

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Markus Klevenz  
aus Speyer

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 2009



# Infrarot-Spektroskopie und Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci  
Prof. Dr. Hans-Peter Gail



## **Infrarot-Spektroskopie und Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Verdampfen und die Kondensation von Siliziummonoxid (SiO), Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und Forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) untersucht. Zur Bestimmung der Verdampfungseigenschaften wurde, basierend auf der Effusionsmethode nach Knudsen, eine sehr sensitive Ultrahochvakuum-Apparatur aufgebaut. In den ersten Messungen zum Dampfdruck von SiO konnten Literaturdaten reproduziert werden. Die Kondensation der Moleküle aus der Gasphase wurde auf verschiedenen Substraten *in situ* mittels Infrarot(IR)-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde unter anderem die Wechselwirkung der adsorbierenden SiO-Moleküle mit einer Silizium-Oberfläche genauer analysiert. Eine starke Verschiebung der beobachteten Schwingungsfrequenz von anfänglich 860 cm<sup>-1</sup> hin zum *Bulk*wert von 982 cm<sup>-1</sup> für Filmdicken unter 1,2 nm konnte direkt auf Änderungen in den mikroskopischen Bindungsparametern zurückgeführt werden. Aus dickeren Filmen konnte die dielektrische Funktion von SiO bestimmt werden. Weitere Messungen zeigten, dass die Verdampfung von SiO<sub>2</sub> ebenfalls zu einem SiO-Film mit den gleichen optischen Eigenschaften führt. Neben den Kondensationsexperimenten wurden erste IR-Messungen an einzelnen µm-großen Forsterit-Körnchen durchgeführt und mit Ensemble-Messungen verglichen. Ziel ist es, mit Hilfe dieser Labormessungen zur Klärung der Entstehung von Planetensystemen beizutragen.

## **Infrared spectroscopy and vapour pressure measurements of silicon monoxide, silicodioxide and forsterite**

In the framework of this thesis, the evaporation and condensation of silicon monoxide (SiO), silicodioxide (SiO<sub>2</sub>) and forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), were examined. To determine vapour pressures and evaporation coefficients a highly sensitive ultra-high vacuum setup, based on the Knudsen effusion method, was developed. With the first measurements of the vapour pressure of SiO, literature data were reproduced. The condensation of the molecules from the gas phase, on various substrates, was monitored *in situ* by infrared spectroscopy. From the condensation experiments of SiO molecules on a silicon substrate, on the one hand the dielectric properties of SiO were determined, and on the other hand the interaction between substrate and adsorbing SiO molecules was studied. The latter led to an extraordinary shift of the vibrational frequency from 860 cm<sup>-1</sup> to the bulk value of 982 cm<sup>-1</sup>, caused by a change of the microscopic bonding parameters. Furthermore, it was revealed that evaporation of SiO<sub>2</sub> produces a condensed SiO-film with the same optical properties as well as the evaporation of SiO. Besides the condensation experiments, first IR-spectroscopic measurements on single micron sized forsterite grains were carried out and compared to ensemble measurements. The purpose of this work is to contribute to a better understanding of planet formation processes.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen I - Infrarotmessungen</b>	<b>5</b>
2.1	Wechselwirkung von Licht und Materie . . . . .	5
2.1.1	Polarisierbarkeit . . . . .	6
2.1.1.1	Lokales Feld . . . . .	7
2.1.1.2	Clausius-Mosotti-Relation . . . . .	8
2.1.1.3	Gitterschwingungen (Phononen) . . . . .	8
2.1.1.4	Ionische Kristalle . . . . .	9
2.1.1.5	Amorphe Festkörper . . . . .	13
2.1.1.6	Dispersionsrelation . . . . .	14
2.1.1.7	Optische Phononen in $\text{SiO}_x$ . . . . .	14
2.1.2	Dünne Filme . . . . .	15
2.1.2.1	Fresnel-Gleichungen . . . . .	15
2.1.2.2	Transmission . . . . .	18
2.1.2.3	Reflexion . . . . .	19
2.1.3	Effektiv-Medien-Modelle . . . . .	19
2.1.4	Partikel . . . . .	20
2.1.4.1	Extinktion eines Ellipsoiden . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen II - Dampfdruckmessungen</b>	<b>25</b>
3.1	Knudsenzelle . . . . .	25
3.2	Clausingfaktor . . . . .	29
3.3	Massenänderungsrate . . . . .	32
3.4	Bestimmung des Gleichgewichtsdampfdrucks und des Verdampfungs-koeffizienten . . . . .	34
3.5	Thermodynamik des Verdampfungsprozesses . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Materialeigenschaften</b>	<b>39</b>
4.1	Siliziummonoxid ( $\text{SiO}$ ) . . . . .	39
4.2	Kupfer ( $\text{Cu}$ ) . . . . .	47
4.3	Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) . . . . .	49

<b>5</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>55</b>
5.1	IR-Aufbau . . . . .	55
5.1.1	UHV-Kammer . . . . .	55
5.1.2	Fouriertransform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) . . . . .	57
5.1.3	Probenhalter . . . . .	59
5.1.4	Durchführung der Messungen . . . . .	61
5.1.4.1	Probenpräparation . . . . .	61
5.1.4.2	Messung . . . . .	62
5.1.5	Substrate . . . . .	63
5.1.5.1	Silizium . . . . .	65
5.1.5.2	Germanium (Ge) . . . . .	66
5.1.5.3	Kaliumchlorid (KCl) und Kaliumbromid (KBr) . . . . .	67
5.1.5.4	Tantal (Ta) und Gold (Au) . . . . .	67
5.2	IR-Mikroskop . . . . .	68
5.3	Atomkraftmikroskop (AFM) und Rasterelektronenmikroskop (REM) . . . . .	71
5.4	Dampfdruck-Aufbau . . . . .	72
5.4.1	Verdampfer . . . . .	73
5.4.2	Knudsenzelle . . . . .	74
5.4.3	Temperatureichung der Knudsenzelle . . . . .	75
5.4.4	Quarzwaage . . . . .	77
5.4.5	Dampfdruckbestimmung . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>81</b>
6.1	Dampfdruckmessungen . . . . .	81
6.1.1	Kupfer . . . . .	81
6.1.2	Siliziummonoxid . . . . .	85
6.1.3	Zusammenfassung . . . . .	89
6.2	Infrarotmessungen . . . . .	91
6.2.1	Siliziummonoxid-Filme . . . . .	91
6.2.1.1	SiO- und SiO <sub>2</sub> -Verdampfung . . . . .	93
6.2.1.2	Ultradünne SiO-Filme . . . . .	104
6.2.1.3	Temperaturabhängigkeit . . . . .	113
6.2.2	Forsterit (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )-Verdampfung . . . . .	125
6.2.3	Messungen an einzelnen Forsterit-Körnchen . . . . .	130
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>137</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>

<b>Anhang</b>	<b>155</b>
<b>A Verdampfungsaufbau</b>	<b>157</b>
A.1 Tiegel . . . . .	157
A.2 Optokoppler . . . . .	157
A.3 Temperatureichung . . . . .	159
A.4 Fehlerabschätzung für Dampfdruckmessung . . . . .	160
<b>B IR-Messungen</b>	<b>163</b>
B.1 Umrechnung Wellenzahl-Wellenlänge-Energie . . . . .	163
B.2 Effektiver Reflexionswinkel . . . . .	163
B.3 Silizium-Substrat . . . . .	164
B.4 Forsterit . . . . .	166
<b>C Dampfdruckmessungen</b>	<b>167</b>
C.1 Dampfdruckkurven von SiO . . . . .	167
<b>D Verwendete Materialien</b>	<b>169</b>
<b>E Vergleich mit Emissionsspektren protoplanetrarer Scheiben</b>	<b>171</b>



# 1 Einleitung

Die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien ( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) sind von großem Interesse in ganz unterschiedlichen Fachbereichen, wie der Mineralogie, Optik, Mikroelektronik und Astronomie. Insbesondere Siliziumoxide sind schon seit mehr als 100 Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In der Optik werden Siliziumoxid-Schichten zum Beispiel als Antireflexionsbeschichtung oder als eine der dielektrischen Schichten in Hochreflexions-Spiegeln eingesetzt [1, 2]. Angesichts der Nutzung von  $\text{SiO}_2$  als *Gate-Oxid* in der Halbleitertechnologie gewannen mit zunehmender Miniaturisierung elektronischer Bauteile auch die Untersuchungen an immer dünner werdenden  $\text{SiO}_2$ -Schichten an Bedeutung [3–5]. Hierbei hat sich herausgestellt, dass sich insbesondere die Infrarot-Spektroskopie sehr gut eignet die Eigenschaften sehr dünner Schichten zu bestimmen [3]. Mit abnehmender  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke ( $< 2 \text{ nm}$ ) nehmen allerdings die Leckströme erheblich zu, weshalb heutzutage dazu übergangen wird, die  $\text{SiO}_2$ -Schicht durch sogenannte *high- $\kappa$* -Materialien zu ersetzen [6], wie zum Beispiel in der 45 nm-Prozessor-Technologie von Intel.

Neben den technischen Anwendungen ist die Relevanz von Siliziumoxiden und Silikaten im Bereich der Astronomie zu nennen. Diese kann direkt aus der Tatsache abgeleitet werden, dass Silikate und Siliziumoxide über 90% der Erdkruste bilden.  $\text{SiO}$  ist zudem eine der häufigsten Gasspezies in protoplanetaren Scheiben und Forsterit eines der ersten stabilen Kondensationsprodukte [7–9]. Um die bei der Planetenentstehung relevanten Prozesse zu verstehen und um Simulationen mit Beobachtungen verknüpfen zu können, bedarf es entsprechender Laborexperimente. Die in protoplanetaren Scheiben vorherrschenden physico-chemischen Prozesse sind dabei stark von der Temperatur und folglich von der Entfernung zwischen dem Stern und den ihn umkreisenden Staub- und Gasspezies abhängig. Neben dem Verdampfen und der Kondensation von Materialien bestimmen unter anderem radiale Mischprozesse die chemische Struktur der Scheibe [10, 11]. Durch das Erhitzen, dem sogenannten *annealing*, von Staubteilchen kommt es, wenn diese nicht verdampfen, zu Umordnungsprozessen und zur Bildung von kristallinen Silikaten, die insbesondere in den inneren Bereichen der Scheibe in IR-Emissionsspektren beobachtet wurden [12]. Die Extinktion kristalliner Staubteilchen ist um eine Größenordnung geringer

## 1 Einleitung

als die amorphen Staubteilchen. *Annealing*-Prozesse sind daher von großer Bedeutung für die Scheibenstruktur, da sie direkt die Temperatur der Scheibe beeinflussen [13]. Darüber hinaus geben IR-Emissionsspektren Auskunft über die Zusammensetzung und die Größe der Staubteilchen. Zur Interpretation der Spektren muss jedoch auf die im Labor gemessenen IR-optischen Eigenschaften der Materialien zurückgegriffen werden. Dies erklärt die große Bedeutung von IR-Labor-Messungen in der Astronomie. Für die Simulation der bereits erwähnten Verdampfungs- und Kondensationsprozesse in der Scheibe müssen die Dampfdrücke und Verdampfungs- bzw. Kondensationskoeffizienten der relevanten Materialien bekannt sein [9]. Für die meisten Mg-Fe-Silikate und insbesondere Ca-Al-Verbindungen sind diese aber bisher kaum oder nur unzureichend bestimmt worden.

Die vorliegende Arbeit entstand in Kooperation mit dem Institut für Theoretische Astrophysik der Universität Heidelberg (ITA), weshalb das Hauptaugenmerk auf astronomisch relevante Fragestellungen gelegt wurde. Um die bei Verdampfungs- und Kondensationsprozessen entscheidenden Größen zu bestimmen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Ultrahochvakuum-Apparatur, basierend auf der Effusionsmethode nach Knudsen [14], entwickelt und aufgebaut. In den ersten Messungen zum Dampfdruck und Verdampfungskoeffizienten von SiO konnten Literaturdaten reproduziert werden. In Zukunft wird es damit möglich sein Dampfdrücke und Verdampfungskoeffizienten von Silikaten und komplexeren Materialien zu bestimmen. In einer zweiten Apparatur wurde der Kondensationsprozess auf einem geeigneten Substrat *in situ* mittels IR-Spektroskopie untersucht. Neben der dielektrischen Funktion von SiO wurden unter anderem die Wechselwirkung der adsorbierenden SiO-Moleküle mit dem Silizium-Substrat und die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der SiO-Filme von der Substrattemperatur untersucht. Mit einem IR-Mikroskop wurden die optischen Eigenschaften einzelner Forsterit-Staubteilchen in der Größenordnung von wenigen Mikrometern bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, dass diese Technik sehr interessante Einblicke in die fundamentalen optischen Eigenschaften von Teilchen in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge gewährt.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 und 3 werden die theoretischen Grundlagen behandelt, die zum Verständnis der Messungen und den Ergebnissen aus den IR-Experimenten und den Dampfdruckmessungen benötigt werden. Kapitel 4 gibt den Stand der aktuellen Forschung der in dieser Arbeit untersuchten Materialien an. In Kapitel 5 werden die experimentellen Grundlagen gelegt, die zum Nachvollziehen der Messungen wichtig

sind. Hier wird auf die experimentellen sowie zum Teil technischen Details der Apparaturen und die genaue Durchführung der Experimente eingegangen. In Kapitel 6 werden schließlich die Resultate dieser Arbeit präsentiert und kritisch diskutiert. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst. Weitere experimentelle Details und ein Vergleich der Ergebnisse mit den Emissionsspektren einer protoplanetaren Scheibe sind im Anhang zu finden.



# 2 Theoretische Grundlagen I - Infrarotmessungen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen vorgestellt, die zum Verständnis der IR-spektroskopischen Messungen benötigt werden.

## 2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Wechselwirkung zwischen einem Festkörper und einer EM-Welle kann entweder in einem mikroskopischen Bild durch die Absorption eines Photons und die Anregung einer Gitterschwingung (Phonon), eines Exzitons oder eines Plasmons, oder in einem makroskopischen Bild mit den Maxwell-Gleichungen beschrieben werden. Ziel ist es, die makroskopisch beobachtete Antwort (*Response*-Funktion), die durch die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  gegeben ist, mit den mikroskopischen Größen wie Bindungslänge, Bindungswinkel und Kraftkonstante im Falle einer Gitterschwingung zu verknüpfen.

Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen erhält man für das elektrische Feld  $E$  einer sich in einem isotropen Medium, mit Dispersion  $\tilde{n}$  und Absorption<sup>1</sup>  $\kappa$ , in  $z$ -Richtung ausbreitenden EM-Welle

$$E(z,t) = E_0 \exp \left[ i \left( \frac{\tilde{n}\omega}{c} z - \omega t \right) \right] \exp \left( -\frac{\omega\kappa}{c} z \right). \quad (2.1)$$

Darin beschreibt  $E_0$  die Amplitude des elektrischen Feldes,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $c$  steht für die Lichtgeschwindigkeit. Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers sind durch dessen komplexen Brechungsindex  $n$  bzw. dessen dielektrische Funktion  $\epsilon$  gegeben, die im Allgemeinen frequenzabhängig sind und wie folgt zusammenhängen:

$$n = \tilde{n} + i\kappa = \sqrt{\epsilon}. \quad (2.2)$$

Im Vakuum gilt  $\epsilon = 1$ , d. h.  $\tilde{n} = 1$  und  $\kappa = 0$ . Die Welle kann sich ungehindert ausbreiten.

---

<sup>1</sup> $\kappa$  wird auch als Extinktionskoeffizient bezeichnet.

Die dielektrische Funktion  $\epsilon$  bestimmt die Transmissivität und Reflektivität eines Festkörpers und kann mittels optischer Spektroskopie direkt bestimmt werden. Auf den Zusammenhang zwischen der Transmission bzw. Reflexion und der dielektrischen Funktion bei der Untersuchung dünner Filme wird in Abschnitt 2.1.2 eingegangen.

### 2.1.1 Polarisierbarkeit

Innerhalb der linearen Response-Theorie ist die im Festkörper induzierte Polarisation  $\vec{P}$  für ein isotropes Medium<sup>1</sup> parallel zum angelegten Feld  $\vec{E}$ . Sie kann geschrieben werden als

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (2.3)$$

mit der Suszeptibilität  $\chi$  des Mediums<sup>2</sup>, die sich im Allgemeinen aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzt, und  $\epsilon_0$  der Dielektrizitätskonstanten im Vakuum. Die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  ist gegeben durch

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}, \quad (2.4)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ , definiert als

$$\epsilon = 1 + \chi. \quad (2.5)$$

Weiter gilt für das Dipolmoment  $\vec{p}$  eines Gitteratoms

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_{\text{lokal}}, \quad (2.6)$$

wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit eines Atoms beschreibt. Im Gegensatz zu Gasen muss bei Festkörpern die Wechselwirkung mit den Nachbaratomen berücksichtigt werden. Dies führt dazu, dass das Dipolmoment eines Gitteratoms nicht durch das äußere elektrische Feld  $\vec{E}$ , sondern durch das lokale Feld  $\vec{E}_{\text{lokal}}$  hervorgerufen wird. Somit erhält man für die makroskopische Polarisation  $\vec{P}$ :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \alpha N_v \vec{E}_{\text{lokal}}. \quad (2.7)$$

$N_v$  gibt die Anzahl der Gitteratome pro Volumeneinheit an. Um den Zusammenhang zwischen der messbaren makroskopischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und

---

<sup>1</sup>Dies ist gültig für hoch symmetrische (kubische Systeme) oder für stark ungeordnete (amorphe) Festkörper.

<sup>2</sup>Im Allgemeinen Fall eines anisotropen Festkörpers ist  $\chi$  ein Tensor.

der mikroskopischen Polarisierbarkeit  $\alpha$  zu erhalten, muss der Zusammenhang zwischen dem lokalen elektrischen Feld  $\vec{E}_{\text{lokal}}$  und dem angelegten elektrischen Feld  $\vec{E}_{\text{ext}}$  bekannt sein. Dieser soll im Folgenden hergeleitet werden.

### 2.1.1.1 Lokales Feld

Das lokale elektrische Feld  $\vec{E}_{\text{lokal}}$ , dem ein Molekül ausgesetzt ist, ergibt sich aus dem externen elektrischen Feld  $\vec{E}_{\text{ext}}$  und dem Feld, das durch alle anderen polarisierbaren Moleküle innerhalb des Systems hervorgerufen wird [15]. Es gilt

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \vec{E}_{\text{D}} + \vec{E}_{\text{L}}, \quad (2.8)$$

mit dem Depolarisationsfeld  $\vec{E}_{\text{D}} = -f \frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$ , das dem externen Feld entgegen gerichtet ist und dessen Stärke von der Geometrie der Probe durch den Parameter  $f$  abhängt. Das Lorentzfeld  $\vec{E}_{\text{L}}$  ist für einen kugelförmigen Ausschnitt (Lorentz-Kugel) in einem kubischen oder ungeordneten (amorphen) System, der groß gegenüber interatomaren Abständen und klein gegenüber den Dimensionen des Festkörpers ist, gegeben durch  $\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$ . Dies führt auf die sogenannte Lorentz-Beziehung:

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} - f \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (2.9)$$

Im letzten Schritt wurden das äußere elektrische Feld und das Depolarisationsfeld zum makroskopisch wirksamen Feld  $\vec{E}$  zusammengefasst um geometrieunabhängige Aussagen zu erhalten.

Betrachtet man eine Scheibe, dünn im Vergleich zur Wellenlänge, und ein elektrisches Feld parallel zur Scheibenebene ( $f = 0$ ), so folgt

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (2.10)$$

Steht das elektrische Feld senkrecht zur Scheibenebene ( $f = 1$ ) ergibt sich das lokale elektrische Feld zu

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E}_{\text{ext}} - \frac{2\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (2.11)$$

### 2.1.1.2 Clausius-Mosotti-Relation

Setzt man den Ausdruck (2.9) für das lokale elektrische Feld in die Gleichung (2.7) ein und ersetzt  $\vec{P}$  durch den makroskopischen Zusammenhang aus der Gleichung (2.3), so erhält man die Clausius-Mosotti-Relation:

$$\alpha = \frac{3}{\epsilon_0 N_v} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right), \quad (2.12)$$

die den gesuchten Zusammenhang zwischen der experimentell zugänglichen dielektrischen Funktion  $\epsilon$  eines Festkörpers und der Polarisierbarkeit  $\alpha$  seiner Gitteratome angibt. Allerdings wird, um  $\alpha$  zu berechnen, noch eine mikroskopische Theorie benötigt.

### 2.1.1.3 Gitterschwingungen (Phononen)

Als Ausgangspunkt für die Herleitung der Schwingungsfrequenzen von Phononen betrachtet man die potentielle Energie  $V$  eines Festkörpers mit  $N$  Atomen. Diese ist gegeben durch

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N V_{ij}, \quad (2.13)$$

mit dem Wechselwirkungspotential  $V_{ij}$  zwischen den zwei Atomen  $i$  und  $j$ . Die Taylorentwicklung des Potentials  $V$  lautet:

$$V = V_0 + \sum_j^N \left( \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_j} \right)_{\vec{R}_j^0} \vec{u}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \vec{r}_j \partial \vec{r}_i} \right)_{\vec{R}_j^0, \vec{R}_i^0} \vec{u}_i \vec{u}_j + \dots \quad (2.14)$$

$$= V_0 + V_1 + V_2 + \dots \quad (2.15)$$

Für kleine Auslenkungen  $\vec{u}$  der Atome aus der Gleichgewichtslage  $\vec{R}^0$  kann die Taylorentwicklung des Potentials nach der 2. Ordnung abgebrochen werden und mit dem harmonischen Potential gearbeitet werden.<sup>1</sup> Im Gleichgewicht verschwindet der zweite Term und der statische erste Term kann bei der Betrachtung von Gitterschwingungen außer Acht gelassen werden.<sup>2</sup> Stellt man sich alle im Festkörper vorhandenen Atome durch Federn verbunden vor, so ist

<sup>1</sup>Für anharmonische Effekte müssen zusätzlich höhere Ordnungen betrachtet werden.

<sup>2</sup>Dieser führt lediglich zu einer Verschiebung der Energieskala.

## 2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

die Kraftkonstante  $C_{ij}$  der Feder zwischen den Atomen  $i$  und  $j$ , definiert als

$$C_{ij} = \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j}. \quad (2.16)$$

Die Bewegungsgleichung für das Atom  $i$  ergibt sich somit zu

$$M_i \ddot{\vec{u}} = - \frac{\partial V}{\partial \vec{u}_i} = - \sum_j^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{u}_i}. \quad (2.17)$$

In einem Festkörper mit ionischem Bindungsanteil muss zusätzlich noch die Kraft, die durch das lokale elektrische Feld hervorgerufen wird, berücksichtigt werden. Mit dieser auf ein Ion mit effektiver dynamischer Ladung  $Z$  wirkenden Kraft erhält man für die Bewegungsgleichung:

$$M_i \ddot{\vec{u}} = - \frac{\partial V}{\partial \vec{u}_i} + Z_i \vec{E}_{\text{lokal}} = - \sum_j^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \vec{u}_i} + Z_i \vec{E}_{\text{lokal}}. \quad (2.18)$$

Die  $3N$  gekoppelten Differentialgleichungen vereinfachen sich erheblich durch die Periodizität des Kristallgitters oder die Berücksichtigung der Wechselwirkung nächster Nachbarn. Dies ist gerechtfertigt bei amorphen Festkörpern, bei denen nur eine Nahordnung besteht oder nur kurzreichweitige Kräfte eine Rolle spielen.<sup>1</sup>

Im Folgenden wird die Lösung der Bewegungsgleichungen im einfachen Fall der zweiatomigen linearen Kette diskutiert, die aber alle wesentlichen Elemente enthält, welche zum Verständnis der Beobachtungen in den Messungen benötigt werden.

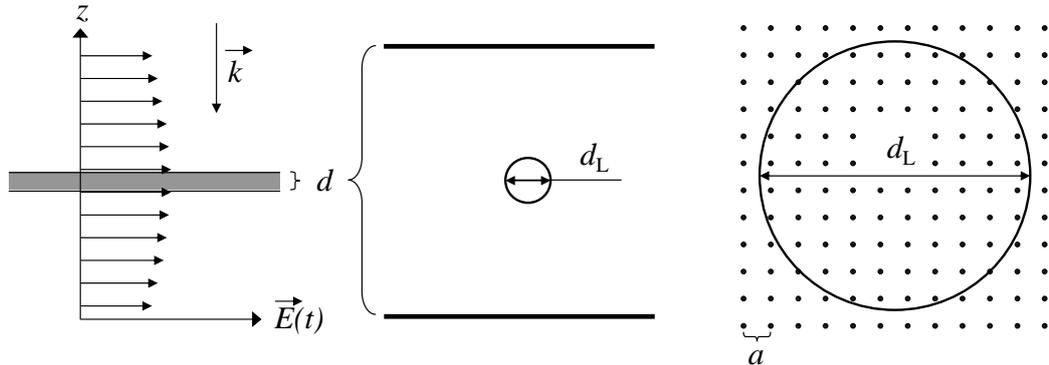
### 2.1.1.4 Ionische Kristalle

In ionischen Kristallen müssen zwei Beiträge zur Polarisierbarkeit berücksichtigt werden: der elektronische und der ionische Anteil. Der elektronische Anteil wird durch die Verschiebung der gebundenen Elektronen gegen die positiv geladenen Kerne verursacht. Die typische Resonanzfrequenz elektronischen Beitrags liegt im ultravioletten Spektralbereich und liefert im Infraroten nur einen konstanten Beitrag  $\epsilon_\infty$  zur dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$ . Der ionische Anteil wird durch die relative Verschiebung der Ionen gegeneinander (Phononen) verursacht, deren Resonanzfrequenz typischerweise im infraroten Spektralbereich liegt. Bei der Betrachtung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und

---

<sup>1</sup>Bei amorphen Festkörpern mitteln sich die Beiträge entfernter Atome heraus.

Wellenlänge  $\lambda \gg$  Schichtdicke  $d \gg$  Lorentz-Kugel  $d_L \gg$  Gitterabstand  $a$



**Abbildung 2.1:** Veranschaulichung der Dimensionen der Wellenlänge, Schichtdicke, Lorentz-Kugel und Gitterabstand, die bei den Näherungen betrachtet wurden.

Phononen gilt aufgrund der Impuls- und Energieerhaltung für den Quasiimpuls der Phononen  $\vec{q} \approx 0$ , da das Photon nahezu keinen Impuls besitzt. Daher kann man sich bei der weiteren Betrachtung näherungsweise auf den  $\Gamma$ -Punkt, das Zentrum der Brillouinzone, beschränken. Da im infraroten Spektralbereich die Wellenlänge der einfallenden Strahlung groß gegenüber atomaren Abständen ist, ist wiederum die Verwendung des vorher eingeführten lokalen Feldes gerechtfertigt, bei dessen Herleitung das auf die Lorentz-Kugel wirkende Feld als homogen angenommen wurde. Ist das nicht der Fall, müssen zusätzlich noch Retardierungseffekte berücksichtigt werden. Eine Veranschaulichung der zugrunde liegenden Näherungen für große Wellenlängen ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Bei Kristallen mit zweiatomiger Basis erhält man unter der Annahme, dass nur nächste Nachbarn miteinander wechselwirken, als Lösung der Bewegungsgleichungen (2.17) für die Eigenfrequenz des optischen Phononenzweigs am  $\Gamma$ -Punkt:

$$\omega_0 = \sqrt{2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} = \sqrt{\frac{2C}{\mu}}. \quad (2.19)$$

Darin beschreiben  $M_1$  und  $M_2$  die Massen der Basisatome,  $C = C_{12} = C_{21}$  die Kraftkonstanten und  $\mu$  die reduzierte Masse.

Bei geladenen Atomen wirkt eine zusätzliche rücktreibende Kraft, die durch das lokale elektrische Feld verursacht wird. Die Bewegungsgleichungen der

## 2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

beiden Untergitter in harmonischer Näherung sind somit gegeben durch

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{\vec{u}}_1 &= -2C(\vec{u}_1 - \vec{u}_2) + Z\vec{E}_{\text{lokal}} \quad \text{und} \\ M_2 \ddot{\vec{u}}_2 &= -2C(\vec{u}_2 - \vec{u}_1) - Z\vec{E}_{\text{lokal}}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Führt man die relative Verschiebung  $\vec{u} = \vec{u}_2 - \vec{u}_1$  ein, so erhält man

$$\mu \ddot{\vec{u}} + \mu\gamma \dot{\vec{u}} + \mu\omega_0^2 \vec{u} = q\vec{E}_{\text{lokal}}, \quad (2.21)$$

mit der Dämpfungskonstanten  $\gamma$ . Der zusätzliche Dämpfungsterm trägt der endlichen Lebensdauer der Phononen Rechnung. Die Lösung ergibt sich im Falle eines elektrischen Wechselfeldes mit der Frequenz  $\omega$  zu

$$\vec{u}(t) = \frac{q}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E}_{\text{lokal}}. \quad (2.22)$$

Jedes Ionenpaar trägt mit dem Dipolmoment  $\vec{p}_{\text{ion}}(t) = Z\vec{u}(t)$  zur Polarisation bei. Die Gesamtpolarisation  $\vec{P}(t)$  ist somit gegeben durch

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 N_v \alpha_{\text{el}} \vec{E}_{\text{lokal}} + N_v q \vec{u}(t), \quad (2.23)$$

mit der Dichte  $N_v$  der Ionenpaare und deren elektronischer Polarisierbarkeit  $\alpha_{\text{el}} = \alpha_{\text{el}}^+ + \alpha_{\text{el}}^-$ , die sich aus den elektronischen Polarisierbarkeiten der beiden Atomsorten zusammensetzt.

In einer im Vergleich zur Wellenlänge dünnen Schicht, parallel zur Wellenfront, kann die Polarisation als homogen betrachtet werden. Bei einer longitudinalen optischen (LO) Welle verläuft dabei die Polarisation senkrecht zur Scheibe und das lokale elektrische Feld ist durch Gleichung (2.11) gegeben. Bei einer transversal optischen (TO) Welle ist die Polarisation parallel zur Scheibe und das lokale elektrische Feld ist durch Gleichung (2.10) gegeben. Ohne äußeres Feld erhält man durch Eliminieren von  $\vec{u}$  und  $\vec{E}_{\text{lokal}}$  in Gleichung (2.23) mittels Gleichung (2.10) bzw. (2.11) und Gleichung (2.22) die Schwingungsfrequenzen der LO- und TO-Phononen:

$$\omega_{\text{TO}}^2 = \omega_0^2 - \frac{N_v Z^2}{3\epsilon_0 \mu} \frac{1}{1 - \frac{N_v \alpha}{3}} \quad \text{und} \quad (2.24)$$

$$\omega_{\text{LO}}^2 = \omega_0^2 + \frac{2N_v Z^2}{3\epsilon_0 \mu} \frac{1}{1 + \frac{2N_v \alpha}{3}}. \quad (2.25)$$

Die Eigenfrequenz der longitudinal optischen Gitterschwingung liegt somit höher und diejenige der transversal optischen Gitterschwingung niedriger

## 2 Theoretische Grundlagen I - Infrarotmessungen

als die Eigenfrequenz  $\omega_0$  einer optischen Gitterschwingung neutraler Atome. Bei der longitudinalen Gitterschwingung ist das lokale elektrische Feld der Auslenkung entgegengesetzt und führt zu verstärkten Rückstellkräften und somit zu einer erhöhten Eigenfrequenz, wobei dies bei transversal optischen Gitterschwingungen gerade umgekehrt ist. Durch Verwendung der Clausius-Mosotti-Beziehung für die elektronische Polarisierbarkeit,

$$\frac{1}{1 - \frac{N_v \alpha}{3}} = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}, \quad (2.26)$$

und durch Einführen der ionischen Plasmafrequenz,

$$\Omega_P^2 = \frac{N_v Z^2 (\epsilon_\infty + 2)^2}{\epsilon_0 \mu 9}, \quad (2.27)$$

vereinfachen sich die Gleichungen für die TO- und LO-Phononen zu

$$\omega_{\text{TO}}^2 = \omega_0^2 - \frac{\Omega_P^2}{\epsilon_\infty + 2} \quad \text{und} \quad (2.28)$$

$$\omega_{\text{LO}}^2 = \omega_0^2 + \frac{2\Omega_P^2}{\epsilon_\infty (\epsilon_\infty + 2)}. \quad (2.29)$$

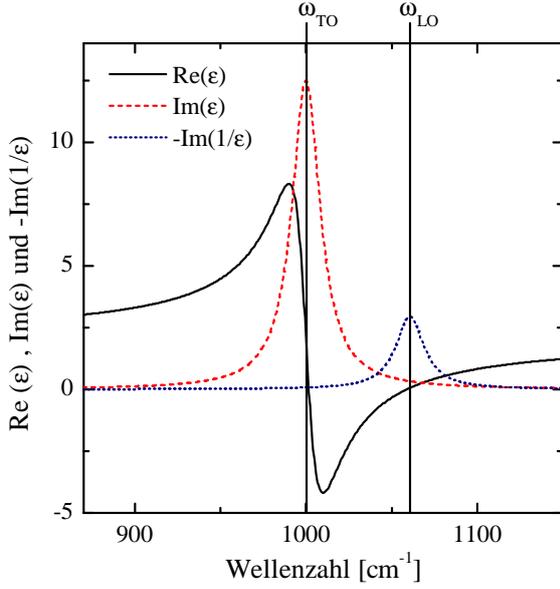
Die LO-TO Aufspaltung ist somit gegeben durch

$$\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2 = \frac{\Omega_P^2}{\epsilon_\infty}. \quad (2.30)$$

Die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \vec{P}/\epsilon_0 \vec{E}$  erhält man ebenfalls durch Eliminieren von  $\vec{u}$  und  $\vec{E}_{\text{lokal}}$  in Gleichung (2.23), allerdings nun mit der Lorentz-Beziehung (2.9) zu

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\Omega_{P,j}^2}{\omega_{\text{TO},j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}, \quad (2.31)$$

wobei direkt zum Fall mehrerer Oszillatoren übergegangen wurde. Die dielektrische Funktion ist somit durch die Superposition von Lorentz-Oszillatoren gegeben, deren Stärke durch die ionische Plasmafrequenz  $\Omega_P$  bestimmt wird und von der Dichte der Ionen (Oszillatoren) abhängt. Legt man bei den Messungen solch ein Modell zugrunde, so lässt sich aus den Oszillatorparametern direkt die Eigenfrequenz  $\omega_0$  bestimmen, die in der Literatur und in dieser Arbeit auch des Öfteren als *bare mode* bezeichnet wird. Diese steht in direktem



**Abbildung 2.2:** Darstellung von  $\text{Re}(\epsilon)$ ,  $\text{Im}(\epsilon)$  und  $\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon}\right)$  einer dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  nach Gleichung (2.31) mit einem Lorentz-Oszillator mit den Parametern  $\omega_{\text{TO}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_{\text{P}} = 500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$  und  $\epsilon_{\infty} = 2$ .

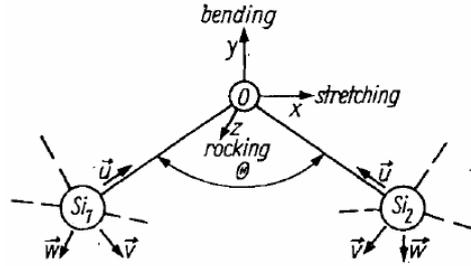
Zusammenhang mit den Kraftkonstanten bzw. den Bindungslängen und dem Bindungswinkel (siehe Abschnitt 2.1.1.7). In Abb. 2.2 wird die dielektrische Funktion für einen gedämpften Oszillator gezeigt. Die longitudinale optische Mode liegt bei  $\epsilon(\omega) = 0$  und die transversal optische Mode beim Maximum von  $\text{Im}(\epsilon)$ . Zusätzlich ist noch  $\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon}\right)$  dargestellt, da diese Größe aus Reflexionsmessungen an dünnen Filmen bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 2.1.2).

### 2.1.1.5 Amorphe Festkörper

Im Fall von amorphen Filmen muss das eingeführte Lorentz-Oszillatormodell modifiziert werden. Geht man davon aus, dass in einem amorphen Festkörper die Bindungsparameter variieren, führt dies im einfachsten Fall zu dem von Brendel vorgeschlagenen Modell [16]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{2\pi\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\omega_{\text{TO},j})^2}{2\sigma_j^2}} \frac{\Omega_{\text{P},j}^2}{x^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} dx . \quad (2.32)$$

Das Modell besteht aus dem dielektrischen Hintergrund  $\epsilon_{\infty}$  und aus  $N$  Gaußverteilungen mit den Standardabweichungen  $\sigma_j$  von gedämpften Lorentz-Oszillatoren. Dieses Modell ist in der Lage eine völlig amorphe Struktur, d. h. eine Gaußverteilung von Oszillatoren, und einen kristallinen Festkörper mit scharf definierten Peaks (Lorentz-Oszillatoren) zu beschreiben.



**Abbildung 2.3:** Si-O-Si Brücke mit Bindungswinkel  $\theta$  aus [17]. Die Auslenkungen bilden für jedes Atom ein kartesisches Koordinatensystem, wobei  $x, y, u$  und  $v$  in der Ebene der beiden Si-O Bindungen liegen.

### 2.1.1.6 Dispersionsrelation

Die Dispersionsrelation eines Photons im Festkörper ergibt sich zu

$$\omega^2 = \frac{c^2 k^2}{\epsilon(\omega)} \quad (2.33)$$

und beschreibt einen Mischzustand zwischen elektromagnetischer Welle und transversal optischer Gitterwelle, ein Phonon-Polariton. Im Bereich zwischen  $\omega_{\text{TO}}$  und  $\omega_{\text{LO}}$  können sich Photonen im Festkörper nicht ausbreiten und werden reflektiert.

### 2.1.1.7 Optische Phononen in $\text{SiO}_x$

Im Rahmen des zuvor beschriebenen Modells mit polarisierbaren Ionen lassen sich die Schwingungsfrequenzen von amorphem  $\text{SiO}_x$  bestimmen [17, 18]. Hierzu verwendet man das harmonische Bornsche Potential [18]

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{\alpha - \beta}{2} [(\vec{u}_i - \vec{u}_j) \cdot \vec{r}_{ij}]^2 + \frac{\beta}{2} (\vec{u}_i - \vec{u}_j)^2 \quad (2.34)$$

zur Beschreibung der kurzreichweitigen Kräfte.  $\alpha$  und  $\beta$  sind die Zentral- und die Nichtzentalkraftkonstante zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn.  $\vec{u}_i$  ist der Verrückungsvektor für das Atom  $i$  und  $\vec{r}_{ij}$  ist der Normalenvektor, der entlang der Verbindungslinie der Atome  $i$  und  $j$  zeigt. Im Falle der hier betrachteten Si-O-Si Brücke sind die Vektoren in Abb. 2.3 veranschaulicht. Bei Betrachtung der nächsten Nachbarn erhält man durch Lösen der Bewegungsgleichungen die folgenden Eigenschwingungsfrequenzen<sup>1</sup>  $\omega_0$  für die asymmetrische Streckschwingung (AS1) und die Schaukelschwingung<sup>2</sup> (R) des Sauerstoffatoms sowie die symmetrische Streckschwingung (SS) der

<sup>1</sup> *Bare modes.*

<sup>2</sup> *Rocking mode.*

Siliziumatome [19]:

$$\omega_0^{\text{AS1}} = \left[ \frac{2}{M_{\text{O}}} \left( \alpha \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) + \beta \cos^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \right) \right]^{1/2}, \quad (2.35)$$

$$\omega_0^{\text{SS}} = \left[ \frac{4}{3M_{\text{Si}}} (\alpha + 2\beta) \right]^{1/2}, \quad (2.36)$$

$$\omega_0^{\text{R}} = \left[ \frac{2}{M_{\text{O}}} \beta \right]^{1/2}. \quad (2.37)$$

Darin beschreiben  $M_{\text{O}}$  und  $M_{\text{Si}}$  die Massen der Sauerstoff- bzw. der Siliziumatome. Die ionische Plasmafrequenz für die AS1-Schwingung des Sauerstoffatoms ergibt sich nach Gleichung (2.27) zu [18]

$$\Omega_{\text{P}}^{\text{AS1}} = \sqrt{\frac{Z_{\text{AS1}}^2 \rho(\text{SiO}_x)}{\epsilon_0 \cdot M_{\text{O}} (M_{\text{O}} + M_{\text{Si}}/x)} \frac{(\epsilon_{\infty}(\text{SiO}_x) + 2)^2}{9}}, \quad (2.38)$$

mit der dynamischen Ladung  $Z$  und der Dichte  $\rho(\text{SiO}_x)$ , wobei  $N_{\text{V}}$  durch  $\frac{\rho(\text{SiO}_x)}{M_{\text{O}} + M_{\text{Si}}/x}$  und  $\mu$  durch  $M_{\text{O}}$  ersetzt wurde.<sup>1</sup> Durch die Gleichungen (2.28) und (2.29) hat man somit den gesuchten Zusammenhang zwischen den in Messungen bestimmten Schwingungsfrequenzen und Oszillatorstärken und den mikroskopischen Bindungsparametern. Eine Ursache für die Verschiebung der Schwingungsfrequenz kann somit eine Änderung des Bindungswinkels oder der Kraftkonstanten sein, die wiederum sehr stark von der Bindungslänge abhängen. Für  $\text{SiO}_2$  gilt in etwa  $\alpha \approx 600 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  und  $\beta \approx 100 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  [17].

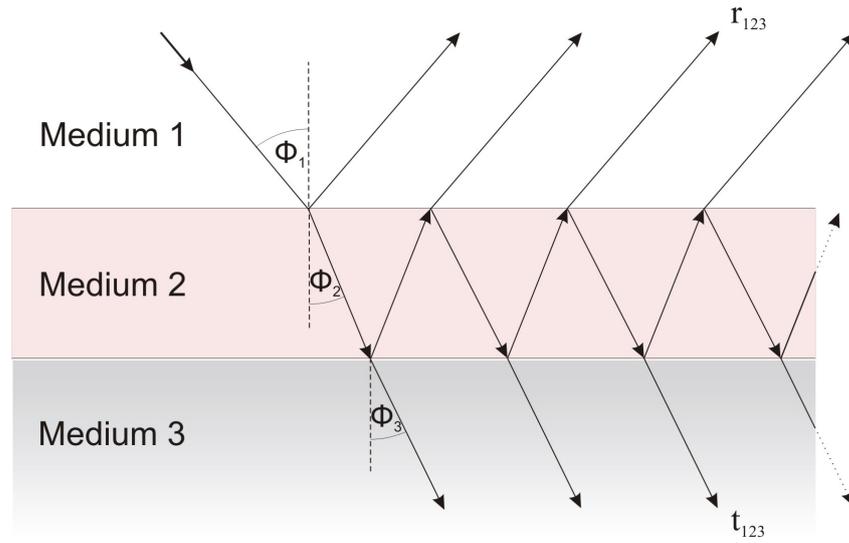
## 2.1.2 Dünne Filme

In diesem Abschnitt wird auf den Zusammenhang zwischen der in Messungen beobachteten Transmission und Reflexion eines dünnen Filmes auf einem Substrat und der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  eingegangen.

### 2.1.2.1 Fresnel-Gleichungen

Trifft eine EM-Welle auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien, so wird ein Teil der Strahlung reflektiert und der andere Teil dringt in das Medium ein. Dort kann sie je nach Medium teilweise, ganz oder gar nicht absorbiert und gestreut werden. Das Verhalten an einer Grenzfläche kann aus den Randbedingungen

<sup>1</sup>Die weiteren ionischen Plasmafrequenzen ergeben sich analog.



**Abbildung 2.4:** Darstellung der Reflexion und Transmission eines 3-Schicht-Systems.

für elektrische und magnetische Felder an der Grenzfläche abgeleitet werden.<sup>1</sup> Dies führt für den Übergang von einem Material mit Brechungsindex  $n_i$  zu einem mit  $n_j$  auf die Fresnelschen Gleichungen. Die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten für s- bzw. p-polarisiertes<sup>2</sup> Licht lauten:

$$r_{ij,p} = \frac{n_j \cos \phi_i - n_i \cos \phi_j}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j} \quad t_{ij,p} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_j \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j} \quad (2.39)$$

$$r_{ij,s} = \frac{n_i \cos \phi_i - n_j \cos \phi_j}{n_i \cos \phi_i + n_j \cos \phi_j} \quad t_{ij,s} = \frac{2n_i \cos \phi_i}{n_i \cos \phi_i + n_i \cos \phi_j}. \quad (2.40)$$

Betrachtet man nun ein 3-Schicht-System, wie es in Abb. 2.4 gezeigt wird, so müssen zusätzliche Reflexionen an den Grenzen von Medium 2 zu 3 und von Medium 2 zu 1 berücksichtigt werden. Dies führt zu einer geometrischen Reihe

<sup>1</sup>Die Normalkomponenten von  $\vec{D}$  und  $\vec{B}$  und die Tangentialkomponenten von  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  sind stetig.

<sup>2</sup>Bei s-Polarisation schwingt das E-Feld senkrecht zur Einfallsebene und bei p-Polarisation parallel dazu.

## 2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

und man erhält folgende Koeffizienten für dieses System:

$$\begin{aligned}
 r_{123} &= r_{12} + t_{12} e^{i\beta} r_{23} e^{i\beta} t_{21} + t_{12} e^{i\beta} r_{23} e^{i\beta} r_{21} e^{i\beta} r_{23} e^{i\beta} + \dots \\
 &= r_{12} + t_{12} r_{23} t_{21} e^{2i\beta} \left[ 1 + r_{21} r_{23} e^{2i\beta} + \left( r_{21} r_{23} e^{2i\beta} \right)^2 + \dots \right] \\
 &= r_{12} + \frac{t_{12} r_{23} t_{21} e^{2i\beta}}{1 - r_{21} r_{23} e^{2i\beta}} \\
 &= \frac{r_{12} + r_{23} e^{2i\beta}}{1 - r_{21} r_{23} e^{2i\beta}} \tag{2.41}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_{123} &= t_{12} e^{i\beta} t_{23} \left[ 1 + r_{21} r_{23} e^{2i\beta} + \left( r_{21} r_{23} e^{2i\beta} \right)^2 + \dots \right] \\
 &= \frac{t_{12} t_{23} e^{i\beta}}{1 - r_{21} r_{23} e^{2i\beta}}. \tag{2.42}
 \end{aligned}$$

Darin berücksichtigt der Faktor  $e^{i\beta}$  die Phasenänderung<sup>1</sup> der Welle in Medium 2 im Vergleich zu Medium 1. Diese ist gegeben durch [20]

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2 \phi_1}. \tag{2.43}$$

Diese Formeln bilden die Grundlage für die in optischen Transmissions- und Reflexionsmessungen beobachteten Phänomene. Durch Einsetzen der Fresnel-Gleichungen (2.39) oder (2.40) erhält man das gewünschte Transmissions- bzw. Reflexionsvermögen [20, 21] des Systems mit

$$R = |r_{123}|^2 \quad \text{und} \quad T = \frac{\sqrt{\epsilon_3 - \epsilon_1 \sin^2 \phi_1}}{\sqrt{\epsilon_1 - \epsilon_1 \sin^2 \phi_1}} |t_{123}|^2. \tag{2.44}$$

Bisher wurden alle Zusammenhänge in allgemeiner Form dargestellt. In der weiteren Betrachtung wird nun dieser Formalismus auf die Gegebenheiten im Experiment angewandt.

Im Fall von sehr dünnen Filmen gilt  $d \ll \lambda$  und die Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung (2.41) und (2.42) kann nach der ersten Ordnung abgebrochen werden. Dies führt zu Näherungsformeln für die Transmission und Reflexion, die für dünne kristalline Filme erstmals von Berreman [22] abgeleitet wurden und später auf amorphe Filme [23] und auf einem Substrat befindliche Filme erweitert [20] wurden. Im Vergleich zu einem freistehenden

---

<sup>1</sup>Da  $\beta$  komplex ist, wird somit auch die Absorption in Medium 2 berücksichtigt.

Film ist die Reflexion und Transmission von dünnen Filmen auf einem dicken Substrat<sup>1</sup> wesentlich einfacher zu messen.

### 2.1.2.2 Transmission

Die relative Transmission eines dünnen Filmes der Dicke  $d$  ( $d \ll \lambda$ ) auf einem Substrat ist gegeben durch [20, 23]

$$T_{\text{rel,p}} \approx 1 - \frac{2d\frac{\omega}{c}}{J_s + \epsilon_s \cos \phi} \text{Im}(\epsilon_f^{\parallel}) \cdot J_s \cdot \cos \phi - \frac{2d\frac{\omega}{c}}{J_s + \epsilon_s \cos \phi} \text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon_f^{\perp}}\right) \cdot \epsilon_s \cdot \sin^2 \phi. \quad (2.45)$$

Hierbei wurde  $J_s = (\epsilon_s - \sin^2 \phi)^{1/2}$  als Abkürzung eingeführt.  $\epsilon_s$  und  $\epsilon_f$  sind die dielektrischen Funktionen des Substrates und des Filmes parallel ( $\parallel$ ) und senkrecht ( $\perp$ ) zur Oberfläche. Für  $\phi = 0^\circ$  ist die Transmission durch  $\text{Im}(\epsilon_f^{\parallel})$  bestimmt und das Minimum der Transmission liegt bei der transversal optischen Mode  $\omega_{\text{TO}}$ . Ist  $\phi \neq 0^\circ$  kommt es durch die Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche zu einem zusätzlichen Beitrag der proportional zu  $\text{Im}(-1/\epsilon_f^{\perp})$  ist. Die Frequenz des dadurch verursachten Transmissionsminimums wird Berreman(BM)-Mode genannt und beruht auf einem rein optischen Effekt, der durch die Randbedingungen hervorgerufen wird. Für starke Oszillatoren erhält man gerade die Frequenz der longitudinal optischen Mode  $\omega_{\text{LO}}$ , da bei  $\epsilon = 0$  die Energieverlustfunktion  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  maximal wird, wie in Abb. 2.2 ersichtlich ist. Allerdings können transversal elektromagnetische Wellen nicht an longitudinal optische Phononen koppeln. Die Schwingung, die durch die Komponente des elektrischen Filmes senkrecht zur Filmoberfläche angeregt wird, entspricht einem Oberflächen-Phonon-Polariton, einer transversalen Oberflächenmode mit Ausbreitungsrichtung entlang der Filmoberfläche [24]. In kristallinen Filmen lässt sich dadurch die Frequenz der LO-Mode bestimmen. Für schwache Oszillatoren oder bei der Überlagerung mehrerer Oszillatoren entspricht die bestimmte Frequenz allerdings nicht mehr der LO-Mode, weshalb diese im weiteren Verlauf als Berreman-Mode bezeichnet wird. Des Weiteren muss man beachten, dass bei anisotropen Filmen  $\epsilon_{\perp} \neq \epsilon_{\parallel}$  gilt und man dadurch aus Reflexionsmessungen und Transmissionsmessungen unterschiedliche Informationen erhält. Dies spielt allerdings meist nur im Fall von kristallinen Filmen mit bevorzugter Aufwuchsrichtung eine Rolle. Bei ungeordneten amorphen Filmen kann  $\epsilon_{\perp} \approx \epsilon_{\parallel}$  gesetzt werden.

<sup>1</sup>In dieser Näherung werden die Reflexionen von der Rückseite des Substrates vernachlässigt, was bei rauen oder sehr dicken Substraten gerechtfertigt ist.

### 2.1.2.3 Reflexion

Die relative Reflexion eines dünnen Filmes auf einem perfekt leitenden Substrat ( $|\epsilon| \rightarrow \infty$ ) ist gegeben durch [22]

$$R_p \approx 1 - 4d \frac{\omega}{c} \frac{\sin^2 \phi}{\cos \phi} \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\epsilon_f^\perp} \right). \quad (2.46)$$

In Reflexionsmessungen an dünnen Filmen auf einem Metall-Substrat können daher ausschließlich die Berreman-Moden beobachtet werden, da aufgrund der Leitfähigkeit des Substrates keine Schwingungen mit elektrischem Feld parallel zum Substrat existieren können, d. h.  $R_s \approx 1$ . Die Absorption ist im Vergleich zur Absorption bei Transmissionsmessungen um den geometrischen Faktor  $2 \frac{\sin^2 \phi}{\cos \phi}$  verstärkt, weshalb für Reflexionsmessungen meist ein möglichst großer Einfallswinkel gewählt wird.

Die dielektrische Funktion lässt sich mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation [25] oder durch Anpassen der Parameter eines Modells für die dielektrische Funktion aus den Messungen bestimmen.

### 2.1.3 Effektiv-Medien-Modelle

Zur Beschreibung inhomogener Medien mit Partikeleinschlüssen, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge sind, kann man Effektiv-Medien-Modelle verwenden. Dabei beschreibt man den Film als effektives Medium mit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}$ . In dieser Arbeit wird ausschließlich das symmetrische Bruggeman-Modell verwendet [26].

Im Fall von kugelförmigen Einschlüssen ist die dielektrische Funktion  $\epsilon_{\text{eff}}$  für dicke Filme gegeben durch

$$(1 - f) \frac{\epsilon_{\text{host}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{host}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} + f \frac{\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{in}} + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (2.47)$$

mit der dielektrischen Funktion des *Host*-Materials  $\epsilon_{\text{host}}$  und der Einschlüsse  $\epsilon_{\text{in}}$ . Der Füllfaktor  $f$  gibt den Volumenanteil der Einschlüsse an und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Für  $f = 0$  hat der Film keine Einschlüsse und besteht nur aus dem *Host*-Material.

Eine Verallgemeinerung des Bruggeman-Modells für unterschiedliche Formen von Einschlüssen ist gegeben durch [27]

$$(1 - f) \frac{\epsilon_{\text{host}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + g [\epsilon_{\text{host}} - \epsilon_{\text{eff}}]} + f \frac{\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + g [\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{eff}}]} = 0, \quad (2.48)$$

## 2 Theoretische Grundlagen I - Infrarotmessungen

mit dem geometrischen Faktor  $g$ , der mit dem Depolarisationsfaktor der Einschlüsse verknüpft ist. Für sphärische Einschlüsse in einem 3-dimensionalen Körper gilt  $g = 1/3$  und Gleichung (2.48) reduziert sich auf die ursprüngliche Bruggeman-Gleichung (2.47). Zur Beschreibung sehr dünner Filme ist ein 2-dimensionales Modell mit kreisförmigen Einschlüssen und  $g = 1/2$  besser geeignet. Als Lösung für diese quadratischen Gleichung erhält man [28]

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{-h \pm \sqrt{c^2 + 4g(1-g)\epsilon_{\text{host}}\epsilon_{\text{in}}}}{4(1-g)}, \quad (2.49)$$

wobei die Abkürzung  $c = (g - 1 + f)\epsilon_{\text{host}} + (g - f)\epsilon_{\text{in}}$  verwendet wurde. Des Weiteren kann die Bruggeman-Formel auf eine beliebige Anzahl von Komponenten erweitert werden:

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + g[\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}]} = 0, \quad (2.50)$$

mit den Füllfaktoren  $f_i$  und dielektrischen Funktionen  $\epsilon_i$  der einzelnen Komponenten.

Als Folge der unterschiedlichen Polarisierbarkeiten des *Host*-Materials und der Einschlüsse kann es zu Verschiebungen der beobachteten Resonanzfrequenzen im Vergleich zu einem homogenen Medium kommen.

### 2.1.4 Partikel

Um die IR-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten einzelnen Staubteilchen zu beschreiben und die ermittelten dielektrischen Funktionen mit den Emissionsspektren protoplanetarer Scheiben zu vergleichen, wird ein einfaches quasistatisches Modell für Ellipsoide verwendet. Allerdings ist die genaue Form der Teilchen aufgrund der schlechten Auflösung des Lichtmikroskops nicht zu ermitteln. Daher sollen nur qualitative Aussagen abgeleitet werden. Hat man genauere Informationen über die exakte Form der Teilchen, z. B. durch REM-Aufnahmen, so sollten andere Methoden (DDA, FTDT)<sup>1</sup> zur Berechnung deren optischer Eigenschaften verwendet werden.

#### 2.1.4.1 Extinktion eines Ellipsoiden

Die optischen Eigenschaften von sphärischen Teilchen können analytisch mit Hilfe der Mie-Theorie berechnet werden. Allerdings weicht im Experiment die

---

<sup>1</sup>DDA - Diskrete Dipol-Approximation, FTDT - *Finite-difference time-domain*.

## 2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Form der Teilchen meist von der idealen Form einer Kugel ab und lässt sich näherungsweise durch einen Ellipsoiden beschreiben. Die Extinktion  $C_{\text{ext}}$  eines Ellipsoiden mit den Halbachsen  $a > b > c$  ist in der quasistatischen Näherung<sup>1</sup> gegeben durch [29]

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} = k \operatorname{Im}(\alpha) + \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (2.51)$$

mit  $k = 2\pi/\lambda$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Ellipsoiden.  $C_{\text{ext}}$  setzt sich somit aus zwei Beiträgen zusammen, der Absorption  $C_{\text{abs}}$  und der Streuung  $C_{\text{sca}}$ . Für ein elektrisches Feld in  $x$ -Richtung berechnet sich die Polarisierbarkeit zu

$$\alpha_x = 4\pi abc \frac{\epsilon - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_x(\epsilon - \epsilon_m)}, \quad (2.52)$$

mit

$$L_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a^2 + q)f(q)} \quad \text{und} \quad (2.53)$$

$$f(q) = \left[ (q + a^2)(q + b^2)(q + c^2) \right]^{1/2}. \quad (2.54)$$

$\epsilon$  und  $\epsilon_m$  beschreiben die dielektrischen Funktionen des Ellipsoiden und des Mediums in dem er eingebettet ist. Die Polarisierbarkeiten für ein elektrisches Feld in  $y$ - und  $z$ -Richtung ergeben sich analog, wobei

$$L_x + L_y + L_z = 1$$

gilt. Diese Näherung ist nur für Teilchen kleiner als die Wellenlänge gültig. Sind die Teilchen in der Größenordnung der Wellenlänge, müssen zusätzlich dynamische Effekte betrachtet werden.

Eine weitere Vereinfachung stellt ein prolater Sphäroid ( $b = c$ ) dar. Es folgt unmittelbar

$$L_y = L_z = (1 - L_x)/2, \quad (2.55)$$

mit

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \right) \quad \text{und} \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}. \quad (2.56)$$

Zum Vergleich von dielektrischer Funktionen, welche in Labormessungen

---

<sup>1</sup>Rayleigh-Näherung.

bestimmt wurden, mit den Emissionsspektren protoplanetarer Scheiben müssen die IR-optischen Eigenschaften der Teilchen simuliert werden. Hierzu wird eine Verteilung der Teilchen angenommen. Analog zum Vorgehen in Fabian *et al.* [30] werden zwei kontinuierliche Verteilungen von Ellipsoiden verwendet, CDE1 und CDE2.<sup>1</sup> CDE1 beschreibt eine Verteilung, in der alle Formen von Ellipsoiden die gleiche Wahrscheinlichkeit haben. CDE2 hingegen beinhaltet zusätzlich eine quadratische Gewichtung, die nahezu sphärische Partikel stärker gewichtet. Die Polarisierbarkeiten der beiden Verteilungen sind gegeben durch

$$\alpha(\text{CDE1}) = 8\pi abc \left[ \frac{\epsilon}{3\epsilon - 3\epsilon_m} \ln \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_m} \right) \right] \quad (2.57)$$

und

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CDE2}) = & \frac{80\pi abc}{3} \left[ -\frac{\epsilon^3 \epsilon_m}{(\epsilon - \epsilon_m)^4} \ln \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_m} \right) + \frac{\epsilon_m^3}{(\epsilon - \epsilon_m)^3} \right] + \\ & \frac{80\pi abc}{3} \left[ \frac{5\epsilon_m^2}{2(\epsilon - \epsilon_m)^2} + \frac{11\epsilon_m}{6(\epsilon - \epsilon_m)} + \frac{1}{4} \right]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Diese hängen nur über das Volumen  $V$  der Ellipsoide ( $V = \frac{4\pi abc}{3}$ ) von  $a$ ,  $b$  und  $c$  ab. Unter Vernachlässigung des Streubeitrags erhält man mit der Dichte  $\rho$  der Ellipsoide den Massenabsorptionskoeffizienten  $\kappa$ :

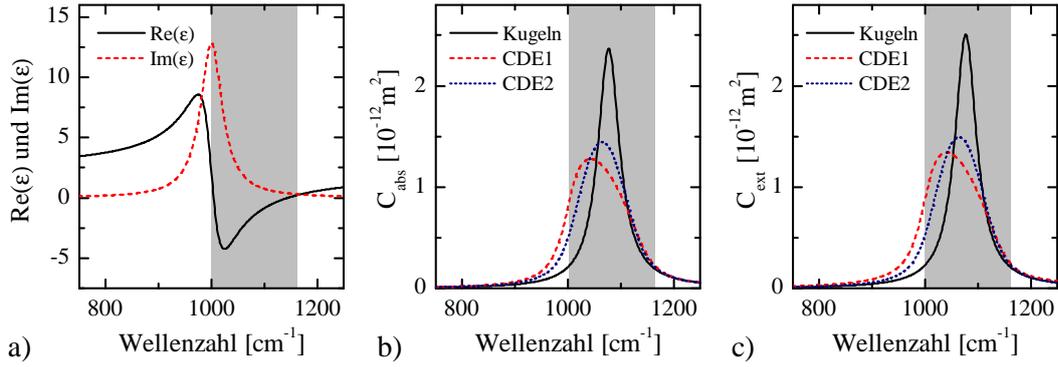
$$\kappa = \frac{C_{\text{abs}}}{V\rho}. \quad (2.59)$$

Dieser hängt nicht von der Größe der Teilchen ab, sondern lediglich von deren Form bzw. der angenommenen Verteilung.

In Abb. 2.5 b) und c) werden die simulierte Absorption bzw. Extinktion für eine Kugel und die beiden Verteilungen (CDE1 und CDE2) miteinander verglichen. Hierfür wurde ein Volumen von  $\frac{4\pi}{3}(500 \text{ nm})^3$  und die in Abb. 2.5 a) gezeigte dielektrische Funktion mit einem Lorentz-Oszillator angenommen. Bei einem Vergleich von b) und c) fällt auf, dass die Extinktion nahezu vollständig durch die Absorption gegeben ist und der Beitrag der Streuung im IR-Spektralbereich vernachlässigt werden kann. Die Partikel-Moden (Oberflächen-Phononen) können nur im grau hinterlegten Bereich zwischen der TO-Mode und der LO-Mode ( $\text{Re}(\epsilon) < 0$ ) angeregt werden und sind stark von der Form der Teilchen abhängig [29]. Eine Verteilung von Teilchen unterschiedlicher Form führt zu einer Verbreiterung der Mode. Die Position der Mode liegt bei der Verteilung

<sup>1</sup>CDE - *continuous distribution of ellipsoids.*

## 2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie



**Abbildung 2.5:** Mit der in a) gezeigten dielektrischen Funktion mit einem Lorentz-Oszillator ( $\epsilon_\infty = 2$ ,  $\omega_{\text{TO}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_{\text{P}} = 800 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden für Partikel mit einem Volumen von  $\frac{4\pi}{3}(500 \text{ nm})^3$  die Absorption und die Extinktion verschiedener Verteilungen von Teilchen (CDE1, CDE2 und Kugeln) simuliert. Diese sind in b) und c) gezeigt.

CDE2 am niedrigsten bei etwa  $1040 \text{ cm}^{-1}$  und verschiebt sich mit zunehmender Gewichtung kugelförmiger Ellipsoide (CDE1) zu  $1064 \text{ cm}^{-1}$  und schließlich zu  $1077 \text{ cm}^{-1}$  für eine Kugel. Die Intensität nimmt dabei ebenfalls zu, da sich die Breite der Verteilung verringert. Je länglicher die Ellipsoide werden desto weiter wandert die Frequenz in Richtung der TO-Mode des Materials. Für Isolatoren sind die von der Form abhängigen Partikel-Moden auf einen kleinen Bereich beschränkt, während diese für metallische Partikel in dem sehr großen Bereich von  $0 \text{ cm}^{-1}$  bis hin zur Plasmafrequenz<sup>1</sup> beobachtet werden können. Ein schönes Beispiel hierfür sind die in Gold- und Blei-Nanodrähten beobachteten Plasmonenresonanzen [31–34].

<sup>1</sup>Die Plasmafrequenz liegt typischerweise zwischen  $40000\text{--}80000 \text{ cm}^{-1}$



## 3 Theoretische Grundlagen II - Dampfdruckmessungen

In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen und theoretischen Überlegungen eingegangen, die zum Verständnis der Dampfdruckmessungen benötigt werden. Zuerst wird die in der Messung verwendete Knudsenzelle vorgestellt und anschließend der Zusammenhang zwischen dem Massenverlust des Verdampfergutes in der Knudsenzelle, dem Gleichgewichtsdampfdruck und der an der Quarzwaage gemessenen Massenverlustrate hergestellt. Die Massenänderung durch die auf der Quarzwaage kondensierenden Moleküle hängt direkt mit der messbaren Änderung der Schwingungsfrequenz der Quarzwaage zusammen. Im letzten Abschnitt wird auf die thermodynamischen Größen eingegangen, die mit dem Gleichgewichtsdampfdruck verknüpft sind.

### 3.1 Knudsenzelle

Mit einer Knudsenzelle [14] können Gleichgewichtsdampfdrücke und Verdampfungskoeffizienten von Materialien bestimmt werden. Diese Größen stellen wichtige Parameter bei den theoretischen Berechnungen zur Kondensation und Verdampfung in protoplanetaren Scheiben dar [9].

Eine Knudsenzelle ist in Abb. 3.1 b) dargestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Container aus einem thermisch stabilen Material mit einem kleinen Loch im Deckel. Bringt man die Zelle auf eine bestimmte Temperatur  $T$ , so stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der festen oder flüssigen Phase am Boden der Zelle und deren Dampf (Gasphase) darüber ein.

Im Idealfall einer geschlossenen Knudsenzelle (siehe Abb. 3.1 a)) stellt sich der Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  innerhalb der Zelle ein und die Anzahl der verdampfenden Moleküle  $N_{\text{evap}}$  entspricht der Anzahl der kondensierenden Moleküle  $N_{\text{cond}}$ :

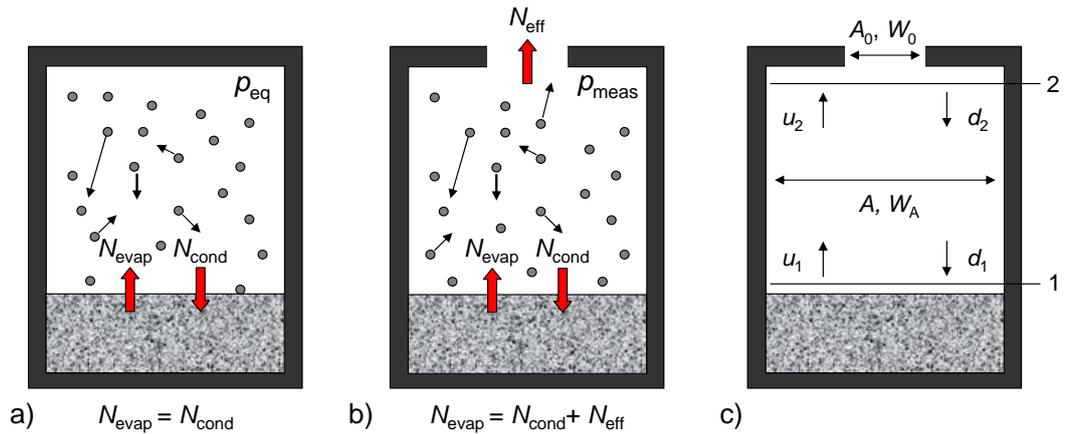
$$N_{\text{evap}} = N_{\text{cond}} \quad \rightarrow \quad p = p_{\text{eq}}. \quad (3.1)$$

Durch das kleine Loch<sup>1</sup> im Deckel des Tiegels können einige Moleküle ( $N_{\text{eff}}$ ) aus

---

<sup>1</sup>Es ist darauf zu achten, dass die Fläche des Loches  $A_0$  klein gegen die Fläche  $A$  des Tiegels ist, damit das Gleichgewicht nur geringfügig gestört wird.

### 3 Theoretische Grundlagen II - Dampfdruckmessungen



**Abbildung 3.1:** Darstellung der Knudsenzelle: a) idealisierte geschlossene Zelle, b) reale Knudsenzelle mit Loch im Deckel und c) Parameter der Knudsenzelle.

der Zelle entweichen, was zu einem Massenverlust  $dm$  führt, der Rückschlüsse auf den bei einer bestimmten Temperatur  $T$  herrschenden Dampfdruck in der Zelle gibt. Aufgrund der kleinen Störung des thermodynamischen Gleichgewichts durch das Loch weicht der gemessene Dampfdruck  $p_{\text{meas}}$  allerdings vom gesuchten Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  ab. Die Ratengleichung ergibt sich nun zu

$$N_{\text{evap}} = N_{\text{cond}} + N_{\text{eff}} \quad \rightarrow \quad p = p_{\text{meas}} \neq p_{\text{eq}}. \quad (3.2)$$

Bei der Messung des Massenverlustes bestimmt man daher nicht den Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$ , sondern einen geringeren Dampfdruck  $p_{\text{meas}}$ .

Der Zusammenhang zwischen  $p_{\text{meas}}$  und dem Massenverlust  $dm$  lässt sich im Rahmen der kinetischen Gastheorie herleiten. Betrachtet man die Anzahl der Teilchen  $dN$ , die bei gegebenem Druck pro Zeiteinheit  $dt$  auf die Fläche  $A_0$  des Loches treffen, so ist der Druck  $p_{\text{meas}}$  gegeben durch [35]

$$p_{\text{meas}} = \frac{1}{W_0 A_0} \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}}, \quad (3.3)$$

mit der molaren Masse des Moleküls  $M$ , der idealen Gaskonstanten  $R$  und der Temperatur  $T$  des Gases. Bei der Herleitung geht man davon aus, dass die freie Weglänge der Moleküle groß ist gegenüber den Dimensionen der Zelle und somit Stöße zwischen den Molekülen vernachlässigt werden können. Diese Bedingung ist für Drücke unterhalb von 0,01 mbar sehr gut erfüllt<sup>1</sup>. Der

<sup>1</sup>Die freie Weglänge beträgt bei 0,01 mbar in etwa 10 mm.

**Tabelle 3.1:** Clausingfaktoren der verwendeten zylindrischen Löcher der Knudsenzelle ( $W_0$ ) und der Knudsenzelle selbst ( $W_A$ ) mit dem Radius  $r$  und der Länge  $L$  berechnet nach Gleichung (3.7).

Länge $L = 0,5$ mm							
$r$ [mm]	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
$L/r$	2,5	2,0	1,6	1,43	1,25	1,1	1,0
$W_0$	0,4617	0,5136	0,5565	0,5923	0,6228	0,6490	0,6718

Radius $r = 2,0$ mm							
$L$ [mm]	3	4	5	6	7	8	9
$L/r$	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
$W_A$	0,5810	0,5136	0,4617	0,4205	0,3869	0,3589	0,3351

Dampfdruck  $p_{\text{meas}}$  ist somit direkt mit der Massenverlustrate  $\frac{dm}{dt}$  verknüpft, die mit der Zahl der ausströmenden Moleküle  $N_{\text{eff}}$  aus der Knudsenzelle wie folgt zusammenhängt:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{N_{\text{eff}} \cdot M}{N_A dt}, \quad (3.4)$$

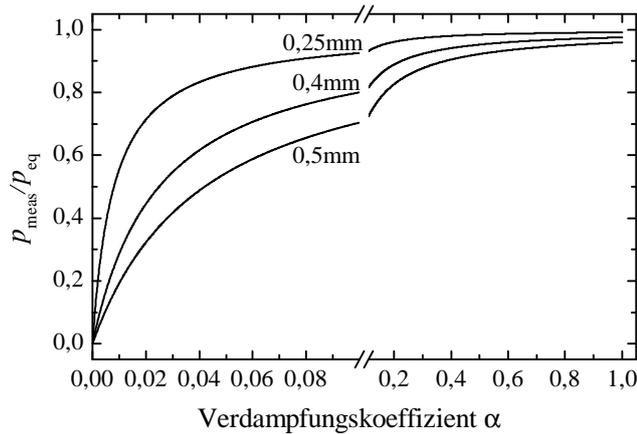
mit der Avogadro-Konstanten  $N_A$ . Der Faktor  $W_0$  in Gleichung (3.3) ist der sogenannte Clausingfaktor, der der Tatsache Rechnung trägt, dass die Öffnung der Zelle nicht unendlich dünn ist, sondern eine Röhre darstellt. Dadurch können Teilchen von den Wänden des Loches in die Zelle zurückgestreut werden, was den Massenverlust bei gegebenem Druck verringert. Der Clausingfaktor  $W_0$  gibt für ein Teilchen, das auf die Fläche  $A_0$  des Loches trifft, die Wahrscheinlichkeit an die Zelle auch tatsächlich zu verlassen. Typische Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Clausingfaktoren sind in Tab. 3.1 angegeben (siehe Abschnitt 3.2).

Die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem tatsächlichen Gleichgewichtsdampfdruck kann durch die folgende Korrektur (Whitman-Motzfeldt-Gleichung) berücksichtigt werden [36, 37]:

$$p_{\text{eq}} = \left[ 1 + \frac{W_0 A_0}{A} \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_A} - 2 \right) \right] p_{\text{meas}}. \quad (3.5)$$

Die Gleichung (3.5) hängt von der Geometrie der Zelle ab, dem Clausingfaktor  $W_A$ , der Probenoberfläche  $A$  und dem materialspezifischen Verdampfungskoeff-

### 3 Theoretische Grundlagen II - Dampfdruckmessungen



**Abbildung 3.2:** Verhältnis zwischen gemessenem und tatsächlichem Dampfdruck in Abhängigkeit vom Verdampfungskoeffizienten  $\alpha$  für drei verschiedenen Lochgrößen mit  $r=0,25$  mm,  $r=0,4$  mm und  $r=0,5$  mm nach Gleichung (3.5). ( $W_A=0,5$ ;  $A = \pi(2\text{ mm})^2$ ).

fizienten<sup>1</sup>  $\alpha$ . Dieser ist neben dem Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  der zweite wichtige Parameter, der in theoretische Modelle eingeht. Er gibt das Verhältnis zwischen theoretischen maximalen Verdampfungsraten und den freien Verdampfungsraten ins Vakuum<sup>2</sup> an [38]. Im Gegensatz zur Knudsenzelle gibt es in solchen Langmuir-Experimenten keine Rekondensation der Moleküle aus der Gasphase. Der Langmuir-Druck  $p_L$  steht mit dem Gleichgewichtsdruck  $p_{\text{eq}}$  in folgendem Zusammenhang [35]:

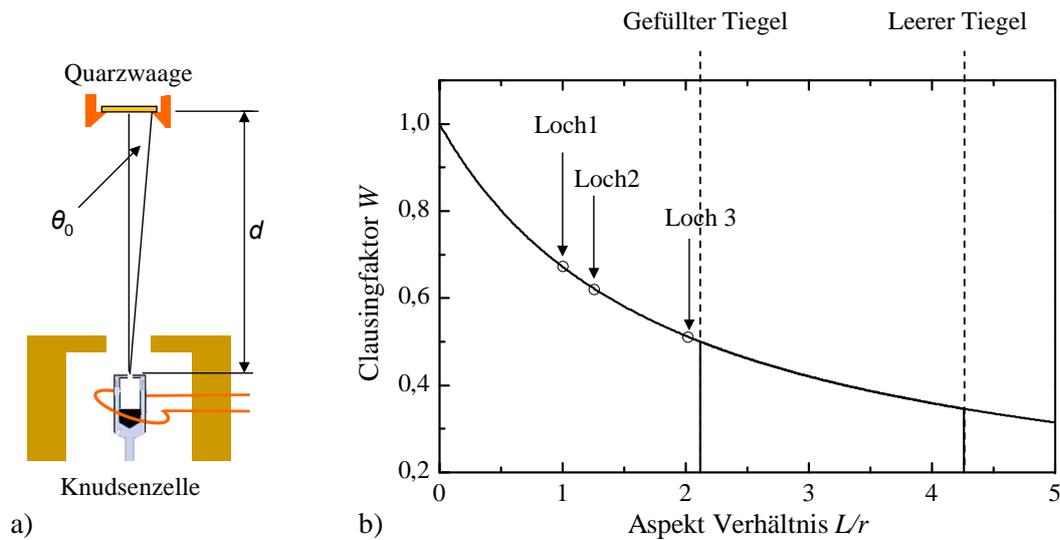
$$p_L = \alpha \cdot p_{\text{eq}} \quad \text{mit} \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (3.6)$$

Ein Wert von  $\alpha$  kleiner 1 kann daher als energetische Barriere, die den Verdampfungsprozess hemmt, verstanden werden.

Aus Gleichung (3.5) ist weiter ersichtlich, dass das Loch möglichst klein gewählt werden sollte, um das Gleichgewicht nicht zu stören. Um nun das Gleichungssystem mit den zwei Unbekannten, Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  und Verdampfungskoeffizient  $\alpha$  zu lösen, müssen mindestens zwei Messungen mit unterschiedlichen Lochgrößen durchgeführt werden. Für Metalle ist die Abweichung zwischen gemessenem Dampfdruck  $p_{\text{meas}}$  und Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  gering, da hier annähernd  $\alpha \approx 1$  gilt. Für Silikate ergeben sich jedoch teilweise Werte von  $\alpha \ll 1$ , was zu erheblichen Abweichungen zwischen den beiden Größen führt. Dies wird in Abb. 3.2 für drei verschiedene Lochgrößen unter der Annahme  $W_A = 0,5$  und  $A = \pi(2\text{ mm})^2$  gezeigt. Man sieht, dass die Abweichungen für große  $\alpha$  gering sind. Dies macht es schwer, aufgrund der geringen Abweichungen und der Messfehler in  $p_{\text{meas}}$  Werte für  $\alpha$  zwischen 0,5 und 1 exakt zu bestimmen. Für kleine  $\alpha$  hingegen wird die Abweichung immer

<sup>1</sup>Oft auch als Aktivierungs- oder Kondensationskoeffizient bezeichnet.

<sup>2</sup>Langmuir-Verdampfung.

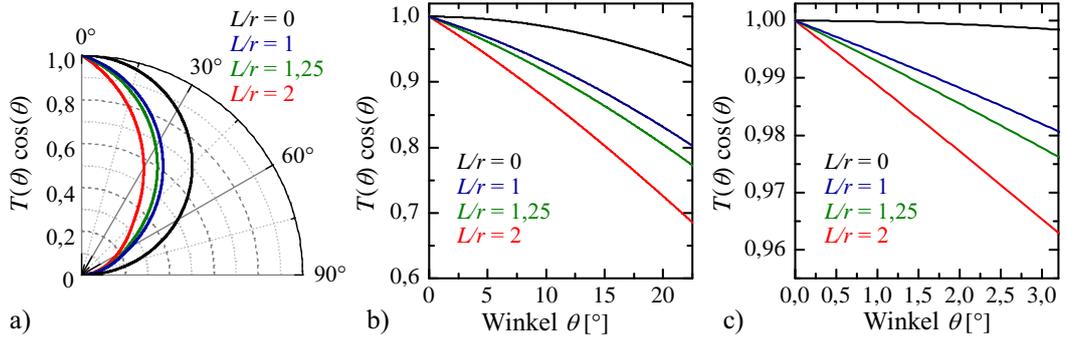


**Abbildung 3.3:** a) Darstellung der Messgeometrie und b) Clausingfaktor  $W$  aufgetragen über  $L/r$ . Zusätzlich sind die Clausingfaktoren für die drei verwendeten Löcher und den gefüllten bzw. leeren Tiegel markiert.

größer und die Bestimmung von  $\alpha$  wird eindeutiger. In dieser Arbeit wurden Messungen mit drei unterschiedlichen Lochgrößen durchgeführt, um sowohl den Gleichgewichtsdampfdruck als auch den Verdampfungskoeffizienten  $\alpha$  zu bestimmen.

## 3.2 Clausingfaktor

Der Clausingfaktor  $W$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teilchen, das von einem Gefäß in eine Röhre eintritt, diese auch passiert. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von M. Knudsen und M. v. Smoluchowski durchgeführt, jedoch scheiterten deren Näherungsformeln bei kurzen Röhren. Eine konsistente Theorie lieferte P. Clausing im Jahre 1932 [39]. Unter der Annahme, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen sehr groß gegenüber den Dimensionen der zylindrischen Röhre ist und die auf die Röhrenwand treffenden Moleküle nicht reflektiert, sondern nach dem Kosinusetz [40] gestreut werden ergibt sich



**Abbildung 3.4:** Winkelabhängiger Clausingfaktor:  $T(\theta) \cos \theta$  für  $L/r=0; 1; 1,25; 2$  und drei unterschiedliche Bereiche: a)  $0^\circ - 90^\circ$ , b)  $0^\circ - 24^\circ$  und c)  $0^\circ - 3,4^\circ$ .

für die Durchgangswahrscheinlichkeit:

$$W = \frac{1 - 2\beta}{3r^2L} \left[ 4r^3 + (L^2 - 2r^2) \sqrt{L^2 + 4r^2 - L^3} \right] + \beta + \frac{1 - \beta}{2r^2} \left[ L^2 - L\sqrt{L^2 + 4r^2} + 2r^2 \right], \quad (3.7)$$

wobei sich  $\beta$  wie folgt darstellen lässt [41]:

$$\beta = \frac{\left[ u(u^2 + 1)^{\frac{1}{2}} - u^2 \right] - \left[ v(v^2 + 1)^{\frac{1}{2}} - v^2 \right]}{\frac{u(2v^2 + 1) - v}{(v^2 + 1)^{\frac{1}{2}}} - \frac{v(2u^2 + 1) - u}{(u^2 + 1)^{\frac{1}{2}}}} \quad (3.8)$$

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

$W$  hängt nur vom Verhältnis  $L/r$  der Länge  $L$  und des Radius  $r$  der zylindrischen Röhre ab. Ein Vergleich mit den aus Monte-Carlo-Simulationen erhaltenen Werten [42] zeigt, dass diese um weniger als 0,1% voneinander abweichen. Abbildung 3.3 b) zeigt den Verlauf des Clausingfaktors in Abhängigkeit vom Winkel.

### Winkelabhängiger Clausingfaktor

In dem verwendeten Aufbau wird nicht der gesamte Massenverlust der Knudsenzelle gemessen, sondern nur der kleine Bruchteil der Moleküle, die auf der Quarzwaage kondensieren. Durch die Öffnung im Deckel der Knudsenzelle ändert sich nicht nur die Anzahl der austretenden Teilchen, sondern auch das

Profil des Strahles selbst. Je länger die Röhre wird<sup>1</sup>, desto stärker wird der Strahl kollimiert. Dies spielt vor allem dann eine Rolle, wenn die Knudsenzelle nicht exakt ausgerichtet ist und schräg auf die Quarzwaage zeigt, da dies zu einer geringeren Massenänderung führt. Auf die Winkelabhängigkeit wird nur kurz eingegangen, da dieser Fehler durch die Massenerhaltung wieder korrigiert werden kann.

Nach [41] erhält man für die vom Winkel  $\theta$  abhängige Wahrscheinlichkeit  $T$ , dass ein Teilchen in das Raumwinkelement  $d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$  gestreut wird:

$$T(z \leq 1) = 1 - \frac{2}{\pi} (1 - \beta) \left[ \arcsin z + z (1 - z^2)^{\frac{1}{2}} \right] \\ + \frac{4}{3\pi z} (1 - 2\beta) \left[ 1 - (1 - z^2)^{\frac{3}{2}} \right] \\ T(z \geq 1) = \beta + \frac{4(1 - 2\beta)}{3\pi z},$$

wobei  $\theta$  den Winkel zur Röhrenachse angibt und der Clausingparameter  $z$  durch

$$z = \frac{L}{2r} \tan \theta \tag{3.9}$$

gegeben ist. Folglich erhält man somit eine von der Kosinusverteilung abweichende Winkelverteilung  $T(\theta) \cos \theta$ .

Dies ist in Abb. 3.4 dargestellt. Je länger die Röhre ist, desto größer ist die Abweichung. Durch Integration über den oberen Halbraum ergibt sich wieder die Durchgangswahrscheinlichkeit  $W$ :

$$W = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} T(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta. \tag{3.10}$$

Mit der Quarzwaage wird nur der Bruchteil der austretenden Moleküle gemessen, die in den Bereich  $0^\circ$  bis  $\theta_0$  gestreut werden. Der Winkel  $\theta_0$  ist durch den Radius der Quarzwaage und deren Abstand zur Knudsenzelle gegeben:

$$\tan \theta_0 = \frac{\text{Radius der Quarzwaage}}{\text{Abstand Quarzwaage - Knudsenzelle}}. \tag{3.11}$$

Für einen Abstand von  $d = 8$  cm und einen Radius von  $r = 4$  mm ergibt sich ein Winkel kleiner als  $3^\circ$  und die Abweichungen von  $T(\theta) \cos(\theta)$  von 1 können vernachlässigt werden [43].

---

<sup>1</sup>Bei gleichbleibendem Radius.

### 3.3 Massenänderungsrate

In diesem Abschnitt soll nun die Massenänderungsrate, die mit der Quarzwaage bestimmt wird, mit der Knudsenzelle in Zusammenhang gebracht werden. Hierzu wird eine fiktive Halbkugel mit Radius  $d$  über der Knudsenzelle angenommen. Betrachtet man nun die Masse der Moleküle  $dm$  die in ein Flächenelement  $dA$  im Zeitraum  $dt$  gestreut werden, so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\frac{dm(\theta)}{dA dt} = \frac{d\rho(\theta)}{dt} = \frac{d\rho(0^\circ)}{dt} T(\theta) \cos \theta, \quad (3.12)$$

der durch den winkelabhängigen Clausingfaktor und die maximale Massenänderungsrate bei  $\theta = 0^\circ$  gegeben ist. Durch Integration über den oberen Halbraum berechnet sich der Massenverlust des gesamten Tiegels zu

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{Tiegel}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} d^2 \frac{d\rho(\theta)}{dt} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3.13)$$

$$= \pi d^2 \frac{d\rho(0^\circ)}{dt} \left[ 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} T(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \right] \quad (3.14)$$

$$= \pi d^2 \frac{d\rho(0^\circ)}{dt} W_0. \quad (3.15)$$

Da sich die Quarzwaage bei  $\theta = 0^\circ$  befindet kann man als erste Näherung  $\rho(0^\circ) \approx \rho_{\text{QCM}}$  setzen und erhält den gesuchten Zusammenhang zwischen der gemessenen Massenänderungsrate an der Quarzwaage<sup>1</sup> und der Massenverlustrate des Tiegels:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{Tiegel}} = \pi d^2 \frac{d\rho_{\text{QCM}}}{dt} W_0. \quad (3.16)$$

Bei genauer Betrachtung muss man zusätzlich noch die Größe der Quarzwaage berücksichtigen, da  $\rho(\theta) < \rho_{\text{QCM}}$  für  $\theta \neq 0^\circ$  gilt, d. h. die Quarzwaage sieht einen Teil der in Abb. 3.4 gezeigten Winkelverteilung. Dies kann durch den Korrekturfaktor  $K'$  berücksichtigt werden. Dieser ist gegeben durch

$$K' = \frac{\int_0^{\theta_0} T(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\theta_0} \sin \theta d\theta} < 1. \quad (3.17)$$

<sup>1</sup> $\rho_{\text{QCM}}$  kann mit der Quarzwaage direkt gemessen werden (siehe hierzu Abschnitt 5.4.4 auf Seite 77).

### 3.3 Massenänderungsrate

Der Winkel  $\theta_0 = \arctan \frac{d}{r_{\text{QCM}}}$  ist durch den Abstand  $d$  der Quarzwaage vom Tiegel und deren Radius  $r_{\text{QCM}}$  bestimmt. Betrachtet man nochmals Gleichung (3.16) und den Gesamtmassenverlust  $dm_{\text{Tiegel,gesamt}}$  des Tiegels am Ende der Messung<sup>1</sup>, so muss dieser mit der vorher bestimmten Füllmenge  $m_{\text{Füllung}}$  übereinstimmen. Abweichungen können ausschließlich durch Fehler in der Messgeometrie entstehen. Ist die Massenerhaltung nicht erfüllt, so deutet dies auf eine Verkippung des Tiegels oder einen Fehler im Abstand  $d$  zwischen Quarzwaage und Tiegel hin. Durch eine Verkippung misst man nicht mehr am Maximum, sondern etwas weiter am Rand der Verteilung. Die nachträgliche Berücksichtigung dieser kann durch den Korrekturfaktor  $K$  Rechnung getragen werden:

$$K = \frac{\pi r^2 \rho_{\text{QCM,ges}} W_0}{m_{\text{Füllung}}} < 1 . \quad (3.18)$$

Es ist intuitiv klar, dass dieser Faktor auch die vorher diskutierte Korrektur  $K'$  der endlichen Ausdehnung der Quarzwaage berücksichtigt.

Bringt man die gewonnenen Erkenntnisse zusammen, so ergibt sich durch Kombination der Gleichungen (3.3), (3.5) und (3.18) folgender Zusammenhang zwischen der Messgröße  $d\rho_{\text{QCM}}/dt$  und dem gesuchten Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$ :

$$\begin{aligned} p_{\text{eq}} &= \left[ 1 + \frac{W_0 A_0}{A} \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_A} - 2 \right) \right] \frac{\pi d^2}{A_0 K} \frac{d\rho_{\text{QCM}}}{dt} \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}} \\ &= \left[ 1 + \frac{W_0 A_0}{A} \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_A} - 2 \right) \right] \frac{m_{\text{Füllung}}}{A_0 W_0 \rho_{\text{QCM,ges}}} \frac{d\rho_{\text{QCM}}}{dt} \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}} \\ &= \left[ 1 + \frac{W_0 A_0}{A} \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_A} - 2 \right) \right] p_{\text{meas}} . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Interessanterweise hängt die Messung nicht mehr vom Abstand  $d$  zwischen Quarzwaage und Tiegel ab. Anhand dieser Formeln lässt sich mittels Fehlerfortpflanzung die Genauigkeit der Messung abschätzen. Eine detaillierte Betrachtung befindet sich im Anhang in Abschnitt A.4. Es ergibt sich ein relativer Fehler von weniger als 3,5% für den Dampfdruck.

---

<sup>1</sup>D. h. wenn der Tiegel leer ist.

### 3.4 Bestimmung des Gleichgewichtsdampfdrucks und des Verdampfungskoeffizienten

Die zwei Unbekannten, Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  und Verdampfungskoeffizient  $\alpha$ , in Gleichung (3.19) können in Messungen mit mindestens zwei unterschiedlichen Lochgrößen bestimmt werden.

Betrachtet man zwei unterschiedliche Löcher (Index  $i$  und  $j$ ), so erhält man durch Gleichsetzen der Gleichgewichtsdampfdrücke  $p_{\text{eq},i}$  und  $p_{\text{eq},j}$  folgenden Ausdruck für den temperaturabhängigen Verdampfungskoeffizienten  $\alpha$ :

$$\alpha_{ij} = \frac{\frac{W_{0i}A_{0i}}{A_i} p_{\text{meas},i} - \frac{W_{0j}A_{0j}}{A_j} p_{\text{meas},j}}{\left[1 + \frac{W_{0j}A_{0j}}{A_j} \left(\frac{1}{W_{Aj}} - 2\right)\right] p_{\text{meas},j} - \left[1 + \frac{W_{0i}A_{0i}}{A_i} \left(\frac{1}{W_{Ai}} - 2\right)\right] p_{\text{meas},i}}. \quad (3.20)$$

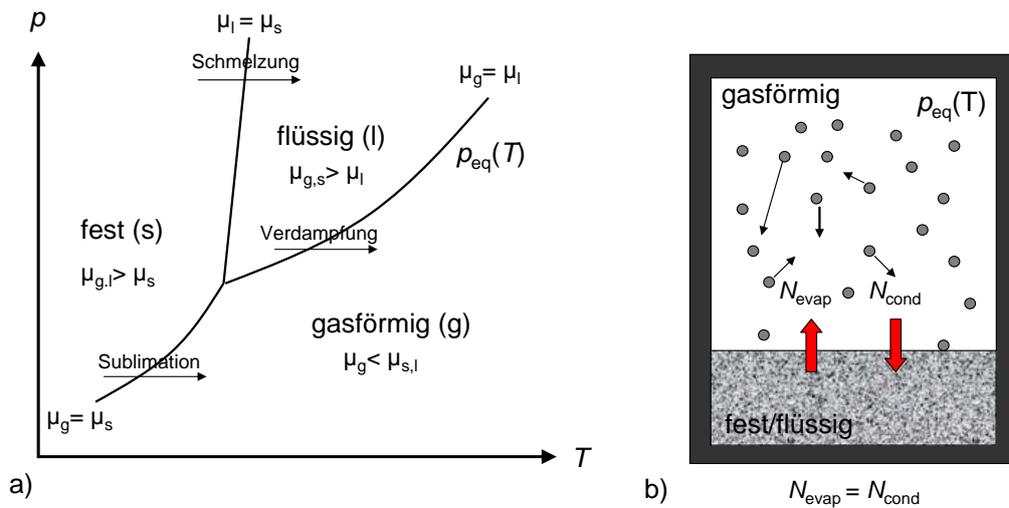
Durch Einsetzen von  $\alpha_{ij}$  in Gleichung (3.19) erhält man für jedes Wertepaar den dazugehörigen Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq},ij}$ . Je mehr Lochgrößen man für die Messung verwendet, desto genauer werden die bestimmten Werte für den Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  und den Verdampfungskoeffizienten  $\alpha$ , die durch das arithmetische Mittel gegeben sind:

$$\alpha = \sum_{j=1}^n \sum_{i>1}^n \frac{2}{n(n-1)} \delta_{ij} \alpha_{ij} \quad (3.21)$$

$$p_{\text{eq}} = \sum_{j=1}^n \sum_{i>1}^n \frac{2}{n(n-1)} \delta_{ij} p_{\text{eq},ij}, \quad (3.22)$$

wobei  $n$  die Anzahl der Löcher darstellt und  $\delta_{ij}$  für das Kronecker-Delta steht.

Eine weitere Möglichkeit für mehr als zwei Lochgrößen beide Größen zu bestimmen besteht darin, für jede Temperatur  $p_{\text{eq}}$  über  $\frac{W_0 A_0}{A} p_{\text{meas}}$  aufzutragen. Durch lineare Regression lässt sich somit aus dem y-Achsenabschnitt der Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  und aus der Steigung der Verdampfungskoeffizient  $\alpha$  ablesen. Allerdings werden hierbei unterschiedliche  $W_A$  nicht berücksichtigt. Daher ist dies nur gerechtfertigt, wenn für alle Messungen  $W_A$  in etwa gleich ist.



**Abbildung 3.5:** a) Veranschaulichung des thermodynamischen Gleichgewichts gegeben durch  $p_{\text{eq}}(T)$  anhand eines Phasendiagramms. b) Darstellung des Gleichgewichts in der idealen Knudsenzelle.

### 3.5 Thermodynamik des Verdampfungsprozesses

In diesem Abschnitt soll auf den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  und den damit verknüpften thermodynamischen Größen eingegangen werden, der durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung gegeben ist.<sup>1</sup>

Das chemische Potential  $\mu$  ist die verallgemeinerte Kraft, die zum äußeren Parameter Teilchenzahl  $N$  gehört und gibt die Energie an, die nötig ist, um einem thermisch isolierten System ein Teilchen hinzuzufügen. Betrachtet man nun die Knudsenzelle, bei der die zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  (flüssig-gasförmig oder fest-gasförmig) im Gleichgewicht sind, so muss gelten

$$\mu_{\alpha}(T,p) = \mu_{\beta}(T,p). \quad (3.23)$$

Da die Struktur der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  unterschiedlich ist, sind auch die Funktionen  $\mu_{\alpha}(T,p)$  und  $\mu_{\beta}(T,p)$  unterschiedlich. Gleichung (3.23) definiert daher eine Kurve im  $pT$ -Diagramm, die Dampfdruckkurve  $p_{\text{eq}}(T)$ . Bei gegebener Temperatur  $T$  stellt sich im Gleichgewicht der Dampfdruck  $p_{\text{eq}}(T)$  über der festen oder flüssigen Phase ein. Befindet sich das System nicht im Gleichgewicht, so kann

<sup>1</sup>Da die Herleitung dieser Gleichung in vielen Lehrbüchern zur Thermodynamik (z. B. [44, 45]) zu finden ist, wird diese hier nur kurz skizziert.

### 3 Theoretische Grundlagen II - Dampfdruckmessungen

die Energie des Systems durch Verdampfen/Sublimieren ( $\mu_\alpha(T,p) < \mu_\beta(T,p)$ ) oder Kondensieren ( $\mu_\alpha(T,p) > \mu_\beta(T,p)$ ) erniedrigt werden und das System strebt ins Gleichgewicht, in dem beide Prozesse energetisch äquivalent sind. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 3.5 veranschaulicht.

Um einen Ausdruck für  $p_{\text{eq}}(T)$  abzuleiten, bildet man zunächst die totale Ableitung von Gleichung (3.23)

$$\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T \frac{dp_{\text{eq}}(T)}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T \frac{dp_{\text{eq}}(T)}{dT}. \quad (3.24)$$

Mit der Gibbs-Duhem-Relation, die besagt, dass die intensiven Zustandsvariablen  $T, p$  und  $\mu$  in einem System nicht unabhängig voneinander variiert werden können, und den daraus folgenden Maxwell-Relationen:

$$d\mu = -SdT + Vdp \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V, \quad (3.25)$$

mit der molaren Entropie  $S$  und dem molaren Volumen  $V$ , erhält man die Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_\alpha - S_\beta}{V_\alpha - V_\beta} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (3.26)$$

mit der molaren Umwandelungsenthalpie  $\Delta H$ . Beim letzten Schritt wurde zusätzlich verwendet, dass im Gleichgewicht  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  gilt, mit der Gibbs-Energie  $G$ . Diese Gleichung ist mathematisch exakt und gilt für alle Arten von Phasenübergängen, da sie keine Näherungen enthält.

Für die Phasenübergänge fest(s)  $\rightleftharpoons$  gasförmig(g) und flüssig(l)  $\rightleftharpoons$  gasförmig(g) lässt sich Gleichung (3.26) noch weiter vereinfachen. Da das molare Volumen eines Gases viel größer ist als das eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit, gilt näherungsweise  $\Delta V = V_g - V_{s,l} \approx V_g$ . Für niedrige Drücke  $p$  erhält man unter Verwendung des idealen Gasgesetzes die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (3.27)$$

Die molare Enthalpie  $\Delta H$  kann über kleine Temperaturintervalle als konstant angenommen werden. Dadurch lässt sich Gleichung (3.27) integrieren und man erhält

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (3.28)$$

### 3.5 Thermodynamik des Verdampfungsprozesses

Trägt man  $\ln p$  gegen  $1/T$  auf, so lässt sich durch lineare Regression die mittlere Enthalpieänderung  $\Delta H$  für einen bestimmten Temperaturbereich bestimmen. Dabei muss man beachten, um welchen Phasenübergang es sich handelt. Bei der Verdampfung einer Flüssigkeit spricht man von der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H^{\text{verd}}$  und bei der Verdampfung eines Festkörpers (Sublimation) von der Sublimationsenthalpie  $\Delta H^{\text{subl}}$ , die über die Schmelzenthalpie  $\Delta H^{\text{schmelz}}$  miteinander verknüpft sind durch

$$\Delta H^{\text{verd}} = \Delta H^{\text{subl}} - \Delta H^{\text{schmelz}}. \quad (3.29)$$

Dies führt zu einem Knick in der Dampfdruckkurve am Tripelpunkt (siehe Abb. 3.5). Die Konstante in Gleichung (3.28) wird als Verdampfungsenthalpie  $\Delta S^{\text{verd}}$  bezeichnet. Des Weiteren muss man bei genauer Betrachtung die Temperaturabhängigkeit berücksichtigen. Der lineare Zusammenhang in Gleichung (3.27) impliziert, dass die Wärmekapazitäten  $c_p$  des Gases und der kondensierten Phase gleich sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ergibt sich eine gekrümmte Linie. Sind jedoch die Wärmekapazitäten bekannt, so kann man die Temperaturabhängigkeit berücksichtigen. Um die so erhaltenen Werte mit Literaturdaten zu vergleichen, muss auf die Standardenthalpie  $\Delta H_{298}$  bei  $T = 298 \text{ K}$  zurückgerechnet werden:

$$\Delta H_{298} = \Delta H_T - \int_{298\text{K}}^T \Delta c_p(T) dT, \quad (3.30)$$

wobei die Werte für die molare Wärmekapazität  $\Delta c_p(T) = c_p^{\text{vapor}}(T) - c_p^{\text{solid}}(T)$  der Literatur entnommen werden müssen. Die Temperaturabhängigkeit ist dabei meist in der Form (Shomate-Gleichung)

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (3.31)$$

gegeben. In Ausnahmefällen wird ein  $T^3$ -Term hinzugefügt [46]. Analysiert man anhand von Gleichung (3.30) mehrere kleine Temperaturbereiche sollte stets der gleiche Wert für  $\Delta H_{298}$  bestimmt werden. Ein Trend in den Werten weist auf eine fehlerhafte Messung oder einen Fehler in den Wärmekapazitäten hin. Die Bestimmung der thermodynamischen Größen auf diese Weise wird *Second-Law*-Bestimmung genannt. Des Öfteren wird lediglich eine lineare Regression über den gesamten Bereich durchgeführt und der erhaltene Wert  $\Delta H_T$  der mittleren Temperatur  $T$  für diesen Bereich zugeordnet.

Alternativ empfiehlt es sich jedoch stets noch die *Third-Law*-Bestimmung zu verwenden und die aus beiden Methoden erhaltenen Werte zu vergleichen.

### 3 Theoretische Grundlagen II - Dampfdruckmessungen

Dabei berechnet man aus jedem einzelnen Messpunkt  $i$  nach

$$\Delta H_{298,i} = T_i [\delta_i - R \ln p_i] \quad (3.32)$$

die Standardenthalpie  $\Delta H_{298,i}$  mit  $\delta_i = \left[ -\Delta \frac{G_{T_i} - H_{298}}{T_i} \right]$ , der Änderung der freien Energie für diesen Prozess.  $\delta_i$  muss ebenfalls der Literatur entnommen oder aus anderen Daten bestimmt werden. Zeigt sich ein Trend für  $\Delta H_{298,i}$  mit der Temperatur, so ist von einem systematischen Fehler auszugehen [35, 47–49].  $\Delta H_{298}$  erhält man anschließend indem man das arithmetische Mittel

$$\Delta H_{298} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta H_{298,i} \quad (3.33)$$

bildet, mit  $n$ , der Anzahl der Messpunkte.

Um die Dampfdruckkurve  $p_{\text{eq}}(T)$  zu beschreiben wird häufig von Gleichungen Gebrauch gemacht, die bereits die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen beinhalten. Dabei wird der Zusammenhang, der durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung gegeben ist, durch zusätzliche Terme erweitert zu [50, 51]

$$\log(p) = -\frac{A}{T} + B + C \log T + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad (3.34)$$

und dadurch die Einschränkung auf kleine Temperaturintervalle umgangen. Die Konstanten werden aus den Messungen empirisch ermittelt und sind für die Übergänge fest  $\rightleftharpoons$  gasförmig und flüssig  $\rightleftharpoons$  gasförmig unterschiedlich.

## 4 Materialeigenschaften

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die für die Messungen relevanten Eigenschaften der untersuchten Materialien gegeben.

### 4.1 Siliziummonoxid (SiO)

Über die Existenz von festem Siliziummonoxid wurde erstmals 1907 von Potter [52] berichtet. Durch Erhitzen einer Mischung aus Silizium und Siliziumdioxid bildete sich brauner Rauch der sich als braunes Kondensat, Siliziummonoxid, an den Wänden des Ofens ablagerte. Das so produzierte braune Pulver unterschied sich in der spezifischen Wärme und der Verbrennungswärme von einer reinen Mischung aus Si und SiO<sub>2</sub>, was die Schlußfolgerung nahe legte, dass es sich um eine eigene Substanz handelte. Potter beobachtete bereits die Disproportionierung von SiO in Si und SiO<sub>2</sub> durch Heizen des Pulvers auf 400°C über mehrere Stunden.

Seither wird die Struktur und Stabilität von Siliziummonoxid kontrovers diskutiert und ist bis heute noch nicht eindeutig geklärt.

Im Folgenden wird auf die Herstellung, Struktur, Disproportionierung, optischen Eigenschaften und Verdampfungseigenschaften von Siliziummonoxid eingegangen werden.

#### Herstellung

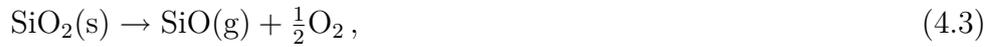
Siliziummonoxid ist kommerziell als braunes Pulver erhältlich und wird durch die simultane Verdampfung von Si und SiO<sub>2</sub> im Vakuum, d. h.



und anschließende Kondensation der SiO-Moleküle hergestellt [53]. Die Gasphase besteht aus zweiatomigen Molekülen mit einer Doppelbindung. Die Struktur der kondensierten Phase hängt dabei stark von der Kondensationstemperatur ab [54].

## 4 Materialeigenschaften

Zur Verdampfung wurden in dieser Arbeit kommerziell erhältliches Siliziummonoxid oder Siliziumdioxid verwendet. Deren Verdampfungsprozesse<sup>1</sup> sind gegeben durch [55, 56]



wobei letzter Prozess unter Vakuumbedingungen aufgrund des wesentlich niedrigeren Dampfdrucks von  $\text{SiO}_2$  vernachlässigt werden kann [55].

### Disproportionierung

Bei höheren Temperaturen ist das durch Reaktion (4.1) produzierte Kondensat bereits teilweise disproportioniert, d. h. die in Gleichung (4.1) beschriebene Reaktion ist reversibel und amorphes  $\text{SiO}$  disproportioniert wieder zu  $\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2$  mit einer Rate, die stark temperaturabhängig ist [57, 58]. Die dabei entstehenden Siliziumcluster sind für die Photolumineszenz von  $\text{SiO}_x$ -Filmen verantwortlich [59, 60].

### Struktur

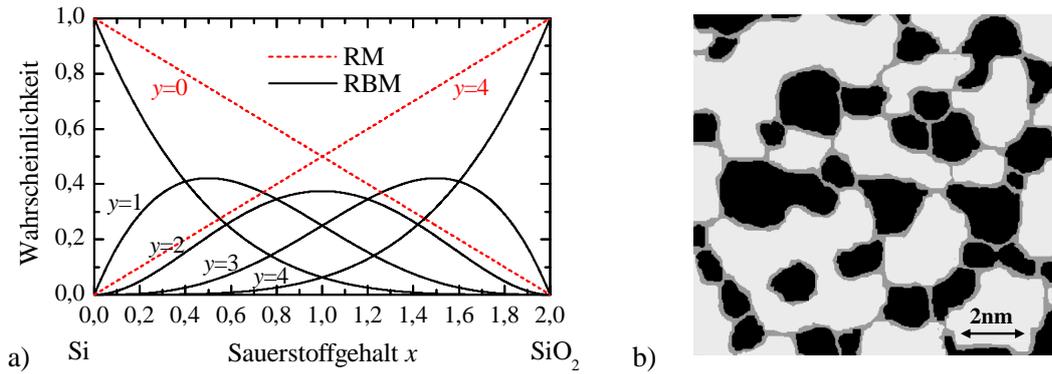
Es existiert keine kristalline Modifikation von  $\text{SiO}$  und die genaue Struktur der metastabilen amorphen Phase [61] ist noch immer Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Eine stabile Form von  $\text{SiO}$  existiert, wenn überhaupt, nur bei hohen Temperaturen. Die in der Literatur publizierten Temperaturen variieren von 1173 K bis hin zu 1975 K [55, 56, 61, 62]. Ein Phasendiagramm mit amorphem  $\text{SiO}$  als stabile Phase findet sich z. B. in [62].

Um die Struktur der metastabilen Phase von Siliziummonoxid und  $\text{SiO}_x$  mit  $0 \leq x \leq 2$  zu beschreiben, wurden seit der Entdeckung durch Potter sehr viele Modelle entwickelt. Die metastabile Phase ist in jedem Fall amorph und stellt einen eingefrorenen Nichtgleichgewichtszustand dar.

Im Folgenden wird auf die drei bekanntesten und geläufigsten Strukturmodelle näher eingegangen. Die beiden einfachsten und extremsten Modelle sind das Random-Mixture(RM)-Modell, das  $\text{SiO}$  als heterogene 2-Phasen-Mischung von  $\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2$  beschreibt und das Random-Bonding(RB)-Modell, das  $\text{SiO}$  als eine homogene Phase beschreibt. Die beiden Modelle sind in Abb. 4.1 a) dargestellt. Geht man davon aus, dass jedes Siliziumatom vier Bindungen, entweder

---

<sup>1</sup>s - solid (fest) und g - gaseous (gasförmig).



**Abbildung 4.1:** Strukturmodell für SiO und SiO<sub>x</sub>: a) Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Si-Si<sub>y</sub>O<sub>y-4</sub>-Tetraeder im RB-Modell und RM-Modell in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt  $x$ . b) Schematische Darstellung der Struktur von amorphem SiO nach dem ICM-Modell aus [54]. SiO<sub>2</sub>-Cluster (hellgrau) und Si-Cluster (schwarz) sind durch eine dünne Suboxidschicht (grau) voneinander getrennt.

zu einem Sauerstoffatom oder zu einem anderen Siliziumatom ausbildet und jedes Sauerstoffatom nur mit Siliziumatomen eine Bindung ausbilden kann, so erhält man die fünf möglichen Tetraeder-Konfigurationen<sup>1</sup> Si-Si<sub>y</sub>O<sub>y-4</sub> mit  $0 \leq y \leq 4$ . Weiterhin soll  $p_y$  die Wahrscheinlichkeit für solch einen Tetraeder angeben.

Das **Random-Mixture(RM)-Modell** geht auf Temkin [63] zurück und beschreibt SiO<sub>x</sub> als eine Mischung aus purem Silizium (Si-Si<sub>0</sub>-Tetraeder) und SiO<sub>2</sub> (Si-Si<sub>4</sub>-Tetraeder), d. h.

$$p_0 = 1 - \frac{x}{2}, \quad p_4 = \frac{x}{2}, \quad p_1 = p_2 = p_3 = 0. \quad (4.5)$$

Das **Random Bonding(RB)-Modell** (H. R. Philipp 1971) [64] hingegen ist ein rein statistisches Modell, das SiO<sub>x</sub> als kontinuierliches Netzwerk mit einer Binomialverteilung der Si-Si<sub>y</sub>O<sub>y-4</sub> Tetraeder beschreibt. Die relativen Anteile der Tetraeder in SiO<sub>x</sub> sind gegeben durch

$$p_y(x) = \binom{4}{y} (x/2)^y (1 - x/2)^{(4-y)}. \quad (4.6)$$

Das **Interface-Cluster-Mixture(ICM)-Modell** [54] beschreibt SiO als eine Mischung aus kleinen SiO<sub>2</sub>- und Si-Clustern, die durch eine Suboxidmatrix

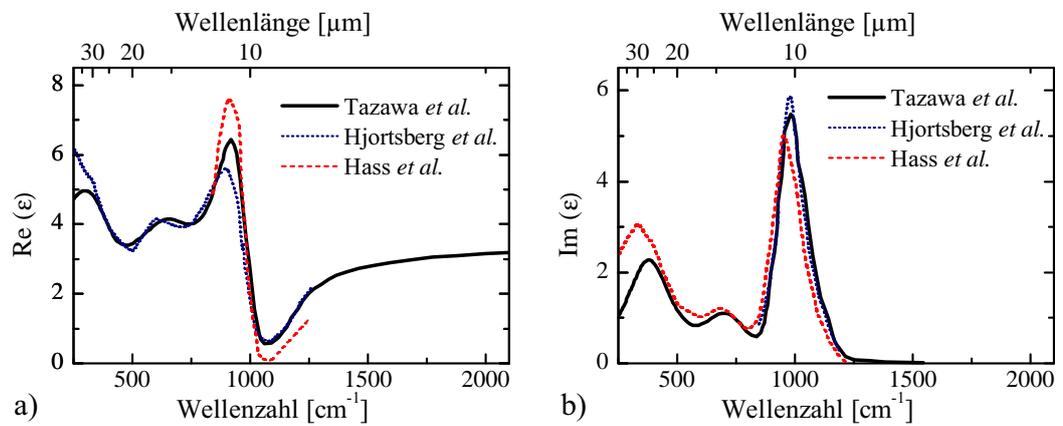
<sup>1</sup>Die Verwendung des Begriffs Tetraeder bezieht sich in diesem Fall nur auf die Koordinationszahl 4 der Si-Atome und gibt keinerlei Auskunft über die Bindungswinkel.

## 4 Materialeigenschaften

voneinander getrennt sind. Die Clustergröße beträgt dabei wenige Nanometer und hängt stark vom Grad der Disproportionierung bzw. der Kondensationstemperatur ab [54, 65, 66]. Bei einer Kondensationstemperatur von 600°C ist die Si-Clustergröße kleiner als 2 nm [54]. Der Anteil der Suboxidmatrix hängt in diesem Fall direkt mit der Clustergröße zusammen (siehe Abb. 4.1 b)).

Abschließend ist festzustellen, dass bei tiefen Temperaturen kondensierter SiO-Dampf wohl am ehesten durch das RB-Modell beschrieben werden kann. Erst mit zunehmender Kondensationstemperatur und bereits teilweiser Disproportionierung ist das ICM-Modell besser geeignet, die Struktur und Eigenschaften des kondensierten Filmes zu beschreiben.

### Optische Eigenschaften



**Abbildung 4.2:** Dielektrische Funktionen von SiO aus [53, 67, 68]: a) Realteil und b) Imaginärteil.

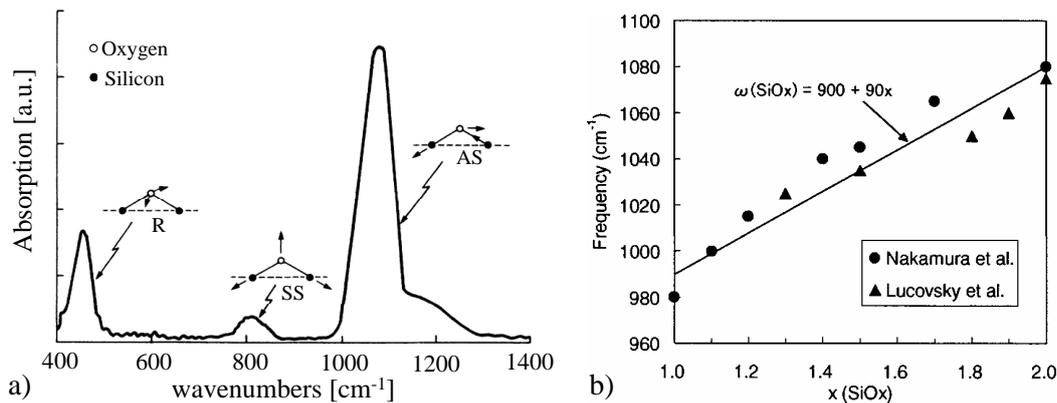
Die optischen Eigenschaften von SiO-Filmen im infraroten Spektralbereich wurden erstmals 1954 von Hass und Salzberg untersucht [53]. Die seither in der Literatur publizierte dielektrischen Funktionen werden in Abb. 4.2 gezeigt. Die neuesten Daten (Tazawa et al. 2006 [68]) wurden mittels IR-Ellipsometrie an 200 nm dicken SiO-Filmen bestimmt. Der Brechungsindex von SiO beträgt im sichtbaren Spektralbereich  $n = 1,9$  [67]. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion weist drei Maxima auf, die den verschiedenen Schwingungen der Siliziumatome gegen die Sauerstoffatome zugeordnet werden können. Diese sollen anhand der in Abb. 4.3 gezeigten Absorption eines thermisch oxidierten SiO<sub>2</sub>-Filmes erläutert werden. Die Schwingung bei etwa 450  $\text{cm}^{-1}$  kann der Schaukelschwingung (*rocking mode*, R), die bei 800  $\text{cm}^{-1}$  der

## 4.1 Siliziummonoxid (SiO)

symmetrischen Streckschwingung<sup>1</sup> (SS)<sup>2</sup> und die bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen Streckschwingung<sup>3</sup> (AS1) zugeordnet werden. Die Schulter bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  wird ebenfalls durch die asymmetrische Streckschwingung (AS2) verursacht. Im Gegensatz zur AS1-Mode schwingen hier benachbarte Sauerstoffatome nicht in Phase [69], sondern gegenphasig.  $\text{SiO}_x$  mit  $x < 2$  weist die gleichen Schwingungen auf. Die Frequenzen sind jedoch aufgrund der veränderten Rückstellkräfte und Bindungswinkel zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Der Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz und Sauerstoffgehalt kann durch eine lineare Funktion beschrieben werden [19, 70]. Die Position der starken AS1-Mode wird daher häufig zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts  $x$  in  $\text{SiO}_x$ -Filmen verwendet. Allerdings weichen die in der Literatur verwendeten Zusammenhänge teilweise erheblich voneinander ab. In Abb. 4.3 b) wird solch ein linearer Zusammenhang

$$\omega_{\text{TO}}^{\text{AS1}}(x) = 900 + 90x, \quad (4.7)$$

der aus Literaturdaten [71, 72] zu  $\text{SiO}_x$ -Filmen bestimmt wurde, gezeigt [70].



**Abbildung 4.3:** a) Infrarotabsorptionsspektrum eines 100 nm dicken, thermisch gewachsenen  $\text{SiO}_2$ -Filmes aus [69]. b) Linearer Zusammenhang zwischen der Frequenz der AS1-Mode und dem Sauerstoffgehalt aus [70].

## Verdampfungseigenschaften

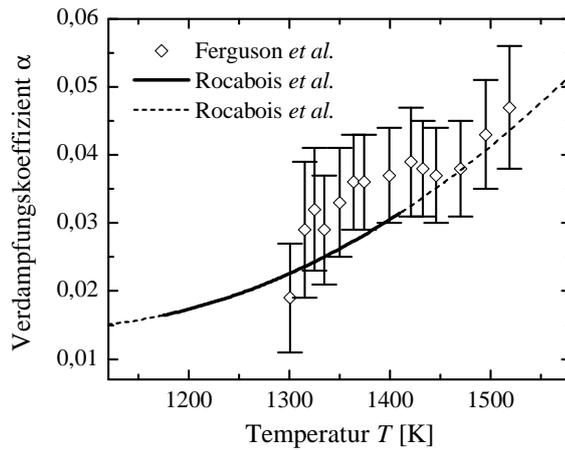
Sowohl die Verdampfung von  $\text{SiO}$  (Gleichung (4.2)), als auch die Verdampfung von  $\text{Si}+\text{SiO}_2$  (Gleichung (4.1)) führt zu  $\text{SiO}$ -Molekülen in der Gasphase. Der

<sup>1</sup>Auslenkung der Si-Atome.

<sup>2</sup>Diese wird in der Literatur auch oft als *bending mode* bezeichnet.

<sup>3</sup>Auslenkung des O-Atoms.

## 4 Materialeigenschaften



**Abbildung 4.4:** Gemessener Verdampfungskoeffizient  $\alpha$  von SiO [73, 77].

Dampfdruck beider Reaktionen ist nach Rocabois *et al.* [73] innerhalb der Messungenauigkeit identisch. Im Folgenden soll allerdings nur Reaktion (4.2) betrachtet werden. Es gibt verhältnismäßig wenige Messungen und Abschätzungen zum Dampfdruck von SiO, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird.

### Messungen

Die ersten Messungen gehen auf Gel'd & Kochnev im Jahre 1948 zurück [74]. Gunther (1958) [75] bestimmte erstmals beides, den Dampfdruck und den Verdampfungskoeffizienten, und fand für  $\alpha$  einen Wert von etwa 0,05. Aus den Messungen von Rocabois *et al.* (1992) [73] ergab sich für den Verdampfungskoeffizienten folgender Zusammenhang:

$$\alpha(T) = 0,1687 - 2,909 \cdot 10^{-4}T + 1,373 \cdot 10^{-7}T^2 . \quad (4.8)$$

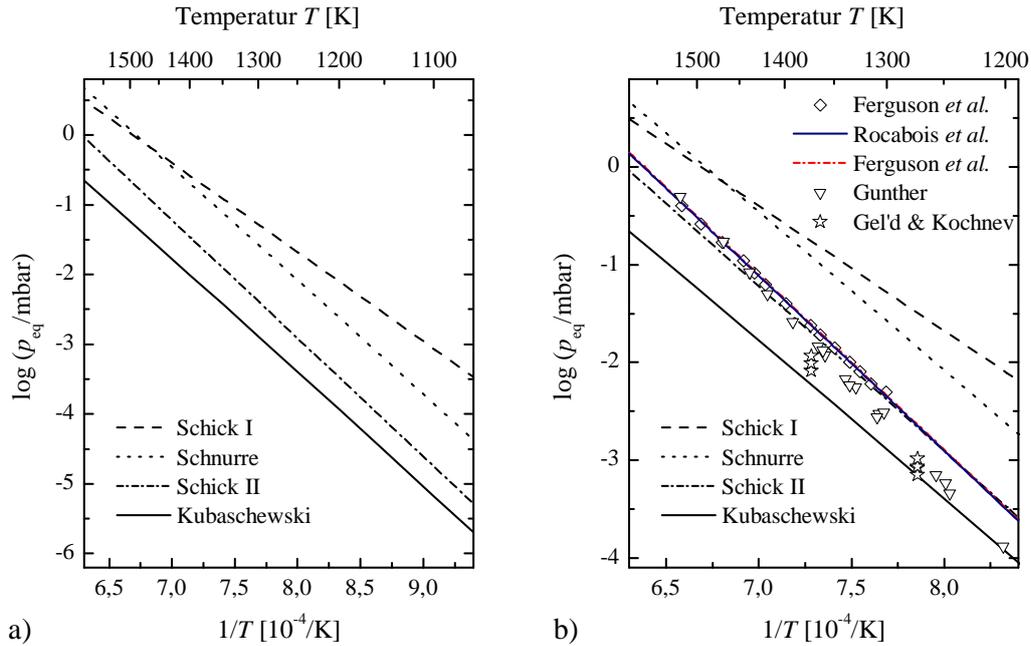
Die neuesten Messungen wurden von Ferguson *et al.* (2008) [76] publiziert und bestätigten im Wesentlichen die Ergebnisse von Rocabois *et al.*. Die in diesen Arbeiten bestimmten Dampfdrücke und Verdampfungskoeffizienten sind in Abb. 4.4 und 4.5 b) dargestellt.

### Abschätzungen

Zusätzlich zu den Messungen wurde der Dampfdruck von mehreren Autoren aus den bis dato bekannten thermodynamischen Eigenschaften abgeschätzt. Schick (1960) [55] gab zwei Gleichungen für den Dampfdruck an, eine für den Bereich 1573 bis 1920 K (Schick I) und eine für den Bereich über 2000 K

#### 4.1 Siliziummonoxid (SiO)

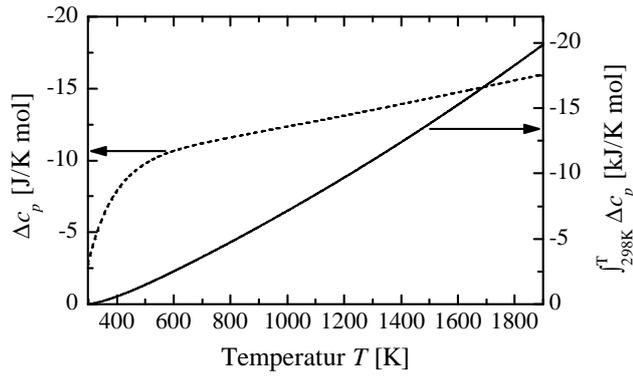
(Schick II). Diese sind zusammen mit den Abschätzungen von Kubaschewski (1967) [48] und Schnurre (2003) [61] in Abb. 4.5 a) dargestellt und weichen teilweise über eine Größenordnung voneinander ab. Eine zusammenfassende Diskussion der verschiedenen Messungen und Abschätzungen ist in [76] zu finden.



**Abbildung 4.5:** a) Thermodynamische Abschätzungen zum Dampfdruck und b) Messungen [73–76] und Abschätzungen zum Dampfdruck von SiO.

Die gemessenen und berechneten Sublimationsenthalpien von SiO sind in Tabelle 4.1 angegeben und die bestimmten Dampfdruckkurven sind in der tabellarischen Übersicht C.1 mit den jeweiligen Temperaturbereichen im Anhang C.1 zusammengefasst. Zur Rückrechnung auf die Standardsublimationsenthalpie  $\Delta H_{298}^{\text{subl}}$  muss die molare Wärmekapazität von gasförmigem und festem SiO bekannt sein. Kubaschewski [48] verwendete zur Rückrechnung einen mittleren Wert von  $\Delta c_p = \Delta c_p^{\text{gas}} - \Delta c_p^{\text{fest}} \approx -23 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ . In dieser Arbeit wurden die in

#### 4 Materialeigenschaften



**Abbildung 4.6:** Molare Wärmekapazitätsgleichung  $\Delta c_p(T)$  und  $\int_{298}^T \Delta c_p$  von  $\text{SiO(g)}$  und  $\text{SiO(s)}$ .

[46, 61] angegebenen Wärmekapazitäten verwendet. Diese sind gegeben durch

$$\begin{aligned}
 c_p^{\text{fest}} \left[ \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] &= 44,35 + 4,946 \cdot 10^{-3}T - 7,2 \cdot 10^{-8}T^2 - 11,68 \cdot 10^5 T^{-2}, \\
 c_p^{\text{gas}} \left[ \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] &= 19,52413 + 37,46370 \cdot 10^{-3}T - 30,51805 \cdot 10^{-6}T^2, \\
 &\quad + 9,094050 \cdot 10^{-9}T^3 + 0,148934 \cdot 10^6/T^2 \quad (T \leq 1100 \text{ K}), \\
 c_p^{\text{gas}} \left[ \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right] &= 35,69893 + 1,731252 \cdot 10^{-3}T - 0,509348 \cdot 10^{-6}T^2, \\
 &\quad + 59,404 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,248055 \cdot 10^6/T^2 \quad (T \geq 1100 \text{ K}),
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

und in Abb. 4.6 grafisch dargestellt. Man sieht, dass der Wert für  $\Delta c_p$  im gesamten Temperaturbereich unterhalb des von Kubaschewski verwendeten Wertes liegt.

**Tabelle 4.1:** Ausgewählte Literaturdaten zur Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{298}^{\text{subl}}$  von Siliziummonoxid.

	$\Delta H_{298}^{\text{subl}}$ in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Referenz
Kubaschewski	$329,2 \pm 25$	[48]
Rocabois <i>et al.</i>	$360,0 \pm 4$	[73]
Ferguson <i>et al.</i>	$351 \pm 11^a$ und $359,1 \pm 2,0^b$	[76]

<sup>a</sup> Second-Law-Bestimmung.

<sup>b</sup> Third-Law-Bestimmung.

## 4.2 Kupfer (Cu)

Kupfer wurde zur Überprüfung und Temperatureichung der Verdampfungsapparatur verwendet. Zum einen sind die Dampfdruckdaten von Kupfer sowie dessen Schmelzpunkt gut definiert und zum anderen kann der Verdampfkoeffizient  $\alpha$  für Kupfer näherungsweise 1 gesetzt werden. Kupfer verdampft nahezu monoatomar<sup>1</sup> in dem untersuchten Temperaturbereich, d. h. bei einer Temperatur von 1487 K ist das Verhältnis von zweiatomigen zu einatomigen Kupfermolekülen in etwa  $10^{-4}$  [78]. Im Folgenden soll nun auf die bereits vorhandenen Dampfdruckmessungen sowie die verwendeten Literaturdaten eingegangen werden.

**Tabelle 4.2:** Literaturdaten zu Kupfer [46].

Molare Masse $M$	63,546	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Schmelzpunkt	1358	K

### Dampfdruck

Die Dampfdruckmessungen bis zum Jahre 1963 wurden von Nesmeyanov [78] in dem Buch *Vapor Pressure of the Chemical Elements* zusammengefasst. 1965 wurde von McCormack *et al.* [79] eine weitere Messung zum Dampfdruck von flüssigem Kupfer durchgeführt. Diese Daten sind in Abb. 4.7 grafisch dargestellt. In a) ist der Dampfdruck von flüssigem Kupfer gezeigt, in b) der Dampfdruck von festem Kupfer. Die jeweiligen Dampfdruckkurven beziehen sich auf die gleichfarbigen Messpunkte. Die schwarze Dampfdruckkurve ist die von Nesmeyanov bestimmte Kurve [78]. Die Sublimations- und Schmelzenthalpien sind in Tabelle 4.3 angegeben. Die Streuung der Messwerte für die Sublimation von Kupfer in Abb. 4.7 b) verdeutlicht die Schwierigkeit von Dampfdruckmessungen speziell bei niedrigen Dampfdrücken, da hier der gemessene Massenverlust klein ist.

### Spezifische Wärme und Gibbs-Energie

Die spezifische Wärme  $c_p$  wird benötigt um die Standardverdampfungsenthalpie  $\Delta H_{298}$  aus den Messungen nach Gleichung (3.30) zu berechnen. Der Literatur

<sup>1</sup>Dies ist zum Beispiel bei Silber nicht der Fall. Hier findet man durchschnittlich 2,56 Atome pro Molekül bei etwa 1400 K [78].



entnommene temperaturabhängige spezifische Wärmen für die jeweilige Phase sind in Tabelle 4.4 angegeben.

**Tabelle 4.4:** Literaturdaten zur spezifischen Wärme  $c_p(T)$  von Kupfer in  $\frac{J}{molK}$  nach Gleichung  $A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + E \cdot t^{-2}$  mit  $t = T/1000$ .

Phase <sup>a</sup>	A	B	C	D	E	Ref.
g (<1300 K)	20,786					[48]
g (>1300 K)	23,97	4,6	1,670			[48]
l (>1358 K)	32,8445	$-84 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$	$-4 \cdot 10^{-6}$	$-28 \cdot 10^{-6}$	[46]
s (<1358 K)	17,7289	28,0987	-31,2529	13,9724	0,06861	[46]

<sup>a</sup>g=gasförmig, l=flüssig, s=fest.

Um aus jedem Messpunkt die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{298}$  zu berechnen muss nach Gleichung (3.32) die Änderung der Gibbs-Energie  $-\Delta \frac{(G_T - H_{298})}{T}$  bekannt sein. Die Daten hierzu wurden aus [83] entnommen. Falls kein Wert vorhanden war wurde zwischen zwei Werten linear interpoliert.

### 4.3 Forsterit ( $Mg_2SiO_4$ )

Forsterit ist ein ionischer Kristall und das Mg-Endglied der Olivine. Diese gehören zur Gruppe der Inselsilikate und sind aus isolierten  $SiO_4$ -Tetraedern aufgebaut, die mit Kationen verknüpft sind. In Kondensationsexperimenten wurde beobachtet, dass Forsterit unterhalb von  $500^\circ C$  in einem ungeordneten (amorphen) Zustand kondensiert [84]. In diesem Zustand liegt auch ein Großteil des Staubes in protoplanetaren Scheiben vor, allerdings geben die Emissionsspektren deutliche Hinweise, dass auch ein kleiner Bruchteil des Staubes in kristallinem Zustand vorliegt. Daher sind neben den optischen Eigenschaften der beiden Phasen auch der Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand und *vice versa* Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (z. B. [85–88]). Die anfänglich fehlende Fernordnung kann durch Tempern und der damit verbundenen thermischen Diffusion erzeugt werden, wobei für die theoretischen Berechnungen die Diffusionsparameter, Aktivierungsenergie und Sprungfrequenz<sup>1</sup>, von Interesse sind.

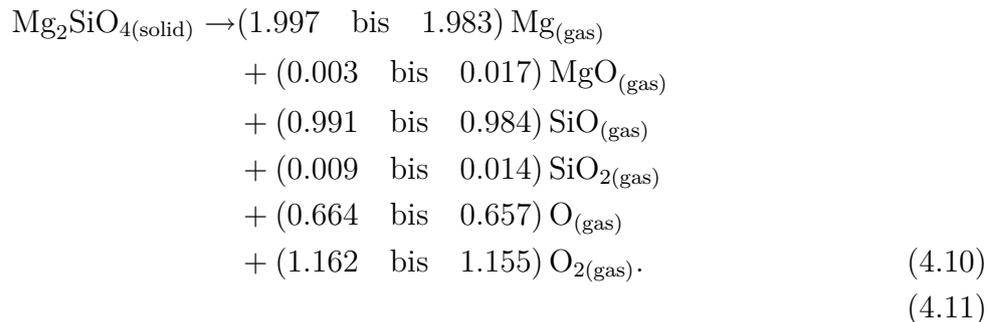
<sup>1</sup>In einem einfachen Diffusionsmodell.

**Tabelle 4.5:** Eigenschaften von Forsterit [83].

Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	<i>Pbnm</i> (62)
Anzahl Atome in Einheitszelle	28
Gitterkonstante a	4,758 Å
Gitterkonstante b	10,214 Å
Gitterkonstante c	5,984 Å
Dichte	3,21 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Schmelzpunkt	1910°C
Molare Masse	140,69

## Verdampfungseigenschaften

Forsterit verdampft kongruent und der Verdampfkoeffizient liegt zwischen 0,03 und 0,2 [89] für Temperaturen im Bereich von 1200 °C bis 1450 °C. Die thermodynamisch wahrscheinlichste Verdampfungsreaktion im Bereich zwischen 1500 °C und 1800 °C ist nach Wang *et al.* [90] gegeben durch

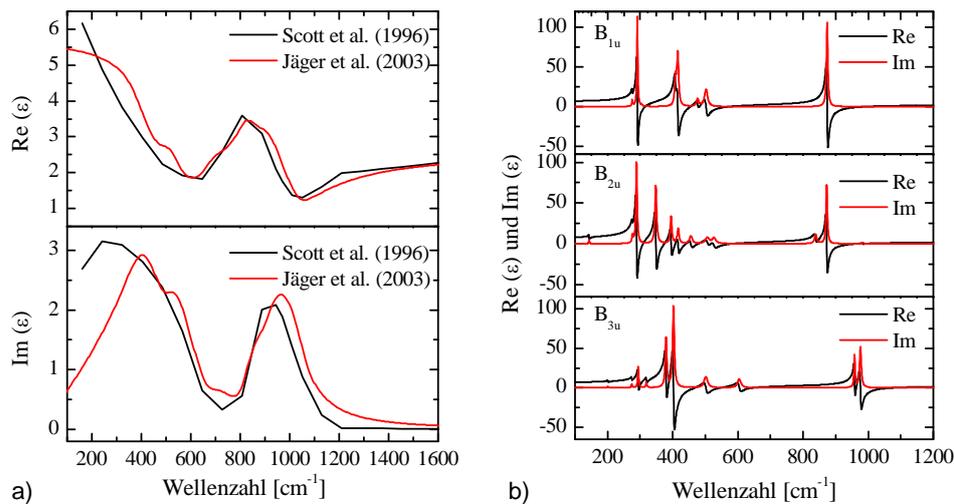


(4.11)

Die Hauptgasspezies sind demnach Mg, SiO, O und O<sub>2</sub>.

## Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von amorphem und kristallinem Forsterit unterscheiden sich erheblich (siehe Abb. 4.8). Während kristallines Forsterit eine Vielzahl von charakteristischen Schwingungsbanden aufweist, sind in amorphem Forsterit aufgrund der fehlenden Fernordnung nur zwei breite Schwingungsbanden bei etwa 10 und 20 µm zu beobachten.



**Abbildung 4.8:** Dielektrische Eigenschaften von a) amorphem Forsterit [91, 92] und b) kristallinem Forsterit [93].

### Amorph

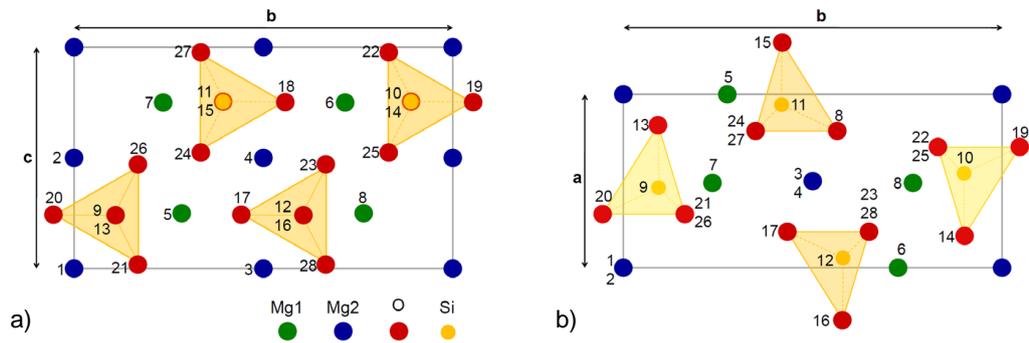
Scott & Duley [92] bestimmten 1996 die dielektrischen Eigenschaften von amorphem Forsterit in Reflexions- und Transmissionsmessungen an durch Laserablation hergestellten Filmen auf einem KCl-Substrat. Die von Jäger *et al.* (2003) [91] untersuchten Filme wurden hingegen mit dem *Sol-gel* Verfahren hergestellt. Die Daten aus beiden Experimenten stimmen gut überein, wenn man berücksichtigt, dass sich der amorphe Zustand je nach Herstellungsprozess unterscheiden kann. Im weiteren Verlauf werden die Daten von Jäger *et al.* benutzt.

### Kristallin

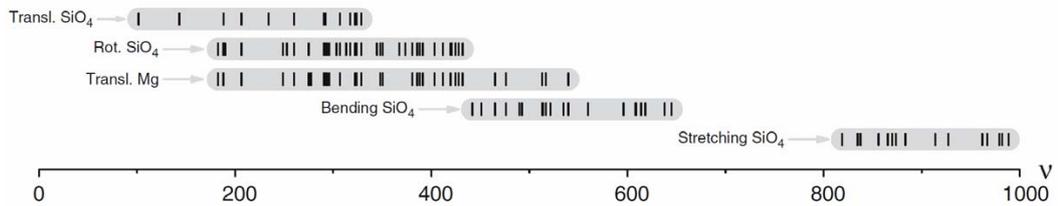
Aufgrund der hohen Anzahl von Atomen in der Einheitszelle (siehe Abb. 4.9), weist Forsterit 84 Schwingungsmoden auf. Davon sind die 35 Moden des Typs  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$  IR-aktiv.  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$  stehen dabei für die Schwingungen parallel zur c, b und a-Achse [94]. Weiter gibt es 36 Raman-aktive Moden und 10 inaktive Moden [95]. Die Schwingungsmoden wurden in einer Vielzahl von Arbeiten sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht [93, 95–100]. Eine Übersicht über alle Schwingungsmoden und Arbeiten findet sich in [95].

Die Schwingungsmoden lassen sich in zwei Kategorien einteilen: interne (I) und externe (E) Moden. Interne Moden sind die Streck- und Biegeschwingungen der  $SiO_4$ -Tetraeder und als externe Moden werden die Rotationen und

## 4 Materialeigenschaften



**Abbildung 4.9:** Einheitszelle von Forsterit: a) Blickrichtung entlang der a-Achse und b) Blickrichtung entlang der c-Achse.



**Abbildung 4.10:** Klassifizierung und Lage der Schwingungsmoden von Forsterit [95].

Translationen der Tetraeder sowie die Translationen der Kationen bezeichnet [95]. Die Bereiche der einzelnen Moden sind in Abb. 4.10 dargestellt. Demnach liegen im relevanten Bereich zwischen  $800\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  nur die Streck-schwingungen und zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  die Biegeschwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sowie einige Translationsmoden der Mg-Atome. Diese lassen sich wie folgt unterteilen:  $\nu_1$ -symmetrische Streckschwingung,  $\nu_2$ -symmetrische Biegeschwingung,  $\nu_3$ -asymmetrische Streckschwingung und  $\nu_4$ -asymmetrische Biegeschwingung [30, 101]. In Tabelle 4.6 sind die Oszillatorparameter der Schwingungsmoden aus [93] für den in dieser Arbeit zugänglichen Spektralbereich von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  sowie deren Bezeichnung aus [99] angegeben.

**Tabelle 4.6:** Oszillatorparameter und Bezeichnung der Schwingungsmoden von Forsterit im Bereich von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  [93, 99].

$B_{1u} \quad \epsilon_\infty = 2.71$			
$\omega_j$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Omega_{P,j}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\gamma_j$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bezeichnung
873,8	688,0	5,1	$\nu_3$
502,2	336,9	10,6	$\nu_4$
$B_{2u} \quad \epsilon_\infty = 2.66$			
$\omega_j$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Omega_{P,j}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\gamma_j$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bezeichnung
984,2	82,9	5,2	$\nu_3$
872,5	551,8	4,8	$\nu_3$
838,8	278,2	8,1	$\nu_1$
526,5	223,4	13,2	$\nu_4$
505,9	103,7	6,1	$\nu_4$
$B_{3u} \quad \epsilon_\infty = 2.77$			
$\omega_j$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Omega_{P,j}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\gamma_j$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bezeichnung
976,4	560,9	6,3	$\nu_3$
957,9	395,0	3,8	$\nu_3$
841,0	45,3	7,2	$\nu_1$
603,8	289,6	12,7	$\nu_4$
501,5	296,7	12,5	$\nu_2$



# 5 Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel dient als Einführung in den Aufbau der verwendeten Apparaturen und Messinstrumente und beschreibt die Durchführung der Experimente sowie technische Details, die hierfür von Bedeutung sind.

## 5.1 IR-Aufbau

Hier sollen die wichtigsten Bestandteile der **Ultrahoch-Vakuum(UHV)**-Apparatur vorgestellt werden, in der die **Infrarot(IR)**-Experimente durchgeführt wurden. In Abb. 5.1 ist der Gesamtaufbau schematisch dargestellt.

### 5.1.1 UHV-Kammer

Die UHV-Kammer besteht aus einem Transfersystem und einer Experimentierkammer, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt sind. Dabei wird die Transferkammer durch eine Turbomolekularpumpe und die Hauptkammer durch eine Ionengetterpumpe sowie eine  $\text{LN}_2$  gekühlte Titan-Sublimationspumpe (TSP) gepumpt. Der Druck in der Experimentierkammer wird über eine Heißkathoden-Messröhre gemessen und lag während der gesamten Messungen unter  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Der niedrige Druck ist für gut definierte Messungen äußerst wichtig, da bereits kleine Veränderungen und Verschmutzungen auf der Oberfläche des Substrates das Wachstum von Filmen erheblich beeinflussen können. Außerdem können während des Aufdampfens andere Elemente<sup>1</sup> in die aufgedampften Filme eingebaut werden und deren Zusammensetzung und Eigenschaften ändern.

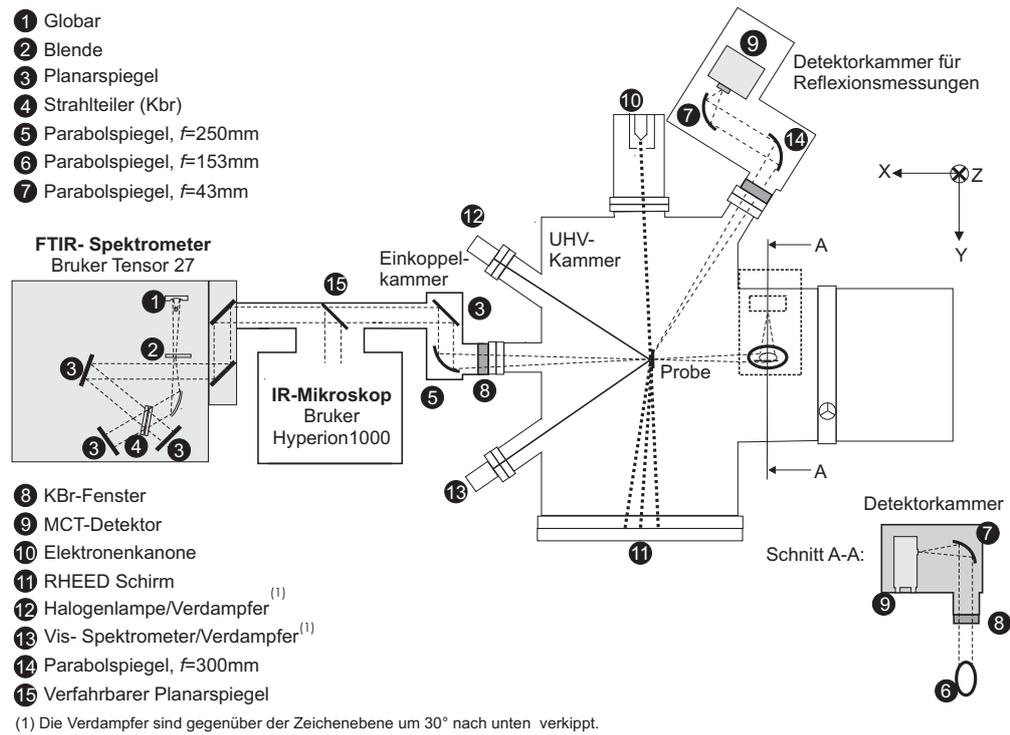
Die IR-Messungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer<sup>2</sup> durchgeführt (siehe Abschnitt 5.1.2). Der IR-Strahl wird über ein Spiegelsystem in die Kammer geleitet, auf die Probenmitte fokussiert und je nach Messgeometrie anschließend in der entsprechenden Detektorkammer analysiert. In der Einkoppelkammer befindet sich ein Polarisator. Zwischen dem Spektrometer und der UHV-Kammer ist das IR-Mikroskop installiert. Durch einen verfahrbaren Spiegel kann der Strahl so umgelenkt werden, dass zwischen Messungen am

---

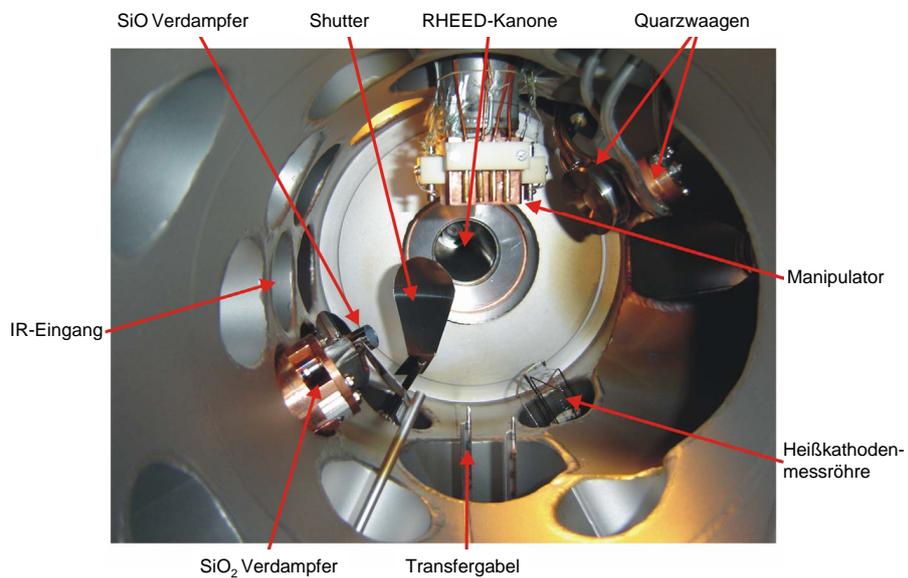
<sup>1</sup>Typischerweise Sauerstoff und Wasserstoff.

<sup>2</sup>FTIR - **F**ourier**t**ransform-**I**nfrarot-Spektrometer.

## 5 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des IR-Aufbaus. Zusätzlich ist der Strahlengang innerhalb und außerhalb der Kammer für die verschiedenen Messinstrumente und Geometrien eingezeichnet.



**Abbildung 5.2:** Blick in die Experimentierkammer.

Mikroskop und in der Kammer gewechselt werden kann. Da in dieser Arbeit auch Messungen am IR-Mikroskop durchgeführt wurden, ist dieses in Abschnitt 5.2 erklärt. Der optische Weg von der Strahlquelle, dem Globar, bis zum KBr<sup>1</sup>-Fenster der Kammer wird mit Stickstoff (N<sub>2</sub>) gespült um Banden im Spektrum aufgrund kleiner Änderungen der CO<sub>2</sub>- und Wasserkonzentration in der Umgebungsluft zu minimieren. In den Detektorkammern tritt dieses Problem nicht auf, da diese evakuiert werden können und dort ein Druck von etwa  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar herrscht.

Die Kammer kann mit zwei Verdampfern<sup>2</sup> ausgestattet werden, die unter einem Winkel von etwa 30° auf die Kammermitte gerichtet sind<sup>3</sup>. Auf der gegenüberliegenden Seite der Kammer befindet sich jeweils eine Quarzwaage, mit der die Aufdampfrate sehr präzise bestimmt werden kann (siehe Abb. 5.2). Mit der Quarzwaage wird die aufgedampfte Masse pro Fläche gemessen, woraus sich über die angenommene Dichte  $\rho$  des Films eine mittlere Schichtdicke  $d$  bestimmen lässt. Die Probe wird mit Hilfe des Manipulators in der Kammermitte positioniert und kann um die Probenachse gedreht werden, um entweder in Transmission unter verschiedenen Einfallswinkeln oder in Reflexion zu messen.

Durch die Geometrie der Kammer ist es möglich *in situ*-Messungen durchzuführen, d. h. während des Kondensierens der Filme auf einem geeigneten Substrat können kontinuierlich Spektren genommen werden, die es erlauben, den Wachstumsprozess direkt zu beobachten und Veränderungen darin sofort zu erkennen.

### 5.1.2 Fouriertransform-Infrarot-Spektrometer (FTIR)

Bei dem hier verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Bruker Tensor 27, welches mit verschiedenen Detektoren und einer Lichtquelle (dem Globar) ausgestattet ist. Als Detektoren stehen ein DTGS<sup>4</sup>-Detektor sowie zwei MCT<sup>5</sup>-Detektoren für verschiedene Spektralbereiche zur Verfügung. Der Globar ist ein durch Widerstandsheizung zum Glühen gebrachtes Stück Siliziumcarbid. Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten sei auf frühere Arbeiten [102, 103] verwiesen.

Im Folgenden soll kurz auf die Funktionsweise (siehe auch Abb. 5.3) des FTIR-Spektrometers eingegangen werden. Das vom Globar gelieferte Strahlpro-

---

<sup>1</sup>KBr - Kaliumbromid.

<sup>2</sup>Aufbau und Funktionsweise der Verdampfer ist in Abschnitt 5.4.1 erklärt.

<sup>3</sup>Die Probe ist hierbei so ausgerichtet, dass die Oberflächennormale senkrecht zum einfallenden IR-Strahl steht.

<sup>4</sup>DTGS - Deuteriertes Triglycerinsulfat.

<sup>5</sup>MCT - *Mercury-Cadmium-Telluride*.

## 5 Experimentelle Grundlagen

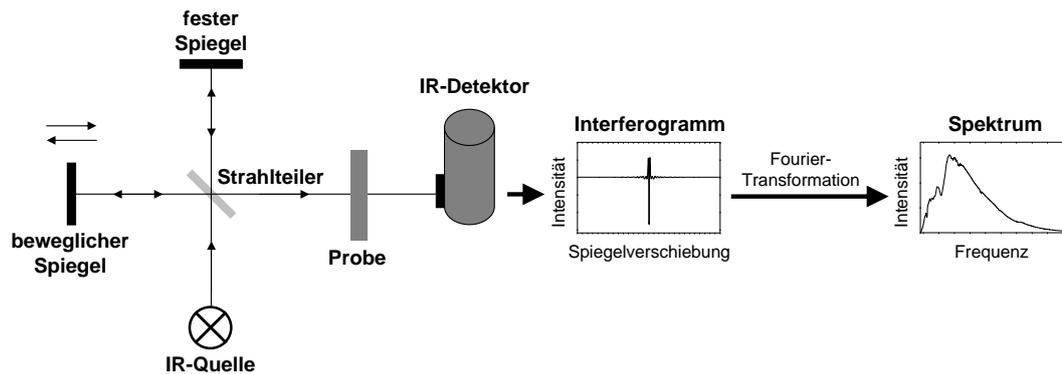


Abbildung 5.3: Funktionsweise des FTIR-Spektrometers.

fil wird mittels eines Michelsoninterferometers fouriertransformiert. Dabei wird der einfallende IR-Strahl zuerst durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgesplattet, die an einem festen und einem beweglichen Spiegel reflektiert und danach wieder zusammengeführt werden. Durch Verfahren des beweglichen Spiegels entsteht ein Gangunterschied  $\Delta x$  zwischen den beiden Teilstrahlen. Geht man von einer einfallenden ebenen Welle aus, so ergibt sich für das Feld am Detektor folgende Formel:

$$\begin{aligned} E(x,t) &= E_1(x,t) + E_2(x,t) \\ &= \frac{E_0}{2} e^{i(kx-\omega t)} + \frac{E_0}{2} e^{i(k(x+\Delta x)-\omega t)} \\ &= \frac{E_0}{2} e^{i(kx-\omega t)} (1 + e^{ik\Delta x}) . \end{aligned}$$

Es wird dort die Intensität  $I(\Delta x)$  gemessen:

$$I(\Delta x) = |E|^2 = \frac{E_0^2}{2} (1 + \cos(k\Delta x)) = I_0 (1 + \cos(k\Delta x)) .$$

Geht man durch Aufsummieren aller Wellenzahlen zu polychromatischem Licht über, so erhält man

$$\begin{aligned} I(\Delta x) &= \int_0^\infty I_0(k) (1 + \cos(k\Delta x)) dk \\ &= \int_0^\infty I_0(k) dk + \int_0^\infty I_0(k) \cdot \cos(k\Delta x) dk . \end{aligned}$$

Daraus ist ersichtlich, dass der erste Teil eine Konstante ist, die vom Strahlprofil, Detektor etc. abhängt, und der zweite Teil, der die Änderung der Intensität

am Detektor ausmacht, gerade die Fouriertransformierte der Intensitäten des gesamten Frequenzspektrums darstellt. Durch Rücktransformation erhält man somit die Intensität  $I$  in Abhängigkeit von der Wellenzahl  $k$ :

$$I(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\Delta(x)} I(\Delta x) d\Delta x .$$

Dies ermöglicht es sehr schnell, Spektren über einen großen Frequenzbereich aufzunehmen. Das so erhaltene Spektrum hängt natürlich stark von den Eigenschaften des Globars, Detektors und anderen Komponenten wie Fenster, Polarisator, etc. ab. Um diese Einflüsse zu eliminieren, wird das an einer Probe gemessene Spektrum stets auf ein Referenzspektrum bezogen und die relative Transmission  $T_{\text{rel}}$  angegeben:

$$T_{\text{rel}} = \frac{\text{Spektrum}_{\text{Probe}}}{\text{Spektrum}_{\text{Referenz}}} .$$

Somit erhält man den gesuchten Beitrag der verwendeten Probe. Als Referenzspektrum dient dabei meist ein Leerkannelspektrum oder das Spektrum des verwendeten Substrates ohne kondensierten Film. Der Frequenzbereich des Spektrometers liegt zwischen  $400 \text{ cm}^{-1}$  und  $7500 \text{ cm}^{-1}$  und ist nach unten hin durch die verwendeten Bauteile aus KBr beschränkt. In der Infrarot-Spektroskopie ist es üblich, die Frequenz in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  anzugeben und mit  $\omega = 1/\lambda$  zu bezeichnen. In Tabelle B.1 im Anhang sind für einige in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen die Umrechnungen von eV zu  $\text{cm}^{-1}$  und zur Wellenlänge  $\lambda$  in  $\mu\text{m}$  angegeben.

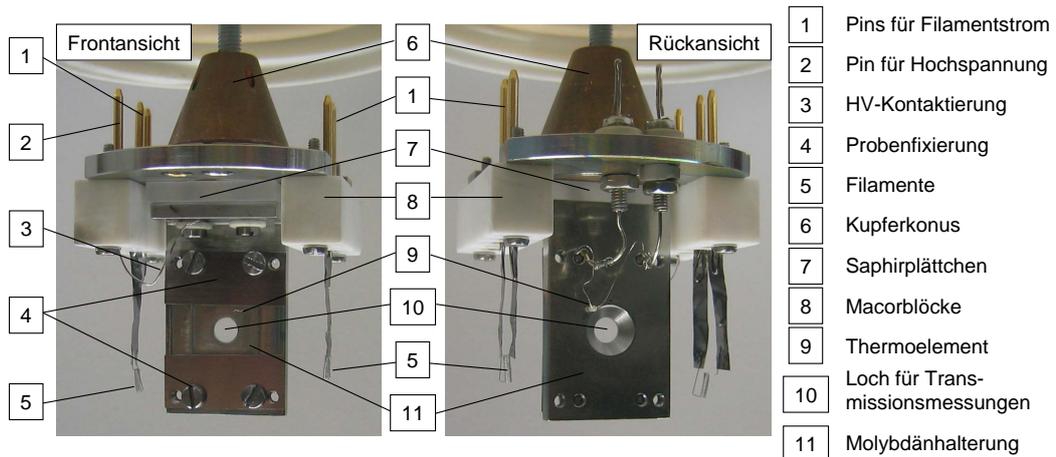
Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, werden stets mehrere Scans durchgeführt und über diese gemittelt. Bei *in situ*-Messungen muss man sich jedoch zwischen einem hohen Signal-Rausch-Verhältnis und einer hohen zeitlichen Auflösung entscheiden.

### 5.1.3 Probenhalter

Für die Messungen wurde ein speziell hierfür geeigneter Probenhalter konstruiert. Dieser ist in Abb. 5.4 zu sehen und zeichnet sich dadurch aus, dass er auf Temperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  geheizt werden kann, ohne dass sich der Druck im UHV-System merklich verschlechtert. Um dies zu erreichen, wurden ausschließlich refraktäre Metalle wie Molybdän, Wolfram und Tantal sowie Hochtemperaturkeramiken ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet. Des Weiteren können sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen damit durchgeführt werden.

Zum Heizen des Probenhalters wird das gleiche Prinzip verwendet, das auch

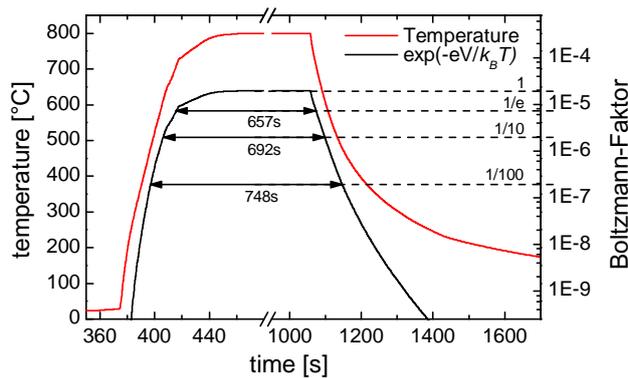
## 5 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 5.4:** Front- und Rückansicht des verwendeten Probenhalters.

zum Heizen der Tiegel im Verdampfer benutzt wird. Es werden zwei Wolframfilamente betrieben und der Molybdänblock, auf dem die Probe montiert ist, auf Hochspannung gelegt. Die aus den Filamenten austretenden Elektronen werden somit auf den Molybdänblock beschleunigt und heizen diesen auf. Diese konzentrierte Erhitzung ermöglicht es innerhalb kurzer Zeit sehr hohe Temperaturen zu erreichen und diese auch zu halten, was besonders bei Tempermessungen von Bedeutung ist. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement vom Typ K bestimmt, das von hinten durch den Molybdänblock geführt wird und direkt an der Probe anliegt. Ein typischer Heizpuls wird in Abb. 5.5 gezeigt. Man sieht, dass in weniger als 80 Sekunden bereits die Zieltemperatur von 800 °C erreicht und diese über 600 Sekunden konstant gehalten wurde, bevor die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Der Abkühlvorgang ist anfangs sehr schnell, da bei hohen Temperaturen die Energieabgabe durch Strahlung dominiert. Bei niedrigeren Temperaturen dominiert die Wärmeleitung den Abkühlvorgang und es kann durchaus bis zu einer Stunde dauern, bis die Raumtemperatur wieder erreicht ist. Dies ist für physikalische Effekte in der Regel nicht weiter von Bedeutung, da man bei den Temperexperimenten Diffusionsprozesse innerhalb des Films beobachten möchte und diese durch den Boltzmann-Faktor<sup>1</sup>  $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$  dominiert werden. In Abb. 5.5 wird zusätzlich zum Temperaturpuls noch der Verlauf des Boltzmann-Faktors gezeigt. Der starke Abfall bereits in den ersten Sekunden macht deutlich, dass die lange Abkühldauer bei niedrigen Temperaturen in gewöhnlichen Diffusionsprozessen nicht von Bedeutung ist. Zur Orientierung sind für diesen repräsentativen Puls

<sup>1</sup>Mit Diffusionsbarriere  $E$ , Temperatur  $T$  und Boltzman-Konstanten  $k_B$ .



**Abbildung 5.5:** Verlauf eines Heizpulses am Beispiel eines zehnmütigen 800°C-Pulses zusammen mit dem Verlauf des Boltzmann-Faktors und charakteristischen Zeiten für dessen Abfall (Anstieg) unter (über)  $1/e$ ,  $1/10$  und  $1/100$  des Maximalwertes.

die typischen Zeitskalen für den Boltzmann-Faktor bezogen auf die Endtemperatur  $T_0$  angegeben. Für die exakte Betrachtung von Diffusionsprozessen und deren Parameter sollte über den Temperaturverlauf des Heizpulses integriert werden. Betrachtet man jedoch Heizpulse unterschiedlicher Dauer, so ist die Heiz- und Abkühlphase in jedem der Heizpulse in etwa gleich und somit für den direkten Vergleich nicht von Bedeutung.

## 5.1.4 Durchführung der Messungen

### 5.1.4.1 Probenpräparation

Bevor mit den Messungen begonnen werden kann muss die Probe präpariert werden. Zuerst wird das verwendete Substrat mit Aceton gereinigt und danach 15 Minuten in einem Plastikbehälter in ein Ultraschallbad mit Aceton und anschließend für weitere 15 Minuten in ein Ultraschallbad mit Methanol gegeben. Anschließend wird es in den Probenhalter eingespannt und über das Transfersystem in die Kammer eingeschleust.

Auf jedem Silizium-Wafer befindet sich in der Regel eine einige nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die durch Heizen auf etwa 800°C im UHV entfernt werden kann. Da während den Temperexperimenten die Probe teilweise mit Pulsen bis zu 1000°C behandelt wurde und Änderungen der Spektren aufgrund von Veränderungen des Substrates ausgeschlossen werden sollten, wurde jeder Wafer für mehrere Stunden auf etwa 1000°C gehalten. Die Beobachtung der Oberfläche mittels RHEED<sup>1</sup> zeigte nach dem Abkühlen mehrere Rekonstruktionen, wie das bereits von STM<sup>2</sup>-Messungen aus der Literatur bekannt ist [104]. Diese zeichnen sich vor allem durch ihre höhere Dichte an Oberflächenatomen aus.

<sup>1</sup>RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction.

<sup>2</sup>STM - Rastertunnelmikroskop.

## 5 Experimentelle Grundlagen

Durch langsames Abkühlen beim Phasenübergang von Si(111)-(1 × 1) zu Si(111)-(7 × 7) bei etwa 830°C lässt sich prinzipiell eine wohldefinierte Si(111)-(7 × 7)-Oberfläche herstellen, was jedoch mit dem verwendeten Probenhalter nicht gelang. Ziel war es daher, die SiO<sub>2</sub>-Schicht zu entfernen. Auf die vorhandenen Rekonstruktionen wurde kein genaueres Augenmerk gelegt.

Die verwendeten Tantal-Plättchen für Reflexionsmessungen wurden analog behandelt.

### 5.1.4.2 Messung

Vor der Durchführung eines Experiments wurde zuerst das verwendete Substrat charakterisiert. Hierzu wurde das Spektrum des Substrates auf das Leerkannelspektrum, d. h. Vakuum, bezogen. Dies ist allerdings nur für Transmissionsmessungen möglich, da bei Reflexionsmessungen kein Leerkannelspektrum aufgenommen werden kann. Für die Charakterisierung wurde der DTGS-Detektor verwendet, da MCT-Detektoren aufgrund nichtlinearer Effekte für Messungen mit großen Intensitätsunterschieden nicht geeignet sind [105, 106]. Für die Kondensationsmessungen selbst wurde wegen der höheren Sensitivität und der kleinen Intensitätsänderungen einer der beiden verfügbaren MCT-Detektoren verwendet.

### Kondensationsexperimente

Es wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen durchgeführt. Bei den Transmissionsmessungen konnte der Einfallswinkel zwischen senkrechtem Einfall (0°) und 50° variiert werden. Reflexionsmessungen sind ausschließlich unter dem Einfallswinkel von 72,5° möglich<sup>1</sup>. Bei nicht senkrechtem Einfall wurde p-polarisiertes Licht verwendet.

Die schematische Durchführung eines Kondensations-Experiments beinhaltet folgende Punkte in der angegebenen Reihenfolge:

- Bestimmung der Aufdampftrate mittels Quarzwaage
- Justiere der Probe in der Kammermitte verfahren
- Aufnahme eines Referenzspektrums (d. h. des Substrates ohne Film)
- Start der wiederholten Aufnahme von Spektren

---

<sup>1</sup>Aufgrund der Strahlaufweitung entspricht der effektive Einfallswinkel, der auch für Simulationen verwendet wurde, 73,6°. Näheres hierzu ist in Abschnitt B.2 im Anhang erläutert.

- Öffnen des Shutters
- Messung läuft (maximal bis zu 2h, limitiert durch die Stabilität des MCT-Detektors)
- Schliessen des Shutters
- Weitere Spektren aufnehmen und anschließend die Messung stoppen
- Probe aus der Kammermitte herausfahren
- Bestimmung der Aufdampftrate mittels Quarzwaage

### Temporexperimente

Nachdem ein Film, wie vorher beschrieben, aufgedampft wurde, kann dessen Veränderung unter bestimmten Heizpulsen untersucht werden. Hierzu wurde der Film für eine bestimmte Pulsdauer  $t_{\text{Puls}}$  auf die Temperatur  $T_{\text{Puls}}$  geheizt und anschließend, nachdem dieser wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, ein Spektrum aufgenommen. In der Regel wurden Pulse der Dauer 1 Minute, 10 oder 100 Minuten verwendet und deren Temperatur schrittweise um  $100^\circ\text{C}$  erhöht, bis der kondensierte Film wieder desorbiert war. Bei SiO-Filmen war dies bei einer Temperatur zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  der Fall.

Die für verschiedene Experimente verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 angegeben.

#### 5.1.5 Substrate

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die bei IR-Messungen verwendeten Substrate gegeben. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Für Transmissionsmessungen ist es von Bedeutung, dass die verwendeten Substrate im IR-Spektralbereich transparent sind. Für Reflexionsmessungen hingegen sind Metalle besonders gut geeignet, da diese die einfallende IR-Strahlung nahezu vollständig reflektieren. Außerdem muss bei den Temporexperimenten zusätzlich darauf geachtet werden, dass die Substrate bei Temperaturen bis zu  $1000^\circ\text{C}$  stabil sind. Deswegen wurden Silizium(Si)-Wafer und Tantal(Ta)-Plättchen verwendet<sup>1</sup>. Für die Messungen am IR-Mikroskop musste das Substrat zusätzlich im sichtbaren Spektralbereich transparent sein, weswegen hierfür Kaliumbromid (KBr) und Kaliumchlorid (KCl) verwendet wurde.

---

<sup>1</sup>Prinzipiell wäre Diamant für die Temporexperimente in Transmission besonders gut geeignet. Davon wurde bisher jedoch aus finanziellen Gründen abgesehen.

## 5 Experimentelle Grundlagen

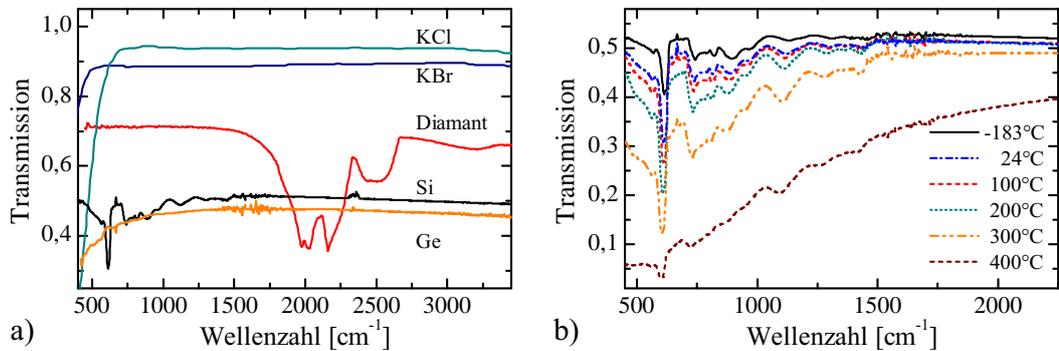
**Tabelle 5.1:** Verwendete Messparameter für die Kondensations- und Temperexperimente.

Parameter	Kondensation <sup>a</sup>				Tempern
	SiO <sup>b</sup>	SiO <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	alle
Aufdampfrate [ $\text{\AA}/\text{min}$ ]	0,1-0,3	5-10	5-10	10-15	-
Blende [mm]			1		1
Auflösung [ $\text{cm}^{-1}$ ]			4		4
$t_{\text{Scan}}$ [s]		0,425			0,425
Scans (Referenz)		1000			1000
Scans (Probe)		50 - 600			1000

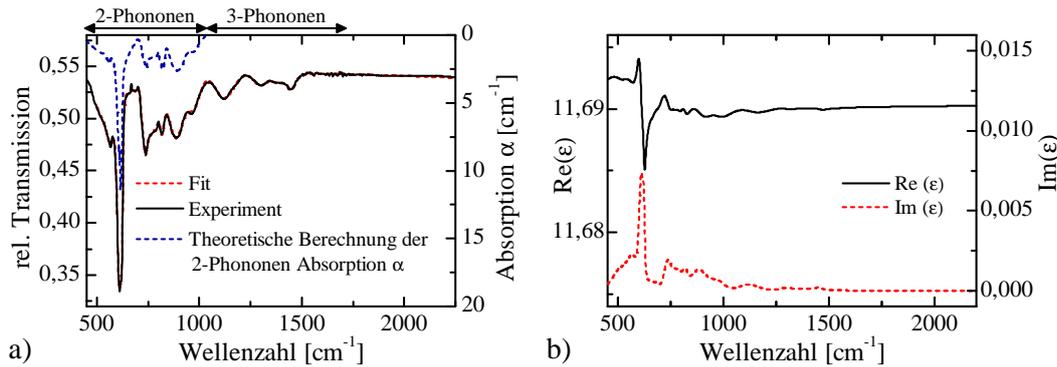
<sup>a</sup>Es ist die chemische Zusammensetzung des Materials angegeben, das aus dem Tiegel verdampft wurde. Die des kondensierten Filmes kann sich hiervon unterscheiden.

<sup>b</sup>sehr dünne Filme, d. h. gesamte Filmdicke  $< 5$  nm.

<sup>c</sup>Filme mit Filmdicke  $> 5$  nm.



**Abbildung 5.6:** a) Transmissionsspektren der verwendeten Substrate bei 300 K und b) Transmissionsspektren eines Si(111)-Substrates für verschiedene Temperaturen.



**Abbildung 5.7:** a) Gemessenes und an ein Modell mit Brendel-Oszillatoren angepasstes (*Fit*) Transmissionsspektrum eines Si(111)-Wafers zusammen mit den theoretischen DFT-Berechnungen [109] zur 2-Phononen-Absorption  $\alpha$ . b) Aus dem angepasstem Spektrum erhaltene dielektrische Funktion  $\epsilon$  eines verwendeten Silizium-Wafers.

### 5.1.5.1 Silizium

Silizium ist, wie das im Periodensystem benachbarte Germanium, ein Halbleiter und kristallisiert in der Diamantstruktur. Es besitzt eine indirekte Bandlücke von 1,12 eV (etwa  $9000 \text{ cm}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur [15]. Der Schmelzpunkt von Silizium liegt bei  $1410^\circ\text{C}$  [83]. Die verwendeten Silizium-Wafer waren beidseitig poliert und hatten eine (111)-Oberflächenorientierung. Sie wurden mit dem Zonenschmelzverfahren (FZ<sup>1</sup>) hergestellt, was aufgrund der tiegelfreien Herstellung eine sehr hohe Reinheit und einen hohen spezifischen Widerstand ermöglicht. Der Anteil von Sauerstoff im Wafer ist zudem wesentlich geringer als bei der gewöhnlich verwendeten Herstellung mit der Czochralski(CZ)-Methode und in den IR-Spektren nicht zu beobachten<sup>2</sup>. Dies ist wichtig, da in den kondensierten Filmen SiO-Schwingungen beobachtet werden und diese nicht durch die Peaks des Substrates selbst verfälscht werden sollen.

In Abb. 5.6 b) ist die Transmission eines Si-Wafers für die Temperaturen  $-184^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  gezeigt. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Anzahl der freien Ladungsträger und die Transmission bei kleinen Wellenzahlen nimmt stark ab, analog zum Verhalten bei aufgedampften Metallfilmen [34]. Dies macht es unmöglich *in situ* Kondensationsexperimente mit Silizium bei Substrattemperaturen über  $200^\circ\text{C}$  durchzuführen.

<sup>1</sup>FZ - *Floating Zone*.

<sup>2</sup>Die Schwingungsbande von Sauerstoffverunreinigungen in Silizium liegt bei  $1106 \text{ cm}^{-1}$  [107, 108].

## 5 Experimentelle Grundlagen

Die meisten Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur quantitativen Auswertung der Spektren ist es besonders wichtig, die Transmission des reinen Substrates bzw. dessen dielektrische Funktion exakt zu beschreiben, da diese direkt in die relative Transmission von dünnen Filmen eingeht (siehe Gleichung (2.45)). Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion des Silizium-Wafers wurde an das Transmissionsspektrum ein Modell, bestehend aus dielektrischem Hintergrund  $\epsilon_\infty = 11,69$  [110], einer rauen Oberfläche und mehreren Brendel-Oszillatoren, angepasst. Für alle *Fits* und Simulationen wurde die Software SCOUT [111] verwendet. Abbildung 5.7 a) zeigt das gemessene und angepasste (*Fit*) Siliziumspektrum bei  $T = 300$  K sowie deren sehr gute Übereinstimmung. Alle beobachtbaren Peaks beruhen auf 2- und 3-Phononen-Prozessen mit den erlaubten Kombinationen aus TO=59,8 meV, LO=51,3 meV, TA=41,4 meV und LA=15,8 meV Phononen [112]. Die Peaks im Bereich  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  können der 2-Phononen-Absorption zugeordnet werden und stimmen hervorragend mit DFT<sup>1</sup>-Berechnungen der Absorption dieser Prozesse überein [109]. Die Peaks bei  $1124\text{ cm}^{-1}$ ,  $1304\text{ cm}^{-1}$ ,  $1378\text{ cm}^{-1}$  und  $1446\text{ cm}^{-1}$  sind alle auf 3-Phononen-Prozesse zurückzuführen [112]. In Abb. 5.7 b) ist die aus dem *Fit* erhaltene dielektrische Funktion dargestellt. Details zum *Fit* und die exakten *Fit*-Parameter sind in Abschnitt B.3 im Anhang angegeben.

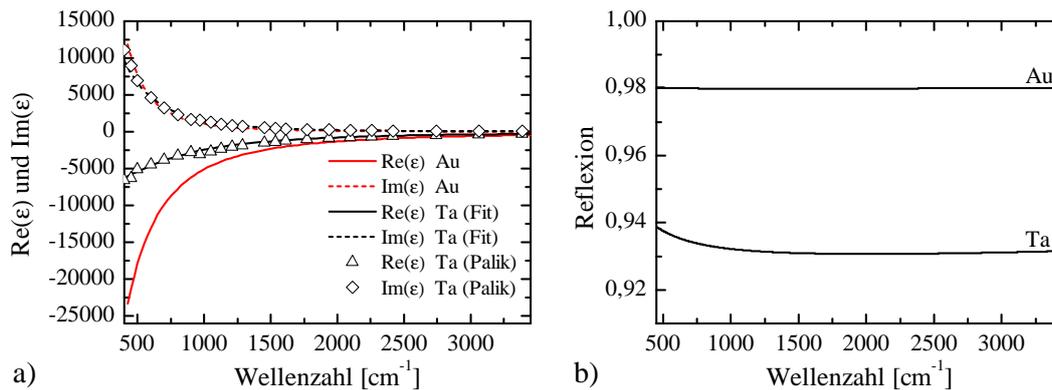
### 5.1.5.2 Germanium (Ge)

Germanium kristallisiert ebenfalls wie Silizium in der Diamantstruktur und besitzt eine indirekte Bandlücke von 0,66 eV (etwa  $5300\text{ cm}^{-1}$ ) [15]. Die verwendeten Germanium-Wafer waren beidseitig poliert mit der Orientierung (100). Im Gegensatz zu Silizium besitzt Germanium keine Multiphononenabsorptionsbanden [109] im Bereich zwischen  $500\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  und ist daher prinzipiell für die Beobachtung von charakteristischen Schwingungsbanden in diesem Bereich besser geeignet. Jedoch liegt der Schmelzpunkt von Germanium bei lediglich  $938^\circ\text{C}$  [83], was das Tempern auf sehr hohe Temperaturen unmöglich macht. Ausserdem besitzt Germanium bei einer Wellenlänge von  $10\text{ }\mu\text{m}$  einen Brechungsindex von 4,00 (im Vergleich zu 3,42 bei Silizium) [110]. Da der Brechungsindex des Substrates nach Gleichung (2.45) Einfluss auf die relative Transmission hat, sind die durch den kondensierten Film auftretenden Absorptionsbanden auf Ge schwächer als auf Si ausgeprägt.

In den ersten Messungen wurden beide Substrate (Si und Ge) getestet mit dem Ergebnis, dass durch die Multiphononenabsorptionsbanden des Si keine

---

<sup>1</sup>DFT - *density functional theory*.



**Abbildung 5.8:** a) Verwendete dielektrische Funktion von Au und Ta sowie Daten aus Palik [110]. b) Mit Scout simulierte Reflexion eines Ta und Au Substrates.

Beeinträchtigung der Spektren vorliegt. Daher wurde anschließend für alle Transmissionmessungen Silizium verwendet.

### 5.1.5.3 Kaliumchlorid (KCl) und Kaliumbromid (KBr)

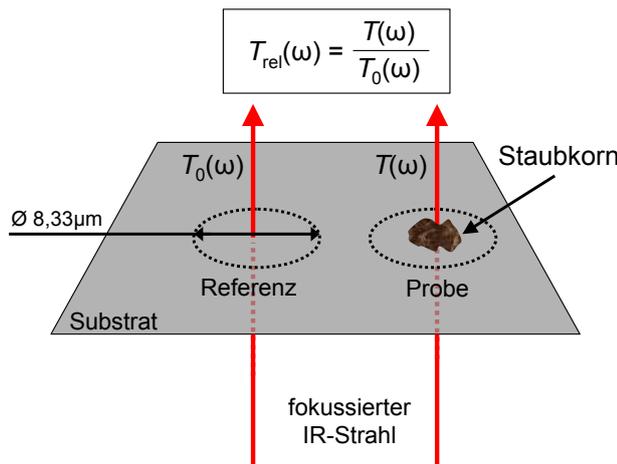
KCl und KBr sind Ionenkristalle, die in der NaCl-Struktur<sup>1</sup> kristallisieren und für die Messungen mit dem IR-Mikroskop als Substrat verwendet wurden. Wie in Abb. 5.6 a) zu sehen ist, zeichnen sich beide Kristalle durch eine sehr hohe Transmission bis zu etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  aus und sind daher besonders gut als Substrat, Fenster und Strahlteiler im infraroten Spektralbereich geeignet. KBr wird daher auch als Material für die Fenster der UHV-Kammer und als Strahlteiler im Bruker-Spektrometer verwendet und limitiert somit den Spektralbereich der Messungen bei etwa  $400\text{ cm}^{-1}$ . Ein Nachteil dieser Kristalle ist ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchte.

### 5.1.5.4 Tantal (Ta) und Gold (Au)

Für Reflexionsmessungen sind Metalle als Substrat besonders geeignet. Aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit haben sie ein hohes Reflexionsvermögen, da das Licht nicht in das Metall eindringen kann. In dieser Arbeit wurden Tantalplättchen und mit einem etwa 200 nm dicken Goldfilm bedampfte Silizium-Wafer als Substrate für Reflexionsmessungen verwendet.

Tantal ist ein Metall mit kubisch raumzentrierter (bcc) Gitterstruktur. Es besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt ( $3017^\circ\text{C}$ ) [83] und eignet sich daher besonders gut zum Tempern mit sehr hohen Temperaturen. Die mit Gold

<sup>1</sup>fcc mit 2-atomiger Basis.



**Abbildung 5.9:** Schematische Darstellung der Relativmessungen mit dem IR-Mikroskop.

bedampften Silizium-Wafer wurden in der institutseigenen Bedampfungsanlage hergestellt. Diese zeichnen sich durch eine höhere Leitfähigkeit aus, sind allerdings für Temperexperimente aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Gold (1064°C) [83] nicht geeignet.

Die optischen Eigenschaften von Tantal und Gold wurden in den Simulationen mit der Software SCOUT [111] durch das Drudemodell beschrieben mit den beiden Drudeparametern, Plasmafrequenz  $\omega_p$  und Stoßrate  $\omega_\tau$ . Die Drudeparameter für Tantal wurden durch Anpassen an die Daten aus dem *Handbook of Optical Constants* (Palik) [110] ermittelt. Die Werte für Gold wurden Ordal *et al.* [113] entnommen und sind in Tabelle 5.2 angegeben. Die dielektrische Funktion sowie die simulierte Reflexion sind in Abb. 5.8 dargestellt.

## 5.2 IR-Mikroskop

Erste IR-spektroskopische Messungen an einzelnen Staubkörnchen wurden mit dem IR-Mikroskop an der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Weitere Messungen wurden anschließend an dem seit September 2008 im Labor neu installierten IR-Mikroskop durchgeführt. Der experimentelle Aufbau und der Messprozess werden im Folgenden kurz beschrieben. Für eine ausführlichere Beschreibung sei auf die Doktorarbeit von F. Neubrech [33] und die Diplomarbeit von D. Weber [114] verwiesen.

### Experimenteller Aufbau

Während im Labor der Globar des Spektrometers (Bruker TENSOR27) als Strahlungsquelle dient, wird bei ANKA die Bremsstrahlung des Synchro-

**Tabelle 5.2:** Eigenschaften der verwendeten Substrate für die IR-Messungen. Daten entnommen aus [83, 110].

Parameter	Si	Ge	Ta	KCl	KBr	Au/Si <sup>a</sup>
Verwendete Messungen <sup>b</sup>	T	T	R	M	M	R
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	525	300	650	1000	1000	525
Breite [mm]	10	10	18	5	5	18
Länge [mm]	10	10	18	5	5	18
Vorderseite	poliert	poliert	-	optisch poliert	optisch poliert	-
Rückseite	poliert	poliert	-	optisch poliert	optisch poliert	-
Orientierung	(111)	(100)	-	-	-	-
Dotierung	Phosphor	undotiert	-	-	-	-
Spez. Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]	>10000	>30	-	-	-	-
Brechungsindex $n$ bei $10\ \mu\text{m}$	3,42	4,00	-	1,46	1,53	-
Plasmafrequenz $\omega_p$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	-	-	58309	-	-	72800
Stoßrate $\omega_r$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	-	-	619	-	-	215
Schmelzpunkt [ $^\circ\text{C}$ ]	1414	938	3017	-	734	1064
Hersteller	Crystec	Crystec	GoodFellow	Korth	Korth	KIP <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Silizium-Wafer mit einem 200 nm dicken Goldfilm.<sup>b</sup>T=Transmission; R=Reflexion; M=IR-Mikroskop.<sup>c</sup>Am Institut bedampfte Si-Wafer.

## 5 Experimentelle Grundlagen

tronspeicherring als Strahlungsquelle verwendet. Die breitbandige Synchrotronstrahlung wird aus dem Elektronenspeicherring ausgekoppelt und über zahlreiche Spiegel durch ein Diamantfenster in das FTIR-Spektrometer (Bruker IFS66v/S) und von dort in das IR-Mikroskop (Bruker IR scope2) geleitet. Die Synchrotronstrahlung zeichnet sich vor allem durch eine wesentlich höhere Intensität im Vergleich zum Globar aus. Der Strahl wird im Mikroskop durch eine Schwarzschildoptik auf die Probe fokussiert, die sich auf einem beweglichen *xyz*-Tisch befindet und dadurch in den Fokus gefahren werden kann. Mit einer Blende kann der Strahldurchmesser variiert werden. Da Staubteilchen in der Größenordnung von wenigen Mikrometern untersucht wurden, kam stets die kleinste Blende zum Einsatz, die einem Strahldurchmesser von 8,33  $\mu\text{m}$  entspricht. Zusätzlich kann ein Polarisator in den Strahlengang vor der Probe eingebracht werden. Diese Option wurde verwendet, um die Anisotropie der Staubkörnchen zu untersuchen. Zur Detektion des IR-Signals wurde auch hier ein MCT-Detektor verwendet. Das IR-Mikroskop besitzt neben dem IR-Modus noch einen sichtbaren Modus, in dem zusätzlich Bilder von der Probe, d. h. von den Staubkörnchen, aufgenommen werden können. Über die Form und Morphologie der Teilchen können allerdings, aufgrund des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops, nur sehr grobe Aussagen getroffen werden.

### Messprozess

Die Messungen der Staubkörnchen erfolgten stets in Transmission. Auch hier wurden relative Transmissionmessungen durchgeführt (siehe Abb. 5.9). Die Körnchen wurden hierzu auf ein KBr- oder KCl-Plättchen gelegt und dieses auf den elektronisch ansteuerbaren Proben Tisch. Zuerst wurde im sichtbaren Modus ein Staubkörnchen ausgewählt und dieses als Messposition definiert. Anschließend wurde eine freie Stelle des Substrates als Referenz gewählt und die Messung gestartet. Bei der Messung selbst wurden immer abwechselnd 100 Scans an der Referenzposition und 100 Scans an der Probenposition aufgenommen, um Effekte durch Änderungen in der Umgebungsluft, der Sensitivität des Detektors, Instabilität der IR-Strahlung, etc. zu minimieren. Der Vorgang wurde 50 Mal wiederholt und am Ende über alle 50 aufgenommenen Spektren gemittelt. Jedes gezeigte Spektrum wurde mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Eine solche Messung dauert in etwa 12-16 h.

## 5.3 Atomkraftmikroskop (AFM) und Rasterelektronenmikroskop (REM)

In der UHV-Kammer hergestellte Proben wurden nach dem Ausschleusen teilweise *ex situ* mit dem AFM oder REM untersucht. Allerdings ist es fraglich, ob sich die Strukturen nach dem Ausschleusen aus dem UHV verändern. AFM Untersuchungen geben Aufschlüsse über die Morphologie der Oberfläche. Mit dem REM können räumliche Materialunterschiede sichtbar gemacht werden und sehr grob die Elementzusammensetzung des Filmes bestimmt werden.

### AFM

Das AFM<sup>1</sup> ist ein *Multi Mode* Instrument MMAFM-2<sup>®</sup> der Firma Digital Instruments. Bei dem AFM wird die Oberfläche mit einer Spitze mit Radius von weniger als 20 nm abgerastert. Die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Spitze ist dabei durch die van-der-Waals-Anziehung und die Pauli-Abstoßung bestimmt. Die Höhe der Spitze über der Probe wird über ein elektronisches Rückkopplungssystem so verändert, dass die Kraft zwischen Probe und Spitze konstant gehalten wird. Somit erhält man direkten Aufschluss über die Morphologie der Probe. Zur detaillierten Funktionsweise des AFM sei auf die Literatur verwiesen [115, 116].

Alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden im *tapping mode* mit einer Spitze mit einer Resonanzfrequenz von ca.  $f_0 = 300$  kHz aufgenommen.

### REM

Messungen mit dem REM (Leo 440) wurden am Institut für Geowissenschaften durchgeführt. Beim Rasterelektronenmikroskop wird die Objekt Oberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls von einigen keV abgerastert. Die Intensität der von der Oberfläche zurückgestreuten Elektronen von einigen keV ist im Wesentlichen von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig und man erhält ein Bild, das Rückschlüsse über die Verteilung verschiedener Elemente gibt.

Um die Elementzusammensetzung zu bestimmen nutzt man die Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (EDX)<sup>2</sup>, dabei wird die Energie des Röntgenquants ausgewertet, das durch das Herausschlagen eines kernnahen Elektrons entsteht. Da die so entstandene Röntgenstrahlung charakteristisch für den

---

<sup>1</sup>AFM - *Atomic Force Microscope*.

<sup>2</sup>EDX - *Energy Dispersive X-Ray Analysis*.

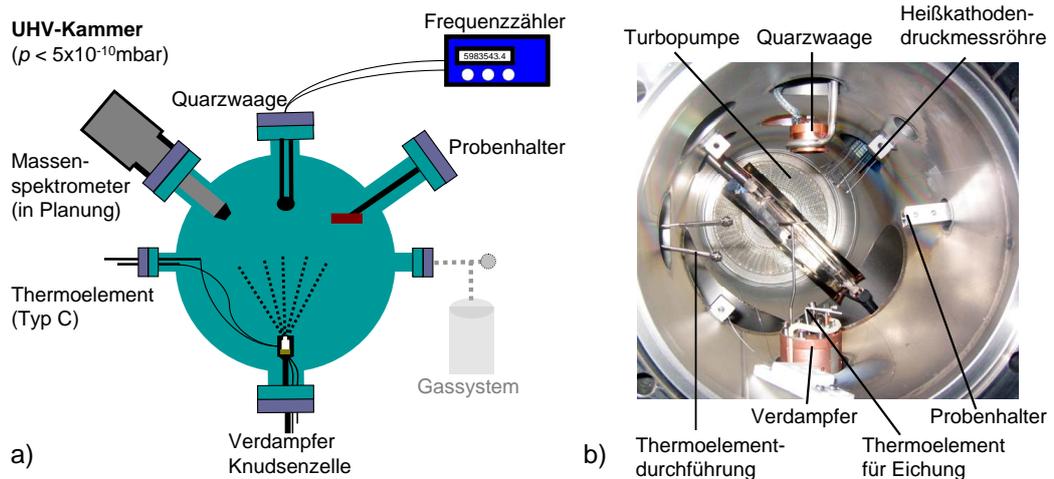


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des Verdampfungsaufbaus.

atomaren Übergang ist, kann hieraus direkt die Elementzusammensetzung bestimmt werden. Bei dünnen Filmen von einigen Nanometern Dicke, ist der Bereich aus dem die Röntgenstrahlung entstammt jedoch wesentlich größer als die Filmdicke und der Hauptteil des Signals wird durch das Substrat verursacht.

## 5.4 Dampfdruck-Aufbau

Zur Bestimmung von Gleichgewichtsdampfdrücken und Verdampfungskoeffizienten verschiedener Materialien wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit ein neuer UHV-Aufbau entwickelt. Der Aufbau basiert auf dem Prinzip der Knudsenzelle, die durch Elektronenstoß geheizt wird und deren Massenverlust mittels einer Quarzwaage bestimmt werden kann. Die hohe Sensitivität der Quarzwaage ermöglicht es Massenänderungen im Pikogramm-Bereich zu messen und dadurch sehr kleine Dampfdrücke, prinzipiell bis zu  $10^{-7}$  mbar, zu untersuchen.

Erste Messungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von M. Möller (2007) [103] durchgeführt, die aufgrund technischer Probleme keine verlässlichen Daten lieferten. Jedoch gaben diese wichtige Anhaltspunkte für die noch benötigten Verbesserungen des Aufbaus und führten im Rahmen der Diplomarbeit von S. Wetzels (2008) [43] zu den ersten Messungen mit denen Literaturdaten reproduziert werden konnten. Ein Problem blieb jedoch bestehen. Die Temperaturmessungen zeigten systematisch zu niedrige Werte. Es wurde eine

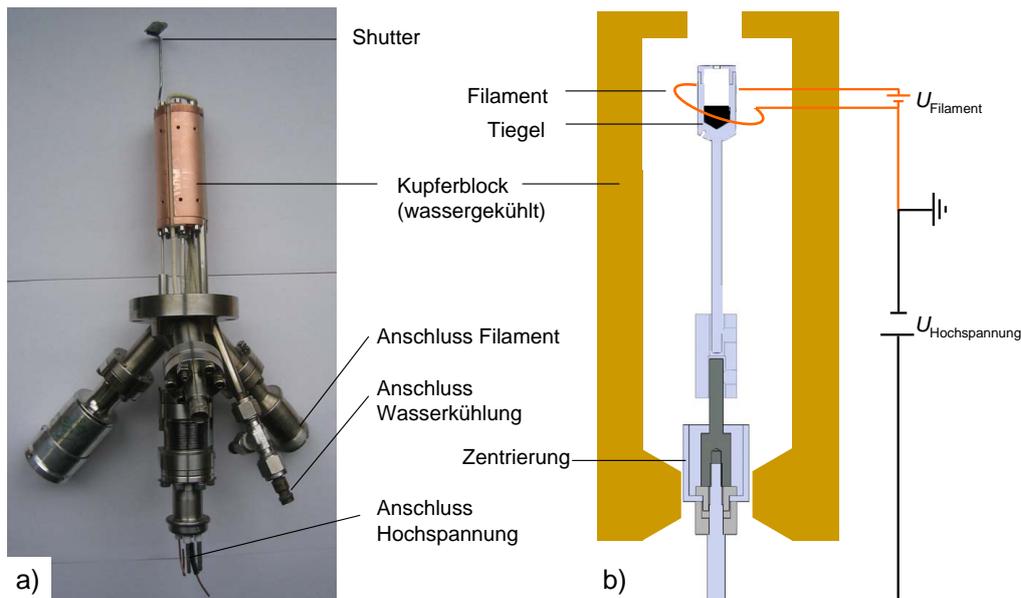


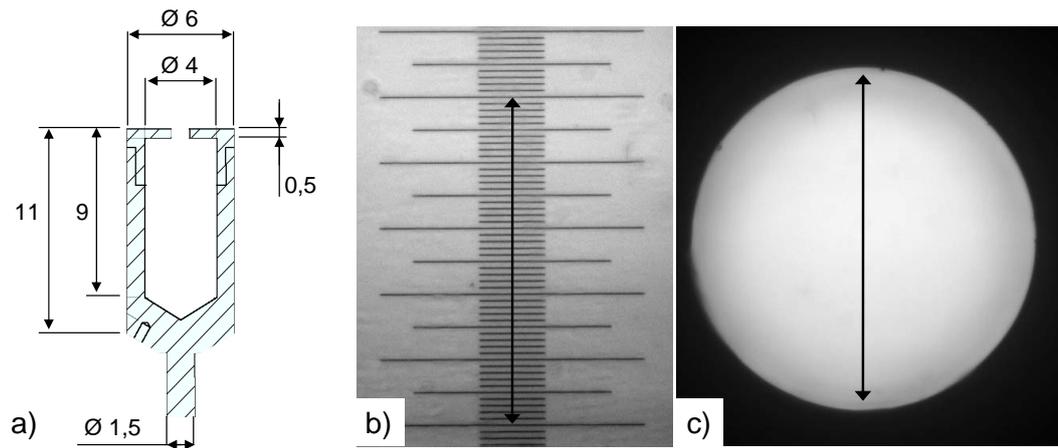
Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Verdampfers.

Temperaturkorrektur anhand der Dampfdruckdaten von Kupfer durchgeführt und daraus schließlich der Dampfdruck von Siliziummonoxid bestimmt. Auch wenn die Messungen sehr gut mit den Literaturdaten übereinstimmten, stellte diese Temperaturkorrektur keine befriedigende Lösung dar. Dieses Problem wurde Anfang 2009 durch die Verbesserung der Temperatureichung und die zusätzliche Kalibrierung der Temperatur anhand von wohlbekanntem Schmelzpunkten versucht zu lösen, allerdings wurden dadurch andere Problemstellen entdeckt, die es in Zukunft zu lösen gilt. Weiterhin sollen durch zusätzliche Verbesserungen des Aufbaus noch der Messbereich<sup>1</sup> erweitert werden, durch ein Massenspektrometer die Verdampfung komplexerer Materialien und Legierungen ermöglicht werden sowie durch ein zusätzliches Gaseinlasssystem die Messung der Verdampfungseigenschaften unter verschiedenen Partialdrücken ermöglicht werden. Eine schematische Darstellung des Aufbaus sowie ein Blick in die Kammer wird in Abb. 5.10 gezeigt. Auf die einzelnen Komponenten wird im Folgenden detailliert eingegangen.

### 5.4.1 Verdampfer

Zur Heizung der Knudsenzelle wurde ein Elektronenstoßverdampfer von Omicron verwendet (siehe Abb. 5.11). Durch Anlegen von Hochspannung am

<sup>1</sup>Von bisher fünf Größenordnungen auf sieben, d. h. Dampfdrücke von  $10^{-7}$  mbar bis 1 mbar.



**Abbildung 5.12:** a) Technische Zeichnung der verwendeten Knudsenzelle (alle Angaben in mm) und lichtmikroskopische Aufnahmen b) des Eichmaßstabes sowie c) des Tiegelloches zur exakten Bestimmung der Lochgröße.

Tiegel werden die aus einem Filament austretenden Elektronen auf diesen beschleunigt und ermöglichen somit eine konzentrierte Heizung. Dadurch können Temperaturen von bis zu 2200 K bei Drücken im niedrigen  $10^{-10}$  mbar-Bereich erreicht werden. Eine Verschlechterung des Drucks aufgrund der Erwärmung der Umgebung wird durch eine wassergekühlte Kupferabschirmung vermieden. Die am Tiegel abfallende Leistung ist durch  $P = U \cdot I$  gegeben, wobei  $U$  die anliegende Hochspannung ist und  $I$  der Emissionsstrom, bestimmt durch den Elektronenfluß zwischen Filament und Tiegel. Die Leistung steht in direktem Zusammenhang mit der Temperatur, was eine Eichung anhand der Leistung ermöglicht, d. h.  $T = T(P)$ . Aus diesem Grund ist es besonders wichtig die Leistung sehr genau zu kontrollieren, was durch einen in Labview implementierten PID<sup>1</sup>-Regler realisiert wurde. Die mittlere Abweichung vom Sollwert war dabei stets kleiner als 0,1%.

#### 5.4.2 Knudsenzelle

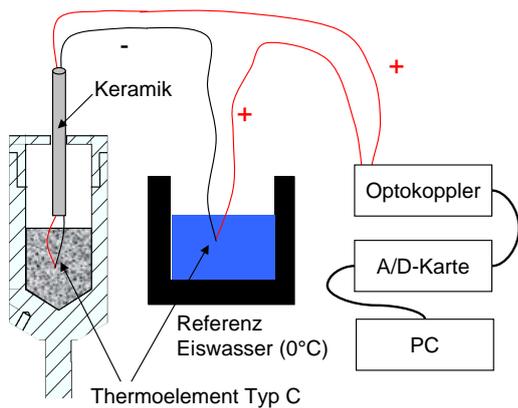
Eine technische Zeichnung der in dieser Arbeit verwendeten Knudsenzellen wird in Abb. 5.12 a) gezeigt. Sie besteht aus drei Teilen, dem Deckel mit Loch, dem Tiegel und dem Stiel. Der Stiel wurde in ein im Tiegel vorhandenes Loch eingepresst. Als Materialien wurden Tantal und Molybdän verwendet, wobei sich letzteres für hohe Verdampfungstemperaturen, d. h. für Materialien mit niedrigem Dampfdruck wie z. B. Forsterit als ungeeignet erwiesen hat. Wolfram

<sup>1</sup>PID - Proportional Integral Differential.

**Tabelle 5.3:** Maße und Clausingfaktoren der verwendeten Tiegeldeckel.

Loch	$L$ [mm]	$A_0$ [Pixel]	$A_0$ [mm <sup>2</sup> ]	$\bar{r}$ [mm] <sup>a</sup>	$L/\bar{r}$	$W_0$
1	0,50	452757	0,82454	0,5123	0,97599	0,6770
2	0,49	301703	0,54945	0,4182	1,17169	0,6373
3	0,49	648945	0,20951	0,2582	1,89775	0,5260

<sup>a</sup>Wurde unter der Annahme eines kreisförmigen Loches aus der Lochfläche  $A_0$  berechnet.



**Abbildung 5.13:** Schematische Darstellung des Aufbaus zur Temperatureichung der Tiegel. Hierzu wurde ein mit einer Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) isoliertes Thermoelement vom Typ C in den Tiegel geführt und die abfallende Thermospannung mit dem Computer über eine D/A-Karte ausgelesen. Als Referenz wurde Eiswasser ( $0^\circ\text{C}$ ) verwendet.

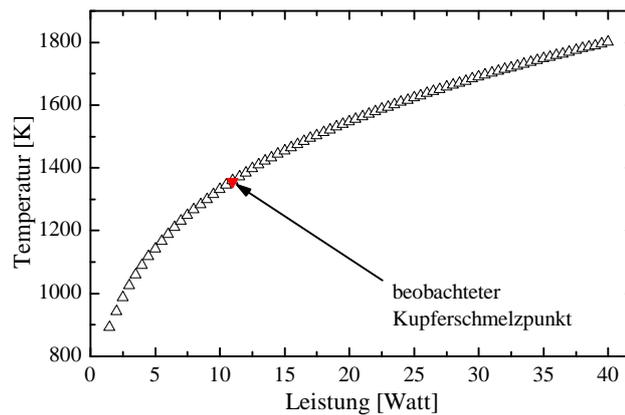
wäre aufgrund seines hohen Schmelzpunktes besonders gut geeignet, ist allerdings sehr schwer mechanisch zu verarbeiten. Anfangs wurden die Tiegel in der hauseigenen Institutswerkstatt gefertigt, jedoch war es aufgrund des Rundlaufs der Maschinen ( $20\text{--}30\ \mu\text{m}$ ) nicht möglich wohl definierte Löcher zu bohren. Deshalb wurden die gesamten Tiegel bei einer speziell hierfür ausgerüsteten Firma<sup>1</sup> angefertigt. Die exakte Größe der Löcher wurde anschließend nochmals einzeln für jedes Loch mittels eines Lichtmikroskops und teilweise auch mit dem REM bestimmt (siehe Abb. 5.12 b) und c) sowie Abschnitt A.1 im Anhang). Die Parameter der verwendeten Löcher sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

### 5.4.3 Temperatureichung der Knudsenzelle

Die Temperatureichung der Knudsenzelle ist eine der wichtigsten und sogleich eine der schwierigsten Aufgaben bei der Bestimmung von Dampfdruckkurven. Die exakte Temperatur ist besonders wichtig, da die Relation zwischen Dampfdruck und Temperatur sehr sensitiv auf Temperaturänderungen bzw. -fehler reagiert und eine Messung der Temperatur während der Dampfdruckmessung

<sup>1</sup>Blum CNC Technik; Am Taubenfeld 37; 69123 Heidelberg.

## 5 Experimentelle Grundlagen



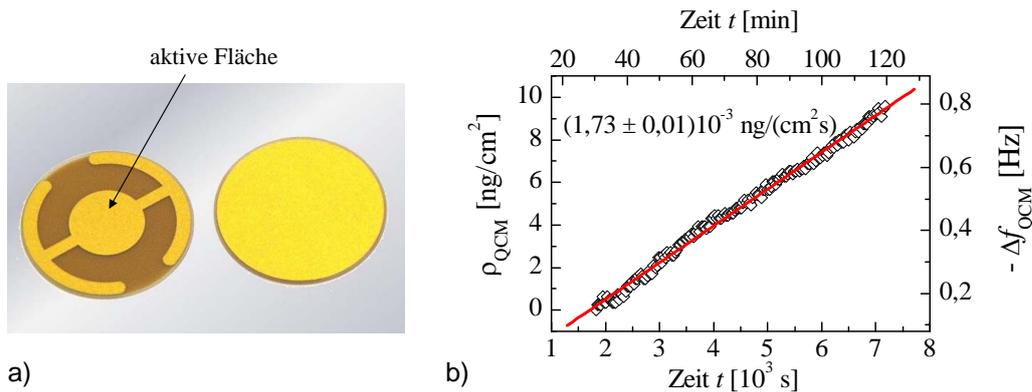
**Abbildung 5.14:** Temperaturreichung: Es sind die durch das Thermoelement bestimmten Temperaturen über der angelegten Leistung aufgetragen. Zusätzlich ist noch der beobachtete Kupferschmelzpunkt eingezeichnet, der sehr gut mit der Eichung übereinstimmt.

selbst nicht möglich ist<sup>1</sup>. Um die Temperatur zu bestimmen wurde wie in Abb. 5.13 dargestellt der Tiegel zuerst mit einem Dummy-Material (Wolframpulver) befüllt und anschließend ein Thermoelement vom Typ C in den Tiegel eingebracht, sodass der Thermokontakt innerhalb des Dummy-Materials lag. Nun wurde die auf den Tiegel gegebene Leistung  $P$  schrittweise ( $\Delta P = 0,5 \text{ W}$ ) durchfahren und dabei die Thermospannung bzw. die Temperatur mit dem Computer ausgelesen. Da der Tiegel und somit auch das Thermoelement auf Hochspannung liegen, muss die Thermospannung, die nur einige mV beträgt erst von der Hochspannung entkoppelt werden. Dies wurde mit einem Optokoppler<sup>2</sup> realisiert, der gleichzeitig die entkoppelte Thermospannung um einen Faktor von etwa 200 verstärkt. Diese Spannung wurde per A/D-Karte mit dem Rechner ausgelesen und anhand einer Tabelle für Thermoelemente vom Typ C in die dazugehörige Temperatur umrechnet. Als Bezugspunkt für die Thermospannung wurde eine Referenztemperatur von  $0^\circ\text{C}$  mittels eines Eiswasserbades gewählt. Die so erhaltenen Temperaturwerte sind in Abb. 5.14 grafisch dargestellt und in Tabelle A.1 im Anhang A.3 zu finden.

Um die Eichung zu kontrollieren wurde zusätzlich noch der Schmelzpunkt von Kupfer beobachtet. Hierzu wurde ein Kupferdraht in den Tiegel eingebracht, sodass dieser bündig mit dem Tiegel abschließt und in  $0,1 \text{ W}$ -Schritten die Temperatur durchfahren. Durch ein Fernrohr kann das Loch im Tiegel beobachtet werden. Der Schmelzpunkt zeichnet sich zum einen durch das Verschwinden des gut sichtbaren Drahtes aus und zum anderen durch einen kurzen Druckanstieg. Der somit erhaltene Schmelzpunkt von Kupfer bei  $1358 \text{ K}$  ist zusätzlich in Abb. 5.14 eingetragen und weicht um weniger als  $3 \text{ K}$  von der

<sup>1</sup>Versuche mit einem zusätzlichen Thermoelement außerhalb des Tiegels lieferten keine vernünftigen Temperaturwerte.

<sup>2</sup>Details zum Optokoppler sind im Anhang A.2 beschrieben.



**Abbildung 5.15:** a) Bild eines Schwingquarzes mit Goldelektroden und b) Änderung der Massenbelegung bzw. Frequenz eines Schwingquarzes über die Zeit bei einer geringen Aufdampfrate von  $1,73 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ .

Eichung ab. Der Versuch einen weiteren Schmelzpunkt bei einer höheren Temperatur (Eisen: 1811 K) zu beobachten scheiterte durch die starke Sublimation von Eisen bereits vor dem Schmelzpunkt und aufgrund einer Reaktion mit dem Tantaltiegel. Für zukünftige Messungen bei höheren Temperaturen sind zusätzlich zur Eichung das Messen weiterer Schmelzpunkte und eine Eichung mittels Pyrometer in Planung. Die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen sowie weitere Details und Abbildungen sind in Abschnitt A.3 im Anhang zu finden. Es soll hier noch angemerkt werden, dass die Temperatur vom Druck in der Kammer abhängt und es daher besonders wichtig ist, die Messungen stets bei vergleichbarem Basisdruck durchzuführen<sup>1</sup>.

#### 5.4.4 Quarzwaage

Neben der Knudsenzelle ist die Quarzwaage (QCM)<sup>2</sup> das zweite Bauteil von zentraler Bedeutung für die Dampfdruckexperimente. Die Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten wurde erstmals 1959 von Sauerbrey [117] untersucht und wird in der Oberflächenphysik seither zur Bestimmung von Schichtdicken und Aufdampfraten verwendet. Der Hauptbestandteil einer QCM ist ein Quarzkristall mit aufgedampften Elektroden (siehe Abb. 5.15a)), über die sich der Kristall elektrisch zu Schwingungen anregen lässt unter Ausnutzung der piezoelektrischen Eigenschaften des Materials.

<sup>1</sup>Näheres hierzu ist im Anhang A.3 erläutert.

<sup>2</sup>QCM - *Quartz Crystal Microbalance*.

## 5 Experimentelle Grundlagen

Die Resonanzfrequenz des Quarzes hängt von dessen Gesamtmasse ab. Durch Veränderung der Gesamtmasse ändert sich somit auch dessen Resonanzfrequenz. Die mit einem Frequenzzähler gemessenen Frequenzänderungen der QCM geben daher direkten Aufschluss über den Massenverlust der Knudsenzelle. Dazu ist die Knudsenzelle direkt gegenüber der QCM in einem definierten Abstand positioniert. Die aus der Zelle entweichenden Moleküle kondensieren auf dem Kristall der QCM und führen zu dessen Massenänderung, bzw. Resonanzfrequenzverschiebung.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Kristalle mit AT-Cut verwendet. Diese lassen sich zu einer Dickenscherschwingung anregen, die für Änderungen der Masse besonders sensitiv ist. Des Weiteren zeigt deren Resonanzfrequenz eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Gerade diese Abhängigkeit macht es allerdings nötig, den Quarz auf einer konstanten Temperatur zu halten. Im Moment wird dies mit einer Wasserkühlung realisiert. In Zukunft soll jedoch eine noch höhere Temperaturstabilität durch eine QCM mit Peltierelementkühlung bzw. -heizung erreicht werden.

Die Frequenzänderung des Schwingquarzes ist gegeben durch [118]

$$\Delta f_q = -\frac{2f_q^2}{\rho_q v_q} \rho_{\text{QCM}} = -C_f \rho_{\text{QCM}} \quad (5.1)$$

mit der Massenbelegung  $\rho_{\text{QCM}} = \frac{\Delta m}{F}$  (Masse  $m$  pro Fläche  $F$ ). Die darin enthaltene Konstante  $C_f = \frac{2f_q^2}{\rho_q v_q}$  ist die Schichtwägeempfindlichkeit und fasst alle Konstanten des Schwingquarzes zusammen. Für einen AT-Quarz mit  $\rho_q = 2650 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  und  $v_q = 3340 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  ergibt sich  $C_f$  bei einer Frequenz von 6 MHz zu  $8,13 \frac{\text{MHz m}^2}{\text{kg s}}$ . Damit entspricht eine Änderung der Frequenz um 1 Hz einer aufgedampften Masse von  $12,3 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}$  [118]. Die maximale Auflösung des verwendeten Frequenzzählers beträgt 1 mHz, womit prinzipiell Massenänderungen von  $12,3 \frac{\text{pg}}{\text{cm}^2}$  nachgewiesen werden können. Allerdings stellen die Stabilität des Oszillatorschwingkreises und die temperaturabhängigen Schwankungen die limitierenden Faktoren dar. Die eindeutig nachweisbaren Massenänderungen liegen bei etwa  $123 \frac{\text{pg}}{\text{cm}^2}$ . Da die Quarzwaage auch über lange Zeiträume sehr stabil ist, lassen sich durch die Verlängerung der Messzeiten Änderungsraten der Massenbelegung bestimmen, die im Bereich  $1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{s}}$  liegen (siehe Abb. 5.15).

### 5.4.5 Dampfdruckbestimmung

Bei der Dampfdruckmessung selbst wird die am Tiegel anliegende Leistung schrittweise durchfahren und die Aufdampfrate bzw. der Massenverlust am Tiegel mittels der Quarzwaage bestimmt. Für jede Temperatur erhält man somit einen Frequenz-Zeit-Verlauf, aus dessen Steigung durch lineare Regression direkt die Aufdampfrate<sup>1</sup> bestimmt werden kann (siehe Abb. 5.15 b)). Durch diese Prozedur wird jeder Temperatur eine Aufdampfrate zugeordnet, die direkt in die Dampfdruckgleichung (3.19) eingeht und es kann der gemessene Dampfdruck  $p_{\text{meas}}$  bestimmt werden.

Der Wert des Clausingfaktors  $W_A$  des Tiegels liegt anfänglich bei 0,5 und nimmt im Laufe der Messung auf 0,4 (leerer Tiegel) ab<sup>2</sup>, d. h. es gilt  $0 < \frac{1}{W_B} - 2 < 0,5$ . Für sehr kleine  $\alpha$  kann dieser Beitrag vernachlässigt werden, für  $\alpha$  nahe 1 muss diese Änderung jedoch berücksichtigt werden. Da  $W_A$  bekannt ist, kann der Anteil zu  $p_{\text{eq}}$  einfach berechnet werden.

Als wichtigster Prüfstein für die Dampfdruckmessung und speziell die Temperatureichung dient die Messung des Dampfdrucks eines wohlbekanntes Materials. Hierzu wurde Kupfer verwendet, da sich dieses unproblematisch aus einem Tantaltiegel verdampfen lässt und der Verdampfungskoeffizient  $\alpha$  in guter Näherung 1 gesetzt werden kann.

---

<sup>1</sup>Bzw. Massenverlust.

<sup>2</sup>Dies wird Abb. 3.3 auf Seite 29 gezeigt.



## 6 Ergebnisse

Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die Dampfdruckmessungen eingegangen. Es werden zuerst die Kupfermessungen, die zu einer Temperaturkorrektur Anlass geben, und anschließend die mit der korrigierten Temperatur erhaltenen Dampfdrücke von SiO vorgestellt. Im zweiten und dritten Teil des Kapitels werden die Infrarotmessungen an kondensierten Filmen, die durch Verdampfung von Siliziummonoxid (SiO), Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und Forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) hergestellt wurden, diskutiert. Im letzten Teil werden die ersten Messungen an einzelnen Forsterit-Partikeln in der Größenordnung von wenigen µm vorgestellt.

### 6.1 Dampfdruckmessungen

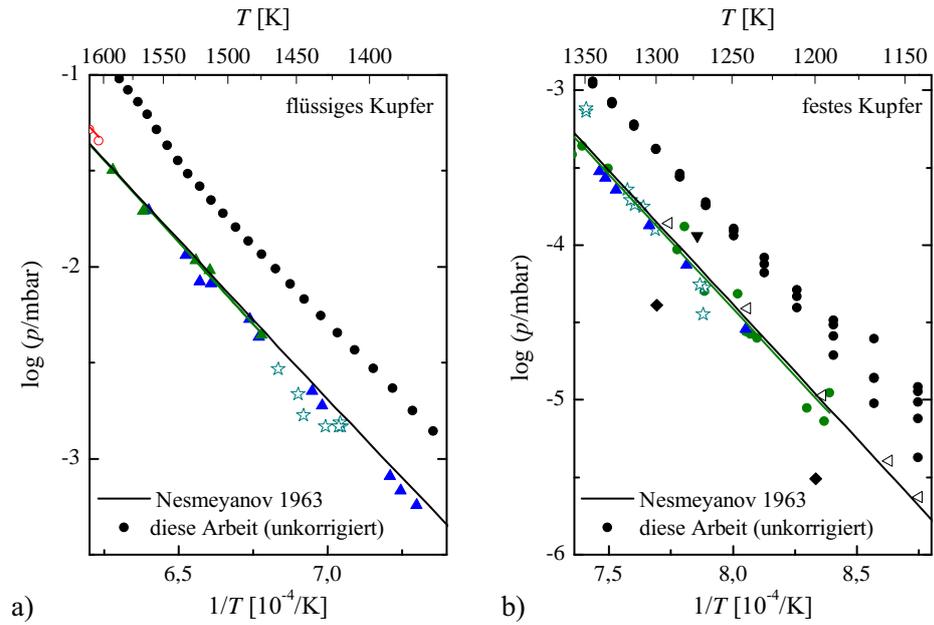
Um den neuen Aufbau zu testen wurde zuerst eine Messung des Dampfdrucks von Kupfer durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messung zeigten eine Abweichung der Dampfdrücke zu höheren Werten, die es nötig machten eine Temperaturkorrektur einzuführen um das System zu eichen. Anschließend wurde der Dampfdruck von Siliziummonoxid mit drei verschiedenen Lochgrößen gemessen und daraus sowohl der Gleichgewichtsdampfdruck als auch der Verdampfungskoeffizient  $\alpha$  bestimmt.

#### 6.1.1 Kupfer

Die Dampfdruckmessungen von Kupfer wurden mit dem größten Tiegelloch ( $r = 0,5123$  mm) durchgeführt. Zuerst wurden mehrere Messungen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von 1358 K durchgeführt und anschließend wurde zu höheren Temperaturen übergegangen und der Tiegel leer gedampft. Der Logarithmus der gemessenen Dampfdrücke ist in Abb. 6.1 zusammen mit den bekannten Literaturdaten über der reziproken Temperatur dargestellt. Die von Nesmeyanov [78] aus den bis zum Jahre 1963 verfügbaren Literaturdaten bestimmten Dampfdruckkurven (schwarzen durchgezogenen Kurven) für  $T < 1358$  K sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \log p[\text{mbar}] = & - 0,58239 - 16869,44 \cdot T^{-1} \\ & - 9,1963 \cdot 10^{-4}T + 3,50147 \log T \end{aligned} \quad (6.1)$$

## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.1:** Messergebnisse (schwarze Punkte) zum Dampfdruck von Kupfer zusammen mit den Literaturdaten [78, 79]: a) Verdampfung aus der flüssigen Phase und b) Sublimation aus der festen Phase.

und für  $T > 1358 \text{ K}$  durch

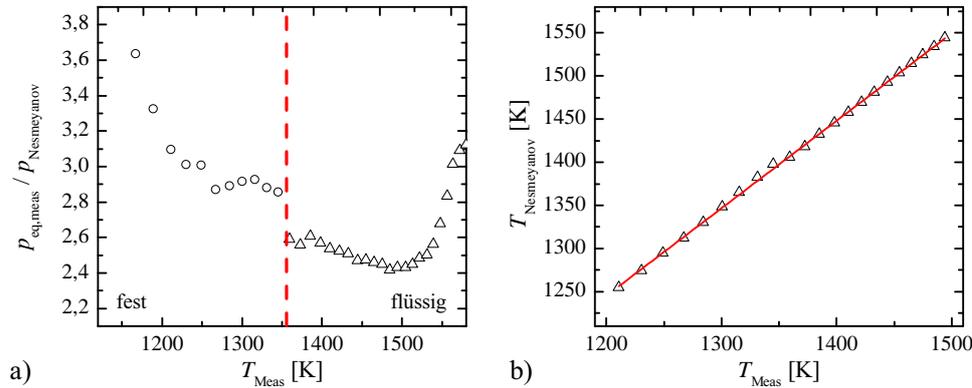
$$\log p[\text{mbar}] = -285,06133 + 14786,86 \cdot T^{-1} \quad (6.2)$$

$$-126,3166 \cdot 10^{-4}T + 91,90151 \log T. \quad (6.3)$$

Es ist ersichtlich, dass die gemessenen Werte wesentlich höher liegen als die Literaturwerte. Im Bereich zwischen 1200 K und 1500 K zeigen die Messungen den nach Gleichung (3.27) erwarteten linearen Verlauf. Oberhalb von 1500 K kommt es zu Abweichungen, da hier die freie Weglänge bereits die Dimensionen des Tiegels überschreitet und die angenommenen Näherungen nicht mehr zutreffen. Unterhalb von 1200 K streuen die Werte sehr stark, was auf die Instabilität der Quarzwaage zurückzuführen ist. Leichte Temperaturänderungen des Schwingquarzes führen ebenfalls zu einer Frequenzänderung und können die Messwerte stark verfälschen, besonders bei niedrigen Aufdampfraten.

Die Abweichung der Dampfdruckdaten von den Literaturdaten könnte prinzipiell zwei Ursachen haben, einen Fehler in der Temperaturmessung<sup>1</sup> oder

<sup>1</sup>Verschiebung der Kurve entlang der x-Achse.



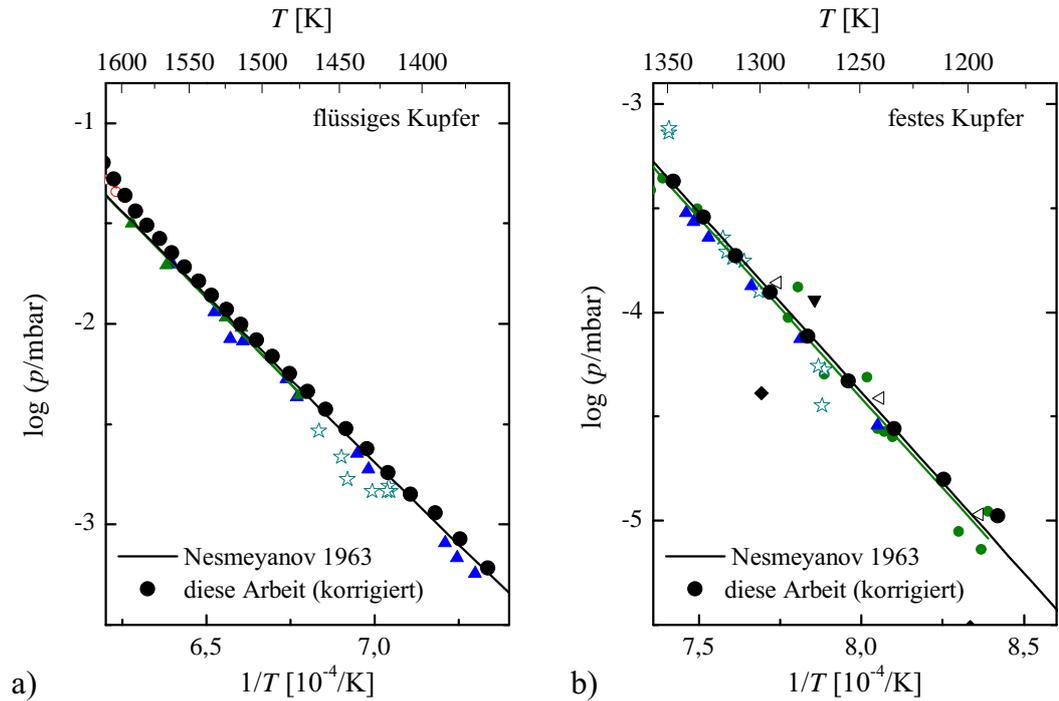
**Abbildung 6.2:** Abweichungen der gemessenen Dampfdruckdaten von Kupfer von den Literaturdaten [78]: a) Druckabweichung und b) Temperaturabweichung.

im gemessenen bzw. berechneten Dampfdruck<sup>1</sup>. Um die Abweichungen genauer zu untersuchen, wurde zuerst über alle Werte bei einer bestimmten Temperatur gemittelt. Anschließend wurde zum einen aus den gemessenen Dampfdruckdaten mit den Dampfdruckkurven von Nesmeyanov für jeden Messpunkt eine korrigierte Temperatur berechnet (siehe Abb. 6.2 b)) und zum anderen die gemessenen Dampfdrücke mit den nach den Gleichungen (6.2) und (6.3) berechneten verglichen (Abb. 6.2 a)).

Aus Abb. 6.2 a) ist ersichtlich, dass der gemessene und der berechnete Dampfdruck um einen Faktor zwischen 2 und 4 voneinander abweichen. Erstaunlich ist jedoch, dass diese Abweichung eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Würde der Fehler in der Berechnung des Dampfdrucks liegen, so würde man einen konstanten Faktor erwarten. Betrachtet man allerdings die beiden Teilbereiche (fest und flüssig) getrennt, so ist die Temperaturabhängigkeit relativ gering. Ein temperaturabhängiger Faktor könnte durch eine Änderung des Strahlprofils mit dem vorherrschenden Druck in der Kammer erklärt werden. Die zu hohen Werte könnten durch eine Kollimierung des Molekülstrahls durch die Öffnung zustande kommen. Beides ist im Bereich solch niedriger Drücke und anhand der bekannten Literatur jedoch unwahrscheinlich [119]. Die korrigierte Temperatur weist auf eine zu niedrige Temperatur und daher fehlerhafte Temperatureichung hin. Im Vergleich zu früheren Messungen [43], konnte die Temperaturmessung erheblich verbessert werden. Jedoch stellt der Stiel des Tiegels noch eine Wärmebrücke dar, die zu einem Temperaturgradienten im Tiegel führt und die beobachteten Temperaturabweichungen verursacht.

<sup>1</sup>Verschiebung der Kurve entlang der y-Achse.

## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.3:** Korrigierte Messergebnisse (schwarze Punkte) zum Dampfdruck von Kupfer zusammen mit den Literaturdaten [78, 79]: a) Verdampfung aus der flüssigen Phase und b) Sublimation aus der festen Phase.

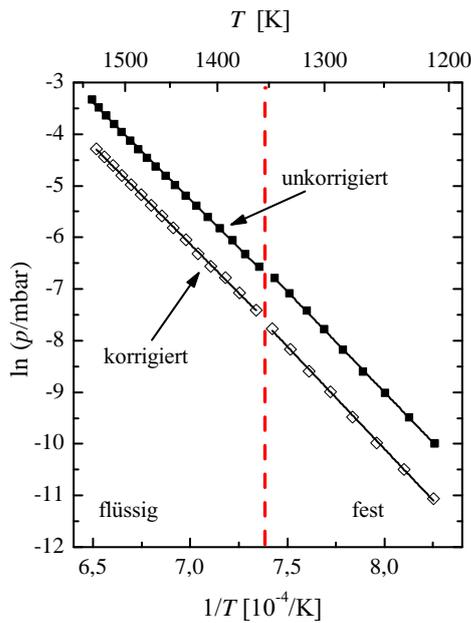
Im Weiteren wird mit der korrigierten Temperatur  $T_{\text{korr}}$ , die durch lineare Regression im Bereich 1200-1500 K bestimmt wurde, weiter gearbeitet werden (siehe Abb. 6.2 b)). Diese ist gegeben durch

$$T_{\text{korr}} [\text{K}] = 26,4 + 1,01566 \cdot T_{\text{meas}}. \quad (6.4)$$

Daraus ergibt sich der korrigierte Dampfdruck zu

$$p_{\text{eq,korr}} = p_{\text{eq,meas}} \sqrt{\frac{T_{\text{korr}}}{T_{\text{meas}}}}. \quad (6.5)$$

Die korrigierten Dampfdruckwerte werden in Abb. 6.3 zusammen mit den Literaturdaten gezeigt. Um die thermodynamischen Größen zu ermitteln, wurden sowohl an die korrigierten als auch an die unkorrigierten Daten die Clausius-Clapeyron-Gleichung angepasst (siehe Abb. 6.4). Die daraus erhaltenen *Fit*-Parameter sind in Tabelle 6.1 angegeben. Aus der Steigung  $A$  lässt sich nun direkt die Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie bestimmen.



**Abbildung 6.4:** Nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung angepasste Kurven (*Fit*) für die korrigierten und unkorrigierten Messwerte in den zwei Bereichen (fest und flüssig). Die rote Linie stellt den Schmelzpunkt dar.

**Tabelle 6.1:** *Fit*-Parameter der Dampfdruckkurven ( $\ln p = \frac{A}{T} + B$ ) für Kupfer aus Abb. 6.4.

	Temperaturbereich	A	B
unkorrigiert	1200 - 1350 K	$-39031,7 \pm 180,3$	$22,22 \pm 0,14$
korrigiert	1200 - 1350 K	$-39697,1 \pm 425,2$	$21,65 \pm 0,33$
unkorrigiert	1360 - 1540 K	$-37419,1 \pm 197,3$	$20,23 \pm 0,14$
korrigiert	1360 - 1540 K	$-37945,1 \pm 192,7$	$20,43 \pm 0,13$

Diese, sowie die nach Gleichung (3.30) berechneten Standardenthalpien sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die bestimmten Werte für die Sublimationsenthalpie weichen um weniger als 3% von den Literaturwerten (siehe Tabelle 4.3). Die unkorrigierten Werte liegen etwas unterhalb, die korrigierten Werte leicht oberhalb der Literaturwerte.

### 6.1.2 Siliziummonoxid

Die ersten Dampfdruckmessungen wurden mit einem Molybdäntiegel mit einem Loch von 1 mm Durchmesser durchgeführt. Die Temperatur musste dabei auch, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, anhand des Dampfdrucks von Kupfer korrigiert werden. Da in diesen Messungen lediglich ein Deckel verwendet wurde,

**Tabelle 6.2:** Aus den *Fit*-Parametern aus Tabelle 6.1 bestimmte Enthalpien und Literaturdaten für Kupfer in  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

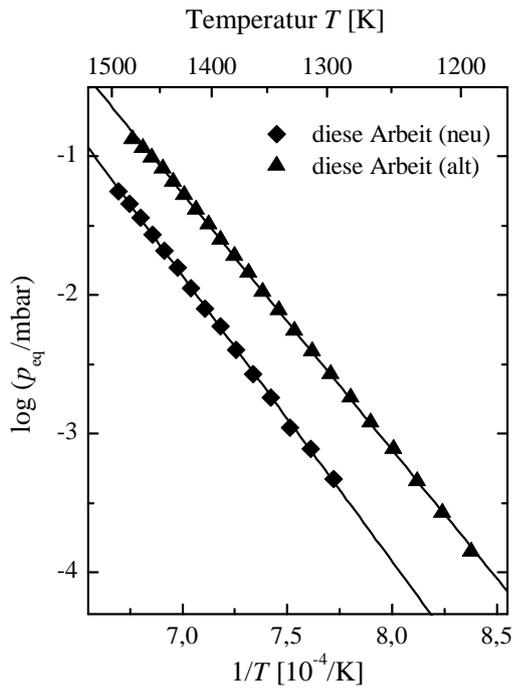
	$\Delta H_{1275}^{\text{subl}}$	$\Delta H_{1430}^{\text{verd}}$	$\Delta H_{298}^{\text{subl}}$	$\Delta H_{298}^{\text{verd}}$	$\Delta H_{298}^{\text{schmelz}}$
unkorr.	$324,5 \pm 1,5$	$311,1 \pm 1,6$	$331,1 \pm 1,5$	$321,1 \pm 1,6$	$10,0 \pm 2,2$
korr.	$335,5 \pm 3,1$	$315,5 \pm 1,6$	$342,2 \pm 3,1$	$324,5 \pm 1,6$	$17,7 \pm 3,5$

musste der jeweilige Verdampfungskoeffizient nach Gleichung (4.8) bestimmt werden. Diese Ergebnisse werden im weiteren Verlauf mit **alt** bezeichnet. Eine genauere Beschreibung der Messung und der Temperaturkorrektur findet sich in [43].

Nach zahlreichen Verbesserungen wurde erneut eine Dampfdruckmessung von SiO und Kupfer durchgeführt. Diesmal mit einem Tiegel mit drei verschiedenen Lochgrößen und aus Tantal. Dies erlaubte es zusätzlich den Verdampfungskoeffizienten  $\alpha$  aus den Messungen zu bestimmen. Die Temperatur musste anhand der Kupferdaten korrigiert werden, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert. Auf die Korrektur wurde im vorherigen Abschnitt im Detail eingegangen. Die Temperaturabweichungen waren dabei wesentlich geringer als bei den alten Messungen. Es hat sich allerdings herausgestellt, dass am Tiegel ein Temperaturgradient vorliegt, da kondensiertes Material am Deckel und am Stiel innerhalb des Tiegels festgestellt wurde. Diese Messung wird im Folgenden als **neu** bezeichnet.

Die Ergebnisse der beiden Messungen sind in Abb. 6.5 dargestellt. Die neue Messung liegt dabei unterhalb der alten Messung. Dies könnte zwei Ursachen haben. Zum einen eine Minderung des gemessenen Massenverlustes durch Kondensation am Deckel und damit einer Verminderung der Lochgröße bei der neuen Messung. Zum anderen könnte das Tiegelmateriale einen Einfluß auf die Verdampfungseigenschaften haben. Die Verdampfung von Molybdän selbst kann bei diesen Temperaturen ausgeschlossen werden, allerdings könnte die Sauerstoff fugazität innerhalb des Tiegels sehr unterschiedlich sein. Die zusätzliche Verwendung eines Massenspektrometers zur Analyse der Gasphase wäre in jedem Fall sehr hilfreich. Aus den neuen Messungen konnte zusätzlich der Verdampfungskoeffizient  $\alpha$  bestimmt werden. Die erhaltenen Daten werden in Abb. 6.6 b) mit den Literaturdaten verglichen und bestätigen diese. Der Verdampfungskoeffizient liegt im Bereich zwischen 0,02 und 0,04.

Zur weiteren Analyse wurde an die Daten eine Funktion gegeben durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung angepasst (siehe Abb. 6.5). Die daraus



**Abbildung 6.5:** Alte und neue, korrigierte Messergebnisse zum Dampfdruck von SiO. Die Geraden wurden durch lineare Regression bestimmt. Die Daten aus den neuen Messungen liegen unterhalb derer für die alten Messungen.

erhaltenen *Fit*-Funktionen sind gegeben durch

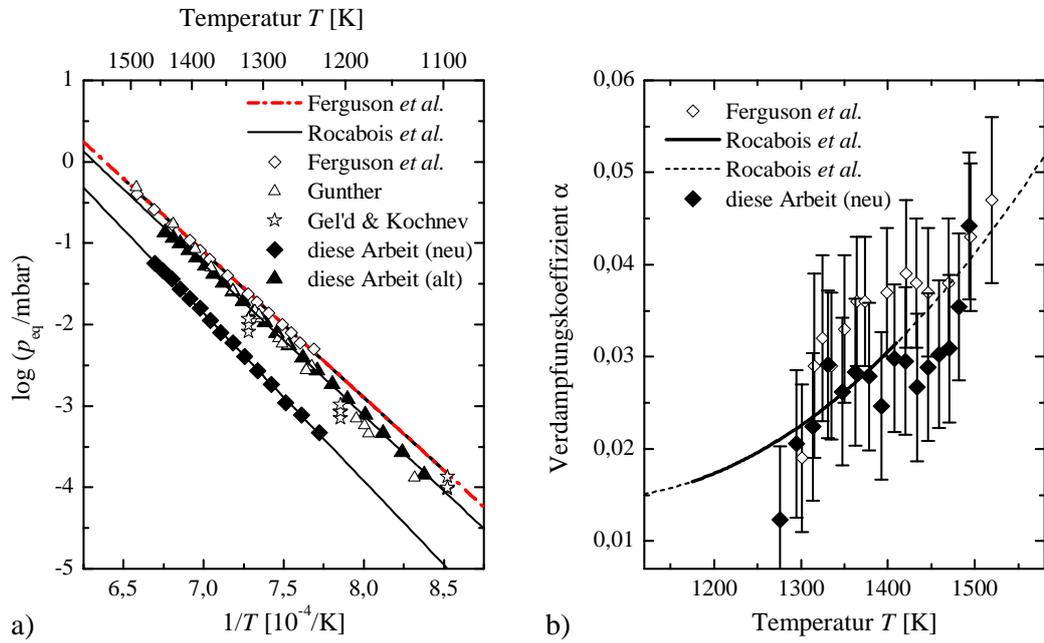
$$\log p_{\text{eq}} = -20588 \frac{1}{T} + 12,55 \quad (\text{neu}) \quad (6.6)$$

$$\log p_{\text{eq}} = -18522 \frac{1}{T} + 11,70 \quad (\text{alt}). \quad (6.7)$$

Aus der Steigung lässt sich direkt die thermodynamisch relevante Sublimationsenthalpie bestimmen. Diese sowie die nach Gleichung (3.30) berechneten Standardenthalpien sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die aus den alten Messungen erhaltenen Werte stimmen gut mit den Literaturdaten in Tabelle 4.1 überein. Die aus den neuen Messungen liegen allerdings um einiges höher.

In Abb. 6.6 a) werden die gemessenen Dampfdrücke mit den Literaturdaten verglichen. Die alten Messungen liegen dabei sehr nahe an denen in der Literatur publizierten Messungen. Die neuen Messungen hingegen weichen davon ab und deuten auf einen niedrigeren Dampfdruck hin. Da die Messungen aus der Literatur auch mit unterschiedlichen Tiegelmaterialien durchgeführt wurden, kann der Einfluß des Tiegelmaterials ausgeschlossen werden. Die Gründe für die Abweichung sind im Temperaturgradienten und der daraus resultierenden Kondensation am Deckel und am Stiel des Tiegels zu suchen. Dieses Problem

## 6 Ergebnisse

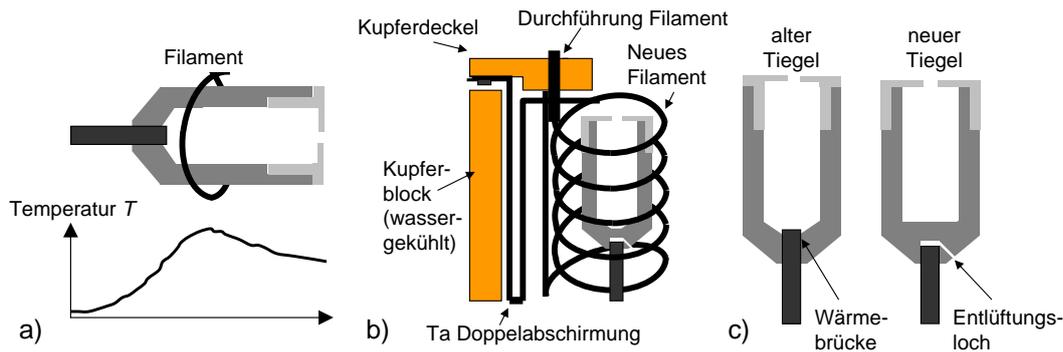


**Abbildung 6.6:** a) Vergleich der korrigierten, gemessenen Dampfdruckdaten zu SiO mit den Messungen aus der Literatur [73–76]. b) Vergleich der korrigierten, gemessenen Verdampfungskoeffizienten von SiO mit den Daten aus der Literatur [73, 76].

**Tabelle 6.3:** Aus den *Fit*-Funktionen bestimmte Sublimationsenthalpien für SiO in  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Messung	$\Delta H_{1330}^{\text{subl } a}$	$\Delta H_{1400}^{\text{subl}}$	$\Delta H_{298}^{\text{subl}}$
alt	$354,6 \pm 1,1$	-	$366,0 \pm 1,1$
neu	-	$394,2 \pm 2,4$	$406,6 \pm 2,4$

<sup>a</sup>subl $\hat{=}$ Sublimation.



**Abbildung 6.7:** a) Darstellung des Temperaturverlaufs am Tiegel. b) Verbesserungsvorschläge für die Ofenkonstruktion durch eine zusätzliche Wärmeabschirmung und ein neues Filament am Ofen und c) Verbesserungsvorschlag zur Tiegelkonstruktion.

kann durch einen Umbau des Ofens gelöst werden. In Abb. 6.7 a) ist der vermutete Temperaturgradient am Tiegel grafisch dargestellt. Eine Ursache ist das verwendete Filament. Dadurch, dass es nur einmal um den Tiegel gewunden ist, kommt es direkt am Filament zu einem Maximum im Temperaturverlauf. Ein weiteres Problem stellt der Stiel des Tiegels dar. Er fungiert als Wärmebrücke und führt zu einem starken Temperaturabfall. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen, muss der Tiegel umgebaut werden, sodass der Stiel keinen direkten Kontakt mehr zum Material hat. Zudem sollte der Stiel so dünn wie möglich sein, um die Wärmeableitung zu minimieren (siehe Abb. 6.7 c)). Außerdem muss der Ofen selbst geändert werden. Der geplante Umbau ist in Abb. 6.7 b) zu sehen. Durch ein längeres Filament mit mehreren Windungen wird nicht nur der Tiegel gleichmäßiger, sondern auch der Stiel mit geheizt. Des Weiteren soll eine zusätzliche Wärmeabschirmung den Strahlungsverlust verringern. Dadurch sollte eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Tiegel zu erreichen sein. Beide Verbesserungen sind bereits in Arbeit.

### 6.1.3 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem entwickelten Aufbau, die Bestimmung von Dampfdrücken und Verdampfungskoeffizienten möglich ist. Der Aufbau wurde hierfür stetig weiter entwickelt und eine Vielzahl der auftretenden Probleme konnten beseitigt werden. Im Rahmen des vorher diskutierten Temperaturgradienten konnten die Messungen reproduziert werden. Durch die Temperatureichung mittels des Dampfdrucks von Kupfer wurden die aus der Literatur bekannten Daten zu  $\text{SiO}$  bestätigt. Sowohl der Dampfdruck als

## 6 Ergebnisse

auch die Verdampfungskoeffizienten stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein. Der Verdampfungskoeffizient von SiO liegt für Temperaturen zwischen 1300 K und 1500 K im Bereich zwischen 0,02 und 0,04. Solch kleine Werte weisen auf eine hohe energetische Barriere hin, die den Verdampfungsprozess behindert.

Die zurzeit besten Daten zu SiO stellen nach Ansicht des Autors die Arbeiten von Ferguson *et al.* [76] und Rocabois *et al.* [73] bereit. Der hier vorgestellte Aufbau hat jedoch das Potential die Messbereiche der genannten Arbeiten um mindestens zwei Größenordnungen zu übertreffen und wäre somit in der Lage die Literaturdaten zu ergänzen. An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass Experimente dieser Art aufgrund der vielen Parameter sehr diffizil sind [120] und es daher sehr wenige Arbeitsgruppen gibt die sich mit der Bestimmung von Dampfdrücken beschäftigen.

## 6.2 Infrarotmessungen

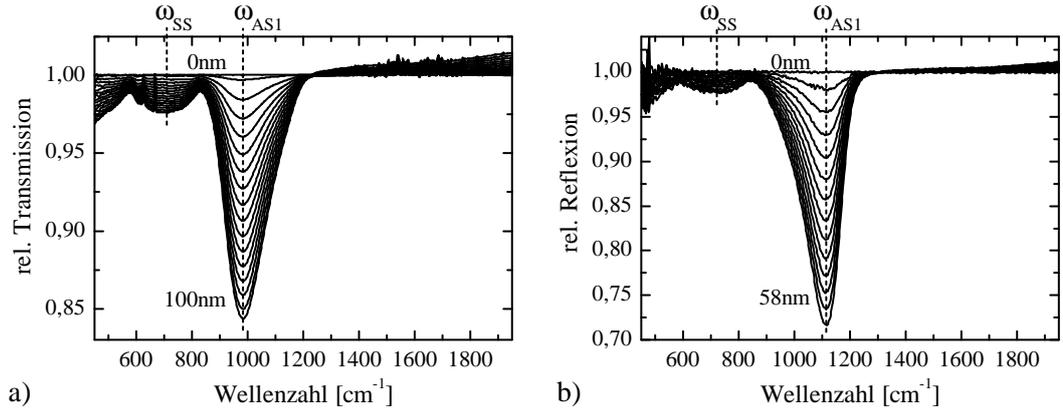
Als Erstes werden die Spektren, die während der Kondensation beim Verdampfen von SiO aufgenommen wurden, diskutiert und anschließend auf den Vergleich mit den beim Verdampfen von SiO<sub>2</sub> entstandenen Spektren eingegangen. Da die Filme für Transmissionsmessungen auf Silizium aufgedampft wurden, spielt für die ersten Lagen der kondensierenden SiO-Moleküle die Wechselwirkung mit der Si(111)-Oberfläche eine Rolle. Dies konnte in den IR-Spektren ultra dünner Filme beobachtet werden. Als Nächstes wird auf die temperaturabhängigen Messungen an SiO-Filmen eingegangen, zum einen auf die Unterschiede beim Aufdampfen auf ein geheiztes oder gekühltes Substrat und zum anderen auf die Veränderungen durch das Tempern der Filme. Im zweiten Teil werden die Filme, die bei der Verdampfung von Forsterit entstanden sind, diskutiert. Im letzten Abschnitt wird auf die IR-Spektren einzelner Forsterit-Teilchen eingegangen. Diese wurden mit dem IR-Mikroskop untersucht.

### 6.2.1 Siliziummonoxid-Filme

Siliziummonoxid-Filme wurden durch die Verdampfung von kommerziell erhältlichem Siliziummonoxid<sup>1</sup> aus einer Ta-Knudsenzelle hergestellt. Dabei wurde die Kondensation der SiO-Moleküle auf einem Silizium-Substrat (Si(111)) bei Transmissionsmessungen und auf einem Tantalsubstrat bei Reflexionsmessungen *in situ* untersucht. In Abb. 6.8 werden in a) die Transmissions- und in b) die Reflexionsspektren mit zunehmender Schichtdicke gezeigt. Das erste (oberste) Spektrum entspricht dabei einer Schichtdicke von 0 nm und stellt wie erwartet eine 100%-Linie dar. In den Transmissionspektren entwickeln sich mit zunehmender Schichtdicke zwei deutliche Peaks. Der starke Peak bei etwa  $984 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  kann der asymmetrischen Streckschwingung (AS1) des Sauerstoffatoms gegen die Siliziumatome zugeordnet werden und der schwache Peak bei etwa  $710 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen Streckschwingung der Siliziumatome [19]. Ein weiterer Peak bei etwa  $380 \text{ cm}^{-1}$ , verursacht durch die Schaukelschwingung (R), kann nur erahnt werden [64]. Der AS1-Peak bei  $984 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  weist außerdem eine starke Asymmetrie auf, die im Zusammenhang mit der dielektrischen Funktion im nächsten Abschnitt diskutiert wird. Des Weiteren hängen die Peakpositionen für die hier gezeigten Schichtdicken ( $d \gg 1 \text{ nm}$ ) nicht von der Schichtdicke ab und die Filme haben bereits bei wenigen Nanometern die *bulk*-optischen Eigenschaften erreicht. Die beiden schmalen Linien bei

<sup>1</sup>NoaHtechnologies Corporation, Silicon Monoxide, SiO, 99.99% pure, -325 mesh, CAS no. 10097-28-6.

## 6 Ergebnisse

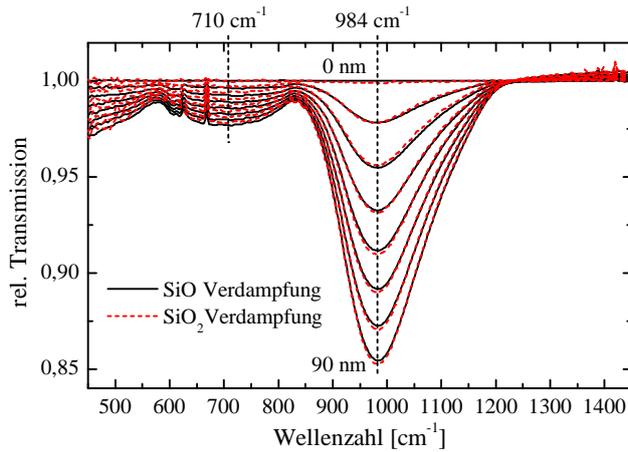


**Abbildung 6.8:** a) Relative Transmissionsspektren ( $\phi = 0^\circ$ ) von SiO auf Si(111). Zwischen zwei Spektren wurden etwa 6,2 nm aufgedampft. b) Relative Reflexionsspektren ( $\phi = 72,5^\circ$ ) von SiO auf Ta. Zwischen zwei Spektren wurden etwa 4,5 nm aufgedampft. In beiden Messungen ist nur jedes zweite aufgenommene Spektrum gezeigt.

etwa 650 cm<sup>-1</sup> und die Banden bei etwa 1600 cm<sup>-1</sup> werden durch die zeitliche Änderung der CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentration im Strahlengang außerhalb der UHV-Kammer verursacht.

In den Reflexionsspektren entwickeln sich ebenfalls zwei deutliche Peaks. Die Schwingungsfrequenzen liegen wie erwartet höher, beim Maximum von  $\text{Im}(1/\epsilon)$ . Bei starken Oszillatoren sind diese durch die Nullstellen von  $\epsilon$  und somit durch die LO-Mode bestimmt. Wie bereits diskutiert, sind diese auf die Anregung eines Oberflächen-Phonon-Polaritons zurückzuführen, dessen Frequenz bei schwachen oder mehreren, sich überlappenden Oszillatoren durchaus von den LO-Moden abweichen kann. Sie werden daher im Folgenden stets als Berreman(BM)-Moden bezeichnet (siehe Abschnitt 2.1.2). Die BM-Mode der AS1-Schwingung liegt bei etwa  $1113 \pm 4$  cm<sup>-1</sup> und die der schwachen SS-Schwingung, deren Frequenz aufgrund des Rauschens nicht exakt zu bestimmen ist, im Bereich zwischen 700 cm<sup>-1</sup> und 750 cm<sup>-1</sup>. Des Weiteren ist die Reflexionsänderung bei gleicher Schichtdicke wesentlich stärker als bei Transmissionmessungen, was auf den geometrischen Verstärkungsfaktor  $2 \frac{\sin^2 \phi}{\cos \phi} \approx 6,0$  zurückzuführen ist (siehe Gleichung 2.46).

Der Anstieg der Transmission auf Werte über 100% im Bereich oberhalb von 1200 cm<sup>-1</sup> beruht auf der Wirkung des aufgedampften Filmes als Antireflexionsbeschichtung, da der Brechungsindex von SiO in diesem Bereich zwischen dem von Silizium  $n_s$  und Luft  $n_0$  liegt. Dieser Effekt ist maximal, wenn für den Brechungsindex der Zwischenschicht  $n = \sqrt{n_0 n_s} \approx 1,85$  [121] gilt



**Abbildung 6.9:** Ausgewählte Transmissionsspektren ( $\phi = 0^\circ$ ) gemessen während der Kondensation von verdampftem SiO und SiO<sub>2</sub>. Zwischen zwei aufeinander folgenden Spektren wurden etwa 12,9 nm aufgedampft. Die Gesamtschichtdicke beträgt 90 nm.

und ist im sichtbaren Spektralbereich besonders stark. Der Brechungsindex von SiO ( $n = 1,9$ ) liegt nahe dem optimalen Wert und erklärt, weshalb SiO- und SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen häufig als Antireflexionsbeschichtungen, z. B. bei Solarzellen, eingesetzt wurden.

Nachdem die in den Spektren beobachteten Eigenschaften bisher eher qualitativ diskutiert wurden, um einen Überblick zu schaffen, wird in den kommenden Abschnitten auf die einzelnen Aspekte im Detail eingegangen.

### 6.2.1.1 SiO- und SiO<sub>2</sub>-Verdampfung

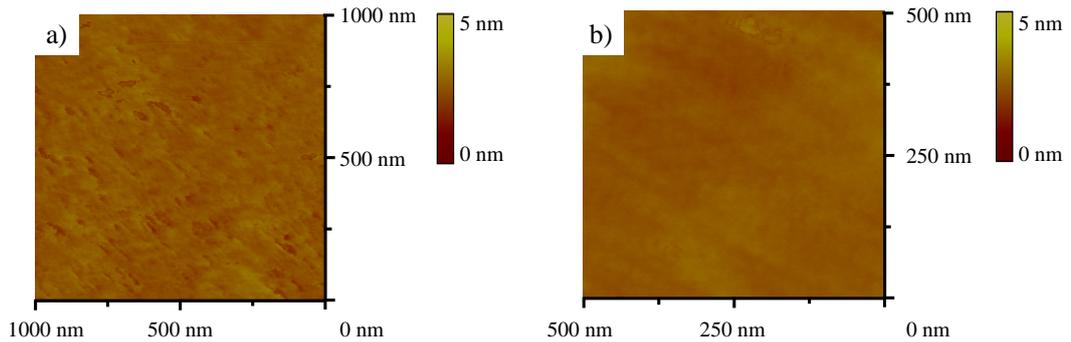
In dieser Arbeit wurden Siliziummonoxid und Siliziumdioxid<sup>1</sup> verdampft und die IR-Spektren der dabei kondensierten Filme beobachtet. Da die Verdampfungsprozesse unterschiedlich sind



sollte man eigentlich auch unterschiedliche IR-Spektren erwarten. Allerdings stellte sich heraus, dass in beiden Fällen reine SiO-Filme entstehen. Für beim Verdampfen von SiO<sub>2</sub> kondensierten Filme können aufgrund der Instabilitäten des Verdampfers keine Schichtdicken angegeben werden.

<sup>1</sup>Merck, grain size 0.2-0.8 mm, CAS no. 14808-60-7.

## 6 Ergebnisse



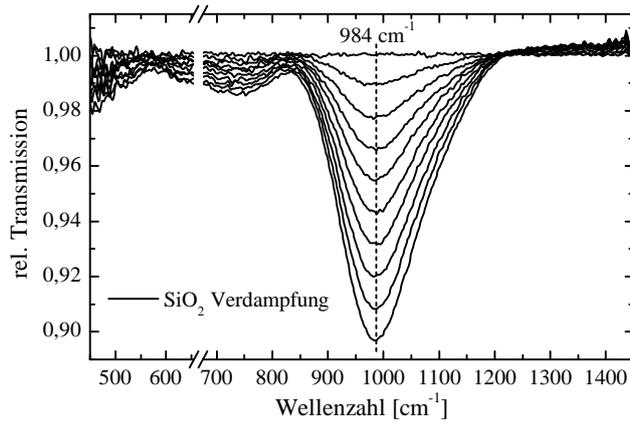
**Abbildung 6.10:** AFM-Aufnahmen eines etwa 50 nm dicken SiO-Filmes a) aufgedampft auf einen Si(111)-Wafer ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) und b) aufgedampft auf einen Ge(100)-Wafer ( $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ).

### Transmission

In Abb. 6.9 ist die relative Transmission der bei der Verdampfung von SiO und SiO<sub>2</sub> kondensierten Filme bis zu einer durchschnittlichen Filmdicke von 90 nm zu sehen. Zwischen den Spektren zur SiO-Verdampfung und zur SiO<sub>2</sub>-Verdampfung sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die asymmetrische Streckschwingung (AS1) liegt bei  $984 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische Streckschwingung bei  $710 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei den entstandenen Filmen in beiden Fällen um stöchiometrische SiO-Filme handelt. Demnach wird der beim Verdampfungsprozess von SiO<sub>2</sub> zusätzlich entstehende Sauerstoff bei einer Substrattemperatur von 300 K nicht adsorbiert und nicht in den Film mit eingebaut. Der Haftkoeffizient von O<sub>2</sub> auf einer Si-Oberfläche liegt für diese Temperatur zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-4}$  [122, 123], so dass die Adsorption von O<sub>2</sub> an der Si-Oberfläche vernachlässigbar ist im Vergleich zur SiO-Adsorption. Auf dem aufwachsenden SiO-Film scheint die Adsorption von O<sub>2</sub> noch geringer zu sein. Dies unterstützt die Beobachtung, dass SiO-Pulver an Luft nicht oxidiert, sondern eine metastabile Phase bildet, deren Stöchiometrie beibehalten bleibt. Des Weiteren kann bei der Verdampfung von SiO<sub>2</sub> der Verdampfungsprozess (6.10) in sehr guter Näherung vernachlässigt werden. Die AFM-Aufnahme eines SiO-Filmes auf einem Silizium-Substrat in Abb. 6.10 a) zeigt, dass der Film sehr glatt ist. Der Wert des RMS<sup>1</sup>, ein Maß für die Rauigkeit des Filmes, beträgt lediglich 0,17 nm.

In Abb. 6.11 wird eine weitere Messung gezeigt, bei der Germanium als Substrat verwendet wurde. Dort wird der gleiche spektrale Verlauf beobachtet.

<sup>1</sup>RMS - *Root mean square.*



**Abbildung 6.11:** Relative Transmissionsspektren ( $\phi = 0^\circ$ ), gemessen während der Kondensation von verdampftem SiO<sub>2</sub> auf Ge(100). Aufgrund der Instabilität des Verdampfers können keine Angaben zur Schichtdicke gemacht werden.

Folglich sind die beobachteten IR-Spektren vom verwendeten Substrat unabhängig, was besonders bei der Bestimmung der dielektrischen Funktion des Filmes wichtig ist. Auch hier zeigt die AFM-Aufnahme in Abb. 6.10 b), dass der Film sehr glatt ist. Wie im übernächsten Abschnitt gezeigt wird, spielt die Wechselwirkung mit dem Substrat nur bei sehr dünnen Filmen mit einer Schichtdicke  $d < 2$  nm eine Rolle.

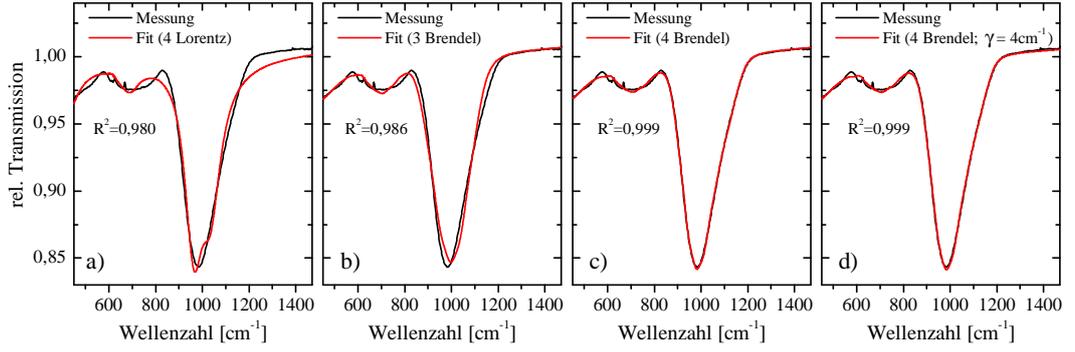
### Dielektrische Funktion

Aus den Transmissionsspektren der aufgedampften Filme lassen sich die dielektrischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub> bestimmen. Hierzu wurde für die dielektrische Funktion ein Oszillatormodell angenommen und die Parameter wurden durch Anpassen der simulierten an die gemessene relative Transmission im Bereich zwischen  $450 \text{ cm}^{-1}$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  mit SCOUT ermittelt. In Abb. 6.12 ist der Vergleich zwischen verschiedenen Modellen zu sehen.

Zuerst wurde versucht ein Lorentz-Oszillatormodell<sup>1</sup> zu verwenden, jedoch war es weder mit 3 noch mit 4 Oszillatoren möglich die Messungen zufriedenstellend zu beschreiben. Die ersten drei Oszillatoren dienen zur Beschreibung der R, SS und AS1-Moden, wobei die Resonanzfrequenz des Oszillators zur Beschreibung der R-Mode, die außerhalb des Messbereichs liegt, auf  $380 \text{ cm}^{-1}$  und  $\epsilon_\infty$  auf 3,61 gesetzt wurden [67]. Der vierte Oszillator wurde hinzugefügt, um die Asymmetrie des starken AS1-Peaks zu beschreiben. Lorentz-Oszillatoren sind eher zur Beschreibung kristalliner Festkörper geeignet und nicht von amorphen Systemen. Deshalb wurde das durch Gleichung (2.32) auf Seite 13 gegebene Brendel-Modell verwendet. Durch die Gaußverteilung von Lorentz-Oszillatoren kann dem amorphen Charakter der Filme Rechnung getragen werden und die

<sup>1</sup>siehe Gleichung (2.31) auf Seite 12.

## 6 Ergebnisse

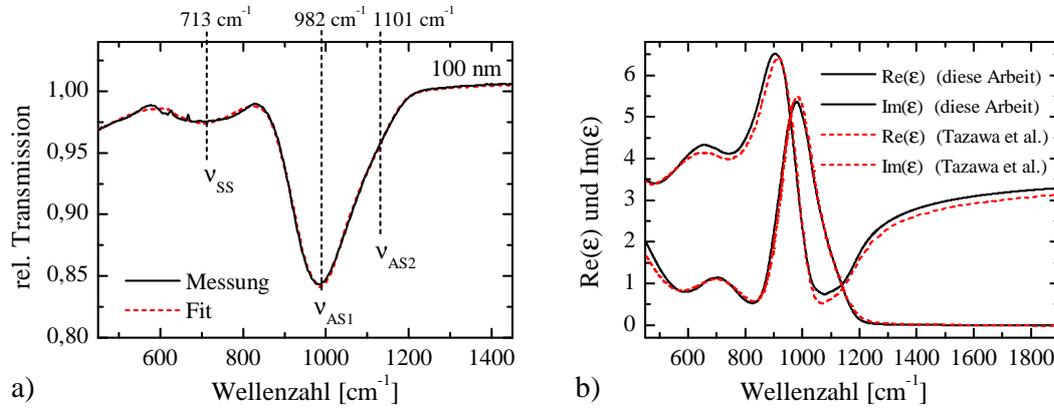


**Abbildung 6.12:** Gemessenes und angepasstes (*Fit*) Transmissionsspektrum eines 100 nm dicken SiO-Filmes mit a) 4 Lorentz-Oszillatoren, b) 3 Brendel-Oszillatoren, c) 4 Brendel-Oszillatoren und d) 4 Brendel-Oszillatoren, wobei die Dämpfung der Oszillatoren auf  $\gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt wurde. Zusätzlich ist noch das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die *Fits* angegeben.

Verwendung dieses Modells resultiert bereits bei 3 Oszillatoren (siehe b)) in einer wesentlich besseren Übereinstimmung, wie auch am Bestimmtheitsmaß  $R^2$  zu erkennen ist, das wie folgt berechnet wurde:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{\omega} (T_{\text{exp}}(\omega) - T_{\text{sim}}(\omega))^2}{\sum_{\omega} (T_{\text{exp}}(\omega) - \bar{T}_{\text{exp}})^2}. \quad (6.11)$$

Dabei ist  $\bar{T}_{\text{exp}}$  der über alle Frequenzen gemittelte Wert der gemessenen Transmission. Allerdings ist das Modell noch immer nicht in der Lage die Asymmetrie des AS1-Peaks zu beschreiben. Daher wurde ein zusätzlicher Oszillator eingeführt, der bei etwa  $1100 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Ein weiteres Problem stellten die bei der Anpassung (*Fit*) erhaltenen unphysikalisch niedrigen Werte für die Dämpfung  $\gamma$  dar. Bei gaußförmigen Peaks ist es nicht möglich  $\gamma$  zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde dieser Parameter auf  $4 \text{ cm}^{-1}$ , der Auflösung des Spektrometers fixiert. Der dadurch erhaltene *Fit* wird in Abb. 6.13 a) gezeigt und hat ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,999. Die dazugehörige dielektrische Funktion stimmt sehr gut mit den neuesten Messungen von Tazawa *et al.* [68], erhalten aus IR-Ellipsometriemessungen, überein (siehe Abb. 6.13 b)). Die erhaltenen *Fit*-Parameter sind in Tabelle 6.4 angegeben und wurden für alle weiteren Simulationen von SiO in dieser Arbeit verwendet.



**Abbildung 6.13:** a) Messung und *Fit* eines 100 nm dicken SiO-Filmes mit 4 Brendel-Oszillatoren mit festgelegter Dämpfung von  $\gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$ . b) Aus a) erhaltene dielektrische Funktion von SiO im Vergleich zu den neuesten Literaturdaten [68].

**Tabelle 6.4:** Aus dem in Abb. 6.13 a) gezeigten *Fit* erhaltene Parameter für die dielektrische Funktion von SiO nach Gleichung (2.32). Die Dämpfung  $\gamma$  der Oszillatoren wurde auf  $4 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt. Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

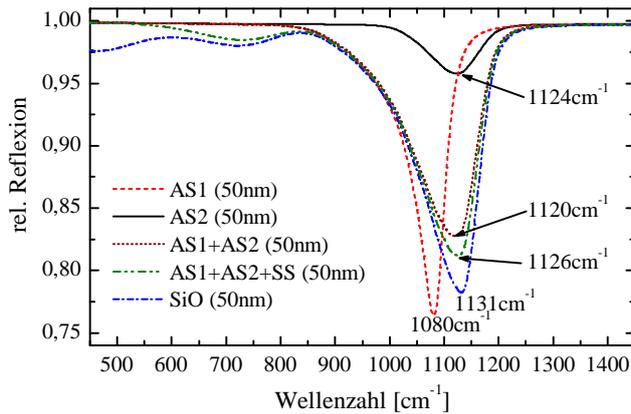
Mode	$\omega_0$	$\Omega$	$\sigma$
R	380	461	127.1
SS	713	298	73.4
AS1	982	699	57.4
AS2	1101	305	44.9
$\epsilon_\infty = 3.61^a$			

<sup>a</sup>Für  $\epsilon_\infty$  wurde der Literaturwert aus [67] verwendet.

### Asymmetrie des AS1-Peaks

Um die starke Asymmetrie des AS1-Peaks bei  $984\text{ cm}^{-1}$  zu beschreiben wurde ein zusätzlicher Oszillator (AS2) bei  $1101\text{ cm}^{-1}$  verwendet, analog zum Vorgehen bei der Beschreibung von  $\text{SiO}_2$ -Filmen [69, 124]. Bei  $\text{SiO}_2$ -Filmen ist jedoch, im Gegensatz zu  $\text{SiO}$ , eine deutlich ausgebildete Schulter oberhalb des AS1-Peaks bei etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  zu sehen (siehe Abb. 4.3 auf Seite 43). Kirk [69] führt diese Schulter auf eine Schwingung zurück, bei der benachbarte Sauerstoffatome gegenphasig schwingen. Weiter schreibt er, dass die Kopplung dieser beiden Moden (AS1 und AS2) zu einer inversen LO-TO-Aufspaltung der AS2-Mode führt und erklärt dadurch die invertierte Asymmetrie, die in Reflexionsmessungen beobachtet wird. Allerdings widerspricht dies, wie in Abschnitt 2.1.1.4 abgeleitet wurde, dem einfachen Verhalten von Phononen, bei denen stets die LO-Mode höherfrequent als die TO-Mode liegt [125, 126]. Der Ausgangspunkt von Kirk besteht in der Annahme, dass bei IR-Reflexionsmessungen die LO-Moden beobachtet werden können. Die beobachteten Peaks (Berreman-Moden) entsprechen im Allgemeinen jedoch nicht den LO-Frequenzen, die man bei Neutronenstreuexperimenten beobachten würde, sondern sind einem rein optischen Effekt zuzuordnen, der bei dünnen Filmen durch die Randbedingungen zustande kommt [22]. Durch die Breite der Oszillatoren bei  $\text{SiO}$  kommt es durch deren Wechselwirkung zu starken Abweichungen von der tatsächlichen LO-Mode. Dies ist in Abb. 6.14 verdeutlicht, in der die relative Reflexion für die einzelnen Oszillatoren sowie verschiedene Kombinationen für einen  $50\text{ nm}$  dicken Film simuliert wurde. Aus den Simulationen wird ersichtlich, dass bereits ein einzelner breiter Oszillator eine starke Asymmetrie in der Energieverlustfunktion bzw. der relativen Reflexion hervorruft. Durch die Hinzunahme weiterer Oszillatoren zu dem starken AS1-Oszillator kommt es zur Verschiebung des beobachteten Frequenzminimums von anfänglich  $1080\text{ cm}^{-1}$  für den AS1-Oszillator alleine bis auf letztlich  $1131\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{SiO}$ . Dies zeigt, dass die beobachtete Berreman-Mode ein Resultat aus der Wechselwirkung aller Oszillatoren ist, hervorgerufen durch deren Breite und Form. Der simulierte Wert für die Berreman-Mode der AS1-Schwingung von  $1131\text{ cm}^{-1}$  liegt nahe dem tatsächlich beobachteten Wert und wird im nächsten Abschnitt näher diskutiert.

Eine weitere Ursache für die Asymmetrie des AS1-Peaks könnten Parameterfluktuationen auf mikroskopischer Ebene sein [127]. Da es sich um ein amorphes Material handelt, sind die Bindungsparameter, Kraftkonstante  $\alpha$  und Bindungswinkel  $\phi$  vermutlich normalverteilt und führen im einfachsten Fall zu einer Normalverteilung der *bare mode*  $\omega_0$ . Eine dielektrische Funktion, die solche Effekte berücksichtigt und die Kramers-Kronig-Relation erfüllt, ist dem Autor dieser Arbeit allerdings nicht bekannt.



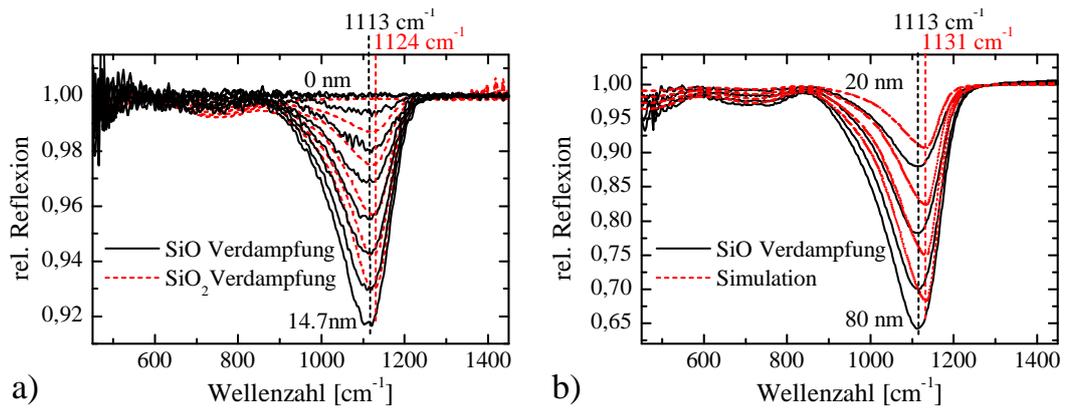
**Abbildung 6.14:** Simulierte relative Reflexionsspektren ( $\phi = 73,6^\circ$ ) für einen 50 nm dicken Film auf einem Tantalsubstrat mit unterschiedlichen Kombinationen der Oszillatoren von SiO aus Tabelle 6.4.

## Reflexion

In Abb. 6.15 a) wird die relative Reflexion der bei SiO- und SiO<sub>2</sub>-Verdampfung auf einem Ta-Substrat kondensierten Filme gezeigt. Zwischen zwei Spektren wurden jeweils 2,1 nm aufgedampft. Im Gegensatz zu den Spektren bei SiO-Verdampfung sind die Spektren bei SiO<sub>2</sub>-Verdampfung nicht *in situ* aufgenommen. Die Probe musste zwischen Messung und Aufdampfprozess stets gedreht werden. Dies führt zu weniger verlässlichen Relativmessungen, da es schwer ist die exakte Position wiederzufinden. Die Asymmetrie der AS1-Mode ist, wie in Abb. 6.14 gezeigt wurde, direkt auf die Breite der Oszillatoren zurückzuführen. Außerdem ist die Frequenz der AS1-Mode bei SiO-Verdampfung (1113 cm<sup>-1</sup>) im Vergleich zu der bei SiO<sub>2</sub>-Verdampfung (1124 cm<sup>-1</sup>) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Abbildung 6.15 b) zeigt zusätzlich noch den Vergleich mit den simulierten Spektren (dielektrische Funktion aus den Transmissionsmessungen) für die Filmdicken 20 nm, 40 nm, 60 nm und 80 nm, bei denen die Frequenz nochmals höher liegt, nämlich bei 1131 cm<sup>-1</sup>. Die Ursache liegt in der Rauigkeit der aufgedampften Filme. Relative Reflexionsmessungen reagieren besonders sensitiv auf Änderungen der Film-Morphologie. Da das Tantalsubstrat kein Einkristall war und bereits selbst eine sehr raue Oberfläche besaß, wie in der AFM-Aufnahme (Abb. 6.17) zu sehen ist, wurde dadurch das Aufwachsen eines rauen Filmes verursacht.

Um die Rauigkeit zu simulieren, wurde das in Abschnitt 2.1.3 vorgestellte Bruggeman-Modell verwendet. Dazu wurde in Gleichung (2.47)  $\epsilon_{\text{host}} = \epsilon_{\text{SiO}}$  und  $\epsilon_{\text{in}} = 1$  gesetzt und der Füllfaktor  $f$  von 0 auf 0,30 in Schritten von 0,05 erhöht, was einer zunehmenden Rauigkeit entspricht. Das Ergebnis wird in Abb. 6.16 für einen 50 nm dicken SiO-Film auf einem Ta-Substrat gezeigt. Mit zunehmendem Füllfaktor  $f$  wird der beobachtete Peak stärker und verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen. Dies beschreibt somit exakt das Verhalten bzw. die Abweichung

## 6 Ergebnisse

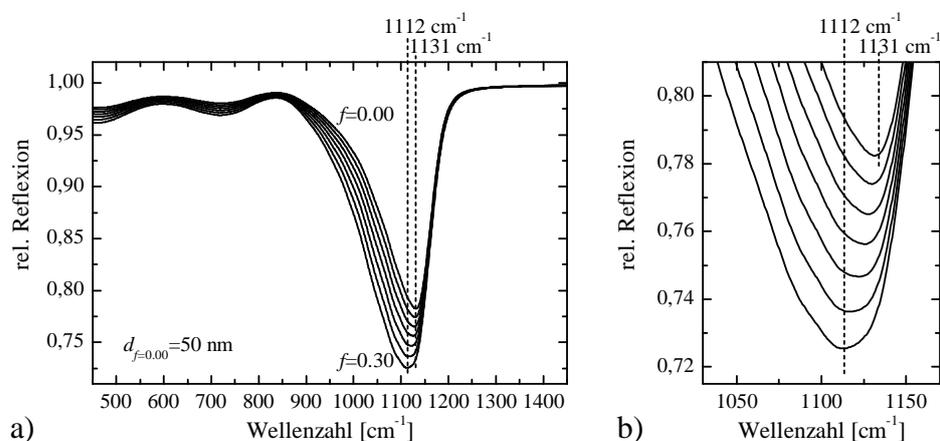


**Abbildung 6.15:** a) Relative Reflexion: Ausgewählte IR-Spektren gemessen während der Kondensation von verdampftem SiO (schwarze durchgezogene Linie) und SiO<sub>2</sub> (rote gestrichelte Linie) auf einem Ta-Substrat. Das letzte Spektrum gehört zu einem 14.7 nm dicken Film und zwischen zwei aufeinander folgenden Spektren wurden jeweils 2.1 nm aufgedampft. b) Vergleich zwischen simulierter und gemessener relativer Reflexion eines SiO-Filmes auf einem Ta-Substrat mit den Filmdicken 20 nm, 40 nm, 60 nm und 80 nm.

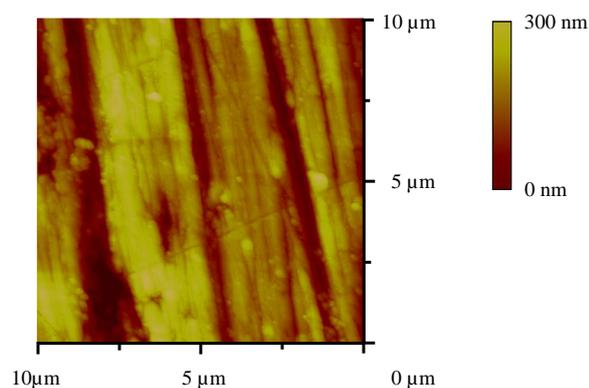
von der Simulation und dem Experiment, die in Abb. 6.15 b) zu sehen ist. Die Verschiebung des Peaks und die Erhöhung der Intensität sind eindeutig auf die erhöhte Rauigkeit des Filmes zurückzuführen. Ein Beweis durch AFM-Aufnahmen war leider nicht möglich, da die Filme stets anschließend für Tempermessungen verwendet wurden. Die Abweichungen zwischen SiO- und SiO<sub>2</sub>-Verdampfung sind dadurch zu erklären, dass wie bereits beschrieben, die SiO<sub>2</sub>-Experimente nicht *in situ* durchgeführt wurden. Daher war bei der SiO<sub>2</sub>-Verdampfung der Winkel unter dem aufgedampft wurde lediglich 17° im Vergleich zu 58° bei der SiO-Verdampfung. Durch den großen Winkel kommt es zu Abschattungseffekten und zu einer nochmals erhöhten Rauigkeit bzw. zu einem höheren Füllfaktor im betrachteten Bruggeman-Modell, was mit einer zusätzlichen Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen einhergeht.

### Transmission ( $\phi = 50^\circ$ )

Bei relativen Transmissionsmessungen unter schrägem Lichteinfall sind nach Gleichung (2.45) sowohl die TO-Moden als auch die Berreman-Moden zu beobachten. In Abb. 6.18 a) sind die Transmissionspektren für einen Einfallswinkel von 50° dargestellt bis zu einer Schichtdicke von 81 nm in Schritten von etwa 5,4 nm. Man sieht, dass sich zusätzlich zu dem Peak bei 984 cm<sup>-1</sup> noch eine Schulter bei etwa 1150 cm<sup>-1</sup> ausbildet. Diese ist auf den zusätzlichen Beitrag

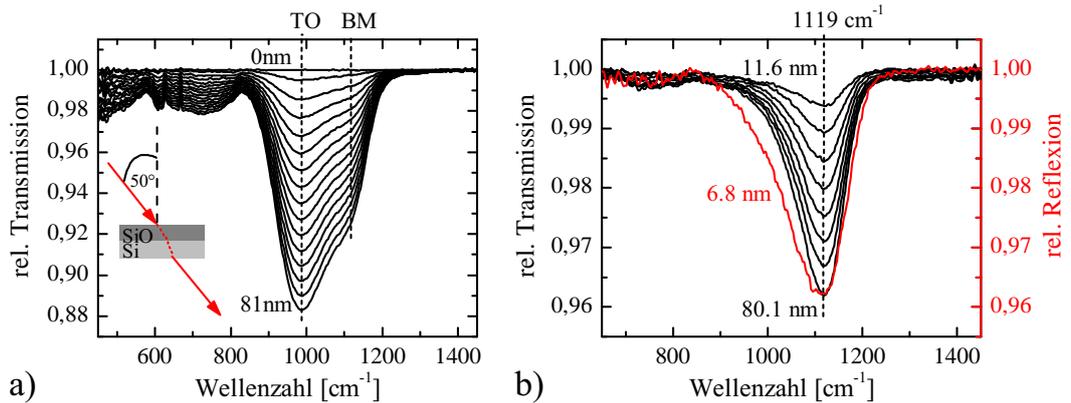


**Abbildung 6.16:** a) Simulation der relativen Reflexion eines rauhen SiO-Filmes (50 nm Dicke) auf einem Tantalsubstrat. Die Rauigkeit wurde mittels des im Text beschriebenen Bruggeman-Modells simuliert. Ein größerer Füllfaktor  $f$  deutet auf eine erhöhte Rauigkeit des Filmes hin. b) Relevanter Ausschnitt aus a).



**Abbildung 6.17:** AFM-Aufnahme eines Ta-Substrates: Es ist deutlich die hohe Rauigkeit und die Vorzugsrichtung, vermutlich vom Polieren des Bleches, zu sehen.

## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.18:** a) Relative Transmissionsspektren unter schrägem Lichteinfall ( $\phi = 50^\circ$ ). Sowohl die TO-Moden, als auch die Berreman-Moden sind sichtbar. Allerdings ist aufgrund der Breite der Peaks keine klare Trennung möglich. Die Gesamtschichtdicke betrug 81 nm und zwischen zwei gezeigten Spektren wurden jeweils 4,5 nm aufgedampft. b) Aus den in a) gezeigten Spektren wurde durch Abziehen des Beitrags der TO-Moden versucht die Berreman-Mode zu extrahieren. Die auf diese Weise bestimmte BM-Mode liegt bei  $1119 \text{ cm}^{-1}$  und stimmt gut mit den Reflexionsmessungen überein.

der Berreman-Mode zurückzuführen. Die Breite der beiden Moden, aufgrund des amorphen Charakters des Filmes, verhindert jedoch eine klar getrennte Entwicklung der beiden Peaks. Um die Spektren weiter zu analysieren, wurde versucht, die Berreman-Mode durch Abziehen der TO-Moden aus den Transmissionsspektren mit geeigneter Gewichtung nach Gleichung (2.45), zu separieren. Die resultierenden Spektren werden in Abb. 6.18 b) gezeigt und mit einem Reflexionsspektrum verglichen. Die Berreman-Mode befindet sich demnach bei  $1119 \text{ cm}^{-1}$  und stimmt sehr gut mit den in Reflexion beobachteten Messungen überein.

### Zusammenfassung

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, entstehen sowohl beim Verdampfen von SiO als auch bei der Verdampfung von  $\text{SiO}_2$  stöchiometrische SiO-Filme, die exakt die gleichen Schwingungsfrequenzen aufweisen. Da sich die Schwingungsfrequenzen bereits ab wenigen nm nicht mehr verschieben, haben die Filme bereits ab dieser Dicke die *bulk*-optischen Eigenschaften erreicht, was auch anhand der *Fits* deutlich wurde. Dies ist besonders erstaunlich, wenn man sich nochmals die Dimensionen in Abb. 2.1 vor Augen führt, die bei der Herleitung der Schwingungsmoden von Ionenkristallen in der quasistatischen Näherung angenommen wurden.

**Tabelle 6.5:** Peakpositionen der TO- und BM-Moden der aufgedampften Filme bestimmt aus den Minima der gemessenen Spektren und der dielektrischen Funktion von SiO. Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Mode	Spektrale Minima		Maxima von $\text{Im}(\epsilon)$ bzw. $\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon}\right)$	
	SiO <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Tazawa <i>et al.</i> [68]	diese Arbeit
SS (TO)	710	710	700	704
SS (BM)	700 - 750		711	714
AS1 (TO)	984	984	982	982
AS1 (BM)	1113 <sup>b</sup> /1119 <sup>c</sup>	1124	1128	1130

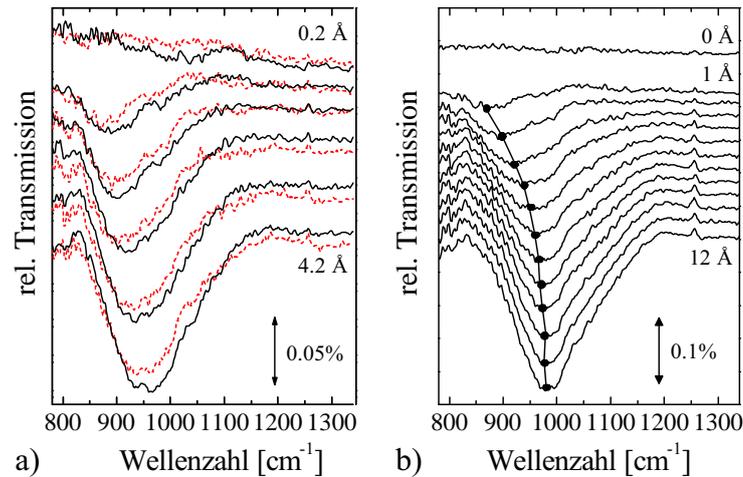
<sup>a</sup>als Verdampfungsmaterial benutzt.

<sup>b</sup>Reflexionsmessung ( $\phi = 72.5^\circ$ ).

<sup>c</sup>Transmissionsmessung bei schrägem Lichteinfall ( $\phi = 50^\circ$ ).

Die dielektrischen Eigenschaften konnten erfolgreich aus den Transmissionsmessungen der sehr glatten Filme mittels eines erweiterten Oszillatormodells, das dem amorphen Charakter der Filme Rechnung trägt, ermittelt werden. Die Resultate bestätigen und ergänzen die in der Literatur publizierten Daten. Um die Asymmetrie der Streckschwingung des Sauerstoffatoms (AS1) zu beschreiben, musste ein zusätzlicher Oszillator bei  $1101 \text{ cm}^{-1}$  eingeführt werden. Die Ursache für die Asymmetrie konnte nicht eindeutig geklärt werden. Der zusätzliche Oszillator wurde durch die gegenphasige Schwingung benachbarter Sauerstoffatome motiviert. Allerdings führt auch eine Fluktuation/Verteilung der Nahordnungsparameter zu einer asymmetrischen Peakform, die jedoch in dielektrischen Modellen nicht berücksichtigt ist. In dem verwendeten Modell wird lediglich eine Normalverteilung der TO-Moden angenommen. Eine Verbesserung des Modells würde darin bestehen, bereits eine Normalverteilung der *bare modes*, also vor der Lokalfeldkorrektur, anzunehmen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass es nicht trivial ist solch ein Modell, das zudem die Kramers-Kronig-Relation erfüllt, zu entwickeln.

Die Abweichungen der Reflexionsmessungen von den Simulationen und innerhalb der Messungen selbst, konnte auf die Rauigkeit des Filmes zurückgeführt werden. Bei Reflexionsmessungen wurde bereits ein im Vergleich zu Silizium raues Ta-Substrat verwendet, wodurch ein raues Aufwachsen des Filmes verursacht wurde, das besonders bei einem großen Winkel zwischen der Oberflächennormalen des Substrats und dem Verdampfer zum Tragen kommt. Die aus allen Messungen und *Fits* ermittelten Frequenzen für die Schwingungsmoden von SiO sind in Tabelle 6.5 nochmals zusammengefasst.



**Abbildung 6.19:** Relative Transmissionsspektren von SiO auf Si(111): a) Zwei unabhängige Experimente mit einer Gesamtfilmdicke von 4,2 Å und b) Spektren bis zu einer Filmdicke von 12 Å. Zwischen zwei aufeinander folgenden Spektren wurden in a) 0,8 Å und in b) 1 Å aufgedampft. Die aus *Fits* ermittelten Peakpositionen sind mit schwarzen Punkten markiert.

### 6.2.1.2 Ultradünne SiO-Filme

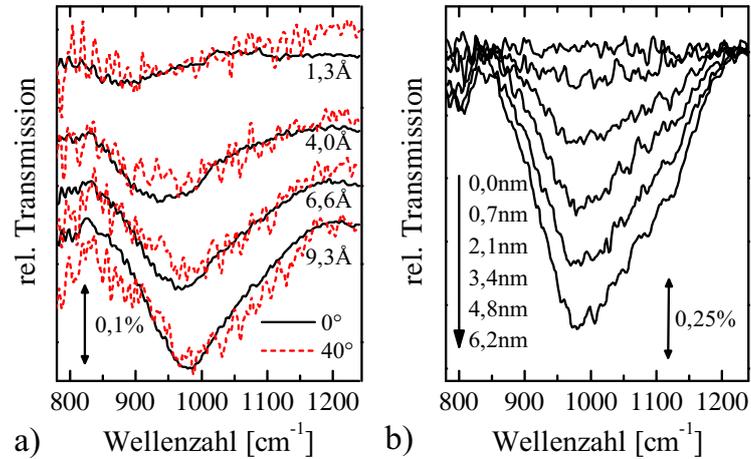
Im vorhergehenden Abschnitt wurden aus IR-Spektren dünner SiO-Filme die *bulk*-optischen Eigenschaften von SiO bestimmt. Bei sehr dünnen Filmen ist allerdings die Beschreibung mit der makroskopischen dielektrischen Funktion nicht mehr gültig und die optischen Eigenschaften müssen auf mikroskopischer Ebene beschrieben werden. Zum einen sind bei sehr dünnen Filmen die Annahmen zur Herleitung des lokalen elektrischen Feldes nicht mehr erfüllt und zum anderen muss für die ersten Schichten zusätzlich die Wechselwirkung mit der Oberfläche berücksichtigt werden. Daher wird in diesem Abschnitt auf den besonders interessanten Bereich von wenigen Å Schichtdicke eingegangen. Solche Messungen sind besonders schwierig, da das IR-Signal nur wenige Promille beträgt, und erfordern eine hohe Stabilität der gesamten Apparatur. Die natürliche SiO<sub>2</sub>-Schicht auf dem Si(111)-Wafer wurde, wie in Abschnitt 5.1.4.1 beschrieben, durch Heizen entfernt.

## Resultate

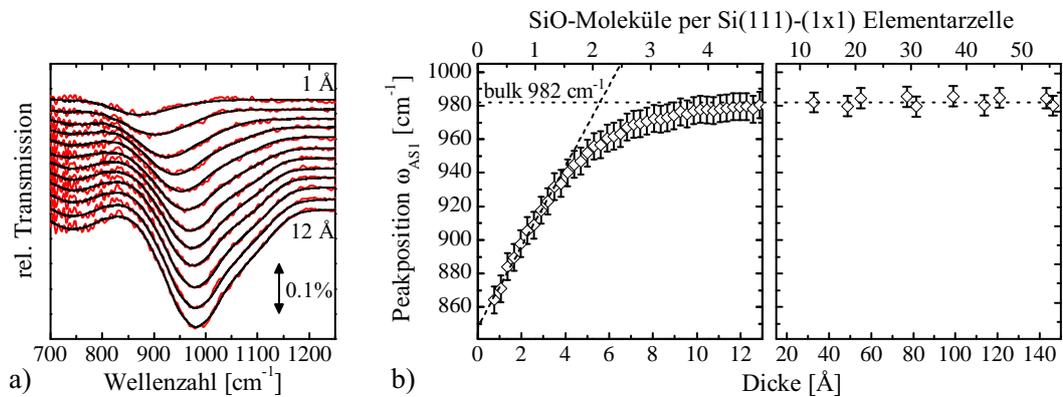
In Abb. 6.19 sind die relativen Transmissionsspektren von zwei unabhängigen äquivalenten Messungen an sehr dünnen SiO-Filmen auf einer Si(111)-Oberfläche zu sehen. In a) sind beide Messungen bis zu einer Schichtdicke von

4,2 Å dargestellt, was die Reproduzierbarkeit der Messungen demonstriert. In b) sind für eine Messung die Spektren zwischen 1 Å und 12 Å in 1 Å-Schritten zu sehen. Durch die Kondensation der auftreffenden SiO-Moleküle kommt es zur Entwicklung eines Peaks. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Peak stärker und wandert von anfänglich  $864 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  zum *Bulkwert* für SiO bei  $982 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungsmode lässt sich daher eindeutig der starken AS1-Mode zuordnen. Demnach müssen sich von Beginn an Si-O-Si Brücken ausbilden. Einzelne Si-O-Bindungen wurden nicht beobachtet. Diese würden bei höheren Frequenzen liegen, im Fall des freien SiO-Moleküls bei etwa  $1241 \text{ cm}^{-1}$  [128] und für Silanone im Bereich zwischen  $1147 \text{ cm}^{-1}$  und  $1202 \text{ cm}^{-1}$  [129]. Bei relativen Transmissionsspektren mit Einfallswinkel  $0^\circ$  besitzt das elektrische Feld der einfallenden Strahlung nur eine Komponente parallel zum Film bzw. zur Oberfläche, daher müssen die beobachteten Schwingungen ein Dipolmoment parallel zur Oberfläche besitzen. Abbildung 6.20 zeigt die relative Transmission mit p-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von a)  $40^\circ$  und b)  $50^\circ$ . In a) sind zusätzlich einige Spektren unter  $0^\circ$  aus der in Abb. 6.19 b) gezeigten Messung mit aufgetragen. Die Spektren weisen ein wesentlich höheres Rauschen auf, was durch die Verwendung des Polarisators, der die Intensität um mehr als 50% verringert, zustande kommt. Für Schichtdicken unterhalb von 2 nm zeigen sie jedoch das gleiche spektrale Verhalten. Erst ab 3 nm entwickelt sich die auch bei dicken Filmen beobachtete BM-Mode bei höheren Wellenzahlen, die auf die Wechselwirkung der Schwingungsdipole senkrecht zur Oberfläche zurückzuführen ist.

Um die Schwingungsfrequenzen aus den breiten Peaks zu erhalten, wurde ein Modell, analog zu dem zuvor schon benutzten Oszillatormodell nach Gleichung (2.32), im Bereich zwischen  $700 \text{ cm}^{-1}$  und  $1300 \text{ cm}^{-1}$  an die Spektren angepasst. Hierzu wurden drei Oszillatoren verwendet, entsprechend den drei Moden in diesem Bereich. Dies führt zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Messungen und *Fits*, wie in Abb. 6.21 a) für die Spektren aus Abb. 6.19 b) gezeigt wird. Die aus den *Fits* bestimmten Peakpositionen der SiO-Streckschwingung (AS1) sind in Abb. 6.21 b) über der Schichtdicke aufgetragen, wobei 1 Å einer durchschnittlichen Dichte von 0,38 Molekülen pro Si(111)-(1 × 1) Elementarzelle entspricht. Unterhalb von 10 Å ist eine starke Verschiebung der Frequenz von mehr als  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Zwischen 0 und 3 Å geht die Verschiebung der Peakposition linear mit der Schichtdicke und schwächt sich dann langsam ab, bis bei etwa 10 Å (etwa 4 ML) nahezu der *Bulkwert* von  $982 \text{ cm}^{-1}$  erreicht ist. Bereits ab 4 ML hat der SiO-Film daher die *bulk*-optischen Eigenschaften erreicht.



**Abbildung 6.20:** Relative Transmissionsspektren mit p-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von a)  $\phi = 40^\circ$  verglichen mit den Spektren bei normaler Transmission ( $\phi = 0^\circ$ ) und b)  $\phi = 50^\circ$  mit zunehmender Schichtdicke. Ab etwa 3 nm ist die Entwicklung einer Schulter aufgrund der BM-Mode zu beobachten.



**Abbildung 6.21:** a) Gemessene (rot) und angepasste (schwarz) Spektren für die ersten 12 Å SiO auf Si(111). Aus den *Fits* mit drei Brendel-Oszillatoren wurde die Peakposition der AS1-Mode bestimmt. In b) sind die Peakpositionen der AS1-Mode gegen die Schichtdicke aufgetragen, die aus drei voneinander unabhängigen Experimenten bestimmt wurden.

## Diskussion

Anhand des in Abschnitt 2.1.1.7 vorgestellten Zentralkraftmodells sollen nun die möglichen Ursachen für die starke Verschiebung der Schwingungsfrequenz der AS1-Mode diskutiert werden. In einem vereinfachten Zentralkraftmodell ( $\beta = 0$ )<sup>1</sup> ist die *bare mode*  $\omega_0$  der AS1-Mode der Si-O-Si Brücke gegeben durch

$$\omega_0 = \left[ \frac{2}{m_O} \left[ \alpha \left( \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \right)^2 \right] \right]^{1/2}, \quad (6.12)$$

mit der Zentralkraftkonstanten  $\alpha$ , der Masse  $m_O$  des Sauerstoffatoms und dem Bindungswinkel  $\theta$  zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden Si-Atomen. Der kleinst mögliche Bindungswinkel ist durch die Abstoßung benachbarter Si-Atome bestimmt. Die Kraftkonstante  $\alpha$  hängt dabei stark vom Si-O Abstand  $d_{\text{Si-O}}$  ab und ist im Wesentlichen durch die Bindungen der Si-Atome bestimmt. Wie in Abschnitt 2.1.1.4 beschrieben, führt das lokale elektrische Feld, das durch die Polarisierung der Nachbaratome hervorgerufen wird, in einem Festkörper bzw. dicken Film zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu der beobachtbaren TO-Mode und LO-Mode. Bei sehr dünnen Filmen ist allerdings die 3-dimensionale Beschreibung mittels Lorentzkugel nicht mehr gültig und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung muss exakt berechnet werden. Allerdings gibt es nur sehr wenige Arbeiten, meist nur für spezielle Systeme, die eine Änderung des lokalen Feldes mit der Schichtdicke berücksichtigen [130–132]. In [130, 131] kommt es unterhalb von 5 ML zu Abweichungen von den Vorhersagen des makroskopischen Modells. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem hier gefundenen Wert von etwa 4 ML überein.

Für die Molekülschwingungen sehr nah an der Oberfläche könnte prinzipiell die Wechselwirkung mit dem Bilddipol eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz hervorrufen, die z.B. bei CO auf einem Metall-Substrat eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz von bis zu  $50 \text{ cm}^{-1}$  verursacht [133]. Dieser Effekt skaliert jedoch mit der Polarisierbarkeit des Substrates und sollte im Fall von SiO auf Si um mehr als eine Größenordnung kleiner sein als bei einem Metallsubstrat. Dieser Effekt kann daher nicht für die starke Verschiebung der Schwingungsfrequenz von über  $100 \text{ cm}^{-1}$  in Frage kommen.

Um die Verschiebung von  $864 \text{ cm}^{-1}$  hin zur *bulk*-optischen Schwingungsfrequenz von  $982 \text{ cm}^{-1}$  zu erklären, müssen mindestens zwei Effekte berücksichtigt werden. Zum einen die stärker werdende Wechselwirkung der Schwingungsdi-

---

<sup>1</sup>Nichtzentralkräfte werden vernachlässigt.

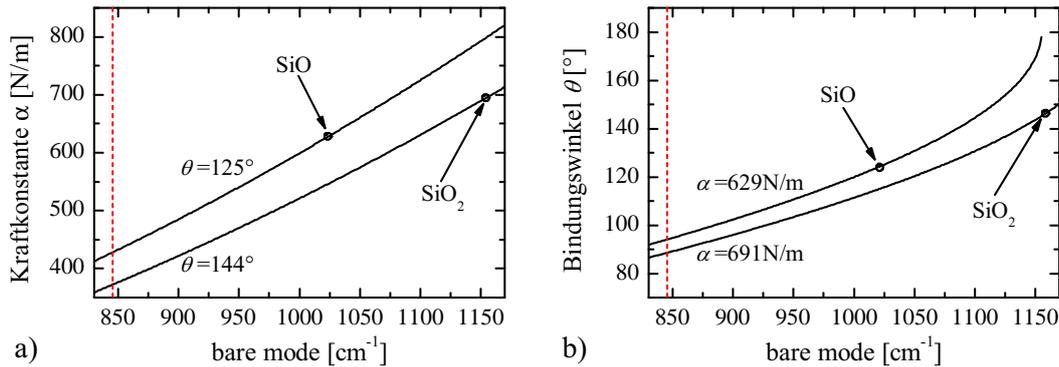
**Tabelle 6.6:** Literaturdaten und Messergebnisse zu Bindungswinkel, Schwingungsfrequenzen und Plasmafrequenzen für die Si-O-Streckschwingung in thermisch oxidiertem SiO<sub>2</sub> [124, 134] und aufgedampften SiO-Filmen [67, 135].

	SiO	SiO <sub>2</sub>
	aufgedampft	thermisch oxidiert
$\omega_{\text{TO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	982	1075
$\Omega$ [cm <sup>-1</sup> ]	699	867
$\omega_{\text{bare}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	1025	1152
$\epsilon_{\infty}$	3.61	2.4
$\theta$	125°	144°
$\alpha$ [ $\frac{\text{N}}{\text{m}}$ ]	629	691
$d_{\text{Si-O}}$ [pm]	-	162

pole mit zunehmender Schichtdicke, die allerdings nach Gleichung (2.28) zu einer Absenkung der Frequenz führt, und zum anderen eine Änderung der Bindungsparameter auf mikroskopischer Ebene, die direkt in die Frequenz der *bare mode* eingehen.

Im Grenzfall  $d \rightarrow 0$  Å entspricht die Resonanzfrequenz gerade der *bare mode*  $\omega_0$  einer einzelnen Si-O-Si Brücke, da das angelegte und das lokale Feld sich nicht unterscheiden. Durch lineare Extrapolation erhält man einen Wert von  $848 \pm 8$  cm<sup>-1</sup> für  $d = 0$  Å. Um diesen zu bestimmen, wurde, ausgehend von den ersten vier Werten, jeweils ein weiterer Wert hinzugenommen und eine lineare Regression durchgeführt. Als Regressionsgerade zur Extrapolation wurde diejenige mit dem höchsten Regressionskoeffizienten gewählt, was dem Bereich von 0 Å bis 3,5 Å entspricht. Die *bare mode* für *Bulk*-SiO kann nach Gleichung (2.28) aus den Oszillatordaten in Tabelle 6.4 berechnet werden. Diese liegt wesentlich höher bei 1025 cm<sup>-1</sup>. Die starke Verschiebung der *bare mode*-Frequenz hängt nach Gleichung 6.12 direkt mit den Bindungsparametern zusammen. Niedrigere *bare mode*-Frequenzen können entweder von einem kleineren Bindungswinkel  $\theta$  und/oder von einer kleineren Kraftkonstanten  $\alpha$  kommen. Ausgehend von den Oszillatorparametern [124] (siehe Tabelle 6.6) und einem Bindungswinkel von 144° [134] erhält man für die *bare mode* eines thermisch oxidierten SiO<sub>2</sub>-Filmes einen Wert von 1152 cm<sup>-1</sup>. Der Bindungswinkel von SiO liegt nach Martinez *et al.* bei 125° [135] und die Kraftkonstanten ergeben sich zu  $691 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  (SiO<sub>2</sub>) und  $629 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  (SiO).

Unter der vereinfachten Annahme, dass sich nur einer der beiden Parameter ändert erhält man für die Parameter von SiO und SiO<sub>2</sub> aus Tabelle 6.6 die in



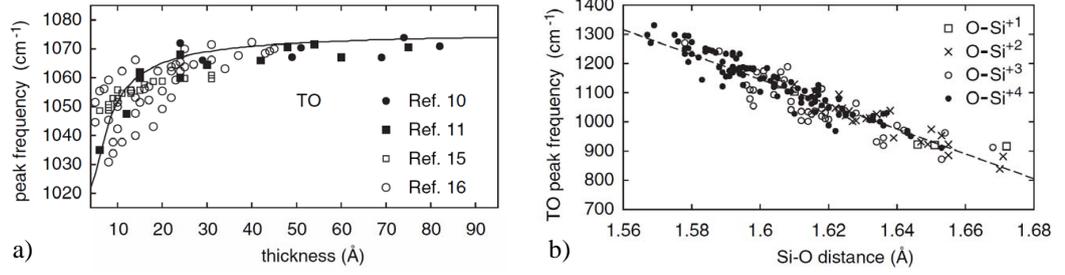
**Abbildung 6.22:** Zentralkraftmodell: a) Kraftkonstante  $\alpha$  in Abhängigkeit von der *bare mode*-Frequenz für  $\theta = 144^\circ$  (SiO<sub>2</sub>) und  $\theta = 125^\circ$  (SiO) und b) Bindungswinkel  $\theta$  in Abhängigkeit von der *bare mode*-Frequenz für  $\alpha = 691 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  (SiO<sub>2</sub>) und  $\alpha = 629 \frac{\text{N}}{\text{m}}$  (SiO). Die rote gestrichelte Linie markiert den in dieser Arbeit durch Interpolation ermittelten Wert von  $848 \text{ cm}^{-1}$  für  $d = 0 \text{ nm}$ .

Abb. 6.22 grafisch dargestellten Zusammenhänge zwischen der *bare mode* und der Kraftkonstanten bzw. dem Bindungswinkel. In a) ist dabei die Änderung der Kraftkonstanten (bei konstantem Bindungswinkel) gegenüber der *bare mode* aufgetragen und in b) die Änderung des Bindungswinkels (bei konstanter Kraftkonstanten). Eine *bare mode* von  $848 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  für  $d = 0 \text{ \AA}$  würde demnach einem Bindungswinkel von etwa  $90^\circ$  entsprechen. Solch kleine Bindungswinkel sind aufgrund der wechselseitigen Abstoßung der Si-Atome allerdings unwahrscheinlich. Dies macht eine Änderung in den Kraftkonstanten wahrscheinlich. Da die Kraftkonstanten direkt mit den Bindungslängen zusammenhängen sind daher größere Abstände als in SiO<sub>2</sub> zu erwarten.

Theoretische Berechnungen der Adsorption von SiO auf Si(111) existieren bisher leider nicht. Allerdings wurde von Viola und Rudolph (2009) [136] die SiO-Adsorption auf einer Si(100)-p(2 × 2) Oberfläche in DFT<sup>1</sup>-Berechnungen untersucht und die Adsorptionsenergien, die Aktivierungsenergien und die Schwingungsfrequenzen berechnet. Dabei hat sich gezeigt, dass die Adsorption von SiO nahezu keine Aktivierungsenergie benötigt und die Bildung von Si-O-Si-Brücken energetisch am günstigsten ist. Für die stabilste Bindung (Adsorptionsenergie von -2,49 eV) wurde eine Bindungslänge von  $d_{\text{Si-O}} = 166 \text{ pm}$ , ein Bindungswinkel von  $145^\circ$  und eine Schwingungsfrequenz von  $860 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, deren Wert sehr gut mit dem hier gefundenen Wert von  $848 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  übereinstimmt. Der Bindungswinkel scheint sich nicht merklich von dem von SiO<sub>2</sub> zu unterscheiden. Dies wurde zudem in *First Principles*-Berechnungen

<sup>1</sup>DFT - density functional theory.

## 6 Ergebnisse

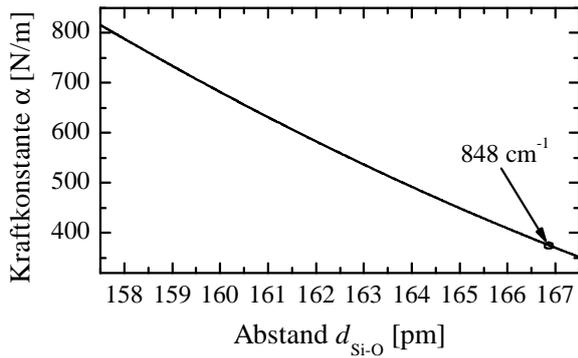


**Abbildung 6.23:** SiO<sub>2</sub>/Si: a) Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenz der Si-O-Streckschwingung an der SiO<sub>2</sub>/Si-Grenzfläche in Abhängigkeit von der SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke. b) Zusammenhang zwischen Si-O-Bindungslänge  $d_{\text{Si-O}}$  und der Schwingungsfrequenz sowie dem Oxidationsgrad des Si-Atoms. Entnommen aus [137].

zur Grenzschicht zwischen SiO<sub>2</sub> und Si von Giustino und Pasquarello (2005) [137] bestätigt. Aufgrund der technischen Bedeutung von SiO<sub>2</sub> als *Gate-Oxid* gibt es sehr viele Arbeiten in denen die Schnittstelle zwischen SiO<sub>2</sub> und dem Si-Wafer untersucht wurde [3]. Mit dünner werdender SiO<sub>2</sub>-Schicht wurden Verschiebungen der Schwingungsfrequenz der AS1-Mode zu kleineren Wellenzahlen beobachtet [138, 139] und die Ursache hierfür kontrovers diskutiert. Der Übergang von SiO<sub>2</sub> zu Si erfolgt dabei nicht abrupt, sondern ist eher ein langsamer Übergang in Form einer Suboxid-Schicht (SiO<sub>x</sub>) von <1 nm Dicke [3]. In Abb. 6.23 a) werden die von Giustino und Pasquarello berechneten Schwingungsfrequenzen mit experimentellen Daten verglichen. Die berechneten Werte mussten dabei korrigiert werden, da das lokale Feld in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurde, sondern nur mit dem externen elektrischen Feld gerechnet wurde. Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz wurde auf die nur teilweise oxidierten Si-Atome zurückgeführt, was zu größeren Bindungslängen führt aufgrund des verminderten Ionencharakters. Der Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz und Bindungslänge wird in Abb. 6.23 b) gezeigt und folgt in etwa dem linearen Zusammenhang

$$\omega_{\text{AS1}} \approx 800 \text{ cm}^{-1} + 43 \text{ cm}^{-1} (168 - d [\text{pm}]). \quad (6.13)$$

Auch hier handelt es sich um *bare modes* und nicht um TO-Moden. Die kleinsten berechneten Frequenzen mit einer Bindungslänge zwischen 165 pm und 167 pm stimmen dabei ebenfalls sehr gut mit den in dieser Arbeit beobachteten Frequenzen überein. Bei einer Analyse der Bindungswinkel konnte keine Korrelation zwischen dem Bindungswinkel und der Schwingungsfrequenz festgestellt werden.



**Abbildung 6.24:** Aus Gleichung (6.13) und Gleichung (6.12) abgeleiteter Zusammenhang zwischen der Kraftkonstanten  $\alpha$  und der Si-O-Bindungslänge  $d_{\text{Si-O}}$  unter der Annahme  $\theta = 144^\circ$ .

Die starke Änderung der Schwingungsfrequenz bei sehr dünnen Schichten kann somit eindeutig Si-O-Si-Brücken mit Bindungslängen größer als in *Bulk*-Siliziumoxiden zugeschrieben werden, verursacht durch die Bindung an die Si-Oberfläche. Aus Gleichung (6.13) und Gleichung (6.12) erhält man für  $\theta = 144^\circ$  folgenden Zusammenhang zwischen der Kraftkonstanten  $\alpha$  und der Bindungslänge  $d_{\text{Si-O}}$

$$\alpha = 33551 \frac{\text{N}}{\text{m}} - 359,6 \frac{\text{N}}{\text{m}} \frac{d}{\text{pm}} + 0,9635 \frac{\text{N}}{\text{m}} \frac{d^2}{\text{pm}^2}, \quad (6.14)$$

der in Abb. 6.24 grafisch dargestellt ist.

Damit lässt sich allerdings noch nicht die Verschiebung der Resonanzfrequenz hin zur *bulk*-optischen Mode erklären. Mit zunehmender Schichtdicke sollte es durch das lokale elektrische Feld nach Gleichung (2.28) zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu kleineren Frequenzen und nicht zu größeren kommen. Die Ursache der Verschiebung muss demnach wieder in einer Änderung der Bindungsparameter liegen. Ähnlich wie beim Übergang  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , der aus einer etwa 0,6 nm dicken Übergangsschicht aus Silizium-Suboxiden ( $\text{SiO}_x$  mit  $x < 2$ ) besteht, gibt es hier vermutlich auch einen kontinuierlichen Übergang von  $x = 0$  zu  $x = 1$ . Dies entspricht einer Änderung der *bare mode* von anfänglich beobachteten  $860 \text{ cm}^{-1}$  hin zum *Bulk*wert von SiO von  $1025 \text{ cm}^{-1}$ . Um die relativen Transmissionsspektren für den Übergang zu simulieren, wurde die in Abb. 6.25 a) dargestellte Layerstruktur verwendet. Die dielektrische Funktion der Layer (je  $1 \text{ \AA}$  Dicke) wurden nach Gleichung (2.32) simuliert. Für die ersten 4 Layer wurde nur ein Oszillator verwendet und für die Layer 5-12 wurde die dielektrische Funktion von SiO aus Tabelle 6.4 verwendet. Die Parameter sind in Tabelle 6.7 angegeben. Für die Dicke der Übergangsschicht wurde  $4 \text{ \AA}$  angenommen, die demnach aus den ersten 4 Layern besteht. Die Schwingungsfrequenz der Übergangslayer wurde in äquidistanten Schritten

**Tabelle 6.7:** Dielektrische Eigenschaften der Layer nach Gleichung (2.32) zur Simulation der Schwingungsfrequenzverschiebung in Abb. 6.25. Die Dämpfung  $\gamma$  wurde für jeden Oszillator auf  $4 \text{ cm}^{-1}$  gesetzt.

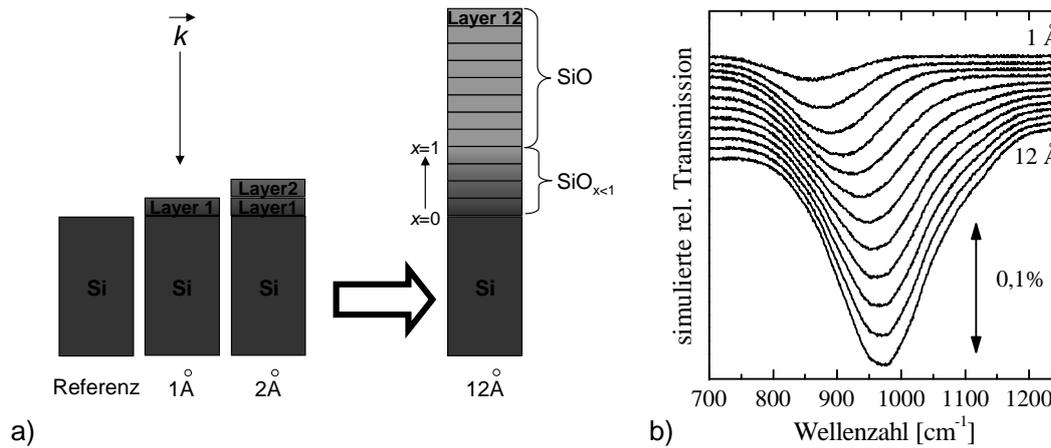
Layer	dielektrischer Hintergrund	Oszillatorparameter in $\text{cm}^{-1}$			
		$\epsilon_\infty$	$\omega_0$	$\Omega$	$\sigma$
Layer 1		3,61	860	699	57,4
Layer 2		3,61	890	699	57,4
Layer 3		3,61	920	699	57,4
Layer 4		3,61	950	699	57,4
Layer 5 - 12	wie SiO aus Tabelle 6.4				

von  $860 \text{ cm}^{-1}$  auf  $950 \text{ cm}^{-1}$  erhöht, um den veränderten Bindungsparametern Rechnung zu tragen. Aus physikalischer Sicht kommt es im Übergangsbereich durch die vermehrte durchschnittliche Bindung von Si-Atomen an O-Atome (größeres  $x$ , bzw.  $x \rightarrow 1$ ) zu kleineren Si-O-Abständen und somit zu größeren Kraftkonstanten  $\alpha$ .

Die simulierten Spektren sind in Abb. 6.25 b) dargestellt und stimmen sehr gut mit den Beobachtungen aus Abb. 6.19 überein. Nach einer anfänglich starken Verschiebung der Frequenz schwächt sich diese mit zunehmender Schichtdicke langsam ab und die *bulk*-optische Mode von SiO ist nahezu erreicht. Das Signal der dicker werdenden SiO-Schicht mit *Bulk*-Eigenschaften überlagert somit das Signal der  $4 \text{ \AA}$ -dicken Grenzschicht mit wesentlich niedrigerem Signal. Die anfängliche lineare Zunahme der Schwingungsfrequenz mit zunehmender Schichtdicke bis etwa  $3,5 \text{ \AA}$  kann durch einen kontinuierlichen Übergang von  $x = 0$  zu  $x = 1$  von  $\text{SiO}_x$  verstanden werden. Danach ändern sich die optischen Eigenschaften des weiter aufgedampften Filmes nicht mehr.

### Zusammenfassung

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass IR-Spektroskopie äußerst sensitiv auf Änderungen in den Bindungsparametern adsorbierter Moleküle ist. Diese Methode eignet sich daher sehr gut für die Untersuchung von Grenzflächeneffekten zwischen einem Substrat und einem aufwachsenden Filmen bzw. adsorbierender Moleküle. Es wurde eine starke Verschiebung der Schwingungsfrequenz der starken AS1-Mode von SiO innerhalb der ersten 4 Monolagen adsorbierter Moleküle beobachtet, die nur im Rahmen eines mikroskopischen Bindungsmodells verstanden werden kann. Die quasistatische



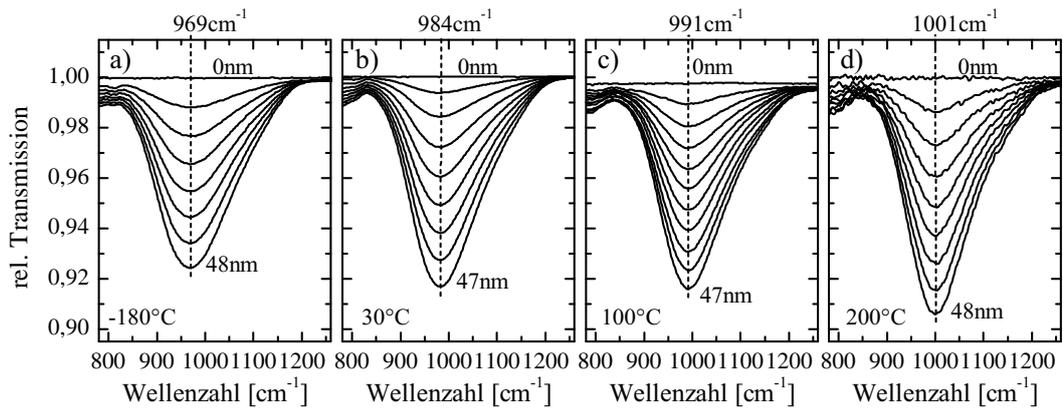
**Abbildung 6.25:** a) Schematische Darstellung der Layerstruktur zur Simulation der beobachteten Frequenzverschiebung bei sehr dünnen Schichten. Die Dicke eines Layers beträgt jeweils 1 Å. Die dielektrischen Eigenschaften der einzelnen Layer sind im Text und in Tabelle 6.7 beschrieben. b) Simulierte relative Transmissionsspektren der in a) gezeigten Layerstruktur für 1 Å bis 12 Å.

Näherung mit makroskopischer dielektrischer Funktion ist für solch dünne Schichten nicht mehr anwendbar. Im Rahmen des Zentralkraftmodells deutet die Verschiebung der Schwingungsfrequenz auf kleinere Bindungswinkel und kleinere Kraftkonstanten aufgrund größerer Bindungslängen hin. Die in theoretischen Arbeiten berechneten Schwingungsfrequenzen stimmen sehr gut mit denen aus dieser Arbeit überein und unterstützen die Interpretation, dass sich an der Oberfläche Si-O-Si-Brücken mit größeren Bindungslängen als in *Bulk*-Siliziumoxiden ausbilden.

### 6.2.1.3 Temperaturabhängigkeit

Bisher wurden nur Filme diskutiert, die bei einer Substrattemperatur von etwa 30°C aufgedampft wurden. Um die Temperaturabhängigkeit der kondensierten Filme zu untersuchen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (-180°C, 100°C und 200°C) durchgeführt und die bei Raumtemperatur aufgedampften Filme mit Heizpulsen von 1 Minute, 10 und 100 Minuten getempert. In beiden Fällen kommt es durch die Disproportionierung von SiO in SiO<sub>2</sub> und Si zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenz der AS1-Mode zu höheren Wellenzahlen mit steigender Temperatur. Im Folgenden wird nur der Peak der starken AS1-Mode betrachtet, da dieser besonders sensitiv auf Änderungen im Film reagiert, wie bereits bei den Reflexionsmessungen zu sehen war.

## 6 Ergebnisse

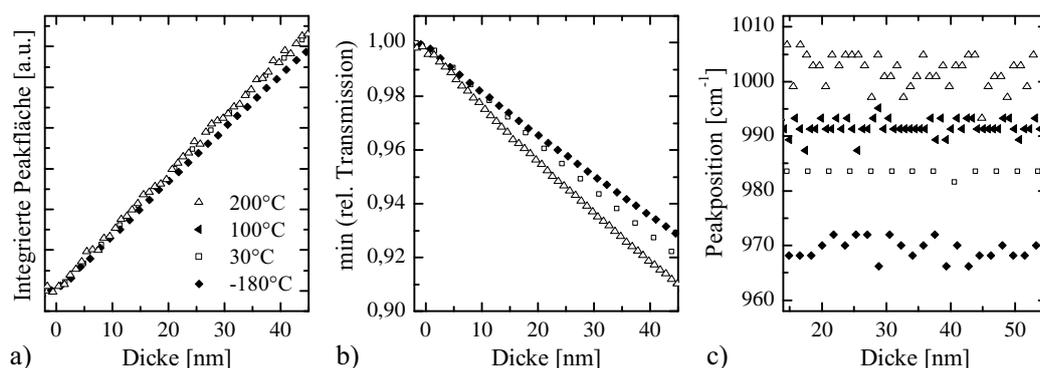


**Abbildung 6.26:** Relative Transmissionsspektren von kondensierten SiO-Filmen auf Silizium mit zunehmender Schichtdicke für verschiedene Substrattemperaturen: a)  $-180^{\circ}\text{C}$ , Gesamtschichtdicke  $d_{\text{gesamt}} = 48\text{ nm}$  und  $\Delta d = 6,9\text{ nm}$ ; b)  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{gesamt}} = 47\text{ nm}$  und  $\Delta d = 5,9\text{ nm}$ ; c)  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{gesamt}} = 47\text{ nm}$  und  $\Delta d = 4,7\text{ nm}$ ; d)  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{gesamt}} = 48\text{ nm}$  und  $\Delta d = 6,0\text{ nm}$ .

### Unterschiedliche Substrattemperatur

Die relativen Transmissionsspektren mit zunehmender Schichtdicke für die Substrattemperaturen  $-180^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$  sind in Abb. 6.26 dargestellt. Messungen bei Temperaturen über  $200^{\circ}\text{C}$  sind auf einem Silizium-Substrat nicht möglich, da die Transparenz des Substrates aufgrund der angeregten freien Ladungsträger sehr klein wird (siehe Abb. 5.6).

Ähnlich wie bei den Spektren bei Raumtemperatur ändert sich die Schwingungsfrequenz und die Form der AS1-Mode mit zunehmender Schichtdicke nicht, wie auch aus Abb. 6.27 c) ersichtlich ist. In Abb. 6.27 c) ist die aus den Spektren bestimmte Frequenz des Transmissionsminimums gegen die Dicke aufgetragen. Die Streuung der Werte kommt durch das Rauschen zustande. Mit zunehmender Temperatur ist jedoch eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Zudem ändert sich die Intensität der Peaks. Dies ist in Abb. 6.28 a) nochmals deutlicher zu erkennen. In dieser Abbildung werden die letzten Spektren aus Abb. 6.26 mit annähernd gleicher Schichtdicke von 47-48 nm direkt miteinander verglichen. Bei tieferen Temperaturen ist der Peak etwas breiter und auch die AS2-Mode (Schulter) scheint mit höherer Temperatur etwas stärker zu werden. Dies deutet eindeutig auf einen größeren Anteil an  $\text{SiO}_2$  in der Schicht hin und somit auf einen höheren Grad der Disproportionierung, da bei thermisch oxidierten  $\text{SiO}_2$ -Filmen eine sehr deutliche Schulter bei etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann (siehe Abb. 4.3). Da sich die IR-Spektren mit der Zeit nicht ändern, muss die

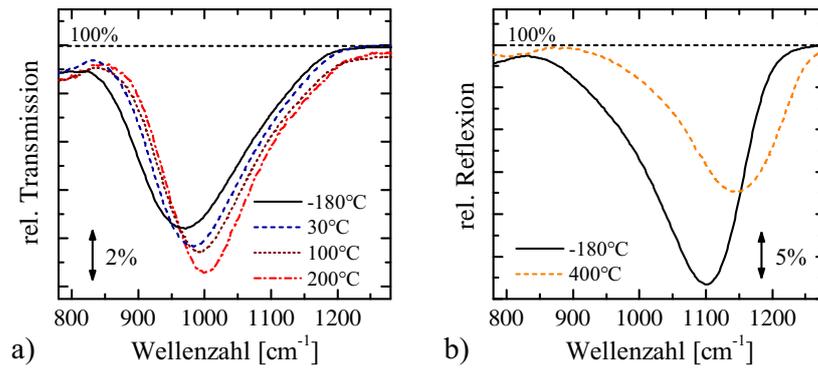


**Abbildung 6.27:** Abhängigkeit der a) Peakfläche, b) Peakintensität und c) Peakposition, der AS1-Mode von SiO-Filmen, von der Schichtdicke  $d$  für die Substrattemperaturen  $-180^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ . Die Legende aus a) gilt für alle drei Graphen. Der Fehler der Daten in c) beträgt  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Zeitskala auf der die Disproportionierung abläuft kleiner als die Messzeiten (1-2 min) sein und sich relativ schnell ein stationäres Gleichgewicht einstellen. Die Schwingungsfrequenz bei  $-180^{\circ}\text{C}$  liegt bei  $969\text{ cm}^{-1}$  und somit nochmals niedriger als bei Raumtemperatur. Zudem weist der Peak bei  $-180^{\circ}\text{C}$  keine Anzeichen für eine Schulter auf. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass der bei Raumtemperatur aufgedampfte Film bereits teilweise disproportioniert ist. Um dies eindeutig zu beweisen, müsste man jedoch einen bei Raumtemperatur aufgedampften Film noch bei  $-180^{\circ}\text{C}$  untersuchen. In Abb. 6.28 b) sind zwei Reflexionsspektren mit etwa  $63\text{ nm}$  Dicke, aufgedampft auf Ta, bei den Substrattemperaturen  $-180^{\circ}\text{C}$  und  $400^{\circ}\text{C}$  zu sehen. Auch hier verschiebt sich die Frequenz der BM-Mode zu höheren Wellenzahlen. Es fällt auf, dass der Peak bei  $400^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur eine wesentlich geringere Intensität aufweist. Anscheinend kondensiert bei solch hohen Temperaturen bereits ein Teil der SiO-Moleküle nicht mehr (Haftkoeffizient  $< 1$ ).

Zur genaueren Analyse der Peaks wurde die dickenabhängige Peakfläche und die maximale Intensität der Peaks ausgelesen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.27 a) und b) dargestellt. Die Messung bei  $100^{\circ}\text{C}$  wurde aufgrund von Instabilitäten nicht weiter ausgewertet. Die Peakfläche und Peakintensität nehmen, wie erwartet, mit zunehmender Schichtdicke linear zu. Die Abweichungen in den Peakflächen für unterschiedliche Temperaturen sind nicht signifikant. Diese können zum Beispiel durch Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Aufdampfzeiten zustande kommen. Betrachtet man jedoch zusätzlich die Intensität der Peaks, so findet man gerade das entgegengesetzte Verhalten. Obwohl die Peakfläche bei  $200^{\circ}\text{C}$  am geringsten zu sein scheint, ist die Peakintensität

## 6 Ergebnisse



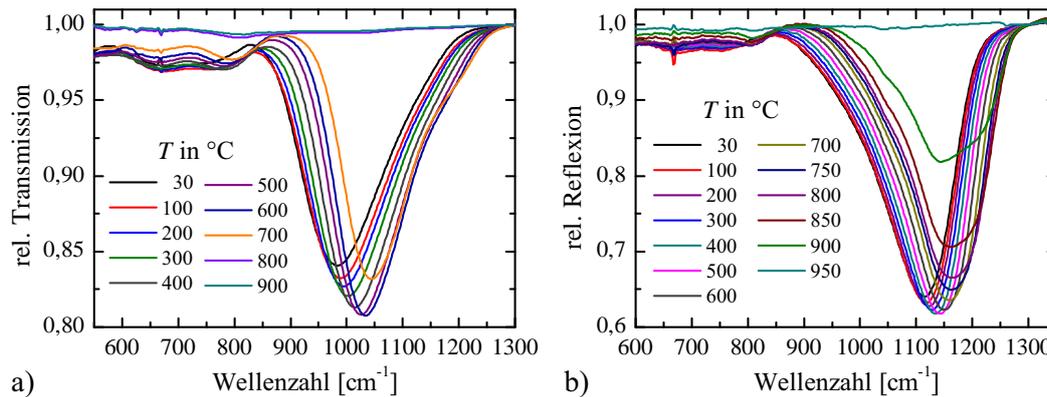
**Abbildung 6.28:** Direkter Vergleich der a) relativen Transmissionsspektren auf Si (Filmdicke 47-48 nm; Substrattemperaturen  $-180^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ ) und b) relativen Reflexionsspektren auf Ta (Filmdicke 63 nm; Substrattemperaturen  $-180^{\circ}\text{C}$  und  $400^{\circ}\text{C}$ ).

**Tabelle 6.8:** Aus den bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgedampften SiO-Filmen bestimmte Peakpositionen der AS1-Mode.

Substrattemperatur	TO-Mode $\omega_{\text{TO}}^{\text{AS1}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	BM-Mode $\omega_{\text{BM}}^{\text{AS1}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$-180^{\circ}\text{C}$	969	1101
$30^{\circ}\text{C}$	984	1113/1119 <sup>a</sup>
$100^{\circ}\text{C}$	991	-
$200^{\circ}\text{C}$	1001	-
$400^{\circ}\text{C}$	-	1143

<sup>a</sup>SiO-Verdampfung/SiO<sub>2</sub>-Verdampfung: die unterschiedlichen Frequenzen sind auf die unterschiedliche Rauigkeit der Filme zurückzuführen (siehe Abschnitt 6.2.1.1).

am größten. Zudem sind die relativen Abweichungen wesentlich größer als bei den Flächen der Peaks. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass sich mit zunehmender Temperatur die Breite des Peaks verringert und unterstützt die Vermutung, dass ein Disproportionierungs- und Ordnungsprozess in der Schicht abläuft. Der Film geht von einem amorphen Zustand in einen Zustand mit größerer Nahordnung über. Die Peakpositionen für die verschiedenen Substrattemperaturen sind in Tabelle 6.8 angegeben.



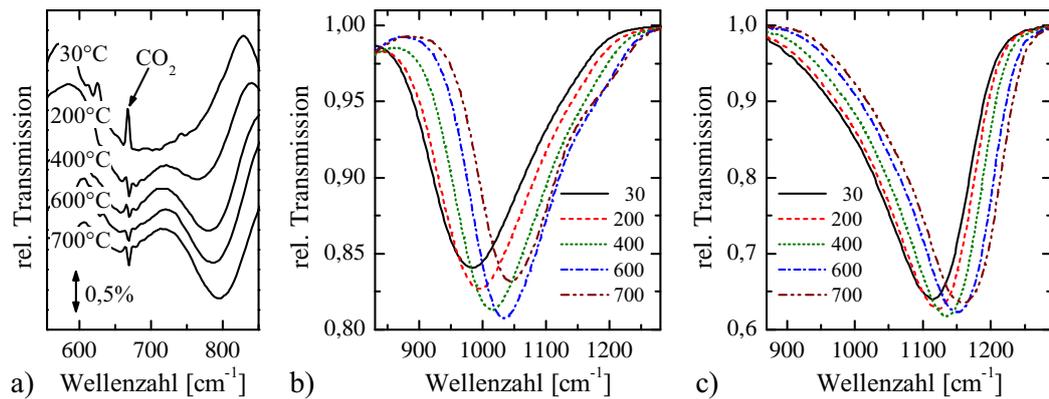
**Abbildung 6.29:** a) Relative Transmissionsspektren eines 100 nm dicken SiO-Filmes auf Si(111), der mit 100 Minuten Pulsen getempert wurde (MS27). b) Relative Reflexionsspektren eines 80 nm dicken SiO-Filmes auf Ta, der mit 1 Minuten Pulsen getempert wurde (MS41). Die Temperaturen sind in °C angegeben und die Spektren auf den Wert bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  normiert.

### Tempern von SiO-Filmen

Bei den Tempermessungen wurden die bei Raumtemperatur aufgedampften Filme mit Pulsen von 1 Minute, 10 oder 100 Minuten Dauer auf eine Temperatur  $T_{\text{Puls}}$  geheizt und nachdem diese wieder auf Raumtemperatur abgekühlt waren ein Spektrum gemessen. Anschließend wurde erneut ein Puls mit höherer Temperatur angelegt. Die Temperatur wurde dabei schrittweise um  $50^\circ\text{C}$  oder  $100^\circ\text{C}$  erhöht bis am Ende der Film wieder verdampft war. Dies war zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  der Fall. Ein typischer Heizpuls ist in Abb. 5.5 auf Seite 61 zu sehen. Diese Messungen sind sehr zeitaufwändig, da es in der Regel mehrere Stunden dauert bis das Substrat samt Film wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist und ein Spektrum aufgenommen werden kann. Des Weiteren ist die Messung der Temperatur problematisch, da auch hier die Probe auf Hochspannung liegt. Daher wurde für alle angegebenen Temperaturwerte ein Fehler von 10% angenommen. Die Parameter aller Tempermessungen sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

In Abb. 6.29 sind in a) die relativen Transmissionsspektren und in b) die relativen Reflexionsspektren eines getemperten SiO-Filmes zu sehen. Dabei ist jedes aufgenommene Spektrum gezeigt. In beiden Fällen verschiebt sich die AS1-Mode mit zunehmender Pulstemperatur zu höheren Wellenzahlen, analog zu dem beobachteten Verhalten bei erhöhter Substrattemperatur. Anfänglich steigt auch die Intensität des Peaks, nimmt aber ab einer Temperatur von etwa  $700^\circ\text{C}$  für die Transmissionmessungen und etwa  $400^\circ\text{C}$  für die Reflexions-

## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.30:** a) und b) relative Transmissionsmessungen (MS27) eines SiO-Filmes auf Silizium für die Temperaturen 30°C, 200°C, 400°C, 600°C und 700°C in zwei unterschiedlichen Bereichen. c) Relative Reflexionsmessungen (MS41) eines SiO-Filmes auf Tantal für die Temperaturen 30°C, 200°C, 400°C, 600°C und 700°C im Bereich des AS1-Peaks.

messungen wieder ab. Die Abnahme kommt dadurch zustande, dass ein Teil des Filmes wieder verdampft. Die Pulsdauer bei den Transmissionsmessungen betrug 1 Minute und bei den Reflexionsmessungen 100 Minuten, was die Abnahme der Intensität bei niedrigeren Temperaturen bei den Reflexionsmessungen erklärt.

In Abb. 6.30 werden die relevanten Bereiche für einige ausgewählte Spektren aus Abb. 6.29 im Detail gezeigt. In a) sind die Transmissionsmessungen im Bereich zwischen  $550\text{ cm}^{-1}$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Dieser Bereich ist besonders interessant, da sich aus dem breiten Peak der SS-Mode mit zunehmender Temperatur zwei Peaks entwickeln. Der höhere liegt bei etwa  $800\text{ cm}^{-1}$  und wird mit zunehmender Temperatur immer ausgeprägter. Dieser ist ein deutliches Anzeichen dafür, dass sich  $\text{SiO}_2$  in der Schicht bildet, da er nahezu die gleiche Frequenz aufweist wie der SS-Peak in thermisch oxidiertem  $\text{SiO}_2$  (siehe Abb. 4.3 auf Seite 43). Der zweite Peak wird mit zunehmender Temperatur schwächer und wandert zudem zu etwas kleineren Wellenzahlen. Der Anteil von  $\text{SiO}_2$  in der Schicht nimmt auf Kosten des SiO-Anteils zu, wie man dies bei der Disproportionierung erwartet.

In b) sind einige relative Transmissionsmessungen im Bereich des AS1-Peaks gezeigt. Neben dem schon zuvor diskutierten Verhalten ist bei etwa  $700^\circ\text{C}$  zusätzlich eine deutliche Schulter bei etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum zu beobachten. Auch diese lässt sich eindeutig  $\text{SiO}_2$  zuordnen. Ein Teil des Materials muss allerdings bei dieser Temperatur schon verdampft sein.

**Tabelle 6.9:** Übersicht über die Parameter der Tempermessungen an SiO-Filmen.

Transmission				
Name	Substrat	Verdampfergut	Filmdicke	Pulsdauer [min]
MS08	Si	SiO	48 nm	1 min
MS27	Si	SiO	100 nm	100 min
MS29	Si	SiO	82 nm	1 min
MS34	Si	SiO	94 nm	10 min
MM22	Ge	SiO <sub>2</sub>	≈81 nm <sup>a</sup>	1 min
MM27	Si	SiO <sub>2</sub>	≈170 nm <sup>a</sup>	10 min

Reflexion				
Name	Substrat	Verdampfergut	Filmdicke	Pulsdauer [min]
MS41	Ta	SiO	80 nm <sup>a</sup>	1 min
MS44	Ta	SiO	50 nm <sup>a</sup>	10 min
MM29	Ta	SiO <sub>2</sub>	≈15 nm <sup>a</sup>	10 min

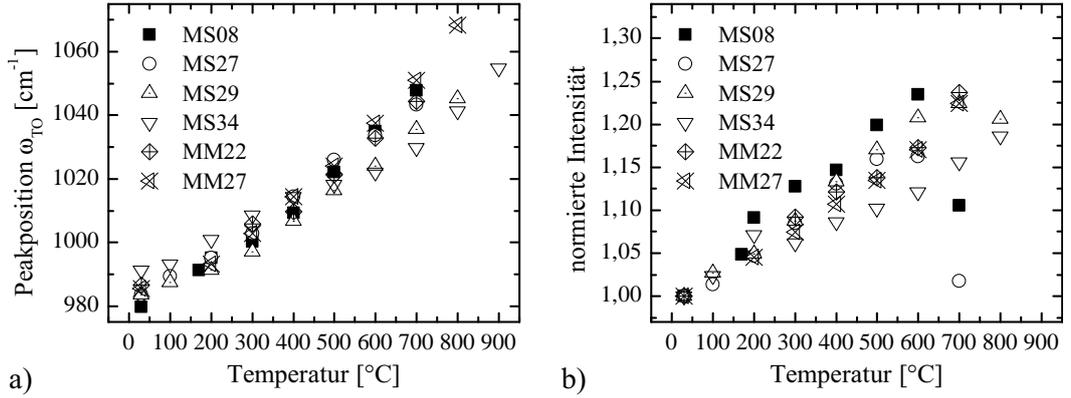
<sup>a</sup>aus Peakintensität abgeschätzt.

## Diskussion

Zur weiteren Analyse wurden die temperaturabhängigen Peakpositionen und Intensitäten aus allen in Tabelle 6.9 aufgeführten Tempermessungen bestimmt. Abb. 6.31 zeigt die Ergebnisse für die relativen Transmissionsmessungen. Die Intensitäten wurden dabei auf den Wert bei 30°C normiert. Fehlerbalken wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit eingezeichnet. Der Temperaturfehler beträgt in etwa 10% und der Fehler in der Schwingungsfrequenz 4 cm<sup>-1</sup>.

Mit steigender Temperatur wächst die Schwingungsfrequenz  $\omega_{\text{TO}}$  nahezu linear an und der maximal erreichte Wert liegt bei etwa 1050 cm<sup>-1</sup>. Die Dauer der Heizpulse scheint dabei nur einen sehr geringen Einfluß auf die Schwingungsfrequenz zu haben. Diese Beobachtungen decken sich mit Literaturergebnissen [58, 60], in denen der Disproportionierungsprozess innerhalb der ersten Minute abläuft und sich anschließend der Grad der Disproportionierung nahezu nicht mehr ändert. Auch die beobachteten Werte stimmen sehr gut mit anderen Messungen an SiO-Schichten überein [60, 140]. Damit es überhaupt zur Disproportionierung kommt, müssen Si-O-Bindungen aufbrechen und Si-Atome durch das Gitter diffundieren. Der Film bleibt dabei amorph. Erst ab einer Temperatur von über 900°C kommt es zur Bildung von Silizium-Nanokristalliten

## 6 Ergebnisse

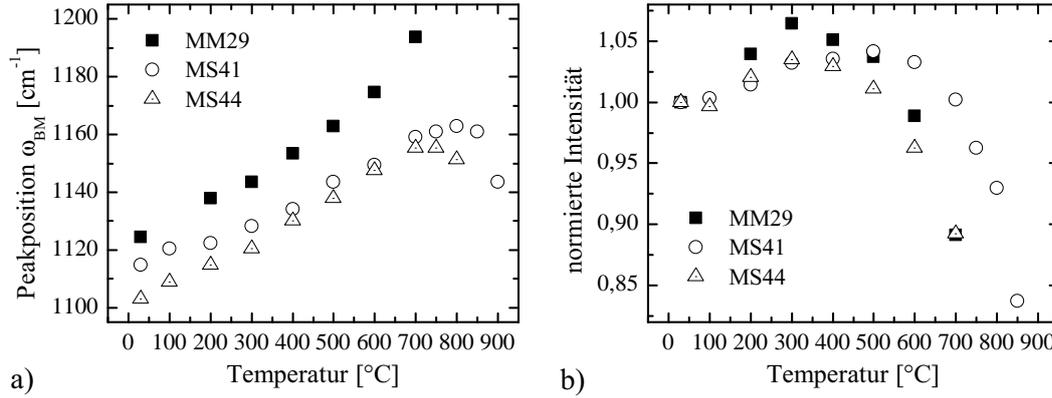


**Abbildung 6.31:** Aus allen relativen Transmissionsmessungen getemperter SiO-Filme bestimmte a) Peakpositionen und b) Intensitäten der AS1-Mode. Die Peakintensitäten wurden dabei auf den Wert bei 30°C normiert.

[60, 141]. Diese Experimente wurden unter Argon oder Stickstoffatmosphäre ausgeführt. In weiteren Messungen wurden SiO-Filme bzw. Partikel an Luft erhitzt, was natürlich zu einer Oxidation des Filmes führt [142]. Da der Dampfdruck einer Mischung aus Si und SiO<sub>2</sub> genauso hoch ist wie der von SiO [73], ist es nicht verwunderlich, dass der Film unter UHV-Bedingungen relativ früh verdampft. Aus den Dampfdruckdaten von SiO bei 1100 K berechnet sich zudem nach Gleichung (3.3) eine Verdampfungsrate von einigen nm/Minute. Die Beobachtungen sind somit konsistent mit den Dampfdruckmessungen. Die zuvor bestimmten Schwingungsfrequenzen bei erhöhten Substrattemperaturen decken sich mit den hier gemessenen Werten. Eine lineare Regression im Bereich von 0°C bis 600°C ergibt für die Schwingungsfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\omega_{\text{TO}} = (981 \pm 2) \text{ cm}^{-1} + (0,080 \pm 0,004) \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{°C}} \cdot T. \quad (6.15)$$

Der Wert für die Steigung von 8 cm<sup>-1</sup>/100°C liegt sehr nahe am Wert von Yi *et al.* [140] mit 7 cm<sup>-1</sup>/100°C für den gleichen Temperaturbereich. Im Bereich von 700°C bis 900°C wurde in [140] ein Wert von 14 cm<sup>-1</sup>/100°C bestimmt. Bei genauer Betrachtung der Messwerte scheint sich die Steigung ab 700°C tatsächlich zu vergrößern. Allerdings lassen die wenigen Messpunkte keine eindeutige Aussage darüber zu. In Abb. 6.31 b) ist die normierte Intensität über der Temperatur aufgetragen. Nach einer Zunahme der Intensität bis etwa 700°C nimmt diese wieder ab. Dadurch lässt sich in etwa die Temperatur festlegen, ab der Verdampfungsprozesse relevant werden.



**Abbildung 6.32:** Aus allen relativen Reflexionsmessungen getemperter SiO-Filme bestimmte a) Peakpositionen und b) Intensitäten. Die Peakintensitäten wurden dabei auf den Wert bei 30°C normiert.

In Abb. 6.32 ist das gleiche Verhalten für die Reflexionsmessungen zu sehen. Durch die Rauigkeit des anfänglich aufgedampften Filmes kommt es jedoch schon vorher zu unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen. Die Änderung der Schwingungsfrequenz ist in allen drei Messungen nahezu gleich. Im Bereich von 0°C bis 600°C erhält man aus der linearen Regression

$$\omega_{\text{BM}} = (1110 \pm 2) \text{ cm}^{-1} + (0,076 \pm 0,004) \frac{\text{cm}^{-1}}{^{\circ}\text{C}} \cdot T \quad (6.16)$$

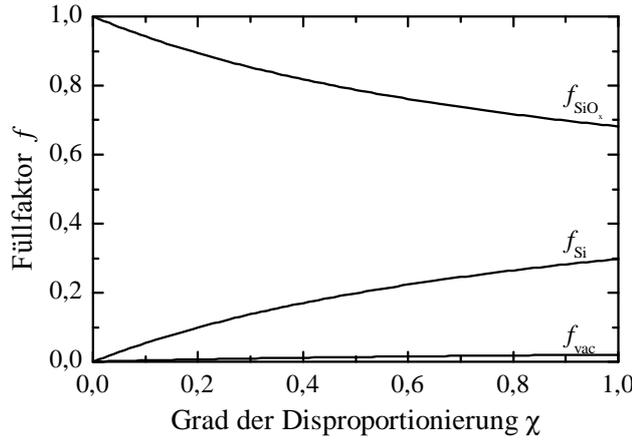
und somit nahezu die gleiche Steigung wie für die TO-Mode. Aus den Intensitäten lassen sich hier allerdings keine eindeutigen Aussagen ableiten.

Im Weiteren soll nun versucht werden, die beobachteten Spektren und Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen mit einem geeigneten Modell zu beschreiben, um einen Zusammenhang zum Grad der Disproportionierung  $\chi$  zu schaffen.  $\chi=1$  entspricht dabei vollständiger Disproportionierung in Si und SiO<sub>2</sub> und  $\chi=0$  einem undisproportionierten Film. Im Folgenden werden zwei Modelle vorgestellt.

**Modell I:** Im einfachsten Fall nimmt man die Peakposition  $\omega_{\text{TO}}(T)$  als Maß. Bei vollständiger Disproportionierung entspricht die Schwingungsfrequenz der von SiO<sub>2</sub> (1075 cm<sup>-1</sup>) und man erhält den einfachen Zusammenhang

$$\chi(T) = \frac{\omega_{\text{TO}}(T) - \omega_{\text{TO}}(T_0)}{\omega_{\text{TO}}^{\text{SiO}_2} - \omega_{\text{TO}}(T_0)} = \frac{\omega_{\text{TO}}(T) - 981 \text{ cm}^{-1}}{94 \text{ cm}^{-1}}. \quad (6.17)$$

## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.33:** a) Füllfaktoren des verwendeten Bruggeman-Modells in Abhängigkeit vom Grad der Disproportionierung  $\chi$  zur Simulation eines disproportionierten SiO-Filmes.

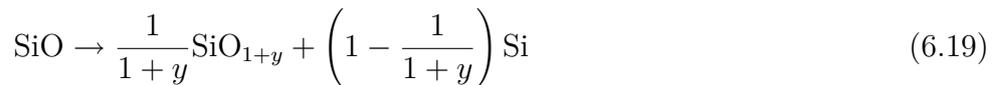
Mit Gleichung (6.15) ergibt sich für den Bereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  schließlich

$$\chi(T) = \frac{0,08 \frac{\text{cm}^{-1}}{^\circ\text{C}} \cdot T}{94 \text{ cm}^{-1}}. \quad (6.18)$$

Demnach wäre der Film bei  $1175^\circ\text{C}$  vollständig disproportioniert.

Das Modell geht davon aus, dass zu Beginn der Film einen Disproportionierungsgrad von  $\chi=0$  besitzt. Diese Annahme ist, wie an den Messungen bei Substrattemperaturen unterhalb der Raumtemperatur gesehen wurde, vermutlich nicht erfüllt. Des Weiteren berücksichtigt dieses Modell nicht, dass es durch die Bildung von Si-Regionen zu Änderungen in der Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums kommt und somit zu zusätzlichen Verschiebungen der Schwingungsfrequenz. Solche Effekte lassen sich mit dem Bruggeman-Modell beschreiben.

**Modell II:** Geht man von dem in Hinds *et al.* [60] beschriebenen Disproportionierungsprozess



aus, bei dem SiO in ein sauerstoffreicherer Suboxid  $\text{SiO}_{1+y}$  und Silizium disproportioniert, so ist der Grad der Disproportionierung  $\chi(T)$  gerade durch  $y$  gegeben. Da es keine Literaturdaten zur dielektrischen Funktion von  $\text{SiO}_x$  gibt, muss man hier bereits auf das Bruggeman-Modell zur Beschreibung zurückgreifen, indem  $\text{SiO}_x$  als Mischung von SiO und  $\text{SiO}_2$  beschrieben wird. Mit der so erhaltenen dielektrischen Funktion lässt sich nun die Schicht modellieren. Berücksichtigt man zusätzlich noch die Tatsache, dass die Dichten von Si ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ) und  $\text{SiO}_2$  ( $2,20 \text{ g/cm}^3$ ) höher als die von SiO ( $2,18 \text{ g/cm}^3$ ) sind,

so müssen, unter der Annahme, dass das Volumen des Filmes beim Tempern konstant bleibt, als weitere Komponente zusätzlich Hohlräume im Film betrachtet werden. Die Dichte von  $\text{SiO}_x$  entspricht in etwa der von  $\text{SiO}$  und man erhält den in Abb. 6.33 grafisch dargestellten Verlauf für die Füllfaktoren. Da der Anteil der Hohlräume sehr gering ist, werden diese in erster Näherung vernachlässigt<sup>1</sup>. Durch Hinzunahme der Hohlräume kommt es aufgrund des geringen Anteils von weniger als 2% zu keinen Änderungen im spektralen Verlauf. Die dielektrische Funktion des Filmes setzt sich somit aus drei Beiträgen zusammen. Die jeweiligen Füllfaktoren im Bruggeman-Modell sind dabei folgendermaßen mit  $\chi(T)$  verknüpft (siehe Abb. 6.33):

$$f_{\text{SiO}_x} = \left[ \frac{7}{11(1 + \chi)} + \frac{4}{11} \right] \frac{\rho_{\text{SiO}}}{\rho_{\text{SiO}_x}}, \quad (6.20)$$

$$f_{\text{Si}} = \left[ 1 - \frac{1}{1 + \chi} \right] \frac{7}{11} \frac{\rho_{\text{SiO}}}{\rho_{\text{Si}}}, \quad (6.21)$$

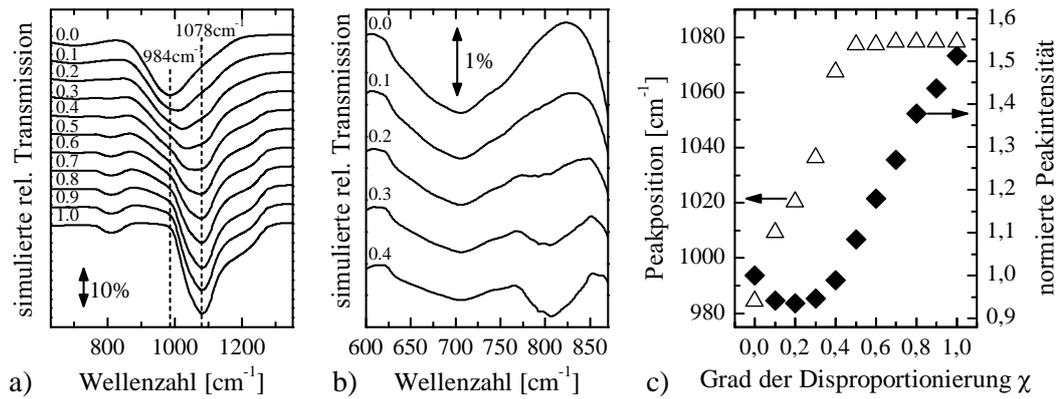
$$f_{\text{vac}} = 1 - f_{\text{SiO}_x} - f_{\text{Si}}. \quad (6.22)$$

In Simulationen für einen 100 nm dicken Film erhält man die in Abb. 6.34 a) und b) gezeigten Spektren in Abhängigkeit vom Grad der Disproportionierung  $\chi$ . In a) sieht man, dass mit zunehmender Disproportionierung die Peakposition zu höheren Wellenzahlen wandert und sich ab bereits  $\chi = 0,5$  nahezu nicht mehr ändert. In b) ist speziell der Bereich um  $800 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Die Veränderung hier ist ähnlich denen im Experiment beobachteten Änderungen. Die Intensität des  $\text{SiO}$ -Peaks bei etwa  $700 \text{ cm}^{-1}$  nimmt langsam ab und der  $\text{SiO}_2$ -Peak bei  $800 \text{ cm}^{-1}$  wird langsam stärker. Zur genaueren Analyse wurden aus den Spektren die Peakpositionen und normierten Peakintensitäten bestimmt. Diese sind in Abb. 6.34 c) dargestellt. Entgegen den Erwartungen wird die Peakintensität anfangs nicht stärker, sondern schwächt sich bis  $\chi = 0,2$  sogar ab und steigt erst danach an. Die Peakposition nimmt anfangs nahezu linear zu, erreicht bereits bei  $\chi = 0,5$  den Wert von  $\text{SiO}_2$  und ändert sich mit zunehmender Disproportionierung nicht mehr.

Die Modellierung mit dem Bruggeman-Modell scheint daher für eine quantitative Beschreibung der Beobachtungen nicht geeignet zu sein. Vor allem bei den Peakintensitäten kommt es zu Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Das Problem liegt vermutlich in der Beschreibung von  $\text{SiO}_x$ , da hierfür nur die dielektrischen Eigenschaften von  $\text{SiO}$  und  $\text{SiO}_2$  verwendet wurden. Dies erklärt auch, dass bereits bei  $\chi = 0,5$  die Peakposition von  $\text{SiO}_2$  erreicht ist und der Peak lediglich noch stärker wird.

<sup>1</sup>Die Füllfaktoren für  $\text{SiO}_x$  und Si wurden entsprechend skaliert.

## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.34:** Mit dem Bruggeman-Modell simulierte relative Transmissionspektren eines SiO-Filmes mit zunehmendem Grad der Disproportionierung  $\chi$ . Die Spektren sind zur besseren Darstellung gegeneinander verschoben. a) Bereich von 630  $\text{cm}^{-1}$  bis 1350  $\text{cm}^{-1}$ , b) Bereich von 600  $\text{cm}^{-1}$  bis 870  $\text{cm}^{-1}$  und c) aus den simulierten Spektren bestimmte Peakpositionen und normierte Peakintensitäten in Abhängigkeit vom Grad der Disproportionierung  $\chi$ .

### Zusammenfassung

In den temperaturabhängigen Messungen konnte gezeigt werden, dass sich aufgrund der Disproportionierung des Filmes die Peakposition und die Intensität des starken AS1-Peaks wie erwartet ändern. Mit zunehmender Temperatur wandert der Peak zu höheren Wellenzahlen und wird langsam stärker, bis bei etwa 700°C die Verdampfung einsetzt. Dabei macht es keinen Unterschied, ob der Film getempert wird oder auf ein erwärmtes Substrat aufgedampft wird. Die Aufdampfmessungen bei einer Substrattemperatur von -180°C geben eindeutige Hinweise darauf, dass der Film bei 30°C bereits teilweise disproportioniert ist. Der Grad der Disproportionierung ist stark temperaturabhängig und die im Experiment zugänglichen Zeitskalen lassen keine Abhängigkeit von der Temperatur erkennen. Der Disproportionierungsprozess läuft daher innerhalb der ersten Minute ab. Versuche die Spektren mit einem Bruggeman-Modell zu simulieren lieferten nur unbefriedigende Resultate, da sich die  $\text{SiO}_x$ -Schicht zwischen den Si- und  $\text{SiO}_2$ -Clustern nicht geeignet beschreiben lässt. Hierfür müssten zusätzlich die dielektrischen Eigenschaften von  $\text{SiO}_x$  bekannt sein.

### 6.2.2 Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )-Verdampfung

Neben den Messungen zur SiO- und SiO<sub>2</sub>-Verdampfung wurden auch Messungen zur Verdampfung und Kondensation von Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> durchgeführt. Da der Dampfdruck von Forsterit wesentlich geringer ist als der von SiO mussten sehr hohe Temperaturen (1700°C–1800°C) verwendet werden, um eine messbare Aufdampftrate zu erreichen. Diese führten dazu, dass nicht nur die Bestandteile von Forsterit, sondern auch ein erheblicher Teil an Molybdän (Mo) vom Tiegel<sup>1</sup> verdampft wurden, wie die anschließende EDX-Analyse der aufgedampften Filme zeigte. Aus den EDX-Messungen lies sich in etwa ein Verhältnis von 2:2:1:22 von Mg:Mo:Si:O ableiten. Demnach ist der Anteil an Molybdän genau so hoch wie der an Magnesium. Ein Problem stellt allerdings die hohe Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Si-Anteils in der Schicht dar. Auf einem Silizium-Substrat ist dies schlichtweg unmöglich und selbst auf einem Tantalsubstrat sehr ungenau, da sich die K<sub>α</sub>-Linien von Tantal und Silizium stark überlappen. Die Ursache für den hohen Anteil an Sauerstoff in der Schicht ist unklar. Wobei zu erwähnen ist, dass die EDX-Analyse sich zur quantitativen Analyse des Sauerstoffanteils nicht besonders gut eignet. Da die Dichte des aufgedampften Materials nicht bekannt ist, wird bei den gezeigten Messungen die Schichtdicke nicht in nm angegeben, sondern in ng/cm<sup>2</sup>. Alle Experimente wurden bei einer Substrattemperatur von 30°C durchgeführt.

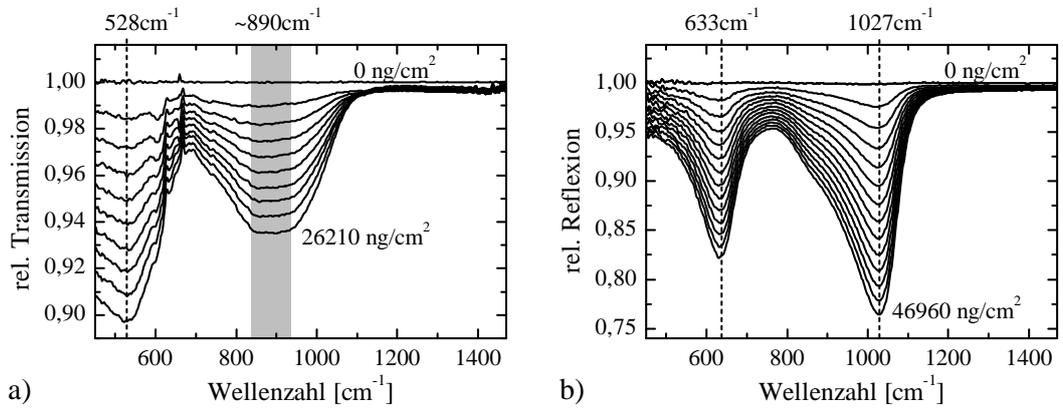
#### Resultate

In Abb. 6.35 werden in a) die relativen Transmissionsmessungen und in b) die relativen Reflexionsmessungen gezeigt. In den relativen Transmissionsmessungen entwickeln sich mit zunehmender Schichtdicke zwei deutliche Peaks. Einer bei 528 cm<sup>-1</sup> und ein zweiter, sehr breiter bei etwa 890 cm<sup>-1</sup>, bei dem es sich vermutlich um eine Überlagerung von mindestens zwei Peaks handelt. Der Peak bei 528 cm<sup>-1</sup> ist nahezu doppelt so stark wie der breite Peak. In den Reflexionsspektren hingegen sind die Peaks schmaler und liegen bei 633 cm<sup>-1</sup> und 1027 cm<sup>-1</sup>. Der Peak bei den niedrigeren Wellenzahlen ist hier schwächer. Ordnet man die Peaks analog zu amorphen Mg-Silikaten zu [91], so wird der höhere Peak durch die Si-O-Streckschwingung und der niedrigere durch die Si-O-Biegeschwingung verursacht.

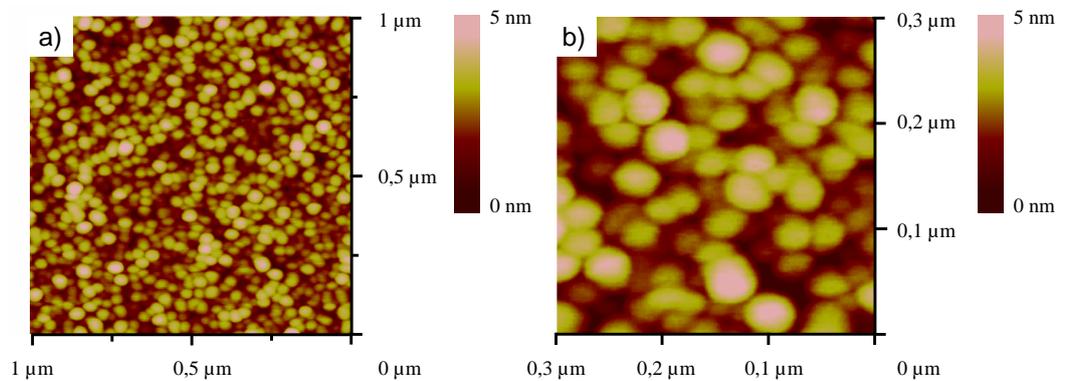
Aus den AFM-Bildern, die nach dem Ausschleusen aus der UHV-Kammer aufgenommen wurden, ist ersichtlich, dass der aufgedampfte Film sehr rau

<sup>1</sup>Bei den SiO- und SiO<sub>2</sub>-Messungen wurden ausschließlich Tantaltiegel verwendet. Da der Dampfdruck von Tantal um mehr als zwei Größenordnungen geringer ist als der von Molybdän wurden dort keine Ta-Verunreinigungen gefunden.

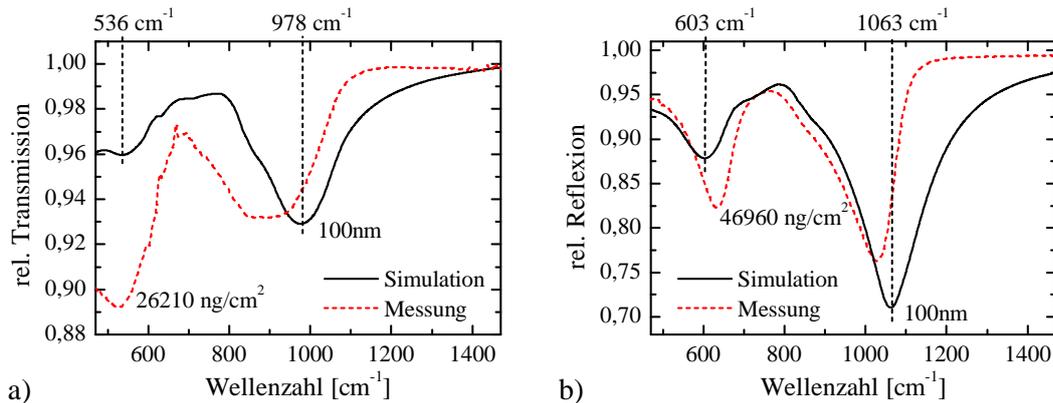
## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.35:** a) Relative Transmissionsmessungen und b) relative Reflexionsmessungen eines auf Silizium bzw. Tantal aufgedampften Filmes. Es wurde Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> aus einem Mo-Tiegel verdampft. Es wird in beiden Messungen nur jedes fünfte Spektrum gezeigt. Zwischen zwei gezeigten Spektren wurden in a) 2912  $\frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}$  und in b) 3612  $\frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}$  aufgedampft. Die kleinen Peaks zwischen 600 cm<sup>-1</sup> und 650 cm<sup>-1</sup> sind auf die sich ändernde CO<sub>2</sub>-Konzentration im optischen Weg außerhalb der UHV-Kammer zurückzuführen.



**Abbildung 6.36:** AFM-Aufnahme eines auf Ta kondensierten Filmes hergestellt durch Verdampfen von Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> aus einem Mo-Tiegel. a) (1000 × 1000) nm<sup>2</sup> und b) (300 × 300) nm<sup>2</sup>.



**Abbildung 6.37:** Vergleich zwischen den simulierten Spektren eines 100 nm dicken amorphhen Forsterit-Filmes und den, beim Verdampfen von  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  aus einem Mo-Tiegel, gemessenen Spektren des kondensierten Filmes. Zur Simulation wurden die dielektrischen Eigenschaften aus Jäger *et al.* [91] verwendet. In a) sind die Spektren zur relativen Transmission gezeigt und in b) die zur relativen Reflexion.

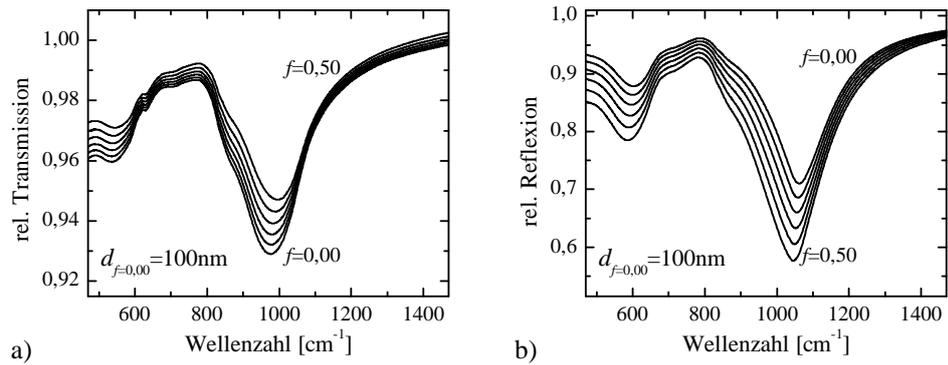
ist und eine körnige Struktur besitzt. Die Körnchen sind rund und haben alle eine ähnliche Größe von etwa 30 nm im Durchmesser. Die Höhe der Strukturen liegt im Bereich von 5 nm.

## Diskussion

Ein Vergleich der gemessenen Spektren mit den aus der dielektrischen Funktion [91] von amorphem Forsterit simulierten Spektren zeigt eine deutliche Verschiebung der Schwingungsfrequenzen (siehe Abb. 6.37). In den relativen Transmissionsmessungen sind beide Peaks zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Peak bei  $528\text{ cm}^{-1}$  ist dabei nur geringfügig verschoben, der bei etwa  $890\text{ cm}^{-1}$  allerdings um nahezu  $100\text{ cm}^{-1}$ . Auch die Intensitäten sind sehr unterschiedlich. Während in der Simulation die höhere Mode die Stärkere ist, ist es in der Messung gerade umgekehrt. In den Reflexionsmessungen ist ebenfalls eine Verschiebung der Peaks zu erkennen, allerdings ist der höhere Peak zu höheren und der niedrigere Peak zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Intensitäten stimmen auch hier nicht mit den Simulationen überein. Im Weiteren soll nun versucht werden die Ursachen für dieses Verhalten zu erörtern. Eine genaue Analyse und Interpretation der Spektren ist aufgrund der Struktur und der undefinierten Zusammensetzung des Filmes allerdings schwierig.

Für die beobachteten Frequenzverschiebungen kommen mehrere Ursachen in Frage. Neben dem Molybdän können die Hohlräume bzw. die Rauigkeit

## 6 Ergebnisse



**Abbildung 6.38:** Simulation der Spektren eines amorphen Forsterit-Filmes von anfänglich 100 nm Dicke mit zunehmenden Volumen an Vakuumeinschlüssen (Hohlräume), um der Rauigkeit des Filmes Rechnung zu tragen. Ein Füllfaktor von  $f = 0$  entspricht dabei einem Film ohne Einschlüsse. Der Füllfaktor wurde schrittweise von 0 auf 0,5 in Schritten von 0,1 erhöht. In a) sind die simulierten Spektren zur relativen Transmission gezeigt und in b) die zu relativen Reflexion.

des Filmes zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenzen führen. Zudem könnten zusätzlich Partikel-Moden aufgrund der Form der Körnchen entstehen. Der Einfluß von Molybdäneinschlüssen und Hohlräumen wurde im Rahmen eines Bruggeman-Modells untersucht. Molybdäneinschlüsse führen zu keiner Verschiebung der Schwingungsfrequenzen, sondern lediglich zu einer verstärkten Absorption in den Transmissionsmessungen und zu einer abgeschwächten Absorption in den Reflexionsmessungen. Molybdäneinschlüsse können daher ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse für die Simulation von Hohlräumen werden in Abb. 6.38 gezeigt. Neben den Intensitätsänderungen führen die Hohlräume im Fall von Transmissionsmessungen zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenzen zu höheren Wellenzahlen mit zunehmendem Füllfaktor  $f$  der Einschlüsse und widersprechen damit den Beobachtungen. Bei den Reflexionsmessungen verschieben sich, wie auch schon in den Simulationen zu SiO beobachtet wurde, die Schwingungsfrequenzen zu kleineren Wellenzahlen. Hohlräume können daher ebenfalls nicht für die Unterschiede zwischen den beobachteten und simulierten Spektren verantwortlich sein.

Ausgehend vom Verdampfungsprozess mit den Hauptgasspezies SiO, Mg, O und O<sub>2</sub> vom verdampfenden Forsterit und Mo vom Tiegel kommt neben der Bildung von amorphem Forsterit auch die Bildung von SiO, SiO<sub>2</sub>, MgO und Molybdänoxiden (MoO<sub>3</sub>) in Frage. Die Schwingungsfrequenzen dieser Spezies sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Während der Peak bei 528 cm<sup>-1</sup> dem vom amorphem Forsterit sehr nahe kommt, ist für den breiten Peak bei 890 cm<sup>-1</sup>

**Tabelle 6.10:** TO-Schwingungsmoden von SiO, SiO<sub>2</sub> [69], MgO [145], MoO<sub>3</sub> [143, 144] und amorphem Forsterit [91] in cm<sup>-1</sup>.

SiO	SiO <sub>2</sub>	MgO	MoO <sub>3</sub>	amorphes Forsterit
380	457	415	590	536
713	810		650	978
982	1076		820	
			878	
			993	
			1004	

keine eindeutige Zuordnung möglich. Dieser kommt eventuell durch eine Überlagerung der Peaks der Siliziumoxide und der Molybdänoxide zustande. Zudem wurde in Jäger et al. [91] beobachtet, dass sich die Si-O-Streckschwingung mit zunehmendem MgO zu SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von anfänglich 1111 cm<sup>-1</sup> für pures SiO<sub>2</sub> zu 975 cm<sup>-1</sup> für Mg<sub>2,4</sub>SiO<sub>4,4</sub> verschiebt. Molybdänoxide haben mehrere Schwingungsbanden in diesem Bereich, wobei die Schwingungen bei 878 cm<sup>-1</sup> und 993 cm<sup>-1</sup> in MoO<sub>2,85</sub> besonders stark ausgeprägt sind [143]. In MoO<sub>3</sub> und Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>-Partikeln wurde ebenfalls eine sehr starke Schwingungsbande bei etwa 870 cm<sup>-1</sup> beobachtet [144]. Die Größe der Partikel lag dabei in der Größenordnung der Körnchen aus den AFM-Aufnahmen. Diese Beobachtungen erhärten die Vermutung, dass es sich bei dem breiten Peak tatsächlich um eine Überlagerung der Schwingungsbanden von Molybdänoxiden und amorphem Forsterit gekoppelt mit Partikel-Moden handelt.

### Zusammenfassung

Die beim Verdampfen von Forsterit aufgenommenen Spektren sind aufgrund des hohen Sauerstoffanteils und dem zusätzlichen Molybdän in der Schicht äußerst schwer zu interpretieren. Die Abweichungen von den Literaturdaten zu amorphem Forsterit sind vermutlich auf zusätzliche Peaks von Molybdänoxiden sowie Partikel-Moden des inselartigen Filmes zurückzuführen. Eine genauere Analyse ist auf Basis der Daten allerdings nicht möglich. Messungen mit einem Tantaltiegel sollten noch durchgeführt werden. Dadurch könnten Verunreinigungen durch den Tiegel ausgeschlossen werden. Durch diese zusätzlichen Informationen sollte es möglich sein, den Einfluß des Molybdäns auf die Spektren festzustellen. Dies wäre auch hinsichtlich der Verwendung von Molybdänoxiden als Dotiermaterial bei organischen Leuchtdioden interessant [146].

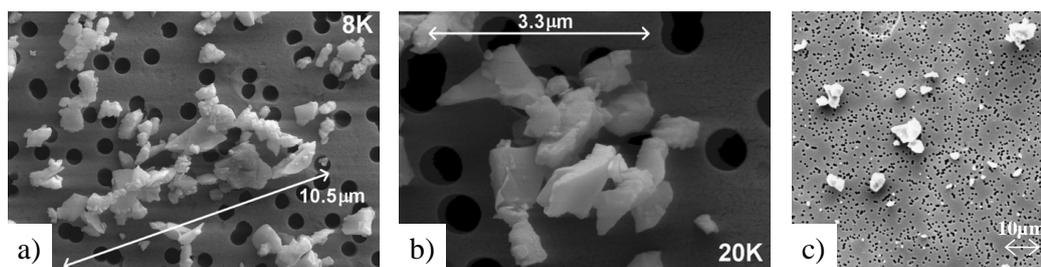


Abbildung 6.39: REM-Aufnahmen des verwendeten Forsteritpulvers aus [148].

### 6.2.3 Messungen an einzelnen Forsterit-Körnchen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste IR-spektroskopische Messungen an einzelnen Forsterit-Körnchen durchgeführt. Hierzu wurde kommerziell erhältlich Forsteritpulver<sup>1</sup> verwendet. Das gleiche Material wurde auch in den KBr- und Aerosol-Messungen der Laborastrophysik-Arbeitsgruppe in Jena verwendet [147].

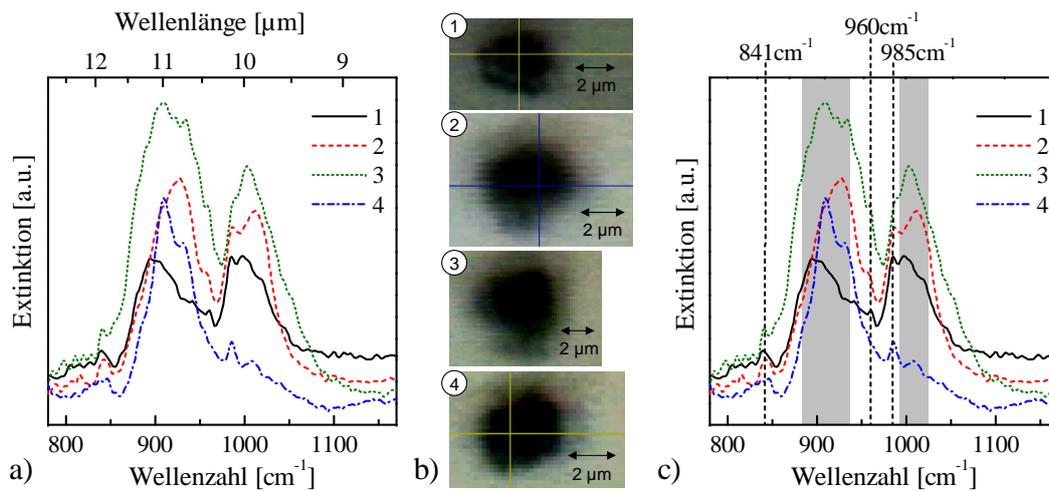
In Abb. 6.39 werden REM-Aufnahmen der kristallinen Forsterit-Körnchen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Teilchen<sup>2</sup> eine unregelmäßige Form haben mit zum Teil facettenartigen Oberflächen. Teilweise bilden die kleinen Kristallite auch Agglomerate. Bei dem hier verwendeten optischen Mikroskop zur groben Bestimmung der Größe und Form der Teilchen ist jedoch, aufgrund der Auflösung des Mikroskops, ein Agglomerat vermutlich nicht von einem einzelnen Teilchen zu unterscheiden. Zur Messung wurde das Pulver auf ein KBr- oder KCl-Plättchen gestreut und anschließend mittels des optischen Mikroskops ein einzelnes Körnchen ausgesucht, an dem IR-Spektren genommen wurden. Der Durchmesser des IR-Strahles betrug  $8,33\ \mu\text{m}$  und die untersuchten Körnchen lagen in der Größenordnung  $3\text{-}5\ \mu\text{m}$ . Eine genauere Beschreibung der Messung ist in Kapitel 5 zu finden.

#### Resultate

In Abb. 6.40 a) werden die Messungen an vier verschiedenen Körnchen auf KBr gezeigt und die dazugehörigen optischen Aufnahmen der Körnchen in b). Diese weisen alle eine leicht unterschiedliche Form auf. In den Spektren sind deutlich zwei starke Peaks zu erkennen, einer bei etwa  $900\ \text{cm}^{-1}$  und der andere bei  $1000\ \text{cm}^{-1}$ , deren Intensitäten und Positionen sich für alle Körnchen etwas unterscheiden. Der Bereich der Peaks ist in c) grau unterlegt und hängt

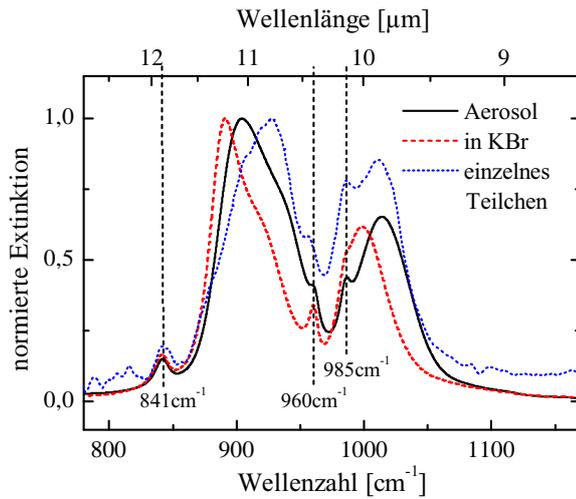
<sup>1</sup>Alfa Aesar GmbH, Magnesium silicate, 99% (metals basis),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

<sup>2</sup>Die Begriffe Teilchen und Körnchen werden im Folgenden analog verwendet.



**Abbildung 6.40:** In a) ist die Extinktion der vier in b) gezeigten Forsterit-Körnchen zu sehen. In c) sind zusätzlich die beobachteten Frequenzen der drei kleinen Peaks eingezeichnet und die Bereiche der beiden starken Peaks bei etwa  $900\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind grau hinterlegt.

vermutlich von der Form der Teilchen ab. Bei Körnchen 4 fällt zusätzlich auf, dass der Peak bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  kaum vorhanden ist. Zusätzlich sind schwächere Peaks in allen Spektren zu beobachten. Deren Positionen sind allerdings für alle Körnchen gleich und liegen bei etwa  $841\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  und  $985\text{ cm}^{-1}$  mit einem Fehler von  $10\text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man das Spektrum eines einzelnen Körnchens mit den Ensemble-Messungen aus [147] an frei fliegenden Teilchen (Aerosol) und in einem KBr-Pellet gepresst (siehe Abb. 6.41), so findet man auch hier in allen drei Spektren die gleichen Positionen für die schwachen Peaks. In KBr sind, wie erwartet, die starken Peaks, aufgrund der Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums, im Vergleich zur Aerosolmessung zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Da hier an Ensembles gemessen wurde, mitteln sich die Beiträge der unterschiedlichen Teilchenformen heraus. An der Messung des einzelnen Teilchens sieht man jedoch, dass die Position der starken Peaks sehr sensitiv auf die Form der Teilchen sein muss. Die Übereinstimmung der Peaks bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  mit der Aerosolmessung ist, wie man auch in Abb. 6.40 erkennt, zufällig. Die Position des Peaks im  $900\text{ cm}^{-1}$ -Bereich ist hingegen stark zu höheren Wellenzahlen verschoben.



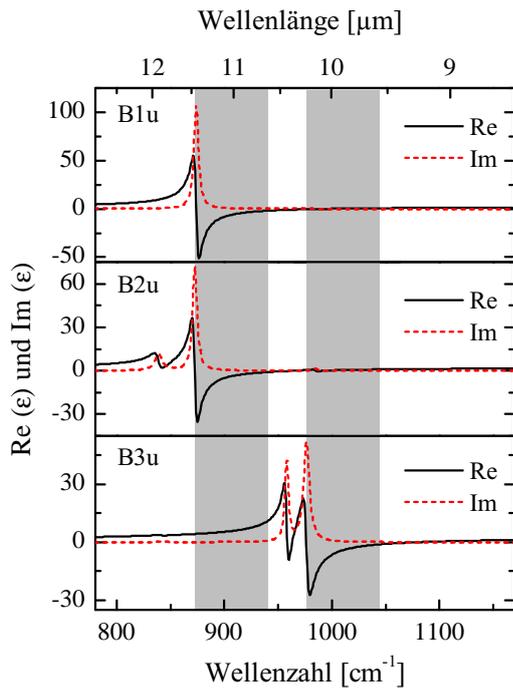
**Abbildung 6.41:** Vergleich zwischen der Extinktion des einzelnen Körnchens 2 aus Abb. 6.40 und den Messungen an einem Ensemble, eingebettet in einem KBr-Pellet und freifliegend (Aerosol) [147]. Die Frequenzen der schwachen Peaks, die ihre Position nicht ändern, sind mit eingezeichnet.

## Diskussion

In Abb. 6.42 werden die dielektrischen Funktionen für die drei unabhängigen Kristallachsen von Forsterit gezeigt, die durch IR-Reflexionsmessungen an einem Forsterit-Kristall bestimmt wurden [93]. Resonanzen bzw. Oberflächenmoden von Partikeln können nur im Bereich  $\text{Re}(\epsilon) < 0$  vorkommen [29]. Dies ist in den grau hinterlegten Bereichen der drei starken Oszillatoren, einen für jede Achse, der Fall. Wie man sieht, ist dies genau der Bereich in dem die beiden starken Peaks in den Körnchen-Spektren beobachtet wurden. Diese Peaks können somit direkt den starken Schwingungsmoden in kristallinem Forsterit zugeordnet werden, wobei die genaue Position von der Form und der Größe der Körnchen abhängt. Das Verschwinden des Peaks bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des Körnchens 4 sowie die schwankenden Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Peaks für unterschiedliche Körnchen sind auf die anisotrope dielektrische Funktion von Forsterit und somit auf die Ausrichtung der Körnchen gegenüber dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung zurückzuführen. Um einen Zusammenhang zwischen Position und Breite der Peaks zu ermitteln, müsste die exakte Form, Größe und Struktur der Körnchen, z. B. aus REM-Messungen, bekannt sein, als Basis für theoretische Simulationen mittels FDTD oder DDA<sup>1</sup>. Aus den optischen Aufnahmen lassen sich diese jedoch nicht ermitteln.

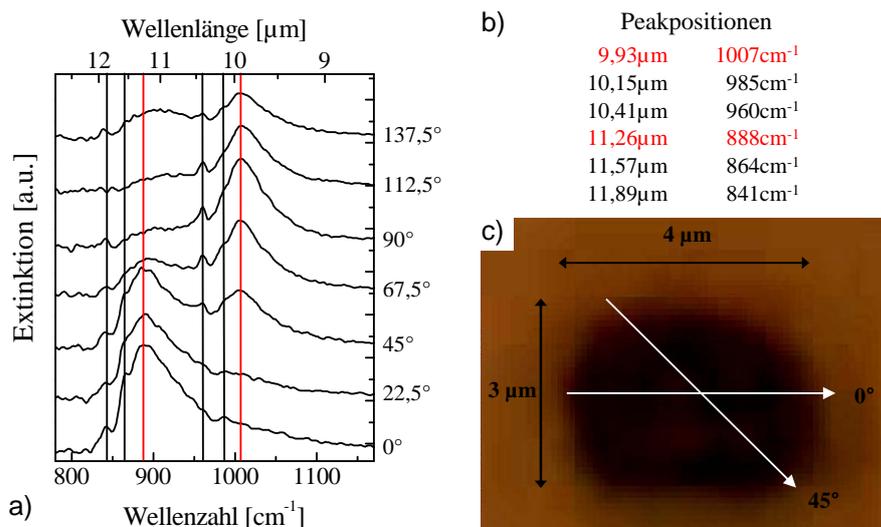
Die schwachen Peaks bei  $841 \text{ cm}^{-1}$  und  $985 \text{ cm}^{-1}$  können direkt den schwächeren Oszillatoren der  $B_{2u}$ -Achse zugeordnet werden und der bei  $960 \text{ cm}^{-1}$  der  $B_{3u}$ -Achse. Der Peak bei  $985 \text{ cm}^{-1}$  ist auf einen eher schwachen Oszillator der

<sup>1</sup>DDA - Diskrete Dipol-Approximation, FDTD - *Finite-difference time-domain*.



**Abbildung 6.42:** Dielektrische Funktion für die drei Kristallachsen von Forsterit aus [93]. Der Bereich  $\text{Re}(\epsilon) < 0$  der drei starken Oszillatoren ist grau hinterlegt.

$B_{2u}$ -Achse, der in Abb. 6.43 kaum noch zu erkennen ist, zurückzuführen. Dieser ist jedoch in den Reflexionsmessungen [93], aus denen die dielektrischen Funktionen bestimmt wurden, sehr gut sichtbar. Diese sind im Anhang in Abb. B.2 dargestellt. Bei Körnchen 4 in Abb. 6.40 sind beide Peaks der  $B_{3u}$ -Achse nicht zu sehen. Das Teilchen ist demnach so ausgerichtet, dass der elektrische Feldvektor der einfallenden Strahlung parallel zur  $B_{3u}$ -Achse steht. Da mit unpolarisiertem Licht gemessen wurde, hat man stets den Beitrag von mindestens zwei Kristallachsen. Im Fall von Körnchen 4 sind das die Beiträge der Achsen  $B_{1u}$  und  $B_{2u}$ . Um die Anisotropie der Körnchen genauer zu untersuchen, wurden an dem in Abb. 6.43 c) gezeigten Körnchen polarisationsabhängige Messungen durchgeführt. Dabei wurde der Polarisator, bei  $0^\circ$  beginnend, im Uhrzeigersinn jeweils um  $22,5^\circ$  gedreht und erneut ein Spektrum aufgenommen. Die polarisationsabhängige Extinktion wird in Abb. 6.43 a) gezeigt. Zu Beginn sind ausschließlich die 3 Peaks der  $B_{2u}$ -Achse zu sehen. Durch Drehen des Polarisators werden diese langsam schwächer und die Peaks der  $B_{3u}$ -Achse kommen zum Vorschein. Bei  $90^\circ$  sind diese gerade am stärksten und nehmen anschließend wieder ab. Diese Beobachtungen können somit eindeutig auf die Ausrichtung des Teilchens relativ zum Vektor des elektrischen Feldes der einfallenden Strahlung zurückgeführt werden. In den Spektren ist noch ein weiterer Peak bei etwa  $864\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, der keiner Schwingungsmode von



**Abbildung 6.43:** a) Polarisationsabhängige Messungen an einem einzelnen Forsterit-Körnchen auf KCl. Der Polarisator wurde dabei wie in c) gezeigt schrittweise um  $22,5^\circ$  gedreht. Die beobachteten Peakpositionen sind in b) angegeben.

Forsterit zugeordnet werden kann. Dieser ist eventuell auf eine Verunreinigung des Substrats zurückzuführen.

### Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die IR-optischen Eigenschaften einzelner Forsterit-Teilchen bis zu einer minimalen Größe von  $2 \mu\text{m}$  zu messen. Die beobachteten Spektren kristalliner Teilchen mit anisotropen dielektrischen Eigenschaften des Materials hängen dabei stark von der Ausrichtung des Teilchens relativ zum Vektor des elektrischen Feldes ab. Die Schwingungsmoden schwacher Oszillatoren sind dabei kaum von der Form, Größe und Struktur der Teilchen abhängig und liegen bei den gleichen Werten wie auch im Festkörper, da für diese nur die Nahordnung relevant ist. Bei stärkeren Oszillatoren ist die genaue Peakposition jedoch stark von der Form, Größe und Struktur der Teilchen abhängig, wie an den starken Verschiebungen der Peakpositionen der Oszillatoren im Bereich um  $900 \text{ cm}^{-1}$  und um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden konnte. Daher wäre es sicherlich interessant, solche Messungen mit detaillierten REM-Aufnahmen der Teilchen zu verbinden. Dazu würde man allerdings ein geeignetes Substrat benötigen, das für beide Arten von Messungen geeignet ist und es erlaubt die Teilchen wieder zu finden.<sup>1</sup> Dadurch wäre es möglich,

<sup>1</sup>Eventuell wären TEM-Grids hierfür geeignet.

theoretische Berechnungen zu einzelnen Teilchen verschiedener Beschaffenheit (wie z. B. [149, 150]) anhand von Messungen zu testen. Da Forsterit zudem anisotrop verdampft [151], wäre es natürlich auch sehr interessant Körnchen zu untersuchen, die nach teilweiser Verdampfung z. B. eines kugelförmigen Teilchens entstanden sind. Solche Staubteilchen sind vermutlich für die beobachteten kristallinen Peaks in den IR-Emissionspektren protoplanetarer Scheiben verantwortlich [151, 152].



## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden das Verdampfen und die Kondensation von Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit IR-spektroskopisch und mit der Effusionsmethode nach Knudsen untersucht sowie erste Messungen mit einem IR-Mikroskop an einzelnen  $\mu\text{m}$ -großen Forsteritkörnchen durchgeführt.

Die zentralen Ergebnisse der Arbeit sind die Entwicklung einer neuen Apparatur zur Bestimmung von Dampfdrücken und Verdampfungskoeffizienten, die Bestimmung der dielektrischen Funktion von Siliziummonoxid, die Untersuchung der Wechselwirkung adsorbierender SiO-Moleküle mit einer Silizium-Oberfläche und die Bestimmung der IR-optischen Eigenschaften einzelner  $\mu\text{m}$ -großer Forsteritkörnchen.

Zur Bestimmung von Dampfdrücken und Verdampfungskoeffizienten wurde eine UHV-Apparatur aufgebaut, die auf der Effusionsmethode nach Knudsen basiert. Dabei wird der Massenverlust eines Containers mit einem kleinen Loch, durch das Moleküle entweichen können, bestimmt. Das Loch der Knudsenzelle ist auf eine Quarzwaage ausgerichtet, auf der die entwichenen Moleküle kondensieren. Die gemessene Schwingungsfrequenz der Quarzwaage hängt direkt mit der Anzahl der kondensierten Moleküle zusammen und diese wiederum über einen geometrischen Faktor mit dem Gesamtmassenverlust der Zelle. Mit Hilfe der Hertz-Knudsen-Gleichung kann aus dem Gesamtmassenverlust der Dampfdruck berechnet werden. Durch die Verwendung von Zellen mit unterschiedlichen Lochgrößen kann zusätzlich der Verdampfungskoeffizient bestimmt werden. Dieser ist neben dem Gleichgewichtsdampfdruck die zweite entscheidende Größe, die in theoretische Simulationen eingeht. Die Apparatur wurde dabei stetig weiterentwickelt und viele der auftretenden Probleme konnten im Rahmen dieser Arbeit gelöst werden: Der am Ofen beobachtete Drift der angelegten Leistung wurde durch die Implementierung einer computergesteuerten Regelung beseitigt. Durch die Anfertigung der Tiegel in einer speziell dafür ausgerüsteten Firma konnten gut definierte Löcher gebohrt werden, die anschließend mit einem Mikroskop genau vermessen wurden. Mit Hilfe einer wassergekühlten Quarzwaage konnten temperaturbedingte Frequenzänderungen beseitigt werden. Die Verbesserung der Schwingkreis- und Ausleseelektronik erhöhte die Sensitivität der Quarzwaage. Die messbare Frequenzänderung wur-

## 7 Zusammenfassung

de somit auf wenige mHz-Genauigkeit optimiert und dadurch die Messzeiten erheblich verkürzt. Die Temperaturmessung wurde in zahlreichen Schritten verbessert, unter anderem durch die Verwendung eines Dummy-Materials, sehr dünner isolierter Thermoelementdrähte und der zusätzlichen Beobachtung von Schmelzpunkten. Die gesamte Messung wurde durch die Implementierung entsprechender Computerprogramme und die Ansteuerung aller elektronischen Geräte automatisiert.

Zum Testen der Apparatur wurden Messungen mit Kupfer durchgeführt, da dessen Dampfdruck mit hoher Genauigkeit bekannt ist. In den letzten Messungen hat sich dabei gezeigt, dass es konstruktionsbedingt durch den verwendeten Ofen zu einem Temperaturgradienten im Tiegel kommt. Die gemessene Temperatur lag daher unterhalb der tatsächlichen Temperatur und die gemessenen Dampfdrücke oberhalb der Literaturdaten. Anhand der Literaturdaten wurde eine Temperaturkorrektur eingeführt und mit Hilfe dieser der Dampfdruck und der Verdampfungskoeffizient von SiO bestimmt. Die Werte für den Verdampfungskoeffizienten liegen zwischen 0,02 und 0,04 im Temperaturbereich von 1300 bis 1500 K. Die Ergebnisse bestätigen die in den Arbeiten von Rocabois *et al.* [73] und Ferguson *et al.* [77] gemessenen Werte. Die Funktionsweise des Aufbaus und des Messprinzips konnte dadurch gezeigt werden.

Der Aufbau zeichnet sich dadurch aus, dass durch die Verwendung der äußerst sensitiven Quarzwaage auch Dampfdrücke bis zu  $10^{-7}$  mbar durch kleine Verbesserungen bestimmt werden können<sup>1</sup>, welche die bei etwa  $10^{-4}$  mbar endenden Literaturdaten vervollständigen. Des Weiteren sind Verdampfungstemperaturen im Bereich von 1000 K bis 2500 K möglich. In naher Zukunft gilt es jedoch zuerst die Ursachen für den Temperaturgradienten zu beseitigen. Vorschläge für die dazu nötigen Verbesserungen wurden in Abschnitt 6.1 diskutiert. Zusammenfassend ist zu sagen, dass der Aufbau sehr vielversprechend ist, um Dampfdrücke und Verdampfungskoeffizienten komplexer Materialien<sup>2</sup>, wie die in der Astronomie relevanten Silikate oder organische Materialien, zu bestimmen.

In den Kondensationsexperimenten beim Verdampfen von SiO und SiO<sub>2</sub> wurde mittels *in situ* IR-Spektroskopie gezeigt, dass in beiden Fällen kondensierte SiO-Filme entstehen. Die IR-optischen Eigenschaften der SiO-Filme lassen sich dabei in zwei Bereiche einteilen.

Für dicke Filme (2 nm bis 100 nm) sind die IR-Spektren durch die *bulk*-

---

<sup>1</sup>Aktuell können Dampfdrücke bis zu  $10^{-5}$  mbar bestimmt werden.

<sup>2</sup>Hierzu wird zusätzlich ein Massenspektrometer benötigt.

optischen Eigenschaften von SiO bestimmt. Da es sich um amorphe Filme handelt, musste ein erweitertes Oszillatormodell<sup>1</sup> verwendet werden, um die Spektren zu beschreiben. Im Spektralbereich zwischen  $450\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  wurden vier Oszillatoren, entsprechend den vier Moden (R, SS, AS1 und AS2), verwendet und die dielektrische Funktion von SiO bestimmt. Die Position der starken AS1-Mode liegt bei  $982\text{ cm}^{-1}$ . Abweichungen innerhalb der Reflexionsmessungen konnten mit Hilfe eines Bruggeman-Modells auf die Rauigkeit der aufgedampften Filme, bedingt durch das verwendete Ta-Substrat, zurückgeführt werden. In temperaturabhängigen Messungen, beim Aufdampfen auf ein erhitztes Substrat und beim Erhitzen eines bei Raumtemperatur aufgedampften SiO-Filmes mit Heizpulsen, wurde die Verschiebung der Schwingungsfrequenz der AS1-Mode zu höheren Wellenzahlen mit zunehmender Temperatur beobachtet. Diese konnte eindeutig auf die Disproportionierung des aufgedampften SiO-Filmes in Si und SiO<sub>2</sub> zurückgeführt werden. Eine vollständige Disproportionierung konnte jedoch nicht beobachtet werden, da im UHV bei Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  ein Verdampfen des SiO-Filmes einsetzt.

Besonders interessant ist der Bereich ultradünner Filme mit einer Schichtdicke kleiner als 2 nm. Zum einen ist hier die makroskopische Beschreibung, mittels dielektrischer Funktion und lokalem elektrischen Feld, nicht mehr gültig und zum anderen spielt die Wechselwirkung der adsorbierenden Moleküle mit der Si-Oberfläche eine erhebliche Rolle. In den IR-Spektren wurde eine starke Verschiebung der Schwingungsfrequenz der AS1-Mode von anfänglich  $864\text{ cm}^{-1}$  hin zum *Bulkwert* von  $982\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Durch Extrapolation im linearen Bereich von  $1\text{ \AA}$  bis  $3,5\text{ \AA}$  erhält man einen Wert von  $848\text{ cm}^{-1}$  für  $d = 0\text{ nm}$  (*bare mode*), der hervorragend mit DFT-Berechnungen zur Adsorption von SiO auf einer Si(100)-Oberfläche übereinstimmt. Die Ursache für diese niedrige Schwingungsfrequenz ist eine Vergrößerung des Bindungsabstands zwischen den Si-Atomen und dem O-Atom, bedingt durch die Bindung der Si-Atome an die Si-Oberfläche. Die kontinuierliche Verschiebung der Schwingungsfrequenz hin zur *bulk*-optischen Mode konnte durch Simulationen mit dem Bruggeman-Modell mittels einer  $4\text{ \AA}$  dicken Suboxidschicht erklärt werden.

Die bei der Kondensation beim Verdampfen von Forsterit beobachteten IR-Spektren zeichnen sich durch zwei Schwingungsbanden aus. Eine liegt bei  $528\text{ cm}^{-1}$  und eine sehr breite Schwingungsbande befindet sich bei etwa  $890\text{ cm}^{-1}$ . Besonders die Bande bei  $890\text{ cm}^{-1}$  weicht sehr stark von den Literaturdaten ( $987\text{ cm}^{-1}$ ) ab. Bei der REM-Analyse der aufgedampften Filme hat sich herausgestellt, dass neben den chemischen Elementen von Forsterit auch

---

<sup>1</sup>nach Brendel [16].

## 7 Zusammenfassung

ein erheblicher Anteil an Molybdän und ein Überschuss an Sauerstoff in den Filmen zu finden war. Dies macht die zusätzliche Bildung von Molybdänoxiden wahrscheinlich und erschwert die Interpretation der IR-Spektren. Ausserdem hatte der Film eine sehr körnige Struktur, wie aus AFM-Aufnahmen hervorging. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass es sich bei dem breiten Peak vermutlich um eine Überlagerung mehrerer Peaks handelt, hervorgerufen durch die Molybdänoxide und Partikel-Moden des inselartigen Filmes. Zum Vergleich wäre es sinnvoll weitere Messungen mit einem Tantal-Tiegel, wodurch Verunreinigungen vermieden werden könnten, durchzuführen.

Mit einem IR-Mikroskop wurden Messungen an einzeln  $\mu\text{m}$ -großen Forsterit-Körnchen durchgeführt. In den Spektren wurden dabei zwei starke Peaks beobachtet, deren Schwingungsfrequenzen von Teilchen zu Teilchen unterschiedlich waren, und mehrere schwache Peaks, deren Schwingungsfrequenzen bei allen Teilchen in etwa gleich waren. Die schwachen Peaks konnten direkt den schwachen *bulk*-optischen Moden von Forsterit zugeordnet werden. Die Position der beiden starken Peaks hingegen hängt von der Form und der Größe der Teilchen ab. In polarisationsabhängigen Messungen konnte zudem gezeigt werden, dass die von Teilchen zu Teilchen variierenden Intensitätsunterschiede der beiden starken Peaks durch die anisotrope dielektrische Funktion und somit die Ausrichtung des Teilchens bezüglich des elektrischen Feldes der einfallenden Strahlung verursacht werden. In zukünftigen Messungen wäre es sehr interessant, solche IR-mikroskopischen Messungen mit REM-Messungen zu kombinieren. Dadurch wäre es möglich, den genauen Zusammenhang zwischen den Peakpositionen und der Größe beziehungsweise der Form der Teilchen zu untersuchen.

# Literaturverzeichnis

- [1] LIU, S., Y. JIN, Y. CUI, J. MA, J. SHAO und Z. FAN: *Characteristics of high reflection mirror with an SiO<sub>2</sub> top layer for multilayer dielectric grating*. J. Phys. D: Appl. Phys., 40(10):3224–3228, 2007.
- [2] TORCHIO, P., A. GATTO, M. ALVISI, G. ALBRAND, N. KAISER und C. AMRA: *High-Reflectivity HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Ultraviolet Mirrors*. Appl. Opt., 41(16):3256–3261, 2002.
- [3] CHABAL, Y.J (Herausgeber): *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*. Springer, 2001.
- [4] MULLER, D. A., T. SORSCH, S. MOCCIO, F. H. BAUMANN, K. EVANS-LUTTERODT und G. TIMP: *The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides*. Nature, 399:758–761, 1999.
- [5] SIRRINGHAUS, H., N. TESSLER und R. H. FRIEND: *Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers*. Science, 280:1741, 1998.
- [6] ROBERTSON, J.: *High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors*. Reports on Progress in Physics, 69(2):327–396, 2006.
- [7] GAIL, H.-P. und E. SEDLMAYR: *Mineral formation in stellar winds. I. Condensation sequence of silicate and iron grains in stationary oxygen rich outflows*. Astron. Astrophys., 347:594–616, 1999.
- [8] GAIL, H.-P. und E. SEDLMAYR: *The primary condensation process for dust around late M-type stars*. Astron. Astrophys., 166:225–236, 1986.
- [9] GAIL, H.-P.: *Radial mixing in protoplanetary accretion disks. IV. Metamorphosis of the silicate dust complex*. Astron. Astrophys., 413:571–591, 2004.
- [10] WEHRSTEDT, M. und H.-P. GAIL: *Radial mixing in protoplanetary accretion disks. II. Time dependent disk models with annealing and carbon combustion*. Astron. Astrophys., 385:181–204, 2002.
- [11] WEHRSTEDT, M. und H.-P. GAIL: *Radial mixing in protoplanetary accretion disks VII. 2-dimensional transport of tracers*. ArXiv e-prints, 2008.

- [12] BOEKEL, R. VAN, M. MIN, C. LEINERT, L. B. F. M. WATERS, A. RICHICHI, O. CHESNEAU, C. DOMINIK, W. JAFFE, A. DUTREY, U. GRASER, T. HENNING, J. DE JONG, R. KÖHLER, A. DE KOTER, B. LOPEZ, F. MALBET, S. MOREL, F. PARESCHE, G. PERRIN, T. PREIBISCH, F. PRZYGODDA, M. SCHÖLLER und M. WITTKOWSKI: *The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks*. Nature, 432:479–482, 2004.
- [13] GAIL, H.-P.: *Radial mixing in protoplanetary accretion disks. I. Stationary disc models with annealing and carbon combustion*. Astron. Astrophys., 378:192–213, 2001.
- [14] KNUDSEN, M.: *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion*. Ann. Phys., 333:999–1016, 1909.
- [15] HUNKLINGER, SIEGFRIED: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2007.
- [16] BRENDDEL, R. und D. BORMANN: *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. J. Appl. Phys., 71:1–6, 1992.
- [17] LEHMANN, A., L. SCHUMANN und K. HÜBNER: *Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides: I. Calculation of the Density of States and Interpretation of LO-TO Splittings of Amorphous SiO<sub>2</sub>*. phys. stat. sol. (b), 117:689, 1983.
- [18] LEHMANN, A.: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der IR-Absorption dünner Schichten, Habilitationsschrift*, 1991. Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- [19] LEHMANN, A., L. SCHUMANN und K. HÜBNER: *Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. II. Calculation of Phonon Spectra and Interpretation of the IR Transmission of SiO<sub>x</sub>*. phys. stat. sol. (b), 121(2):505–511, 1984.
- [20] TESCHNER, U. und K. HÜBNER: *IR-Spectroscopy of Thin Insulating Films on Semiconductors*. phys. stat. sol. (b), 159:917, 1990.
- [21] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag, 1996.
- [22] BERREMAN, D. W.: *Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films*. Phys. Rev., 130:2193–2198, 1963.
- [23] LEHMANN, A.: *Theory of Infrared Transmission Spectra of Thin Insulating Films*. phys. stat. sol. (b), 148(1):401–405, 1988.
- [24] FUCHS, R. und K. L. KLIEWER: *Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab*. Phys. Rev., 140:2076–2088, 1965.

- [25] LUCARINI, V., J.J. SAARINEN, K.-E. PEIPONEN und E.M. VARTIAINEN: *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*, Band 110 der Reihe *Springer Series in Optical Sciences*. Springer, 2005.
- [26] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Systemen*. Ann. Phys., 24:636, 1935.
- [27] ZENG, X. C., D. J. BERGMAN, P. M. HUI und D. STROUD: *Effective-medium theory for weakly nonlinear composites*. Phys. Rev. B, 38(15):10970–10973, 1988.
- [28] CHOY, T. C.: *Effective Medium Theory - Principles and Applications*. Oxford University Press, 1999.
- [29] BOHREN, C. F. und D. R. HUFFMAN: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, 1998.
- [30] FABIAN, D., T. HENNING, C. JÄGER, H. MUTSCHKE, J. DORSCHNER und O. WEHRHAN: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. VI. Dependence of crystalline olivine IR spectra on iron content and particle shape*. Astron. Astrophys., 378:228–238, 2001.
- [31] NEUBRECH, F., T. KOLB, R. LOVRINCIC, G. FAHSOLD, A. PUCCI, J. AIZPURUA, T. W. CORNELIUS, M. E. TOIMIL-MOLARES, R. NEUMANN und S. KARIM: *Resonances of individual metal nanowires in the infrared*. Appl. Phys. Lett., 89(25):253104, 2006.
- [32] KLEVENZ, M., F. NEUBRECH, R. LOVRINCIC, M. JAŁOCHOWSKI und A. PUCCI: *Infrared resonances of self-assembled Pb nanorods*. Appl. Phys. Lett., 92(13):133116, 2008.
- [33] NEUBRECH, F.: *Oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie mittels Gold-Nanoantennen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [34] KLEVENZ, M.: *Optische Eigenschaften von Blei-Nanodrähten auf Si(335)/Au*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [35] MARGRAVE, J. L.: *The Characterization of High-Temperature Vapors*. John Wiley and Sons, 1967.
- [36] WHITMAN, CHARLES I.: *On the Measurement of Vapor Pressures by Effusion*. J. Chem. Phys., 20(1):161–164, 1952.
- [37] MOTZFELDT, K.: *The Thermal Decomposition of Sodium Carbonate by the Effusion Method*. J. Phys. Chem., 59(2):139–147, 1955.

## Literaturverzeichnis

- [38] HASHIMOTO, A.: *Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula*. Nature, 347:53–55, 1990.
- [39] CLAUSING, P.: *Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge*. Ann. Phys., 404:961–989, 1932.
- [40] KNUDSEN, M.: *Das Cosinusetz in der kinetischen Gastheorie*. Ann. Phys., 353:1113–1121, 1915.
- [41] DAYTON, B. B.: *Gas Flow at Entrance and Exit of Cylindrical Tubes*. Vacuum Symposium Transactions, Seiten 5–11, 1956.
- [42] SZWEMIN, P. und M. NIEWINSKI: *Comparison of transmission probabilities calculated by Monte Carlo simulation and analytical methods*. Vacuum, 67(3-4):359 – 362, 2002.
- [43] WETZEL, S.: *Dampfdruckmessungen und infrarotspektroskopische Untersuchung der Kondensation und des Temperns von Siliziummonoxid*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2008.
- [44] ATKINS, P. E.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2001.
- [45] FLIESSBACH, T.: *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1999.
- [46] CHASE, M.W., JR.: *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998.
- [47] HULTGREN, R.: *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973.
- [48] KUBASCHEWSKI, O., C.B. ALCOCK und P.J. SPENCER: *Materials Thermochemistry*. Pergamon Press Ltd., 1993.
- [49] HILPERT, K.: *Chemistry of Inorganic Vapors*, Seiten 97–198. Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.
- [50] LANDOLT, HANS und RICHARD BÖRNSTEIN: *Numerical data and functional relationships in science and technology, Bd. II/2a*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg.
- [51] YAWS, C. L.: *Handbook of Vapor Pressure*. Gulf Professional Publishing, 1995.
- [52] POTTER, N. P.: *Silicon monoxide*. Ber. Chem. Ges., 23:191–214, 1907.

- [53] 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. (1917-1983), 44:181, 1954.
- [54] HOHL, A., T. WIEDER, P. A. VAN AKEN, T. E. WEIRICH, G. DENNINGER, M. VIDAL, S. OSWALD, C. DENEKE, J. MAYER und H. FUESS: *An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)*. J. Non-Cryst. Solids, 320(1-3):255 – 280, 2003.
- [55] SCHICK, H. L.: *A thermodynamic analysis of the high-temperature vaporization properties of silica*. Chem. Rev., 60(4):331–362, 1960.
- [56] BREWER, L. und R. K. EDWARDS: *The stability of SiO solid and gas*. J. Phys. Chem., 58:351–358, 1954.
- [57] NESBIT, L. A.: *Annealing characteristics of Si-rich  $SiO_{x < 2}$  films*. Appl. Phys. Lett., 46(1):38–40, 1985.
- [58] HERTL, W. und W. W. PULTZ: *Disproportionation and Vaporization of Solid Silicon Monoxide*. J. Am. Ceram. Soc., 50(7):378–381, 1967.
- [59] RINNERT, H., M. VERGNAT, G. MARCHAL und A. BURNEAU: *Intense visible photoluminescence in amorphous  $SiO_x$  and  $SiO_x:H$  films prepared by evaporation*. Appl. Phys. Lett., 72(24):3157–3159, 1998.
- [60] HINDS, B. J., F. WANG, D. M. WOLFE, C. L. HINKLE und G. LUCOVSKY: *Study of  $SiO_x$  decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an  $SiO_2$  matrix*. J. Non-Cryst. Solids, 227-230:507 – 512, 1998.
- [61] 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.
- [62] NAGAMORI, M., J. A. BOIVIN und A. CLAVEAU: *Gibbs free energies of formation of amorphous  $Si_2O_3$ , SiO and  $Si_2O$* . J. Non-Cryst. Solids, 189(3):270 – 276, 1995.
- [63] TEMKIN, R.: *An analysis of the radial distribution function of  $SiO_x$* . J. Non-Cryst. Solids, 17:215–230, 1975.
- [64] PHILIPP, H.: *Optical properties of non-crystalline Si, SiO,  $SiO_x$  and  $SiO_2$* . J. Phys. Chem. Solids, 32:1935–1945, 1971.
- [65] SCHULMEISTER, K. und W. MADER: *TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide*. J. Non-Cryst. Solids, 320(1-3):143 – 150, 2003.

## Literaturverzeichnis

- [66] FRIEDE, B. und M. JANSEN: *Some comments on so-called 'silicon monoxide'*. J. Non-Cryst. Solids, 204(2):202 – 203, 1996.
- [67] HJORTSBERG, A. und C. G. GRANQVIST: *Infrared optical properties of silicon monoxide films*. Appl. Opt., 19(10):1694–1696, 1980.
- [68] TAZAWA, M., H. KAKIUCHIDA, G. XU, P. JIN und H. ARWIN: *Optical constants of vacuum evaporated SiO film and an application*. J. Electroceram., 16(4):511–515, 2006.
- [69] 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, 1988.
- [70] ONO, H., T. IKARASHI, K. ANDO und T. KITANO: *Infrared studies of transition layers at SiO<sub>2</sub>/Si interface*. J. Appl. Phys., 84:6064–6069, 1998.
- [71] LUCOVSKY, G., S. Y. LIN, P. D. RICHARD, S. S. CHAO, Y. TAKAGI, P. PAI, J. E. KEEMM und J. E. TYLER: *Local atomic structure of silicon suboxides (SiO<sub>x</sub>, x ≤ 2)*. J. Non-Cryst. Solids, 75:429–434, 1985.
- [72] 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 Commun., 50(12):1079–1081, 1984.
- [73] ROCABOIS, P., C. CHATILLON und C. BERNARD: *Vapour pressure and evaporation coefficient of SiO (amorphous) and SiO<sub>2</sub>(s) + Si(s) mixtures by the multiple Knudsen cell mass spectrometric method*. Revue internationale des hautes temperatures et des refractaires, 28:37–48, 1992.
- [74] GEL'D, P.V. und M.K. KOCHNEV: *Equilibria of Systems Involving Silicon Monoxide*. Zh. Prikl. Khim., 21:1249–60, 1948.
- [75] GUNTHER, K. G.: *On the measurement of the vapor pressure and evaporation rate of glass-forming substances*. Glastechn. Ber., 31:9–15, 1958.
- [76] FERGUSON, F. T. und J. A. NUTH: *Vapor Pressure of Silicon Monoxide*. J. Chem. Eng. Data, 53(12):2824–2832, 2008.
- [77] FERGUSON, F. T., K. G. GARDNER und J. A. NUTH: *Vapor Pressure of Palladium from 1473 K to 1973 K*. J. Chem. Eng. Data, 51(5):1509–1515, 2006.
- [78] NESMEYANOV, A. N.: *Vapour pressure of the chemical elements*. Elsevier Publishing Company, 1963.

- [79] McCORMACK, J. M., J. R. MYERS und R. K. SAXER: *Vapor Pressure of Liquid Copper*. J. Chem. Eng. Data, 10(4):319–321, 1965.
- [80] COX, J. D., D. D. WAGMAN und V. A. MEDVEDEV: *CODATA Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
- [81] HONIG, R. E.: *Review*. a Technical Journal, 28:195, 1957.
- [82] STULL, D. R. und G. C. SINKE: *Thermodynamic properties of the elements, Advances in chemistry series, No.18*. American Chemical Society, Washington, 1956.
- [83] LIDE, D. R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition*. CRC Press, 1994.
- [84] TSUCHIYAMA, A.: *Condensation experiments using a forsterite evaporation source in H<sub>2</sub> at low pressures*. Mineralogical Journal, 20(2):59–80, 1998.
- [85] BRUCATO, J. R., V. MENNELLA, L. COLANGELI, A. ROTUNDI und P. PALUMBO: *Production and processing of silicates in laboratory and in space*. Planet. Space Sci., 50:829–837, 2002.
- [86] BRUCATO, J. R., G. STRAZZULLA, G. BARATTA und L. COLANGELI: *Forsterite amorphisation by ion irradiation: Monitoring by infrared spectroscopy*. Astron. Astrophys., 413:395–401, 2004.
- [87] FABIAN, D., C. JÄGER, T. HENNING, J. DORSCHNER und H. MUTSCHKE: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. V. Thermal Evolution of Amorphous Magnesium Silicates and Silica*. Astron. Astrophys., 364:282–292, 2000.
- [88] HALLENBECK, S. L., J. A. NUTH und P. L. DAUKANTAS: *Mid-Infrared Spectral Evolution of Amorphous Magnesium Silicate Smokes Annealed in Vacuum: Comparison to Cometary Spectra*. Icarus, 131:198–209, 1998.
- [89] TSUCHIYAMA, A., T. TAKAHASHI und S. TACHIBANA: *Evaporation rates of forsterite in the system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>*. Mineralogical Journal, 20(3):113–126, 1998.
- [90] WANG, J., A. M. DAVIS, R. N. CLAYTON und A. HASHIMOTO: *Evaporation of single crystal forsterite: evaporation kinetics, magnesium isotope fractionation, and implications of mass-dependent isotopic fractionation of a diffusion-controlled reservoir*. Geochim. Cosmochim. Acta, 63(6):953 – 966, 1999.

- [91] JÄGER, C., J. DORSCHNER, H. MUTSCHKE, T. POSCH und T. HENNING: *Steps toward interstellar silicate mineralogy. VII. Spectral properties and crystallization behaviour of magnesium silicates produced by the sol-gel method.* Astron. Astrophys., 408:193–204, 2003.
- [92] SCOTT, A. und W. W. DULEY: *Ultraviolet and Infrared Refractive Indices of Amorphous Silicates.* The Astrophysical Journal, 105:401, 1996.
- [93] SOGAWA, H., C. KOIKE, H. CHIHARA, H. SUTO, S. TACHIBANA, A. TSUCHIYAMA und T. KOZASA: *Infrared reflection spectra of forsterite crystal.* Astron. Astrophys., 451:357–361, 2006.
- [94] SUTO, H., H. SOGAWA, S. TACHIBANA, C. KOIKE, H. KAROJI, A. TSUCHIYAMA, H. CHIHARA, K. MIZUTANI, J. AKEDO, K. OGISO, T. FUKUI und S. OHARA: *Low-temperature single crystal reflection spectra of forsterite.* Mon. Not. R. Astron. Soc., 370:1599–1606, 2006.
- [95] NOEL, Y., M. CATTI, P. D'ARCO und R. DOVESI: *The vibrational frequencies of forsterite  $Mg_2SiO_4$ : an all-electron ab initio study with the CRYSTAL code.* Phys. Chem. Miner., 33:383–393, 2006.
- [96] IISHI, K.: *Lattice dynamics of forsterite.* Am. Mineral., 63:1198–1208, 1978.
- [97] SERVOIN, J. L. und B. PIRIOU: *Infrared Reflectivity and Raman Scattering of  $Mg_2SiO_4$  Single Crystal.* phys. stat. sol. (b), 55(2):677, 1973.
- [98] HOFMEISTER, A. M.: *Single-crystal absorption and reflection infrared spectroscopy of forsterite and fayalite.* Phys. Chem. Miner., 14:499–513, 1987.
- [99] REYNARD, B.: *Single-crystal infrared reflectivity of pure  $Mg_2SiO_4$  forsterite and  $(Mg_{0.86}, Fe_{40.14})_2SiO_4$  olivine.* Phys. Chem. Miner., 18:19–25, Juli 1991.
- [100] HOFMEISTER, A. M.: *Infrared reflectance spectra of fayalite, and absorption data from assorted olivines, including pressure and isotope effects.* Phys. Chem. Miner., 24:535–546, 1997.
- [101] HOFMEISTER, A. M. und K. M. PITMAN: *Evidence for kinks in structural and thermodynamic properties across the forsterite fayalite binary from thin-film IR absorption spectra.* Phys. Chem. Miner., 34:319–333, 2007.
- [102] LOVRINCIC, R.: *Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (1 0 0)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie.* Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2009.

- [103] MÖLLER, M.: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen des Verdampfens, der Kondensation und des Temperns von Siliziumoxid*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2007.
- [104] YANG, Y.-N. und E. D. WILLIAMS: *High atom density in the “1×1” phase and origin of the metastable reconstructions on Si(111)*. Phys. Rev. Lett., 72(12):1862–1865, 1994.
- [105] RICHARDSON, R. L., H. YANG und P. R. GRIFFITHS: *Effects of Detector Nonlinearity on Spectra Measured on Three Commercial FT-IR Spectrometers*. Appl. Spectrosc., 52:572–578, 1998.
- [106] BARTOLI, F., R. ALLEN, L. ESTEROWITZ und M. KRUEER: *Auger-limited carrier lifetimes in HgCdTe at high excess carrier concentrations*. J. Appl. Phys., 45(5):2150–2154, 1974.
- [107] KAISER, W., P. H. KECK und C. F. LANGE: *Infrared Absorption and Oxygen Content in Silicon and Germanium*. Phys. Rev., 101(4):1264–1268, 1956.
- [108] HROSTOWSKI, H. J. und R. H. KAISER: *Infrared Absorption of Oxygen in Silicon*. Phys. Rev., 107(4):966–972, 1957.
- [109] S., ERIC L. und H. M. LAWLER: *Two-phonon infrared spectra of Si and Ge: Calculating and assigning features*. Phys. Rev. B, 76(5):054116, 2007.
- [110] PALIK, E. D. (Herausgeber): *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press Handbook Series, New York: Academic Press, 1985.
- [111] THEISS, M.: *SCOUT - software package for optical spectroscopy*.
- [112] JOHNSON, F. A.: *Lattice Absorption Bands in Silicon*. Proc. Phys. Soc., 73(2):265–272, 1959.
- [113] ORDAL, M.A., R.J. BELL, R.W. ALEXANDER, JR., L.L. LONG und M.R. QUERRY: *Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W*. Appl. Opt., 22(7), 1983.
- [114] WEBER, D.: *Vorstudien zur antennenresonanzverstärkten Raman-Spektroskopie mit Anregung im nahen Infrarot-Spektralbereich*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2008.
- [115] SARID, D.: *Scanning Force Microscopy*. Oxford Universität Press, New York, USA, 1991.
- [116] BINNIG, G., C. F. QUATE und CH. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett., 56:930–933, 1986.

## Literaturverzeichnis

- [117] SAUERBREY, G.: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschr. f. Physik, 155(2):206, 1959.
- [118] LU, C.: *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances*. Elsevier, 1984.
- [119] ISNARD, L. und R. ARÈS: *Theoretical and experimental molecular beam angular distribution studies for gas injection in ultra-high vacuum*. J. Cryst. Growth, 311(7):1640 – 1645, 2009.
- [120] NUTH, J. private Kommunikation.
- [121] I. MORENO, J. J. ARAIZA und M. AVENDANO-ALEJO: *Thin-film spatial filters*. Opt. Lett., 30(8), 2005.
- [122] CHABAL, Y. J., K. RAGHAVACHARI, X. ZHANG und E. GARFUNKEL: *Silanone (Si = O) on Si(100): intermediate for initial silicon oxidation*. Phys. Rev. B, 66(16):161315, 2002.
- [123] DORN, R., H. LÜTH und H. IBACH: *The adsorption of oxygen on silicon (111) surfaces. II*. Surface Science, 42(2):583 – 594, 1974.
- [124] GROSSE, P., B. HARBECKE, B. HEINZ und R. MEYER: *Infrared Spectroscopy of Oxide Layers on Technical Si Wafers*. Appl. Phys. A, 39:257–268, 1986.
- [125] LYDDANE, R. H., R. G. SACHS und E. TELLER: *On the Polar Vibrations of Alkali Halides*. Phys. Rev., 59:673–676, 1941.
- [126] BARKER, A. S.: *Transverse and Longitudinal Optic Mode Study in MgF<sub>2</sub> and ZnF<sub>2</sub>*. Phys. Rev., 136:1290–1295, 1964.
- [127] LEHMANN, A.: *Information about the microcrystalline structure from the IR reflection spectra of thin UV optical films: NdF<sub>3</sub> and MgF<sub>2</sub>*. Thin Solid Films, 230(1):55–58, 1993.
- [128] LOVAS, F. J., A. G. MAKI und W. B. OLSON: *The infrared spectrum of SiO near 1240 cm<sup>-1</sup> and its relation to the circumstellar SiO maser*. J. Mol. Spectrosc., 87:449–458, 1981.
- [129] WITHNALL, R. und LESTER A.: *Matrix reactions of silane and oxygen atoms. Infrared spectroscopic evidence for the silanol, silanone, and silanoic and silicic acid molecules*. J. Phys. Chem., 89(15):3261–3268, 1985.
- [130] LAMBIN, PH., P. SENET und A. A. LUCAS: *Validity of the dielectric approximation in describing electron-energy-loss spectra of surface and interface phonons in thin films of ionic crystals*. Phys. Rev. B, 44(12):6416–6428, 1991.

- [131] SENET, P., PH. LAMBIN und A. A. LUCAS: *Standing-Wave Optical Phonons Confined in Ultrathin Overlayers of Ionic Materials*. Phys. Rev. Lett., 74(4):570–573, 1995.
- [132] PERSSON, B. N. J. und R. RYBERG: *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*. Phys. Rev. B, 24(12):6954–6970, 1981.
- [133] HOFFMANN, FRIEDRICH M.: *Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules*. Surf. Sci. Rep., 3(2-3):107 – 107, 1983.
- [134] MOZZI, R. L. und B. E. WARREN: *The structure of vitreous silica*. J. Appl. Crystallogr., 2(4):164–172, 1969.
- [135] MARTINEZ, E. und FELIX YNDURÁIN: *Theoretical study of the electronic structure of  $SiO_x$* . Phys. Rev. B, 24(10):5718–5725, 1981.
- [136] VIOLANDA, M. L. und H. RUDOLPH:  *$SiO$  adsorption on a  $p(2 \times 2)$  reconstructed  $Si(1\ 0\ 0)$  surface*. Surf. Sci., 603(6):901 – 906, 2009.
- [137] GIUSTINO, F. und A. PASQUARELLO: *Infrared Spectra at Surfaces and Interfaces from First Principles: Evolution of the Spectra across the  $Si(100)$ - $SiO_2$  Interface*. Phys. Rev. Lett., 95(18):187402, 2005.
- [138] QUEENEY, K. T., N. HERBOTS, J. M. SHAW, V. ATLURI und Y. J. CHABAL: *Infrared spectroscopic analysis of an ordered  $Si/SiO_2$  interface*. Appl. Phys. Lett., 84:493, 2004.
- [139] QUEENEY, K. T., M. K. WELDON, J. P. CHANG, Y. J. CHABAL, A. B. GUREVICH, J. SAPJETA und R. L. OPILA: *Infrared spectroscopic analysis of the  $Si/SiO_2$  interface structure of thermally oxidized silicon*. J. Appl. Phys., 87:1322–1330, 2000.
- [140] YI, L. X., J. HEITMANN, R. SCHOLZ und M. ZACHARIAS: *Phase separation of thin  $SiO$  layers in amorphous  $SiO/SiO_2$  superlattices during annealing*. Journal of Physics Condensed Matter, 15:2887, 2003.
- [141] KAHLER, U. und H. HOFMEISTER: *Size evolution and photoluminescence of silicon nanocrystallites in evaporated  $SiO_x$  thin films upon thermal processing*. Appl. Phys. A, 74:13–17, 2002.
- [142] 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.

## Literaturverzeichnis

- [143] OHNO, T., H. MIYATA, F. HATAYAMA und N. SOTANI: *Infrared Study of Structural and Compositional Changes in Orthorhombic Hydrogen Molybdenum Bronze,  $H_{0.3}MoO_3$ , by Heating in Vacuo*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 60(9):3435, 1987.
- [144] KURUMADA, M. und C. KAITO: *Change in IR Spectra of Molybdenum Oxide Nanoparticles Due to Particles Size or Phase Change*. J. Phys. Soc. Jpn., 75(7):074712, 2006.
- [145] HOFMEISTER, A. M., E. KEPPEL und A. K. SPECK: *Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds*. Mon. Not. R. Astron. Soc., 345:16–38, 2003.
- [146] WU, CHIH-I, CHANG-TING LIN, GUAN-RU LEE, TING-YI CHO, CHUNG-CHIH WU und TUN-WEN PI: *Electronic and chemical properties of molybdenum oxide doped hole injection layers in organic light emitting diodes*. J. Appl. Phys., 105(3):033717, 2009.
- [147] TAMANAI, A., H. MUTSCHKE, J. BLUM und G. MEEUS: *The 10  $\mu$ m Infrared Band of Silicate Dust: A Laboratory Study Comparing the Aerosol and KBr Pellet Techniques*. The Astrophysical Journal, 648:L147–L150, 2006.
- [148] Laboratory Astrophysics Group of the AIU Jena, Database of Aerosol Spectra for Cosmic Dust, <http://elbe.astro.uni-jena.de/>.
- [149] MIN, M., L. B. F. M. WATERS, A. DE KOTER, J. W. HOVENIER, L. P. KELLER und F. MARKWICK-KEMPER: *The shape and composition of interstellar silicate grains*. Astron. Astrophys., 462:667–676, 2007.
- [150] VOSHCHINNIKOV, N. V. und T. HENNING: *Is the silicate emission feature only influenced by grain size?* Astron. Astrophys., 483:L9–L12, 2008.
- [151] TAKIGAWA, A., S. TACHIBANA und H. NAGAHARA: *Effects of Anisotropic Evaporation of Circumstellar Forsterite on Infrared Spectra*. In: *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Band 39 der Reihe *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Seite 1523, 2008.
- [152] YOKOYAMA, M., A. TAKIGAWA, S. TACHIBANA, H. NAGAHARA und K. OZAWA: *Anisotropic Evaporation of Forsterite in Hydrogen Gas*. In: *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Band 38 der Reihe *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Seite 1724, 2007.
- [153] BOEKEL, R. VAN: *10  $\mu$ m interferometry of disks around young stars*. Journal of Physics: Conference Series, 131:012023, 2008.

- [154] KEMPER, F., W. J. VRIEND und A. G. G. M. TIELENS: *The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium*. *The Astrophysical Journal*, 609:826–837, 2004.



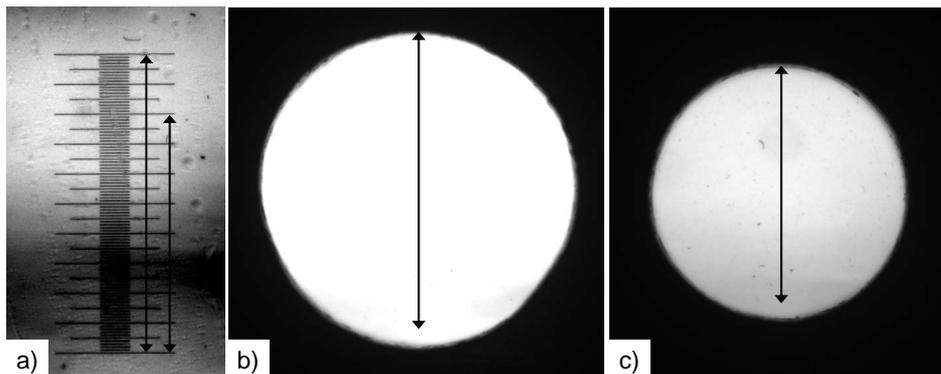
# Anhang



# A Verdampfungsaufbau

## A.1 Tiegel

Die exakte Größe  $A_0$  der Tiegellöcher wurde mit dem Lichtmikroskop bestimmt. In Abb. A.1 und A.2 sind die Aufnahmen zu sehen. Es wurde zuerst ein Maß zur Kalibrierung und Bestimmung der Pixelgröße gemessen und anschließend die drei Löcher. Für das kleinste Loch wurde 10-fache Vergrößerung verwendet, und für die beiden größeren Löcher 4-fache Vergrößerung. Ein Pixel entsprach bei 4-facher (10-facher) Vergrößerung einer Fläche von  $1,821 \mu\text{m}^2$  ( $0,3229 \mu\text{m}^2$ ). Aus den Bildern und Tabelle 5.3 ist sofort ersichtlich, dass die tatsächliche Größe der Löcher etwas oberhalb der Sollwerte von  $0,5/0,4/0,25 \text{ mm}$  der Lochradien liegt. Die Länge  $L$  wurde mit einer Mikrometerschraube<sup>1</sup> bestimmt.



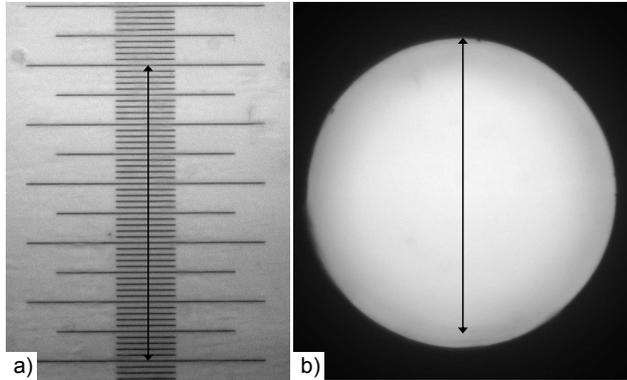
**Abbildung A.1:** a) Eichmaß zur Bestimmung der Pixelgröße. Der Abstand zwischen zwei Teilstrichen beträgt  $10 \mu\text{m}$ . Tiegellöcher mit einem Sollradius von b)  $0,5 \text{ mm}$  und c)  $0,4 \text{ mm}$  aufgenommen mit 4-facher Vergrößerung.

## A.2 Optokoppler

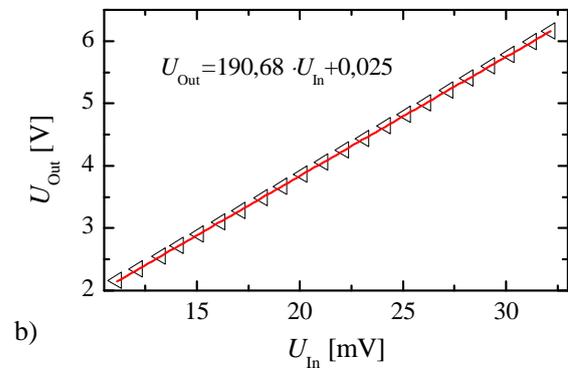
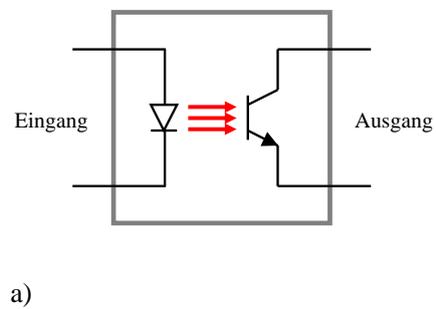
Da der Tiegel zum Heizen auf Hochspannung liegt, befindet sich auch das zur Eichung benutzte Thermoelement auf Hochspannung. Um die Thermospannung (wenige mV) von der Hochspannung zu entkoppeln und zu messen, wird

---

<sup>1</sup>Genauigkeit  $0,01 \text{ mm}$ .



**Abbildung A.2:** a) Eichmaß zur Bestimmung der Pixelgröße. Der Abstand zwischen zwei Teilstrichen beträgt  $10\ \mu\text{m}$ . b) Tiegellöcher mit einem Sollradius von  $0,25\ \text{mm}$  aufgenommen mit 10-facher Vergrößerung.



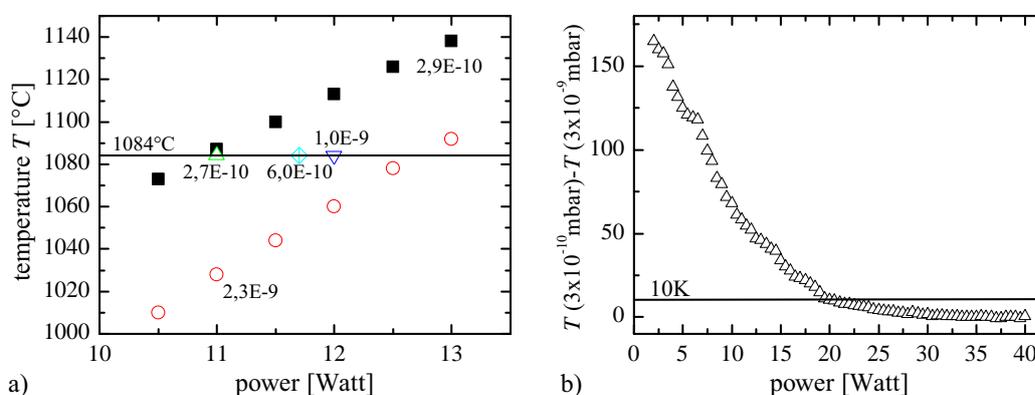
**Abbildung A.3:** a) Schaltsymbol des Optokopplers und b) gemessene und durch lineare Regression bestimmte Kennlinie eines Optokopplers.

ein Optokoppler verwendet. Beim Optokoppler wird ein elektrisches Signal, das am Eingang anliegt, durch eine Leuchtdiode (Infrarot) in ein optisches Signal umgewandelt. Die ausgesandte Strahlung wird durch einen Lichtempfänger aufgefangen und wieder in ein elektrisches Signal, das nun am Ausgang anliegt, umgewandelt. Der Optokoppler trennt also die beiden Teilschaltungen galvanisch voneinander und der Ausgang ist potentialfrei. Es wird somit nur die Thermospannung übermittelt, wobei zusätzlich das Signal noch verstärkt wird.

Um exakte Temperatureichungen durchzuführen muss die Kennlinie des Optokopplers zuvor bestimmt werden. Hierzu wurde die Eingangsspannung von 5 bis 35 mV in kleinen Schritten variiert und zusammen mit der Ausgangsspannung ausgelesen. Durch lineare Regression erhält man den Zusammenhang zwischen Eingangsspannung  $U_{in}$  und Ausgangsspannung  $U_{out}$  für die drei Optokoppler:

- Optokoppler I :  $U_{out} = 190,68 \cdot U_{in} + 0,025 \text{ V}$
- Optokoppler II :  $U_{out} = 190,00 \cdot U_{in} - 0,011 \text{ V}$
- Optokoppler III :  $U_{out} = 202,02 \cdot U_{in} - 0,050 \text{ V}$  .

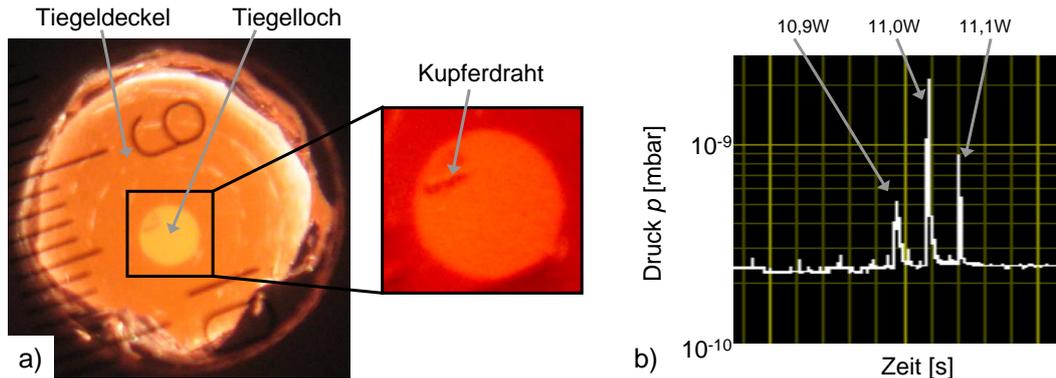
## A.3 Temperatureichung



**Abbildung A.4:** Es ist die Abhängigkeit der Temperatur vom Basisdruck in der Kammer gezeigt. In a) werden zwei Messkurven, bei verschiedenen Basisdrücken aufgenommen, sowie drei gemessene Kupferschmelzpunkte auch bei unterschiedlichem Basisdruck gezeigt. In b) ist die Differenz zweier Eichkurven aufgenommen bei  $3 \times 10^{-10} \text{ mbar}$  und bei  $3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$  dargestellt.

## A Verdampfungsaufbau

Aus Abb. A.4 ist ersichtlich, dass die Temperatur am Tiegel nicht nur von der Leistung, sondern auch vom Basisdruck abhängt. Dies macht deutlich, dass bei Temperaturen unterhalb von 1500 K (<20 Watt) zusätzlich auf den vorherrschenden Basisdruck in der Kammer geachtet werden muss. Bei hohen Temperaturen ist die Temperaturdifferenz vernachlässigbar. Die Kupfer- und SiO-Messungen wurden daher bei einem Basisdruck von etwa  $3 \times 10^{-10}$  mbar durchgeführt.



**Abbildung A.5:** In a) ist der Deckel des geheizten Tiegels zu sehen, sowie in der Vergrößerung des Deckels, den zur Schmelzpunktmessung verwendeten Draht, der in den Tiegel eingeführt wurde. In b) ist der deutliche Druckanstieg beim Schmelzpunkt zu sehen. Der Druck steigt von  $2 \times 10^{-10}$  mbar auf über  $1 \times 10^{-9}$  mbar an.

In Abb. A.5 wird die Eichung mittels der Beobachtung des Schmelzpunktes gezeigt. Zum einen kommt es beim Schmelzpunkt zum Verschwinden des in a) gezeigten Drahtes und zum anderen zu einem starken Druckanstieg von  $2 \times 10^{-10}$  mbar auf über  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Dadurch kann der Schmelzpunkt eindeutig beobachtet werden. Allerdings kann die Temperatur, falls im Tiegel ein Temperaturgradient anliegt, trotzdem noch fehlerhaft sein.

## A.4 Fehlerabschätzung für Dampfdruckmessung

Eine exakte Fehlerabschätzung ist nur möglich, wenn alle Einzelfehler bekannt sind. Durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung erhält man für jeden Messpunkt den dazugehörigen Fehler. Hier soll daher nur eine grobe Fehlerabschätzung gemacht werden. Betrachtet man Gleichung (3.19) und vernachlässigt der Einfachheit halber den Fehler im Korrekturterm, so ist der Fehler in  $p_{eq}$  direkt

#### A.4 Fehlerabschätzung für Dampfdruckmessung

**Tabelle A.1:** Temperatureichtabelle für den Zusammenhang zwischen der am Tiegel angelegten Leistung  $P$  und dessen Temperatur  $T$ .

P [W]	T[°C]	T [K]	P [W]	T [K]	T[°C]
1,5	620,25	893,25	21,5	1298,8	1571,8
2	671	944	22	1307	1580
2,5	714,25	987,25	22,5	1314,3	1587,3
3	752,5	1025,5	23	1321,5	1594,5
3,5	786,25	1059,25	23,5	1329,3	1602,3
4	816,75	1089,75	24	1336,8	1609,8
4,5	844,5	1117,5	24,5	1343,5	1616,5
5	870,25	1143,25	25	1350,3	1623,3
5,5	894	1167	25,5	1357,8	1630,8
6	916,5	1189,5	26	1364,3	1637,3
6,5	938	1211	26,5	1371,5	1644,5
7	957,5	1230,5	27	1377,8	1650,8
7,5	976,25	1249,25	27,5	1384,8	1657,8
8	994,25	1267,25	28	1391	1664
8,5	1011,25	1284,25	28,5	1398	1671
9	1027,5	1300,5	29	1404,3	1677,3
9,5	1042,75	1315,75	29,5	1410,5	1683,5
10	1058,25	1331,25	30	1416,8	1689,8
10,5	1072	1345	30,5	1422,8	1695,8
11	1086,5	1359,5	31	1429	1702
11,5	1099,5	1372,5	31,5	1435	1708
12	1112,25	1385,25	32	1440,8	1713,8
12,5	1125	1398	32,5	1446,5	1719,5
13	1137,25	1410,25	33	1452,5	1725,5
13,5	1148,75	1421,75	33,5	1458,3	1731,3
14	1160	1433	34	1463,3	1736,3
14,5	1171,5	1444,5	34,5	1469	1742
15	1181,75	1454,75	35	1475	1748
15,5	1192,25	1465,25	35,5	1480,5	1753,5
16	1202	1475	36	1486	1759
16,5	1212	1485	36,5	1491	1764
17	1221,25	1494,25	37	1496,5	1769,5
17,5	1231	1504	37,5	1501,5	1774,5
18	1240	1513	38	1507,3	1780,3
18,5	1249	1522	38,5	1512,3	1785,3
19	1258	1531	39	1517	1790
19,5	1266,3	1539,3	39,5	1522,3	1795,3
20	1274,5	1547,5	40	1527,5	1800,5
20,5	1283	1556			161
21	1290,8	1563,8			

## A Verdampfungsaufbau

durch den Fehler in  $p_{\text{meas}}$  gegeben. Der relative Fehler in  $p_{\text{meas}}$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \left( \frac{\Delta p_{\text{meas}}}{p_{\text{meas}}} \right)^2 &= \left( \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left( \frac{\Delta A_0}{A_0} \right)^2 + \left( \frac{\Delta W_0}{W_0} \right)^2 + \left( \frac{\Delta m_{\text{Füllung}}}{m_{\text{Füllung}}} \right)^2 \\ &+ \left( \frac{\Delta \rho_{\text{QCM,ges}}}{\rho_{\text{QCM,ges}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \dot{\rho}_{\text{QCM}}}{\dot{\rho}_{\text{QCM}}} \right)^2. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Der Fehler in  $\rho_{\text{QCM,ges}}$  kann vernachlässigt werden.  $\dot{\rho}_{\text{QCM}}$  und  $m_{\text{Füllung}}$  haben einen relativen Fehler von maximal 1%. Das Loch im Deckel wurde mit einem Lichtmikroskop bestimmt und der Fehler kann auf weniger als 2% abgeschätzt werden. Die beiden Maße  $L$  und  $r$  des Deckels wurden nachgemessen mit einer Genauigkeit in  $L$  von 0,02 mm. Daraus resultiert ein Fehler von etwa 5% in  $L/r$ , der zu einem Fehler von etwa 2% in  $W_0$  führt. Für die Temperatur wird ein Fehler von 1%, entsprechend der Spezifikation angenommen, wobei darin natürlich systematische Fehler nicht berücksichtigt sind. Es ergibt sich somit ein relativer Fehler von

$$\frac{\Delta p_{\text{meas}}}{p_{\text{meas}}} \leq 3,5\%. \quad (\text{A.2})$$

Die Messung ist daher erstaunlich genau. Weitere Fehler können durch einen systematischen Fehler in der Temperaturmessung entstehen. Dadurch wird zwar nicht die Steigung der Dampfdruckkurve  $p_{\text{eq}}(T)$  selbst geändert, allerdings deren Lage. Daher muss besonderes Augenmerk auf die Temperatureichung gelegt werden.

## B IR-Messungen

### B.1 Umrechnung Wellenzahl-Wellenlänge-Energie

**Tabelle B.1:** Umrechnung der verwendeten Wellenlängen.

Wellenlänge $\lambda$ in [ $\mu\text{m}$ ]	Wellenzahl $\omega = 1/\lambda$ $\text{cm}^{-1}$	Energie in eV
20	500	0.06
10	1000	0.12
5	2000	0.25
3,5	2857	0.35
2,5	4000	0.50

### B.2 Effektiver Reflexionswinkel

Aus Gleichung (2.46) geht hervor, dass die Reflexion aufgrund des Verstärkungsfaktors  $2 \frac{\sin^2(\theta)}{\cos(\theta)}$  stark vom Einfallswinkel  $\theta$  abhängt. Dadurch wird bei Reflexionsmessungen IR-Strahlung mit größerem Einfallswinkel stärker gewichtet als solche mit kleinem Einfallswinkel (siehe Abb. B.1 a)). Eine grobe Näherung für den effektiven Einfallswinkel, der auch in Simulationen eingeht, ist gegeben durch

$$\frac{\sin^2(\theta_{\text{eff}})}{\cos(\theta_{\text{eff}})} 2\Delta\theta = \int_{\theta_0 - \Delta\theta}^{\theta_0 + \Delta\theta} \frac{\sin^2(\theta)}{\cos(\theta)} d\theta . \quad (\text{B.1})$$

Die für diesen Aufbau ( $\theta_0 = 72,5^\circ$ ) berechneten effektiven Reflexionswinkel  $\theta_{\text{eff}}$  für verschiedene  $\Delta\theta$  sind in Abb. B.1 b) dargestellt. Der auf die Probe treffende IR-Strahl wird durch einen Parabolspiegel im Abstand von 30 cm zur Probe fokussiert. Der Strahl hat zuvor einen Durchmesser von etwa 4 cm, was somit einer Aufweitung von  $\Delta\theta = 7,6^\circ$  entspricht. Dadurch erhält man einen

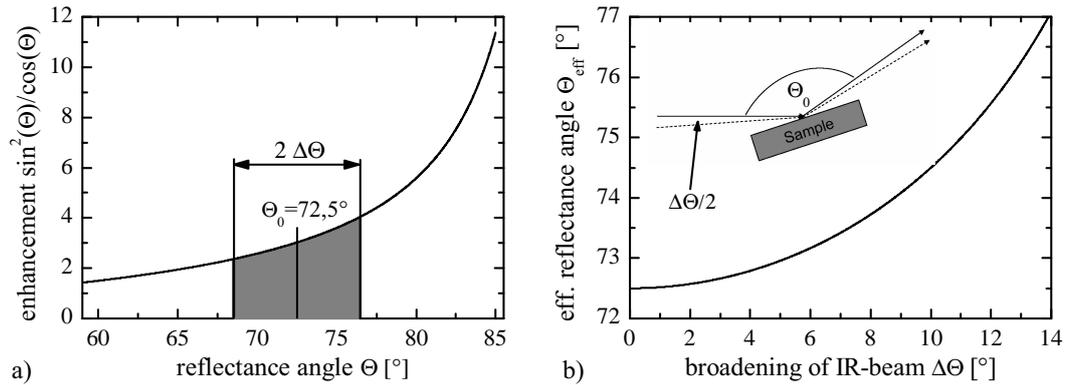


Abbildung B.1: Effektiver Reflexionswinkel

effektiven Reflexionswinkel von  $\theta_{\text{eff}} = 73,6^\circ$ , der für Simulationen verwendet wurde.

### B.3 Silizium-Substrat

Zur Beschreibung des Silizium-Substrates in SCOUT wurde das Transmissi-  
onsspektrum gefittet um eine möglichst gute Übereinstimmung zu erhalten.  
Hierzu wurde neben dem Modell für die dielektrische Funktion mit mehreren  
Brendel-Oszillatoren zusätzlich noch eine raue Oberfläche verwendet, um den  
leichten Abfall der Transmission zu höheren Wellenzahlen hin zu beschreiben.  
Alle erhaltenen *Fit*-Parameter sind in Tabelle B.2, ein Vergleich zwischen *Fit*  
und Messung wird in Abb. 5.7 a) auf Seite 65 gezeigt.

**Tabelle B.2:** *Fit*-Parameter zur Beschreibung des Silizium-Substrates in SCOUT.

Dielektrischer Hintergrund		Rauigkeit	
Realteil	11,69	C1	1,0007
Imaginärteil	0	C2	5840,7

Brenndeloszillatoren			
Resonanzfrequenz [cm <sup>-1</sup> ]	Oszillatorstärke [cm <sup>-1</sup> ]	Dämpfung [cm <sup>-1</sup> ]	Breite [cm <sup>-1</sup> ]
386,4	2,8	0,001	35,363
480	5,4	19,085	54,108
530	5,3	40	20
570	5	0,001	20,567
610,1	8,7	6,691	8,543
621,9	3,3	0,788	3,903
660	2,3	0,013	15,377
688,9	1,5	1,007	8,039
736,8	5,7	0,033	16,193
767,4	2,9	0,555	10
787,6	4	15,668	7,355
816,5	4,1	13,735	8,443
885,1	8,4	33,201	28,297
970,7	4,7	0,001	30,584
1122,8	5,1	4,004	41,657
1296,7	3,1	14,573	26,77
1450	2,9	13,664	18,209

## B.4 Forsterit

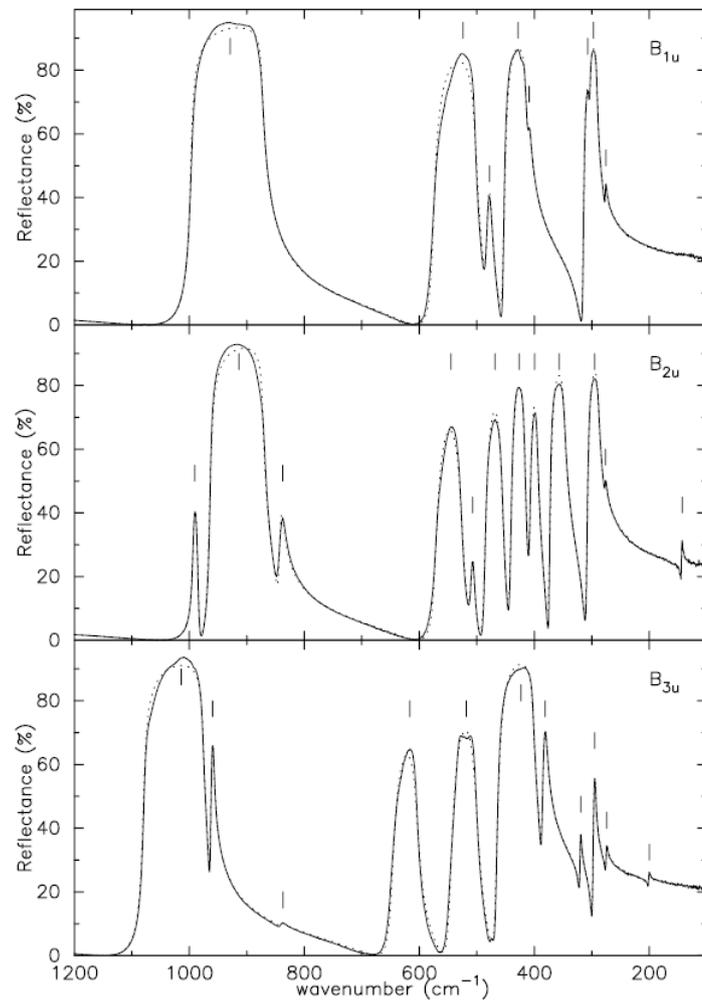


Abbildung B.2: Reflexionsmessungen an einem Forsterit-Kristall aus [93].

# C Dampfdruckmessungen

## C.1 Dampfdruckkurven von SiO

In Tabelle C.1 sind alle aus der Literatur verwendeten Dampfdruckkurven zu SiO angegeben.

**Tabelle C.1:** Aus der Literatur entnommene und verwendete Dampfdruckgleichungen für SiO.

Name	Jahr	Gleichung	Temperatur
Thermodynamische Berechnungen			
Schick I [55]	1960	$\log(p/\text{mbar}) = -12796/T + 8,56$	1573-1920 K
Schick II [55]	1960	$\log(p/\text{mbar}) = -16944/T + 10,64$	um 2000 K
Kubaschewski [48]	1993	$\log(p/\text{mbar}) = -17800/T - 2,77 \log(T) + 19,42$	-
Schnurre [61]	2003	$\log(p/\text{mbar}) = 14,50307 - 16959,8/T$ $-0,9264 \log(T) - 1,1389 \cdot 10^{-4}T$ $+1,4 \cdot 10^{-10}T^2 - 7105T^{-2}$	800-3400 K
Messungen			
Gel'd & Kochnev [61, 74]	1948	$\log(p/\text{mbar}) = -16665/T + 10,33$	1173-1428 K
Rocabois <i>et al.</i> [73]	1992	$\log(p/\text{mbar}) = -17919/T + 11,44^a$	1175-1410 K
Ferguson <i>et al.</i> [76]	2008	$\log(p/\text{mbar}) = -17740/T + 15,29$	1301-1509 K

<sup>a</sup>Aus dem Graph im Paper extrahiert.

## D Verwendete Materialien

### Siliziummonoxid (SiO)

- **Hersteller:** NoahTechnologies Corporation
- **Reinheit:** 99,99%
- **Körnung:** -325 Mesh, 98% unter 0,44 mm
- **Code:** 18258
- **Lot:** 0176576/1.1
- **Chemische Analyse:**

Cr	<2,5 ppm
Co	<2,5 ppm
Cu	6 ppm
Fe	<2,5 ppm
V	<2,5 ppm

### Kupfer (Cu)

- **Hersteller:** Alfa Aesar GmbH
- **Reinheit:** 99,999%
- **Körnung:** -100 Mesh
- **Code:** 39682
- **Lot:** 608050-1
- **X-Ray diffraction:** PDF 4-836 Kubisch
- **Chemische Analyse:**

Ca	<0,0001%
----	----------

## D Verwendete Materialien

### Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )

- **Hersteller:** Alfa Aesar GmbH
- **Bezeichnung:** Magnesium Silicate ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )
- **Reinheit:** 99% (metals basis)
- **Körnung:** -325 Mesh, Fisher size (APS):  $2,89\mu\text{m}$
- **Code:** 43807
- **Lot:** G02S010
- **CAS-Nummer:** 1343-88-0
- **X-Ray diffraction:** PDF 34-189 Orthorombisch
- **Chemische Analyse:**

Al	0,01%
Ca	0,04%
Cr	0,002%
Pb	<0,0002%
B	0,06%
Cd	<0,001%
Fe	0,03%

## E Vergleich mit Emissionsspektren protoplanetarischer Scheiben

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur dielektrischen Funktion von SiO und zu den IR-optischen Eigenschaften der Forsteritkörnchen mit den Emissionsspektren einer protoplanetaren Scheibe verglichen.

In Abb. E.1 werden die normierten Emissionsspektren des Herbig Ae Sternes HD144432 für unterschiedliche Scheibenbereiche gezeigt (aus [153]). Diese wurden mit MIDI<sup>1</sup> am VLTI<sup>2</sup> in Chile gemessen. Durch die Kombination verschiedener Teleskope ist es mit MIDI möglich, räumlich aufgelöste Spektren der Oberflächen protoplanetarischer Scheiben aufzunehmen. Das oberste Spektrum in Abb. E.1 zeigt den integrierten Flux der gesamten Scheibe, der mit einem einzelnen Teleskop gemessen wurde, wodurch keine räumliche Auflösung möglich ist. Es ist ein breiter unstrukturierter Peak zu sehen, der durch die Si-O-Streckschwingung amorpher Silikate verursacht wird. Das mittlere und das untere Spektrum wurden durch Kombination zweier Teleskope im Abstand von 46 m bzw. 102 m aufgenommen und zeigen den mittleren (<3 AU) und inneren (<1,5 AU) Scheibenbereich. Mit abnehmender Entfernung zum Stern sind deutliche Strukturen in den Spektren zu erkennen, die auf einen zunehmenden Anteil kristalliner Silikate (Olivine und Pyroxene) zurückzuführen sind [12, 153]. Durch Vergleich mit Labordaten können hieraus wichtige Informationen über die Struktur der Scheibe gewonnen werden.

Die nun folgenden Vergleiche sollen keine Interpretation der Spektren darstellen. Hierzu werden in der Literatur sehr aufwändige Modelle mit unterschiedlichen Größen, Formen und Materialien der Teilchen verwendet.

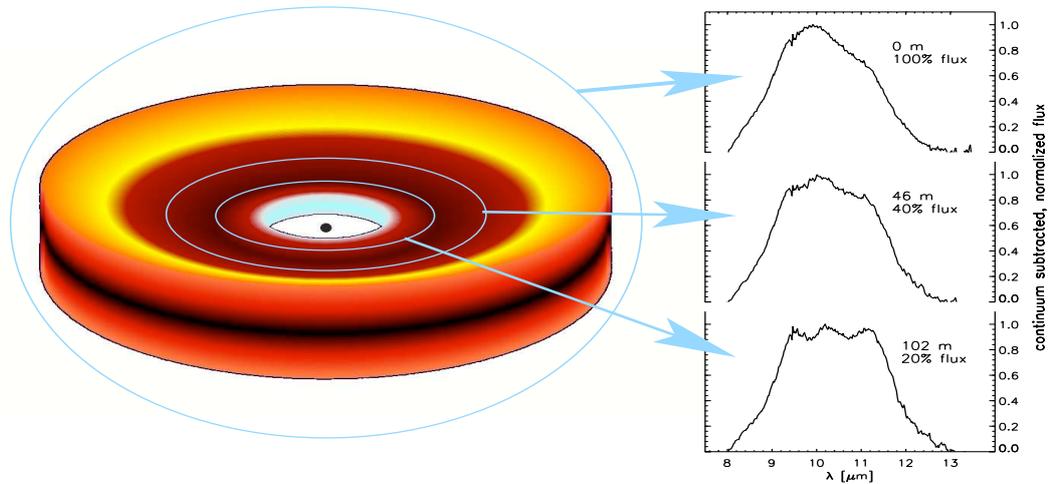
Die im vorherigen Abschnitt gemessenen Extinktionen der einzelnen Staubteilchen können direkt mit den Emissionsspektren verglichen werden (siehe Abb. E.2). Die Peaks der kristallinen Forsteritkörnchen liegen sehr nahe an den Peaks der Emissionsspektren b) und c), der inneren Bereiche der Scheibe, die durch kristalline Silikate dominiert werden. Dabei stimmt der Peak bei etwa 11  $\mu\text{m}$  sehr gut mit dem von Körnchen 1 überein und auch der Peak bei 10  $\mu\text{m}$  könnte durch Forsterit verursacht werden. Wenn man bedenkt, dass

---

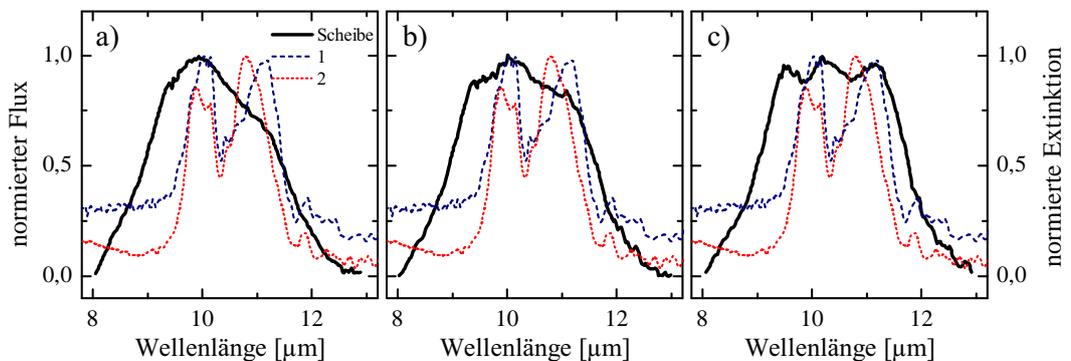
<sup>1</sup>MIDI - *Mid-infrared Interferometric instrument*.

<sup>2</sup>VLTI - *Very Large Telescope Interferometer*.

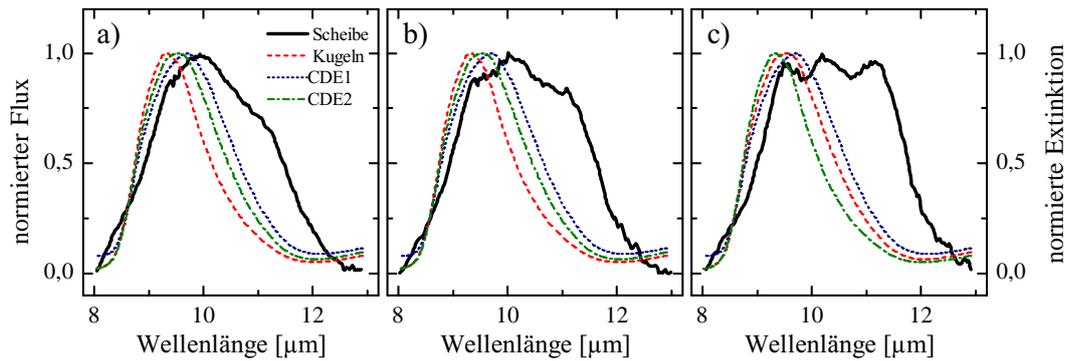
E Vergleich mit Emissionsspektren protoplanetrarer Scheiben



**Abbildung E.1:** Mit MIDI aufgenommene Emissionsspektren des Herbig Ae Sternes HD144432. Das obere Spektrum zeigt die Gesamtemission der Scheibe. Das mittlere Spektrum zeigt den korrelierten Flux zweier Teleskope im Abstand von 46 m. Dieses ist dominiert durch die Emission im Bereich  $<3$  AU. Das untere Spektrum zeigt den korrelierten Flux zweier Teleskope im Abstand von 102 m, dominiert durch die Emission im Bereich  $<1,5$  AU. Entnommen aus [153].



**Abbildung E.2:** Vergleich der Emissionsspektren des Herbig Ae Sternes HD144432 mit zwei in dieser Arbeit gemessenen Extinktionen einzelner Körnchen. a) Gesamte Scheibe, b) mittlerer Scheibenbereich ( $<3$  AU) und c) innerer Scheibenbereich ( $<1,5$  AU).



**Abbildung E.3:** Vergleich der Emissionsspektren des Herbig Ae Sternes HD144432 mit der simulierten Extinktion verschiedener Verteilungen von Staubteilchen aus SiO. Hierzu wurde ein Teilchenvolumen von  $V = \frac{4\pi}{3} (500 \text{ nm})^3$  und die in dieser Arbeit bestimmte dielektrische Funktion von SiO verwendet. a) Gesamte Scheibe, b) mittlerer Scheibenbereich ( $<3 \text{ AU}$ ) und c) innerer Scheibenbereich ( $<1,5 \text{ AU}$ ).

die gemessenen Teilchen nahezu kugelförmig waren könnte die Abweichung direkt mit der Form der Teilchen zusammenhängen. Wie in Abschnitt 2.1.4 gezeigt wurde, verschieben sich die Partikel-Moden bei länglicheren Teilchen im Vergleich zu kugelförmigen Teilchen zu höheren Wellenzahlen. Der dritte Peak, der knapp über  $9 \mu\text{m}$  liegt, kann nicht Forsterit zugeschrieben werden. Dieser wird durch kristallines Pyroxen verursacht [12].

Zum Vergleich der dielektrischen Funktion von SiO mit den Emissionsspektren wurde, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, die Extinktion verschiedener Verteilungen von Staubteilchen simuliert. Diese werden in Abb. E.3 mit den Emissionsspektren verglichen. Da es sich bei SiO um ein amorphes Material handelt, ist nur ein breiter Peak zu sehen. Dieser kann am ehesten mit der durch amorphe Silikate dominierten Emission der gesamten Scheibe in a) verglichen werden. Allerdings liegt der Peak der simulierten SiO-Staubteilchen für alle drei Verteilungen unterhalb des beobachteten Wertes. Man erwartet auch keine Übereinstimmung, da die Bildung von SiO aufgrund des hohen Dampfdrucks in protoplanetaren Scheiben sehr unwahrscheinlich ist. Interessanterweise stimmt der Peak der CDE1-Verteilung bei  $9,7 \mu\text{m}$  mit der beobachteten IR-Emission des amorphen Silikatstaubes im interstellaren Medium überein [154].



# Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. A. Pucci für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie die hervorragende Betreuung und Zusammenarbeit während der gesamten Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. H.-P. Gail für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Betreuung innerhalb der Graduiertenschule.

Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Trieloff für die Unterstützung bei der Analyse der Proben und Verdampfungsmaterialien mittels REM.

Herrn Prof. Dr. H.-P. Gail und Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Trieloff für die effektive Zusammenarbeit und Unterstützung, insbesondere bei der Antragstellung für neue Projekte und der Vorbereitung von Konferenzbeiträgen.

Steffen Wetzels für die hervorragende Zusammenarbeit und Unterstützung im Labor, beim Schreiben von Anträgen und auf Konferenzen.

allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die große Hilfsbereitschaft und das tolle Arbeitsklima. Explizit möchte ich mich bei meinen langjährigen Studien- und Bürokollegen Robert Lovrincic und Frank Neubrech bedanken. Des Weiteren seien Olaf Skibbe und Michael Möller namentlich erwähnt.

dem Team der Werkstatt um Herrn Lamade für die Anfertigung der konstruierten Bauteile und insbesondere deren Geduld bei uneindeutigen Konstruktionen.

dem Institut für Theoretische Astrophysik der Universität Heidelberg (ITA) für die finanzielle Unterstützung.

all meinen Freunden und insbesondere Ramona Ettig für das Korrekturlesen der Arbeit und die interessanten Gespräche und Diskussionen während den Mittagspausen.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester die mich während meines Studiums und meiner Doktorarbeit in jeder Hinsicht bestmöglich unterstützt haben.