

# Herstellung und Analyse von SiO-Aufdampfschichten verschiedener optischer Eigenschaften\*

Von

E. Cremer und H. Pulker\*\*

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Dezember 1961)

Außer dem von alters her bekannten und in der Natur vorkommenden Siliciumoxyd  $\text{SiO}_2$  sind in jüngerer Zeit die Oxyde  $\text{SiO}$  und  $\text{Si}_2\text{O}_3$  im Laboratorium hergestellt worden. Das Siliciumoxyd ist als einheitliche Substanz mit Sicherheit bisher nur im Gasraum nachgewiesen<sup>1</sup>. Ein festes Produkt, das als „technisches“ oder „kompaktes“  $\text{SiO}$  bezeichnet wird, läßt sich auf folgende Weise darstellen:

Man erhitzt eine Mischung von  $\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2$  im Vakuum auf Temperaturen von etwa  $1200^\circ\text{C}$ . Es schlägt sich dann aus der Gasphase ein in dünner Schicht gelbes bis rotbraunes Kondensat mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{SiO}$  nieder. Der Dampfdruck dieser Substanz ist wesentlich höher als der der Ausgangsstoffe, so daß bei den gewählten Versuchsbedingungen aus dem heißen Reaktionsraum nur  $\text{SiO}$  entweicht.

Verdampft man die so erhaltene Substanz unter einem Sauerstoffdruck von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  Torr, so kann man praktisch farblose Schichten erhalten, die die Zusammensetzung  $\text{O}:\text{Si} = 1,5$  haben, also der Formel  $\text{Si}_2\text{O}_3$  entsprechen<sup>2,3</sup>.

---

\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky mit herzlichen Glückwünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Zum Teil vorgetragen auf dem Chemikertreffen in Wien am 13. Oktober 1961.

<sup>1</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (A) **131**, 363 (1928).

<sup>2</sup> E. Cremer, Th. Kraus und E. Ritter, Z. Elektrochem. **62**, 939 (1958).

<sup>3</sup> E. Ritter, Dissertation Innsbruck 1958.

Beugungsdiagramme zeigten weder bei SiO- noch bei Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten scharfe Interferenzen, sondern nur diffuse Ringe<sup>4-7</sup>. Es liegt also keine kristalline Struktur vor. Um Aufschluß darüber zu erhalten, in welcher Oxydationsstufe das Silicium vorliegt, kann man nach *Faessler* das durch Fluoreszenz angeregte K $\alpha$ -Spektrum untersuchen, wobei man ein scharfes K $\alpha$ -Spektrum nur dann erhält, wenn das Silicium in einer einheitlichen Oxydationsstufe vorliegt. So ergibt z. B. die Untersuchung des SiO<sub>2</sub> nach dieser Methode ein um 2,44 X-Einheiten gegen das Element Si verschobenes Dublett<sup>8,9</sup>. Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aufdampfschichten ergeben ebenfalls ein scharfes Dublett, das gegenüber dem SiO<sub>2</sub> in Richtung auf das reine Element hin um 0,19 X-Einheiten verschoben ist.

Sowohl das technische SiO als auch dünne Schichten, die durch Verdampfen von technischem SiO bei Drucken  $\leq 10^{-5}$  Torr erhalten wurden (Methode I), ergaben keine scharfen Linien, sondern verwaschene, durch Überlagerung mehrerer Dubletts entstandene Banden.

Dieser Befund zeigt, daß das zunächst gasförmig vorhandene SiO sich (mindestens teilweise) in Si und SiO<sub>2</sub> disproportioniert. Nach einer Berechnung von *Brewer* und *Edwards*<sup>10</sup> ist SiO bei Temperaturen unter 1200° C instabil. Es könnte also nur als metastabiler Zustand eingefroren werden.

Wir versuchten daher, SiO-Dampf auf Träger, die mit flüssiger Luft gekühlt waren, zu kondensieren. Es ergab sich aber auch hierbei wieder eine breite verschmierte Bande an Stelle eines scharfen K $\alpha$ -Dubletts. Vergleichsaufnahmen, die von *Faessler* und *Krämer*<sup>9</sup> an einer feinstgepulverten Mischung von Silicium und SiO<sub>2</sub> gewonnen wurden, ergaben zwar eine Überlagerung der beiden Dubletts, aber keine breite Bande. Das Bild einer SiO-Schicht entspricht also nicht dem eines mechanischen Gemisches von Si und SiO<sub>2</sub> im Verhältnis von 1:1.

Auch eine Erhitzung der Aufdampfplatte bis auf 300° C verbesserte — wie zu erwarten war — nicht den K $\alpha$ -Befund. Es ergaben sich aber bei gleichbleibendem Oxydationsgrad merkliche Aufhellungen und eine Verschiebung der Absorptionskante nach kürzeren Wellen<sup>6</sup>.

Es wurde schließlich auch noch versucht, die Zusammensetzung von SiO-Schichten durch Tempern bei 300° C in oxydierender und nicht oxydierender Atmosphäre zu beeinflussen. Wir temperten SiO-Schichten ungefähr 8 Stdn. lang bei 300° C entweder in feuchtem Sauerstoffstrom oder in einem trockenen Heliumstrom bzw. im Vakuum und prüften vor

<sup>4</sup> *H. König*, *Optik* **3**, 419 (1948).

<sup>5</sup> *G. Hass*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **33**, 353 (1950).

<sup>6</sup> *H. Pulker*, Dissertation Innsbruck 1961.

<sup>7</sup> *K. L. Weiner* (Techn. Hochsch. Karlsruhe), Vortrag auf der Diskussions-tagung der deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Hamburg, 1. März 1961.

<sup>8</sup> *E. Cremer*, *A. Faessler* und *H. Krämer*, *Naturwiss.* **46**, 377 (1959).

<sup>9</sup> *A. Faessler* und *H. Krämer*, *Ann. Phys.* **4**, 263 (1959).

<sup>10</sup> *J. Brewer* und *R. K. Edwards*, *J. Phys. Chem.* **58**, 351 (1954).

und nach der Behandlung den Oxydationsgrad, die Schichtdicke und die Transmission im sichtbaren Bereich.

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und Tab. 1 wiedergegeben.

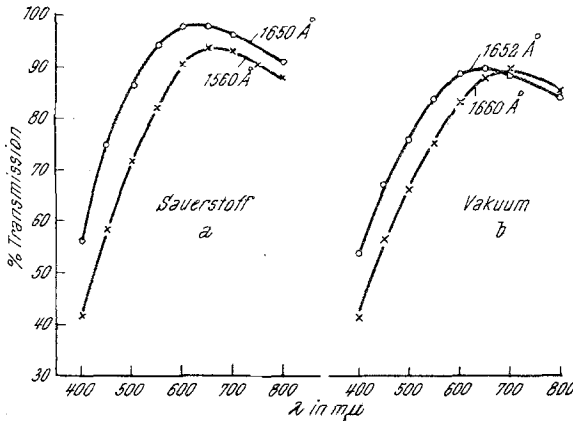


Abb. 1. Die Transmission von SiO-Schichten vor (x) und nach (O) dem Tempern bei 300° unter Sauerstoff und im Vakuum in Abhängigkeit von der Wellenlänge

1 a Temperung in O<sub>2</sub>-Atmosphäre 1 b Temperung im Vakuum, Schichtdicke etwa gleich

Tabelle 1. Ergebnisse der Dickenmessung und der chemischen Analyse von SiO-Schichten (nach Methode I hergestellt) „vor“ und „nach“ der Temperung bei 300° unter Sauerstoff, Helium und im Vakuum.

| Atmo-<br>sphäre | Tolansky-Dicke<br>Å |      | Aus der Titration<br>ermittelte Dicke<br>Å |        | Reduktions-<br>äquivalent<br>10 <sup>-3</sup> |      | Oxydationsgrad<br>N <sub>O</sub> /N <sub>Si</sub> |       |
|-----------------|---------------------|------|--|--------|---|------|---|-------|
|                 | vor                 | nach | vor  | nach   | vor   | nach | vor   | nach  |
| O <sub>2</sub>  | 1790                | 1855 | 1785                                       | (1545) | 1,26  | 1,09 | 1,00  | 1,19  |
| O <sub>2</sub>  | 1560                | 1650 | 1510                                       | (1200) | 1,06  | 0,85 | 1,03  | 1,22  |
| He              | 1446                | 1455 | 1395                                       | 1340   | 0,98  | 0,94 | 1,02  | 1,04  |
| He              | 1660                | 1665 | 1590                                       | 1570   | 1,12  | 1,10 | 1,03  | 1,01  |
| He              | 1570                | 1556 | 1450                                       | 1410   | 1,02  | 0,99 | 1,06  | 1,065 |
| Vak             | 1662                | 1670 | 1580                                       | 1555   | 1,11  | 1,09 | 1,04  | 1,05  |
| Vak             | 1660                | 1652 | 1533                                       | 1600   | 1,08  | 1,13 | 1,05  | 1,015 |

Beim Tempern im Sauerstoffstrom trat eine deutliche Oxydation und Erhöhung der Schichtdicke, verbunden mit einer Aufhellung und eine Verschiebung der Absorptionskante nach kürzeren Wellen auf. Die beobachteten Änderungen liegen in derselben Richtung wie die Ergebnisse von Temperversuchen bei 800° C von *Hass* und *Salzberg*<sup>11</sup>.

<sup>11</sup> G. *Hass* und C. *Salzberg*, J. opt. Soc. Am. 44, 181 (1954).

Im Vakuum oder in Heliumatmosphäre wurde nur der Effekt der Verschiebung der Absorptionskante beobachtet (Abb. 1 b).

Wir versuchten nun eine zweite Methode der Darstellung von Schichten mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{SiO}$ , nämlich das Verdampfen von Silicium unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken<sup>6</sup>. Man kann auf diese Weise praktisch alle Verhältnisse O:Si von Null bis 2 in der Schicht erhalten. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom

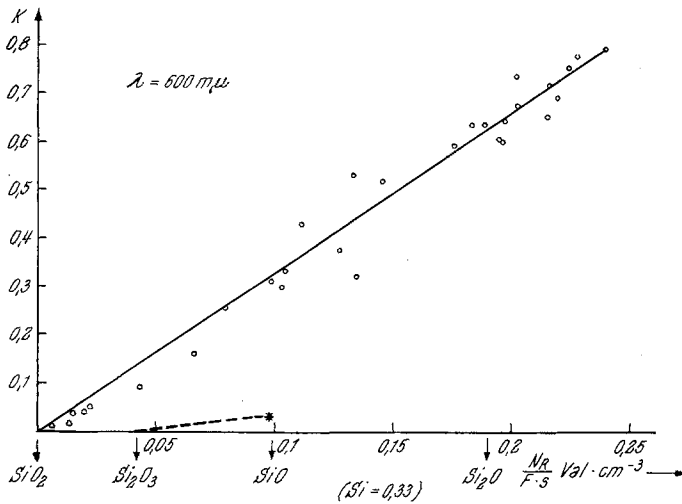


Abb. 2. Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $K = -\frac{\lambda}{4\pi s} \cdot \ln \frac{T}{100-R}$  vom Oxydationsgrad  $\frac{N_R}{F \cdot s}$ , wobei  $\lambda$  = Wellenlänge in cm,  $s$  = Tolansky-Dicke in cm,  $N_R$  = Reduktionsäquivalent  $T$  = Transmission in %,  $R$  = Reflexion in %,  $F$  = Fläche der Schicht =  $7,2 \text{ cm}^2$   
Vgl. Cremer, Kraus und Ritter<sup>2</sup>

Oxydationsgrad bei den nach Methode II dargestellten Schichten. Wie ersichtlich, fällt der Absorptionskoeffizient von nahezu oxydfreien Si-Schichten mit steigendem Oxydationsgrad annähernd linear auf den Wert Null für  $\text{SiO}_2$ . Für die nach Methode I dargestellten  $\text{SiO}$ -Schichten liegt der Absorptionskoeffizient um eine Zehnerpotenz niedriger. Beim Verhältnis Si:O = 2:3 sind diese Schichten praktisch absorptionsfrei ( $K = 0$ ).

Die nach den Methoden I und II dargestellten Präparate der Zusammensetzung  $\text{SiO}$  zeigen auch einen deutlichen Unterschied bei der Strukturanalyse mit Hilfe der Elektronenbeugung\*. Während die durch Verdampfen von kompaktem  $\text{SiO}$  erhaltenen Schichten den auch schon von anderen Autoren<sup>4,5</sup> gefundenen diffusen Beugungsring mit einem  $d$ -Wert von  $3,6 \text{ \AA}$  zeigen, erhält man bei der durch Siliciumverdampfung in Sauer-

\* Für die Anfertigung der Beugungsaufnahmen sind wir Herrn cand. phil. Konrad Hayek zu Dank verpflichtet.

stoff entstandenen SiO-Schicht drei diffuse Beugungsringe, die dem amorphen Silicium zuzuordnen sind (Abb. 3b). In diesen Schichten liegt die Oxydkomponente offenbar in ungeordnetem Zustand vor, denn man erhält keine dieser zuzuordnenden Beugungsringe.

Hingegen zeigen Infrarotuntersuchungen ein Absorptionsmaximum bei  $9,4 \mu$ , also an einer Stelle, wo für SiO<sub>2</sub>-Filme ein Hauptabsorptionsmaximum festgestellt wurde<sup>11,12</sup>. Silicium selbst zeigt in diesem Bereich noch keine Absorption.

Diese Untersuchungen zeigen, daß in den durch Verdampfen von Silicium in Sauerstoff erhaltenen Filmen ein Gemisch von Si und SiO<sub>2</sub>

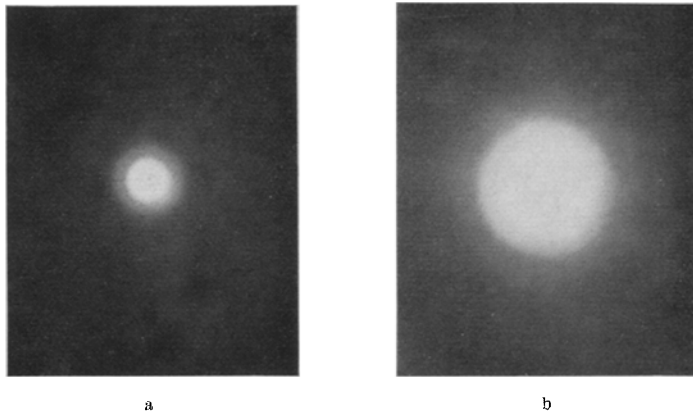


Abb. 3. Elektronenbeugungsbilder von  $600 \text{ \AA}$  dicken Schichten der analytisch bestimmten Zusammensetzung SiO, die nach verschiedenen Methoden hergestellt wurden. a) Methode I, b) Methode II

vorliegt. Das erklärt auch zwanglos die lineare Abnahme der Absorptionskoeffizienten mit steigendem Oxydationsgrad, d. h. mit kleiner werdender Siliciumkonzentration.

Die beiden hier beschriebenen Methoden I und II führen also zu Präparaten, die zwar dieselbe chemische Bruttozusammensetzung haben, in ihrem atomaren Aufbau aber verschieden sind, was sich besonders in der Verschiedenheit ihrer optischen Eigenschaften im Sichtbaren und im Infrarot sowie im Elektronenbeugungsbild dokumentiert (vgl. Tab. 2).

Zieht man auch noch die Befunde am  $K\alpha$ -Spektrum heran, so lassen sich die Ergebnisse, wie folgt, zusammenfassen: Beim Aufdampfen von Silicium unter entsprechenden Sauerstoffpartialdrücken erhält man ein Gemisch von Silicium und SiO<sub>2</sub>, während sich beim Verdampfen von kompaktem SiO im Hochvakuum neben geringen Mengen von Silicium und SiO<sub>2</sub> auch niedrigere Oxyde des Siliciums bilden.

<sup>12</sup> L. E. Howarth und W. G. Spitzer, J. Amer. Ceram. Soc. **44** (1), 26 (1961).

Tabelle 2. Zusammenstellung der Ergebnisse, die an den nach verschiedenen Methoden hergestellten Schichten der Zusammensetzung SiO erhalten wurden.

|  | Methode I<br>Durch Verdampfen<br>von kompaktem<br>SiO hergestellt | Methode II<br>Durch Verdampfen<br>von Silicium in<br>O <sub>2</sub> hergestellt  |
|--|---|--|
| Absorptionskoeffizient $K_{600}$ . . . . | 0,032   | 0,31   |
| Infrarot-Absorptionsmaximum . .          | 10,2 $\mu$  | 9,4 $\mu$  |
| Elektronenbeugung . . . . .              | $d = 3,6 \text{ \AA}$   | $d_1 = 3,12 \text{ \AA}$<br>$d_2 = 1,76 \text{ \AA}$<br>$d_3 = 1,17 \text{ \AA}$ |

Wir danken der „Balzers AG. für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten“ in Liechtenstein für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und ihren Herren Dr. *Th. Kraus* und Dr. *E. Ritter* für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung.