrachtet, die beide verschiedene Spannungspotentiale besitzen, so erlaubt der Optokoppler, ein Signal zu übermitteln, ohne die Potentiale zu beeinträchtigen. Die



*Abbildung A.1:* Schaltsymbol des Optokopplers.

Funktionsweise eines Optokopplers wird in Abbildung (A.1) deutlich. Ein optischer Transmitter, üblicherweise eine Infrarotleuchtdiode, fungiert als Sender und ein Fototransistor, eine Fotodiode, als Empfänger. Die unterschiedlichen Schaltkreise sind durch ein optisch durchlässiges, aber elektrisch isolierendes Medium wie Kunststoff oder Glas getrennt. Gleichzeitig wird das Signal am Ausgang verstärkt. Dies ermöglicht es, kleine Spannungen, die auf einem höheren Potential liegen, von diesem zu entkoppeln und zu messen. Der verwendete Optokoppler zeichnet sich dadurch aus, dass er sich über einen großen Spannungsbereich linear verhält (siehe Abb. A.2). Die eingezeichnete rote Linie beschreibt einen linearen Fit durch die Messpunkte ( $U_{\text{ein}} = 0,00512 \cdot U_{\text{aus}} + 4,89381 \cdot 10^{-5}$ ) mit einer Standardabweichung von  $51,91 \mu\text{V}$ . Da der Fit in dem zu messenden Bereich von  $6 \text{ mV}$  bis  $35 \text{ mV}$  einen Fehler von weniger als einen Prozent aufweist, wurde die Eingangsspannung desweiteren aus den Daten des Fits und der Ausgangsspannung errechnet.



**Abbildung A.2:** Linearität zwischen Eingangs- und Ausgangsspannung des verwendeten Optokopplers.

### A.1.2 Thermoelement

Ein Thermoelement besteht im allgemeinen aus zwei Drähten leicht unterschiedlichen Materials. Fügt man diese zwei Drähte an zwei Punkten aneinander und bringt sie auf unterschiedliche Temperaturen, so kann man eine Spannung (die sogenannte Thermospannung) abgreifen, die mit der Temperaturdifferenz korreliert ist.

In dieser Arbeit wurden zwei Typen von Thermoelementen verwendet. Zum ersten das Typ K Thermoelement, das in dem Bereich von  $-200^{\circ}\text{C}$  bis  $1250^{\circ}\text{C}$  verwendbar ist, und dann das Typ C Thermoelement, das zwischen den Temperaturen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $2320^{\circ}\text{C}$  verwendet werden kann. Dabei besteht das erstere aus den beiden Legierungen Nickel-Chrom und Nickel-Aluminium, letzteres aus den Legierungen Wolfram-5% Rhenium und Wolfram-26% Rhenium.

Die Funktionsweise eines Thermoelementes basiert auf dem SEEBECK-Effekt. Dazu betrachtet man das Leitungsband eines Leiters. Erhitzt man diesen auf der einen Seite, so nehmen die Elektronen dort Bewegungsenergie auf und verteilen sich weiträumiger. Das bedeutet, dass sich am kälteren Ende mehr Elektronen ansammeln als beim wärmeren. Es entsteht ein elektrisches Feld. Um die entstehende Spannung messen zu können, benötigt man im allgemeinen noch einen zweiten Draht mit einem verschiedenen Leitungsband.<sup>1</sup> Bringt man jeweils die beiden Enden der verschiedenen Leiter mit unterschiedlichen Leitungsbandern zusammen, so entsteht beim Kontakt ein Diffusionsstrom,

<sup>1</sup>Denn würde man die Spannung an den Enden des einen Drahtes abgreifen wollen, so würde man ja die Enden durch das Abgreifen verbinden und es würde ein entgegengesetzt elektrisches Feld entstehen, das ersteres neutralisieren würde.

da Elektronen aus dem energetisch höheren Leitungsband in das energetisch niedrigere diffundieren. Dieser hält so lange an bis sich das entstehende elektrische Feld, das der Diffusion entgegengerichtet ist, im Gleichgewicht mit dem Diffusionsstrom befindet. Falls die Temperatur an beiden Kontaktstellen gleich groß ist, neutralisieren sich die beiden entstandenen elektrischen Felder und es liegt keine Spannung an. Erzeugt man jedoch eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kontaktstellen, so verteilen sich die Elektronen bei der wärmeren Kontaktstellen gleichmäßiger, so dass sich mehrere Elektronen in dem energetisch höheren Leitungsband befinden. Das wiederum bewirkt aber eine Absenkung des elektrischen Feldes an dieser Kontaktstelle, so dass sich die beiden elektrischen Felder nicht mehr neutralisieren. Es entsteht eine Spannung  $U$ , die mit der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  wie folgt zusammenhängt. [66]

$$U = (S_A - S_B)\Delta T.$$

Hier bezeichnen die Indizes A und B die verschiedenen Leiter und  $S_A$  bzw.  $S_B$  die temperatur- und materialabhängigen Koeffizienten, die auch SEEBECK-Koeffizienten genannt werden. Beim Messen der Temperatur sollte darauf geachtet werden, dass die Abgriffpunkte auf demselben Temperaturniveau liegen, so dass keine weitere Potentialdifferenz entsteht.

### A.1.3 Fehlerbetrachtung der Temperaturmessung des Verdampfertiegels

Um die Temperatur des Verdampfertiegels zu messen, sind folgende Fehler zu berücksichtigen:

- Fehler des Thermoelements: Laut Hersteller (Newport Omega) ist die Abweichung kleiner als 1% für Werte über 500°C.
- Fehler des Optokopplers: Aus Abschnitt (A.1.1) beträgt die Standardabweichung 51,91  $\mu\text{V}$ , was je nach Temperaturbereich maximal 5°C entspricht.
- Messfehler der Leistungsaufnahme: Hier liegt die Ausleseungenauigkeit bei weniger als einem Prozent.

Daraus ergibt sich für die Temperaturmessung der Fehler  $\Delta T = \sqrt{(5^\circ\text{C})^2 + (0,01 \cdot T)^2}$ , d.h. das der Fehler der Messung innerhalb der Ungenauigkeit des Thermoelements liegt.

### A.1.4 Werte der Fitparameter für die Analyse von Silizium aus der Scout-Datenbank

In der Tabelle (A.1) sind die Fitparameter für die verschiedenen angenommenen Brendeloszillatoren und den dielektrischen Hintergrund angegeben. Dabei sind die Oszillatorenfrequenzen bei  $1114,5 \text{ cm}^{-1}$  und  $480 \text{ cm}^{-1}$  den Schwingungen des Siliziumdioxids und die anderen Oszillatoren den Multiphononenabsorptionen zuzuordnen.

Brendeloszillatoren			
Resonanzfrequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorenstärke [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Dämpfung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Breite der Gaußverteilung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1115	5,9	0,63	50,27
974	4,9	2,11	27,47
890	8,2	23,78	29,81
815	4,7	26,06	7,69
741	9,2	55,36	0,81
612	8,5	0,43	10,21
555	11,5	0,14	66,64
480	6,6	1,41	300,66
Dielektrischer Hintergrund			
Realteil		Imaginärteil	
11,69		0	

**Tabelle A.1:** Übernommene Variablen aus der Scout-Datenbank mit leicht veränderten Werten der Fitparametern für die Annäherung an das Transmissionsspektrum für Silizium FZ.

### A.1.5 Werte der Fitparameter der Brendeloszillatoren für die Schaukel- und Biegeschwingung nach dem Tempern

In Tabelle (A.2) sind die Fitparameter für die zwei Brendeloszillatoren für die Schaukel- und Biegeschwingung nach jeweiligen Heizpulsen mit Temperatur  $T$  abgebildet.

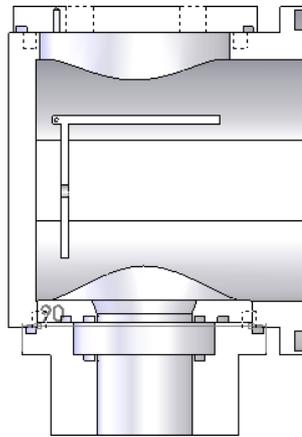
<b>Schaukelschwingung</b>				
T [°C]	Resonanz- frequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Oszillatoren- stärke [cm <sup>-1</sup> ]	Dämpfung [cm <sup>-1</sup> ]	Breite der Gaußverteilung [cm <sup>-1</sup> ]
RT	447	336	0,024	65
200	422	1118	0,001	0,6
300	429	1054	0,001	0,7
400	438	1009	0,001	0,7
500	436	1049	0,001	0,7
600	443	997	0,001	0,8
700	407	1356	0	0,7
800	440	2075	0	0
<b>Biegeschwingung</b>				
T [°C]	Resonanz- frequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Oszillatoren- stärke [cm <sup>-1</sup> ]	Dämpfung [cm <sup>-1</sup> ]	Breite der Gaußverteilung [cm <sup>-1</sup> ]
RT	697	303	0,066	68
200	704	268	0	67
300	715	227	0	60
400	717	232	0	65
500	727	227	0	64
600	755	189	0	50
700	777	197	0	44
800	802	368	0	62

**Tabelle A.2:** Fitparameter der Brendeloszillatoren der Resonanzfrequenz für die Schaukel- und Biegeschwingung nach Tempern der Probe auf Temperatur  $T$ .

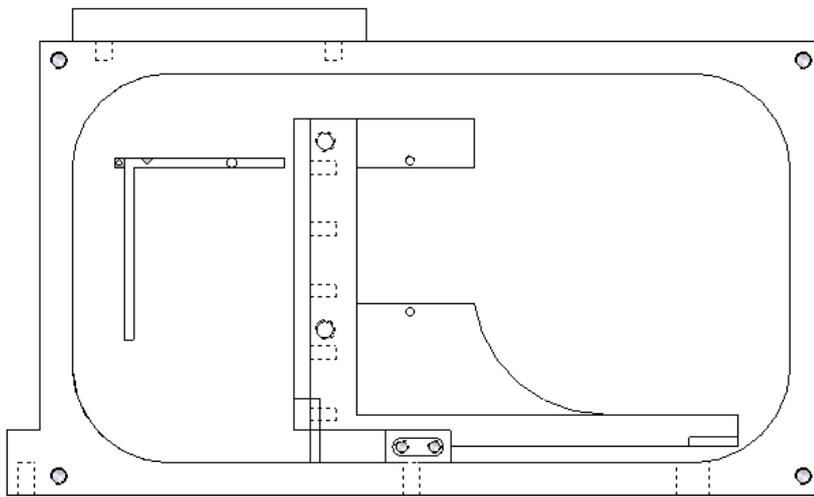
## A.2 Konstruktionen und Bemaßungen

### A.2.1 Detektorkammer

Die Detektorkammer für Reflexionsmessungen musste aus zwei Teilen gefertigt werden, da nur ein geringer Raum für die Installation zur Verfügung stand. Eine Vorkammer (Teil I, siehe Abb. (A.3)) dient dazu, den von der Probe reflektierten aufweitenden Strahl mit Hilfe eines Aluminiumspiegels in parallele Strahlung umzuwandeln. Die Nachkammer (Teil II, siehe Abb. (A.4)), in der sich der Detektor befindet, besitzt eine elektrische Durchführung für den Detektor und mehrere Fokussierungsmöglichkeiten, um die parallele Strahlung mit einem weiteren parabolischen Aluminiumspiegel auf den Detektor zu lenken. Hinzu kommt ein KF16-Flansch, der zur Erzeugung eines Vakuums in der Detektorkammer angebracht wurde.



*Abbildung A.3:* Schnittansicht der Vorkammer (Teil I)

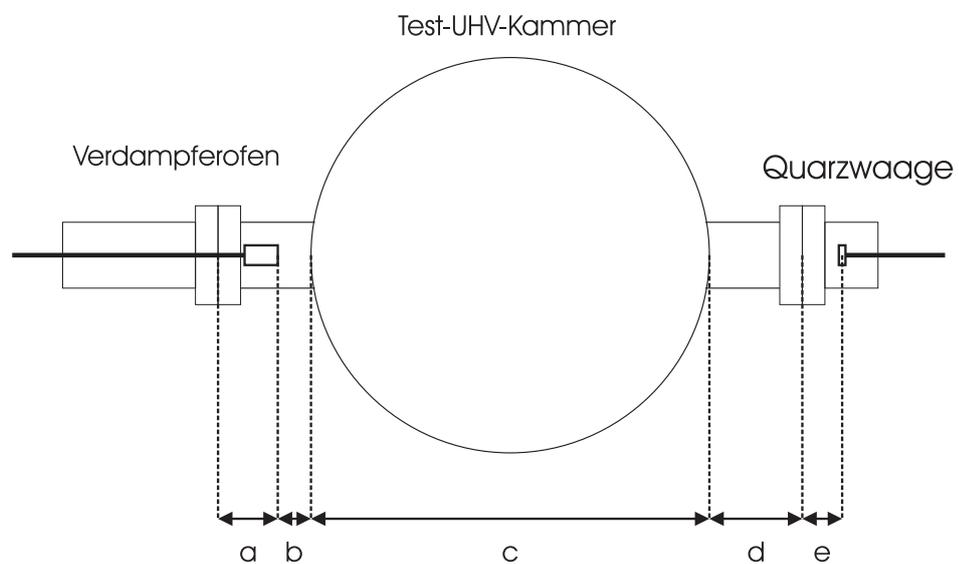


*Abbildung A.4:* Topansicht der Nachkammer (Teil I)

## A.2.2 Bemaßungen der Test-UHV-Kammer

In Abbildung (A.5) sind die Bemaßungen der Test-UHV-Kammer dargestellt. Dabei stehen die Variablen für die Abstände:

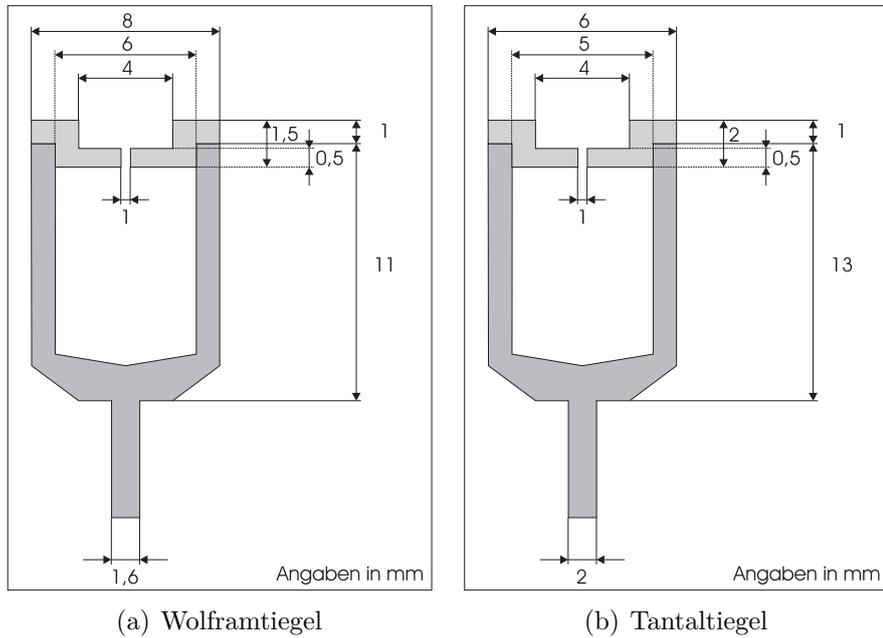
Variable	Abstand	Länge [mm]
a	Flansch - Verdampfertiegel	19
b	Verdampfertiegel - äußerer Kammerrand	24,5
c	äußerer Kammerrand - äußerer Kammerrand	153
d	äußerer Kammerrand - Flansch	43,5
e	Flansch - Quarzwaage	60



**Abbildung A.5:** Abmessungen in der Test-UHV-Kammer

### A.2.3 Tiegelmaße

In Abbildung (A.6) sind die Maße der beiden verwendeten Tiegel angegeben.

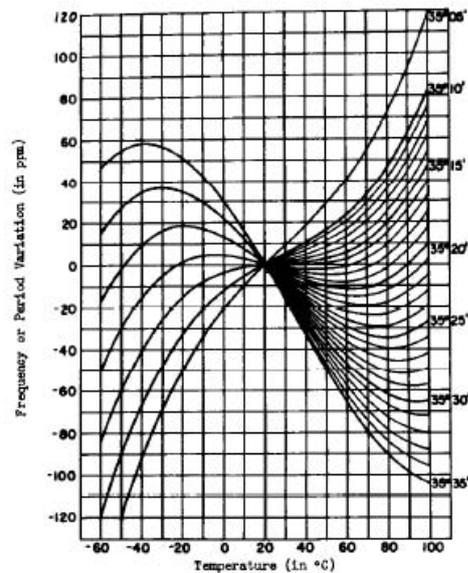


**Abbildung A.6:** Bemaßungen der zylinderförmigen Tiegel. Gezeigt ist eine Schnittansicht.

## A.3 Abbildungen

### A.3.1 Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz eines AT-Schnitt-Quarzes

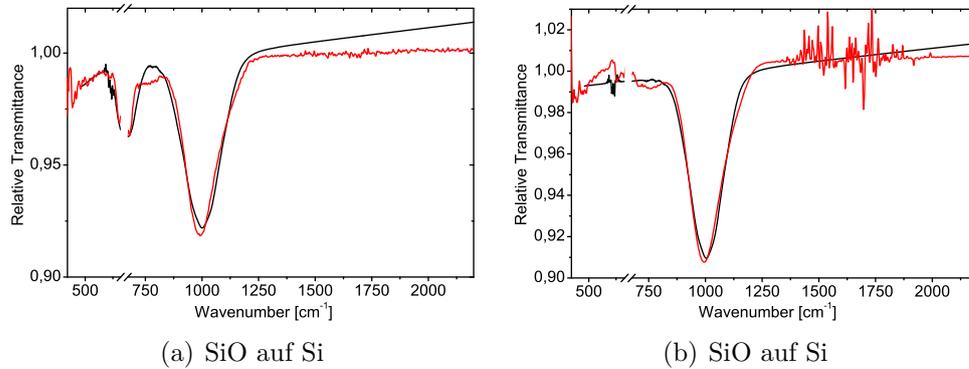
Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz für verschiedene AT-Schnittwinkel ist in Abbildung (A.7) zu sehen.



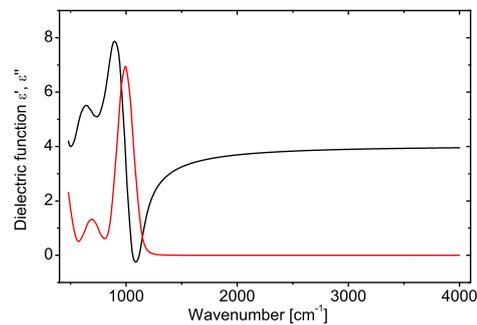
*Abbildung A.7:* Änderung der Resonanz in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene AT-Schnittwinkel (aus [67])

### A.3.2 Scout-Fitfunktionen

In den Abbildungen (A.8) sind weitere gefittete Spektren mit SCOUT dargestellt. In Abbildung (A.9) ist die gefittete dielektrische Funktion für die SiO-Schicht bei RT zu finden.



**Abbildung A.8:** Gemessene (rot) und gefittete (schwarz) relative Transmissionspektren, gezeigt sind zwei weitere Spektren unterschiedlich dicker SiO-Schichten auf Si.



**Abbildung A.9:** Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der gefitteten SiO-Schicht auf Si.



## B Mathematischer Anhang

### B.1 Berechnung der dielektrischen Funktion aus der Gesamtpolarisation, der Bewegungsgleichung und dem lokalen Feld

Nach Gleichung (2.50) ist die Gesamtpolarisation als

$$P(t) = N\epsilon_0\alpha E_{\text{lok}} + Nqr(t),$$

gegeben. Setzt man nun die Bewegungsgleichung (2.45)

$$r(t) = \frac{qE_{\text{lok}}}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

ein, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} P(t) &= N\epsilon_0\alpha E_{\text{lok}} + Nq \frac{qE_{\text{lok}}}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \\ P(t) &= \left( N\epsilon_0\alpha + \frac{Nq^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) E_{\text{lok}} \end{aligned}$$

Das lokale Feld (2.49) wurde beschrieben als

$$E_{\text{lok}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0}.$$

Oben eingesetzt, führt die Gleichung zu

$$\begin{aligned}
 P(t) &= \left( N\epsilon_0\alpha + \frac{Nq^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) \left( E + \frac{P}{3\epsilon_0} \right) \\
 P(t) \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) &= \left( N\epsilon_0\alpha + \frac{Nq^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) E \\
 P(t) &= \frac{\left( N\epsilon_0\alpha + \frac{Nq^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) E}{1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}}
 \end{aligned}$$

Nun ist die dielektrische Funktion aus Gleichung (2.51)

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E},$$

darstellbar als

$$\begin{aligned}
 \epsilon &= 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \\
 &= 1 + \frac{\left( N\epsilon_0\alpha + \frac{Nq^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) E}{\epsilon_0 E \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right)} \\
 &= 1 + \frac{N\alpha + \frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}}{1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}} \\
 &= 1 + \frac{1}{1 - \frac{N\alpha}{3}} \left[ \frac{N\alpha \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} \right) + \frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} \right)}{1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}} \right] \\
 &= 1 + \frac{1}{1 - \frac{N\alpha}{3}} \left[ \frac{N\alpha \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) + \frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}}{1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}} \right] \\
 &= 1 + \frac{1}{1 - \frac{N\alpha}{3}} \left[ N\alpha + \frac{\frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}}{1 - \frac{N\alpha}{3} - \frac{Nq^2}{3\epsilon_0\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}} \right] \\
 &= 1 + \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}} + \frac{\frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu} \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} \right)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma) \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} \right) - \frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu}} \\
 &= 1 + \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}} + \frac{\frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu} \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} \right)^2}{\omega_0^2 - \frac{Nq^2}{\epsilon_0\mu \left( 1 - \frac{N\alpha}{3} \right)} - \omega^2 - i\omega\gamma}
 \end{aligned}$$

## B.2 Berechnung der Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung

Bei der Bestimmung der longitudinal optischen Schwingung war eine Bedingung für das Auftreten der Resonanz das Verschwinden der dielektrischen Funktion<sup>1</sup>. Das heißt, die Gleichung (2.54) kann geschrieben werden als

$$0 = \epsilon(\omega_1) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\epsilon_{\text{stat}} - \epsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega_1^2}$$

Hierbei wird immer noch die Dämpfung vernachlässigt. Durch Umformen bekommt man schließlich die Lyddane-Sachs-Teller-Beziehung

$$\begin{aligned} \epsilon_\infty (\omega_t^2 - \omega_1^2) &= \omega_t^2 (\epsilon_{\text{stat}} - \epsilon_\infty) \\ -\epsilon_\infty \omega_1^2 &= -\omega_t^2 \epsilon_{\text{stat}} \\ \frac{\omega_1^2}{\omega_t^2} &= \frac{\epsilon_{\text{stat}}}{\epsilon_\infty}. \end{aligned}$$

## B.3 Berechnung des Betrags der dielektrischen Funktion eines Metalls für Frequenzen im IR

Das bereits in Abschnitt (3.5) erwähnte DRUDEmodell beschreibt die dielektrische Funktion für gutleitende Materialien mit

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma},$$

wobei  $\omega_p$  die Plasmafrequenz und  $\gamma$  die Dämpfung bezeichnet. Zuerst wird mit dem komplex konjugierten des Nenners im zweiten Term  $(\omega^2 - i\omega\gamma)$  erweitert, um einen reellen Nenner zu erhalten.

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - i\omega\gamma)}{\omega^4 - \omega^2\gamma^2}$$

Um den Betrag der dielektrischen Funktion zu erhalten, multipliziert man  $\epsilon$  mit seinem komplex konjugierten  $\epsilon^*$  und erhält

---

<sup>1</sup>siehe Seite 31

$$|\epsilon| = \left(1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - i\omega\gamma)}{\omega^4 - \omega^2\gamma^2}\right) \left(1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 + i\omega\gamma)}{\omega^4 - \omega^2\gamma^2}\right)$$

Nach Umformung ergibt sich

$$|\epsilon| = \left(\frac{\omega^4 - \omega^2\gamma^2 - \omega_p^2\omega^2}{\omega^4 - \omega^2\gamma^2}\right)^2 - \left(\frac{\gamma\omega\omega_p^2}{\omega^4 - \omega^2\gamma^2}\right)^2$$

Man erkennt, dass bei großen Plasmafrequenzen im Verhältnis zu kleinen Stoßraten (gleichbedeutend für kleine Dämpfungen) die dielektrische Funktion sehr groß wird, was für Metalle der Fall ist.

## B.4 Berechnung des Dampfdruckes

Nach Gleichung (3.4) ist

$$\Delta f \frac{1}{C} = \frac{\Delta m}{F} = \rho_m \Delta d.$$

und nach Gleichung (2.20)

$$\Phi(R, \vartheta', \psi) = \frac{\Gamma_0}{\pi R^2} T(p) \frac{\cos(\vartheta') \cos^3(\vartheta' + \psi)}{\cos^2(\psi)}.$$

Multipliziert man die zweite Gleichung mit der Masse  $m$  der verdampfenden Teilchen und setzt  $\psi = 0$ , dann folgt

$$\rho_m \Delta d = \frac{\Delta m}{F} = \frac{\Gamma_0}{\pi R^2} \int_{-\vartheta}^{\vartheta} K(s) \cos^4(\vartheta') d\vartheta',$$

wobei  $\vartheta$  den Winkel wie in Abbildung (2.6) bezeichnet. Der Winkel  $\vartheta$  bestimmt sich aus dem Abstand von der Knudsenzelle zur Quarzwaage  $R$  und deren Radius  $r_Q$ .<sup>2</sup> Da der Winkel bei beiden Dampfdruckbestimmungen etwa  $1^\circ$  beträgt, kann man den Faktor  $T(p) \approx 1$  setzen. Damit ergibt sich dann der gemessene Dampfdruck zu

---

<sup>2</sup>Da die Quarzwaage eine Kreisfläche beschreibt, ist  $\vartheta = \arctan(\frac{r_Q}{R})$ .

$$p(T) = \rho d \frac{R^2 \sqrt{2\pi k_B T}}{r^2 \sqrt{m}} \left( \int_{-\vartheta}^{\vartheta} \cos^4(\vartheta') d\vartheta' \right)^{-1}$$

und unter Verwendung der Gleichung (2.21)

$$p_{\text{eq}}(T) = \left( 1 + \frac{A_K W}{\alpha_{\text{evap}} A_P} \right) p(T)$$

erhält man den Gleichgewichtsdampfdruck. Dabei wurde das zu verdampfende Material als flüssig angenommen, um die Verdampfungsoberfläche  $A_P$  zu bestimmen. Der Tiegel ist um den Winkel  $\Psi = 61,43^\circ$  zur Vertikalen geneigt, damit ergibt sich für die Verdampfungsfläche  $A_P = \pi r^2 / \cos(\Psi)$ . Der Verdampfungskoeffizient  $\alpha_{\text{evap}}$  für Silber wird 1 und der für Quarz 0,013 [31] angenommen.

### B.4.1 Fehlerbetrachtung der Dampfdruckbestimmung

Die folgenden Fehlerquellen fließen bei der Berechnung des Dampfdruckes ein:

- Fehler des Abstands Knudsenzelle - Quarzwaage: Dieser wird kleiner als 1 mm angenommen
- Fehler des Radius der Knudsenzellenöffnung: Kleiner als 0,1 mm
- Fehler der Temperaturmessung: siehe Anhang (A.1.3)
- Fehler der Schichtdicke auf der Quarzwaage: Kleiner als 1%

Nach GAUßscher Fehlerfortpflanzung ist der resultierende Fehler

$$\Delta p = \sqrt{\left( \frac{\partial p}{\partial R} \Delta R \right)^2 + \left( \frac{\partial p}{\partial r} \Delta r \right)^2 + \left( \frac{\partial p}{\partial d} \Delta d \right)^2 + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \Delta T \right)^2}$$

und damit abhängig von der Temperatur  $T$  und der Schichtdicke  $d$  (die Fehler  $r$  und  $R$  sind konstant).



# Literaturverzeichnis

- [1] LIEBAU, F.: *Die Systematik der Silikate*. Naturwissensch., 49(21):481–491, 1962.
- [2] UNSOELD, A. und B. BASCHEK: *Der neue Kosmos*. Springer, 2002.
- [3] POTTER, N. P.: *Silicon monoxide*. Ber. Chem. Ges., 23:191–214, 1907.
- [4] DEMTROEDER, W.: *Experimentalphysik 1*. Springer, 2006.
- [5] VOGEL, H.: *Gerthsen Physik*. Springer, 1999.
- [6] PAULE, R. C. und J. L. MARGRAVE: *Free-evaporation and effusion techniques*, Kapitel 6, Seiten 130–151. Wiley, New York, 1967.
- [7] KNUDSEN, M.: *Das Cosinusetz in der kinetischen Gastheorie*. Annalen der Physik, 353:1113–1121, 1916.
- [8] CLAUSING, P.: *Ueber die Stroemung sehr verduennter Gase durch Roehren von beliebiger Laenge*. Annalen der Physik, 12:961–989, 1932.
- [9] DAYTON, B. B.: *Gas Flow Patterns at Entrance and Exit of Cylindrical Tubes*. Vacuum Symposium Transactions, Seiten 5–11, 1956.
- [10] CLAUSING, P.: *Ueber die Strahlformung bei der Molekularstroemung*. Zeitschr. f. Physik, 66:471–476, 1930.
- [11] FLIESSBACH, T.: *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1999.
- [12] KOENIGSBERGER, K.: *Analysis 2*. Springer, 2000.
- [13] ASHCROFT, N. W. und N. D. MERMIN: *Festkoerperphysik*. Oldenbourg, 2001.
- [14] KITTEL, CH.: *Einfuehrung in die Festkoerperphysik*. Oldenbuorg, 2002.
- [15] WACHTER, A. und H. HOEBER: *Repetitorium Theoretische Physik*. Springer, 1998.
- [16] BARKER, A. S.: *Transverse and Longitudinal Optic Mode Study in MgF<sub>2</sub> and ZnF<sub>2</sub>*. Phys. Rev., 136(5A):A1290–A1295, Nov 1964.
- [17] KLEINMAN, D. A. und W. G. SPITZER: *Theory of the optical properties of quartz in the infrared*. Phys. Rev., 125(1):16–30, Jan 1962.
- [18] STENZEL, O.: *Das Duennschichtspektrum*. Akademie Verlag, 1996.
- [19] KLEVENZ, M.: *Optische Eigenschaften von Blei-Nanodraechten auf Si(335)/Au*. Diplomarbeit, Universitaet Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2006.
- [20] MAYER, H.: *Physik duenner Schichten*. Wissenschaftliche Verl.-Ges., 1950.
- [21] TESCHNER, U. und K. HUEBNER: *IR-Spectroscopy of Thin Insulating Films on Semiconductors*. phys. stat. sol. (b), 159:917, 1990.

- [22] MCINTYRE, J. D. E. und D. E. ASPNES: *Differential reflection spectroscopy of very thin surface films*. Surface Science, 24:417–434, 1971.
- [23] SCHNURRE, S. M., J. GROEBNER und R. SCHMID-FETZER: *Thermodynamics and phase stability in the Si-O system*. J. Non-Cryst. Solids, 336:1–25, 2004.
- [24] PHILIPP, H. R.: *Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. Solids, 32:1935–1945, 1971.
- [25] BRADY, G. W.: *A study of amorphous SiO*. J. Phys. Chem., 63:1119–1120, 1959.
- [26] SCHICK, H. L.: *A thermodynamic analysis of the high-temperature vaporization properties of silica*. Chem. Rev., 60(4):331–362, 1960.
- [27] HOHL, A., T. WIEDER, P. A. VAN AKEN, T. E. WEIRICH, G. DENNINGER, M. VODAL, S. OSWALD, C. DENEKE, J. MAYER und H. FUESS: *An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)*. J. Non-Cryst. Solids, 320:255–280, 2003.
- [28] MORIOKA, T., S. KIMURA, N. TSUDA, C. KAITO, Y. SAITO und C. KOIKE: *Study of the structure of silica film by infrared spectroscopy and electron diffraction analyses*. Mon. Not. R. Astron. Soc., 299:78–82, 1998.
- [29] KHALIL, T. K. K., U. MUELLER und G. ONDRACEK: *Teil I. Technologisch relevante Phasenuntersuchungen im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-System*. Mat.-wiss., u. Werkstofftechn., 27(3):119–121, 1996.
- [30] NAGAHARA, H., I. KUSHIRO und B. O. MYSEN: *Evaporation of olivine: Low pressure phase relations of the olivine system and its implication for the origin of chondritic components in the solar nebula*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(8):1951–1963, 1994.
- [31] HASHIMOTO, A.: *Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula*. Nature, 347:53–55, 1990.
- [32] BREWER, L. und D. F. MASTICK: *The stability of gaseous diatomic oxides*. J. Chem. Phys., 19(7):834–843, 1951.
- [33] PORTER, R. F., W. A. CHUPKA und M. G. INGRAM: *Mass spectrometric study of gaseous species in the Si-SiO<sub>2</sub> system*. J. Chem. Phys., 23:216–217, 1955.
- [34] HIRATA, T.: *Evolution of the infra-red vibrational modes upon thermal oxidation of Si single crystals*. J. Phys. Chem. Solids, 58(10):1497–1501, 1997.
- [35] LUCOVSKY, G., M. J. MANITINI, J. K. SRIVASTAVA und E. A. IRENE: *Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 5(2):530–537, 1987.
- [36] KIRK, C. T.: *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*. Phys. Rev. B, 38(2):1255–1273, Jul 1988.
- [37] TSU, D. V., G. LUCOVSKY und B. N. DAVIDSON: *Effects of the nearest neighbors and the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous SiO<sub>r</sub>:H (0 < r < 2) alloy systems*. Phys. Rev. B, 40(3):1795–1805, 1989.

- [38] LANGE, P.: *Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO<sub>2</sub> films.* J. Appl. Phys., 66(1):201–204, 1989.
- [39] SCOTT, J. F. und S. P. S. PORTO: *Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz.* Phys. Rev., 161(3):903–910, Sep 1967.
- [40] HASS, G.: *Preparation, structure, and applications of thin films of silicon monoxide and titanium dioxide.* J. Am. Ceram. Soc., 33(12):353–360, 1950.
- [41] HASS, G. und C. D. SALZBERG: *Optical properties of silicon monoxide in the wavelength region from 0.24 to 14.0 microns.* J. Opt. Soc. Am., 44(3):181–187, 1954.
- [42] PLISKIN, W. A.: *The evaluation of thin film insulators.* Thin Solid Films, 2:1–26, 1968.
- [43] LUCOVSKY, G.: *Atomic structure and thermal stability of silicon suboxides in bulk thin films and in transition regions at Si-SiO<sub>2</sub> interfaces.* J. Non-Cryst. Solids, 227-230:1–14, 1998.
- [44] RINNERT, H., M. VERGNAT und G. MARCHAL: *Structure and optical properties of amorphous SiO<sub>x</sub> thin films prepared by co-evaporation of Si and SiO.* Materials Science and Engineering B, 69-70:484–488, 2000.
- [45] NAKAMURA, M., Y. MOCHIZUKI, K. USAMI, Y. ITOH und T. NOZAKI: *Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO<sub>x</sub>).* Solid State Communications, 50(12):1079–1081, 1984.
- [46] HINDS, B. J., F. WANG, D. M. WOLFE, C. L. HINKLE und G. LUCOVSKY: *Study of SiO<sub>x</sub> decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO<sub>2</sub> matrix.* J. Non-Cryst. Solids, 227-230:507–512, 1998.
- [47] LOVRINCIC, R.: *Quanten-Size-Effekte und Phasenubergänge in Bismut-Nanodrähten.* Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2005.
- [48] HOCH, M. und L. JOHNSTON: *Formation, stability and crystal structure of solid silicon monoxide.* J. Am. Ceram. Soc., 75:5224–5225, 1953.
- [49] HUNKLINGER, S.: *Skript zur Vorlesung Festkörperphysik, Universität Heidelberg,* 2003.
- [50] BREWER, L. und F. T. GREENE: *Differential thermal analysis of the Si-SiO<sub>2</sub> system.* J. Phys. Chem. Solids, 2:286–288, 1957.
- [51] PHILIPP, H. R.: *The infrared optical properties of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> layers on silicon.* J. Appl. Phys., 50(2):1053–1057, 1979.
- [52] NEUBRECH, F.: *Untersuchung plasmonischer und thermischer Eigenschaften von Goldnanodrähten mittels Infrarot-Spektroskopie.* Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Kirchhoff-Institut für Physik, 2006.
- [53] MADELUNG, O.: *Semiconductors: Data Handbook.* Springer, 2004.

- [54] INSTITUTE, IOFFE PHYSICO-TECHNICAL. [www.ioffe.rssi.ru](http://www.ioffe.rssi.ru).
- [55] BRENDL, R. und D. BORMANN: *An infrared function model for amorphous solids*. J. Appl. Phys., 71(1):1–6, 1992.
- [56] DEMTROEDER, W.: *Experimentalphysik 3*. Springer, 2000.
- [57] O’LEARY, S. K., S. R. JOHNSON und P. K. LIM: *The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis*. J. Appl. Phys., 82(7):3334–3340, 1997.
- [58] NEUBIG, B. und W. BRIESE: *Das große Quarkochbuch*. Franzis-Verlag, 1997.
- [59] SAUERBREY, G.: *Verwendung von Schwingquarzen zur Waegung duenner Schichten und zur Mikrowaegung*. Zeitschr. f. Physik, 1959.
- [60] HENZLER, M. und W. GOEPEL: *Oberflaechenphysik des Festkoerpers*. Teubner, 1994.
- [61] BREWER, L und R. K. EDWARDS: *The stability of SiO solid and gas*. J. Phys. Chem., 58:351–358, 1954.
- [62] NUTH III, J. A. und F. T. FERGUSON: *Silicates do nucleate in oxygen-rich circumstellar outflows: New vapor pressure data for SiO*. ApJ, 649:1178–1183, 2006.
- [63] MYSEN, B. O. und I. KUSHIRO: *Condensation, evaporation, melting, and crystallization in the primitive solar nebula: Experimental data in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> tp 1.0 × 10<sup>-9</sup> bar and 1870° C with variable oxygen fugacity*. Amer. Mineral., 73:1–19, 1988.
- [64] LEHMANN, A., L. SCHUMANN und K. HUEBNER: *Optical phonons in amorphous silicon oxides*. phys. stat. sol. (b), 121:505–511, 1984.
- [65] PAI, P. G., S. S. CHAO, Y. TAKAGI und G. LUCOVSKY: *Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*. J. Vac. Sci. Technol., 4(3):689–694, 1986.
- [66] DEMTROEDER, W.: *Experimentalphysik 2*. Springer, 2006.
- [67] PORTER, W. A. und S. W. ANDERSON: *The effects of temperature on the accuracy of crystal oscillator thickness monitors*. J. Vac. Sci. Technol., 9(6):1472–1474, 1972.

# Danksagung

Zum Ende möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Diplomarbeit begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. Pucci für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die Bereitstellung des Themas und die hervorragende Betreuung während des ganzen Jahres.

allen derzeitigen Mitarbeitern dieser Arbeitsgruppe. Insbesondere gilt mein Dank Markus Klevenz, Frank Neubrech, Robert Lovrincic und Olaf Skibbe, die mir zu jeder Zeit immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

der ganzen Werkstatt für die Anfertigung der konstruierten Bauteile und Herrn Lamade für die Hilfe während des ganzen Jahres.

Besonderen Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester, die mich immer unterstützt haben und ganz besonders meinem Onkel Hans, der mich finanziell immer gefördert hat.



# Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 31.10.2007

.....  
(Unterschrift)