

dadurch zu NO reduziert wird. Bei dem raschen Ablauf der Reaktion ist es jedoch unvermeidlich, daß die Lösung dicht an der Grenzfläche an Salpetersäure verarmt. Der Auflösungsvorgang dürfte mindestens zum Teil von der Nachlieferung der Salpetersäure durch die Diffusionsschicht abhängen.

Es ist vorstellbar, daß sich auch die Metallionen an Stelle der fehlenden Salpetersäure als Elektronenakzeptoren betätigen können. Sie schlagen sich in metallischer Form nieder. Dadurch bilden sich Lokalelemente aus, die zu einer Beschleunigung des

Vorganges führen. Die Metallabscheidung hängt nun von der elektromotorischen Kraft der gebildeten Lokalelemente ab. Damit finden unsere Beobachtungen eine plausible Erklärung. Sie läßt sich zwanglos in die von TURNER¹¹ sowie von KLEIN und O'STEFAN¹² angegebene Deutung des Auflösungsvorganges einfügen.

Abschließend möchten wir Frau HONRATH-BARKHAUSEN für die Durchführung eines Teils der Versuche nochmals unseren Dank aussprechen.

¹¹ D. R. TURNER, J. Electrochem. Soc. **107**, 810 [1960].

¹² D. L. KLEIN u. D. J. O'STEFAN, J. Electrochem. Soc. **109**, 37 [1962].

Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Struktur getempelter Siliciumoxid-Aufdampfschichten

Von HELGA GARSKI

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1219—1225 [1964]; eingegangen am 21. April 1964)

Das Durchlässigkeitsspektrum von Siliciumoxid-Aufdampfschichten wurde im Bereich von 0,4 bis 26 μm aufgenommen. Die Messung erfolgte nach dem Aufdampfen und nach verschiedenen Temperzeiten in Luft bei 350 °C und 600 °C. Aus der Veränderung der Spektren nach Temperaturbehandlung der Schichten ergeben sich Aussagen über den strukturellen Aufbau, die zum Verständnis des schlecht reproduzierbaren elektrischen Verhaltens beitragen.

Im Anlieferungszustand sind die Sauerstoffatome tetraedrisch um Siliciumatome angeordnet. Zwischen diesen SiO₄-Tetraedern ist das überschüssige Silicium in Form von Clustern und Fäden verteilt. Bei Temperaturbehandlung findet eine Verknüpfung der isolierten SiO₄-Tetraeder statt, es bildet sich zunächst eine quarzglasähnliche Struktur aus, in deren Lücken noch restliches Silicium verteilt ist. Nach längeren Temperzeiten bei 600 °C wurde eine stabile kristalline Struktur erhalten.

Siliciumoxidschichten lassen sich relativ einfach durch Aufdampfen herstellen. Infolge der günstigen mechanischen und optischen Eigenschaften werden sie seit langem in der optischen Industrie als Spiegelschutz- und Interferenzschichten eingesetzt. Seit einigen Jahren findet Siliciumoxid auch in der Elektrotechnik für den Einsatz in integrierten Schaltungen als isolierende oder dielektrische Schicht großes Interesse. Leider sind die elektrischen Eigenschaften solcher Schichten schwer reproduzierbar. Trotz zahlreicher Arbeiten, die sich mit Teilproblemen der Schichtherstellung sowie deren optischen und elektrischen Eigenschaften befaßt haben, sind nicht alle Ursachen für die schlechte Reproduzierbarkeit bekannt.

Umfangreiche Untersuchungen liegen vor über den Einfluß der Unterlage^{1, 2} und des Restgasdruckes in der Aufdampfapparatur^{1–6}. Trotzdem variieren die elektrischen Eigenschaften bei Konstanthalten der Aufdampfbedingungen bei gleicher Unterlagenbeschaffenheit und ohne daß Poren feststellbar sind, außerordentlich stark.

Die chemische Zusammensetzung liegt, wenn der Restgasdruck während des Aufdampfens $< 10^{-4}$ Torr ist, zwar praktisch nahe bei Si : O ≈ 1 : 1, doch ist nicht geklärt, ob eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge verschiedener Oxide vorliegt. Während die Existenz von Siliciummonoxid SiO₁ als definierte Substanz im Gaszustand als gesichert angesehen wer-

¹ D. B. YORK, J. Electrochem. Soc. **110**, 271 [1963].

² W. ZINN, Z. Angew. Phys. **16**, 115 [1963].

³ E. CREMER, TH. KRAUS u. E. RITTER, Z. Elektrochem. **62**, 939 [1958].

⁴ G. HASS u. C. D. SALZBERG, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 181 [1954].

⁵ G. HASS, J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 353 [1950].

⁶ E. RITTER, Dissertation¹ Innsbruck 1958.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den kann^{7–11}, besteht bei den verschiedenen Autoren keine einheitliche Ansicht darüber, ob es SiO₁ im festen Zustand überhaupt gibt. Festes SiO, das durch Kondensation von SiO-Dampf erhalten wird, zeigt im RÖNTGEN-Beugungsdiagramm einen amorphen Beugungsring mit d -Werten zwischen 3,6 und 4,1. Ein Wert von 3,6 wird vielfach als charakteristisch für „das echte“ SiO angesehen. Je nach den Konditionsbedingungen werden neben einem amorphen Ring mit $d = 4,1$ zusätzlich noch die Linien des kristallinen Siliciums^{8, 12} gefunden. Dies ist nicht so zu deuten, daß entweder eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge aus Si und SiO₂ vorliegt, wie aus Messungen von FAESSLER und Mitarbeitern^{13, 14} hervorgeht, die an einer Reihe von SiO-Kondensaten das RÖNTGEN-Emissionsspektrum untersucht haben. Die von ihnen untersuchten SiO-Aufdampfschichten enthielten verschiedenartig gebundene Si-Atome, es liegt also weder eine einheitliche Substanz noch ein Gemenge aus Si und SiO₂ vor.

Systematische Untersuchungen der optischen Eigenschaften wurden bisher vor allem im nahen UV und im Sichtbaren durchgeführt. Verschiedene Bearbeiter^{1, 3–6} haben festgestellt, daß die Absorption im Bereich 0,3 – 0,5 μm mit steigendem Sauerstoffgehalt ($\text{O/Si} > 1$) in der Schicht fällt; der Sauerstoffgehalt steigt mit wachsendem Restgas-(Sauerstoff-)Druck. Allgemein steigt im Sichtbaren die Absorption mit fallender Wellenlänge. Bei einem quantitativen Vergleich, Absorptionskoeffizient gegen Sauerstoffanteil in der Schicht, treten jedoch sehr starke Streuungen auf⁶.

Im Infraroten fanden HASS und SALZBERG⁴ für SiO-Aufdampfschichten eine Absorptionsbande bei 10 μm , die durch Lagerung bei 800 °C bis 9,2 μm verschoben werden konnte.

Die bisher geschilderten Untersuchungen tragen nichts bei zur Klärung der Frage nach dem strukturellen Aufbau von Siliciumoxid-Aufdampfschichten bzw. festem SiO allgemein. Da es sich um amorphes Material handelt, lag es nahe, das IR-Spektrum über einen größeren Bereich zu untersuchen mit dem Ziel, Aussagen über die Struktur zu erhalten.

⁷ K. F. BONHOEFFER, Z. Phys. Chem. A **131**, 363 [1928].

⁸ G. GRUBE u. H. SPEIDEL, Z. Elektrochem. **53**, 339, 341 [1949].

⁹ H. SCHÄFER u. R. HÖRNLE, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 261 [1950].

¹⁰ L. BREWER u. R. K. EDWARDS, J. Phys. Chem. **58**, 351 [1954].

1. Messungen

Die untersuchten Schichten wurden aus technischem SiO bei Restgasdrucken $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-7}$ Torr aufgedampft. Als Trägermaterial diente NaCl, CsBr, Si, CaF₂ und Glas.

Die Absorptionsspektren wurden aufgenommen am Leitz IR-Doppelstrahlspektrographen III im Bereich: 0,4 – 0,8 μm (alle Träger außer Si); 1 – 15 μm (alle außer Glas); 15 – 26 μm (NaCl, CsBr, Si). In allen Fällen wurde die Absorption der Unterlage im Vergleichsstrahl kompensiert.

Die Messungen wurden durchgeführt nach Anlieferung, d. h. nach einigen Stunden Raumklima und nach Temperung in Laborluft bei 350 °C (1 – 6 h) und 600 °C (1 – 60 h). Schichten auf CsBr-Träger wurden bei 500 ° statt 600 °C gelagert. Bei den auf Si (p-Typ 1000 $\Omega \cdot \text{cm}$) aufgedampften Schichten erfolgte die Temperung in einer Argon-Atmosphäre.

Im Vergleich zu den optischen Spektren wurden an einer Anzahl von Proben RÖNTGEN- und Elektronenbeugungsdiagramme aufgenommen.

An einigen auf Platin aufgedampften Schichten wurde im Anlieferungszustand sowie nach 3 und 18 Stunden Lagerung bei 600 °C die chemische Zusammensetzung bestimmt. Dazu wurde die Schicht (2 bis 5 μm) abgeschabt und eingewogen, der Siliciumgehalt wurde colorimetrisch über eine Verbindung mit Molybdänsäure bestimmt und der Sauerstoffanteil als Differenz gegen die Einwage berechnet.

Die Veränderung des Absorptionsspektrums der einzelnen Schichten mit der Temperaturbehandlung folgt bei allen Proben dem gleichen Schema. Die Temperzeiten, die bei gleicher Temperatur bestimmte Veränderungen bewirken, zeigen starke Schwankungen, auf die im folgenden der besseren Übersicht halber jedoch nicht eingegangen wird. Das charakteristische Verhalten bei der Temperung ist aus den Abb. 1 – 5 ersichtlich und in Tab. I grob schematisch zusammengestellt.

1.1 Im Sichtbaren

zeigen alle Schichten bei Anlieferung das von anderen Autoren beobachtete Verhalten^{1, 3–6} (Abb. 1). Die Auswertung nach RITTER⁶ ergibt ein O/Si-Verhältnis 1,2 – 1,3. Bei der Lagerung bleibt der Charakter des Spektrums zunächst erhalten; der Sauerstoffanteil der Schicht nach RITTER erfährt nur un wesentliche Änderungen. Eine quantitative Auswertung der Kurven erscheint jedoch nicht besonders

¹¹ H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. **53**, 343 [1949].

¹² H. KÖNIG, Optik **3**, 419 [1948].

¹³ E. CREMER, A. FAESSLER u. H. KRÄMER, Naturwiss. **46**, 377 [1959].

¹⁴ A. FAESSLER u. H. KRÄMER, Ann. Phys., Lpz. **4**, 263 [1959].

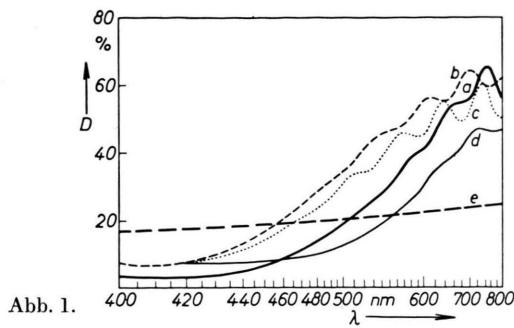


Abb. 1.

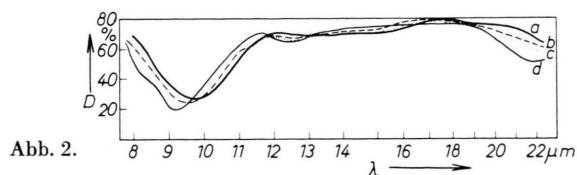


Abb. 2.

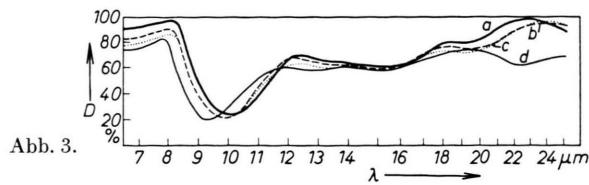


Abb. 3.

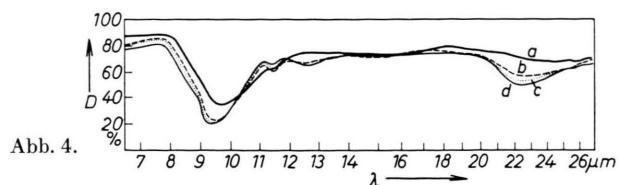


Abb. 4.

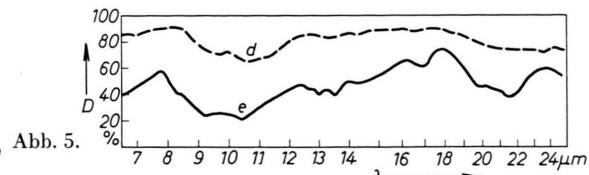


Abb. 5.

Abb. 1–5: Durchlässigkeit D von Siliciumoxid-Aufdampfschichten a) unbehandelt, b) 1 h/350 °C, c) 6 h/350 °C, d) 6 h/350 °C und 3 h/600 °C, e) 6 h/350 °C und 18 h/600 °C. Schichtdaten: Abb. 1, 3, 5 e: Schichtdicke $d=1,2 \mu\text{m}$, Trägermaterial NaCl, Restgasdruck $p=5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Abb. 2: $d=0,8 \mu\text{m}$, Trägermaterial NaCl, $p=5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Abb. 4: $d=0,3 \mu\text{m}$, Trägermaterial CsBr, $p=5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Abb. 5 d: $d=0,3 \mu\text{m}$, Trägermaterial NaCl, $p=5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

sinnvoll, da die Oberflächengüte teilweise stark beeinträchtigt wird und einzelne Schichten aufspringen. Nach verschiedenen Zeiten bei 600 °C ändert sich der Charakter des Spektrums und wird „flach“, d. h. fast farblos. Dieses Umklappen der Durchlässigkeitskurve im Sichtbaren erfolgt im Zusammenhang mit dem IR-Spektrum, wie in Tab. 1 angegeben.

1.2 Infrarotabsorption

a) Bei Anlieferung zeigen alle Schichten eine gut ausgebildete Bande um 10 μm von relativ guter Symmetrie. Um 22 μm oder langwelliger ist der Beginn einer schwachen Absorption angedeutet.

Das Gebiet 12 – 20 μm zeigt eine von Schicht zu Schicht verschiedene Untergrundabsorption, die nach vorläufigen Vergleichen um so stärker ausgeprägt erscheint, je geringer der Restgasdruck in der Aufdampfapparatur ist. Dieser Punkt bedarf jedoch noch einer Bestätigung und wird daher im folgenden nicht diskutiert. Bei einzelnen Schichten wurde auch eine schwache Bande bei 19,4 μm (Abb. 3) beobachtet.

Eine Regelmäßigkeit für das Auftreten dieser Absorption konnte nicht festgestellt werden.

Durch längere Lagerung an Luft bei Raumbedingungen wurden keine wesentlichen Änderungen im Spektrum beobachtet.

b) Während der 350 °-Temperung verschiebt sich die 10 μm -Bande in Richtung 9 μm , zunächst ohne wesentliche Änderung der Bandenform. Die Untergrundabsorption 12 – 20 μm sowie eine eventuelle Absorption bei 19,4 μm verschwinden. Bei 11,4 und 12,5 μm treten neue schwache Absorptionen auf. Die 11,4 μm -Absorption erscheint zuerst und wird dann schwächer in dem Maße, wie die bei 12,5 μm stärker wird (siehe z. B. Abb. 4). Der Zustand mit 11,4 μm -Absorption kann auch übersprungen werden (Abb. 3). Die Absorption $\geq 22 \mu\text{m}$ wird deutlicher. Bei einigen Schichten wurde bereits im Anlieferungszustand ein Spektrum erhalten, bei dem die Andeutung einer 11,4 μm -Bande vorhanden ist.

c) Während einiger Stunden bei 600 ° wandert die ursprüngliche 10 μm -Bande bis 9,2 μm und ändert gleichzeitig ihre Form. Die 12,5 μm -Bande wird noch etwas stärker. Die langwellige Absorption geht in eine Bande bei 22 μm über. Dieses Spektrum wurde auch an Schichten auf Si-Trägern beobachtet, bei denen die Lagerung nicht in Luft, sondern in Argon erfolgte.

d) Bei weiterer Lagerung bei 600 °C verschiebt sich der Schwerpunkt der 9 μm -Bande wieder zu längeren Wellen, die Bande wird gleichzeitig breiter und flacher.

Temperungs- Zeit τ h/ Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Absorptionsverlauf 0,4–1 μm	IR-Absorptionsbanden in μm			
		λ_3	λ_R	λ_4	λ'_4
a) ungetempert	Absorption steigt mit fallender Wellenlänge	10		$> 22^{\beta}$	
b) 6 h/350 $^{\circ}\text{C}$	Absorption etwas geringer, gleiche Wellenlängenabhängigkeit	9,5	11,4/12,5	22	
c) 3 h/600 $^{\circ}\text{C}$	Kurve wird flacher, Absorption im Mittel etwas stärker	9,1	12,5	22	
d) 10 h/600 $^{\circ}\text{C}$	nur geringe Wellenlängenabhängigkeit, nicht absorptionsfrei	10,5 $^{\delta}$	$\approx 13^{\delta}$	$\approx 21^{\delta}$	
e) 18 h/600 $^{\circ}\text{C}$	praktisch keine Wellenlängenabhängigkeit $_{\zeta}$, nicht absorptionsfrei	10,5 $^{\epsilon}$ 8,3/9,3/10,5	13 $^{\epsilon}$ 12,7/13,0/13,5	21 $^{\epsilon}$ 16,8/19,6/21,8	

a Zeitangaben gemittelt.

$^{\beta}$ schwache Andeutung einer beginnenden langwelligeren Absorptionsbande.

$^{\gamma}$ nicht bei allen Schichten deutlich erkennbar.

$^{\delta}$ sehr breite verwaschene Bande, es ist nur der Schwerpunkt angegeben.

$^{\epsilon}$ Schwerpunkt der aufgespaltenen Bande.

$^{\zeta}$ dickere Schichten ($\sim 5 \mu\text{m}$) zeigen aber noch bräunliche Farbe.

Tab. 1. Charakteristisches Absorptionsverhalten getempelter Siliciumoxid-Aufdampfschichten.

e) Nach einer Lagerung der Schichten von ca. 18 h bei 600 $^{\circ}\text{C}$ wird ein Zustand erreicht, der bei weiterer Lagerung nicht mehr verändert wird. Das zugehörige Spektrum zeigt 3 Absorptionsgebiete, die jeweils 3-fach aufgespalten sind, bei gegenüber d) unverschobenen Schwerpunkten. An Schichten auf CsBr-Träger wurde dieser Zustand in keinem Fall erreicht. Wahrscheinlich ist dies auf die niedere Glühtemperatur (500 $^{\circ}\text{C}$ statt 600 $^{\circ}\text{C}$) zurückzuführen.

1.3 Röntgen- und Elektronenbeugung

An einer Reihe von getemperten und ungetemperten Schichten wurden Elektronen- und RÖNTGEN-Beugungsdiagramme aufgenommen und mit den entsprechenden IR-Spektren verglichen.

Bis zu dem unter 1.2.d) geschilderten Spektrum wurde ein amorpher Beugungsring gefunden, dessen *d*-Wert von 3,4 (Literaturwert^{8, 12} SiO: 3,6) bis 4,1 (SiO₂) reicht. Da an getemperten Schichten teilweise „SiO“ und an ungetemperten teilweise „SiO₂“ gefunden wurde, wird von einer Gegenüberstellung im einzelnen abgesehen.

In Verbindung mit dem unter 1.2.e) geschilderten Spektrum wurde an allen untersuchten Schichten das Beugungsdiagramm des α -Cristobalit (tetragonale Tiefform) gefunden.

1.4 Die chemische Analyse

an getemperten und ungetemperten 2 bis 5 μm dicken Schichten auf Platinblechen ergab in allen Fällen nur unwesentliche Abweichungen von der Zusammen-

setzung O/Si $\approx 1 : 1$. Bei Berücksichtigung der Analysenfehler liegt der Wert für das Verhältnis O/Si auch an den 18 h bei 600 $^{\circ}\text{C}$ gelagerten Proben unterhalb 1,2 : 1.

2. Diskussion der gemessenen Spektren

Sollen bei einer unbekannten Substanz aus dem Schwingungsspektrum Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden, so ist dies ohne zusätzliche Kenntnisse im allgemeinen nicht möglich. Da im Falle von SiO-Schichten die Röntgenographie keine hierzu brauchbaren Aussagen über die Struktur machen kann, liegt es nahe, als Hilfsmittel zur Deutung der gemessenen IR-Spektren die Spektren bekannter Verbindungen zwischen Silicium und Sauerstoff, deren Struktur aufgeklärt ist, heranzuziehen. Bevor die gemessenen Spektren an SiO-Aufdampfschichten besprochen werden, müssen daher kurz die Spektren von Silikaten und von im Siliciumgitter gelösten Sauerstoff referiert werden.

2.1 Silikatspektren

In allen Silikaten und den SiO₂-Modifikationen (Gerüstsilikate) liegt als Grundbaustein ein SiO₄-Tetraeder vor. Die Normalfrequenzen des Tetraeders (siehe Abb. 6) enthalten Schwingungen vom Typ: 1 \times A, 1 \times E, 2 \times F. Nur die beiden (3-fach entarteten) F-Schwingungen $\lambda_3(\nu_3)$ und $\lambda_4(\nu_4)$ sind IR-aktiv.

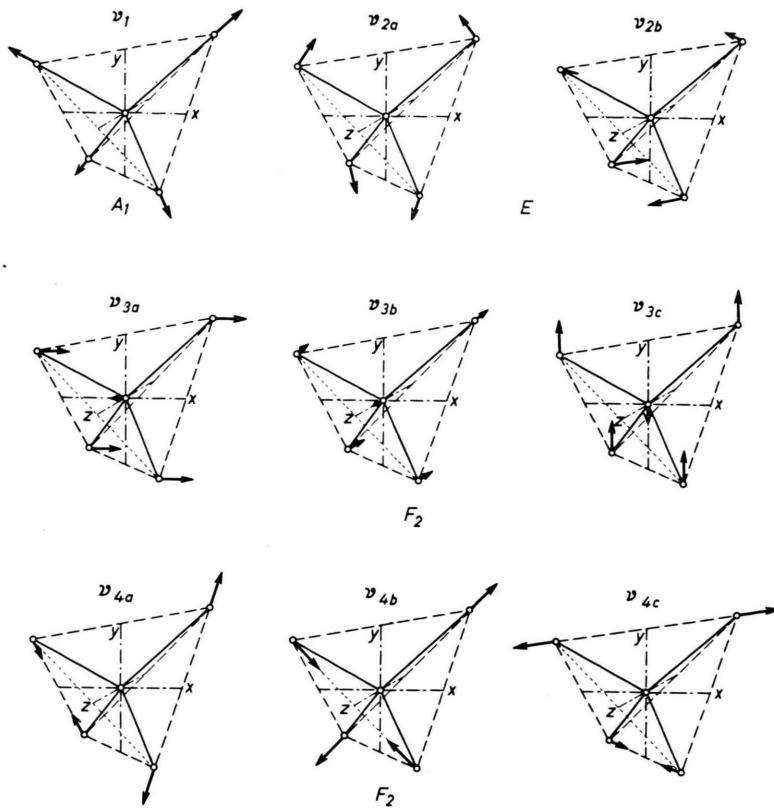


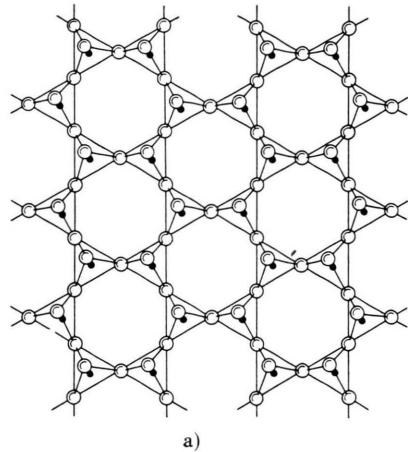
Abb. 6. Normalschwingungen eines tetraedrischen XY_4 -Moleküls. Aus HERZBERG¹⁵.

In den SiO_2 -Modifikationen liegt λ_3 bei $9,1 \mu\text{m}$, λ_4 bei $21 \mu\text{m}$ ^{17, 18}. Bei allen Silikaten liegen an etwa den gleichen Stellen Absorptionsbanden vor, so verschieden auch die übrigen Bestandteile sind¹⁹. Geht man von den Gerüstsilikaten über Ketten- zu den Inselsilikaten, so verschiebt sich mit zunehmender Isolierung der einzelnen SiO_4 -Tetraeder λ_3 von $9,1 \mu\text{m}$ zu längeren Wellen¹⁹. Grund: Die „inneren“ Schwingungen eines komplexen Ions sind nicht unabhängig vom äußeren Ion, dieses schwingt etwas mit (größere Masse, geringere Frequenz). Bei starker räumlicher Verknüpfung schirmen sich die SiO_4 -Tetraeder gegenseitig ab, die äußere Störung wird um so geringer, je stärker die räumliche Verknüpfung ausgeprägt ist.

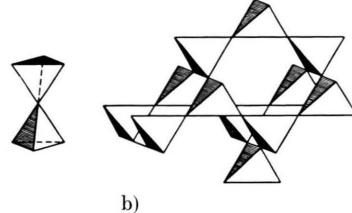
¹⁵ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structur, D. van Nostrand Co., Inc. Princeton, New Jersey, 2. Aufl.

¹⁶ H. NEFF, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, R. Oldenbourg Verlag, München 1954.

¹⁷ E. R. LIPPINCOTT, A. VAN VALKENBERG, C. E. WEIR u. E. N. BUNTING, J. Res. Nat. Bur. Stand. **61**, 61 [1959].



a)



b)

Abb. 7. Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder, a) in Schichtsilikaten, b) beim Cristobalit (aus NEFF¹⁶).

Außerdem zeigen die SiO_2 -Modifikationen und eine Reihe von Silikaten eine Absorption bei $12,5 \mu\text{m}$, die nicht dem einzelnen SiO_4 -Tetraeder zugeordnet werden kann. Es hat sich gezeigt, daß diese Bande nur dort auftaucht, wo – wie in den Cyclosilikaten und den Quarz-Modifikationen – SiO_4 -Ringe vorliegen (vgl. Abb. 7). Die Deutung dieser Bande als „Ring“-Schwingung wurde an Hand eines Vergleiches zahlreicher Silikatspektren von MATOSSI¹⁹ vorgeschlagen und wurde kürzlich von SAKSENA et al.²⁰ durch eine exakte Normalkoordinatenanalyse bestätigt.

Diese Ringschwingung λ_R tritt auch im Quarzglas auf.

¹⁸ J. SIMON u. H. O. McMAHON, J. Chem. Phys. **21**, 23 [1953].

¹⁹ F. MATOSSI, Erg. exakt. Naturwiss. **17**, 108 [1938].

²⁰ B. D. SAKSENA, K. C. AGARWAL u. G. S. JAURRI, Trans. Faraday Soc. **59**, 276 [1963].

2.2 Sauerstoff in Silicium

Sauerstoff in Silicium zeigt bei Zimmertemperatur zwei Absorptionsbanden bei 9 und 19,4 μm . HROSTOWSKI und KAISER²¹ fanden bei 50 °K eine 3-fach-Aufspaltung der 9 μm -Bande sowie eine dritte schwache Bande bei 8,3 μm . Sie versuchten daraufhin das Spektrum mit einem gewinkelten $\text{Si}-\overset{0}{\text{Si}}$ -Modell zu deuten. Eine solche Baugruppe besitzt 3 IR-aktive Schwingungen vom Typ A ($2\times$) bzw. B ($1\times$) und würde einem interstitiellen Einbau des Sauerstoffs entsprechen. Mit diesem Modell ist jedoch das Aufspalten der 9 μm -Bande nicht ohne weiteres zu verstehen, da A- bzw. B-Schwingungen nicht entartet sind, ebenso wie die starke Temperaturabhängigkeit der 8,3 μm -Bande schwer zu verstehen ist, wenn man sie einer Normalschwingung zuordnet.

Eine zwanglose Deutung des Spektrums ergibt sich dagegen, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff substitutionell auf Gitterleerstellen sitzt und dann von 4 Si tetraedrisch umgeben ist. Das Temperatur- und Aufspaltungsverhalten der beobachteten Banden bei 9 und 19,4 μm wird sofort verständlich, wenn man sie den beiden Schwingungen eines Tetraeders zuordnet und die schwache Bande bei 8,3 μm als Kombinationsschwingung deutet. Die Annahme, daß O auf Gitterleerstellen sitzt, steht in Übereinstimmung mit Dichtemessungen von SMAKULA²².

Tritt also gleichzeitig mit einer Bande bei ca. 9 μm eine andere bei 19,4 μm auf, so kann dies als charakteristisch für eine Anordnung, bei der ein Sauerstoff von 4 Siliciumatomen tetraedrisch umgeben ist, angesehen werden.

2.3 Deutung der an SiO -Aufdampfschichten gemessenen Spektren

Auf Grund der Ergebnisse der chemischen Analyse lassen sich die Veränderungen, die das Spektrum bei Temperaturbehandlung erfährt, im wesentlichen reinen Umlagerungsvorgängen ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung zuordnen. Mit Hilfe der unter 2.1 und 2.2 referierten Gesetzmäßigkeiten lassen sich dann die an den SiO -Aufdampfschichten gemessenen Spektren gut verstehen. Tab. 1 zeigt, daß die Veränderung des Spektrums der untersuchten Schichten mit der Temperung bis zu Fall c (Tab. 1; 1.2) den gleichen Gang zeigt wie an einer ausgewählten Reihe von Silikaten mit stärker werdender Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern. Das Spek-

trum c entspricht dabei fast genau dem Spektrum des Quarzglases – siehe Abb. 8 –, lediglich die langwellige Schwingung ist von geringerer Intensität und geringfügig verschoben. Außerdem ist die Absorption im Sichtbaren wesentlich höher als bei Quarzglas.

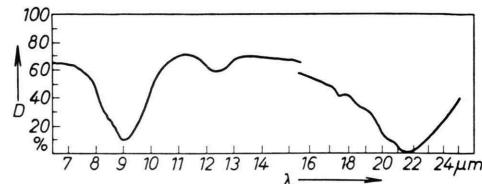


Abb. 8. Infrarot-Durchlässigkeitsspektrum von Quarzglas (gepulvert)¹⁷.

Die beobachteten Spektren legen es danach nahe, folgende Struktur anzunehmen:

a) Im Anlieferungszustand liegen in den SiO_4 -Schichten isolierte SiO_4 -Tetraeder vor, zwischen denen das überschüssige Si statistisch verteilt ist. Die Schwingungen des Tetraeders λ_3 und λ_4 sind beide gegenüber denen des ungestörten Tetraeders zu längeren Wellen verschoben. Daß die „Biegeschwingung“ λ_4 bei unregelmäßig verteiltem Rest-Silicium außerdem nur schwach ausgebildet sein kann, ist leicht einzusehen.

Die Siliciumatome, die nicht in der stabilen SiO_4 -Anordnung vorliegen, liegen teilweise als Kationen für die SiO_4 -Anionen vor, teils sind sie untereinander gebunden. Dabei können sich feinste Siliciumnester oder -fäden ausbilden.

Im Inneren von Si-Clustern kann ein einzelnes Sauerstoffatom eingeschlossen werden. Die an einzelnen Schichten beobachtete schwache 19,4 μm -Absorption kann mit hoher Wahrscheinlichkeit einer OSi_4 -Anordnung zugeordnet werden.

Bilden sich Fäden aus, so werden diese eine gute Leitfähigkeit besitzen, da die Außenelektronen wahrscheinlich nicht für die Bindung aufgebraucht werden können.

Das elektrisch schlecht reproduzierbare Verhalten der Schichten wird so verständlich, da die statistische Verteilung der leitenden Fäden durch den Aufdampfprozeß nicht gesteuert werden kann.

b) Bei der 350 °C-Temperung findet eine Verknüpfung der isolierten SiO_4 -Tetraeder statt. Dabei wird ein Teil des überschüssigen Siliciums aufgebraucht, eventuelle Si-Ketten werden aufgebrochen,

²¹ H. J. HROSTOWSKI u. R. H. KAISER, Phys. Rev. **107**, 966 [1957].

²² A. SMAKULA u. J. KALNAJS, J. Phys. Chem. Solids **6**, 46 [1958].

das noch verbleibende restliche Silicium wird dabei elektrisch weitgehend „unschädlich“ gemacht.

Die Deutung der $12,5 \mu\text{m}$ -Absorption als Ringbande λ_R ist nach den Erfahrungen der Silikatspektroskopie kaum anzuzweifeln, eine Deutung der $11,4 \mu\text{m}$ -Absorption als eine andersgeartete Verknüpfung (möglicherweise über Kanten?), bei der noch keine vollständigen Ringe vorliegen, sehr wahrscheinlich.

c) Zu Beginn der 600°C -Lagerung wird die Verknüpfung der Tetraeder praktisch abgeschlossen, es bildet sich eine quarzglasähnliche Struktur aus. Der Verlauf der Durchlässigkeit im Sichtbaren und die deutliche Behinderung der Tetraeder-Biegeschwingung λ_4 spricht dafür, daß jedoch in den geräumigen Lücken dieser Struktur noch überschüssiges Silicium vorhanden ist, wie auf Grund der chemischen Analyse zu fordern ist.

d) Die dem Spektrum d in Tab. 1 bzw. 2.2.2 entsprechende Struktur kann als eine verwackelte „Fall e-Struktur“ verstanden werden und wird deshalb nicht gesondert besprochen.

e) Während für den Fall, daß die Schichten bei der Lagerung durchoxydiert werden, je nach den Abkühlbedingungen entweder das Spektrum des Quarzglases oder des Tiefcristobalit zu erwarten wäre, wird für längere Temperzeiten ein ganz anders geartetes Spektrum gefunden (Abb. 5 e). Das Spektrum des Tiefcristobalit¹⁷ ist in Abb. 9 wiedergegeben. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem Spektrum des Quarzglases (Abb. 8) besteht in der deutlichen Aufhebung der Symmetrieartung der λ_4 -Schwingung (die Absorption bei $16,3 \mu\text{m}$ ist von der λ_4 -Schwingung des regulären Tetraeders abgespalten).

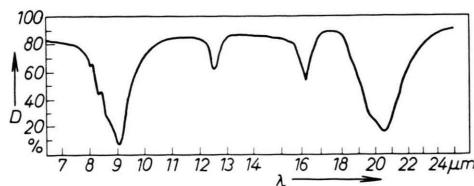


Abb. 9. Infrarot-Durchlässigkeitsspektrum von Tiefcristobalit (gepulvert)¹⁷.

²³ W. NOLL, Angew. Chem. 75, 123 [1963].

Während entsprechend dem Ergebnis der RÖNTGEN-Feinstrukturanalyse das Gitter des α -Cristobalit vorliegt, weicht das Spektrum e der lange Zeit (~ 18 h und länger) bei 600°C gelagerten Schichten ganz wesentlich vom Cristobalit-Spektrum ab. Die Absorption im Sichtbaren ist eindeutig höher als einer Cristobalit-Schicht entsprechen würde; aus Aufspaltung und Verschiebung im IR-Spektrum folgt, daß die Symmetrie des Grundtetraeders eine wesentlich geringere als im Cristobalit ist.

Eine Übereinstimmung der Ergebnisse von RÖNTGEN-Feinstruktur- und IR-Analyse ließe sich erreichen, wenn man annimmt, daß im Gitter des α -Cristobalit auf einzelnen Punktlagen Sauerstoff durch Silicium ersetzt ist, und zwar so, daß der Grundbaustein ein $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ -Tetraeder ist. Wie weit ein solcher Einbau möglich ist, ist abhängig von der Art der Bindung. Nach allgemeiner Vorstellung²³ ist die Bindung zwischen Si und O etwa zu gleichen Teilen kovalent und heteropolar. Vergleicht man die Radien: Si^{4+} : $0,64 \text{ \AA}$, Si^0 : $1,34 \text{ \AA}$, O^{2-} : $1,32 \text{ \AA}$, O^0 : $\sim 0,6 \text{ \AA}$, so sind – bei entsprechend gemischter Bindung – Silicium und Sauerstoff etwa gleich „groß“.

Eine solche Struktur würde einerseits die Beugungsreflexe des α -Cristobalit-Gitters geben, andererseits wäre infolge der veränderten Massenverteilung (Symmetrie) das beobachtete Schwingungsspektrum verständlich, besonders die Verschiebung und Aufspaltung von λ_R , die Auskunft über die Art der Verknüpfung gibt.

Ob eine solche Struktur für die stabile Endstruktur der 600°C -Temperung richtig ist oder durch andere Vorstellungen ersetzt werden muß, kann noch nicht endgültig entschieden werden. Zur Klärung dieser Frage laufen z. Zt. im Institut von Herrn Prof. A. FAESSLER, Universität München, Untersuchungen des RÖNTGEN-Emissionsspektrums zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in der Schicht.

Herrn Dr. A. PINK ist für die Durchführung der chemischen Analyse, Fr. Ch. MODREGGER und Fr. H. FUCHS für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten zu danken. Ferner bin ich Herrn Prof. Dr. A. FAESSLER, Universität München, und Herrn Dr. H. PFISTERER für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.