



## SiO<sub>2</sub> : Herstellung, Struktur, Eigenschaften

### Teil I

Rostock: Wilhelm-Pieck-Universität, 1979

<https://purl.uni-rostock.de/rosdok/ppn1870251504>

Band (Druck)    Freier  Zugang        OCR-Volltext



*Herstellung*  
*Struktur*  
*Eigenschaften*



ROSTOCKER  
PHYSIKALISCHE  
MANUSKRIPTE

Heft 5/I





Herstellung  
Struktur  
Eigenschaften

Teil I

Wilhelm - Pieck - Universität Rostock

Sektion Physik

1979



Rostocker Physikalische Manuskripte bisher erschienen:

Heft 1: Physik und Gesellschaftswissenschaften (dieses Heft der Reihe ist unnummeriert erschienen ) 1977

Heft 2: Stochastische Theorie der nichtlinearen irreversiblen Prozesse 1977

Heft 3: Physik und Gesellschaftswissenschaften, Teil I 1978

Heft 3: Physik und Gesellschaftswissenschaften, Teil II 1978

Heft 4: Theorie elektrolytischer Flüssigkeiten 1979

Redaktion: Abt. Wissenschaftspublizistik der  
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock  
DDR 25 Rostock, Vogelsang 13/14  
Fernruf 36 95 77

Verantwortlicher Redakteur: Dipl.-Ges.-Wiss. Bruno Schrage

Herausgegeben von der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Druckgenehmigung-Nr.: C 111/79

Druck: Ostsee-Druck Rostock, Werk II

# Gesamtinhaltsverzeichnis

Seite

## Teil I

Vorwort	5
H.FISCHER	
Herstellung von $\text{SiO}_2$ - Schichten auf Silizium	7
G.HERMS und H.STEIL	
Die Nahordnungsstruktur des amorphen $\text{SiO}_2$	51
G.HERMS und H.STEIL	
Kristalline Modelle des glasigen $\text{SiO}_2$ und ihre Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung	79
W.GÖCKE, N.ENENKEL und R.KRANOLD	
Die Mikrostruktur des Kieselglases	93
K.HÜBNER	
Zwischenordnungsmodell für die atomar-geometrische Struktur des amorphen $\text{SiO}_2$	117
H.G.NEUMANN und T.ROY	
Beugungsuntersuchungen zur Struktur des $\text{SiO}_x$	129

## Teil II

Vorwort	5
R.ENGELKE und K.HÜBNER	
Statistische Betrachtungen zur Struktur von $\text{SiO}_x$	7
K.HÜBNER	
Zu einigen Fragen der Elektronenstruktur des $\text{SiO}_2$	23
K.HÜBNER	
Struktur und Eigenschaften von $\text{SiO}_x$	33
G.ZÜTHER und E.ROGMANN	
Brechungsindexdispersion von $\text{SiO}_2$ - und $\text{SiO}_x$ -Schichten	47
H.FLIETNER	
Die komplexe Bandstruktur und ihre Anwendung bei Tunneleffekt, Metall - Halbleiter - Kontakt und Halbleiter - Isolator - Grenzfläche	59

	Seite
H.FLIETNER, W.FÜSSEL, K.HEILIG und NGO DUONG SINH Elektronenzustände der Si - SiO <sub>2</sub> - Grenzfläche	97
A.LEHMANN, L.SCHUMANN und K.HUBNER Phononen in SiO <sub>2</sub> und SiO <sub>x</sub>	111
Teil III	
Vorwort	5
G.ZUTHER Der Ladungstransport im SiO <sub>2</sub>	7
R.GRADEWALD Zu den Stromleitungsprozessen in dünnen SiO - und SiO <sub>2</sub> - Schichten	23
H.-J.FITTING Heiße Elektronen im SiO <sub>2</sub>	39
W.MEHNERT Raumladungen in SiO <sub>2</sub> und die Kelvinmethode	61
W.WILD Ionenimplantation im SiO <sub>2</sub>	73
W.WILD E P R - Zentren im SiO <sub>2</sub>	91
G.ZUTHER Kathodolumineszenz von SiO <sub>2</sub>	103
W.ENTZIAN Kathodolumineszenz von SiO <sub>2</sub> - Schichten im Vakuum - UV	113
G.ZUTHER UV - Vis - Spektren von SiO <sub>2</sub>	123
H.GLAEFEKE und R.SEIDL AES - Tiefenprofilanalyse an Si - SiO <sub>2</sub> - Strukturen	131
F.KUHLMANN und U.HEIN Untersuchungen mittels Elektronenspiegelmikroskopie an SiO <sub>x</sub> - Schichten	147

## Vorwort

Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) ist der dominierende Isolator in der Mikroelektronik, eines der häufigsten Festkörpermaterialien in unserer natürlichen und künstlichen Umwelt und Hauptgegenstand der isolatorphysikalischen Grundlagenforschung innerhalb der Festkörperphysik. Neben der Glasindustrie benötigt vor allem die Mikroelektronik genauere, umfassendere und detailliertere Erkenntnisse als bisher über die mit der Herstellung in engem Zusammenhang stehende Struktur- und Eigenschaftsmannigfaltigkeit des  $\text{SiO}_2$ . In der Glasindustrie ist das  $\text{SiO}_2$  Grundsubstanz aller optischen, Geräte-, Industrie- und Spezialgläser. Die verhältnismäßig leichte Beeinflussbarkeit seiner optischen Eigenschaften durch Ionenimplantation und Elektronenbeschuß wird voraussichtlich dazu führen, daß das  $\text{SiO}_2$  auch für die integrierte Optik von Interesse wird. In der Mikroelektronik werden vor allem die Isolations- und Passivierungseigenschaften des  $\text{SiO}_2$  ausgenutzt, und es ist kein anderer Isolator in Sicht, der das  $\text{SiO}_2$  ersetzen könnte, zumindest solange nicht, wie der Halbleiter Silizium Trägersubstanz der Mikroelektronik bleibt. Die erhöhten Integrationsgrade der Mikroelektronik stellen dabei eine Herausforderung an die Technologie und die Grundlagenforschung dar, denn es kommt darauf an, die Eigenschaften und die Funktionsweise dünner Isolatorschichten nicht nur aufrechtzuerhalten, sondern sogar noch weiter zu verbessern.

Vor allem die wachsenden Bedürfnisse der mikroelektronischen Applikation und das gestiegene naturwissenschaftliche Interesse am  $\text{SiO}_2$  haben in den letzten Jahren zu einer intensiveren Beschäftigung mit diesem Material geführt. Die vorliegenden drei Bände "  $\text{SiO}_2$  - Herstellung, Struktur und Eigenschaften " der " Rostocker Physikalischen Manuskripte " sollen deshalb in wesentlichen zwei Aspekten dienen. Es soll der gegenwärtige Stand einiger physikalischer und technologischer Kenntnisse über das  $\text{SiO}_2$  demonstriert werden, wobei Vollständigkeit weder angestrebt wurde noch erreichbar wäre, da bestimmte Eigenschaften des  $\text{SiO}_2$  nach wie vor nicht völlig verstanden werden. Außer-



dem sollen die Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt werden, die vornehmlich an der Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität, aber auch in der Industrie und der Akademie der Wissenschaften der DDR am  $\text{SiO}_2$  durchgeführt wurden. Die meisten Einzelarbeiten der vorliegenden "Rostocker Physikalischen Manuskripte" sind aus Vorträgen entstanden, die im Rahmen eines mehrsemestrigen "SiO<sub>2</sub> - Seminars" bzw. in ergänzenden Kolloquiumsvorträgen auswärtiger Kollegen an der Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität gehalten wurden.

Obwohl nur einige ganz spezifische Fragen der  $\text{SiO}_2$  - Herstellung behandelt werden, soll sowohl durch den Titel der drei Bände als auch die entsprechende Reihenfolge in der Abhandlung des Inhalts auf den engen Zusammenhang zwischen Herstellung, Struktur und Eigenschaften des  $\text{SiO}_2$  hingewiesen werden. Darüber hinaus wird auch das erst kürzlich als von großer Bedeutung für die mikroelektronische Si -  $\text{SiO}_2$  - Interface erkannte  $\text{SiO}_x$  behandelt. Bezüglich des wichtigen Abschnitts "Elektronenstruktur des  $\text{SiO}_2$ ", auf den aus Gründen des zur Verfügung stehenden Umfangs der "Rostocker Physikalischen Manuskripte" weitgehend verzichtet werden mußte, wird auf eine entsprechende Arbeit in "Physik der Halbleiteroberfläche", Berichte der 8. Arbeitstagung Binn 1977, (Hrsg. AdW der DDR, ZfB), Seite 77, auf den Übersichtsartikel von D.L.Griscom in Journal of Non - Crystalline Solids 24, 155 (1977) und eine Reihe von Veröffentlichungen in "The Physics of  $\text{SiO}_2$  and its Interfaces", Proc. Int. Top. Conf. New York 1978 (Hrsg. S.T. Pantelides), Pergamon Press 1978, verwiesen.

Die Autoren und Herausgeber widmen die vorliegenden Bände der "Rostocker Physikalischen Manuskripte" dem 30. Jahrestag der Gründung der Deutschen Demokratischen Republik.

Rostock, Juni 1979

Doz.Dr.sc.K.Hübner  
Dr.G.Zuther

# HERSTELLUNG VON $\text{SiO}_2$ -SCHICHTEN AUF SILIZIUM

H. Fischer

VEB Halbleiterwerk Frankfurt (Oder), Bereich  
Verfahrensentwicklung

## 1. Einleitung

Dünne  $\text{SiO}_2$ -Schichten spielen für die Halbleitertechnik eine wichtige Rolle. Sie sind für die Planartechnik, nach der heute nahezu alle Si-Halbleiterbauelemente hergestellt werden, von grundlegender Bedeutung. Innerhalb dieser Technik dienen die  $\text{SiO}_2$ -Schichten als Diffusionsmaske, Passivierungsschicht und Isolator. Es ist daher nicht verwunderlich, daß das  $\text{SiO}_2$  neben dem Si zu der am häufigsten untersuchten Festkörpersubstanz gehört.

Die chemisch-physikalischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der  $\text{SiO}_2$ -Schichten und der Si/ $\text{SiO}_2$ -Phasengrenze bei thermischen Oxiden werden weitestgehend durch den Herstellungsprozeß geprägt. Insofern ist es verständlich, daß heutzutage eine vielfältige Palette an  $\text{SiO}_2$ -Herstellungsmethoden existieren, von denen jedoch nur wenige Verfahren in der Halbleitertechnik angewandt werden.

Die  $\text{SiO}_2$ -Herstellungsverfahren lassen sich wie folgt einteilen:

- Umwandlung der Substratoberfläche in die Schicht durch chemische Reaktion (thermische Oxidation)
- Abscheidung der Schicht auf der Substratoberfläche durch eine chemische Gasphasenreaktion
- Abscheidung der Schicht auf der Substratoberfläche durch Vakuumtransport (Bedampfung, Zerstäubung)

Von diesen Herstellungsmöglichkeiten ist die thermische Oxidation des Si das dominierende Verfahren, aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit ausschließlich auf dieses Verfahren eingegangen.

Da es unbefriedigend ist, die Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Schichten ohne deren Einfluß auf die daraus resultierenden Schichteigenschaften zu behandeln, wird versucht, diesen

zweifelloos vorhandenen Zusammenhang in die Gesamtthematik einzubeziehen. Dieses ist insofern problematisch, da auch noch heute, nach über 20jähriger Forschung auf dem  $\text{SiO}_2$ -Gebiet, gerade diese Fragen häufig unbeantwortet geblieben sind.

Bei der Behandlung des Oxidationsprozesses wird die Initialoxidation ausgeklammert, obwohl sie für die späteren Eigenschaften der Oxidschichten von Bedeutung zu sein scheint (36).

An dieser Stelle sei auf die Bibliografien von Agajanian (1) und Schnable et al. (2) verwiesen, die eine verhältnismäßig gute Übersicht über die gesamte  $\text{SiO}_2$ -Problematik, insbesondere für die Literatur bis 1975, enthalten.

## 2. Theoretische Aspekte

### 2.1. Thermodynamische Gesichtspunkte

Um sich ein Bild über den Ablauf einer chemischen Reaktion in gewünschter Richtung einschließlich möglicher Nebenreaktionen machen zu können, ist es erforderlich, die freie molare Enthalpie, die als Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion angesehen werden kann, zu berechnen. Dieses ist mit hinreichender Genauigkeit nach dem Ullrichschen Näherungsverfahren möglich:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - a T f(T/298) \quad (1)$$

$H_{298}^0$  und  $S_{298}^0$  sind die Standardenthalpien bzw. -entropien, die Größe  $a$  entspricht der Summe der Molwärmen  $\Delta C_p$  im Sinne der Reaktion. Der Korrekturfaktor  $f(T/298)$  läßt sich den von Ullrich aufgeführten Tabellen entnehmen.

Abb. 1 enthält die  $\Delta G_T^0$ -Werte im Bereich von 500 bis  $1500^\circ\text{K}$  für die möglichen Reaktionen der gebräuchlichsten thermischen Oxidationsverfahren (Trocken- und Feuchtoxidation, HCl-Oxidation). Ohne Berücksichtigung kinetischer Aspekte lassen sich anhand dieser Berechnungen folgende Aussagen treffen:

- Die Reaktion von Si mit  $\text{O}_2$  ist gegenüber der Umsetzung mit Wasserdampf bis ca.  $1100^\circ\text{C}$  thermodynamisch favorisiert, d.h. auch bei der Feuchtoxidation sollte der Sauerstoff im  $\text{SiO}_2$  im wesentlichen aus dem  $\text{O}_2$ -Trägergas stammen.
- Bei der HCl-Oxidation ist die Gefahr der Reaktion des Si



mit dem HCl gering, solange die HCl-Konzentration im  $O_2$  klein gehalten wird.

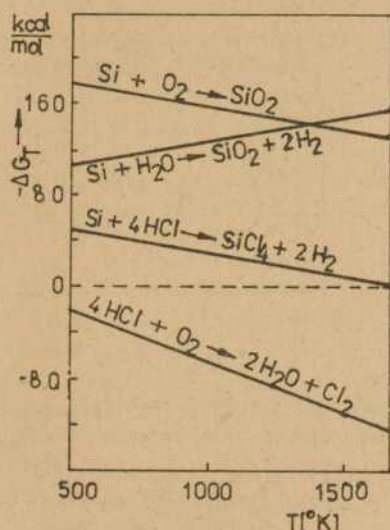


Abb.1 Freie molare Reaktionsenthalpien

- Die Wasserbildung durch Reaktion von HCl und  $O_2$  bei der HCl-Oxidation kann gegenüber der Oxidationsreaktion vernachlässigt werden.

## 2.2. Reaktionskinetische Betrachtungen

### 2.2.1. Oxidation in trockenem Sauerstoff

Als klassische Arbeit zur Kinetik der thermischen Oxidation des Si können die Betrachtungen von Deal und Grove (3) angesehen werden. Sie bilden auch die Grundlage für die nachfolgenden Ausführungen, die zunächst auf die Oxidation des Si in trockenem  $O_2$  beschränkt werden sollen. Für den Fall der Feuchtoxidation werden im Anschluß die erforderlichen Ergänzungen im Hinblick auf die Erweiterung des Modells für diese, in der Bipolartechnologie zur Herstellung planarer Si-Bauelemente bedeutende Oxidationstechnik vorgenommen.

Ausgehend von dem in Abb. 2 gezeigten Modell läßt sich



der Oxidationsvorgang bezüglich des Oxidanten ( $O_2$ ) in die

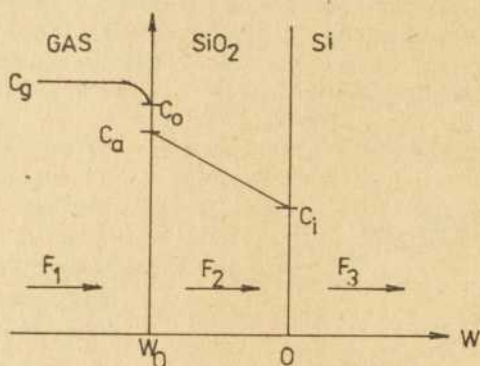


Abb.2 Modell für die thermische Oxidation des Si /nach (3)/

Einzelvorgänge

(1) Antransport

(2) Adsorption

(3) Diffusion durch das bereits gebildete SiO<sub>2</sub>

(4) Chemische Reaktion an der Phasengrenze mit dem Si

zerlegen. Mit Sicherheit kann angenommen werden, daß die Adsorption für die Gesamtreaktion nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Deshalb werden nur die Vorgänge (1), (3) und (4) betrachtet. In Abb. 2 bedeuten:  $F$ - Teilchenströme,  $C_g$ - Konzentration des Oxidanten in der Gasphase,  $C_a$ - Konzentration der adsorbierten Oxidantenmoleküle,  $C_1$ - Oxidantenkonzentration an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche.

Für die einzelnen Teilchenströme ergeben sich die nachstehenden Ausdrücke:

- Teilchenstrom in der Gasphase ( $F_1$ )

$$F_1 = h_g (C^* - C_a) \quad (2)$$

Dabei stellt  $h_g$  den Gasphasentransportkoeffizienten dar, der seinerseits von dem Diffusionskoeffizienten in der Gasphase ( $D_g$ ) und der Dicke der Grenzschicht über der Substratoberfläche ( $\delta$ ) abhängt:

$$h_g = \frac{D_g}{\delta} \quad (3)$$

Die Dicke der Grenzschicht wird durch die Länge der Reaktionszone  $l$  und die Reynoldszahl  $R_1$  bestimmt, so daß man mit guter Näherung für  $h_g$  die Beziehung

$$h_g \approx \frac{3}{2} \frac{D_g}{l} \sqrt{R_1} \quad (4)$$

verwenden kann.  $C_a$  in Gl.(2) ist das Produkt aus Henry-Konstante ( $H$ ) und Partialdruck des Oxidanten ( $p_o$ ),

$$C_a = H p_o \quad (5)$$

$C^*$  in Gl.(2) ist eine fiktive Oberflächenkonzentration. Unter der Annahme, daß sie dem Henry-Gesetz folgt, ergibt sie sich zu

$$C^* = H k_t C_g \quad (6)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß der Oxidant in molekularer Form vorliegt. Hierauf wird später noch ausführlich eingegangen.

- Teilchenstrom im  $SiO_2$  ( $F_2$ )

Es wird angenommen, daß  $F_2$  dem 1. Fickschen Gesetz gehorcht.

$$F_2 = -D_{eff} \frac{C_a - C_1}{w_o} \quad (7)$$

$w_o$  ist dabei die Dicke der  $SiO_2$ -Schicht.

- Teilchenumsatz durch Reaktion ( $F_3$ )

Die Reaktion von Sauerstoff mit Silizium ist eine Reaktion erster Ordnung. Damit gilt

$$F_3 = k_o C_1 \quad (8)$$

wobei  $k_o$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante darstellt.

Im stationären Gleichgewicht ist  $F_1 = F_2 = F_3 = F$ . Damit ergibt sich

$$C_1 = \frac{C^*}{1 + \frac{k_o}{h_g} + \frac{k_o w_o}{D_{eff}}} \quad (9)$$

$$C_a = \frac{1 + \frac{k_o w_o}{D_{eff}} C^*}{1 + \frac{k_o}{h_g} + \frac{k_o w_o}{D_{eff}}} \quad (10)$$

Aus Gl. (9) und (10) lassen sich zwei Grenzfälle ableiten.

Grenzfall 1:  $D_{eff} \ll k_o w_o$

Dann ergibt sich  $C_i \rightarrow 0$ ,  
 $C_a \rightarrow C^*$ ,

d.h. die Oxidationsgeschwindigkeit wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Oxidanten bestimmt.

Grenzfall 2:  $D_{eff} \gg k_o w_o$

Dann ergibt sich

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k_o}{h_g}},$$

$$C_a = \frac{C^*}{1 + \frac{k_o}{h_g}}$$

und damit  $C_i = C_a$ . Das bedeutet, daß zwischen der äußeren und inneren Grenzschicht kein Konzentrationsgefälle vorhanden ist; die Oxidationsrate wird durch die chemische Reaktion an der Grenzfläche bestimmt.

Wird die Anzahl der Oxidantenmoleküle, die in ein bestimmtes Volumen eingetragen wird, mit  $N_o$  bezeichnet, so ergibt sich unter gleichzeitiger Elementierung von  $C_a$  und  $C_i$  für das Oxidwachstum

$$\frac{F}{N_o} = \frac{dw_o}{dt} = \frac{k_o C^*}{1 + \frac{k_o}{h_g} + \frac{k_o w_o}{D_{eff}}} \quad (11)$$

Genau genommen besteht die Oxidschicht aus zwei Komponenten, einer Anfangsdicke  $w_i$ , die auf allen gewöhnlichen Si-Oberflächen bereits vor der thermischen Oxidation vorhanden ist und die im Oxidationsprozeß gebildete Oxidschicht  $w_o$ .

Somit ist zu Beginn der Oxidation ( $t = 0$ )

$$w_o = w_i \quad (12)$$

Am Anfang des Oxidationsprozesses, also bei  $t=0$ , ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung (11)

$$w_0^2 + Aw_0 = Bt + w_1^2 + Aw_1 \quad (13)$$

Nach Umformung erhält man aus Gl.(13)

$$w_0^2 + Aw_0 = B(t + \tau) \quad (14)$$

mit

$$A \equiv 2 D_{\text{eff}} (1/k_o + 1/h_g) \quad (14a)$$

$$B \equiv 2 D_{\text{eff}} C^*/N_o \quad (14b)$$

$$\tau \equiv (w_1^2 + Aw_1)/B \quad (14c)$$

Nach der Oxiddicke  $w_0$  aufgelöst ergibt Gl.(14)

$$w_0 = \frac{A}{2} \left[ \left( 1 + \frac{t + \tau}{A^2 / 4B} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (15)$$

Auch hier lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden.

Grenzfall 1:  $(t + \tau) \ll A^2 / 4B$

Aus Gl.(15) ergibt sich für  $w_0$

$$w_0 \approx B / A (t + \tau), \quad (15a)$$

d.h. bei kurzen Oxidationszeiten wächst die Oxidschicht linear auf.

Grenzfall 2:  $(t + \tau) \gg A^2 / 4B$

Aus Gl.(15) wird

$$w_0^2 \approx Bt, \quad (15b)$$

d.h. bei langen Oxidationszeiten folgt das Schichtwachstum einem parabolischen Gesetz.

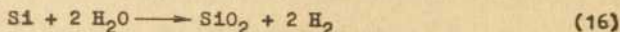
Man bezeichnet aus diesem Grunde auch  $B/A$  als lineare und  $B$  als parabolische Geschwindigkeitskonstante. Die thermische Oxidation des Si folgt damit einem kombinierten linear-parabolischen Wachstumsgesetz. Bei geringeren Temperaturen und kurzen Oxidationszeiten erfolgt eine Annäherung an den linearen, bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten an den parabolischen Grenzfall.

## 2.2.2. Oxidation in feuchtem Sauerstoff

Für das kinetische Modell der Oxidation in feuchtem Sauerstoff müssen, wie bereits erwähnt, einige zusätzliche



Vorgänge berücksichtigt werden. Da entsprechend der Bruttogleichung



der Wasserdampf einen zusätzlichen Oxidanten darstellt, ergeben sich folgende, in das Modell einzubeziehende Aspekte:

- $\text{H}_2\text{O}$  diffundiert zusätzlich und unabhängig vom  $\text{O}_2$  durch das bereits gebildete Oxid der Dicke  $w_0$ .
- $\text{H}_2\text{O}$  reagiert zusätzlich und unabhängig vom  $\text{O}_2$  an der Phasengrenze mit dem Si entsprechend Gl.(16). Die damit verbundenen Folgereaktionen - die Ausdiffusion des Nebenproduktes  $\text{H}_2$  sowie dessen Desorption und Abtransport mit der Gasströmung - sollen als nicht geschwindigkeitsbestimmend angesehen und damit vernachlässigt werden.

Unter Berücksichtigung dieser zusätzlichen Vorgänge sind die Teilchenströme  $F_2$  und  $F_3$  im Modell als zusammengesetzte Ströme aufzufassen.

Für  $F_2$  ergibt sich entsprechend Gl.(7)

$$F_2 = D_1 (C_1^* - C_{11})/w_0 + D_2 (C_2^* - C_{12})/w_0, \quad (17)$$

wobei Index 1 für  $\text{O}_2$  und Index 2 für  $\text{H}_2\text{O}$  steht.

$F_3$  ist nach Gl.(8) analog, also

$$F_3 = k_{01}C_{11} + k_{02}C_{12}. \quad (17a)$$

Im stationären Zustand ( $F_2 = F_3 = F$ ) ist

$$F_{21} = D_1 (C_1^* - C_1)/w_0 = k_{01}C_{11}. \quad (18)$$

Die Eliminierung von  $C_1$  führt zu

$$F_{21} = k_{01}C_1^* / (1 + k_{01}w_0/D_1). \quad (19)$$

In gleicher Weise erhält man  $F_{22}$ .

Bezeichnet man das Volumen des Oxides, welches aus einer bestimmten Anzahl des Oxidanten gebildet wird, mit  $V$ , dann ergibt sich das Oxidwachstum zu

$$\frac{dw_0}{dt} = V_1 F_{21} + V_2 F_{22} = \frac{V_1 k_{01} C_1^*}{1 + k_{01}w_0/D_1} + \frac{V_2 k_{02} C_2^*}{1 + k_{02}w_0/D_2}. \quad (20)$$

Die Integration von Gl.(20) unter der Bedingung  $t=0$  führt schließlich zu

$$w_o^2 + Aw_o = Bt + w_1 + Aw_1 + C \ln \frac{w_o + a}{w_1 + a} \quad (21)$$

Damit wurde auch in diesem Fall eine linear-parabolische Beziehung ermittelt, die sich im Vergleich zu Gl.(13) für die Trockenoxidation durch einen logarithmischen Korrekturfaktor unterscheidet. Auf die Angabe der komplexen Ausdrücke für die Konstanten A, B, C und a soll an dieser Stelle verzichtet werden.

### 2.2.3. Zum Mechanismus der thermischen Oxidation

Wie aus dem kinetischen Modell hervorgeht, verläuft die thermische Oxidation des Si nach einem kombinierten linear-parabolischen Geschwindigkeitsgesetz. Der Übergang vom linearen in den parabolischen Bereich liegt nach (4) bei wenigen tausend Å.

Zu Beginn der Oxidation, wenn nur eine sehr geringe Oxidschicht auf dem Si vorhanden ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Grenzflächenreaktion bestimmt, die einem linearen Geschwindigkeitsgesetz folgt. Von Deal und Grove (3) wurde aus der Aktivierungsenergie für das lineare Oxidwachstum und deren Übereinstimmung mit der Si - Si-Bindungsenergie geschlossen, daß die Reaktion des  $O_2$  mit dem Si die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt.

Für das Oxidwachstum im parabolischen Grenzfall ist, wie bereits genannt, die  $O_2$ -Diffusion durch das gebildete  $SiO_2$  geschwindigkeitsbestimmend. Dabei gehen einige Autoren (3,4,5) davon aus, daß der Sauerstoff in ionischer Form diffundiert. Sie beziehen sich dabei in erster Linie auf ein Experiment von Jorgensen (6), der bei der Oxidation mit angelegtem elektrischen Feld eine entsprechende Wachstumsänderung feststellte. Die Deutung dieses Experimentes, daß der Sauerstoff als  $O_2^-$  diffundiert, wurde von Raleigh (7) bezweifelt und mit Interpretationsfehlern erklärt.

Für das Auftreten von negativ geladenem Sauerstoff spricht der Gesichtspunkt, daß bei starker Adsorption (Chemisorption) Sauerstoff in ionischer bzw. molekular interstitieller Form durchaus wahrscheinlich ist, der dann infolge der positiven

Überschußladung des Si an der Si/SiO<sub>2</sub>-Phasengrenze und dem damit verbundenen Driftfeld zur Grenzschicht diffundiert. Andererseits stellt bereits der relative Unterschied des chemischen Potentials von O<sub>2</sub> zu SiO<sub>2</sub> bzw. Si sowie der O<sub>2</sub>-Konzentrationsgradient im SiO<sub>2</sub> eine Triebkraft für die Diffusion dar. Aufgrund seiner Untersuchungen zur thermischen Oxidation im linearen Wachstumsbereich wurde von Meulen und Ghez (45) auf das Beteiligtsein mehrerer Sauerstoffspezies an der Reaktion mit dem Si geschlossen. In einer neueren Arbeit von Doremus (69) wurde die Oxidation des Si bei hohen Temperaturen, im diffusionskontrollierten Bereich, untersucht. Doremus schlug vor, daß sich der Sauerstoff in molekularer Form in der amorphen SiO<sub>2</sub>-Schicht in einer Konzentration der Größenordnung  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  löst und zur Grenzschicht diffundiert. Sowohl die Auflösung als auch die Diffusion werden durch die Molekülgröße des Oxidanten und die Porengröße im SiO<sub>2</sub>-Netzwerk begrenzt.

Daß der Sauerstoff zum Silizium diffundiert und dieser Vorgang nicht umgekehrt erfolgt, konnte mittels radioaktiver Traceruntersuchungen bewiesen werden (8,9).

Von Interesse ist die wachstumsbeschleunigende Wirkung des Wassers. Auch die Feuchtoxidation verläuft gemäß Gl.(21) nach einem linear-parabolischen Geschwindigkeitsgesetz. Zunächst muß man davon ausgehen, daß H<sub>2</sub>O eine zusätzliche Oxidationspezies darstellt. Die Umsetzung von H<sub>2</sub>O mit dem Si ist, wie Abb. 1 ausweist, thermodynamisch durchaus wahrscheinlich und oberhalb ca. 1100°C gegenüber der Reaktion mit O<sub>2</sub> sogar favorisiert. Wäre jedoch ausschließlich das gleichzeitige Ablaufen beider Reaktionen für die ermittelten höheren Wachstumsraten bei der Feuchtoxidation verantwortlich, dann müßte die Geschwindigkeit der Feuchtoxidation die Summe der Geschwindigkeiten für die Trockenoxidation plus feuchter Inertgasoxidation unter gleichen Bedingungen sein. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Auch die nach Gl.(21) berechneten Oxidationsraten stimmen mit den Experimenten nicht überein und weisen zu geringe Werte aus, während die nach Gl.(13) für die Trockenoxidation erhaltenen Werte durch das Experiment bestätigt werden.



Von Irene und Ghez (10) wurde festgestellt, daß die parabolische Geschwindigkeitskonstante bei Zusatz geringer Wasserspuren zum  $O_2$  sprunghaft ansteigt. Sie folgerten daraus, wie zuvor auch schon die Autoren in Ref. (4) und (5), daß das  $H_2O$  die Struktur des  $SiO_2$  verändert, wodurch die  $O_2$ -Diffusion zur  $Si/SiO_2$ -Grenzfläche beschleunigt wird. In Ref. (4) wurde dazu ein Mechanismus über die Bildung von  $Si-OH$  angegeben. Das bedeutet, daß das Wasser im Oxidationsprozeß des Si neben der Wirkung als Oxidant auch eine katalytische Wirkung ausübt.

Interessant ist nun, daß sich im Bereich des linearen Geschwindigkeitsgesetzes die Wachstumsraten für die Oxidation in  $O_2/H_2O$  und  $N_2/H_2O$  zu höheren  $H_2O$ -Gehalten hin annähern (Abb.3)

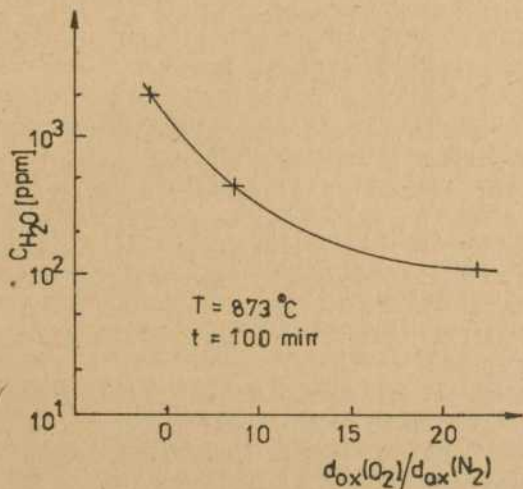


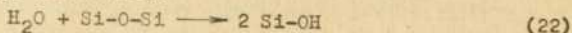
Abb.3: Annäherung der Oxidationsraten für die Feuontoxidationen in  $O_2$  und  $N_2$

Das bedeutet, daß unter diesen Bedingungen  $H_2O$  bevorsugt mit Si reagiert und Sauerstoff, wie der inerte Stickstoff, nur noch als Trägergas fungiert.

Doremus (69) nimmt an, daß im parabolischen Bereich die



Feuchtoxidation unter den gleichen Bedingungen abläuft wie die Oxidation in  $O_2$  (im  $SiO_2$  gelöste  $H_2O$ -Konzentration ca.  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , molekülgrößenbegrenzte Diffusion durch das  $SiO_2$ -Netzwerk). Es wird jedoch angenommen, daß die  $H_2O$ -Diffusion durch das  $SiO_2$  infolge der Reaktion



komplizierter abläuft. Deshalb ist vermutlich die Löslichkeit von  $H_2O$  im  $SiO_2$  viel größer als die molekulare Löslichkeit anderer gasförmiger Stoffe. Die Löslichkeit von Wasser ist der Wurzel des  $H_2O$ -Partialdruckes proportional. Daraus resultiert nun ein Diffusionskoeffizient, der von der Gesamtwasserkonzentration (gelöstes und reagiertes) abhängt. Der Gesamteffekt, Auflösung und Reaktion, schlägt sich in einem effektiven Diffusionskoeffizienten nieder. Doremus schloß aus seinen Untersuchungen, daß sowohl  $O_2$  als auch  $H_2O$  als neutrale Spezies durch das  $SiO_2$ -Netzwerk diffundieren.

Eine weitere Beeinflussung der Oxidationskinetik ist durch Verunreinigungen gegeben. Eine ungewollte Verunreinigung sind Alkaliionen, insbesondere Natrium. Revesz und Evans (4) stellten fest, daß Na das Oxidwachstum beschleunigt und führten dieses auf eine Veränderung in der  $SiO_2$ -Struktur zurück, die, ähnlich von Wasserspuren bei der Trockenoxidation, eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit des  $O_2$  bewirkt. Natrium besitzt in  $SiO_2$ -Schichten ein u-förmiges Profil (40); der Na-Gehalt im Oxid steigt linear mit der Na-Gasphasenkonzentration an (70).

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die technologischen Oxidationsbedingungen einen wesentlichen Einfluß auf die Wachstumskinetik ausüben. Das geht schon daraus hervor, daß die von verschiedenen Autoren bestimmten kinetischen Konstanten (lineare und parabolische Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie) erheblich voneinander abweichende Werte aufweisen, auch wenn auf den ersten Blick die Oxidationsbedingungen identisch sind. Eine wesentliche Ursache dürften bei den als Trockenoxidation bezeichneten Untersuchungen Wasserspuren sein, die von außen durch die Reaktionsrohre in das Oxidationssystem gelangen oder aber in einer Sekundärreaktion aus Kohlenwasserstoffverunreinigungen im  $O_2$  gebildet werden (11).

In Übereinstimmung mit dem Wachstumsmodell beeinflussen auch die Partialdrücke der Oxidanten die kinetischen Konstanten (11,12).

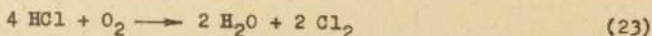
Es sei außerdem vermerkt, daß bei dotierten Si-Substraten während der Oxidation eine Umverteilung der Dotanten erfolgt (57). So reichert sich Bor aufgrund der besseren Löslichkeit im  $\text{SiO}_2$  in der Oxidschicht an, wobei tiefere Temperaturen diesen Vorgang begünstigen. Feuchtoxidation bedingt eine höhere Umverteilung als Trockenoxidation. Bei Phosphor als Dotant sind die Verhältnisse umgekehrt (57). Die Umverteilung wirkt sich auf die kinetischen Konstanten aus, eine Beeinflussung der Aktivierungsenergie erfolgt nicht (76,82).

#### 2.2.4. HCl-Oxidation

Zur Verminderung der Dichte beweglicher Oxidladungen in  $\text{SiO}_2$ -Schichten, auf die in Abschn. 3.4. näher eingegangen wird, wendet man vor allem in der Technologie zur Herstellung unipolarer Bauelemente die sog. HCl-Oxidation an. Aufgrund der Bedeutung dieses Verfahrens und der Beeinflussung der Reaktionskinetik durch das Chlor erscheint eine gesonderte Betrachtung angebracht.

Bei der Herleitung des kinetischen Reaktionsmodells der thermischen Oxidation des Si unter Zusatz chlorhaltiger Spezies ergeben sich gegenüber der Oxidation in feuchtem Sauerstoff keine prinzipiellen Unterschiede. Auch hier wird davon ausgegangen, daß unabhängig vom  $\text{O}_2$  eine zusätzliche Diffusion der chlorhaltigen Substanz durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht erfolgt, so daß sich der Teilchenstrom aus zwei Komponenten ( $\text{O}_2$  und HCl) zusammensetzt. Gegenüber der Feuchtoxidation besteht jedoch der Unterschied, daß eine zusätzliche Reaktion an der Si/ $\text{SiO}_2$ -Grenzschicht nicht in die Betrachtung einbezogen wird, da sie nicht zur Schichtbildung beiträgt. Im Endergebnis der kinetischen Betrachtungen wird auch bei der HCl-Oxidation ein kombiniertes linear-parabolisches Wachstumsgesetz erhalten (13).

Die Untersuchungen zur Wachstumsrate der HCl-Oxidation ergaben im Vergleich zur Oxidation in trockenem  $\text{O}_2$  eine erhöhte Oxidationsgeschwindigkeit. Von Hirabayashi und Iwamura (13) wurde dieses u.a. auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung gemäß der Gleichung



zurückgeführt. Die freie molare Reaktionsenthalpie dieser Reaktion zeigt mit der Temperatur jedoch einen stark positiven Verlauf, d.h. die Umsetzung gemäß Gl.(23) ist im Vergleich zur Oxidationsreaktion thermodynamisch ziemlich unwahrscheinlich.

Eine detaillierte Untersuchung zum Einfluß des HCl auf die kinetischen Konstanten wurde von Hirabayashi und Iwamura (13) sowie Hess und Deal (14,70) durchgeführt. Die Ergebnisse sowie die sich daraus ableitende Wirkung des HCl bei der Oxidation sollen kurz diskutiert werden. Die Gesamtoxidationsgeschwindigkeit steigt mit der Zugabe geringer HCl-Konzentra-

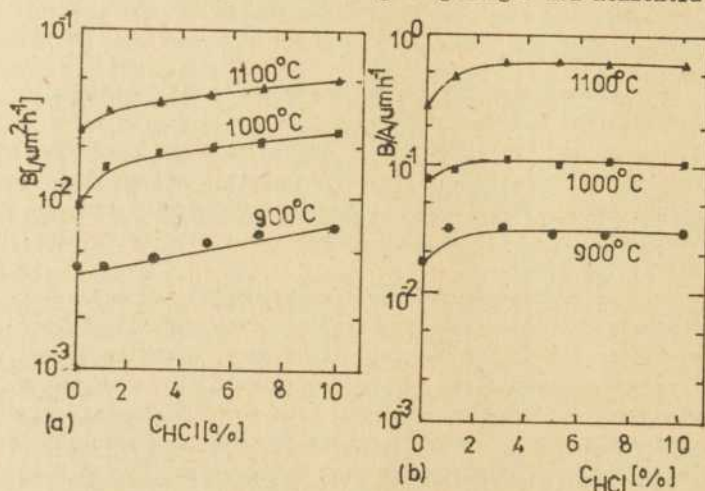


Abb. 4: Einfluß der HCl-Konzentration auf die parabolische (a) und lineare (b) Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  (14)/

tionen (1%) im Vergleich zur Oxidation in reinem  $\text{O}_2$  sprunghaft an, um bei weiterer HCl-Zugabe weitaus geringer, aber dennoch monoton anzusteigen. Insofern sind die Ergebnisse analog zum  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz.

Die Auswirkungen von HCl auf die parabolische (B) und lineare (B/A) Geschwindigkeitskonstante im Bereich von 0 bis 10% HCl und der Oxidationstemperatur als Parameter zeigt



Abb.4. Nach ihr widerspiegelt sich der HCl-Einfluß auf das Gesamtwachstum in der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten. Die Ähnlichkeit dieser Abhängigkeit mit der des  $H_2O$ -Zusatzes (11) ließen Hirabayashi und Iwamura (13) deshalb schlußfolgern, daß gemäß Gl.(22) Wasser gebildet wird. Wie bereits erwähnt, ist dieses aufgrund thermodynamischer Aspekte unwahrscheinlich. Da andererseits auch bei Verwendung von  $Cl_2$  anstelle von HCl ein Anstieg von B beobachtet wird (15), sollte die Wirkung eher von den chlorhaltigen Spezies ausgehen. Das bedeutet, daß HCl analog dem  $H_2O$  den effektiven Diffusionskoeffizienten beeinflusst. Dieses bestätigen Untersuchungsergebnisse von Hirabayashi und Iwamura (13), die ein Ansteigen des Diffusionskoeffizienten von  $O_2$  in HCl-oxid gegenüber Trockenoxid um das 1,6fache feststellten. Von Hess und Deal (14) wird deshalb angenommen, daß aufgrund des verhältnismäßig großen Ionenradius von Cl das  $SiO_2$ -Netzwerk, insbesondere in Grenzflächennähe, aufgeweitet wird. Diese Beeinflussung wird von Meek (16) insofern bestätigt, als in  $Si/SiO_2$ -Grenzflächennähe von HCl-Oxiden ein deutlicher Peak im Cl-Profil ermittelt wurde.

Mit der Frage, ob die Reaktion von  $O_2$  und HCl zu  $H_2O$  die Ursache für die Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit ist, befassen sich nochmals Deal et al.(71) in einer kürzlich erschienenen Arbeit. Auch die darin beschriebenen Untersuchungen ergeben letztendlich keine endgültige Klärung, obwohl die Autoren der Auffassung sind, daß bei hohen Temperaturen die Oxidationskinetik durch die Wasserbildungsreaktion beeinflusst wird.

Für das Ansteigen der linearen Geschwindigkeitskonstanten  $B/A$  mit HCl-Zusatz (Abb.4b) gibt es gegenwärtig noch keine endgültige Erklärung (70). Da  $B/A$  die Reaktion mit dem Si an der Grenzfläche beschreibt, darf angenommen werden, daß HCl als Katalysator wirkt. Dieses würde auch deshalb zutreffen, da nach höheren HCl-Gehalten hin kein weiterer Anstieg von  $B/A$  erfolgt. Allerdings müßte bei Vorhandensein einer katalytisch beeinflussten Reaktion die Aktivierungsenergie für die HCl-Oxidation geringer sein als bei der Oxidation ohne HCl-Zugabe;

dieses ist jedoch nach (14) nicht der Fall. Eine IR-spektroskopische Analyse des den Reaktor verlassenden Gases zeigt neben  $O_2$  und HCl eine Reihe unterschiedlicher  $SiHCl$ - und  $SiOCl$ -Spezies (13), die auf einen komplexen Reaktionsmechanismus schließen lassen.

### 3. Zur Technologie der thermischen Oxidation

#### 3.1. Reinigung der Substrate

Um ein gleichmäßiges Oxidwachstum und möglichst gute Oxideigenschaften zu erreichen, ist es unbedingt erforderlich, die Si-Substrate sorgfältig zu reinigen. Insbesondere Staub führt zu einer hohen Defektdichte in den  $SiO_2$ -Schichten (17), aber auch metallische und organische Verunreinigungen beeinflussen das Oxidwachstum bzw. die Schichteigenschaften.

Seit der Veröffentlichung des Reinigungsverfahrens von Kern und Puotinen (18) hat sich offensichtlich die aufeinanderfolgende Behandlung in alkalischen und sauren  $H_2O_2$ -Lösungen durchgesetzt. Über die Problematik der Beseitigung von Teilchenverunreinigungen wird bei (19) ausführlich berichtet.

Zum Zwecke der Scheibenreinigung wird hin und wieder auch die sog. Nulloxidation angewandt. Hierbei werden die naßchemisch gereinigten Substrate unter den Standardbedingungen oxidiert, das Oxid in Flußsäure gelöst und nach Spülung und Trocknung der Scheiben erfolgt die eigentliche Oxidation. Bei Anwendung dieses aufwendigen Prozesses geht man davon aus, daß in der Nulloxidation die auf dem Substrat befindlichen Verunreinigungen in der Oxidschicht eingeschlossen und mit der Auflösung entfernt werden.

#### 3.2. Allgemeine Anforderungen an den Oxidationsprozeß

Aus den Betrachtungen zur Kinetik des Oxidationsprozesses geht hervor, daß die Oxidationsbedingungen, wie Partialdruck der Oxidanten, Temperatur und Reinheit der Medien, einen wesentlichen Einfluß auf das Oxidwachstum ausüben können. Da, wie später noch näher beschrieben, auch die Oxideigenschaften (Struktur, Dichte, Grenzflächenverhalten) von diesen Kriterien abhängig sind, müssen im Hinblick auf reproduzierbare Ergebnisse die Oxidationsregime bestimmten Anforderungen genü-

gen.

Die Forderung nach Temperaturkonstanz kann heutzutage mit industriell gefertigten Oxidations- und Diffusionsanlagen unschwer erfüllt werden. Problematischer ist dagegen schon die Gasreinheit. Bei der Trockenoxidation wird vielfach von verflüssigtem Sauerstoff ausgegangen, um einen Wassergehalt von kleiner 1 ppm zu ermöglichen. Da technisch hergestellter Sauerstoff in der Regel Kohlenwasserstoffe enthält, müssen diese, wenn wirklich unter trockenen Bedingungen oxidiert werden soll, beseitigt werden. Bei (11) wurde gezeigt, daß Methanverunreinigungen infolge der Oxidation zu  $H_2O$  merkliche Wassermengen erzeugen können, die das Oxidwachstum beeinflussen. Um möglichst porenfreie Schichten zu erzeugen, ist die Filterung der Gase durch feinporige Membranfilter erforderlich. Auf die Rolle des Natriums als Hauptverunreinigung bei der Si-Oxidation wird später noch gesondert eingegangen.

Ein Prozeß, der u.U. einen erheblichen Einfluß auf die Oxideigenschaften ausübt, ist das Chargieren, insbesondere das Abkühlen der oxidierten Proben (20). Die damit verbundenen Effekte und deren vermeintliche Herkunft werden in Abschn. 4 ausführlicher behandelt. Eine weitere, vom Abkühlen der Proben abhängige Erscheinung ist das Durchbiegen der Scheiben, das durch thermische Spannungen im Si und an der Si/SiO<sub>2</sub>-Phasengrenze verursacht wird. Daß diese Spannungen auch die Ursache für feste Oxidladungen sind, wird in der Literatur unterschiedlich beurteilt (63,64,65).

### 3.3. Technologische Varianten der Oxidationsverfahren

#### 3.3.1. Trockenoxidation

Aufgrund der gegenüber der Feuchtoxidation erheblich geringeren Wachstumsrate wird die Trockenoxidation immer dann angewandt, wenn geringe Oxiddicken erzeugt werden sollen und es außerdem auf eine möglichst perfekte Struktur mit guten Grenzflächeneigenschaften ankommt. In der Regel wird trockener, gefilterter Sauerstoff durch ein im Oxidationsofen befindliches Quarzglasrohr geleitet, in dem sich die zu oxidierenden Si-Scheiben in Quarzglasscheibenträgern aufrechtstehend befinden. Da die Oxidationsgeschwindigkeit nur in untergeordne-



tem Maße durch den Antransport des Oxidanten bestimmt wird, ist die Strömungsgeschwindigkeit des  $O_2$  durch das Quarzrohr relativ frei wählbar.

Diese Anordnung hat jedoch im Hinblick auf die Verunreinigung von Oxidationssystem und Oxidschicht erhebliche Nachteile. Zum einen ist Quarzglas für  $H_2O$  durchlässig, so daß keine absolute Trockenoxydation möglich ist, zum anderen - und das ist wesentlich problematischer - diffundieren metallische Verunreinigungen, insbesondere Alkalien, durch das Quarzrohr und beeinflussen Oxidwachstum (4,21) und Oxideigenschaften (siehe Abschn. 4). Aus diesen Gründen hat man nach technologischen Lösungen gesucht, um vor allem die Alkaliverunreinigungen besser unter Kontrolle zu bekommen. Eine vielfach angewandte Anordnung ist das doppelwandige Quarzrohr, bei dem der Sauerstoff in das Innenrohr eingespeist wird und zwischen Innen- und Außenrohr zurückströmt. Infolge der höheren Geschwindigkeit zwischen beiden Rohren werden die durch das Äußere Rohr diffundierenden Verunreinigungen abtransportiert, bevor sie in das Innere des Reaktors und damit in das Oxidationssystem gelangen. Fortschritte auf dem Gebiet der Materialentwicklung haben es ermöglicht, daß hochreine Materialien, die Diffusionsbarrieren gegenüber Verunreinigungen darstellen (z.B.  $Al_2O_3$ ), als Schutzrohre eingesetzt werden können und so die Herstellung reinerer Oxidschichten erlauben. Des weiteren ist es möglich, das Quarzglasrohr durch Rohre aus Materialien zu ersetzen, in denen metallische Verunreinigungen nur ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Solche Materialien sind vor allem  $SiC$ ,  $Si_3N_4$  und  $Si$  selbst. Der Nachteil besteht in einem erhöhten Preis, so daß in der Regel noch auf Quarzglas zurückgegriffen wird.

Ein produktionsmäßig indiskutables, weil unproduktives Verfahren ist das induktive Aufheizen der  $Si$ -Scheiben in wassergekühlten Reaktoren. Mit dieser Methode gelingt es jedoch, sehr saubere Oxidschichten zu erzeugen (4).

### 3.3.2. Feuchttoxidation

Die Feuchttoxidation besitzt gegenüber der Trockenoxydation eine höhere Aufwuchsgeschwindigkeit; aus diesem Grunde

wird sie vorwiegend zur Herstellung dicker Oxide bzw. zur Realisierung kurzer Oxidationszeiten angewandt. Die Standardanordnung ist ein einfaches Quarzrohr, in dem sich die zu oxidierenden Si-Scheiben befinden und in das feuchter Sauerstoff eingeleitet wird. Die Befeuchtung erfolgt in der Regel durch das Hindurchleiten des  $O_2$  durch eine mit Wasser gefüllte Befeuchterflasche ("Blubbergefäß"). Der  $H_2O$ -Partialdruck wird über die Wassertemperatur und die  $O_2$ -Strömungsmenge eingestellt.

Eine weitere, zunehmend angewandte Möglichkeit besteht darin, den Wasserdampf im Oxidationsrohr zu erzeugen. Darüber wurde erstmals von McLouski (66) berichtet. Der Vorteil besteht darin, daß die Gase  $H_2$  und  $O_2$  in sehr hoher Reinheit zur Verfügung stehen und deshalb im Vergleich zur "Blubbermethode" sehr reiner Wasserdampf gebildet wird. Das bedeutet, daß die mit der "Synthesemethode" hergestellten Feuchtoxide eine verhältnismäßig geringe Dichte beweglicher Oxidladungen aufweisen. Durch heutzutage zur Verfügung stehende Synthesedampfreaktoren, die in das Oxidationsrohr eingesetzt werden (67), kann praktisch jeder Feuchtigkeitswert bis zum reinen Wasserdampf erzeugt werden, ohne das Knallgasreaktion befürchtet werden muß. In einer kürzlich erscheinenden Arbeit von Deal (68) wird gezeigt, daß bei diesem Verfahren auch  $HCl$ -Gas zugefügt werden kann, wodurch die Dichte beweglicher Ladungen weiter herabgesetzt wird (siehe auch Abschn. 3.4.2.).

### 3.3.3. Alternierende Oxidation

Vielfach ist es erforderlich, die Forderung nach dicken Oxidschichten mit der nach guten Grenzflächeneigenschaften zu verbinden. In diesem Fall wendet man die sog. alternierende Oxidation an, die im allgemeinen den Zyklus trocken-feuchttrocken heranzieht. Dabei wird der Hauptanteil der geforderten Oxiddicke in der feuchten Phase erzeugt, während die Oxideigenschaften in der letzten trockenen Phase geprägt werden. Die Bedeutung der ersten trockenen Periode ist nicht bekannt, möglicherweise hat sie einen Einfluß auf die strukturelle Perfektion der  $SiO_2$ -Schichten.

Die Schwierigkeit der alternierenden Oxidation besteht



darin, die letzte Phase auch wirklich trocken durchzuführen, da die in den Leitungen und an den Reaktorwänden verbliebene Restfeuchte ein breites Übergangsgebiet von feucht nach trocken mit allmählich abnehmendem  $H_2O$ -Partialdruck bewirkt. Aus diesem Grunde bietet sich hierfür die Wassersynthese für die Realisierung der feuchten Phase an, da in diesem Falle das  $H_2O$  in der Oxidationszone gebildet wird.

Um den Vorteil der nachfolgend beschriebenen  $HCl$ -Oxidation im Hinblick auf die Herstellung ladungsarmer  $SiO_2$ -Schichten auch bei der Herstellung dickerer Oxidfilme auszunutzen, ist es möglich, bei der alternierenden Oxidation dem  $O_2$  einen definierten  $HCl$ -Anteil beizugeben.

### 3.4. Oxidation mit Zusatz chlorhaltiger Substanzen

#### 3.4.1. Ergebnisse grundlegender Untersuchungen

Bei Kontaminationsexperimenten zur thermischen Oxidation des Si stellten Kriegler et al. (22) fest, daß bei Gegenwart von  $Na_2CO_3$  die Dichte beweglicher Oxidladungen größer ist als bei Verwendung von  $HCl$ . Sie spekulierten daraus, daß Chlor das Natrium in eine elektrisch inaktive Form überführt. Aus diesem Grunde untersuchten sie die Si-Oxidation unter  $HCl$ - und  $Cl_2$ -Zusatz und fanden tatsächlich in den " $HCl$ -Oxiden" bzw. " $Cl_2$ -Oxiden" eine beträchtlich höhere Stabilität unter Temperatur-Spannungsbelastung als bei den "Standardoxiden". Die detaillierten Untersuchungen zur  $HCl$ -Oxidation, die in erster Linie von der Arbeitsgruppe um Kriegler angestellt wurden (23,24), führten zu den nachstehend zusammengefaßten Ergebnissen und Aussagen:

- Die in der  $HCl$ -Oxidation gewachsenen Oxide weisen generell zwei gesonderte Merkmale auf. Zum einen zeigen sie bei Spannungs-Temperatur-(BT) Belastung kein oder nur minimales Driftverhalten, d.h. die im Oxid enthaltenen positiven Alkaliionen sind elektrisch neutralisiert. Diesen Effekt bezeichnete Kriegler als "Reinigungseffekt". Zum anderen weisen die  $HCl$ -Oxide einen deutlichen Gettereffekt gegenüber bei der Metallisierung aufgetragener Alkaliionen auf. Diese Erscheinung nannte Kriegler "Passivierungseffekt".
- Aus den Untersuchungen von Kriegler geht weiterhin hervor,

daß durch langanhaltende Behandlung des Quarzoxidationsrohres in  $O_2/HCl$  bei Oxidationstemperatur der Reaktor gereinigt wird, so daß nach dieser Behandlung ein "alkaliarmes" Oxid auch ohne  $HCl$ -Zusatz erzeugt werden kann.

In diesem Zusammenhang ist eine von van der Meulen (25) beschriebene Beobachtung interessant. Van der Meulen stellte bei der Analyse von Ablagerungen, die am Ende eines für die  $HCl$ -Oxidation benutzten Quarzrohres vorhanden waren, einen  $Na$ -Gehalt von größer 10% fest. Dieser Befund ist ein Beweis dafür, daß durch  $HCl$  Alkaliionen aus der Reaktionszone entfernt werden. Dieser Rohrreinigungseffekt wird von Kriegler als primär für die Erzeugung "reiner" Oxide bei der  $HCl$ -Oxidation angesehen.

- Der Passivierungseffekt ist wahrscheinlich die Folge des bei der  $HCl$ -Oxidation in das  $SiO_2$  eingetragenen Chlors. Nach Untersuchungen von (16,25) ist das  $Cl$  nicht kontinuierlich im  $SiO_2$  verteilt, sondern besitzt ca. 200 Å von der  $Si/SiO_2$ -Grenzfläche entfernt ein Maximum mit einer Konzentration von  $N_{Cl} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .
- Für die Erzielung des Passivierungseffektes sind nach Kriegler (23,24) die Bedingungen der  $HCl$ -Oxidation von entscheidender Bedeutung:
  - Es muß unbedingt ein Gemisch von  $O_2/HCl$  angewandt werden; die Behandlung von Standardoxiden in  $HCl$ /Inertgas führt nicht zur Erzielung des gewünschten Effektes.
  - Geringe  $HCl$ -Konzentrationen verbessern das Driftverhalten bei BT-Belastung nur geringfügig, mit steigendem  $HCl$ -Gehalt nimmt die BT-Stabilität zu. Als günstigster Wert wurden 5...6 Mol%  $HCl$  ermittelt.
  - Der Passivierungseffekt steigt bei gleicher  $HCl$ -Konzentration mit der Oxidationstemperatur an, unterhalb 1000°C sinkt der Effekt stark ab. Günstige Temperaturen sind 1150 bis 1200°C.
  - Zur Erzielung eines Passivierungseffektes ist eine minimale  $SiO_2$ -Dicke erforderlich und damit auch eine bestimmte Oxidationszeit.
  - Die Passivierungswirkung wird nicht erreicht, wenn Wasser-

dampf in bereits geringen Mengen anwesend ist. Abb. 5 zeigt die Abnahme der BT-Stabilität in Abhängigkeit vom  $H_2O$ -Gehalt.

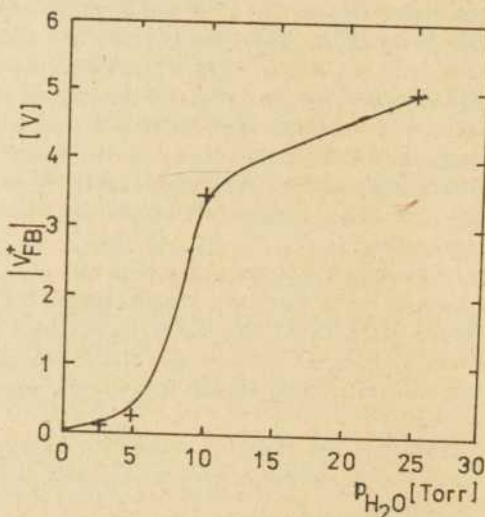


Abb. 5: Einfluß von Wasserdampf auf die Stabilisierungswirkung von HCl-Oxiden /(24)/

Auger-Messungen haben ergeben, daß bereits bei 25 ppm  $H_2O$  kein Cl in das Oxid bei der HCl-Oxidation eingelagert wird (24).

Der Passivierungseffekt wird auch dann erzielt, wenn der Oxidationsabschluß eine HCl-Oxidation darstellt, d.h. es ist eine partielle HCl-Oxidation möglich. Die unter diesen Bedingungen erreichbare Passivierungswirkung ist abhängig von der HCl-Konzentration sowie der Oxidationstemperatur und -zeit während der HCl-Zugabe.

- Der Mechanismus der  $Na^+$ -Neutralisation im HCl-Oxid ist noch nicht vollständig geklärt; einige Möglichkeiten wurden von Kriegler (23,24,26) diskutiert.



Trotz dieser Ergebnisse, die ohne weiteres Bedingungen für die Erzielung stabilisierter Oxide finden lassen, ist die HCl-Oxidation im Hinblick auf die Anwendung in der Bauelementetechnologie nicht frei von Problemen. Die wichtigsten sind:

- Bei höheren HCl-Konzentrationen und bei längeren Oxidationszeiten erfolgt ein Ätzangriff des Si, der im Extremfall zum Abheben des  $\text{SiO}_2$  führt (24). Dieser Effekt tritt auch auf, wenn der HCl-Oxidation eine Standardoxidation vorangegangen ist (27).
- Bei dicken HCl-Oxiden ( $> 5000 \text{ \AA}$ ) treten fotolithografische Strukturierungsschwierigkeiten auf (28).
- Werden die HCl-Oxide Inertgastemperaturen bei höheren Temperaturen und langen Zeiten ausgesetzt, so geht der Passivierungseffekt verloren (23,25). Besonders stark ausgeprägt ist dieses bei Behandlung in feuchten Medien.
- Mit zunehmendem Cl-Gehalt in der  $\text{SiO}_2$ -Schicht tritt eine negative BT-Instabilität auf (29).
- Die BT-Stabilisierung ist nur bei Feldstärken unterhalb  $6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$  vorhanden, bei größeren Feldstärken entstehen verschiedene Instabilitätsprobleme (25).

Trotz dieser Einschränkungen kann man feststellen, daß die HCl-Oxidation in der Technologie zur Herstellung von Unipolarbauelementen mit Erfolg angewandt wird und wesentlich zur Lösung der Stabilitätsprobleme dieser Bauelementekategorie beigetragen hat.

### 3.4.2. Technologische Varianten

Wenn bisher nahezu ausschließlich von der HCl-Oxidation geschrieben wurde, dann deshalb, weil sich der Zusatz von HCl als chlorhaltige Spezies durchgesetzt hat. Die beschriebenen Stabilisierungs- und Reinigungseffekte werden jedoch auch mit anderen halogenspendenden Substanzen erreicht. Neben HCl wurden die meisten Untersuchungen mit  $\text{Cl}_2$  angestellt. Es hat gegenüber HCl den Vorteil, daß bereits bei kleineren Konzentrationen mehr Cl in die  $\text{SiO}_2$ -Schicht eingetragen wird (25), aber auch den Nachteil, daß damit verstärkt Stabilitätsprobleme auftreten. Ein weiterer, rein technologischer Nachteil des  $\text{Cl}_2$  ist die gegenüber HCl stärkere korrosive Wirkung.

Als weitere Chlorspender wurden Tetrachlorkohlenstoff (30) und Trichloräthylen (30,31) eingesetzt. Aber auch Brom (als HBr) führt im Gemisch mit Sauerstoff zu einer Verbesserung der  $\text{SiO}_2$ -Stabilität in MOS-Anordnungen (30).

Verfahrensmäßig bereitet die Durchführung der Oxidation unter Beteiligung halogenhaltiger Spezies keine Schwierigkeiten. Bei gasförmigen Halogenverbindungen ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ) wird in das Gassteuersystem ein gesonderter Strömungsweg eingebaut, bei flüssigen Verbindungen ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) wird der Sauerstoff durch ein Blubbergeäß mit diesen Substanzen geleitet. Interessant ist, daß Deal (68) bei der Einpeisung von  $\text{HCl}$ -Gas in einen Synthesedampfreaktor, d.h. feuchter  $\text{HCl}$ -Oxidation,  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit geringer Dichte beweglicher Oxidladungen erhielt. Dieses steht im Kontrast zu den Ergebnissen Kriegers, die ausdrücklich das Vorhandensein trockener Bedingungen verlangen. Allerdings gibt Deal nicht an, ob die unter feuchten Bedingungen hergestellten  $\text{HCl}$ -Oxide eine Passivierungswirkung zeigen. Sollte es tatsächlich möglich sein, feuchte  $\text{HCl}$ -Oxide mit geringer Dichte beweglicher Ladungen reproduzierbar herzustellen, so dürfte im Hinblick auf eine Vereinfachung des Verfahrens die Verwendung azeotroper Salzsäure in einem Befeuchtergeäß von Interesse sein.

#### 4. Zusammenhang zwischen Oxidationsbedingungen und Oxideigenschaften

Im folgenden wird der Versuch unternommen, einen Zusammenhang zwischen der Herstellung und einigen Eigenschaften thermischer  $\text{SiO}_2$ -Schichten herzuleiten. Dabei muß vorausgeschickt werden, daß gegenwärtig gerade bezüglich dieses Zusammenhanges noch viele Unklarheiten bestehen, obwohl es hinsichtlich der Beeinflussung der Oxideigenschaften durch den  $\text{SiO}_2$ -Herstellungsprozeß bzw. durch nachfolgende Temperbehandlungen keinen Zweifel gibt.

##### 4.1. Die molekulare Struktur der Oxidschichten

Über Untersuchungen zur atomar-geometrischen Struktur von  $\text{SiO}_2$ -Schichten wird in diesem Heft gesondert berichtet (75). An dieser Stelle sollen lediglich prinzipielle struktu-

relle Aspekte in Verbindung mit oxidationskinetischen Einflüssen betrachtet werden.

Die grundlegende Fragestellung bezüglich der molekularen Struktur thermischer  $\text{SiO}_2$ -Schichten ist die Frage nach der Stöchiometrie. Nach Feigl und Butler (71) wird diese Frage in erster Näherung durch die bestehende Analogie mit Quarzglas beantwortet. Neben weitgehender Übereinstimmung gibt es jedoch auch signifikante Abweichungen. Dieses bezieht sich in erster Linie auf den grenzflächennahen Bereich thermischer  $\text{SiO}_2$ -Schichten. Deshalb soll dieses Gebiet auch in erster Linie betrachtet werden.

Von Sah (33) werden in thermischem  $\text{SiO}_2$  folgende, zu Raumladungen führende Strukturdefekte gesehen:

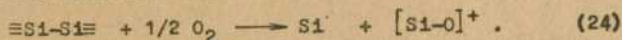
(a) Intrinsic-Defekte

$\equiv \text{Si}^{\cdot}$	trivalentes Si $\rightarrow$ einfacher Donator
$\equiv \text{Si}-\text{O}^{\cdot}$	nichtbrückender Sauerstoff $\rightarrow$ einfacher Donator oder amphoter
$\text{V}_\text{O}$	Sauerstoffvakanz $\rightarrow$ doppelter Donator
$\text{V}_{\text{Si}}$	Si-Vakanz $\rightarrow$ einfacher Donator oder amphoter
$\text{O}_\text{i}$	interstitieller Sauerstoff $\rightarrow$ einfacher Donator oder amphoter
$\text{Si}_\text{i}$	interstitielles Si $\rightarrow$ doppelter Donator
$\text{XY}, \text{XYZ}$	Paare und höhere Komplexe, wie $\text{O}_2$ , $\text{SiO}$ , $\text{V}_\text{O}\text{V}_\text{O}$

(b) Verunreinigungen

H, OH, Metalle/Nichtmetalle (insbesondere Alkaliatome)

Nach (32) ist die Sauerstoffvakanz der dominierende Intrinsic-Grunddefekt; aufgebrochene Bindungen, die zur Bildung von trivalentem Si und nichtbrückendem Sauerstoff führen, treten in großer Zahl lediglich in bestrahltem  $\text{SiO}_2$  auf. Aber auch bei der Reaktion des Sauerstoffs mit dem Si an der  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Grenzfläche ist bei Sauerstoffdefizit die Bildung von trivalentem Si und nichtbrückendem Sauerstoff denkbar:



Der gegenwärtige Erkenntnisstand läßt noch keine eindeutige Korrelation zwischen Struktur und Herstellungsbedingungen des  $\text{SiO}_2$  zu. Man kann auch nicht davon ausgehen, daß unter gleichen Bedingungen der thermischen Oxidation (Temperatur,



Medium) gleichartige  $\text{SiO}_2$ -Schichten gebildet werden, da unterschiedliche Startmaterialien (Dotierung) und Verunreinigungen durchaus die Oxideigenschaften beeinflussen können.

In den letzten Jahren entwickelte bzw. weiterentwickelte Analysemethoden (z.B. Auger-Elektronenspektroskopie, verschiedene Rückstreuethoden, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) haben jedoch gezeigt, daß angeblich unabhängig von den Oxidationsbedingungen nahe der  $\text{Si/SiO}_2$ -Grenzfläche ein nichtstöchiometrisches Übergangsgebiet von Si zu  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist (73). Obwohl gegenwärtig nur wenige Ergebnisse systematischer Untersuchungen zum Einfluß der Oxidationsbedingungen auf die Struktur des Übergangsgebietes vorliegen, ergeben sich aus der Kinetik der thermischen Oxidation des Si in dieser Richtung nachfolgende Aspekte:

Aus dem kinetischen Wachstumsmodell geht hervor, daß im Bereich des parabolischen Schichtwachstums die Diffusion des Oxidanten durch das  $\text{SiO}_2$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Diffusion ist jedoch vom relativen chemischen Potential des Oxidanten abhängig (siehe Abschn. 2.2.3.). Bei konstantem Partialdruck des Oxidanten verringert sich mit wachsender Temperatur dieses Potential, wodurch das  $\text{O}_2$ -Defizit im Übergangsbereich ansteigen sollte. Im linearen Wachstumsbereich (Reaktion des Oxidanten mit dem Si ist geschwindigkeitsbestimmend) ist eine Beeinflussung der Stöchiometrie der  $\text{SiO}_2$ -Schichten in der Weise denkbar, daß

- bei geringen Oxidantenkonzentrationen die Umsetzung mit dem Si unvollständig ist,
- hohe Oxidantenkonzentrationen und geringere Reaktionsgeschwindigkeiten eine vollständigere Reaktion ermöglichen,
- eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu einer unvollständigen Umsetzung des Si führt.

Damit sollte, die Richtigkeit dieser Vorstellungen vorausgesetzt, in jedem Fall (parabolisches und lineares Wachstum) ein Sauerstoffdefizit im Bereich der  $\text{Si/SiO}_2$ -Phasengrenze prinzipiell möglich sein, das allerdings mit den Oxidationsbedingungen variieren kann. In einer neueren Arbeit von Schwarz et al. (83) wird durch Auger-Sputteruntersuchungen bestätigt, daß die Breite der Übergangsregion von der Oxiddicke unabhängig

ist, jedoch von der Oxidationstemperatur abhängt. Dieses bestätigt den postulierten Einfluß der Oxidationskinetik. Die Rolle der Initialoxidation ist dabei gegenwärtig noch umstritten (71,72).

Da die Reaktion zu  $\text{SiO}_2$  unmittelbar an der Phasengrenze abläuft, treten bei der thermischen Oxidation des Si Stöchiometrieabweichungen auch nur an dieser Stelle, in einem schmalen Übergangsbereich, auf. Abb. 6 zeigt das Ergebnis einer ESCA-Untersuchung nach Raider (34), aus der der Si-Überschuß unmittelbar an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche hervorgeht. Die o.a.

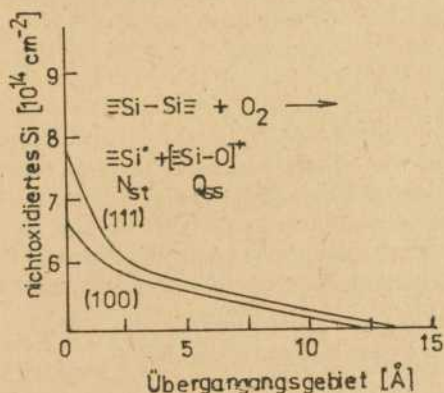


Abb.6: ESCA-Untersuchung der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche / (34) /

These, daß hohe Reaktionsgeschwindigkeiten eine unvollständige Umsetzung des Si bewirken könnten, wird durch die Ergebnisse von Johannessen et al. (35) in gewisser Weise gestützt. Sie fanden mittels Auger-Untersuchungen in der Grenzflächenregion nichtoxidierte Si-Partikel (Abb.7).

Aus diesen, vielfach hypothetischen Charakter tragenden Aussagen geht hervor, daß die Oxidationsbedingungen hinsichtlich der Intrinsic-Defektdichte der SiO<sub>2</sub>-Schichten von Bedeutung sind. Dabei dürfte vor allem der Abbruch des Oxidationsprozesses von entscheidendem Einfluß sein.

Hinsichtlich der Auswirkungen von Verunreinigungen auf die SiO<sub>2</sub>-Struktur besteht gegenwärtig kaum mehr Klarheit als



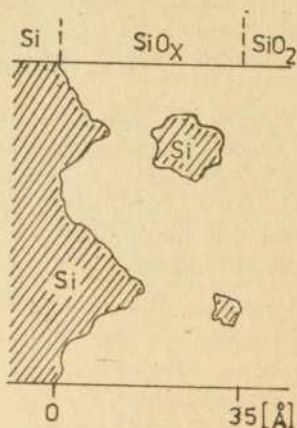


Abb.7: Modell für die Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzflächenmorphologie des thermischen SiO<sub>2</sub> / (35) /.

bei den Intrinsic-Defekten. Sie hängen ebenfalls in großem Maße von den Herstellungsbedingungen ab. Dieses gilt insbesondere für den H- und OH-Gehalt der Schichten. Tab. 1 weist diesem anhand der Ergebnisse von Beckmann und Harrick (37) aus, die mittels Innerer IR-Reflexionspektroskopie gewonnen wurden.

Tabelle 1: Abhängigkeit der H- und OH-Konzentration in SiO<sub>2</sub>-Schichten von den Oxidationsbedingungen

Oxidationsbedingung/Nachbehandlg.	Konzentration /cm <sup>-3</sup>	
	OH	H
1050°C, feucht	10 <sup>19</sup>	5 · 10 <sup>19</sup>
1100°C, trocken	5 · 10 <sup>19</sup>	7 · 10 <sup>19</sup>
1100°C, trocken + 3 h, 350°C, H <sub>2</sub> O	2 · 10 <sup>19</sup>	-
1100°C, trocken + 10', 500°C, H <sub>2</sub>	-	2 · 10 <sup>20</sup>

Aus Tab. 1 ist deutlich zu ersehen, daß die Gegenwart von Wasser den OH-Gehalt der SiO<sub>2</sub>-Schichten erhöht und daß im Anschluß an die Oxidation vorgenommene Temperbehandlungen diese Konzentrationen verändern. Eine Veränderung der OH- bzw. H-Gehalte tritt auch auf, wenn die Oxidation anstelle von in Quarzrohren in Si-Rohren vorgenommen wird. Revesz (39) unter-

nahm anhand der Ergebnisse von (37) und (38) den Versuch, die verschiedenen OH- und H-Peaks im IR-Spektrum strukturellen und bindungsmäßigen Veränderungen zuzuordnen. Dabei wurde auch die Beteiligung von Natrium einbezogen.

Die Natriumkonzentration wird, wie bereits mehrfach erwähnt, ebenfalls in entscheidendem Maße durch die Prozeßbedingungen bei der Oxidation bestimmt. Von Butler et al. (70) wurde festgestellt, daß

- das in die  $\text{SiO}_2$ -Schicht eingetragene Na hauptsächlich ungeladen ist,
- eine geringe Menge Na, vor allem in der Nähe der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzflächenregion, positiv geladen ist,
- der Na-Gehalt in den SiO<sub>2</sub>-Schichten linear mit der Na-Gasphasenkonzentration bei der Oxidation ansteigt.

Ungeklärt ist bisher, ob und in welcher Weise die Menge des geladenen Na durch die Oxidations- oder Temperbedingenngen beeinflusst wird.

In welcher Weise Na die Struktur des SiO<sub>2</sub> beeinflusst, soll hier nicht näher ausgeführt werden. Erwähnt sei lediglich, daß es in höheren Konzentrationen zur Ausbildung kristalliner Einschlüsse ( $\beta$ -Cristobalit) führt (41).

Auf Möglichkeiten, beim Oxidationsprozeß die Verunreinigung mit Alkalien weitestgehend auszuschalten, wurde bereits in Abschn. 2.2.4. und 3.4. eingegangen.

#### 4.2. Oxidladungen und Oberflächenzustände

Bei dem Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen und Oberflächeneigenschaften ist es aufgrund des Umfanges dieser Problematik nur möglich, die wichtigsten Gesichtspunkte zu behandeln. Dabei wird vielfach offenbar, daß eine Wechselbeziehung zur Struktur der SiO<sub>2</sub>-Schichten besteht.

Im Hinblick auf die festen Oxidladungen ( $Q_{ss}$ ) ergeben sich nach (42) die in Tab. 2 gezeigten Einflüsse der Oxidationsbedingungen. Es lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- In trockenem Sauerstoff erzeugte SiO<sub>2</sub>-Schichten weisen weniger feste Oxidladungen auf als in feuchtem O<sub>2</sub> hergestellte,
- hohe Temperaturen bewirken weniger Ladungen als niedrige,
- die Ladungen sind stark von der Orientierung des Si abhängig.

Tabelle 2: Einfluß der Prozeßbedingungen auf  $Q_{ss}$

Oxidations- atmosphäre	Temperatur /°C/	Si-Orien- tierung	$Q_{ss}/q$ / $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ /
$O_2$ , trocken	1200	(111)	1,7
		(110)	0,6
		(100)	0,2
$O_2$ , trocken	920	(111)	4,7
		(110)	2,1
		(100)	1,7
$O_2$ , feucht	1200	(111)	4,0
		(110)	1,7
		(100)	1,2
$O_2$ , feucht	920	(111)	5,6
		(110)	3,6
		(100)	3,4

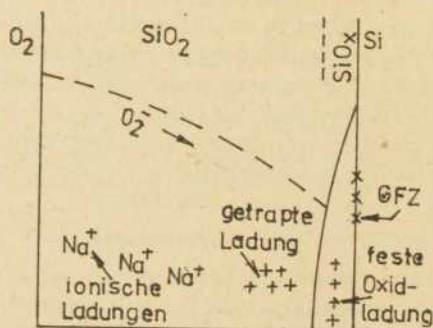


Abb. 8: Modellvorstellung zur Lage verschiedener Ladungen in thermischem  $SiO_2$  / (36) /.

Obwohl noch nicht vollständig geklärt, wird als sicher angenommen, daß zwischen der Struktur der Si/SiO<sub>2</sub>-Phasengrenze und der festen Oxidladung ein Zusammenhang besteht. Dieser ist in Abb. 8 zusammen mit den anderen Ladungsarten dargestellt. In Abb. 9 ist nach Deal (50) sowie Raider und Berman



(77) eine Möglichkeit angegeben, wie die empirisch ermittelte Änderung der Oxidladung  $Q_{ss}$  mit den Oxidations- bzw. Temperaturbedingungen auf die Struktur der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche zurückgeführt werden kann.

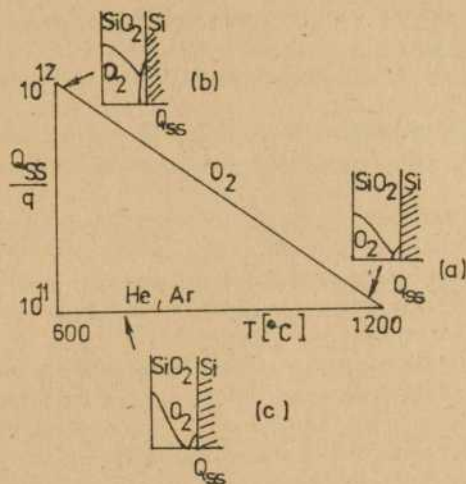
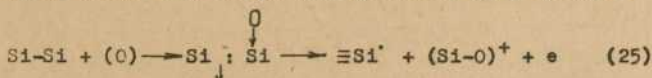


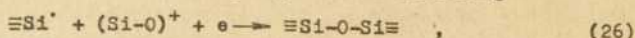
Abb. 9: Modell der Grenzflächenstruktur für verschiedene Zustände des " $Q_{ss}$ -Dreiecks" / (50,77) /.

Raider und Berman (77) nehmen als Ursache für  $Q_{ss}$  einen O<sub>2</sub>-Überschuß in der Übergangsregion an, den sie mit einem Zweischrittmodell der thermischen Oxidation erklären. Im ersten Schritt bricht der Sauerstoff eine Si-Si-Bindung auf, wobei sich "dangling bonds" und ein positiv geladener Si-O-Komplex bilden:



Diese Initialoxidationsreaktion soll eine Aktivierungsenergie von nahe Null besitzen; ihr Ausmaß wird durch die O<sub>2</sub>-Konzentration an der Grenzfläche ( $C_1$ ) bestimmt. Der zweite Schritt besteht in der Reaktion des Si-O-Komplexes mit den "dangling

bonds" bzw. mit Si-Si -Bindungen gemäß der Gleichung



wobei sich stabile Siloxangruppen bilden. Die Geschwindigkeit dieser exothermen Reaktion wird durch die Oxidationstemperatur geprägt, d.h. die Restanzahl der  $(\text{Si-O})^+$ -Komplexe bestimmt letztendlich  $Q_{\text{ss}}$ .

Nach diesem Modell ergibt sich folgende Deutung des " $Q_{\text{ss}}$ -Dreiecks" (Abb. 9):

- Bei hohen Temperaturen (Fall a) ist  $C_1$  gering aufgrund der im Vergleich zur  $\text{O}_2$ -Diffusion hohen Oxidationsgeschwindigkeit,
- bei tiefen Temperaturen (Fall b) ist  $C_1$  groß (hohe Diffusionsgeschwindigkeit), die Oxidationsrate jedoch klein,
- bei der Inertgastemperatur (Fall c) wird der in der Schicht enthaltene Sauerstoff durch Reaktion verbraucht und diffundiert zusätzlich aus.

Dieses Modell berücksichtigt jedoch zwei wesentliche Versuchsbefunde nicht. Zum einen steigt bei Oxidationstemperaturen oberhalb  $1200^\circ\text{C}$   $Q_{\text{ss}}$  an (Abb. 10), zum anderen werden bei Hochdruckoxidationen bei tieferen Temperaturen im Vergleich zur Normaldruckoxidation wesentlich höhere Oxidationsgeschwindigkeiten beobachtet (78). Letzteres bedeutet aber, daß entsprechend Gl.(8) auch  $C_1$  angestiegen ist, da nach dem Henryschen Gesetz  $C_1$  dem Oxidantendruck direkt proportional ist.

Einen Vergleich erreichter  $Q_{\text{ss}}$ -Werte für Oxidationen von (111)-Si bei unterschiedlichen  $\text{O}_2$ - bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Drücken zeigt Tab.3

Tabelle 3:  $Q_{\text{ss}}$ - Werte bei unterschiedlichen  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Drücken

Temperatur $^\circ\text{C}$	$\text{O}_2$ -Druck atm	$\text{H}_2\text{O}$ -Druck atm	$Q_{\text{ss}} \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	Lit.
800	1	-	ca. 70	(36)
800	150	-	3...8	(78)
800	-	5	30	(81)

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß entgegen dem Modell von Raider und Berman (77) tiefe Temperaturen bei hohen  $C_1$ -Werten

niedrige  $Q_{ss}$ -Werte hervorrufen können. Aus diesem Grunde erscheint es bei dem gegenwärtigen Erkenntnisstand angebrachter,  $Q_{ss}$  allgemein der  $SiO_x$ -Region an der Si/SiO<sub>2</sub>-Phasengrenze zuzuordnen und die Abhängigkeit der festen Oxidladung von den Oxidationsbedingungen kinetisch in der Weise zu deuten, daß Oxidantengrenzflächenkonzentration ( $C_1$ ) und Oxidationstemperatur über die Oxidationsgeschwindigkeit eine Variation in der Zusammensetzung bzw. Breite der  $SiO_x$ -Region bewirken (siehe Abschn. 4.1.). Daß die Oxidationsgeschwindigkeit  $Q_{ss}$  beeinflusst, geht auch aus Tab. 4, in der für gleiche Raten unter extrem unterschiedlichen Oxidationsbedingungen annähernd gleiche Ladungswerte aufgezeigt sind, hervor.

Tabelle 4: Beziehungen zwischen Oxidationsrate und  $Q_{ss}$

Temp. [°C]	O <sub>2</sub> -Druck [atm]	mittlere Ox.-rate [Å/min]	$Q_{ss}$ [x 10 <sup>-2</sup> cm <sup>-2</sup> ]	Lit.
800	150	9,7	3...8	(78)
1200	1	9,7	ca. 15	(78,36)

Bezogen auf das  $Q_{ss}$ -Dreieck in Abb. 9 ergibt sich folgende Erklärung:

- Im Fall a bewirken Temperatur und Oxidantenkonzentration eine Reaktionsgeschwindigkeit, die zu einer relativ vollständigen Umsetzung an der Phasengrenze führt.
- Im Fall b ist die Reaktion des Oxidanten mit dem Si nur unvollständig; die Gesamtoxidationsrate ist klein. Bei Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Hochdruckoxidation ist jedoch auch bei diesen Bedingungen eine vollständigere Umsetzung möglich.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die von Lamb und Badcock (44) beschriebene  $Q_{ss}$ -Zunahme bei Temperaturen oberhalb 1200°C nach oxidationskinetischen Gesichtspunkten mit einer zu hohen Oxidationsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Verminderung der O<sub>2</sub>-Diffusion (Abnahme des chemischen Potentials) und damit verbundener unvollständiger Reaktion erklärt werden kann (siehe Abschn. 4.1.).

Daß ein Sauerstoffdefizit an der Si/SiO<sub>2</sub>-Phasengrenze



sich in  $Q_{ss}$  niederschlägt, zeigen auch die Temperuntersuchungen thermischer  $SiO_2$ -Schichten in Atmosphären mit geringen  $O_2$ -Partialdrücken (42,43), bei denen mit kleiner werdendem Partialdruck  $Q_{ss}$  kontinuierlich ansteigt. Von Lamb und Badcock (44) wurde festgestellt, daß die Abkühlgeschwindigkeit der oxidierten Proben einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Ladungsdichte ausübt (Abb. 10). Möglicherweise ist auch bei

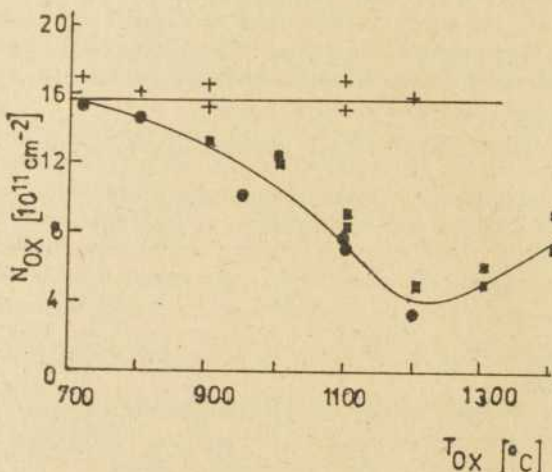


Abb. 10: Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit und der Oxidationstemperatur auf  $Q_{ss}$  (Abkühlzeiten: + 5...120 min, • 2 sec, ■ 0,3 sec)

diesem Effekt die unvollständige Reaktion zwischen Si und  $O_2$  durch die langsam abnehmende Temperatur die Ursache.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß einige Autoren (47, 48) keinen Einfluß der Oxidationsrate (bei  $T = \text{const.}$ ) auf  $Q_{ss}$  festgestellt haben. Dieses steht im Gegensatz zu der bisher geäußerten Ansicht über den Zusammenhang zwischen Wachstumskinetik und Oxidladung. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß erst dann ein solcher Einfluß zu erwarten ist, wenn die Oxidation im linearen Wachstumsbereich unter solchen Be-

dingungen durchgeführt wird, die zu einer zunehmend unvollständigen Umsetzung des Si führt. Zum anderen schließt die als gesichert anzusehende Modellvorstellung, nach der die Ursache von  $Q_{ss}$  mit der Nichtstöchiometrie des Übergangsgebietes nahe der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche lokalisiert ist, den Einfluß der Oxidstärke aus. Außerdem wurde von (62) eine eindeutige Abhängigkeit der festen Oxidladung vom O<sub>2</sub>-Partialdruck bei der Oxidation festgestellt und reaktionskinetisch interpretiert.

Zu den beweglichen Oxidladungen ( $Q_0$ ) ist zu bemerken, daß sie - da es sich um ionische Verunreinigungen in Form der Alkalimetalle handelt - nur über die Sauberkeit des Oxidationsprozesses minimiert werden können. Dazu wurde innerhalb dieser Arbeit mehrfach geschrieben. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Getterung mittels halogenhaltiger Spezies, die in Abschn. 3.4. betrachtet wurde. Es sei deshalb lediglich angemerkt, daß die HCl-Konzentration in der Gasphase, der Cl-Einbau in die SiO<sub>2</sub>-Schicht sowie das Gettervermögen gegenüber Na<sup>+</sup> in einem engen Zusammenhang stehen (Abb. 11) und der Prozeß, je nach Alkaligehalt, in dieser Weise optimiert werden muß.

Ein offenes Problem ist gegenwärtig noch das elektrisch inaktive Natrium und die Frage, unter welchen Bedingungen es elektrisch aktiv wird. Es ist auch nicht bekannt, ob die Oxidationsbedingungen in dieser Richtung einen Einfluß ausüben.

Eine weitere, in thermisch gewachsenen SiO<sub>2</sub>-Schichten auftretende Ladungsart ist die strahlungsinduzierte (getrapte) Oxidladung  $N_{ot}$ . Obwohl diese Ladungsart erst nach Elektronenbestrahlung bzw. Ionenbeschuß auftritt, besteht hinsichtlich der Strahlungsresistenz eine direkte Beziehung zu den Oxidationsbedingungen (36,59). Dieses wird verständlich, wenn nach dem Modell von Gwyn (59) die Entstehung der  $N_{ot}$  mit dem Aufbruch verspannter Si-O-Bindungen zusammenhängt. Solche Bindungsverspannungen sind besonders im Übergangsgebiet an der Phasengrenze zu erwarten. Das bedeutet, je geringer die Anzahl verspannter Si-O-Bindungen, desto strahlungsresistenter ist das Oxid. In Übereinstimmung mit diesem Modell reduziert die Anwesenheit von OH-Gruppen die Anzahl verspannter Bindungen, da sie mit dem Si eine nichtbrückende Verbindung eingehen.

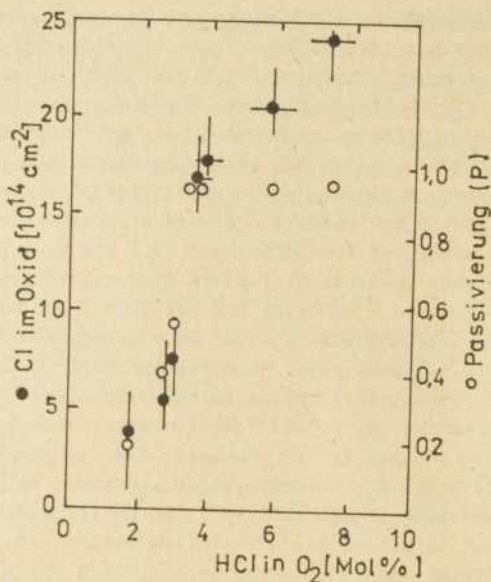


Abb. 11: Abhängigkeit der Cl-Konzentration im  $\text{SiO}_2$  und der Na-Passivierung von der HCl-Konzentration im  $\text{O}_2$  /(46)/.

D.h. also, die Strahlungsresistenz der durch Feuchtoxidation hergestellten  $\text{SiO}_2$ -Schichten sollte größer sein als die in trockenem  $\text{O}_2$  aufgewachsenen. Da auch Na die Struktur des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkes in der Weise beeinflusst, daß sich verspannte Bindungen ausbilden, ist eine weitere Einflußmöglichkeit des Oxidationsprozesses im Hinblick auf die Strahlungsresistenz gegeben (36,59,61).

Da beim Übergang von einer amorphen Struktur in Richtung auf eine kristalline die Anzahl der verspannten Bindungen abnimmt (59), ist prinzipiell auch die Möglichkeit gegeben, durch graduelles Abkühlen oder einer sich an den Oxidationsprozeß anschließenden Inertgastemperatur eine geordnetere Struktur zu erhalten. Diese Aussage wird von Denneby et al. (60)



bestätigt, wonach durch eine Temperung eine Reduzierung der Strahlenschäden eintritt.

Im Hinblick auf die Oberflächenzustände ( $N_{st}$ ) wird von einigen Autoren (36,50,74) ein direkter Zusammenhang mit der Festladungsdichte angenommen. Damit ist auch für  $N_{st}$  die Struktur des Si/SiO<sub>2</sub>-Übergangsgebietes von entscheidendem Einfluß. Nach Deal (36) ist aber auch nicht die Anwesenheit von Verunreinigungen als Ursache für einen bestimmten  $N_{st}$ -Typ auszuschließen. Somit sind auch für die Dichte der schnellen Oberflächenzustände die Herstellungsbedingungen der SiO<sub>2</sub>-Schichten von entscheidender Bedeutung. Wie Tab. 5 ausweist, verhalten sich  $Q_{ss}$  und  $N_{st}$  bezüglich der meisten Oxidationsparameter gleichartig.

Tabelle 5: Einfluß der Prozeßvariablen auf  $Q_{ss}$  und  $N_{st}$

Prozeß	$Q_{ss}$	$N_{st}$
Abnahme von $p_{O_2}$	↑	↑
Abnahme der Oxidationstemp.	↑	↑
Si-Orientierung (100) → (111)	↑	↑
Wasser	↑	↓

Aus Tab. 5 ist ersichtlich, daß lediglich die Feuchtoxidation ein gegenläufiges Verhalten von  $Q_{ss}$  und  $N_{st}$  aufweist. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Reaktion von H<sub>2</sub>O an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche über die Zwischenreaktion



verläuft; der sich dabei bildende Wasserstoff ist zur Absättigung der freien Valenzen (dangling bonds) durch Ausbildung von SiH-Bindungen befähigt, die letztendlich zur Verminderung von  $N_{st}$  führen.

##### 5. Methoden zur nachträglichen Verbesserung der Oxid- und Grenzflächeneigenschaften

Schon recht frühzeitig wurde erkannt, daß nachträgliche Temperungen der thermischen SiO<sub>2</sub>-Schichten die festen Oxidladungen und die Grenzflächenzustandsdichte beeinflussen. Da

solche Behandlungen vielfach in den Oxidationsprozeß integriert werden können, sollen ihre grundlegenden Auswirkungen kurz diskutiert werden.

Bezüglich der Festladungsdichte  $Q_{ss}$  lassen sich die günstigsten Ergebnisse mit einer der Oxidation folgenden Inertgastemperatur erreichen (Abb. 9). Diese bieten den Vorteil, daß der sich einstellende  $Q_{ss}$ -Wert in weiten Grenzen von der Behandlungstemperatur unabhängig ist, wobei jedoch bei tieferen Temperaturen längere Zeiten bis zur Erreichung des  $Q_{ss}$ -Minimums erforderlich sind (51). Daraus leitet sich der im eingesetzten Bild (c) der Abb. 9 gezeigte Mechanismus ab. Der nach Oxidationsabbruch in der  $SiO_2$ -Schicht enthaltene "gelöste" Sauerstoff diffundiert in Richtung Grenzschicht und reagiert mit dem nicht vollständig durchoxidierten Si, wobei sich die Stöchiometrie der Übergangsschicht und gleichzeitig damit  $Q_{ss}$  verbessert.

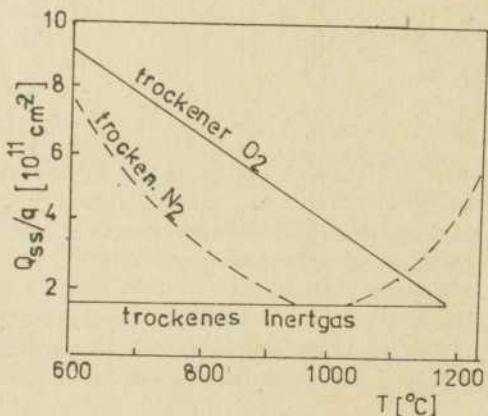


Abb. 12: Abhängigkeit der festen Oxidladung von Oxidations- und Temperbedingungen für (111)-Si / (36)/.

Eine Modifizierung des in Abb. 9 gezeigten " $Q_{ss}$ -Dreiecks" ist

für (111)-Si in Abb. 12 dargestellt. Man erkennt, daß zwischen der Stickstofftemperung und der Behandlung in Inertgasen (Ar, He) beträchtliche Unterschiede bestehen. Nach (44) wird der  $Q_{ss}$ -Anstieg für  $N_2$  bei Temperaturen oberhalb ca.  $1100^\circ\text{C}$  und langen Temperzeiten auf sich bildendes  $Si_3N_4$  zurückgeführt. Daß sich unter solchen Bedingungen  $Si_3N_4$  bildet, zeigen Untersuchungen von Raider u.a. (79) sowie Kooi et al. (80), wobei ein Bezug zur  $Q_{ss}$ -Erhöhung allerdings fehlt. Deal (50) sieht eine möglicherweise stattfindende Si-Si - bzw. Si-O -Bindungsbruchung oder die Ausdiffusion geladener  $O_2$ -Spezies, wodurch in jedem Fall eine höhere positive Nettoladung entsteht, als Ursache an. Goronkin (56) schließlich nimmt an, daß Si aus der Substratoberfläche in die Übergangsregion diffundiert, wodurch der Anteil von überschüssigem Si in diesem Gebiet ansteigt. Die letztgenannten Erklärungen müßten prinzipiell auch für die Temperungen in Edelgasen zutreffen, bei denen dieser Effekt allerdings nicht auftreten soll.

Da mit dem Absinken von  $Q_{ss}$  bei den Inertgastemperungen im Temperaturbereich der thermischen Oxidation ein Ansteigen der Grenzflächenzustandsdichte  $N_{st}$  verbunden ist, müssen diese durch Tieftemperaturbehandlung in  $H_2$ -haltiger Atmosphäre ausgeheilt werden (52,53,58). Durch eine derartige Behandlung werden die mit "dangling bonds" verbundenen  $N_{st}$  beseitigt. Dabei haben jedoch die angewandten Temperaturen einen entscheidenden Einfluß, sowohl auf das erreichbare  $N_{st}$ -Minimum als auch auf ihre Verteilung in der verbotenen Zone des Si (49). Bei diesen Tieftemperaturbehandlungen werden gleichzeitig evtl. vorhandene strahlungsinduzierte Ladungen ausgeheilt (36).

Auch die beweglichen Ladungen  $Q_o$  lassen sich durch eine nachträgliche Temperung weitestgehend beseitigen. Die in Ref. (54) vorgestellte Behandlung in HCl-haltiger Wasserstoffatmosphäre bietet den Vorteil, daß neben der  $Q_o$ -Absenkung auf Werte, die auch für die HCl-Oxidation typisch sind, gleichzeitig eine Reduzierung von  $N_{st}$  erfolgt. Tempert man die Proben ausserdem in  $H_2$  vor der HCl-Einspeisung - dieses kann in der technologisch bedingten  $H_2$ -Spülphase geschehen - so lassen



sich zusätzlich noch die festen Oxidladungen reduzieren (55), so daß mit der  $\text{HCl}/\text{H}_2$ -Temperung prinzipiell alle im thermischen Oxidationsprozeß entstandenen Ladungsarten reduziert werden können.

Der Mechanismus der  $\text{HCl}/\text{H}_2$ -Temperung bezüglich der  $Q_o$ -Verminderung ist noch nicht aufgeklärt; auf empirischem Wege wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Eine  $Q_o$ -Absenkung erfolgt nur, wenn  $\text{HCl}$  mit  $\text{H}_2$  verdünnt wird.
- Die Wirkung der  $\text{HCl}/\text{H}_2$ -Temperung bleibt bei Temperaturbehandlungen in Sauerstoff oder Inertgas bis zu Temperaturen von  $600^\circ\text{C}$  erhalten.

## 6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Wachstumskinetik der thermischen Oxidation des Si kann, wenn man von der in dieser Arbeit nicht behandelten Initialoxidation absieht, als im wesentlichen geklärt angesehen werden. Das bezieht sich auch auf die Beeinflussung der Oxidationskinetik durch gewollte ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ) und ungewollte (Na) Verunreinigungen. Dagegen ist der Zusammenhang zwischen dem Prozeß der thermischen Oxidation und wichtigen Eigenschaften der dabei gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Schichten noch weitestgehend unklar. Dieses ist vor allem hinsichtlich der  $\text{SiO}_2$ -Struktur (insbesondere der Struktur des Übergangsgebietes in der Nähe der  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Phasengrenze) und den für die Halbleitertechnik bedeutenden Ladungserscheinungen und deren Wechselbeziehungen der Fall. Es wurde zwar versucht, auf der Grundlage des vorliegenden Untersuchungsmaterials einen gewissen Zusammenhang zwischen Oxidationsbedingungen und den  $\text{SiO}_2$ -Eigenschaften zu postulieren, doch tragen diese Aussagen noch vielfach hypothetischen Charakter.

Aus heutiger Sicht sind vor allem folgende Fragestellungen, die mit dem Oxidationsprozeß verbunden sind, ungeklärt:

- Exakte Natur der  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Grenzflächenregion
- Beziehungen zwischen Oxidationsprozeß und Oxidladungen
- Ursache und physikalisch-chemische Struktur der Oxidladungen
- Beziehungen zwischen den einzelnen Ladungsarten
- Effekte von Dotanten und Verunreinigungen auf die Ladungsarten im Oxid

Trotz dieser offenen, für die theoretische Durchdringung der Wechselwirkung Oxidationsprozeß/Schichteigenschaften wichtigen Fragestellungen ist die thermische Oxidation des Si zur Herstellung für die Halbleitertechnik geeigneter  $\text{SiO}_2$ -Schichten technologisch kein ernsthaftes Problem mehr, auch wenn zur Verbesserung der Oxidladungen und Grenzflächenzustände noch zusätzliche Temperbehandlungen erforderlich sind. Es ist jedoch anzunehmen, daß in den nächsten Jahren mit einer weiteren Aufklärung des Oxidationsprozesses und seines Einflusses auf die  $\text{SiO}_2$ -Eigenschaften zu rechnen ist.

## 7. Literatur

- (1) A.H. Agajanian, Solid-State Techn. 20, 36 (1977)
- (2) G.L. Schnable, W. Kern u.a., J. Electrochem. Soc. 122, 1092 (1975)
- (3) B.E. Deal, A.S. Grove, J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965)
- (4) A.G. Revesz, R.J. Evans, J.Phys.Chem.Sol. 30, 551 (1969)
- (5) T. Nakayama, F.C. Collins, J.Electrochem.Soc. 113, 706 (1968)
- (6) P.J. Jorgensen, J. Chem. Phys. 37, 874 (1962)
- (7) D.O. Raleigh, J.Electrochem.Soc. 113, 782 (1968)  
ebenda, 115, 111 (1970)
- (8) J.R. Ligenza, W.G. Spitzer, J.Phys.Chem.Sol. 14, 131 (1960)
- (9) V.N. Karube, K. Yamamota, M. Kamiyama,  
Jap. Appl. Phys. 2, 11 (1963)
- (10) E.A. Irene, R. Ghez, J.Electrochem.Soc. 124, 1757 (1977)
- (11) E.A. Irene, J.Electrochem.Soc. 121, 1613 (1974)
- (12) D.W. Hess, B.E. Deal, J.Electrochem.Soc. 122, 579 (1975)
- (13) K. Hirabayashi, J. Iwamura, J.Electrochem.Soc. 120, 1595 (1973)
- (14) D.W. Hess, B.E. Deal, J.Electrochem.Soc. 124, 735 (1977)
- (15) H.F. Wolf, "Semiconductors", New York 1971
- (16) R.L. Meek, J.Electrochem.Soc. 120, 308 (1973)
- (17) O. Benes, Czech.J.Phys.B 16, 590 (1966)
- (18) W. Kern, D. Puotinen, RCA Rev. 31, 187 (1970)
- (19) J.A. Amick, Solid-State Techn. 19, 47 (1976)
- (20) D.R. Lamb, F.R. Badcock, Int.J.Electr. 24, 11 (1968)
- (21) O.F. Devereux, R.Y. Wang, K.H. Chien,  
J.Electrochem.Soc. 118, 1147 (1971)

- (22) R.J. Kriegler, Y.C. Cheng, D.R. Colton, J.Electrochem.Soc. 119, 388 (1972)
- (23) R.J. Kriegler, Thin Solid Films 11, 11 (1972)
- (24) R.J. Kriegler, in: Semiconductor Silicon (Hrsg. H.R. Huff), Chicago 1973, S. 363
- (25) Y.J. van der Meulen, C.M. Osburn, J.Electrochem.Soc. 122, 284 (1975)
- (26) R.J. Kriegler, Appl.Phys.Lett. 20, 449 (1972)
- (27) D.W. Hess, R.C. McDonald, Thin Solid Films 42, 127 (1975)
- (28) D. Keiler, U. Schwind, in: Physik der Halbleiteroberfläche (Hrsg. AdW d. DDR,ZIE) 1975, S. 41
- (29) D.W. Hess, J.Electrochem.Soc. 124, 740 (1977)
- (30) C.M. Osburn, J.Electrochem.Soc. 121, 809 (1974)
- (31) M.C. Chen, J.W. Hile, J.Electrochem.Soc. 119, 223 (1972)
- (32) W. Wild, G. Zuther, in: Physik der Halbleiteroberfläche (Hrsg. AdW d. DDR,ZIE) 1977, S.127
- (33) C.T. Sah, zitiert bei (36)
- (34) S.I. Raider, R. Flitsch, R. Rosenberg, A. Berman, zitiert bei (36)
- (35) J.S. Johannessen, W.E. Spicer, Y.E. Strausser, J.Appl.Phys. 47, 3028 (1976)
- (36) B.E. Deal, in: Semiconductor Silicon (Hrsg. E. Sirtlt u. H.R. Huff), Philadelphia 1977, S.276
- (37) K.H. Beckmann, N.J. Harrick, J.Electrochem.Soc. 118, 614 (1971)
- (38) H. Hughes, T. Pankey, zitiert bei (39)
- (39) A.G. Revesz, J.Electrochem.Soc. 124, 1811 (1977)
- (40) J.A. Appels, H. Kalter, E. Kooi, Philips Techn. Rundsch. 31, 234 (1970/71)
- (41) N. Nagasima, H. Enari, Jap.J.Appl.Phys. 10, 441 (1971)
- (42) F.M. Powkes, D.W. Hess, Appl.Phys.Lett. 22, 377 (1973)
- (43) F.H. Hielscher, J.H. End, Appl.Phys.Lett. 24, 27 (1974)
- (44) D.R. Lamb, F.R. Badcock, Int.J.Electr. 24, 11 (1968)
- (45) Y.J. van der Meulen, J.Electrochem.Soc. 119, 530 (1972)  
R. Ghez, Y.J. van der Meulen, ebenda 119, 1100 (1972)
- (46) A. Rohatgi, S.R. Butler, F.J. Feigl, K.W. Jones, H.W. Kraner, zitiert bei (36)
- (47) F.R. Badcock, D.R. Lamb, Int.J.Electr. 24, 1 (1968)
- (48) B. Junghans, in: Physik der Halbleiteroberfläche (Hrsg. AdW d. DDR,ZIE) 1974, S. 102



- (49) Y.T. Yeow, D.R. Lamb, S.D. Brotherton,  
J.Phys. D 8, 1495 (1975)
- (50) B.E. Deal, J.Electrochem.Soc. 121, 198 C (1974)
- (51) F. Montillo, P. Balk, J.Electrochem.Soc. 118, 1463 (1971)
- (52) E. Kooi, Philips Res. Repts. 20, 578 (1965)
- (53) A.A. Bergh, C.Y. Bartholomew, J.Electrochem.Soc.  
115, 1282 (1968)
- (54) H. Fischer, S. Rau, in: Physik der Halbleiteroberfläche  
(Hrsg. AdW d. DDR, ZIE) 1976, S. 1
- (55) S. Rau, unveröffentlichte Ergebnisse
- (56) H. Goronkin, J.Electrochem.Soc. 124, 314 (1977)
- (57) B.E. Deal, A.S. Grove, B.H. Snow, C.T. Sah,  
J.Electrochem.Soc. 112, 308 (1965)
- (58) P.L. Castro, B.E. Deal, J.Electrochem.Soc. 118, 280 (1971)
- (59) C.W. Gwyn, J.Appl.Phys. 40, 4886 (1969)
- (60) W.J. Denneby, A.G. Holmes-Siedle, K.H. Zaininger,  
IEEE Trans.Nucl.Sci. 14, 276 (1967)
- (61) R.P. Donovan, M. Simons, J.Appl.Phys. 43, 3897 (1972)
- (62) J.L. Pautrat, J.C. Pfister, phys.stat.sol.(a) 11, 669  
(1972)
- (63) S.C.H. Lin, J.Appl.Phys. 43, 119 (1972)
- (64) H. Friedrich, Solid-State Electr. 14, 639 (1971)
- (65) S.D. Brotherton, T.G. Read, D.R. Lamb, A.F.W. Willoughby,  
Solid-State Electr. 16, 1367 (1973)
- (66) R.M. McLouski, Electrochemical Fall Meeting, Chicago  
1967, Paper No. 177
- (67) Firmenprospekt der Centrotherm GmbH, BRD
- (68) B.E. Deal, J.Electrochem.Soc. 125, 576 (1978)
- (69) R.H. Doremus, J.Phys.Chem. 80, 1773 (1976)
- (70) B.E. Deal, D.W. Hess, J.D. Plummer, C.P. Ho,  
J.Electrochem.Soc. 125, 339 (1978)
- (71) F.J. Feigl, S.R. Butler, in: Semiconductor Silicon  
(Hrsg. E. Sirtl u. H.R. Huff), Philadelphia 1977, S. 297
- (72) A.G. Revesz, J.non-cryst.Sol. 11, 309 (1973)
- (73) R. Flitsch, S.J. Raider, J.Vac.Sci.Techn. 12, 305 (1975)
- (74) W.M. Werner, J.Electrochem.Soc. 123, 540 (1976)
- (75) K. Hübner, G. Zuther u.a., dieses Heft
- (76) E.A. Irene, D.W. Dong, J.Electrochem.Soc. 125, 1146 (1978)
- (77) S.I. Raider, A. Berman, J.Electrochem.Soc. 125, 629 (1978)
- (78) R.J. Zeto, C.G. Thornton u.a., J.Electrochem. Soc.  
122, 1409 (1975)

- (79) S.I. Raider, R.A. Gdula, J.R. Petrak, Appl.Phys.Lett.  
27, 180 (1975)
- (80) E. Keol, J.G. van Lierop, J.Electrochem.Soc.  
123, 1117 (1976)
- (81) N. Tsubouchi, H. Miyoshi u.a., Jap. Appl.Phys.  
16, 1055 (1977)
- (82) C.P. Ho, J.D. Plummer u.a., J.Electrochem.Soc.  
125, 665 (1978)
- (83) S.A. Schwarz, C.R. Helms u.a., J.Vac.Sci.Technol.  
15, 227 (1978)

# DIE NAHORDNUNGSSTRUKTUR DES AMORPHEN $\text{SiO}_2$

G. Herms und H. Steil

Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

## 1. Einleitung

Das nichtkristalline  $\text{SiO}_2$  ist eines der Hauptuntersuchungsobjekte der modernen Glasstrukturforschung. Den ersten Vorstoß unternahmen vor fast einem halben Jahrhundert Randall, Rocksby und Cooper (1), als sie glasiges  $\text{SiO}_2$  mit Röntgenstrahlen untersuchten und zur Schlußfolgerung gelangten, daß es aus  $\alpha$ -Cristobalitkristallen von ca.  $15 \text{ \AA}$  Ausdehnung besteht. Wenige Jahre später (1935) stellten Warren, Krutter und Morningstar (2) fest, daß das Röntgenbeugungsdiagramm des Kieselglases mit der Vorstellung eines kontinuierlichen regellosen Netzwerkes vereinbar ist. Dabei wandten sie erstmalig die radiale Verteilungsanalyse auf eine mehratomige Substanz an. Außerdem benutzten sie ein allgemeines Glasstrukturmodell, das 3 Jahre zuvor in seinen Grundzügen von Zachariasen (3) formuliert worden war.

Die Widersprüche, die sich bereits in den Ergebnissen dieser frühen Arbeiten auftaten, konnten auch durch die folgenden Untersuchungen nicht geklärt werden. Eine deutliche Bestätigung der Randallschen Vorstellung eines feinkristallinen Aufbaus stellte die 1936 erschienene Arbeit von Valenkov und Porai-Koshits dar (4). Dieser Arbeit zufolge sollten im Kieselglas  $\alpha$ -Cristobalitkristalle vorliegen, die aus einer einzelnen Einheitszelle oder aus einigen wenigen Zellen bestehen, so daß sich eine mittlere Kristallitgröße von 10 bis  $12 \text{ \AA}$  ergibt. (Die lineare Dimension der Einheitszelle ist etwa  $7 \text{ \AA}$ .) Die meisten der übrigen Arbeiten stellten sich entweder auf den Standpunkt der Netzwerktheorie oder aber, sie bezogen keine klare Stellung, indem sie die Struktur mit "cristobalitähnlich" oder "quarzähnlich" beschreiben oder von "kristallähnlichen Komplexen" (wie z.B. (41)) sprechen.

## 2. Die kristallinen Modifikationen Quarz, Cristobalit und Tridymit

Um die Arbeiten zur Struktur des amorphen  $\text{SiO}_2$  verstehen



zu können, ist die ungefähre Kenntnis der wichtigsten kristallinen Modifikationen des  $\text{SiO}_2$  erforderlich. Es handelt sich um die Formen Quarz, Cristobalit und Tridymit. Auf die Hochdruckform Coesit (6), auf Keatit (7), auf die Faserkieselsäure (8) und einige weitere soll hier nicht eingegangen werden. Auch werde darauf verzichtet, die Unterschiede zwischen den Hochtemperatur- und den Tieftemperaturformen herauszuarbeiten. Der Übergang von der einen in die andere Temperaturform ist eine besonders einfach zu vollziehende Umwandlung in zweiter Koordination, bei der das Gitter nur deformiert (nicht aber abgebaut und in neuer Form wieder aufgebaut) wird. Eine Vorstellung vermittelt Abb. 1. Im folgenden werden wir nur auf die Hochtemperaturformen (mit  $\beta$  bezeichnet) eingehen.

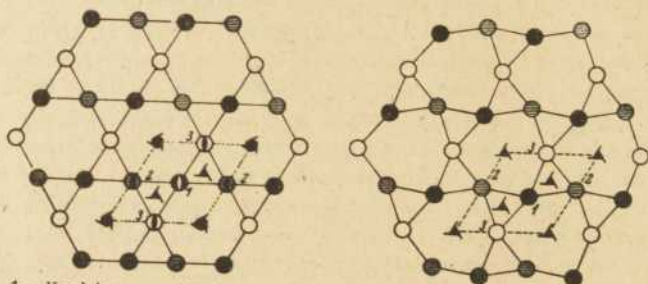


Abb. 1: Hochtemperaturform (links) und Tieftemperaturform (rechts) des Quarzes (entnommen aus (16))

Hoch-Quarz ist nach Wyckoff (69) und Gibbs (9) hexagonal mit einer Einheitszelle mit  $a_0 = 5,01 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 5,47 \text{ \AA}$  (bei  $600^\circ \text{C}$ ). In der Zelle befinden sich 3 Moleküle. Die Raumgruppe ist  $D_6^4$  oder  $D_6^5$ .

Hochcristobalit hat nach Wyckoff (10) eine kubische Einheitszelle mit  $a_0 = 7,16 \text{ \AA}$  (bei  $290^\circ \text{C}$ ) und ist mit 8  $\text{SiO}_2$ -Gruppen besetzt. Die Si-Atome sind genau wie die C-Atome des Diamantgitters angeordnet, während die O-Atome jeweils die kürzesten Si-Si-Abstände halbieren. Das ist gleichbedeutend damit, daß die Si-O-Si-Bindungswinkel  $180^\circ$  betragen. Ferner sind die Si-O-Bindungslängen mit  $1,54 \text{ \AA}$  auffallend kurz im Vergleich zu den anderen Modifikationen. Eine Neuuntersuchung durch Nieuwen-

kamp (11) bestätigte die Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , die Sauerstoffionen sollten jedoch auf einem Kreis von  $0,4 \text{ \AA}$  Radius senkrecht zur Si-Si-Achse umlaufen bzw. zufällig verteilt sein. Die erstere Annahme erwies sich bald als physikalisch unhaltbar, die zweite würde zu beträchtlichen Verzerrungen der Bausteine (der Tetraeder, s.w.u.) führen, wenn nicht bestimmte Nahordnungs-Korrelationen bestehen. Wright und Leadbetter (12) haben die Strukturdaten weiter verbessert und das eben erwähnte Problem durch ein besonderes Disorder-Modell gelöst. Die Si-O-Si-Bindungswinkel sind also nicht gestreckt, sondern stumpf. Daß ein gestreckter Winkel wegen des stark kovalenten Bindungsanteils wenig wahrscheinlich ist, hatte bereits Liebau (65) betont. Hübner konnte mit Hilfe von Elektronendichteberechnungen zeigen, daß kristalline  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen mit einer "geknickten" Si-O-Si-Bindung stabiler sind als hypothetische Strukturen mit gestreckter Bindung (66). Im folgenden soll aber unter "Cristobalit" das verstanden werden, was auch die früheren Autoren auf dem Gebiete des Kieselglases darunter verstanden hatten, nämlich die von Wyckoff angegebene Struktur (10), die in Lehrbüchern häufig als "ideales Cristobalit" bezeichnet wird.

Eine ähnliche Idealisierung stellt die in der Literatur allgemein als Hochtridymit angegebene Struktur dar. Nach Gibbs (13) liegt eine hexagonale Einheitszelle mit  $a_0 = 5,03 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 8,22 \text{ \AA}$  (bei  $200^\circ\text{C}$ ) und einem Inhalt von 4 Molekülen vor. Die Raumgruppe ist  $C6/mmc$ . Wie vor allem von Flörke (14) betont wurde, ist bisher weder ein natürlicher noch ein synthetischer Kristall gefunden worden, der diese Struktur besaß. Alle Tridymite enthalten stets gut nachweisbare Mengen von Fremdionen. Während bei niedrigen Temperaturen in der Regel eindimensionale Fehlorderungen vorliegen, können im mittleren Temperaturbereich durch den Einfluß feldstarker Kationen hochperiodische Überstrukturen mit recht unterschiedlichen Identitätsperioden auftreten. Infolge dieser Struktur-Polytypie ist die Ausbildung der vorkommenden Kristallarten recht vielfältig (14). Unabhängig davon wird jedoch in der Literatur unter Hochtridymit die von Gibbs (13) angegebene Struktur verstanden. Auch bei dieser Struktur sind die Si-O-Si-Bindungswinkel gestreckt.

Es soll nunmehr auf eine andere Beschreibungsweise eingegangen werden, die sich weitgehend vom Begriff des Gitters und der Einheitszelle löst und damit einen bequemen Zugang zur Vorstellung der Nahordnung ermöglicht. Die Beschreibungsweise liefert gleichzeitig ein tieferes Verständnis der 3 vorgestellten Strukturen, indem sie sowohl die Unterschiede als auch die Gemeinsamkeiten hervorhebt, die bei einer Betrachtung der Einheitszelle allein übersehen werden.

Betrachtet man die Lage der Atome in den Einheitszellen genauer (die nötigen Angaben finden sich z.B. bei Wyckoff (15), so stellt man fest:

- 1.) Jedes Si-Atom ist tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen in ca. 1,6 Å Entfernung umgeben
- 2.) Alle  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder hängen mit den Ecken aneinander, haben jedoch nie eine Fläche oder Kante gemeinsam
- 3.) Es gibt keine Tetraederecken, die nicht Bindeglied zwischen zwei benachbarten Tetraedern wären, m.a. Worten, jedes O-Atom gehört zur Hälfte zu einem und zur anderen Hälfte zum benachbarten Tetraeder.

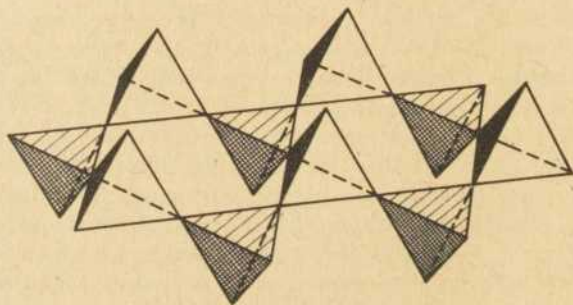


Abb. 2: Teilansicht einer Tetraederschicht des Tridymits und des (idealen) Cristobalits

Alle drei kristallinen Modifikationen lassen sich demnach darstellen als regelmäßige dreidimensionale Gerüste aus Tetraedern, die über alle 4 Ecken miteinander verknüpft sind. Diese Vorstellung kann noch weiter abgewandelt werden, indem man sich



das betreffende Raumgerüst aus ebenen Tetraederschichten aufgebaut denkt. Am leichtesten ist eine derartige Schicht beim Tridymit zu erkennen, da sie parallel zur Basisfläche (0001) liegt. Sie hat das in Abb. 2 gezeigte Aussehen. Die Tetraeder bilden innerhalb der Schicht Sechserringe. Die Tetraederecken

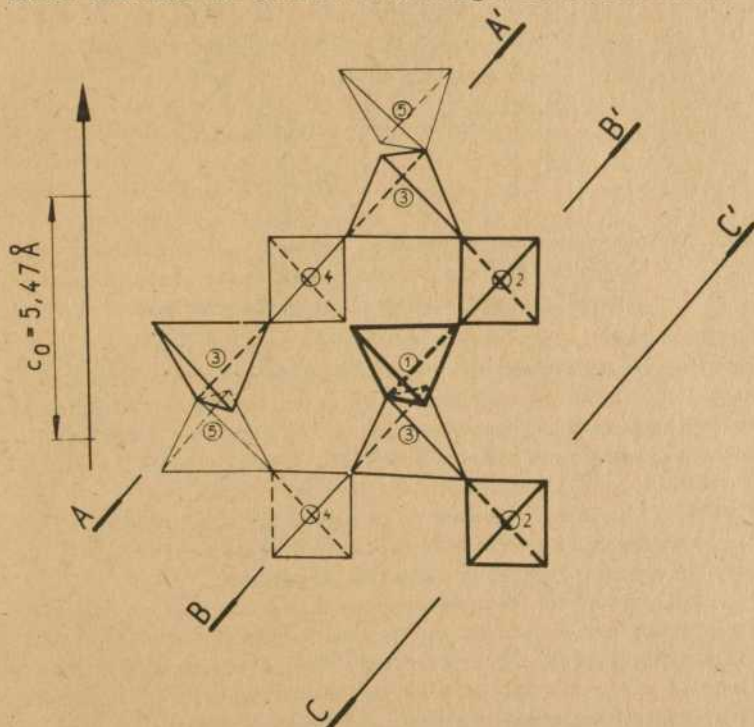


Abb. 3a: Die Tetraederschichten des Quarzes und ihre gegenseitige Verknüpfung. Bei der gewählten Blickrichtung (nahezu parallel zur y-Achse) erscheinen die Schichtebenen als Geraden (z.B. AA', BB', CC'). Je geringer die Strichstärke und je höher die Zahl im Schwerpunkt des Tetraeders, desto weiter hinten liegt das betreffende Tetraeder

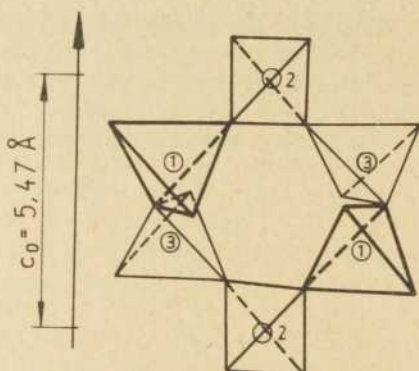


Abb. 3b: Sechsering des Quarzes. Aufstellung des Gitters und Blickrichtung wie in Abb. 3a. Es wurde lediglich die Auswahl der dargestellten Tetraeder verändert

zeigen, soweit sie nicht innerhalb der Schicht verknüpft sind, abwechselnd nach oben und unten. Überraschenderweise ist Cristobalit, obwohl es zunächst wegen seiner kubischen Einheitszelle einen ganz anderen Eindruck hervorruft, aus denselben Schichten aufgebaut wie Tridymit. Sie liegen parallel zur Oktaederfläche (111), der morphologisch wichtigsten Fläche des Cristobalits. Um die Schichten in die gleiche Lage zu bringen, muß die Raumdiagonale der Einheitszelle des Cristobalits parallel zur c-Achse des Tridymits aufgestellt werden.

Betrachtet man 4 nebeneinander stehende, sich um die c-Achse gruppierende Einheitszellen des Quarzes (siehe auch Bild 29 in (16), S. 45), fällt die wendeltreppenartige Anordnung der Si-Atome und damit die gewendelte Verkettung der Tetraeder mit einer Schraubungsachse parallel zur c-Achse sofort ins Auge. Dagegen ist der Schichtenaufbau nur sehr schwer zu erkennen. Die Schichten liegen parallel zu den Rhomboederflächen. Man sieht die zu (10 $\bar{1}$ 1) parallelen Schichten über ihre Vorderkante hinweg, wenn man aus größerer Entfernung parallel zur y-Richtung [0100] auf das Gitter blickt. Abb. 3a gibt eine Vorstellung von den Ebenen und ihrer gegenseitigen Verknüpfung. Auch im Quarz liegen Sechserringe vor. Sie sind jedoch verwinkelt

aufgebaut und haben eine kleinere freie Öffnung (siehe Abb. 3b). Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Dichte des Quarzes höher ist als die der anderen beiden Modifikationen.

Der Unterschied zwischen Cristobalit und Tridymit besteht allein in der gegenseitigen Anordnung benachbarter Schichten. Die aus der Ebene herausragenden Tetraederspitzen müssen auf die aus der Nachbarebene herausragenden Spitzen treffen. Ausgehend von 2 Schichten mit identischer Orientierung läßt sich das einmal dadurch erreichen, daß die eine Schicht innerhalb ihrer Ebene um  $60^\circ$  verdreht wird. Die so entstehende Struktur ist die des Tridymits (siehe Abb. 4). Wird eine dritte Schicht darübergelegt, so muß diese wiederum um  $60^\circ$  gegen die zweite Schicht verdreht werden. Das bedeutet aber, daß die dritte Schicht dieselbe Orientierung hat wie die erste. Tridymit ist mit anderen Worten eine Zweischichtstruktur.

Ein Kontakt der herausragenden Tetraederspitzen läßt sich aber auch erreichen, wenn die zweite Schicht gegen die erste nicht verdreht, sondern vielmehr verschoben wird. (Dazu sind Verschiebungen um  $1/3$  und  $2/3$  der Identitätsperiode parallel zu zwei der Basiskanten des Tetraeders notwendig.) Wird mit den folgenden Schichten ebenso verfahren, so ist zu erkennen, daß erst die vierte Schicht wieder genau über der Ausgangsschicht zu liegen kommt (siehe Abb. 5). Cristobalit ist demnach eine Dreischichtstruktur. Übrigens hat die oben erwähnte Struktur-Polytypie ihre Ursache darin, daß sich das Stapelprinzip der Schichten innerhalb eines Kristalls ändern kann. Der Name Cristobalit sollte nach Flörke (11) den Kristallarten vorbehalten bleiben, die völlig oder doch überwiegend aus Dreischichtanteilen bestehen und keine Überstruktur aufweisen.

Für Betrachtungen der Nahordnungsstruktur sind die Beziehungen zwischen den benachbarten Tetraedern von großer Bedeutung. Im Cristobalit ist jeder Eckpunkt gleichzeitig Symmetriezentrum für die beiden Tetraeder, die in diesem Eckpunkt miteinander verknüpft sind ("staggered configuration"). In Tridymit gilt das nur für  $3/4$  der Eckpunkte, nämlich für die innerhalb der Schicht liegenden. Diejenigen Eckpunkte, welche die Verbindung zur Nachbarschicht herstellen, liegen in einer Ebene



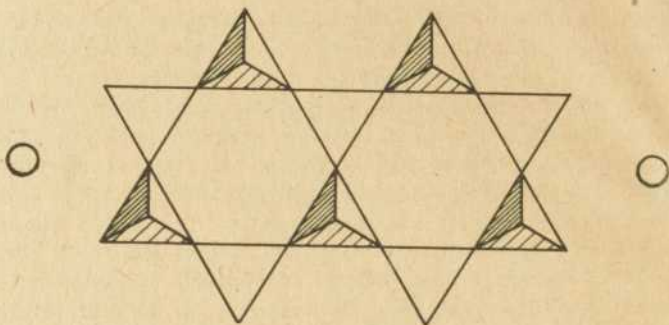


Abb. 4: Verknüpfung der Tetraederschichten in der Tridymitstruktur. Die in der unteren Zeichnung dargestellte Schicht A und die auf dem transparenten Deckblatt dargestellte Schicht B folgen abwechselnd aufeinander

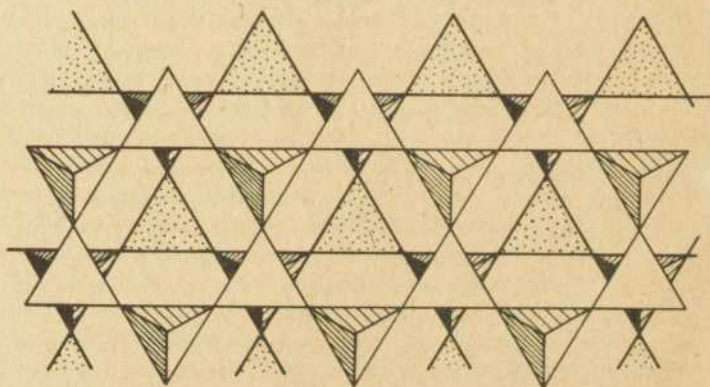
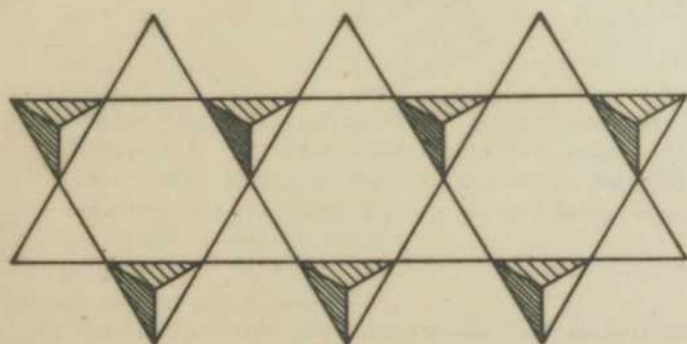
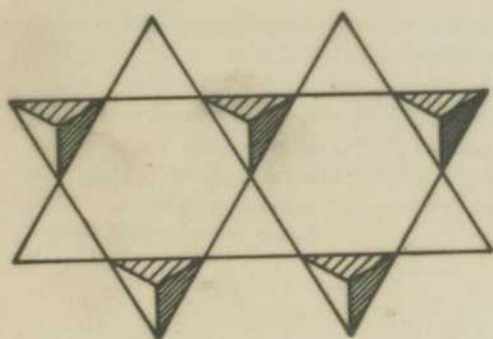


Abb. 5: Verknüpfung der Tetraederschichten in der Struktur des "idealen" Cristobalits. In der unteren Zeichnung sind zwei aufeinanderfolgende Schichten (A und B), auf dem transparenten Deckblatt die dritte Schicht (C) dargestellt. Es liegt eine Dreischichtstruktur ABCABCABC... vor



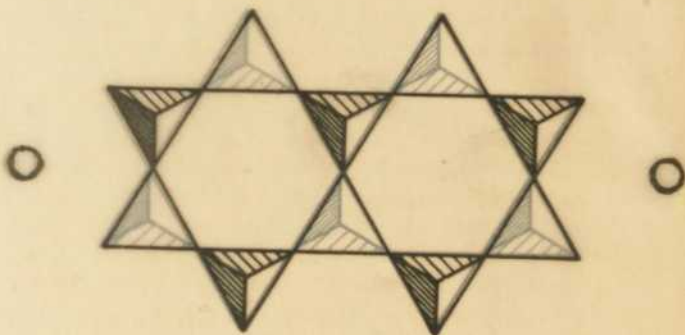


Abb. 4: Verknüpfung der Tetraederschichten in der Tridymitstruktur. Die in der unteren Zeichnung dargestellte Schicht A und die auf dem transparenten Deckblatt dargestellte Schicht B folgen abwechselnd aufeinander

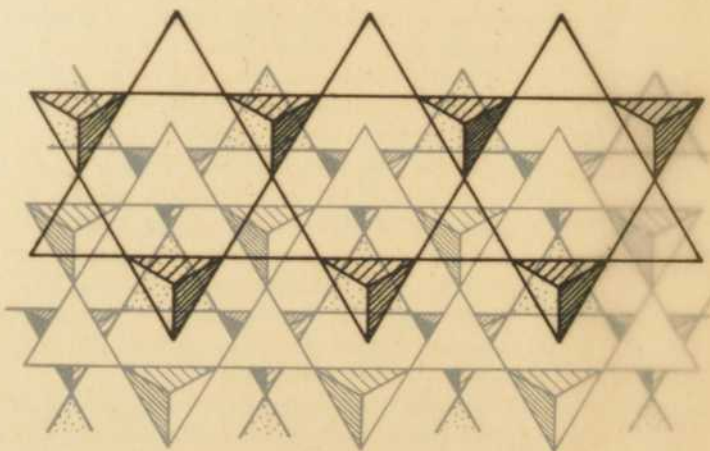


Abb. 5: Verknüpfung der Tetraederschichten in der Struktur des "idealen" Cristobalits. In der unteren Zeichnung sind zwei aufeinanderfolgende Schichten (A und B), auf dem transparenten Deckblatt die dritte Schicht (C) dargestellt. Es liegt eine Dreischichtstruktur ABCABC... vor



ne, die gleichzeitig als Spiegelebene für die Tetraeder dient ("eclipsed configuration"). Charakteristisch für Tridymit sind außerdem die besonders weiten Kanäle mit regulär 6-eckigem Querschnitt, die sich senkrecht zu den Tetraederschichten (also parallel zur c-Achse) durch den Kristall ziehen. Im Quarz liegt weder eine Spiegelebene noch ein Inversionszentrum im Verknüpfungspunkt zweier Tetraeder. Sie sind vielmehr in der aus Abb. 6 ersichtlichen Weise verwinkelt.

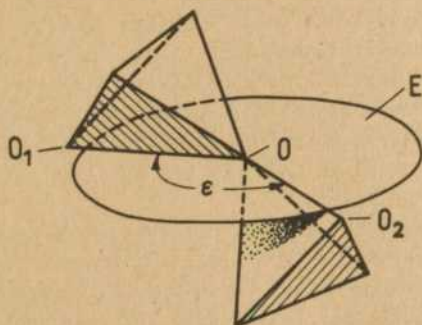


Abb. 6: Gegenseitige Orientierung zweier zusammenhängender Tetraeder in der Quarzstruktur. Die zur hexagonalen Basis (0001) parallele Ebene E enthält die Kante  $O_1O$  des einen und die Kante  $OO_2$  des anderen Tetraeders. Der Winkel  $\epsilon$  beträgt  $139,7^\circ$ .

### 3. Strukturtheorien des Glases

Die Anschauungen über die Struktur des Kieselglases werden nicht allein von den Meßergebnissen, sondern auch davon beeinflusst, welches allgemeine Strukturmodell als Ausgangspunkt für die Deutung und Einordnung der Meßergebnisse genommen wird. Es sind vor allem 3 Theorien, die im Falle des amorphen  $SiO_2$  eine Rolle spielen: die Kristallittheorie, die Netzwerktheorie und die Clustertheorie.

#### 3.1. Kristallittheorie

In ihrer ursprünglichen, naiven Form geht die Kristallittheorie zurück auf Lebedew, der 1921 definierte:

"Glas ist eine Aggregation hochdisperser Kristalle".

Glas hat demnach eine ähnliche Struktur wie nichttexturierte polykristalline Metalle, allerdings mit erheblich kleineren Kristallitdimensionen. Gegen eine solche Vorstellung, die noch von Randall, Rooksby und Cooper (1) vertreten wurde, erhoben sich sehr bald ernste Einwände. Da die Atome im Kristallgitter strukturell gleichwertig sind, ist nicht zu erklären, daß Gläser keinen scharf definierten Schmelzpunkt, sondern einen Transformationsbereich haben (3). Die hohe Festigkeit des Glases, die sich bei Vermeidung von Oberflächendefekten erreichen läßt, ist durch die Kräfte zwischen den Kristalliten nicht erklärbar (siehe dazu (18)). Warren (19) verwies darauf, daß Mikrokristallite eine Kleinwinkelstreuung liefern müßten, die in Wahrheit bei Kieselglas nicht beobachtet wird. (Allerdings zeigten Bienenstock und Mitarbeiter (20) 1966, daß dieses Argument nicht in jedem Falle, d.h. für jede Dichte und Kristallitgröße gültig ist.)

Die naive Form der Kristallittheorie wird heute nicht mehr ernsthaft vertreten. Die moderne Auffassung der Kristallittheorie wird durch Abb. 7 verdeutlicht. Bereiche höherer Ordnung, die Kristallite, sind durch Übergangsgebiete mitein-

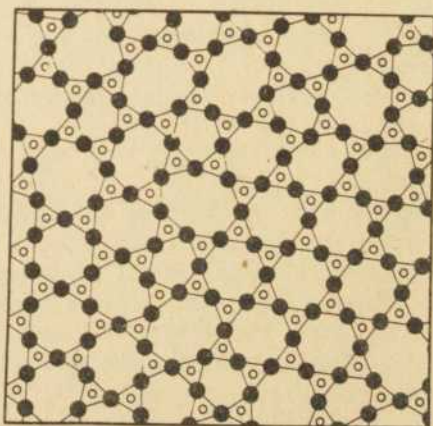


Abb. 7: Zweidimensionales Schema des Kristallitmodells nach moderner Auffassung (entnommen aus (34))

ander verbunden, in denen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ähnlich verknüpft sind wie im Kristalliten, ohne daß jedoch die strenge Periodizität und Ausrichtung wie im Kristalliten vorliegt (Porai-Koshits (21)). Damit sind die erwähnten Schwierigkeiten beseitigt. Auch das von Hübner und Mitarbeitern (67) aus theoretischer Sicht abgeleitete Zwischenordnungsmodell, das einige bisher ungeklärte Eigenschaften der Elektronen- und Phononenstruktur des amorphen  $\text{SiO}_2$  erklären kann, ist seinem Wesen nach ein Kristallitmodell.

Eine Stärke der Kristallittheorie besteht darin, daß sie Sprünge oder Knicke in den Eigenschafts-Temperatur-Kurven zwanglos erklären kann. So konnte z.B. Tudorowskaja eigenartige Änderungen des Brechungsindex von Natriumsilikatgläsern in gewissen Temperaturbereichen durch die  $\alpha$ - $\beta$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Umwandlung des Tridymits und die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des Cristobalits erklären (22, 26). Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß auch in einem Netzwerk die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ihre gegenseitige Orientierung bei bestimmten Temperaturen ändern und so die Brechzahländerungen hervorrufen können (23).

Die Kristallittheorie weist auch beim gegenwärtigen Stand der Entwicklung noch Schwächen auf. Bei Kristallitgrößen von zwei bis drei Einheitszellenabmessungen sind - wie z.B. Turnbull und Polk (24) hervorheben - wenigstens die Hälfte der Atome Bestandteile der Kristallitbegrenzungen. Unter diesen Bedingungen bekommt das Übergangsgebiet zwischen den Kristalliten für die Beschreibung der amorphen Struktur mindestens die gleiche Bedeutung wie die Konfigurationen im Inneren des Kristalliten, worauf schon Warren (25) hingewiesen hat. Solange weder die Dichte noch die Ordnung in den Übergangsgebieten genauer beschrieben wird, muß die Kristallittheorie als unvollständig angesehen werden (24).

### 3.2. Netzwerktheorie

Nach der Netzwerktheorie besteht Kieselglas aus denselben Bausteinen (den  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern) wie die kristallinen Modifikationen des  $\text{SiO}_2$ . Die Tetraeder sind ebenfalls über die Ecken miteinander verbunden und haben weder Kanten noch Flächen gemeinsam. Während jedoch im Kristall die gegenseitige Orientie-



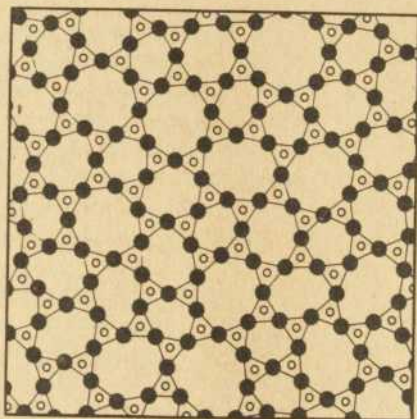


Abb. 8: Zweidimensionales Schema eines kontinuierlichen regellosen Netzwerks  
(entnommen aus (34))

rung zweier zusammenhängender Tetraeder fest vorgegeben ist und sich dreifach-periodisch an anderen Tetraederpaaren wiederholt, liegen im Glase recht unterschiedliche Orientierungen der miteinander verknüpften Tetraeder vor. Auf diese Weise entsteht anstelle des regelmäßigen räumlichen Gerüstes ein unperiodisches, regelloses Netzwerk. Eine zweidimensionale Analogie ist in Abb. 8 dargestellt. Sie macht den Unterschied zum Kristall auf anschauliche Weise klar, ist jedoch insofern unvollständig, als die Unterschiede in den gegenseitigen Beziehungen zusammenhängender Bausteine (die hier als Dreiecke vorliegen) allein auf schwankende Bindungswinkel  $\text{Si-O-Si}$  zurückgeführt werden. Im realen Netzwerk kommt ein zweiter Faktor hinzu: Die Tetraeder können um die Bindungsrichtung  $\text{Si-O}$  beliebig verdreht sein (siehe Winkel  $\beta$  in Abb. 9).

Warren konkretisierte diese von Zachariasen (3) entwickelten Vorstellungen, in dem er den Begriff des kontinuierlichen regellosen Netzwerkes einführte. Gestützt auf die Tatsache, daß eine Kleinwinkelstreuung beim Kieselglas nicht nachweisbar war, postulierte er, daß das Netzwerk den Raum fülle wie Wasser ei-

nen Eimer (25), d.h. die Anordnung der Atome im Raum ist im Mittel gleichmäßig; es gibt weder Lücken noch Stellen mit höherer Ordnung. Hierin unterscheidet sich die Netzwerktheorie von der modernen Kristallittheorie. Die mikrokristalline Struktur in Abb. 7 ist nichts anderes als ein Netzwerk, das stellenweise eine höhere Ordnung annimmt. Die mikrokristalline Struktur degeneriert zu einem kontinuierlichen regellosen Netzwerk, wenn die Größe der geordneten Bereiche immer mehr abnimmt (24).

Eine ganz offensichtliche Stärke der Netzwerktheorie liegt darin, daß sie begründen kann, warum bestimmte Oxide als Glas vorliegen können und andere nicht. In seiner viel zitierten Arbeit (3) sagt Zachariasen wenig aus über die Geometrie des Glasnetzwerks. Ausgehend von kristallchemischen Überlegungen Goldschmidts (27) findet er die Bedingungen, unter denen ein Glasnetzwerk entstehen kann. Die Kristallittheorie dagegen kann auf die einfache Frage, warum  $\text{BeO}$  kein Glas bildet, keine Antwort geben.

Die Netzwerktheorie zeichnet sich weiter dadurch aus, daß sie in der Lage ist, Eigenschaften von Gläsern aus ihrer Zusammensetzung zu berechnen (z.B. die Dichte, siehe Náráy-Szabó (28)) oder zu begründen, warum bei bestimmten Zusammensetzungen sprunghafte Eigenschaftsänderungen auftreten (siehe z.B. (29)).

Das Netzwerkmodell ist einfach, überschaubar und es erfordert nur die Kenntnis solcher Parameter, die auch experimentell bestimmt werden können. Wollte man Rechnungen mit dem Kristallitmodell (oder auch mit einem der Clustermodelle) anstellen,

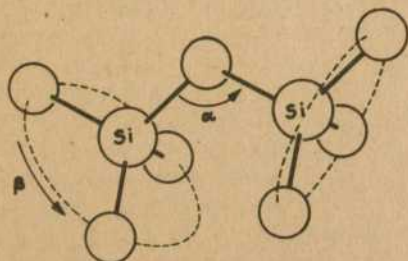


Abb. 9:  $\text{Si-O-Si}$ -Bindungswinkel  $\alpha$  und Verdrehungswinkel  $\beta$  zweier zusammenhängender  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder im regellosen Netzwerk (nach (58))

so würde man im einfachsten Falle außer der Kristallitgröße noch zwei weitere Parameter benötigen (nämlich die Breite der ungeordneten Übergangsgebiete und eine Größe, welche die Ordnung in ihnen beschreibt). Solange keine Meßverfahren existieren, die solche Werte liefern könnten, wären Rechnungen auf reine Spekulation angewiesen. Dagegen haben die Ergebnisse der Netzwerktheorie selbst dann noch Bestand (nämlich als Mittelwertaussagen), wenn verfeinerte oder neue Meßverfahren die Existenz geordneter Bereiche im Netzwerk sicherstellen würden.

### 3.3. Clustertheorien

Clustermodelle bilden sowohl eine Alternative zum kontinuierlichen regellosen Netzwerk insofern, als sie Diskontinuitäten im Bereich von 5 bis etwa 50 Å annehmen, als auch zum Kristallitmodell, indem sie eine Interpretation dieser Diskontinuitäten durch kristallähnlich geordnete Bereiche ablehnen. Am folgerichtigsten hat Robinson (30) ein derartiges Modell für glasiges  $\text{SiO}_2$  entwickelt. Ausgehend von dem Gedanken, daß das zweidimensionale Schema des Netzwerkes (Abb. 8) auch insofern unvollkommen ist, als kein Unterschied zwischen den 5-, 6- oder 7-eckigen Flächen und den polyedrischen Hohlräumen des räumlichen Netzwerkes gemacht wird, vergleicht Robinson die Struktur mit der Struktur eines Schaumes und wirft die Frage auf, welche Arten von Polyedern ein solches schaumartiges Gebilde aufbauen können. Hier berührt seine Fragestellung Überlegungen Bernal's (17) über die zufällige Packung kugelförmiger Atome. Im Falle des tetraedrisch koordinierten  $\text{SiO}_2$  tritt jedoch die zusätzliche Bedingung auf, daß die Kanten der Polyeder alle gleich groß sind, entsprechen sie doch den Si-Si-Abständen in erster Koordination. Die für das Clustermodell typische Grundannahme besteht nun darin, daß alle Polyeder gleichartig sind. Bei der Frage, was für ein Polyeder als Baueinheit möglich ist, muß man davon ausgehen, daß die Baueinheiten so stapelbar sein müssen, daß sie den Raum oder zumindest ein begrenztes Volumen (eventuell im verzerrten Zustand) lückenlos füllen können. Im letzteren Falle entstehen Körner (Cluster), die man sich ihrerseits geeignet gepackt zu denken hat. Durch rein geometrische Betrachtungen sowie durch den Ver-



gleich der berechneten Dichten mit der wahren Dichte des Kieselglases kann Robinson zeigen, daß es sich um einen 12- oder Mehr-Flächner mit vorwiegend 5-eckigen Flächen handeln muß. Der Vergleich der Atomabstände verschiedener Polyeder mit den experimentell ermittelten Atomabständen des Kieselglases bestätigt die Brauchbarkeit des Pentagondodekaeders als Baueinheit des Kieselglases.

Die Winkel zwischen 2 benachbarten Flächen des Pentagondodekaeders betragen  $116^{\circ}34'$ . Um beim Stapeln eine vollkommene Raumerfüllung zu erzielen, wären  $120^{\circ}$  erforderlich, wenn man davon absieht, daß sich natürlich eine eindimensionale Kette bilden läßt, die das von ihr besetzte Volumen völlig füllt. Der Durchmesser einer solchen Kette beträgt etwa  $7,2 \text{ \AA}$ . Wird jedoch eine Schicht von Pentagondodekaedern um diese Kette herumgelegt, so kann sich die Schicht nur schließen, indem alle Pentagondodekaeder eine Verzerrung erfahren, und zwar derart, daß die ehemals ebenen Fünferinge eine Wellung (pucker) bekommen. Die Wellung verkleinert die zwischenatomaren Entfernungen und verschmiert die Bindungslängen, was zur Verbreiterung der Beugungen<sup>1</sup> beiträgt. Die winkelmäßigen Unstimmigkeiten nehmen zu, wenn eine weitere Lage hinzukommt. Daher hört das radiale Wachstum bald auf. Die Cluster sind Zylinder mit knapp  $30 \text{ \AA}$  Durchmesser, bilden eine zylindrisch dichteste Packung und sind durch Bindungen miteinander vernetzt. Von dem in Abb. 10 dargestellten zweidimensionalen Modell einer Clusterstruktur werden die folgenden wesentlichen Eigenschaften richtig wiedergegeben: Die Unordnung kommt nicht dadurch zustande, daß Fünferinge, Sechseringe, Siebeneringe usw. und die verschiedenartigsten Polyeder als Hohlräume auftauchen oder die Bindungslängen veränderlich sind, sondern vielmehr dadurch, daß a) der O-Si-O-Bindungswinkel variiert, b) der Si-O-Si-Bindungswinkel (der nach Robinson im Mittel  $180^{\circ}$  beträgt) eine Schwankung aufweist und c) die Pentagondodekaeder je nach ihrer Lage im Cluster mehr oder weniger verzerrt sind. Dagegen wird die Vernetzung benachbarter Cluster im zweidimensionalen Bild nur unvollkommen dargestellt; sie scheint auf die Enden der Cluster beschränkt zu sein. In Wahrheit hat jedes Si-Atom an der Oberfläche des

Clusters eine vierte nach außen ragende Bindung, die zur Vernetzung benachbarter Cluster beitragen kann.

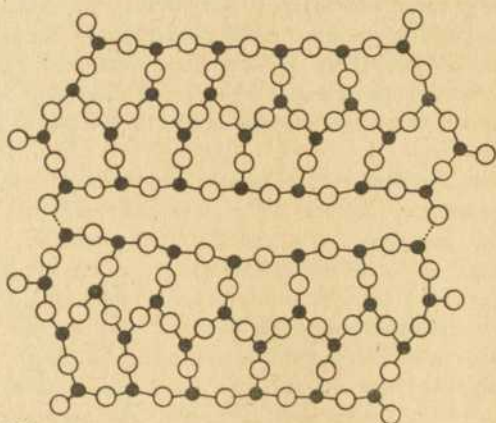


Abb. 10: Zweidimensionales Schema des Clustermodells

Daß ein Pentagondodekaedermodell geeignet ist, um die Struktur des glasigen  $\text{SiO}_2$  zu beschreiben, hatte bereits Tilton (31) erkannt. Er geht jedoch - wie Robinson hervorhebt - von einer ganzen Reihe recht gekünstelter Annahmen aus. Außerdem kommt er z.B. in der Frage der Dichte zu wenig wahrscheinlichen Schlußfolgerungen. Da die Dichte seiner "Vitrons", wie er die annähernd kugelförmigen Cluster aus verzerrten Pentagondodekaedern nennt, rund 10 % geringer ist als die Dichte des Kieselglases, argumentiert er folgendermaßen: "Die Übergangsgebiete können dichter sein als die inneren Teile des Vitrons, sogar, wenn die Bindungen in ihnen weniger häufig, weniger regelmäßig oder unterbrochen sind..." Diese Schwierigkeiten entstehen im Tilttonschen Modell, weil die dichteste Kugelpackung eine wesentlich kleinere Packungsdichte hat als die dichteste Zylinderpackung (nur 0,74 statt 0,91).

Eine Stärke des Robinsonschen Clustermodells schien darin zu bestehen, daß seine plausible begründeten Aussagen über die Abmessungen der Cluster mit elektronenmikroskopisch beobachteten Strukturen (32) gut übereinstimmen. Die Robinsonsche Be-

weisführung hat allerdings etwas an Überzeugungskraft verloren, seitdem neuere Röntgen- und Neutronenuntersuchungen gezeigt haben, daß der Si-Si-Abstand etwa  $3,1 \text{ \AA}$  beträgt und nicht  $3,22 \text{ \AA}$ , wie Robinson auf Grund seiner Mittelung damals bekannter experimenteller Daten geglaubt hatte. Wegen des zu groß ausgefallenen Si-Si-Abstandes mußte er annehmen, daß die Si-O-Si-Bindung im glasigen  $\text{SiO}_2$  gestreckt ist. Die von ihm angegebenen Atomabstände in den Polyedern beruhen alle auf dieser Annahme.

#### 4. Ergebnisse der Strukturuntersuchungen

In der Literatur existieren vollständige und ausführliche Übersichten über Strukturuntersuchungen am Kieselglas. Röntgen-Elektronen- und Neutronenbeugungsergebnisse werden von einem Autorenkollektiv unter Leitung Professor Wondratscheks vorgestellt; die Literatur bis 1972 wird erfaßt (33). Den gleichen Zeitraum überspannt der mehr untersuchungsmethodisch orientierte Beitrag Wrights (34); die Ergebnisse und die wichtigsten Angaben über die experimentelle Technik sind in übersichtlichen Tabellen dargestellt. Die Arbeit von Wright und Leadbetter (35) stellt eine bis 1975 reichende Fortsetzung dieses Beitrags dar. In der vorliegenden Arbeit sollen nur die wichtigsten Untersuchungen besprochen und der Frage nachgegangen werden, inwieweit die experimentellen Befunde für die Realität dieses oder jenes Modells sprechen.

Es sind zwei Arbeiten, die aus der Vielzahl der Beiträge zur Struktur des Kieselglases herausragen: Erstens die 1936 erschienene Arbeit von Warren, Krutter und Morningstar (2) und zweitens die von Mozzi und Warren aus dem Jahre 1969 (36). Beide Arbeiten sind richtungweisend, da in ihnen jedesmal neue Auswertemethoden vorgestellt werden, die völlig neue Möglichkeiten eröffnen, und gleichzeitig eine Meßtechnik demonstriert wird, welche die Gegebenheiten ihrer Zeit voll nutzt. 1936 zeigte Warren, wie man die radiale Verteilungsfunktion eines mehratomigen Sauerstoffs auf direktem Wege mit Hilfe eines Näherungsverfahrens bestimmen kann. Die übrigen Autoren haben dieses Verfahren in der Folgezeit viel benutzt, aber methodisch kaum etwas hinzugefügt. 1969 ersetzten Mozzi und Warren das Nä-



herungsverfahren durch ein exaktes Auswerteverfahren mit Hilfe von Paarfunktionen. (Es sei erwähnt, daß sich wichtige Grundgedanken des neuen Auswerteverfahrens schon bei Düring (37) finden.) Außerdem verbesserten Mozzi und Warren die Meßgenauigkeit bei großen Streuwinkeln, indem sie die Comptonstreuung mit Hilfe der Fluoreszenzanregung ausschalteten. Erst dadurch wird die Erweiterung des Meßbereichs zu großen Winkeln sinnvoll, und eine bessere Auflösung der Verteilungskurve läßt sich erzielen.

Welche meßtechnischen Fortschritte von 1936 bis 1969 in der radialen Verteilungsanalyse erzielt werden konnten, geht bereits sehr eindrucksvoll aus einem Vergleich der Verteilungskurven beider Arbeiten hervor (siehe Abb. 11 und 12). Die Kante des  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders, die etwa  $2,6 \text{ \AA}$  lang ist, zeichnete sich in der alten Verteilungskurve nur als eine Schulter eines größeren Maximums bei  $3,2 \text{ \AA}$  (das dem Si-Si-Abstand zuzuordnen ist) ab. In der Paarverteilungskurve sind beide Abstände aufgelöst. Der Fortschritt, den die Methode der Paarfunktionen bei der Interpretation der Verteilungskurve darstellt, ist nicht minder bedeutsam. Er besteht vor allem darin, daß es nunmehr möglich ist, auch die Variation der Abstände durch geeignete Verteilungsfunktionen zu beschreiben und über den Si-O-Si-Bindungswinkel (siehe Abb. 9, Winkel  $\alpha$ ) und seine Variation sowie die gegenseitige Verdrehung der Tetraeder (siehe Winkel  $\beta$  in Abb. 9) Aussagen zu machen. Wie Mozzi und Warren mit dieser Methode zeigen konnten, schwanken die Si-O-Si-Winkel zwischen  $120^\circ$  und  $180^\circ$ , wobei der wahrscheinlichste Wert  $144^\circ$  ist. Ferner ergab sich, daß der Winkel  $\beta$  alle Werte zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  mit gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt. Würde das Netzwerk Ähnlichkeiten mit einer der kristallinen Modifikationen aufweisen, dann müßten sich die am Ende des Abschn. 2. erläuterten Beziehungen zwischen benachbarten Tetraedern in einer entsprechenden ungleichförmigen Verteilung des Winkels  $\beta$  äußern. Das ist nicht der Fall. Es handelt sich vielmehr um ein kontinuierliches regelloses Netzwerk im strengsten Sinne, das dadurch charakterisiert ist, daß die gegenseitige Orientierung der Tetraeder völlig beliebig ist bis auf die Einschränkung, die durch die Undurchdringlichkeit der Atome und die begrenzte Verformbarkeit

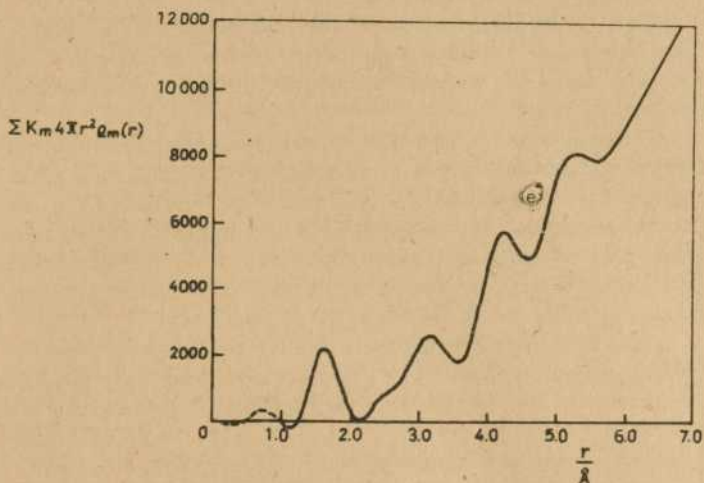


Abb. 11: Radiale Verteilungskurve des Kieselglases nach Warren, Krutter und Morningstar (1936) (2)

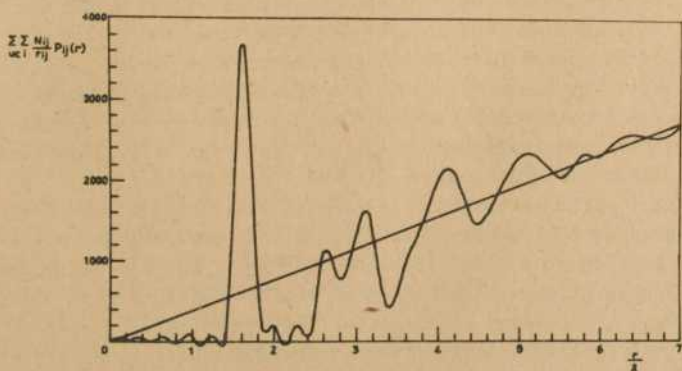


Abb. 12: Paarverteilungskurve des Kieselglases nach Mozzi und Warren (36)

der Bindungswinkel zustandekommen (vergleiche (38)).

Während Warrens Ergebnisse von 1936 allenfalls zeigten, daß sie mit einem regellosen Netzwerk vereinbar sind, ist die Arbeit von Mozzi und Warren eine volle Bestätigung der Netzwerktheorie.

Die zwischen 1936 und 1969 erschienenen Arbeiten anderer Autoren konnten kaum noch Wesentliches an Erkenntnissen hinzufügen - mit einer Ausnahme. Simon, der 1956 erstmalig ein Zählrohrdiffraktometer bei der Untersuchung des Kieselglases einsetzte (39), sowie Zarzycki (40) stellten fest, daß der Si-Si-Abstand kleiner ist als das Doppelte des Si-O-Abstands. Simon bestimmte daraus den Si-O-Si-Winkel zu  $142^\circ$ .

Im Übrigen sind die Arbeiten dieser Periode durch zwei Tendenzen gekennzeichnet: 1.) Viele Autoren sind bestrebt, eine weiterreichende Ordnung im Glas nachzuweisen. Ihre Beweise entpuppen sich jedoch in der Regel als Meßfehler. Martleif findet z.B. zusätzliche Maxima in der Verteilungskurve bei 6,3 und 7,5 Å (41). Warren und Mitarbeiter (42) konnten zeigen, daß sie durch die kurzwellige Bremsstrahlung hervorgerufen werden (Martleif mußte wegen der Unempfindlichkeit seiner Ionisationskammer auf einen Kristallmonochromator verzichten). Richter und Mitarbeiter (43) fanden ausgeprägte Maxima bis 25 Å und ein zusätzliches Maximum zwischen dem Si-O-Abstand und dem O-O-Abstand in erster Koordination. Das zusätzliche Maximum wird als kürzester Kopplungsabstand langer Tetraederketten gedeutet. In Wahrheit ist es eine Folge des Abbrucheffektes; die Welligkeit der Verteilungskurve ist die Folge eines diskreten Meßfehlers bei großen Streuwinkeln.

2.) Viele Autoren sind bestrebt, die Verwandtschaft der Kieselglasstruktur mit einer kristallinen Modifikation des  $\text{SiO}_2$  nachzuweisen. Das bedeutet nicht unbedingt, daß der Standpunkt der Kristallittheorie eingenommen wird (vergleiche z.B. auch (35), S. 130). Meist stellen sich die Autoren eine verzerrte und evtl. gestörte Version des Kristallgitters vor, oder sie sprechen von einem regellosen Netzwerk mit bevorzugten Tetraederkonfigurationen - wie z.B. Cartz (44). "Cristobalitähnlich" oder "tridymitähnlich" bedeutet dann nur, daß im Netzwerk



Tetraeder vorwiegend so (oder wenigstens so ähnlich) miteinander verbunden sind, wie am Ende des Abschnitts 2. auseinander-gesetzt wurde. Konnert und Karle (56) führten in diesem Zusammen-hang den Begriff der "strukturellen Anordnung" ein, die zu unterscheiden ist von der "kristallographischen Anordnung", welche Translationssymmetrie und Raumgruppe einschließt. Mit dem Konzept des kontinuierlichen regellosen Netzwerks ist ein Netzwerk mit bevorzugten Tetraederkonfigurationen zweifelsohne ebenso verträglich wie das regellose Netzwerk aus Boroxylgrup-pen, das Warren für das glasige  $B_2O_3$  festgestellt hat (45). Allerdings handelt es sich um eine ganz andere Qualität von Netzwerk als das oben erwähnte regellose Netzwerk im strengen Sinne (vergleiche auch (38)). Es erscheint angebracht, kurze prägnante Bezeichnungen einzuführen, die diesen Unterschied ausdrücken.

Wie steht es nun mit den Versuchen, eine strukturelle Ähn-lichkeit des Kieselglases mit einer der kristallinen Formen des  $SiO_2$  nachzuweisen? Die Mehrzahl der Autoren vertritt eine Ver-wandtschaft zum Cristobalit. Es hatte anfänglich sogar die Al-leinherrschaft. Mit fortschreitender Entwicklung jedoch werden auch  $\alpha$ -Quarz,  $\beta$ -Quarz und Tridymit genannt. Da die Ergebnisse keinerlei Tendenz erkennen lassen, läßt sich nur folgern, daß derartige Verwandtschaftsbeziehungen nicht vorhanden oder doch nur sehr schwach ausgeprägt sind.

Die Ergebnisse von Mozzi und Warren (36) schließen ein Netzwerk mit bevorzugter Tetraederkonfiguration aus, erst recht ein Kristallit- oder Clustermodell. Dennoch verstummte die Dis-kussion um das Modell nicht, sie lebte vielmehr wieder auf, einmal deswegen, weil neue elektronenmikroskopische Untersu-chungen (46) frühere Beobachtungen (32) einer "Domänenstruktur" mit Abmessungen von 30 - 50 Å zu bestätigen schienen (siehe auch (68)), und zum anderen deswegen, weil Konnert und Karle (38, 48) mit Hilfe ihrer ausgeklügelten Auswerteverfahren Ver-teilungskurven erhielten, die für eine weiterreichende Ordnung sprechen und mit einer Struktur verträglich sind, in der nahezu alle Atome in tridymitähnlichen Bereichen bis 20 Å Größe vor-liegen (48).

Zu den elektronenmikroskopischen Arbeiten wäre zu sagen, daß zwar die genannten Autoren (46) ihre Ergebnisse als Beweise für eine Kristallitstruktur ansehen, andere Autoren (49) jedoch entsprechende Beobachtungen mit Hilfe der Netzwerktheorie interpretieren. Seward und Uhlmann (50) haben 1972 eine umfangreiche Untersuchung des glasigen  $\text{SiO}_2$  mit dem Durchstrahlungselektronenmikroskop durchgeführt, wobei verschiedenste Präparationstechniken (einschließlich Vakuumverdampfung) angewandt wurden. Heterogenitäten im Bereich von  $30 \text{ \AA}$  bis  $100 \text{ \AA}$  wurden nur manchmal festgestellt. Ihre Größe hing ab von der Präparationstechnik, ließ sich aber selbst durch dreiwöchige Temperung bei  $1050^\circ\text{C}$  nicht verändern. Die Heterogenitäten dürften durch Oberflächeneffekte bedingt sein, sind aber auf keinen Fall ein Charakteristikum der Glasstruktur. Wären sie es, so müßten die Elektronendichteunterschiede zwischen Kristalliten (bzw. Clustern) und Übergangsgebieten weit größer sein, als vernünftigerweise erwartet werden kann oder in Röntgenkleinwinkelmessungen wirklich festgestellt wird (anderenfalls wären die Kontraste nicht erklärbar). Oberlin und Mitarbeiter (51) konnten zeigen, daß die hellen Domänen in Dunkelfeldaufnahmen amorpher Filme durch die statistische Überlappung der Atombilder zustandekommen und nichts mit geordneten Bereichen in der Struktur zu tun haben. Wird die Apertur der Abbildungslinse von Aufnahme zu Aufnahme verändert, so verändern die Domänen ihre Lage. Die Größe der Domänen ist dem Durchmesser des Airyschen Beugungsscheibchens der Aperturblende direkt proportional. Für unendlich große Apertur verschwinden die Domänen. Dagegen bleiben die hellen Flecke in Dunkelfeldaufnahmen durchkristallisierter Filme ortsfest; ihre Größe nimmt mit zunehmender Apertur zunächst ab, nähert sich dann aber einem Grenzwert, der mit der wirklichen Kristallitgröße übereinstimmt.

Die Arbeiten von Konnert und Karle haben viel Kritik herausgefordert (siehe z.B. (52)). Wright und Leadbetter weisen darauf hin, daß der Eindruck einer weiter reichenden Ordnung allein schon dadurch hervorgerufen wird, daß Konnert und Karle eine andere Funktion als sonst üblich darstellen, welche die Eigenschaft hat, die Amplituden mit größer werdendem  $r$  anwach-

sen zu lassen. Werden die von beiden Autoren angegebenen  $\text{si(s)}$ -Werte fouriertransformiert und in der üblichen Weise dargestellt, verschwinden die Unterschiede zur Kurve von Mozzi und Warren (36) oder anderen Autoren (53). Konnert und Karle behaupten, daß ihre Verteilungskurve des Kieselglases mit der des Tridymits gut übereinstimmt. (Letztere wurde durch Fouriertransformation der Registrierung einer Pulveraufnahme erhalten, nachdem man zuvor die Bragg'schen Reflexe entsprechend einer Kristallitgröße von  $11 \text{ \AA}$  bzw.  $20 \text{ \AA}$  verbreitert hatte.) Abgesehen von den ersten 3 Maxima, von denen die ersten 2 wegen der Gleichheit der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder übereinstimmen müssen, zeigen alle folgenden Maxima keine Übereinstimmung bezüglich ihrer Höhe. Das 6. Maximum liegt im Glas bei  $6,3 \text{ \AA}$ , im Tridymit aber bei  $5,9 \text{ \AA}$ . Ob Kurven als "gut übereinstimmend" beurteilt werden oder nicht, hängt offensichtlich von der subjektiven Einstellung ab. Auf jeden Fall läßt sich feststellen, daß die Paarverteilungskurve des Modells von Mozzi und Warren mit der experimentellen Paarverteilungskurve erheblich besser übereinstimmt. Paarverteilungskurven für Kristallitmodelle, die von Steil und Herms berechnet wurden, zeigen keine vernünftige Übereinstimmung mit der experimentellen Paarverteilungskurve des Kieselglases (55). Zu den Messungen von Konnert und Karle wäre noch zu sagen, daß alle Maxima der Differenzintensitätsfunktion zu kleineren Streuwinkeln verschoben sind, offensichtlich infolge eines systematischen Fehlers (35). Beide Autoren haben - entgegen der in (35) geäußerten Meinung - zumindest zeitweilig ein Kristallitmodell vertreten, und zwar ein recht extremes, in welchem die Übergänge von Kristallit zu Kristallit im wesentlichen auf Zwillingsgrenzen reduziert werden (48).

1974 haben Da Silva und Mitarbeiter (57) mit den experimentellen Daten Warrens (36) eine Neuberechnung durchgeführt, wobei anstelle der Rechteck- oder Trapezverteilungen analytische Funktionen für die Verteilung der Abstände benutzt wurden. Die allgemeinen Schlußfolgerungen bezüglich des Strukturmodells wurden bestätigt. Eine Änderung ergab sich für den wahrscheinlichsten Wert des Si-O-Si-Winkels, der  $152^\circ$  statt  $144^\circ$  betragen soll. Dieses Ergebnis wird gestützt durch eine frühere



Beobachtung Bells und Deans (58). Beim Bau von Modellen des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerks (vergleiche auch (59)) hatten sie festgestellt, daß die Ringstatistik sehr stark vom Si-O-Si-Winkel abhängt und ein mittlerer Winkel von  $144^\circ$  nur zu einer schlechten Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Bell und Dean fanden in ihrem Modell einen mittleren Winkel von  $153^\circ$ . Porai-Koshits hält die Übereinstimmung der Werte in (58) und (57) für zufällig und sieht darin keinen Beweis, schätzt aber dennoch den Wert von  $153^\circ$  als den präziseren ein (62, 63). Uhlmann dagegen dehnte die Modellrechnungen von Mozzi und Warren zu größeren Atomabständen aus und fand auch im Bereich  $r > 6 \text{ \AA}$  (in welchem sich Änderungen des Bindungswinkels besonders stark auswirken müßten) mit  $144^\circ$  eine sehr gute Übereinstimmung zur experimentellen Paarverteilungsfunktion (64). Die Diskussionen auf dem I. Internationalen Otto-Schott-Kolloquium in Jena 1978 zeigten, daß die Streitfrage um den mittleren Bindungswinkel noch nicht entschieden werden kann.

Ermutigt durch die Fortschritte der letzten Jahre, haben Gokularathnam und Mitarbeiter (60) versucht, herstellungsbedingte Unterschiede der Strukturen verschiedener Kieselgläser zu ermitteln. In einem Kieselglas, das durch Flammenhydrolyse hergestellt ist, sollen die Si-O-Si-Bindungswinkel weniger schwanken als in Kieselglas, das aus Bergkristall erschmolzen ist. Dieses Ergebnis konnte jedoch nicht bestätigt werden (61).

Der Stand der Erkenntnis läßt sich kaum besser zusammenfassen als mit den Worten Porai-Koshits' auf der XI. Internationalen Glaskonferenz in Prag 1977: "Die...Durchsicht der in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über die Struktur der einkomponentigen Gläser führt zur Schlußfolgerung, daß die experimentellen Daten viel besser mit der Hypothese eines regellosen Netzwerks als mit der modernsten Modifikation der Kristallithypothese übereinstimmen.... Die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung bekräftigt, daß in einkomponentigen Gläsern keine inhomogene Struktur vorhanden ist, abgesehen von thermischen Dichteschwankungen, die bei  $T_g$  eingefroren wurden." (63).

## Literatur

- (1) J.T. Randall, H.P. Rooksby u. B.S. Cooper,  
Z. Kristallogr. 75, 196 (1930)
- (2) B.E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar,  
J. Amer. Ceram. Soc. 19, 202 (1936)
- (3) W.H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 (1932)
- (4) N. Valenkov u. E. Porai-Koshits,  
Z. Kristallogr. 95, 195 (1936)
- (5) R.G.W. Wyckoff, Amer. J. Sci. 11, 101 (1926)
- (6) L. Coes, Sci. 118, 131 (1953)
- (7) P.P. Keat, Amer. Ceram. Soc. Bull. 33, 260 (1954)
- (8) Al. Weiß u. Ar. Weiß, Naturwiss. 41, 12 (1954)
- (9) W.H. Bragg u. R.E. Gibbs,  
Proc. Roy. Soc. A 109, 405 (1925)
- (10) R.G.W. Wyckoff, Z. Kristallogr. 62, 189 (1925)
- (11) W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr. 92, 82 (1935)
- (12) A.C. Wright u. A.J. Leadbetter, Phil. Mag. 31, 1391 (1975)
- (13) R.E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. A 113, 351 (1927)
- (14) W. Flörke, Ber. DKG 32, 369 (1955)
- (15) R.G.W. Wyckoff,  
Crystal Structures, Vol. 1, New York 1948
- (16) H. Strunz,  
Mineralogische Tabellen, Leipzig 1957, 3. Aufl.
- (17) J.D. Bernal, Nature 183, 141 (1959);  
185, 68 (1960)
- (18) I. Náray-Szabó u. J. Ladik,  
Acta phys. hung. 12, 131 (1960);  
Nature 188, 226 (1960)
- (19) B.E. Warren, Chem. Rev. 26, 237 (1940)
- (20) A. Bienenstock u. B.G. Bagley,  
J. Appl. Phys. 37, 4840 (1966)
- (21) E.A. Porai-Koshits, The Structure of Glass, Vol. 1, Proc.  
Conf. Structure Glass Leningrad, New York 1953
- (22) J.I. Kitaigorodski, Technologie des Glases, Berlin 1959
- (23) E.F. Gross, The Structure of Glass, Vol. 1, Proc. Conf.  
Structure Glass Leningrad, New York 1953, S. 256

- (24) D. Turnbull u. E.D. Polk, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 19 (1972)
- (25) B.E. Warren, J. Appl. Phys. 8, 645 (1937)
- (26) N. Tudorovskaya, Acad.Sc. URSS, 1, 27 (1936)
- (27) V.M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnkaps Akad. (Oslo) I. Math. nat. Kl. 8, 7 (1926)
- (28) I. Náray-Szabó, Acta Phys. Hung. 8, 37 (1957);  
2, 151 (1958)
- (29) J.M. Stevels, Philips Techn. Rdsch. 22, 337 (1960+61)
- (30) H.A. Robinson, J. Phys. Chem. Solids 26, 209 (1965)
- (31) L.W. Tilton, J. Res. Nat. Bureau Stand. 59, 139 (1957)
- (32) I. Warshaw, J. Amer. Ceram. Soc. 43, 4 (1960)  
J. Zarzycki u. R. Mezard, Phys. Chem. Glasses 3, 163 (1962)
- (33) H. Krömer,  
Fachausschußbericht dt. glastechn. Ges. 68, 1 (1973)
- (34) A.C. Wright, Adv. Struct. Res. Diff. Meth. 5, 1 (1974)
- (35) A.C. Wright u. A.J. Leadbetter,  
Phys. Chem. Glasses 17, 122 (1976)
- (36) R.L. Mozzi u. B.E. Warren,  
J. Appl. Cryst. 2, 164 (1969)
- (37) O. Düring, Dissertation Univ. Rostock 1967  
O. Düring, Acta Cryst. 21, Suppl. A 232 (1966)
- (38) J. Karle u. J.H. Konnert, Transactions of the Amer. Crystallogr. Association - Proceedings of the Symposium on Amorphous Materials, Berkely, March 1974
- (39) I. Simon, Phys. Rev. 103, 350 (1956)
- (40) J. Zarzycki, Verres Refractaires 11, 3 (1957)
- (41) G. Hartleif, Z. anorg. allg. Chemie 238, 353 (1938)
- (42) J. Biscoe, C.S. Robinson u. B.E. Warren,  
J. Amer. Ceram. Soc. 22, 180 (1939)
- (43) H. Richter, G. Breitling u. F. Herre,  
Naturwiss. 40, 621 (1953)
- (44) L. Cartz, Z. Kristallogr. 120, 241 (1964)
- (45) B.E. Warren,  
Soviet Physics-Crystallography 16, 1106 (1972)
- (46) J. Zarzycki, J. Appl. Cryst. 7, 200 (1974)  
M.L. Rudee, phys. stat. sol. (b) 46, 163 (1973)



- P.H. Gaskell u. A. Howie, Proc. 12. Int. Conf. Physics Semiconductors, Ed. by M.H. Pilkuhn, Stuttgart 1974, S. 1076
- (47) M.L. Rudee u. A. Howie, Phil. Mag. 25, 1001 (1972)  
A. Howie, O.L. Krivanek u. M.L. Rudee,  
Phil. Mag. 27, 359 (1972)
- (48) J.H. Konnert, J. Karle u. G.A. Ferguson,  
Science 179, 177 (1973)
- (49) P. Chaudhari, J.F. Graczyck u. H.P. Charbneau,  
Phys. Rev. Letters 29, 425 (1972)  
P. Chaudhari, J.F. Graczyck u. S.R. Herd,  
phys. stat. sol. (b) 52, 801 (1972)
- (50) T.P. Seward u. D.R. Uhlmann, Amorphous Materials, Proc. III. Intern. Conf. Physics Non-Cryst. Solids, Sheffield, Sept. 1970, Wiley London, S. 327 (1972)
- (51) A. Oberlin, M. Oberlin u. M. Maubois,  
Phil. Mag. 32, 833 (1975)
- (52) D.L. Evans, N.F. Borelli u. M.P. Teter,  
Science 181, 774 (1973)
- (53) A.C. Wright, Ph. D. Thesis, Bristol Univ. (1969)
- (54) N. Nagasima, J. Appl. Phys. 43, 3378 (1972)
- (55) G. Herms u. H. Steil, dieses Heft
- (56) J. Karle u. J. Konnert, Trans. ACA 10, 29 (1974)  
P.D. Antonio, P. Moore, J.H. Konnert u. J. Karle,  
Transaction of the Amer. Crystallogr. Association - Proc. Symp. Commemorating Fifty Years Electron Diff., Asilomar, February 1977
- (57) J.R.G. Da Silva, D.G. Pinatti, C.E. Anderson u. M.L. Rudee  
Phil. Mag. 31, 713 (1975)
- (58) R.J. Bell u. P. Dean, Phil. Mag. 25, 1381 (1972)
- (59) D.L. Evans u. S.V. King, Nature 212, 1353 (1966)  
D.E. Polk, J. Non-Cryst. Solids 5, 365 (1971)
- (60) C.V. Gokularathnam, R.W. Gould u. L.L. Hench,  
Phys. Chem. Glasses 16, 13 (1975)
- (61) G. Herms u. H. Steil, in Vorbereitung
- (62) E.A. Porai-Koshits, Fiz. Chim. Stekla 3, 292 (1977)
- (63) E.A. Porai-Koshits, J. Non-Cryst. Solids 25, 87 (1977)

- (64) D.R. Uhlmann, Persönliche Mitteilung auf dem I. Otto-Schott-Kolloquium in Jena 1978
- (65) F. Liebau, Acta Cryst. 14, 1103 (1961)
- (66) K. Hübner, phys. stat. sol. (a) 48, 147 (1978);  
WZ der WPU im Druck;  
dieses Heft
- (67) K. Hübner u. A. Lehmann, phys. stat. sol. (a) 46,  
451 (1978);  
dieses Heft
- (68) W. Göcke, dieses Heft
- (69) R.G.W. Wyckoff, Science 62, 496 (1925);  
Am. J. Sci. 11, 101 (1926)

# KRISTALLINE MODELLE DES GLASIGEN $\text{SiO}_2$ UND IHRE ÜBEREINSTIMMUNG MIT DEN ERGEBNISSEN DER RÖNTGENBEUGUNG

G. Herms und H. Steil

Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

## 1. Einleitung

Nahezu alle Autoren, die sich mit der Struktur des glasigen  $\text{SiO}_2$  beschäftigt hatten, fanden Ähnlichkeiten zu irgendeiner der kristallinen Modifikationen des  $\text{SiO}_2$  (1). Einige der Autoren interpretierten ihre Ergebnisse auf der Grundlage der Netzwerktheorie, indem sie kristallähnliche Komplexe im Netzwerk annehmen, z.B. (2,3), andere wiederum glaubten aus ihren Ergebnissen schließen zu können, daß sich Kieselglas aus kleinen Kristalliten mit ca. 10 - 20 Å Kantenlänge aufbaut, z.B. (4,5,6,). Demgegenüber konnten Mozzi und Warren (7) mit Hilfe der Paarverteilungsanalyse zeigen, daß im glasigen  $\text{SiO}_2$  ein regelloses Netzwerk im strengsten Sinne vorliegt, also ein Netzwerk, in dem benachbarte Tetraeder bis auf die Bedingung, daß der Si-O-Si-Bindungswinkel zwischen  $120^\circ$  und  $180^\circ$  liegen muß, völlig zufällig gegeneinander orientiert sind (näheres siehe (8)). Die Paarverteilungskurve, die Mozzi und Warren für ihr Netzwerk bis zu Abständen von 7 Å berechneten, stimmt im gesamten Bereich mit der experimentell ermittelten Verteilungskurve ausgezeichnet überein.

In der genannten Arbeit benutzten Mozzi und Warren den Formalismus der Paarverteilungsfunktionen, um durch trial-and-error die Abmessungen des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders mit den zugehörigen Abstandsschwankungen und die Winkelverteilungsfunktionen für die gegenseitige Verschwenkung und Verdrehung benachbarter Tetraeder zu finden. Derselbe Formalismus läßt sich aber auch verwenden, um für angenommene oder vorgegebene Modelle die zugehörigen Paarverteilungskurven zu berechnen. Durch den Vergleich solcher Kurven mit der experimentell ermittelten Paarverteilungskurve lassen sich ungeeignete Strukturmodelle schnell ausscheiden und Modelle, die anfangs nur eine mäßige Übereinstimmung liefern, schrittweise verbessern. In dieser



Weise verfahren bereits Kratky, Simons, Jagodzinski, sowie Richter und Mitarbeiter (9 - 12), wobei jedoch die Verteilungskurven der Modelle durch recht einfache mathematische Verfahren angenähert wurden (z.B. wurden die Schwankungen der einzelnen Abstände durch Dreiecke oder Rechtecke approximiert). Der Vergleich derartig berechneter Verteilungskurven mit der experimentellen Verteilungskurve erweist sich deswegen so schwierig, weil letztere durch den Abbrucheffekt verfälscht ist. Dieser äußert sich in einer Verbreiterung der Maxima, im Auftreten unechter Nebenmaxima und mitunter in merklichen Verschiebungen realer Maxima. (Ein Beispiel für den zuletzt genannten Effekt wird weiter unten vorgestellt.) Die Paarverteilungsfunktion von Mozzi und Warren bietet - ebenso wie die von Düring und Becherer (13) angegebene Verteilungsfunktion - den Vorteil, daß die durch den Abbrucheffekt entstehenden Veränderungen auch in der Modellverteilungskurve berücksichtigt werden. Erst dadurch wird der Vergleich der Verteilungskurven zu einer empfindlichen Strukturaufklärungsmethode.

Diese Methode wurde von uns zur Klärung der eingangs aufgeworfenen Frage, ob die Struktur des glasigen  $\text{SiO}_2$  einer der kristallinen Modifikationen ähnelt, eingesetzt.

## 2. Modellberechnungen

Die Paarverteilungsfunktionen der Modelle wurden auf zwei verschiedene Weisen berechnet:

1.) Es wurden Abstandswerte benutzt, die Nagasima (14) für die verschiedenen kristallinen Modifikationen angibt. Da außer den Abstandsverteilungen auch die Abstandsschwankungen und die Koordinationszahlen der einzelnen Abstandspaare angegeben waren, war es nur noch nötig, die Abstandsverteilungen mit den zugehörigen Paarfunktionen zu falten und die Gesamt-Paarverteilungsfunktion als Superposition der Einzelbeiträge zu berechnen. Bei der Berechnung der Paarfunktionen, mit deren Hilfe der Einfluß des Abbrucheffektes erfaßt wird, ist natürlich darauf zu achten, daß dieselbe Integrationslänge (d.h. also derselbe Wert  $s_{\text{max}}$  der Winkelvariablen) benutzt wird wie bei der Berechnung der experimentellen Paarverteilungsfunktion.

Ein Nachteil dieser Modelle besteht darin, daß die von Nagasima angegebenen Abstände nur bis  $r=5,1 \text{ \AA}$  reichen, die berechnete Paarverteilungskurve des Modells also an dieser Stelle abbricht. Doch selbst dann, wenn die von Nagasima angegebenen Listen erst bei größeren Abstandswerten enden würden, verbliebe ein weiterer Nachteil, nämlich der, daß sich die angegebenen Werte auf einen sehr großen Kristall beziehen, also nicht berücksichtigt wird, daß bei endlichen Kristalliten mit zunehmenden Abstandswerten die Zahl der größten Abstände wieder auf den Wert Null abnehmen muß.

2.) Der Berechnung der Paarverteilungskurven wurden etwa  $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$  große Kristallite zugrunde gelegt, die durch entsprechende Wiederholung der von Wyckoff (15) angegebenen Elementarzellen in x-, y- und z-Richtung erzeugt wurden. (Je nach der Kristallmodifikation umfassen diese Kristallite etwa 8, 18 oder 27 Elementarzellen.) Dadurch wird der Einfluß der Kristallitgröße auf die Abstandsverteilung etwa im richtigen Maße berücksichtigt; denn  $15 \text{ \AA}$  ist eine übliche Angabe für die lineare Ausdehnung der im Kieselglas vermuteten Kristallite.

Für die Atompaare Si-Si, Si-O und O-O wurden die Verteilungen der Abstände im idealen Gitter berechnet. Die im Kristallit vorliegenden Abstandsschwankungen wurden durch eine entsprechende Faltungsoperation berücksichtigt, wobei stark vereinfachend für alle Koordinationen die gleiche Schwankung angenommen und ihr Betrag so gewählt wurde, wie in (7) angegeben. Die auf diese Weise ermittelten Verteilungen wurden dann mit den zugehörigen Paarfunktionen gefaltet. Nach Wichtung mit den Atomformfaktoren  $f_{\text{Si}}(s=0)$  und  $f_{\text{O}}(s=0)$  und nach Division durch den jeweiligen Abstand erfolgte die Summierung aller Beiträge zur Paarverteilungsfunktion. Diese Berechnungen wurden durchgeführt für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Quarz,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cristobalit und  $\beta$ -Tridymit. Im Falle des  $\beta$ -Cristobalits wurde die sog. "ideale" Cristobalitstruktur mit gestreckten Si-O-Si-Bindungen sowie die von Nieuwenkamp (16) angegebene Struktur benutzt. Ein neueres Strukturmodell von Wright und Leadbetter (17) führte wegen seines komplizierten Aufbaus zu Schwierigkeiten und wurde daher nicht verwendet.

### 3. Ermittlung der experimentellen Paarverteilungskurve

Die Röntgenstreucurve des Kieselglases wurde mit Hilfe eines Horizontal- Zählrohrgoniometers HZG 3 in symmetrischer Durchstrahltechnik mit vorgeschaltetem ebenen LiF-Monochromator gewonnen. Es wurde Mo-K $\alpha$ -Strahlung benutzt. Die Röhrendaten waren 50 kV und 190 mA. Als Probe diente natürliches (aus Bergkristall in der Knallgasflamme erschmolzenes) Kieselglas des VEB Schott & Gen., Jena.

Um den zufälligen Fehler so weit wie möglich zu verringern, wurden 11 Streukurven mit insgesamt 640 000 Impulsen pro Meßpunkt gemessen und unter Einschaltung eines vertikalen Ausreißertests nach Plesch (18) zu einer Einzelstreucurve zusammengefaßt. Die experimentelle Streukurve wurde korrigiert auf Untergrundstreuung, streuendes Volumen und Absorption. Außerdem erfolgte eine Polarisationskorrektur und eine zusätzliche Absorptionskorrektur für die inkohärente Streuung (19). Die unabhängige Streukurve wurde nach den Näherungswerten von Hadju (20) für die kohärente und die inkohärente Streuung berechnet. Der Angleich an die unabhängige Streukurve erfolgte im Bereich 10 Å<sup>-1</sup> bis 11 Å<sup>-1</sup>.

Die radiale Verteilungsfunktion wurde durch Fouriertransformation der reduzierten Intensitätsfunktion

$$i(s) = \frac{I_{\text{kor}}(s) - I_u(s)}{g^2(s)}$$

im Bereich 0,24 Å<sup>-1</sup> bis 10,97 Å<sup>-1</sup> berechnet, wobei auf eine Dämpfung verzichtet wurde. Es bedeuten:

$I_{\text{kor}}(s)$  - korrigierte und normierte experimentelle Intensität

$I_u(s)$  - unabhängige Streukurve

$g(s)$  - Verschärfungsfunktion, hier  $g(s)=f_e(s)$  mittlerer Streufaktor eines Einzelelektrons der Probe.

Aus der radialen Verteilungsfunktion (RDF) läßt sich über die Beziehung

$$\text{PDF}(R) = \frac{\text{RDF}(R)}{2R} \cdot \pi$$

die Paarverteilungsfunktion (PDF) berechnen.



#### 4. Ergebnisse

Die experimentelle Paarverteilungskurve ist in Abb. 1 wie auch in den folgenden Abbildungen punktiert dargestellt. Wegen der von uns benutzten kleineren Integrationsgrenze sind die Maxima breiter als die der Paarverteilungskurve von Mozzi und Warren (7). Außerdem erscheint das zweite reale Maximum, das dem  $\overline{OO}$ -Abstand zuzuordnen ist, bei ca.  $2,4 \text{ \AA}$  anstatt bei  $2,6 \text{ \AA}$ . Diese Verschiebung erklärt sich, wie sich leicht zeigen läßt, aus der Überlagerung mit den Nebenmaxima der viel stärkeren Nachbarn bei  $1,6 \text{ \AA}$  und  $3,1 \text{ \AA}$ . Fehldeutungen können nur bei der konservativen, direkten Interpretation der Verteilungskurve entstehen. Wird die Auswertung nach Mozzi und Warren durchgeführt, stört die Verschiebung ebenso wenig wie die etwas größere Breite der Maxima. Das Modell des völlig regellosen kontinuierlichen Netzwerkes führt auch bei den hier vorgestellten Messungen zu einer theoretischen Paarverteilungskurve (siehe die glatte Kurve in Abb. 1), die mit der experimentellen Paarverteilungskurve ausgezeichnet übereinstimmt. Die ersten sechs realen Maxima zeigen bezüglich der Lage nahezu vollständige Koinzidenz. Die mit  $r$  zunehmende Abweichung in der Höhe der Ordinaten ist auf Grund der Tatsache zu erwarten, daß im Modell größere Abstände als  $\text{SiO}$  in 3. Koordination nicht betrachtet werden. Uhlmann dehnte die Modellberechnung zu größeren Abständen aus und fand auch im Bereich  $r > 6 \text{ \AA}$  eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell des völlig regellosen kontinuierlichen Netzwerkes und dem Experiment (21).

Die mit den Werten von Nagasima berechneten Paarverteilungskurven sind in Abb. 2 als glatt durchgezeichnete Kurven dargestellt. Sie sind - wie bereits erwähnt - nur bis zu dem bei  $5 \text{ \AA}$  liegenden Maximum auswertbar. Die sich für  $r > 5,5 \text{ \AA}$  anschließende Folge von kleinen Maxima sind Abbruchschwingungen, im wesentlichen die rechtsseitigen Nebenmaxima des bei  $r = 5 \text{ \AA}$  liegenden kräftigen Maximums. Die Übereinstimmung mit der Paarverteilungskurve des Kieselglases (punktiert) ist schlecht. Während diese im auswertbaren Bereich 5 reale Maxima aufweist, besitzen die Paarverteilungskurven aller 4 Kristallmodifikationen 6 deutliche Maxima. Da die ersten beiden Maxima bei  $1,6 \text{ \AA}$

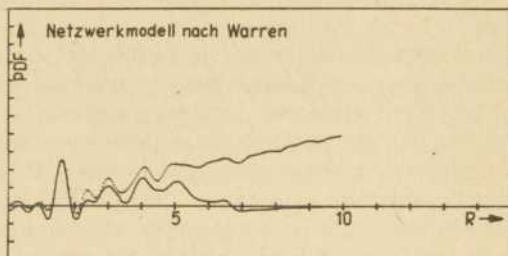


Abb. 1: Experimentelle Paarverteilungskurve (punktiert) und Paarverteilungsfunktion des regellosen Netzwerkmodells (glatte Kurve)

und rund  $2,5 \text{ \AA}$  die Abmessungen des Tetraeders widerspiegeln und im Glas wie im Kristall übereinstimmen sollten, können nur die bei größeren  $r$ -Werten liegenden Maxima etwas über die Verknüpfung der Tetraeder aussagen. Während die genannten beiden Maxima einigermaßen gut übereinstimmen, ist das bei etwa  $3,1 \text{ \AA}$  liegende Maximum der kristallinen Modelle wesentlich schärfer als das entsprechende Maximum der experimentellen Paarverteilungskurve. Da es sich hier um den Si-Si-Abstand handelt, zeigt diese Tatsache, daß der Si-O-Si-Bindungswinkel im Glas stark variieren muß. Keines der 4 kristallinen Modelle ist in der Lage, das bei  $4,1 \text{ \AA}$  gemessene Maximum zu erklären. Selbst dann, wenn man annimmt, daß im Glas eine stark verwackelte und verzerrte Kristallstruktur vorliegt - was sich in einer mit  $r$  zunehmenden Verbreiterung der Maxima äußern würde -, ist nicht zu erwarten, daß die beiden im Bereich von  $3,7 \text{ \AA}$  bis  $4,3 \text{ \AA}$  liegenden beiden Maxima zu einem symmetrischen Maximum verschmelzen könnten, wie es im Experiment gefunden wird.

In Abb. 3 sind die Paarverteilungskurven für die rund  $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$  großen Kristallite wiedergegeben. Um den Vergleich zu Abb. 2 zu erleichtern, entsprechen die ersten vier Modelle einander (z.B. gibt sowohl 2a als auch 3a die Verhältnisse für die Struktur des  $\alpha$ -Quarzes wieder). Zusätzlich sind in Abb. 3e die Paarverteilungskurve für  $\beta$ -Quarz und in Abb. 3f die Paarverteilungskurve für  $\beta$ -Cristobalit nach Nieuwenkamp (16) dargestellt.

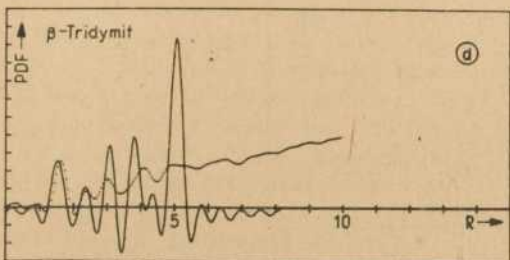
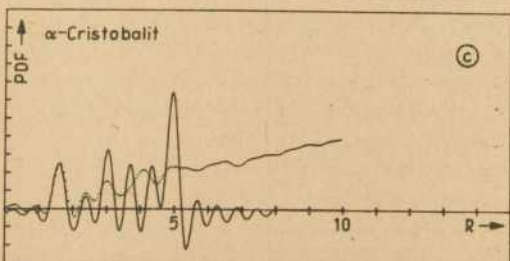
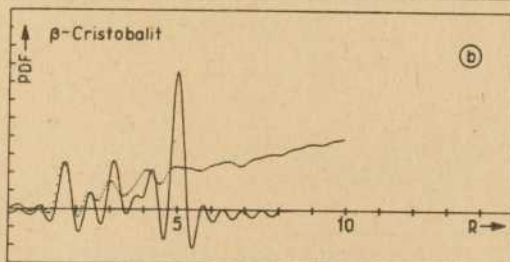
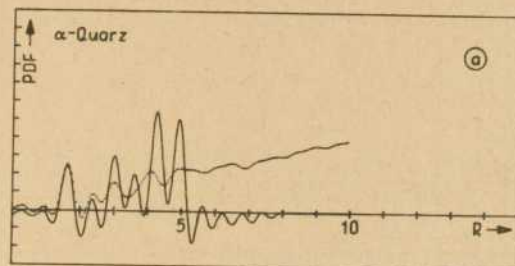


Abb. 2a - d:  
 Paarverteilungskurven der kristallinen Modelle nach  
 Nagasima  
 (glatte Kurven)



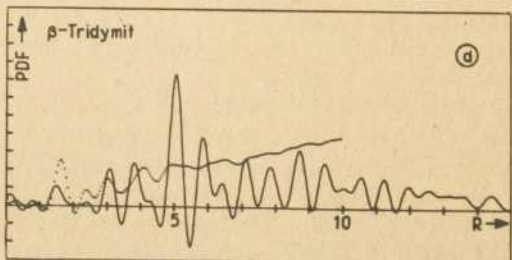
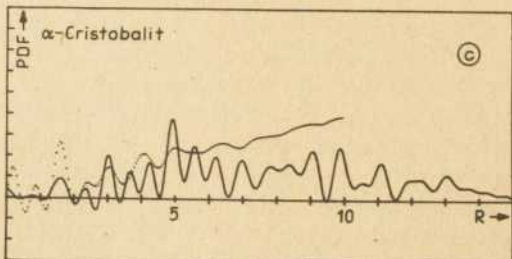
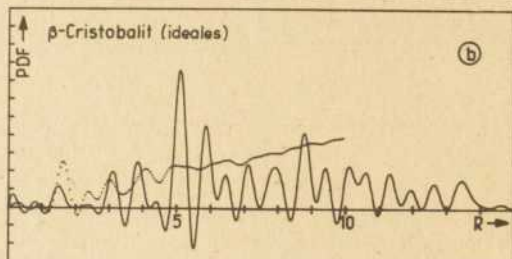
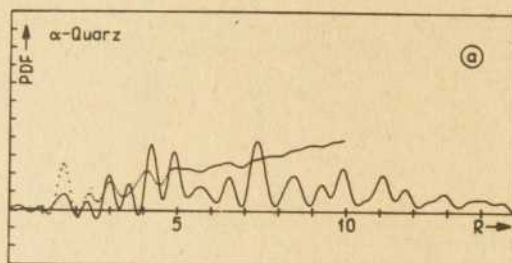


Abb. 3a - d:

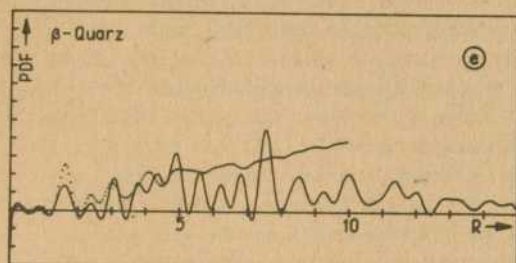
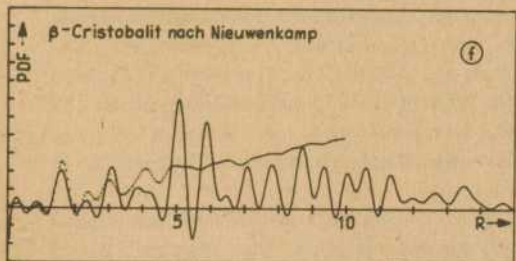


Abb. 3a - f:  
 Paarverteilungskurven der Kristallitmodelle nach Wyckoff (15) (glatte Kurven).



Anzahl der betrachteten Elementarzellen  
 a) 27  
 b) 8  
 c) 18  
 d) 18  
 e) 27  
 f) 8

Die Paarverteilungskurven der Kristallitmodelle reichen bis 15 Å und nehmen dort den Wert Null an. Die Kristallite werden also gleichsam als isoliert betrachtet; interkristallitische Atomabstände, die notwendigerweise inkohärent sind und einen mit  $r$  monoton ansteigenden Beitrag liefern würden, bleiben unberücksichtigt. Beim Vergleich mit der experimentellen Paarverteilungskurve muß außerdem noch beachtet werden, daß die Absoluthöhe der Kristallitmaxima wegen der Normierungen, die bei den Faltungsoperationen vorgenommen wird, nicht stimmen muß. Aus beiden Gründen darf für einen Vergleich der Modellkurven mit der experimentellen Kurve nur die Lage der Maxima, nicht aber ihre Höhe herangezogen werden. Die durchgehend starke Differenzierung der Modellkurven bis zu  $r=15$  Å ist eine Folge der einfachen Annahmen über die Streuung der Abstände und nicht unbedingt ein Gegenargument gegen die Kristallhypothese. Die Annahme einer mit  $r$  zunehmenden Streuung der Abstände würde zweifelsohne in dieser Hinsicht eine größere Annäherung an das experimentelle Ergebnis bringen.

Während die Paarverteilungskurve des Kieselglases im Bereich bis  $6,5 \text{ \AA}$  sechs deutliche Maxima aufweist, haben die Paarverteilungskurven der Kristallitmodelle acht Maxima innerhalb dieses Bereiches. Die weiter oben getroffene Feststellung, daß das Maximum bei  $4,1 \text{ \AA}$  durch keine der kristallinen Modifikationen erklärt werden kann, wird auch durch die in Abb. 3 dargestellten Modellkurven bestätigt. Am ehesten könnte noch bei der  $\beta$ -Cristobalit-Struktur nach Nieuwenkamp davon die Rede sein, daß zwei unmittelbar nebeneinanderliegende Maxima bei entsprechenden Gitterverzerrungen zu einem Maximum bei  $4,1 \text{ \AA}$  verschmelzen könnten (Abb. 3f). Zusätzlich zeigt sich aber bei allen Kristallitmodellen, daß der Verlauf zwischen  $5,5 \text{ \AA}$  und  $7 \text{ \AA}$  ein völlig anderer ist als in der experimentellen Paarverteilungsfunktion. Kein Kristallitmodell kann verständlich machen, warum bei  $6,5 \text{ \AA}$  ein Maximum und bei  $5,6 \text{ \AA}$  ein Minimum gefunden wird. Die Struktur nach Nieuwenkamp macht hierin keine Ausnahme.

Es verbleibt die Frage, ob möglicherweise das von Hübner (22) vorgeschlagene Zwischenordnungsmodell die Struktur des amorphen  $\text{SiO}_2$  besser beschreiben kann als die bisher behandelten kristallinen Modelle. Nach dem Zwischenordnungsmodell sollen in der Glasstruktur neben einem amorphen Anteil auch die wichtigsten kristallinen Modifikationen vorliegen, wobei deren Anteile gleich groß sein sollen (23).

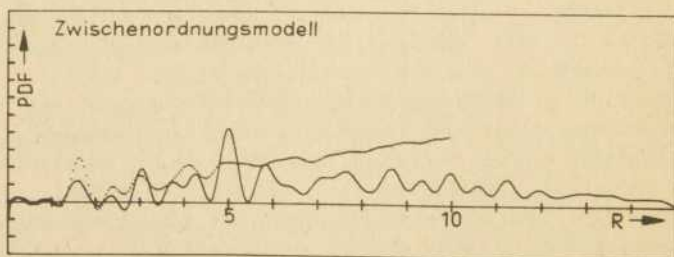


Abb. 4: Paarverteilungskurve des Zwischenordnungsmodells nach Hübner (22) im Vergleich zur experimentellen Paarverteilungskurve (punktiert)



Es war zu überprüfen, ob durch die Überlagerung der Paarverteilungsfunktionen der verschiedenen kristallinen Modifikationen und des Netzwerks die experimentelle Paarverteilungsfunktion besser angenähert werden kann als durch die Paarverteilungsfunktion des Netzwerks allein. Zu diesem Zweck wurden die in Abb. 3a, 3c, 3d, 3e und 3f dargestellten Verteilungskurven der kristallinen Modelle überlagert. Die sich ergebende Verteilungskurve (Abb. 4) zeigt besonders im Bereich  $3,5 \text{ \AA}$  bis  $4,5 \text{ \AA}$ , aber auch um  $6 \text{ \AA}$  herum starke Abweichungen vom experimentellen Verlauf. Die zusätzliche Berücksichtigung des amorphen Anteils könnte diese Abweichung etwas verringern, aber nicht grundsätzlich beseitigen.

#### 4. Zusammenfassung

1.) Weder die mit den Werten von Nagasima berechneten Paarverteilungsfunktionen, noch die Paarverteilungsfunktionen der Kristallitmodelle stimmen ausreichend mit der Paarverteilungsfunktion des Kieselglases überein. Die Nahordnung des glasischen  $\text{SiO}_2$  kann auf keine der angegebenen Kristallstrukturen zurückgeführt werden.

2.) Auch das Zwischenordnungsmodell liefert keine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.

3.) Die experimentelle Paarverteilungskurve wird durch die Paarverteilungskurve eines im strengsten Sinne regellosen Netzwerks überzeugend gut wiedergegeben. Dieses Modell ist bei der Interpretation der Nahordnungsstruktur des Kieselglases allen kristallinen Modellen vorzuziehen.

## 5. Literatur

- (1) A.C. Wright,  
Adv. Struct. Res. Diff. Meth. 2, 1 (1974), Tabelle S. 64
- (2) G. Hartleif,  
Z. anorg. Chem. 238, 353 (1938)
- (3) L. Cartz,  
Z. Kristallogr. 120, 241 (1964)
- (4) J.T. Randall, H.P. Rooksby u. B.S. Cooper,  
Z. Kristallogr. 75, 196 (1930)
- (5) N. Valenkov u. E. Porai-Koshits,  
Z. Kristallogr. 95, 195 (1936)
- (6) J. Karle u. J. Konnert,  
Trans. ACA 10, 29 (1974)
- (7) R.L. Mozzi u. B.E. Warren,  
J. Appl. Crystallogr. 2, 164 (1969)
- (8) G. Herms u. H. Steil,  
in diesem Band
- (9) O. Kratky,  
Physik. Z. 34, 482 (1933);  
Monatshefte Chem. 7, 311 (1946)
- (10) L. Simons,  
Soc. Sci. Fennica, Com. Phys.-Math. 10, 1 (1940)
- (11) H. Jagodzinski,  
Z. Naturforschg. 2a, 465 (1947)
- (12) H. Richter, G. Breitling u. F. Herre,  
Z. angew. Phys. 8, 433 (1956)
- (13) G. Becherer u. O. Düring,  
in "Neuere Entwicklungen der Physik", Berlin 1974,  
S. 152 - 161
- (14) N. Nagasima,  
J. Appl. Phys. 43, 3378 (1972)
- (15) R.G.W. Wyckoff,  
Crystall Structures, Volume 1, New York 1963
- (16) W. Nieuwenkamp,  
Z. Kristallogr. 96A, 454 (1937)
- (17) A.C. Wright u. A.J. Leadbetter,  
Phil. Mag. 31, 1391 (1975)

- (18) R. Plesch,  
Siemens-Analysentechn. Mitteilungen Nr. 10 (1972)
- (19) F. Hadju u. G. Palinkas,  
J. Appl. Cryst. 5, 395 (1972)
- (20) F. Hadju,  
Acta Cryst. A28, 250 (1972)
- (21) D.R. Uhlmann,  
pers. Mitteilung auf dem I. Internationalen Otto-Schott-  
Kolloquium in Jena, Juni 1978
- (22) K. Hübner u. A. Lehmann,  
phys. stat. sol.(a)46, 451 (1978);  
dieses Heft
- (23) K. Hübner,  
Diskussionsbemerkung auf der III. Arbeitstagung "Struktur-  
untersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristalli-  
nen Stoffen", 24. - 26. April 1979, Rostock





## DIE MIKROSTRUKTUR DES KIESELGLASES

W. Göcke, N. Enenkel, R. Kranold

Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

### 1. Einführung

Die systematische Untersuchung der Mikrostruktur einkomponentiger Gläser ist für praktische Anwendungen bedeutungsvoll, die zur Entwicklung streuverlustarmer, möglichst homogener Gläser für optische Zwecke bis hin zur Entwicklung von Faseroptiken für Nachrichtenübermittlungssysteme führen (siehe z. B. (1), (2)). Darüber hinaus sind die Untersuchungen von theoretischem Interesse, um Erkenntnisse über die Schwankungserscheinungen in unterkühlten Flüssigkeiten zu gewinnen.

Für gewisse Anforderungen der Optik werden Gläser mit geringen Intensitätsverlusten durch Absorption und Streuung benötigt. Im allgemeinen sind heute zwar noch Verunreinigungen, insbesondere mit Ionen der Übergangsmetalle, oder Phasentrennungserscheinungen die vorherrschenden Ursachen derartiger Verluste (1), sie können prinzipiell aber weitgehend unterdrückt oder gar vermieden werden (ein Beispiel führen (3), (44) (45) an). Es verbleiben Verluste, die sich durch Streuung an Brechzahl-Inhomogenitätsbereichen ergeben, deren Entstehung auf thermische Dichte- und Konzentrationsschwankungen (letztere nur bei mehrkomponentigen Gläsern) zurückzuführen ist und die lineare Abmessungen von einigen  $10 \text{ \AA}$  bis zu einigen  $10^3 \text{ \AA}$  und mehr besitzen. Es handelt sich hierbei um Fluktuationen, die bei einer fiktiven Einfriertemperatur während des Erstarrungsvorganges des Glases fixiert worden sind. An der Schwächung des Lichts während des Durchgangs durch das Glas ist der Anteil der Rayleigh-Streuung, die mit  $1/\lambda^4$  zu größeren Wellenlängen  $\lambda$  hin abnimmt, im Vergleich zur Brillouin- oder Raman-Streuung am größten. Abb. 1 zeigt die Größe dieser Rayleigh-Streuerverluste an einem Glas aus geschmolzenem Quarz im Vergleich zu denen an einem Natrium-Kalk-Glas und an flüssigem  $\text{CCl}_4$  (nach (4), aus (1)).

Vielfältig sind die experimentellen Beobachtungen und ihre

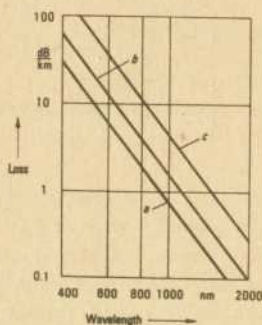


Abb. 1: Transmissionsverluste durch Rayleigh-Streuung in einem Glas aus hochreinem, geschmolzenem Quarz (a), in einem Natrium-Kalk-Glas (b) und in flüssigem  $\text{CCl}_4$  (c) (nach (4), aus (1)).

Deutungen zur Struktur der Gläser. Nach den ersten Beugungsuntersuchungen an Gläsern wurde - vor allem wegen des Nichtbeobachtens einer Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) - lange Zeit vom Glas als einem kontinuierlichen Medium gesprochen (Warren, 1937 (5)). Dies galt insbesondere für solche einkomponentigen Gläser wie das Kieselglas. Neuere Ergebnisse führten aber zu der Auffassung, daß selbst die "einfachsten" einkomponentigen Gläser vom Typ des Kieselglases eine Mikrostruktur aufweisen, die zwar nicht aus diskreten Gebieten mit definierten Phasengrenzen besteht, aber durch örtliche Fluktuationen der Dichte bzw. Elektronendichte oder Brechzahl charakterisiert werden kann ((3), (6)-(13)) und somit kaum als kontinuierlich zu bezeichnen wäre (14). Während es gegenwärtig jedoch möglich ist, aus der radialen Verteilungsfunktion der Elektronendichte (erhalten aus Röntgen-Beugungsexperimenten) oder der Atomdichte (erhalten aus Neutronen-Beugungsexperimenten) ein eindimensionales Bild der atomaren Nahordnung in einem Bereich von etwa 1 bis  $10 \text{ \AA}$  zu gewinnen, besteht hingegen wenig Aussicht (Zarzycki (7)), den Nahbereich jemals jenseits etwa  $20 \text{ \AA}$  untersuchen und ein Modell mit einer Ordnung von "mittlerer Reichweite" konstruieren zu können, einem Bereich, der in Gläsern sicher für viele charakteristische Erscheinungen verantwortlich ist. Wegen des Fehlens eines derartigen, über die Nahordnung hinausgehenden Strukturmodells für die Gläser würden in der Glaswissenschaft, schreibt Zarzycki, immer noch die globalen Beschreibungen wie "zufällig angeordnetes Netzwerk", "Kristallite", "parakristal-

line Bereiche", "cluster" oder andere verwendet.

## 2. Elektronenmikroskopische Hinweise auf eine Mikrostruktur im $\text{SiO}_2$ -Glas

Eine ganze Anzahl von elektronenmikroskopischen Beobachtungen in direkter Transmission schienen darauf hinzudeuten, daß auch in einkomponentigen Gläsern, wie dem  $\text{SiO}_2$ -Glas oder  $\text{GeO}_2$ -Glas (Prebus, Michener, 1954; Zarzycki, Mezard, 1962; Oberlies, 1966; de Neufville, 1969; Zarzycki, 1970; (15)-(19)), eine Mikrostruktur vorliegt, die aus Granula (Körnchen) der Abmessungen von 30 Å bis zu 100 Å, bzw. gar bis zu 2000 Å (17) besteht. Zarzycki ((19), (20)) führt den im Elektronenmikroskop beobachteten Kontrast darauf zurück, daß entweder eine Orientierungs-Unordnung von nichtkristallinen, bzw. parakristallinen "Domänen" mit Abmessungen von 30-100 Å vorliege, wobei deren Ordnung genügend gestört sei, so daß keine Bragg-Reflexe entstehen könnten, oder daß er die Folge der Unregelmäßigkeit der Bruchoberfläche sei, die durch die Existenz der Domänenstruktur hervorgerufen würde. Abb. 2 gibt eine der als Transmissionsaufnahmen an glasigem  $\text{SiO}_2$  erhaltenen Strukturen wieder.



Abb. 2: Elektronenmikroskopische Transmissionsaufnahme von glasigem  $\text{SiO}_2$  (aus (19)).

( ————— = 1000 Å )

In umfangreichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen griffen Seward und Uhlmann (1972 (21)) die Frage nach einer eventuell vorhandenen Mikrostruktur im Kieselglas wieder auf. Wie die Ergebnisse zeigten, beobachteten die Autoren in keinem



Fall eine derartig wohldefinierte Granularstruktur wie in der Literatur beschrieben. Alle von ihnen - wenn überhaupt - beobachteten Unregelmäßigkeiten seien nicht submikroskopische, charakteristische Volumeneigentümlichkeiten des  $\text{SiO}_2$ -Glasses, sondern im Verlauf des Präparationsprozesses verursachte Artefakte, also künstlich hervorgerufene Schädigungen der Oberfläche, die völlig beseitigt werden konnten, wenn die Präparationsmethode oder die Unterlage geändert wurden. Insbesondere sprach gegen das Vorliegen einer inneren Mikrostruktur auch, daß die Unregelmäßigkeiten sich selbst bei ausgedehnter Temperaturbehandlung in der Nähe des Glastransformationsbereichs nicht änderten, wo ansonsten Änderungen der Dichtefluktuationen erwartet würden. - Die Autoren zeigten weiterhin, daß die Elektronendichteunterschiede zwischen den "parakristallinen Granula" und den amorphen Bezirken, die vorliegen müßten, um im Elektronenmikroskop einen beobachtbaren Kontrast verursachen zu können, eine Röntgen-Kleinwinkelstreuung von einer Intensität bewirken würden, die um 1 bis 3 Größenordnungen diejenigen Werte übertrifft, die experimentell bei RKWS-Untersuchungen gefunden werden oder die von der thermodynamischen Schwankungstheorie für einen isotropen Körper vorhergesagt werden.

Während also die elektronenmikroskopischen Transmissionsaufnahmen von Zarzycki und anderen für das Vorhandensein einer Domänenstruktur im Kieselglas sprechen, geben die Untersuchungen von Seward und Uhlmann hierfür keinen Anhaltspunkt, sondern erklären die beobachteten Transmissionskontraste anderweitig.

### 3. Strukturmodelle des $\text{SiO}_2$ -Glasses im Bereich mittlerer Entfernung

Mehrfach wurde versucht, für das  $\text{SiO}_2$ -Glas ein Strukturmodell auch für einen Bereich mittlerer Reichweite, jenseits der Nahordnung aufzustellen und mit Beugungsdaten und elektronenmikroskopischen Ergebnissen in Einklang zu bringen. Warren (1937 (5)) hatte die Möglichkeit erörtert, das Röntgenbeugungsdiagramm von glasigem  $\text{SiO}_2$  mit Hilfe eines Kristallitmodells zu erklären. Er schrieb hierbei das diffuse Röntgenbeugungsmaximum dem intensivsten Bragg-Reflex des Kristobalits

zu, der auf Grund der geringen Kristallitgröße stark verbreitert wäre. Die sich unter diesen Voraussetzungen ergebende mittlere Kristallitgröße berechnete er zu  $7,7 \text{ \AA}$ . Wenn dieses Kristallitmodell zuträfe, müßte weiterhin durch die genannten  $7,7 \text{ \AA}$  großen Kristallite eine beobachtbare Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) hervorgerufen werden. Da es nicht gelang, diese Streuung zu beobachten, schlußfolgerte Warren, daß das  $\text{SiO}_2$ -Glas im wesentlichen kontinuierlich sei und nicht aus diskreten, geordneten Bereichen mit definierten Grenzen oder aufgebrochenen Bindungen bestehe. Bienenstock und Bagley (1966 (22)) griffen dieses Problem erneut auf: Sie berechneten zu zwei Kristallitmodellen die Intensitäten der RKWS, die eine obere Grenze für die tatsächliche Streuung darstellen sollten, wobei die Kristallite derartig bestimmt und angeordnet wurden, daß die mittlere Dichte des "Modellglases" der des glasigen  $\text{SiO}_2$  entspricht.

Das erste der beiden ihren Rechnungen zugrunde liegenden Modelle der Struktur des Kieselglases besteht aus einer zufälligen, aber relativ dicht gepackten Anordnung von kugelförmigen, leeren Schalen in einer sonst homogenen Matrix. Der innere Radius  $r_1$  der Kugelschalen beschreibt die aus Röntgen-daten abgeleitete Kristallitgröße; diesem Bereich und der Restmatrix werden die Dichte  $\rho_c = \rho_m = 2,3 \text{ g/cm}^3$  des kristallinen  $\text{SiO}_2$  (Kristobalit) zugeschrieben. Der äußere Radius  $r_2$  der Kugelschalen wird durch die Packungsdichte des gewählten Modells bestimmt und dadurch, daß die über das gesamte Glas gemittelte Dichte dem experimentell ermittelten Wert  $\rho_a = \bar{\rho} = 2,2 \text{ g/cm}^3$  entsprechen muß. Die leeren Kugelschalen entsprechen einem  $\rho_m = 0$ . Abb. 3a zeigt ein Modell, und Abb. 3b zeigt die Elektronendichteverteilung durch derartige Bereiche. Modellrechnungen wurden für verschiedene  $r_1$  und verschiedene  $\rho_a / \rho_c$ -Verhältnisse ausgeführt.

Das zweite der den Rechnungen zugrunde liegende Strukturmodelle ist ein Hohlraummodell: Kristallite von einer Größe  $L$ , die etwa der von Warren angenommenen entspricht, berühren sich teilweise gegenseitig und schließen (kugelförmige) Hohlräume im Gefüge ein, deren Radius  $r_v$  durch das durchschnittliche Kristal-

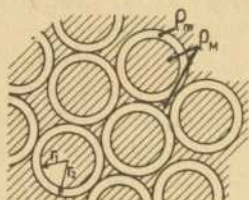


Abb. 3a:  $\text{SiO}_2$ -Glas-Modell (nach (22) und (7)) der zufälligen, dichtgepackten Anordnung von Kugelschalen der Radien  $r_1$  und  $r_2$ . (aus (7))

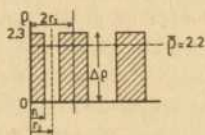


Abb. 3b: Elektronendichteverteilung (Abb. aus (7)) durch eine Modellstruktur wie in 3a, mit Lichtwerten nach (22): Kugelschalendichte  $\rho_m = 0$ , Dichten der Kristallite und der Restmatrix  $\rho_c = \rho_m = 2,3 \text{ g/cm}^3$ , mittlere Glasdichte  $\rho_a = \bar{\rho} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ .

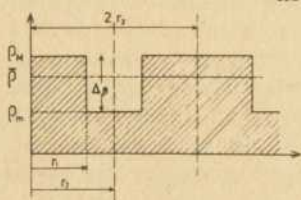


Abb. 3c: Elektronendichteverteilung (Abb. aus (7)) durch eine Modellstruktur wie in 3a, mit Lichtwerten nach (7): Mittlere Glasdichte  $\rho_a = \bar{\rho} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ , Dichte der Kugelschalen  $\rho_m$ , Dichte der inneren Kugel und der Restmatrix  $\rho_m$ , mit  $\rho_m > \bar{\rho} > \rho_m > \rho$ .

litvolumen  $L^3$  und das Dichteverhältnis  $\rho_a / \rho_c$  bestimmt wird. Modellrechnungen wurden für unterschiedliche Kristallitgrößen  $L$  und verschiedene Dichteverhältnisse ausgeführt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen mit dem Kugelschalenmodell zeigen, daß die berechneten Streuintensitäten sehr stark von der gewählten Kristallitgröße und dem relativen Dichteverhältnis von Glas und Kristallit,  $\rho_a / \rho_c$ , abhängen. Mit der von Warren angenommenen Kristallitgröße und einem  $\rho_a / \rho_c = 2,2 / 2,3$  liegt die berechnete Streuintensität bei kleinen Streuwinkeln in der Größenordnung der experimentell gefundenen Streuinten-



sität (Weinberg 1962, 1963 (8)), bei größeren Streuwinkeln um etwa eine Größenordnung niedriger. Abb. 4 gibt ein Beispiel der Modellrechnungen im Vergleich zu den experimentell gefundenen Intensitäten von Weinberg. Die theoretischen Intensitätswerte des Hohlkugelmodells sind bei einer Größe der "Kristallite" von etwa  $L = 8 \text{ \AA}$  (etwa eine Einheitszelle) von der gleichen Größenordnung wie die experimentell gemessenen Streuintensitäten (Abb. 5). - Wesentlich größere Kristallite, beispielsweise mit Abmessungen, wie sie der auf elektronenmikroskopischen Transmissionsaufnahmen beobachteten Granularstruktur entsprechen, ergeben bei beiden Modellen eine um Größenordnungen höhere Streuintensität.

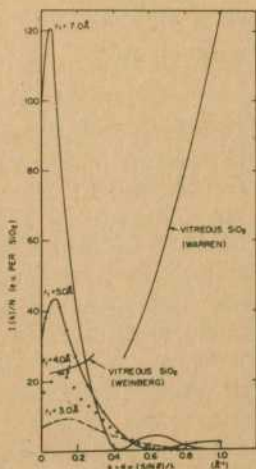


Abb. 4: Berechnete Intensitäten für ein Kugelschalenmodell des  $\text{SiO}_2$ -Glasses, nach Abb. 3a, mit  $Q_A/Q_C = 2,2/2,3$  und mit verschiedenen Kugelradien  $r_1$ , sowie am Kieselglas gewonnene experimentelle Daten (aus (22)).



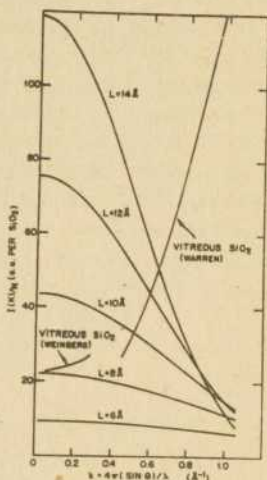


Abb. 5: Berechnete Intensitäten für ein aus kugelförmigen Hohlräumen bestehendes Modell des  $\text{SiO}_2$ -Glasses, mit  $Q_A/Q_C = 2,2/2,3$  und verschiedenen Kristallitgrößen (aus (22)). Das in der Abszisse der Abb. 4, 5 und 6 dargestellte  $k$  entspricht dem Betrag des Streuvektors  $\vec{s}$  im Text.

Die beiden aufgeführten Kristallitmodelle ergeben somit trotz ihrer groben, stark vereinfachten Struktur (leere Kugelschalen, gleichgroße sich berührende Kristallite mit kugelförmigen Zwischenhohlräumen) eine RKWS, die bezüglich der Intensität von der Größenordnung der experimentell beobachteten ist. Sie würden damit die Gültigkeit der Kristallitmodellvorstellungen nicht ausschließen, andererseits aber auch nicht unterstützen. Die Autoren selbst akzeptieren das Kristallitmodell nicht. - Natürlich sind die von Bienenstock und Bagley entwickelten Modelle, die zur Berechnung der oberen Grenze der Streuintensität entworfen worden sind, nicht sehr realistisch. Die Struktur derartiger Modelle würde eher die eines Kieselgels darstellen.

Zarzycki (1974 (7)) erweiterte das Modell von Bienenstock und Bagley für größere Domänen von 15 bis 75 Å Radius und versuchte, es mit der von ihm vertretenen Domänenstruktur des  $\text{SiO}_2$ -Glasses in Übereinstimmung zu bringen. Wie bei Bienenstock besteht das Modell aus einer relativ dichten Packung von kugelschalenförmigen Einheiten mit dem Radius  $r_2$ , wobei hier aber

die Schalen nicht leer sind, also  $\rho_m > 0$  ist (s. Abb. 3c). Die inneren Kugeln mit dem Radius  $r_1$  sowie die Räume zwischen den Hohlkugeln besitzen eine Dichte  $\rho_M$ , mit  $\rho_M > \rho_m > 0$ . Als mittlere Dichte wurde die des glasigen  $\text{SiO}_2$  mit  $\bar{\rho} = 2,2 \text{ g/cm}^3$  verwendet. Bei den Modellrechnungen wurde für verschiedene Radienverhältnisse  $r_1/r_2$  und Radien  $r_2$  von 15 bis 75 Å die Dichteabweichung  $\Delta\rho = \rho_M - \rho_m$  berechnet, die dem experimentell gefundenen Wert für die RKWS-Intensität ((8), (23)) von  $I(0) = 23 \text{ El. -Einh./V}_{\text{SiO}_2}$  entsprechen würde (Abb. 6).

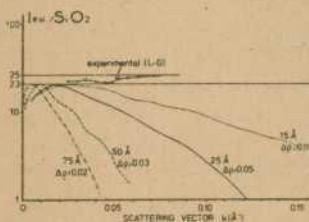


Abb. 6: Berechnete Modellstreu曲ven, dem Modell Abb. 3s, 3c und dem thermodynamischen Schwankungsniveau entsprechend, mit  $r_1/r_2=0,5$  und den angezeigten Werten  $r_2$  und  $\Delta\rho$  (aus (7)).

- Wie die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen, lässt sich also bei ausreichend geringen Elektronendichtedifferenzen auch die Streuung größerer Bereiche als in den Rechnungen von Warrer sowie Bienenstock und Bagley in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bringen.

Die Existenz eines kleinen Maximums in den experimentellen Streuwerten von Levelut und Guinier, das die Autoren selbst für nicht real gehalten und durch das sie eine gerade Linie gezogen hatten, scheint Zarzycki überzubewerten (7): Er ordnet ihm bevorzugte Fluktuationen der Abmessungen  $r_2=15$  bis  $25 \text{ Å}$  und somit Domänengrößen von 30 bis  $50 \text{ Å}$  zu und sieht durch diese die Existenz von Domänen bestätigt, die in elektronenmikroskopischen Transmissionsaufnahmen erkennbar seien.

Die als Modellparameter von Zarzycki erhaltenen geringen Dichteunterschiede dürften in den elektronenmikroskopischen

Transmissionsaufnahmen nach den Ergebnissen von Seward und Uhlmann (21) nur einen nicht mehr beobachtbaren Kontrast hervorrufen. Aus diesem Grunde ordnet Zarzycki selbst den tatsächlich beobachteten Kontrast einem Phaseneffekt zu, der durch die Unebenheit der Bruchoberfläche hervorgerufen wird. Wahrscheinlich würde ein Brechen des Glases entlang einem Wege geringster atomarer Kohäsionskräfte erfolgen, der beim Modell innerhalb der Kugelschalen geringerer Dichte verläuft (Abb. 7).

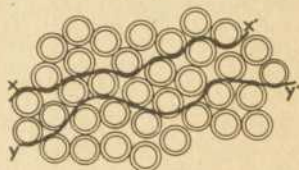


Abb. 7: Zwei mögliche, die Volumenstruktur im Glas aufzeigende Bruchwege (nach Zarzycki, aus (7)).

In diesem Sinne würde also die feinste jeweils beobachtbare Oberflächenstruktur des Bruches entlang  $x-x'$  die im Glas vorliegende Volumenstruktur widerspiegeln. Möglicherweise auch würden die Wege geringerer Dichte, die sich aus diesen Fluktuationen ergeben, die geschlossenen sogenannten Griffithschen Taschen in glasigen Materialien darstellen (7).

Auch Zarzyckis Modell gestattet also ähnlich Bienenstocks und Bagleys Modell eine Abschätzung der zu erwartenden Intensitätswerte der RKWS eines Kugelschalenmodells; es stellt gegenüber letzterem eine gewisse Verfeinerung dar, indem insbesondere die grobe Näherung der leeren Kugelschalen vermieden und die Elektronendichtedifferenzen  $\Delta\rho$  verwendet werden, die den experimentell beobachteten Streuintensitätswerten  $I(0)$  entsprechen. Jedoch erscheinen die Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen und das Schlußfolgern auf bestimmte Domänengrößen als keinesfalls zwingend.

#### 4. Zur Fluktuationsstruktur des Kieselglases

In einphasigen einkomponentigen Gläsern wie dem  $\text{SiO}_2$ -Glas rufen thermische (Konfigurations-) Fluktuationen der Dichte



bzw. der Brechzahl eine RKWS und eine Lichtstreuung hervor, in einphasigen mehrkomponentigen Gläsern tragen zusätzlich auch noch thermische Konzentrationsschwankungen zur Streuung bei. Es handelt sich hierbei um Fluktuationen, die während des Abkühlvorganges bei einer fiktiven Einfriertemperatur  $T_f$  innerhalb des Glastransformationsbereichs fixiert worden sind. Thermische Dichtefluktuationen und thermische Konzentrationsfluktuationen; hier vor allem superkritische Fluktuationen, können experimentell voneinander unterschieden werden, wenn temperaturabhängige Meßreihen der winkelabhängigen Streuintensität aufgenommen werden (s. z.B. (6), (24)-(29)). Da das  $\text{SiO}_2$ -Glas ein Einkomponentenglas ist, können im Sinne der Theorie (Debye 1959; s. z.B. (24), (30)) keine thermischen Konzentrationsfluktuationen eines Bestandteils und insbesondere keine superkritischen Schwankungen auftreten. Deshalb werden derartige Fluktuationen im folgenden in Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Struktur des  $\text{SiO}_2$ -Glasses nicht weiter erörtert,

Die thermischen Dichtefluktuationen sind in den Röntgenbeugungskurven durch den Winkelbereich bei sehr kleinen Streuwinkeln unterhalb des ersten amorphen Beugungsmaximums gekennzeichnet, in dem die Streuintensität praktisch nicht mehr winkelabhängig ist und der Verlauf der Streuintensitätskurve asymptotisch dem Intensitätswert beim Winkel Null,  $I(0)$ , zustrebt. Bei noch kleineren Beträgen des Streuvektors  $\vec{s}$ ,

$s = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2}$ ,  $\theta$  - Streuwinkel, wie sie dem experimentell zugänglichen Lichtstreuungsbereich entsprechen, ist eine über den ganzen Winkelbereich konstante Streuintensität  $R_{90}$  zu erwarten.

Bei der thermodynamischen Behandlung der Dichtefluktuationen kann für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht die mittlere quadratische Abweichung der Dichte,  $(\Delta \rho)^2$ , durch

$$(\Delta \rho)^2 = \bar{\rho}^2 \cdot k \cdot T \cdot \beta_T / V$$

beschrieben werden (s. z. B. (7), (10), (30)), wo  $\beta_T$  die isotherme, statische Kompressibilität,  $V$  das betrachtete Volumen des Systems,  $\bar{\rho}$  die mittlere Massendichte,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten. Wird das Glas als ein Nichtgleichgewichtssystem aufgefaßt, in dem die Dichte-



schwankungen in der Schmelze, die Konfigurationsschwankungen ((8), (21), (31), (32)), bei einer bestimmten, fiktiven Temperatur  $T_f$  innerhalb des Glastransformationsbereichs kinetisch eingefroren sind, und wird eine im allgemeinen Fall temperaturabhängige statische, isotherme Kompressibilität  $\beta_T(T_f)$  eingesetzt, so werden die thermodynamischen Dichteschwankungen durch

$$\overline{(\Delta \varrho)^2} = \bar{\varrho}^2 \cdot k \cdot T_f \cdot \beta_T(T_f) / V \quad \text{Gl. (1)}$$

beschrieben.

Im folgenden werden die RKWS-Intensität  $I(0)$  und das Rayleigh-Verhältnis der Lichtstreuung,  $R_{90}$ , mit den thermodynamischen Dichtefluktuationen verbunden:

Die extrapolierte Streuintensität der RKWS beim Winkel  $\theta=0$ , angegeben in Streueinheiten  $I_e(0)$  des Elektrons, kann nach Guinier und Fournet (33) in Beziehung zur mittleren quadratischen Abweichung der Elektronendichte  $\varrho_e$  in einem Streuvolumen  $V$  gebracht werden:

$$I(0)/I_e(0) = V \cdot \overline{(\Delta \varrho_e)^2}.$$

Mit

$$\frac{\overline{(\Delta \varrho_e)^2}}{\bar{\varrho}_e^2} = \frac{\overline{(\Delta \varrho)^2}}{\bar{\varrho}^2}, \quad \text{Gl. (2)}$$

wobei  $\bar{\varrho}_e$  die mittlere Elektronendichte und  $\bar{\varrho}$  die mittlere Massendichte sind, kann die in Streueinheiten des Elektrons angegebene RKWS-Intensität auf die mittlere quadratische Abweichung der Dichte zurückgeführt werden:

$$I(0)/\text{El.-Einh.} = V \cdot \overline{(\Delta \varrho)^2}.$$

Mit Gl. (1) wird

$$I(0)/\text{El.-Einh.} = V \cdot \overline{(\Delta \varrho)^2} = k \cdot T_f \cdot \beta_T \cdot \bar{\varrho}^2. \quad \text{Gl. (3)}$$

Im Falle der Lichtstreuung beschreiben das sogenannte Rayleigh-Verhältnis (30), bzw. die Volumen-Streufunktion (Kasten (34)),  $R_{90}$ , gemessen in  $(\text{m}^{-1} \text{sterad}^{-1})$ , die vom Volumen  $V$  unter dem Winkel  $\theta = 90^\circ$  gestreute Strahlstärke, bezogen auf die einfallende Bestrahlungsstärke:

$$R_{90} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \overline{(\Delta \varepsilon)^2} \cdot V.$$

Es sind  $\lambda$  die Wellenlänge im Vakuum und  $\overline{(\Delta \varepsilon)^2}$  die mittlere quadratische Abweichung der Fluktuationen der optischen Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$ . Die Fluktuationen der Dielektrizitäts-

konstanten können über

$$\overline{(\Delta \epsilon)^2} = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)_T^2 \cdot \overline{(\Delta Q)^2}$$

in Beziehung zu den Fluktuationen der Dichte gebracht werden.

Einsetzen von Gl. (1) und Ersetzen des sich ergebenden Ausdrucks  $\left( Q \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial Q} \right)^2$  durch die experimentell beobachtbare Größe

$(\epsilon - 1)^2 = (n^2 - 1)^2$  (Oster (35), nach (12), (30)) führt zu

$$R_{90} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (n^2 - 1)^2 \cdot k \cdot T_f \cdot \beta_T(T_f). \quad \text{Gl. (4)}$$

Nach Gl. (3) und (4) sind sowohl die Intensität der Lichtstreuung,  $R_{90}$ , als auch die der RKWS,  $I(0)$ , proportional der Größe  $V \cdot (\Delta Q)^2 \sim k \cdot T_f \cdot \beta_T(T_f)$ . Bei Gläsern kann die Einfriertemperatur  $T_f$  i. allg. nicht angegeben, häufig jedoch durch  $T_g$  ersetzt werden. Die isotherme statische Kompressibilität  $\beta_T(T_f) \approx \beta_T(T_g)$  kann dann aus Messungen bei Raumtemperatur der Rayleigh- und Brillouin-Spektren über das Landau-Placzek-Verhältnis ermittelt werden. So erhielt Schroeder ((31), (32)) den Wert  $\beta_T(T_g) = 7,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ , bzw.  $\beta_T(T_g) = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  (nach (36)). Von Bucaro und Dardy (1976 (36)) wurde erstmalig die isotherme, statische Kompressibilität des  $\text{SiO}_2$ -Glasses oberhalb des Transformationsbereichs ( $T_g = \text{ca. } 1220^\circ \text{C}$ ) bis in den Schmelzbereich hinein, bis zu  $1700^\circ \text{C}$ , ermittelt. Sie erhielten  $\beta_T = 8,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ . Die angeführten Werte sind etwas höher als die bis dahin allgemein für glasige Materialien angesetzte statische Raumtemperatur-Kompressibilität  $\beta = 2,1 \dots 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  ((8), (12), (21), (23)).

Werden die in ((31), (32), (36)) angeführten Kompressibilitätswerte für  $\text{SiO}_2$ -Glas in Gl. (3) eingesetzt, ergibt sich für die Intensität der RKWS ein Wert von etwa  $I(0)_M = 25 \text{ El.-Einh.}/\text{SiO}_2$  (Es ist  $I(0)_M$  die Streuung eines Einheitsvolumens in Elektroneneinheiten pro  $\text{SiO}_2$ -Molekül). Das Rayleigh-Verhältnis Gl. (4) wird zu etwa  $R_{90} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  (mit  $\beta = 7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ ,  $t = 1000^\circ \text{C}$  und bei  $\lambda = 546 \text{ nm}$ ). Diese Ergebnisse stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen experimentell ermittelten Werten von  $I(0)_M = 20 \dots 26 \text{ El.-Einh.}/\text{SiO}_2$  und größenordnungsmäßig auch mit dem von  $R_{90}$  überein (Weinberg 1962 (8); Levelut, Guinier 1967 (23); Pierre, Uhlmann, Molea 1972 (9); Renninger,

Uhlmann 1974 (10); Golubkov, Poraj-Koshits, Titov 1973 (37) (nach (11)); Winter 1962 (12)). Demgegenüber hatten die früher verwendeten Kompressibilitätswerte rechnerisch ein  $I(0)_M$  ergeben, das im Vergleich zum Experiment 2 bis 3 mal zu klein war ((8), (23)).

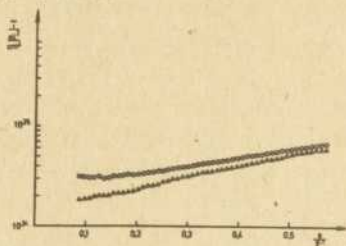


Abb. 8: RKWS-Kurven von verschiedenen Kieselgläsern:  
O: synthetisch im Gasblasverfahren aus  $\text{SiCl}_4$  hergestellt  
Δ: aus Bergkristall erschmolzen

Die Abb. 8 zeigt RKWS-Kurven, die von zwei unterschiedlich hergestellten, optischen Kieselgläsern<sup>\*)</sup> erhalten wurden (42). Die Glasproben sind ein synthetisch aus  $\text{SiCl}_4$  hergestelltes und ein aus Bergkristall erschmolzenes Kieselglas. Die Extrapolation der Streukurven zum Winkel Null liefert den Wert  $I(0)$ . Die Messungen ergeben bei den hier untersuchten Proben eine im Winkelbereich der RKWS höhere Streuintensität des synthetischen Kieselglases gegenüber der des aus Bergkristall erschmolzenen Glases. Das Ergebnis bedeutet, daß in dem der RKWS zugängigen Größenbereich der Mikrostruktur das synthetische Kieselglas eine größere mittlere quadratische Abweichung der Elektronendichte besitzt als das aus Bergkristall hergestellte Kieselglas. Damit ist das synthetische Kieselglas inhomogener als das aus Bergkristall erschmolzene.

Ergebnisse der Röntgen-Großwinkelbeugung (RGWB) an den gleichen Proben lassen darauf schließen, daß das synthetische Kieselglas eine höhere, bessere Ordnung im Nahbereich besitzt als das aus Bergkristall erschmolzene (50). Die beiden aufgeführten Ergebnisse der RKWS und der RGWB bedeuten keinen Widerspruch: Es ist durchaus eine Glasstruktur denkbar, in der

<sup>\*)</sup> Die Proben sind vom VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena angefertigt worden. Sie wurden von der KA Glas am MHF (Leitung Prof. Dr. W. Vogel, Sekt. Chemie d. Fr.-Schiller Univ. Jena) erstellt.



amorphe Bereiche mit geringerer Zahl von Defekten und Störungen voneinander durch amorphe Bereiche mit relativ hoher Unordnung getrennt sind, so daß für das synthetische Kieselglas die Ergebnisse der RGWB auf eine im Mittel bessere Nahordnung, die der RKWS auf stärkere Fluktuationen der Elektronendichte hinweisen.

Ergänzend zu den vorstehenden Betrachtungen der thermischen Dichtefluktuationen seien an dieser Stelle auch umfangreiche, sehr sorgfältige Messungen der winkelabhängigen Streulichtverteilung (Dissymmetrie) (Maurer 1956 (38)) und der Depolarisation des Streulichts (Goldstein 1959 (39)) angeführt, die ebenfalls Hinweise auf die im  $\text{SiO}_2$ -Glas vorliegende Mikrostruktur geben: Aus den Ergebnissen der experimentellen Messungen - einer nicht vorhandenen Dissymmetrie des Streulichts, der Depolarisationskomponenten  $Q_h=1$  und den Absolutintensitätswerten - sowie aus der Diskussion verschiedener möglicher Ursachen der Streuung und Depolarisation folgern die Autoren, daß die Lichtstreuung an Gläsern nicht von der an Flüssigkeiten unterschieden werden kann, wobei die Streulichtintensität der des Zustands entspräche, der bei der Transformationstemperatur eingefroren wurde. Gleichzeitig sprechen die experimentell ermittelten Depolarisationswerte gegen die Existenz von Bereichen mit Kristobalit- oder Tridymit-ähnlichen Eigenschaften im glasischen  $\text{SiO}_2$  (Goldstein 1959 (39)).

Alle bisher angeführten Ergebnisse bedeuten, daß das normale Niveau der im Kieselglas bei höherer Temperatur eingefrorenen Dichteschwankungen ausreicht, die in der RKWS und Lichtstreuung beobachteten Streuintensitäten zu liefern. Die Mikrostruktur im Kieselglas kann hiernach als allein durch thermische Dichteschwankungen bestimmt beschrieben werden. Auch die lineare Abhängigkeit von der Temperatur der durch die thermischen Dichteschwankungen hervorgerufenen Intensität  $I(0)_M$  konnte bestätigt werden (40). Jede Beschreibung der Mikrostruktur des Kieselglases durch Gebilde, deren Elektronendichte sich wesentlich und systematisch von der Elektronendichte der Matrix unterscheidet, sollte als unwahrscheinlich betrachtet werden (Renninger, Uhlmann 1974 (10)).



## 5. "Technologische" Inhomogenitäten

Nicht nur in mehrkomponentigen Gläsern, sondern auch im einkomponentigen Kieselglas wurde - allerdings erst bei kleinsten Streuwinkeln, unterhalb etwa  $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ , im Bereich der innersten RKWS sowie der Lichtstreuung - ein Anstieg der Streuintensität zum Winkel Null hin beobachtet (Weinberg 1962 (8); Pierre, Uhlmann, Molea 1972 (9); Golubkov, Poraj-Koshits, Titov 1973 (11), (37); Renninger, Uhlmann 1974 (10); Bates, Hendricks Shaffer 1974 (41); Addleman, Yearsley, Morgan 1977 (3)). Abb. 9 (nach (11), (40)) zeigt die experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren. Dieser Anstieg ist naturgemäß nicht ohne weiteres mit dem Vorhandensein von Entmischungsbereichen oder thermischen Konzentrationsschwankungen (überkritischen Schwankungen) zu erklären, wird jedoch von einigen Autoren mit dem Vorhandensein von relativ großen Inhomogenitätsbereichen mit Abmessungen von mehr als 500 bis zu 1000 Å und mehr gedeutet (Poraj-Koshits (4); Addleman (3)). Weinberg (1962 (8) und Renninger, Uhlmann (1974 (10)) beispielsweise schreiben diese Gebiete der Oberflächenstruktur, wie etwa einer Oberflächenkristallisation oder anderen, durch die Präparation bedingten Oberflächendefekten zu, was sicherlich in vielen Fällen auch zutreffen wird. Jedoch hatten Golubkov, Poraj-Koshits, Titov (1973 (27), (37), (40)) zeigen können, daß diese Gebiete auch im Volumen des Glases existieren können und nicht nur auf Oberflächendefekte zurückzuführen zu sein brauchen: Nach einer Bestrahlung verschiedener Glasproben mit schnellen Neutronen, mit und ohne darauf folgende Temperung der Proben, lösten sie sich völlig auf, bzw. waren nicht mehr beobachtbar. Alle bestrahlten und unbestrahlten Proben waren vor der Registrierung der Beugungskurven gleichartig und gleichzeitig poliert worden, um eventuelle Veränderungen der Oberfläche durch die Bestrahlung auszuschließen.

An den bereits erwähnten (siehe Abb. 8), unterschiedlich hergestellten Kieselglasproben konnte ebenfalls eine ansteigende RKWS-Intensität zu kleinen Streuwinkeln hin beobachtet werden. Abb. 10 zeigt die RKWS-Kurve des synthetischen Kieselglases. Aus den Aufnahmen kann geschlossen werden, daß in den

untersuchten Gläsern neben den Dichte-Fluktuationen auch Inhomogenitätsbereiche mit Abmessungen größer als 100 nm vorliegen. - Auch Aufnahmen der winkelabhängigen Streulichtverteilung an diesen Kieselgläsern im Bereich sehr kleiner Streuwinkel und damit bedeutend kleinerer Streuvektorbeträge  $s$  als im Falle der RKWS zeigen - bei sehr geringer absoluter Streuintensität - einen starken Abfall der Streuintensität vom Winkel Null zu höheren Streuwinkeln hin. Die Abb. 11 gibt die Lichtstreukurve des aus Bergkristall erschmolzenen Kieselglases wieder. Sie entspricht einer typischen Partikelstreucurve von globulären Teilchen. Die erhaltenen Streulichtkurven deuten darauf hin, daß in den beiden Kieselgläsern auch sehr große Inhomogenitätsbereiche, mit Abmessungen bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich, vorliegen müssen.

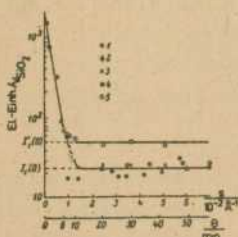


Abb. 9: RKWS-Kurven von Kieselgläsern nach den Angaben verschiedener Autoren (nach (11), (40)):

- 1 - Weinberg 1962 (8);
- 2 - Pierre, Uhlmann, Molea 1972 (9);
- 3 - Golubkov, Poraj-Koshits, Titov 1973 (37) (nach(11));
- 4 - Renninger, Uhlmann 1974 (10);
- 5 - nach Neutronenbestrahlung: Golubkov et al. 1973/77 (37, 40); Hendricks, Shaffer 1974 (41);

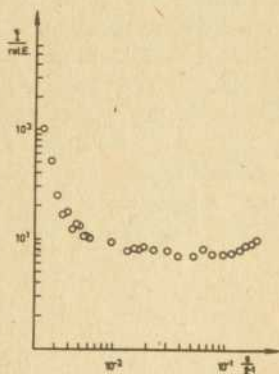


Abb. 10: RKWS-Kurve eines synthetisch im Gasblasverfahren aus  $\text{SiCl}_4$  hergestellten Kieselglases (42).

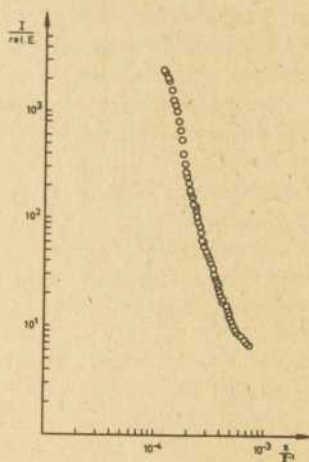


Abb. 11: Lichtstreuukurve eines aus Bergkristall erschmolzenen Kieselglases, aufgenommen im Kleinwinkelbereich von etwa  $6^\circ$  bis  $25^\circ$  Streuwinkel (mit  $\lambda=633 \text{ nm}$ ).

Mit einer anderen Methode, mit Hilfe der Laser-Streulichttechnik nach dem Prinzip des Ultra-Mikroskops, untersuchte Nowak (1977 (43)) von ihm so genannte Übermolekulare Strukturen in einem Kieselglas und deutete die Gebilde auf den Aufnahmen als Strukturelemente von einigen  $1000 \text{ \AA}$  Abmessungen. Diese sollten eingefrorene, nicht-thermodynamische, d. h. kritische Dichtefluktuationen im Kieselglas widerspiegeln. Entsprechend der statistischen Theorie von Gibbs und DiMarzio (s. in (43)) seien die Glasbildung im Transformationsbereich als ein Phasenübergang II. Ordnung und die Transformationstemperatur als eine kritische Temperatur aufzufassen, so daß dann



entsprechend der Debyeschen Theorie kritische Dichtefluktuationen unendlicher Abmessungen entstehen könnten. - Diesen Auffassungen sollte nicht gefolgt werden: Die Glasbildung ist - in Übereinstimmung auch mit allen vorstehenden Ausführungen - nicht als Phasenübergang II. Ordnung (ungeordnet - geordnet), sondern als Einfriervorgang einer Flüssigkeitsstruktur bei einer fiktiven Temperatur  $T_f$  (nahe  $T_g$ ) aufzufassen. Damit erscheint auch die Interpretation des  $T_g$ -Punktes als eines kritischen Punktes, unterhalb dessen sich die ursprünglich vorhandene eine Phase in zwei Phasen aufteilt, als den vorliegenden physikalischen Verhältnissen unangemessen. (Gleiche und weitere Einwände gegen Nowaks Messungen und Interpretationen siehe auch in (48).)

Sowohl die Natur der Inhomogenitätsbereiche anzugeben als auch schon die Beobachtungen zu deuten ist sicher problematisch. Poraj-Koshits und Mitarbeiter stellen nur fest ((11), (40)), daß wegen des beobachteten geringen Betrags der Streuintensität entweder an Zahl geringe Bereiche oder Einschlüsse vorliegen, deren Elektronendichte wesentlich von der mittleren des Glases abweicht, oder aber, daß viele hinsichtlich der Brechzahl- und Elektronendichtedifferenz kleine Fluktuationen vorliegen, die über das gesamte Glas verteilt sind; die Natur dieser Inhomogenitätsbereiche sei jedenfalls noch nicht eindeutig bestimmt, aber ihre "technologische" Herkunft sei äußerst wahrscheinlich (40). In diesem Sinne ist auch zu werten, daß z. B. sowohl Addleman (1977 (3)) bei der Lichtstreuung, als auch Uhlmann (1978 (44)) bei der RKWS und auch Spooner und Hastings (1976 (45)) bei der Neutronenbeugung an sehr reinen und wasserfreien Kieselgläsern keinen Streuintensitätsanstieg bei kleinsten Streuwinkeln feststellen. - In einigen Fällen, insbesondere bei getemperten Kieselgläsern, ist der beobachtete Intensitätsanstieg bei kleinsten Streuwinkeln (Sigaev et al. 1977 (46)) eventuell auf eine stattfindende Kristallisation zurückzuführen, deren Beginn beobachtet wird (nach (40)). Auch könnten hierbei in geringsten Spuren vorhandene Fremdatome als Verunreinigungen den Beginn einer "besseren" Ordnung in ihrer Umgebung begünstigen. - Es ist zu vermuten, daß auch der Was-

sergehalt, d. h. der Gehalt an OH-Gruppen im Kieselglas, eine große Rolle bei der Ausbildung einer bestimmten Mikrostruktur im Kieselglas spielt, so wie schon geringste OH-Gruppen-Anteile drastische Änderungen einiger physikalischer Eigenschaften bewirken, wie der Viskosität, Aktivierungsenergie, Transformationstemperatur, auch Dichte, Brechungsindex u. a. (siehe z. B. (49)). - Das Vorhandensein der genannten Verunreinigungen und OH-Gruppen ist wahrscheinlich auch eine einfache, plausible Erklärung für den von einigen Autoren angeführten Gedächtniseffekt bei der Amorphisierung von Quarz und der daran anschließenden erneuten Kristallisationstemperung.

Abschließend hierzu sei eine Interpretation der beobachteten weitreichenden Inhomogenitätsbereiche angeführt: Goodman (1975, siehe (3)) entwickelte ein "strained mixed cluster"-Modell und konnte mit seiner Hilfe einige charakteristische Eigenschaften des Glases erklären. Jedes Glas sei aus kleinen, ca. 20 Å großen Clustern aufgebaut, das Kieselglas hierbei aus mindestens drei polymorphen Clustern eines Hauptbestandteils. Diese bilden sich in der Schmelze und aggregieren beim Abkühlen. Die Cluster selbst sind nicht kristallin (siehe (3)), und durch die Clusterbildung wird gerade eine Keimbildung kristallinen Materials verhindert. Eine der Konsequenzen und Voraussetzungen dieses Modells ist, daß sich Zusammenballungen von Clustern wahrscheinlich über eine sehr große Anzahl verschiedener Cluster-Durchmesser ausbilden können. Obwohl sowohl die Brechzahl Diskontinuität als auch die wirksame Querschnittsfläche klein sind, müßten derartige Cluster-Ansammlungen unvermeidlich als Lichtstreuung wirken, insbesondere bei kleinen Winkeln. Eine die Cluster-Bildung und -Ansammlung erleichternde Ursache sind vielleicht auch hier wieder technologisch bedingte geringste Verunreinigungen. Entsprechend dem bereits Ausgeführten wird der in vielen Kieselgläsern relativ hohe OH-Gruppen-Gehalt sicherlich eine ähnliche Wirkung haben.

So würde also dieses Modell eine plausible Beschreibung des experimentell beobachteten Streuintensitätsverlaufs und der hieraus abgeleiteten, die thermischen Schwankungsbereiche übertreffenden großen Inhomogenitätsbereiche ermöglichen.

## 6. Literatur

- (1) J. G. Grabmaier, H. A. Aulich, *Naturwiss.* 64, 133 (1977)
- (2) J. Schroeder, R. Mohr, C. J. Montrose, P. B. Macedo,  
J. Non-Crystalline Solids 13, 313 (1973/74)
- (3) R. L. Addleman, F. Yearsley, G. J. Morgan,  
J. Phys. D: Appl. Phys. 10, 2533 (1977)
- (4) D. A. Pinnow et al., (nach (1)),  
Appl. Phys. Lett. 22, 527 (1973)
- (5) B. E. Warren, J. Appl. Phys. 8, 645 (1937)
- (6) P. Debye, A. M. Bueche, J. Appl. Phys. 20, 518 (1949)
- (7) J. Zarzycki, Tenth Int. Congr. on Glass, Kyoto, Japan,  
1974, 12-28
- (8) D. L. Weinberg, J. Appl. Phys. 33, 1012 (1962);  
Physics Letters 7, 324 (1963)
- (9) A. Pierre, D. R. Uhlmann, F. N. Molea,  
J. Appl. Cryst. 5, 216 (1972)
- (10) A. L. Renninger, D. R. Uhlmann,  
J. Non-Crystalline Solids 16, 325 (1974)
- (11) E. A. Poraj-Koshits,  
Fizika i chimija stekla 1, 385 (1975)
- (12) A. Winter, Verres et Réfr. (1962) No. 5, 1
- (13) M. Goldstein, J. Appl. Phys. 30, 501 (1959)
- (14) E. A. Poraj-Koshits, M. M. Schulz, O. V. Masurin,  
Fizika i chimija stekla 1, 3 (1975)
- (15) A. F. Prebus, J. W. Michener,  
Industr. Eng. Chem. 46, 147 (1954)
- (16) J. Zarzycki, R. A. Mezard,  
Phys. Chem. Glasses 3, 163 (1962)
- (17) F. Oberlies, Compt. Rend. VII Congrès Intern. du Verre,  
No. 316, 1. Bruxelles, 1966
- (18) J. P. de Neufville, Thesis. Harvard University (1969).  
(nach (21))
- (19) J. Zarzycki, C. R. Acad. Sci. Paris 271, 242 (1970)
- (20) J. Zarzycki, J. Appl. Cryst. 7, 200 (1974)
- (21) T. P. Seward, III, D. R. Uhlmann, in Amorphous Materials,  
Douglas Ed., Wiley (1972), p. 327



- (22) A. Bienenstock, B. G. Bagley, J. Appl. Phys. 37, 4840 (1966)
- (23) A. M. Levelut, A. Guinier, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 90, 445 (1967)
- (24) J. Zarzycki, P. Naudin, J. Non-Crystalline Solids 5, 415 (1971)
- (25) N. S. Andreev, G. G. Boiko, N. A. Bokov, G. P. Roskova, Fizika i chimija stekla 1, 31 (1975)
- (26) R. K. Mohr, P. B. Macedo, in: Optical Properties of Highly Transparent Solids. Ed. by S. S. Mitra, B. Bendow, Plenum Publishing Corporation, New York, p.297
- (27) E. A. Poraj-Koshits, V. V. Golubkov, A. P. Titov, Tenth Int. Congr. on Glass, Kyoto, Japan, 1974, 12-1
- (28) V. V. Golubkov, E. A. Poraj-Koshits, A. P. Titov, Fizika i chimija stekla 1, 394 (1975)
- (29) V. V. Golubkov, A. P. Titov, T. N. Vasilievskaja, E. A. Poraj-Koshits, Fizika i chimija stekla 3, 312 (1977)
- (30) K. A. Stacey, Light Scattering in Physical Chemistry, Butterworths Sci. Publs., London 1956
- (31) N. L. Laberge, V. V. Vasilescu, C. J. Montrose, P. B. Macedo, J. Amer. Ceram. Soc. 56, 506 (1973)
- (32) J. Schroeder, R. Mohr, P. B. Macedo, C. J. Montrose, J. Amer. Ceram. Soc. 56, 510 (1973)
- (33) A. Guinier, G. Fournet, Small Angle Scattering of X-rays, John Wiley & Sons, Inc., New York; Chapman & Hall, London, 1955
- (34) F. Kasten, Optik 27, 155 (1968)
- (35) G. Oster, Chem. Rev. 43, 319 (1948)
- (36) J. A. Bucaro, H. D. Dardy, J. Non-Crystalline Solids 20, 149 (1976)
- (37) V. V. Golubkov, E. A. Poraj-Koshits, A. P. Titov, Abstr. d. 3. All-Unions-Konferenz über Quarzglas, VNIIESM, Moskau, 1973, pp. 3-5
- (38) R. D. Maurer, J. Chem. Phys. 25, 1206 (1956)



- (39) M. Goldstein, J. Appl. Phys. 30, 493 und 501 (1959);  
J. Appl. Phys. 33, 3377 (1962)
- (40) E. A. Poraj-Koshits, Proceedings XIth Internatl. Congr.  
Glass, Prague, 1977, in:  
J. Non-Crystalline Solids 25, 87 (1977)
- (41) J. B. Bates, R. W. Hendricks, L. B. Shaffer,  
J. Chem. Phys. 61, 4163 (1974)
- (42) N. Enekel, Dissertation (in Vorbereitung), W.-Pieck-  
Universität Rostock
- (43) W. Nowak, Kristall u. Technik 12, 1051 (1977)
- (44) D. R. Uhlmann, Diskussion auf dem 1. Otto-Schott-Kollo-  
quium, Fr.-Schiller-Universität Jena, 1978
- (45) S. Spooner, J. B. Hastings,  
J. Non-Crystalline Solids 22, 443 (1976)
- (46) V. N. Sigaev, J. J. Jamsin, V. E. Asadčikov,  
Fizika i chimija stekla 2, 97 (1977)
- (47) C. H. L. Goodman, The Structure of Non-Crystalline Mate-  
rials. London: Society of Glass Technol-  
ogy, 1977  
(siehe auch: Nature 257, 370 (1975))
- (48) R. KÜchler, B. Rauschenbach,  
Kristall u. Technik 13, 1253 (1978)
- (49) G. Wiech, E. Zöpf, H.-U. Chun, R. Brückner,  
J. Non-Crystalline Solids 21, 251 (1976)
- (50) H. Steil, Dissertation, W.-Pieck-Universität  
Rostock, 1979 (in Vorbereitung)



# ZWISCHENORDNUNGSMODELL FÜR DIE ATOMAR-GEOMETRISCHE STRUKTUR DES AMORPHEN $\text{SiO}_2$

K. Hübner

Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

## 1. Problematik der Struktur des amorphen $\text{SiO}_2$

Die atomar-geometrische Struktur des amorphen  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) ist sowohl für seine glasindustrielle als auch für seine mikroelektronische Anwendung von großem Interesse. Im folgenden sollen deshalb auch einige Aspekte diskutiert werden, die insbesondere für die Anwendung dieses Isolatormaterials in mikroelektronischen Bauelementen von Bedeutung sind.

Angesichts der Tatsache, daß nichtkristallines  $\text{SiO}_2$  und verwandte Gläser seit Jahrzehnten Gegenstand umfangreicher Strukturuntersuchungen sind (vergl. die Übersichtsarbeiten (1) und (2)), ist der dabei erzielte Fortschritt aus theoretischer Sicht als verhältnismäßig gering einzuschätzen. Die Ursachen dafür sind außer in methodischen Problemen vor allem in der Kompliziertheit des Forschungsgegenstandes zu suchen. Einerseits ist die atomar-geometrische Struktur der vierfach koordinierten kristallinen und amorphen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen sowie der zur Beschreibung des  $\alpha\text{-SiO}_2$  zur Verfügung stehenden konventionellen Modelle in kleinen Bereichen so ähnlich, daß z.B. die mit Hilfe nur einer einzelnen Strahlungsart ermittelte experimentelle Radiale Verteilungsfunktion (RDF) oder eine mit üblichen Annahmen berechnete RDF ohne ergänzende experimentelle und theoretische Untersuchungen nicht geeignet erscheint, solche komplizierte Fragen wie die nach der Gültigkeit eines Kristallit- oder eines Netzwerkmodells für die Struktur des  $\alpha\text{-SiO}_2$  einer endgültigen Entscheidung zuzuführen. Andererseits hängt die Struktur des  $\alpha\text{-SiO}_2$  so stark von seiner Vorgeschichte ab, daß rein geometrische Daten des strukturellen "Endzustandes", die ohnehin nur eine ganz spezifische Seite der Struktur-Eigenschaftsmannigfaltigkeit darstellen, in ihrer Bedeutung für allgemeingültige Aussagen über die Struktur des  $\alpha\text{-SiO}_2$  nicht über-



schätzt werden dürfen. So kann unserer Auffassung nach z.B. der Vergleich von theoretischen RDF's einzelner  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe mit der experimentellen RDF von  $\alpha\text{-SiO}_2$  keine grundlegende Aussage darüber machen, ob  $\alpha\text{-SiO}_2$  kristallähnliche Bereiche enthält oder nicht.

Die Suche nach dem "besten" Strukturmodell müßte sich prinzipiell an der Frage nach dem relativen Minimum der Gesamtenergie (Elektronen und "Gitter") orientieren (vergl. (3) ). Dieses wünschenswerte Vorgehen ist jedoch beim gegenwärtigen Entwicklungsstand für ein solch kompliziertes System wie  $\alpha\text{-SiO}_2$  ohne vereinfachende Annahmen und grobe Näherungen kaum möglich. Derartige Annahmen und Näherungen würden aber den Wert der so erhaltenen Aussagen stark mindern. Darüber hinaus ist nicht von vornherein abzusehen, ob ein Modell, das dieses absolute Kriterium erfüllt, auch ohne weiteres geeignet ist, die gerade für die Applikation so wichtigen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen auf einfache Weise zu beschreiben. Trotzdem muß die Forderung nach einer zumindest halbempirischen Einbeziehung energetischer Gesichtspunkte erhoben werden. Um z.B. eine Erklärung dafür zu finden, warum eine bestimmte Substanz keine Tendenz zum Ausbilden von Netzwerk-, Kristallit- oder überhaupt von amorphen Strukturen zeigt, sollten nicht primär die entsprechenden geometrischen Strukturmodelle, die dann ohnehin rein hypothetisch sind, herangezogen, sondern vielmehr energetische Betrachtungen angestellt werden. Bei einem solchen Vorgehen ergibt sich z.B. folgende einfache Erklärung dafür, daß  $\text{BeO}$  ein sehr schlechter Glasbildner ist:  $\text{BeO}$  ist einer der Vertreter der Wurtzit-Struktur, bei denen bereits der Übergang zur verwandten Zinkblende-Struktur mit einer wesentlich höheren Energie verknüpft ist als für verwandte binäre Halbleiter- und Ionenkristalle (3), (4). Aber gerade die energetisch annähernde Gleichwertigkeit von geordneten Bereichen mit Zinkblende- und Wurtzit-Struktur in einer insgesamt ungeordneten Matrix begünstigt für diese Substanzgruppe das Ausbilden amorpher Strukturen (5). Aus energetischen Gründen ist es z.B. auch ohne weiteres möglich, daß im  $\alpha\text{-SiO}_2$  Bestandteile mit der Struktur der kristallinen Polymorphe des  $\text{SiO}_2$  vorkommen. Ihre relativen

Anteile untereinander und ihr Gesamtanteil an der Struktur des  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  müssen dabei zwangsläufig von der Kinetik der Glasbildung abhängen (6). In diesem Zusammenhang müssen die auffallend geringen Unterschiede in der freien Energie verschiedener  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe sowie der auch für andere ausgeprägte Glasbildner beobachtete Zusammenhang zwischen der Polymorphie und der großen Tendenz zum Ausbilden amorpher Strukturen genannt werden (7). Darüber hinaus kann erwartet werden, daß Stapelfehler und Polytypie bei Polymorphen (z.B. Tridymit (1)) zumindest den begrenzten Einbau in eine insgesamt ungeordnet erscheinende Matrix begünstigen. Da selbst die kristalline  $\text{SiO}_2$ -Form mit der höchsten Symmetrie, d.h.  $\beta$ -Cristobalit, eine gewisse Tendenz zur Unordnung in den Sauerstoffpositionen zeigt (8), (9), können auch hier Beziehungen zum  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  nicht ausgeschlossen werden.

Da sich auch in einem amorphen System die Atompositionen in enger Wechselbeziehung mit seiner Elektronenstruktur einstellen, muß zusätzlich zur geforderten Berücksichtigung energetischer Informationen die Forderung erhoben werden, in Modelle für die atomar-geometrische Struktur eines Materials seine elektronischen Eigenschaften in stärkerem Maße einzubeziehen, als das in konventionellen Strukturbetrachtungen üblich ist. In diesem Zusammenhang soll z.B. die Tatsache erwähnt werden, daß der ionogene Anteil in der gemischt ionogen-kovalenten chemischen Bindung des  $\alpha$ -Quarzes identisch ist mit der mittleren Ionizität des  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  (12). In experimenteller Hinsicht erscheinen die mit der Röntgenphotoemissions-, der Synchrotronphotoemissions- und der Energieverlust-Spektroskopie untersuchten Energieniveaus z.T. als äußerst sensible Sonde zur Aufklärung von geometrischen Strukturdetails. So existieren aus solchen Untersuchungen z.B. Hinweise darauf, daß im unmittelbaren Anschluß an die  $\text{SiO}_x$ -Region von  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Interfaces mehr fünf- und siebenzählige Ringe aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern existieren als im  $\text{SiO}_2$ -Bulk, wo meistens sechszählige Ringe dominieren (10).

Eine dritte Forderung entsteht daraus, daß ein Strukturmodell neben der notwendigen Erfüllung rein struktureller Be-

dingungen wie z.B. der RDF vor allem in der Lage sein muß, möglichst viele physikalische Eigenschaften und Effekte zu erklären, da diese i.a. von der Struktur abhängen oder sogar erst durch sie ermöglicht werden. Aus der Vielzahl der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herausgegriffene, für ein ungeordnetes System nicht ohne weiteres zu erwartende Phänomene des  $\alpha\text{-SiO}_2$  sind z.B. die Diskontinuitäten in Materialeigenschaften bei der Änderung der Temperatur oder Dichte, Vorzugsrichtungen für unterschiedlichste Transportmechanismen und Phononenspektren, die eindeutig auf bevorzugte intertetraedrische Konfigurationen oder sogar geordnete Teilbereiche zurückzuführen sind (vergl. (11) bis (15), (20), (21) und Literatur darin).

Bei der Formulierung eines Modells, das den genannten Forderungen gerecht wird, bieten sich oberflächlich betrachtet verschiedene Möglichkeiten an. Das Kristallit- und das Netzwerkmodell oder gar das Modell eines kontinuierlichen Netzwerkes sind dabei die üblichsten Varianten. Da sie jedoch die extremsten Standpunkte über die Struktur des  $\alpha\text{-SiO}_2$  zum Ausdruck bringen, gibt es zumindest aus dieser Sicht keinen Grund dafür, die Wahrheit nicht irgendwo zwischen diesen rivalisierenden Hypothesen zu suchen. Eine quantitative analytische Formulierung wird dann allerdings schwieriger. Dieses Dilemma ist z.B. vergleichbar mit dem Verhältnis zwischen den idealisierten Grenzfällen der chemischen Bindung und den in der Natur vorkommenden Überlagerungen dieser Grenzfälle. Eine quantitative analytische Formulierung ist für die Grenzfälle immer einfacher als für deren reale Überlagerung. Abschließend soll vermerkt werden, daß Berechnungen zur Elektronenstruktur von Polyedern, die in der Literatur im Zusammenhang mit Cluster-Modellen diskutiert werden (vergl. (1) ), zu keiner Ähnlichkeit mit der Elektronenstruktur des  $\text{SiO}_2$  führten (23).

## 2. Zwischenordnungsmodell für die Struktur des amorphen $\text{SiO}_2$

Im folgenden wird das Zwischenordnungsmodell für die Struktur des  $\alpha\text{-SiO}_2$  qualitativ formuliert. Bezüglich seiner logischen Ableitung wird auf (11) und (12) verwiesen. Weitere Darstel-



lungen dieses Modells befinden sich in den Arbeiten (13) bis (15).

Es wird davon ausgegangen, daß  $\alpha\text{-SiO}_2$  im Unterschied zu den extremen Modellen, die nur Mikrokristallite oder nur ein kontinuierliches regelloses Netzwerk annehmen, eine Zwischenstellung einnehmen kann, die zu einer zwanglosen Verknüpfung dieser rivalisierenden Hypothesen führt. Sie resultiert aus der Existenz zufällig orientierter, metastabiler, kristallähnlicher Bereiche unterschiedlicher Struktur und begrenzter Fernordnung, die in ein Netzwerk eingebettet sind, das zwangsläufig ungeordnet und verspannt sein muß. Aus energetischen Gründen folgt, daß sich für den Aufbau dieser Submikrokristallite in erster Linie die Strukturen der kristallinen Tieftemperaturmodifikationen von Quarz, Tridymit und Cristobalit anbieten (vergl. Abb. 1), wobei je nach Unordnungs- und Störungsgrad neben sechszähligen Ringen nahezu identischer  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder auch fünf- und siebenzählige sowie durchbrochene Ringe mit "abgerissenen" chemischen Bindungen dominieren können (vergl. Abb. 2). Vier- und achtzählige Ringe sind sehr unwahrscheinlich, können aber nicht völlig ausgeschlossen werden. Die Größe der Submikrokristallite kann aus der Bedingung abgeschätzt werden, daß sie groß genug sein müssen, um die Strukturen eines oder mehrerer der genannten, energetisch günstigen, Polymorphe zu repräsentieren und klein genug sein müssen, um nicht als Keime für das Ausbilden einer vollen Punktgruppen- und Translationssymmetrie aufzutreten. Diese Bedingung wird durch die verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie für die Diffusion der Submikrokristallite unterstützt.

Der wahrscheinlichste Variationsbereich des Bindungswinkels an der Sauerstoffbrücke benachbarter  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im  $\alpha\text{-SiO}_2$  ist in Abb. 3 aus der Verteilungsfunktion für die diskreten Werte dieses Bindungswinkels der sich in ihrer freien Energie wenig unterscheidenden  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe ersichtlich, die sich aus deren Elektronenstruktur ergibt. Diese Verteilungsfunktion deutet zugleich den engen Zusammenhang zwischen der Polymorphie des  $\text{SiO}_2$  und seiner ausgeprägten Neigung zur Ausbildung amor-



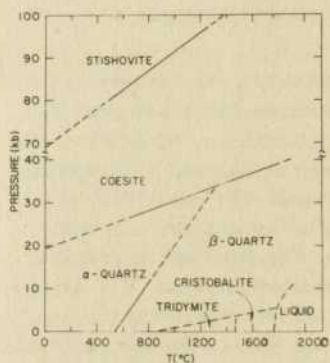


Abb. 1a. Druck-Temperatur-Phasendiagramm des SiO<sub>2</sub>(12)

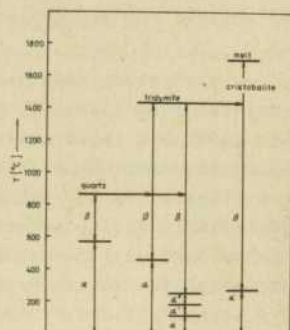


Abb. 1b. Temperatur-Phasendiagramm der vierfach koordinierten Niederdruckmodifikationen des SiO<sub>2</sub>(12)

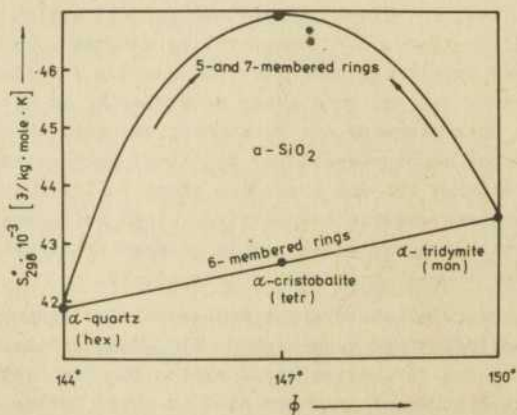


Abb. 2. Standardentropie in Abhängigkeit vom Bindungswinkel  $\Phi$  am Sauerstoff und von der Ringgröße in kristallinen und amorphen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen (12)

pher Strukturen oder allgemein zur Glasbildung an. Aus der Art und Weise ihrer Ermittlung folgt, daß sie im Gegensatz zu der von Mozzi und Warren (16) angegebenen extrem breiten Verteilung von  $120^\circ$  bis  $180^\circ$  wahrscheinlich die untere Grenze der Verteilung darstellt. Aus Elektronendichteberechnungen (9) folgt, daß eine  $\text{SiO}_2$ -Modifikation mit "geknickter" Si-Si-Achse strukturell stabiler ist als eine mit gestreckter, d.h. der Bindungswinkel  $\bar{\Phi} = 180^\circ$  unwahrscheinlich ist (Abb. 4). Bindungswinkel von  $120^\circ$  oder weniger sind u.a. infolge der Coulombrepulsion zwischen den Si-Ionen unwahrscheinlich. Die von Gaskell und Johnson (17) aus der Phononenstruktur des  $\alpha\text{-SiO}_2$  ermittelte Verteilungsfunktion scheint bis auf ihre Ausläufer sehr realistisch zu sein, da sie zwischen den beiden extremen Verteilungen liegt. Die Halbwertsbreiten betragen  $127^\circ \dots 164^\circ$  (Mozzi und Warren),  $132,5^\circ \dots 158^\circ$  (Gaskell und Johnson) und  $144^\circ \dots 155^\circ$  (Hübner und Lehmann). Die in Abb. 3 dargestellte Verteilungsfunktion weist für den wahrscheinlichsten Bindungswinkel im  $\alpha\text{-SiO}_2$  den Wert  $\bar{\Phi} \approx 150^\circ$  aus. Jeglicher Streit um einige wenige Grade bei  $\bar{\Phi}$  erscheint in Anbetracht einer gewissen Unterschiedlichkeit verschiedener  $\alpha\text{-SiO}_2$ -Formen infolge von Unterschieden in den Ausgangsmaterialien, den Präparations- und Nachbehandlungsbedingungen sowie Eigendefekten und Verunreinigungen überspitzt. Wichtiger erscheint die diskutierte Winkelverteilung insgesamt, da viele Eigenschaften des  $\alpha\text{-SiO}_2$  mit ihr korrelieren.

Einfache Abschätzungen zeigen, daß Vermutungen über eine unrealistische Dichte des Netzwerkes, das die submikrokristallinen Bereiche einer Zwischenordnung (Ordnung zwischen Nah- und Fernordnung) verknüpft, unbegründet sind. Für die netzwerkartigen Bestandteile des Zwischenordnungsmodells muß z.B. nur eine gegenüber der Dichte des  $\alpha\text{-SiO}_2$  um etwa 10 % verminderte Dichte angenommen werden, damit ein aus gleichen Anteilen bestehendes Gemisch aus Tridymit,  $\alpha$ -Cristobalit und Netzwerk auf die korrekte mittlere Dichte führt. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, falls das Netzwerk dasselbe statistische Gewicht erhält wie die submikrokristallinen Anteile zusammenge-  
nommen und in letzteren sogar noch  $\alpha$ -Quarz berücksichtigt

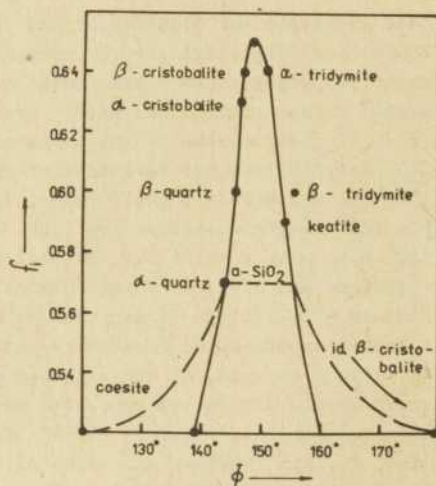


Abb. 3. Wahrscheinliche Verteilungsfunktion des Bindungswinkels  $\Phi$  an der Sauerstoffbrücke benachbarter  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder des  $\alpha\text{-SiO}_2$  im Zusammenhang mit den diskreten  $\Phi$ -Werten der vierfach koordinierten  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe (12)

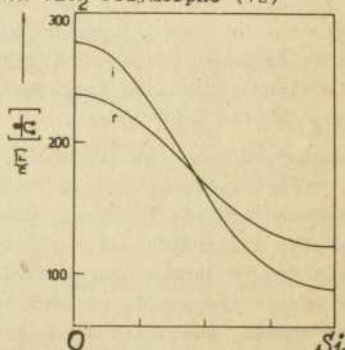


Abb. 4. Valenzladungsdichte entlang einer O-Si-Bindung für eine gestreckte (1) und eine geknickte (r) Si-Si-Achse. Die gleichmäßigere Ladungsverteilung in der chemischen Bindung im Fall r führt gegenüber 1 zu einer erhöhten strukturellen Stabilität (9)



wird. Diese Dichtereduzierung des Netzwerkes wird noch geringer, wenn die "Aufweichungen" der Submikrokristallite an ihren Oberflächen berücksichtigt werden. Mit dieser Angleichung der Dichten der einzelnen Bestandteile sowie deren statistischen Verteilung und Orientierung wird zugleich jeglicher auf Dichtefluktuationen beruhende experimentelle Nachweis der unterschiedlichen Bestandteile erschwert. Abschließend soll erwähnt werden, daß im Rahmen der Theorie linear abgeschirmter Potentiale leicht gezeigt werden kann, daß eine o.g. Dichtereduzierung entsprechende statische elektronische Dielektrizitätskonstante des Netzwerkes zusammen mit den DK's der submikrokristallinen Anteile auf eine elektronische DK des  $\alpha\text{-SiO}_2$  führt, die ausgezeichnet mit entsprechenden experimentellen Werten übereinstimmt (bezüglich des Zusammenhangs zwischen elektronischen dielektrischen Eigenschaften des  $\text{SiO}_2$  und der makroskopischen Dichte wird auf (12) und (22) verwiesen).

Die Existenz nahezu diskreter Bindungswinkel an den Sauerstoffbrücken innerhalb der Submikrokristallite sowie die wahrscheinlich auftretende Korrelation von Bindungswinkel benachbarter Submikrokristallite, durch die Elektronendichtesprünge abgebaut werden (vergl. auch (10) und (19)), liefern eine einfache Erklärung dafür, daß verschiedene Transportmechanismen im  $\alpha\text{-SiO}_2$  entlang bevorzugter Richtungen ablaufen können und das Phononenspektrum den bekannten, von den geometrischen und elastischen Verhältnissen an den Sauerstoffbrücken abhängenden Bandencharakter besitzt. Auch wird durch die Existenz der Submikrokristallite sofort evident, warum bestimmte Materialeigenschaften des  $\alpha\text{-SiO}_2$  in Abhängigkeit zugeordneter Parameter ein irreguläres Verhalten zeigen müssen, wenn diese Parameter die Wertebereiche der kristallinen Polymorphe durchlaufen. Das vorgestellte Zwischenordnungsmodell für die atomargeometrische Struktur des  $\alpha\text{-SiO}_2$  wird damit allen in Abschn. 1 aufgestellten Forderungen gerecht.

Das Zwischenordnungsmodell befindet sich darüber hinaus nicht im Widerspruch mit Beugungsdaten, solange z.B. nicht gezeigt wird, daß die aus ihm resultierende RDF nicht mit dem Experiment übereinstimmt. Die Berechnung dieser RDF müßte im

allgemeinsten Falle vier unterschiedliche strukturelle Bestandteile (Quarz, Tridymit, Cristobalit, Netzwerk) mit physikalisch relevanten statistischen Gewichten, Verteilungen und Verknüpfungen zulassen und streng genommen noch die endliche Ausdehnung der Submikrokristallite, ihre Distorsionen und großen Oberflächenanteile berücksichtigen. Selbst die von diesem zweifellos sehr schwierigen Unternehmen zu erwartende gute Übereinstimmung mit der experimentellen RDF von  $\alpha\text{-SiO}_2$  stellt dann aber lediglich ein notwendiges, jedoch kein hinreichendes Kriterium dar. Als ein sehr strenger Test für das vorgeschlagene Modell wird von uns und anderen Autoren (z.B. (19)) die Übereinstimmung des auf seiner Grundlage berechneten Phononenspektrums mit dem entsprechenden experimentellen Spektrum angesehen. Erste, noch nicht abgeschlossene Versuche in dieser Richtung (20), (21) weisen die Güte des Zwischenordnungsmodells aus. Wenn es darüber hinaus gelingen sollte, die statistischen Gewichte der einzelnen Bestandteile des  $\alpha\text{-SiO}_2$  mit der Kinetik der Glasbildung in Verbindung zu bringen, sollte einer noch allgemeineren Akzeptierung dieses Modells nichts mehr im Wege stehen. Abschließend muß jedoch daran erinnert werden, daß auch das beste Modell nur ein mehr oder weniger grobes Abbild der Realität ist und sicher keinen Anspruch darauf erhebt, kritiklos hingenommen zu werden.

#### Literatur

- (1) G. Herms und H. Steil, dieses Heft
- (2) A.C. Wright und A.J. Leadbetter, Phys. Chem. Glasses 17, 122 (1976)
- (3) K. Hübner, Kristall und Technik 12, 891 (1977) u. in: Festkörperphysik (Hrsg. K. Unger und H.G. Schneider), Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1979, S. 256
- (4) K. Hübner und G. Kühn, Kristall und Technik 7, 1185 (1972) u. in: Strukturen kristalliner Phasengrenzen (Hrsg. H.G. Schneider und J. Woltersdorf), Deutscher Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1977, S. 142

- (5) K. Hübner und V.K. Bashenov, phys. stat. sol. (b) 77, 473 (1976); K. Hübner, in: Strukturuntersuchungen an nicht-kristallinen und partiellkristallinen Stoffen (Hrsg. Wilhelm-Pieck-Universität Rostock), Rostock 1977, S. 103
- (6) Barber, in: The Physics of  $\text{SiO}_2$  and its Interfaces, Proc. Int. Top. Conf. New York 1978 (Ed. S.T. Pantelides), Pergamon Press 1978, S. 139
- (7) C.H.L. Goodman, Nature 257, 370 (1975)
- (8) A.F. Wright and A.J. Leadbetter, Phil. Mag. 31, 1391 (1975)
- (9) K. Hübner, phys. stat. sol. (a) 48, 147 (1978)
- (10) K. Hübner, dieses Heft
- (11) K. Hübner und H.-G. Neumann, Vortrag auf der 12. Jahrestagung d. Vereinig. f. Kristallographie, Rostock 1977
- (12) K. Hübner und A. Lehmann, phys. stat. sol. (a) 46, 451 (1978)
- (13) K. Hübner, in: Physik der Halbleiteroberfläche, Tagungsbericht 9. Arbeitstagung 1978 (Hrsg. ZIE, AdW d. DDR), S. 261
- (14) K. Hübner, wie (6), S. 111
- (15) G. Zuther und K. Hübner, Wiss. Zeitschr. d. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, im Druck; Herbatschule "Amorphe Festkörper" Potsdam 1977, unveröffentlicht
- (16) R.L. Mozzi und B.E. Warren, J. appl. Cryst. 2, 164 (1969)
- (17) P.H. Gaskell und D.W. Johnson, J. non-crystall. Solids 20 171 (1976)
- (18) K. Hübner, phys. stat. sol. (a) 52, Nr.2 (1979)
- (19) S.T. Pantelides, private Mitteilung
- (20) A. Lehmann, L. Schumann und K. Hübner, dieses Heft
- (21) L. Schumann und K. Hübner, in: Physik der Halbleiteroberfläche, Tagungsbericht 10. Arbeitstagung 1979 (Hrsg. ZIE, AdW d. DDR)
- (22) K. Hübner, phys. stat. sol. (a) 40, 487 (1977)
- (23) K. Hübner und H. Haberlandt, unveröffentlichte Ergebnisse





# BEUGUNGSUNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR DES $\text{SiO}_x$

Hans-Georg Neumann und Thomas Roy  
Sektion Physik der  
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

## 1. Problematik und Untersuchungsmethodik

Auf Grund des bedeutenden Interesses an amorphem Silizium und seinen Oxiden im amorphen Zustand sind in den vergangenen Jahren eine Reihe von Strukturuntersuchungen an dieser Substanzgruppe vorgenommen worden. Neben der Messung optischer und elektrischer Eigenschaften hat die direkte Strukturaufklärung über Beugungsmethoden eine Reihe wichtiger Informationen über das amorphe  $\text{SiO}_x$  liefern können.

Der in der modernen Beugungsstrukturanalyse eingeschlagene Weg besteht in der möglichst exakten und - hinsichtlich des Winkelbereiches - umfassenden Messung der winkelabhängigen Streuintensität  $I(s)$  einer Probe bei deren Bestrahlung mit Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlung. Aus der experimentell bestimmten Streuintensität in ihrer reduzierten Form

$$i(s) = \left[ I(s) - \sum_{uc} f^2(s) \right] / f_e^2(s) \quad \text{Gl.(1)}$$

mit  $s = 4\pi \sin \Theta_B / \lambda \quad \text{Gl.(2)}$

läßt sich mit Hilfe des seit langem bekannten Fourier-formalismus (vergl. u.a. (1)) die radiale Atom- oder Elektronendichteverteilung in der Probensubstanz berechnen.

In Gl.(1) ist für  $I(s)$  die auf systematische Einflüsse korrigierte experimentelle Intensität zu verwenden;  $\sum_{uc} f^2(s)$  stellt den kohärenten Anteil der unabhängigen Streuung dar, der sich aus den entsprechenden Atomform-

faktoren  $f_1(s)$  bei Summation über alle Bestandteile einer grundlegenden Struktureinheit uc (i.e. unit of composition) ermitteln läßt.

Der mittlere Atomformfaktor  $f_e(s)$  wird nach

$$f_e(s) = \sum_{uc} f(s) / \sum_{uc} Z \quad \text{Gl.(3)}$$

bestimmt, wobei unter  $Z$  die Kernladungszahlen der einzelnen - gemäß ihrer Häufigkeit gewichteten - Bestandteile einer grundlegenden Struktureinheit uc zu verstehen sind.

Es hat sich allgemein als zweckmäßig erwiesen, die Winkellagen in der experimentellen Streukurve  $I(s)$  gemäß Gl.(2) auf die Wellenlänge  $\lambda$  der benutzten Strahlung bezogen anzugeben;  $\Theta_B$  ist in diesem Fall der halbe Winkel zwischen der Primärstrahlrichtung und dem gestreuten Intensitätsanteil.

Liegt für ein gemessenes Präparat eine reduzierte Intensitätsfunktion  $i(s)$  gemäß Gl.(1) vor, so ist es möglich, durch Fourierinversion eine radiale Elektronendichteverteilung  $D(r)$  nach

$$\begin{aligned} D(r) &= 4\pi r^2 [Q_0 + Q(r)] \\ &= 4\pi r^2 Q_0 + \frac{2\pi}{r} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s \cdot i(s) \cdot \sin(rs) ds \end{aligned} \quad \text{Gl.(4)}$$

zu berechnen. Hierbei ist  $Q(r)$  der strukturabhängige Teil der Elektronendichte; ihr mittlerer Wert  $Q_0$  läßt sich auf der Grundlage makroskopischer und stöchiometrischer Informationen über die Probensubstanz ermitteln. Im Falle der praktischen Berechnung enthält der Integralterm der Gl.(4) einen exponentiellen Dämpfungsfaktor der Form  $\exp(-a^2 s^2)$  mit  $a = \text{const.}$  (künstlicher Temperaturfaktor).



Ein derartiger Multiplikator wirkt auf der einen Seite einer möglichen Überschärfung der Funktion  $i(s)$  im Bereich höherer  $s$ -Werte als Ergebnis der Multiplikation mit  $1/i_e^2(s)$  entgegen und reduziert andererseits den Einfluß des sogenannten Abbrucheffektes, der auf die Begrenzung des gemessenen Winkelbereiches durch einen endlichen Wert  $s_{\max}$  zurückgeführt werden kann.

Der Einfluß der unteren Winkelgrenze  $s_{\min}$  auf die radiale Verteilungsfunktion (RDF) beschränkt sich auf geringe Fehler bei der Wiedergabe der mittleren Elektronendichte  $\rho_0$  (vergl. (2)). Der Kleinwinkelbereich, der in den meisten Fällen durch die Lage von  $s_{\min}$  von der Messung und der Berechnung ausgeklammert wird, enthält wesentliche Informationen über strukturelle Einzelheiten größerer Abmessung (Gebiete mit Dichtedefiziten, innere Oberflächen und dergl.), so daß seine Vernachlässigung zur Vorsepiegelung einer scheinbar höheren mittleren Elektronendichte  $\rho_0$  in der Probe führt. Die Frage nach der Notwendigkeit einer Korrektur dieses Einflusses muß im Zusammenhang mit der erwarteten Struktur der Probe in größeren Bereichen beantwortet werden, wobei an dieser Stelle Informationen anderer Meßverfahren (ESR, Elektronenmikroskopie) genutzt werden können.

Die gemäß Gl.(4) errechnete radiale Verteilungsfunktion  $D(r)$ , bzw. deren reduzierte Form

$$\text{DIFF}(r) = D(r) - 4\pi r^2 \rho_0 \quad \text{Gl.(5)}$$

erlaubt eine Interpretation hinsichtlich der  $r$ -Lagen ihrer Maxima, die - zumindest im Bereich der Nahordnung - sicher mit auftretenden Bindungslängen und intermolekularen Abständen in Verbindung zu bringen sind.

Aus grundlegenden Überlegungen messtechnischer Natur heraus sollte sich die Interpretation radialer Verteilungsfunktionen amorpher Substanzen auf den Bereich bis etwa  $7\text{\AA}$  beschränken; als Maß für die Signifikanz höherer Maxima

kann eine Paarkorrelationsfunktion

$$P(r) = D(r) / (4\pi r^2 Q_0) \quad \text{Gl. (6)}$$

herangezogen werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, anhand der Flächen unter den Peaks der RDF auf die Anzahl nächster Nachbarn in einem bestimmten Abstand zu schließen und somit mittlere Koordinationszahlen zu berechnen. Hierbei muß jedoch auf den mittleren Charakter derartiger Angaben wie auch der gesamten RDF verwiesen werden, der bei Interpretationen immer berücksichtigt werden sollte. Die Bestimmung mittlerer Koordinationszahlen - besonders bei Proben, die eine nicht zu vernachlässigende Streuintensität im Kleinwinkelbereich zeigen - ist weiterhin problematisch, da sie empfindlich von den nicht immer genau bekannten makroskopischen Dichtewerten abhängt und außerdem von der einzigen Näherung des Verfahrens gemäß Gl. (3) beeinflusst wird. Die Einführung des mittleren Atomformfaktors  $f_0(s)$ , die sich im Fall mehratomiger Substanzen erforderlich macht, setzt den gleichen Winkelverlauf der einzelnen Atomformfaktoren voraus. Diese Annahme trifft in den meisten Fällen nicht exakt zu, stellt aber für nicht allzu weit auseinanderliegende Kernladungszahlen  $Z$  eine gute Näherung dar. Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen befassen sich mit Elektronen- und Röntgenbeugungsexperimenten an Dünnschicht- und Pulverpräparaten des amorphen  $\text{SiO}_x$  ( $\alpha\text{-SiO}_x$ ).

Für die Elektronenbeugungsuntersuchungen stand ein Elektronenbeugungsgerät EMR-100 mit elektrostatischem Energiefilter zur Beseitigung des inkohärenten Streuuntergrundes und direkter Intensitätsmessung (Zählbetrieb mit Szintillationssonde) zur Verfügung. Der Überwiegende Teil der Meßkurven wurde mit Primärenergien von 50 keV bei Einsatz des Energiefilters gewonnen. Die vorbereitende Behandlung der Meßdaten umfaßte die selektive Aufsummierung einer Reihe von Einzelstreu kurven (vertikaler Ausreißertest) und de-

ren Korrektur auf systematische Fehlereinflüsse. Die röntgendiffraktometrischen Messungen erfolgten an Kapillarpräparaten (Lindemann- oder  $\text{SiO}_2$ -Glas) auf einem Horizontalzählrohrgoniometer HZG-3 mit vorgeschaltetem Graphitmonochromator unter Verwendung von  $\text{Ag-K}_\alpha$ - und  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung. Als Röntgenquelle konnte eine 12kW-Drehanodenanlage Rigaku "Rotaflex" benutzt werden. Die damit verbundenen hohen Primärintensitäten erlaubten die Registrierung von  $2 \cdot 10^5$  Impulsen pro Meßpunkt in Form von mindestens zehn Einzelstreu曲ven. Als Ausgangssubstanzen für die Probenpräparation standen neben einkristallinem Si und pulverisiertem  $\text{SiO}_2$  (Quarssand, reinst p.A.) Siliziummonoxid (pulverisiert und massiv) von CHEMAPOL /Prag zur Verfügung, ohne daß genauere Werte über eventuelle Verunreinigungen bekannt waren. Soweit nicht das Originalpulver röntgendiffraktometrisch untersucht wurde, erfolgte die Herstellung der Proben durch Verdampfung und Abscheidung im Hochvakuum (VD). Im Fall des SiO und des  $\text{SiO}_2$  wurden größere Mengen verdampften Materials hergestellt und mit Hilfe der Röntgenbeugung vermessen. Zur Vermeidung von Mehrfachstreuungseffekten wurden möglichst geringe Schichtdicken (100Å-200Å) für die Elektronenbeugung eingesetzt.

## 2. Vorstellungen zur Struktur des $\text{a-SiO}_x$

Das amorphe  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) umfaßt neben den stöchiometrischen Verbindungen a-Si und a- $\text{SiO}_2$  eine Reihe nichtstöchiometrischer Zusammensetzungen, deren Struktur umfangreiches Interesse gewidmet wird. Untersuchungen des UV-Photoelektronenspektrums (3) des SiO-Moleküls konnten den Schluß früherer Arbeiten bestätigen, daß die Stabilität des neutralen SiO-Moleküls, das durch eine Modifikation der Elektronenhülle des Si bei hohen Temperaturen möglich wird, auf den Temperaturbereich oberhalb 1400K und damit auf die Gasphase beschränkt ist. Somit ergibt sich die Frage nach den strukturellen Besonderheiten des festen  $\text{a-SiO}_x$



gegenüber den weitgehend bekannten Strukturen des  $\alpha$ -Si und des  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Aufbauend auf früheren Arbeiten (4) erschien im Jahre 1969 eine grundlegende Arbeit von MOZZI und WARREN (5) zur Nahordnungsstruktur des  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> mit Hilfe der Methode der Paarverteilungsfunktionen, welche die Vorstellungen eines regellosen Netzwerkes von Si(O<sub>4</sub>)-Tetraedern bestätigen konnte (6). Im Gegensatz dazu erfolgt in der modernen Kristallithypothese (7,8) die Verbindung kristallin geordneter Bereiche durch Übergangsstrukturen mit reduziertem Ordnungsgrad. Eine Neuberechnung der MOZZI-WARREN'schen Daten (9) ändert nichts an dem Grundgedanken des regellosen Netzwerkes. Einzelheiten zur Nahordnungsstruktur des  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> finden sich in (10) und (11).

Umfangreiche experimentelle Untersuchungen von  $\alpha$ -Si- und  $\alpha$ -Ge-Schichten mit Beugungsmethoden (12,13,14,15) in Verbindung mit einer Reihe von Modellvorstellungen (16,17) haben auch für die genannten Substanzen das Modell einer regellos vernetzten räumlichen Struktur als derzeit beste Vorstellung von der Struktur vierfach koordinierter Elementhalbleiter ergeben. Hinsichtlich der Beugungsdaten (Interferenzfunktionen, radiale Verteilungsfunktionen) liefert die Annahme eines regellosen Netzwerkes in allen bekannten Fällen bessere Resultate im Vergleich zu den experimentellen Daten, als es im Fall mikrokristalliner Anordnungen möglich ist (18,19,20).

Die Struktur des  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> wurde bereits mehrfach mit Hilfe von Beugungsmethoden untersucht (Abb.1). Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen führten über die Interpretation von RDF-Kurven zur Annahme einer großflächig phasengetreunten Mischung von  $\alpha$ -Si und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> im  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> (21,22,23). Genauere Messungen jedoch ermöglichten Zweifel an der Güte dieses makroskopischen Mischungsmodells (24). Die bisher besten Röntgenbeugungsdaten von amorphem SiO in Pulverform gehen auf Untersuchungen von YASAITIS und KAPLOW (25) zurück. In Abb.2 wird verdeutlicht, daß neben einer wesentlich verbesserten Auflösung der RDF für  $\alpha$ -SiO keine prin-



ziptuellen Unterschiede zwischen (25) und früheren Arbeiten bestehen.

BEUGUNGSEXPERIMENTE AN $\text{SiO}/\text{SiO}_x - \text{E}^-$ UND $\text{X}$			
JAH	AUTOR	SUBSTANZ	RESULTAT
1957	BRADY	$\text{SiO}/\text{PULVER}/\text{X}$	STOECH. MISCHUNG $\text{Si}-\text{SiO}_2$
1967	COLEMAN THOMAS	$\text{SiO}_x/\text{FILM}/\text{E}$	8.7(11.7) NM GERINGE AUFLÖSUNG
1969	LIN YOSHI	$\text{SiO}/\text{MASSIV}/\text{X}$	NM —
1972	DOVE MOLNAR	$\text{SiO}/\text{FILM}/\text{E}$	NM NICHT EXAKT
1972	YASRITIS KAPLOW	$\text{SiO}/\text{PULVER}/\text{X}$	NM NICHT EXAKT ( $\text{SiO}_2$ ) <sub>N</sub> -RINGE
1975	TEMKIN	MODELL	YE-DATEN GESTATTEN NM AUF ATOMAREN NI- VERU; S-18A
NM = MIXTURE MODEL X = RE.-BEUGUNG E = EL.-BEUGUNG			

Abb.1: Beugungsuntersuchungen am a- $\text{SiO}_x$

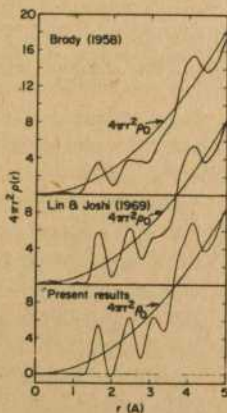


Abb.2: RDF für a- $\text{SiO}$ ; nach (25)

Von Bedeutung für Beurteilung des makroskopischen Mischungsmodells sind die in (25) angestellten Streukurvenvergleiche. In Abb.3 werden die experimentellen Intensitäten  $i(s)$  mit denen verglichen, die sich unter Annahme eines makroskopischen Mischungsmodells berechnen lassen.

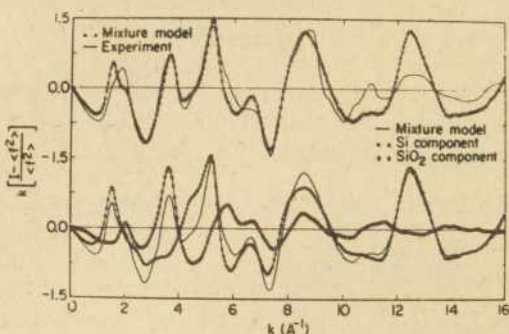


Abb.3:  $s \cdot i(s)$  für makroskopisches Mischungsmodell und Experiment (oben); aufgeschlüsselt nach a-Si- und a-SiO<sub>2</sub>-Beiträgen (unten); nach (25)

Die gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Intensitäten im Bereich bis  $s = 10 \text{ Å}^{-1}$  darf nicht über Abweichungen im Kurvenverlauf bei größeren Winkeln hinwegtäuschen, die angesichts der verfügbaren Meßtechnik experimentell erfassbar sein müßten. Derartige Abweichungen zwischen experimentellen Intensitäten und Modellstreukurven im Bereich großer Winkel deuten auf Unterschiede in der Nahordnungsstruktur zwischen Modell und Probensubstanz hin, da die Nahordnung im wesentlichen durch die Maxima bei höheren  $s$ -Werten bestimmt wird. Der in (25) angeführte Streukurvenvergleich gemäß Abb.3 läßt mit Sicherheit den Schluß zu, daß das Modell einer großflächig phasengetreunten Mi-

schung von  $\alpha$ -Si und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> für die Beschreibung der Struktur des  $\alpha$ -SiO-Pulvers nicht geeignet ist. Im Gegensatz zu diesem Modell erfolgte auf der Grundlage optischer Messungen der Vorschlag eines strukturellen Random-Bonding-Modells (26), in dem x-abhängig die möglichen Tetraedertypen Si(Si<sub>y</sub>O<sub>4-y</sub>) mit  $0 \leq y \leq 4$  auftauchen sollen. Der Vergleich der optischen Reflexionsspektren (0,6V-25eV) von Quarz und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> ergibt für die genannten Substanzen ein weitestgehend Ähnliches Verhalten. Diese Tatsache ist vom Standpunkt der Beugungsanalyse aus nicht verwunderlich, da bekannt ist, daß sich die mittlere Umgebung eines Si-Atoms beim Übergang vom  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> zu einer kristallinen Modifikation nicht wesentlich ändert. In (26) konnte gezeigt werden, daß die Wiedergabe der Reflexionsspektren des  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> mit Hilfe einer Überlagerung von  $\alpha$ -Si- und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Anteilen nicht möglich ist, wenn eine 1:1-Mischung beider Konstituenten angenommen wird, ohne daß dabei Aussagen über die Abmessungen der zu mischenden Bereiche vorgenommen werden. Das vorgeschlagene Random-Bonding-Modell (26) geht von einem dem  $\alpha$ -Si entsprechenden Netzwerk aus, in das streng statistisch O-Atome eingelagert werden und die Anteile von Si(Si<sub>y</sub>O<sub>4-y</sub>)-Tetraedern gemäß dem makroskopischen Sauerstoffanteil x im  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub> ergeben. Eine solche Modellvorstellung berücksichtigt nicht die mögliche Oberflächenbeweglichkeit von kondensierenden Dampfbestandteilen auf dem Substrat bei der Herstellung von Schichten, bzw. die Beweglichkeit von Mischungsbestandteilen bei der Sinterung im Hochvakuum. Die dazu erforderliche Energie kann durch erhöhte externe Temperaturen oder durch die bei der Abscheidung freiwerdende Kondensationswärme geliefert werden. Bei der Berücksichtigung derartiger Oberflächenbeweglichkeiten während des Herstellungsprozesses erscheint der Grundgedanke eines statistischen Einbaus von O-Atomen in ein  $\alpha$ -Si-Netzwerk als nicht unbedingt plausibel. Der Einbau eines O-Atoms in einen Si(Si<sub>4</sub>)-Tetraeder, der wegen der hohen Bindungsenergie der Si-O-Bindung energetisch günstig ist (ca. 90 kcal/mol), führt über die stark verschiedenen Bindungslängen



$(\text{Si-O} = 1.62\text{\AA} \text{ im } \alpha\text{-SiO}_2; \text{Si-Si} = 2.35\text{\AA} \text{ im } \alpha\text{-Si})$  zu einer bedeutenden strukturellen Störung eines solcherart teilweise oxydierten  $\text{Si}(\text{Si}_y\text{O}_{4-y})$ -Tetraeders. Unserer Meinung nach ist in diesem Zusammenhang der bevorzugte O-Einbau an bereits teilweise oxydierten Tetraedern als strukturellen Schwachpunkten einer Anordnung eine bessere Beschreibung des Sauerstoffeinbaus, als es die streng statistische Betrachtungsweise nach (26) darstellt, da diese sicher auftretende kinetische und energetische Effekte bei der Probenherstellung nicht berücksichtigt. Eine solche Oxydation eines  $\alpha$ -Si-Netzwerkes führt jedoch unmittelbar zur Herausbildung bevorzugt  $\alpha$ -Si- und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-ähnlicher Bereiche, die je nach Sauerstoffangebot durch weniger O-haltige Übergangstetraeder der Form  $\text{Si}(\text{Si}_y\text{O}_{4-y})$  verbunden sein können.

Obgleich die Röntgenbeugungsdaten nach (25) auf Grund des Streukurvenvergleiches (vergl. Abb.3) eine großflächige Mischung von  $\alpha$ -Si und  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> im  $\alpha$ -SiO-Pulver ausschließen, konnte TEMKIN (27) über eine Analyse der RDF zeigen, daß die experimentellen Befunde ein Mischungsmodell auf atomarem Niveau (mikroskopisches Mischungsmodell) zulassen, sofern die Größe der phasengetretenen Bereiche 5Å bis 10Å nicht überschreitet. Zur Verbindung der phasengetretenen Bereiche ist auch im Rahmen des mikroskopischen Mischungsmodells eine dünne Übergangszone denkbar, die teilweise oxydierte Tetraeder enthält. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem mikroskopischen Mischungsmodell (27) und dem Random-Bonding-Modell besteht in der unterschiedlichen Wichtung der Tetraederformen  $\text{Si}(\text{Si}_3\text{O})$ ,  $\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_2)$  und  $\text{Si}(\text{SiO}_3)$ . Die Abbildung 4 gibt die Verteilung der einzelnen Tetraedertypen für einige stöchiometrische Verhältnisse im Rahmen des Random-Bonding-Modells (26) wieder, die durch HÜBNER (28) mit dem Ionizitätsgrad der chemischen Bindung in Verbindung gebracht werden konnte.

Die Analyse der RDF-Peakflächen nach (25) und ihr Vergleich mit bestehenden Strukturmodellen führte zu folgenden Resultaten (vergl. auch Abb.5):



SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2,2</sub>	SiO	SiO <sub>2,2</sub>	Si
$f_2(r)$	0.27	0.43	0.29	0.14	0
Si-O <sub>1</sub>	1(0.27)	$(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.3194 (0.18)	$(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.0625 (0.04)	$(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.0039 (0)	0(0)
Si-O <sub>2</sub>	0(0)	$4(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.4219 (0.18)	$4(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.2500 (0.11)	$4(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.0489 (0.02)	0(0)
Si-O <sub>3</sub>	0(0)	$8(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.2100 (0.06)	$8(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.3750 (0.11)	$8(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.2100 (0.06)	0(0)
Si-O <sub>4</sub>	0(0)	$4(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.0489 (0.01)	$4(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.3300 (0.04)	$4(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.4219 (0.06)	0(0)
Si-O <sub>5</sub>	0(0)	$(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.0039 (0)	$(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.0625 (0)	$(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ = 0.3184 (0)	1(0)

Abb.4: Verteilung der Tetraedertypen im Random-Bonding-Modell (26); nach HÜBNER (28)

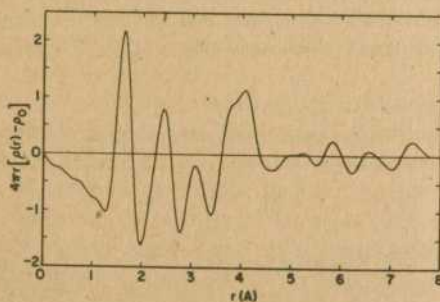


Abb.5: DIFF(r) für a-SiO-Pulver; nach (25)

Im Fall des ersten RDF-Peaks stimmen die vom makroskopischen Mischungsmodell und vom Random-Bonding-Modell geforderten Peakflächen mit 1.78 Atomen überein und entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit dem experimentellen Wert von 1.75 Atomen. Die Fläche des zweiten Peaks erfüllt mit 2.65 Atomen die Forderung des makroskopischen Mischungsmodells (2.61 Atome) besser als die des Random-

Bonding-Modells (2.19 Atome). Bezeichnet man die möglichen Tetraeder mit 1...5 und die dazugehörigen Häufigkeiten mit  $c_1 \dots c_5$ , so läßt sich der nach TEMKIN (27) für die theoretische Berechnung der Peakflächen benötigte Koeffizient  $c_1$  durch einen Angleich an die dritte Peakfläche der experimentellen RDF ermitteln. Der so bestimmte Wert  $c_1 = 0.31$  für das in (25) behandelte a-SiO-Pulver liefert hinsichtlich des zweiten Peaks den Wert von 2.46 Atomen, der im Rahmen der Meßgenauigkeit als einigermaßen übereinstimmend mit dem experimentellen Wert angesehen werden kann. Im Bereich des dritten Maximums der experimentellen RDF ergeben sich erhebliche Abweichungen des makroskopischen Mischungsmodells (1.95 Atome) und des Random-Bonding-Modells (4.91 Atome) gegenüber dem experimentellen Befund von 3.02 Atomen, der innerhalb des mikroskopischen Mischungsmodells auf Grund des hier erfolgten Angleichs exakt wiedergegeben werden kann. Somit ermöglicht sich der Schluß auf folgende Verteilung der einzelnen Tetraedertypen im Fall des a-SiO-Pulvers (25,27):

Tetraedertyp	Si(Si <sub>4</sub> )	Si(Si <sub>3</sub> O)	Si(Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Si(SiO <sub>3</sub> )	Si(O <sub>4</sub> )
Häufigkeit	1/3	1/9	1/9	1/9	1/3

Das mikroskopische Mischungsmodell (27) enthält damit neben den reinen Tetraedern Si(Si<sub>4</sub>) und Si(O<sub>4</sub>) (insgesamt etwa 2/3) eine Reihe Substitutionstetraeder, deren gesamter Anteil etwa 1/3 ausmacht und die in Form einer dünnen Übergangszone a-Si- und a-SiO<sub>2</sub>-ähnliche Bereiche miteinander verbinden. Angemerkt sei, daß die Peakflächenanalyse keine einzelnen Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der Substitutionstetraeder liefert und nur die oben getroffene Aussage ermöglicht. Zu (25) und (27) sind unserer Meinung nach zwei Hinweise nötig:

- a) In (25) und (27) wird der aus chemischen Analysen ermittelte Wert 1.08 für die Stöchiometrie  $x$  verwandt;

die Anzahl nächster Sauerstoffnachbarn in erster Koordination um ein Si-Atom (2.04) läßt jedoch auf eine Stöchiometrie näher an 1 schließen.

- b) Für die theoretische Berechnung der Peakflächen nach (27) sind die Werte

$$K_{ij}(x) = f_i(s) \cdot f_j(s) / \sum x_l f_l(s)^2$$

von Bedeutung. Hierbei sind  $f_i(s)$  und  $f_j(s)$  die Atomformfaktoren möglicher Paare (Si-Si, Si-O = O-Si, O-O);  $x$  ist der atomare Anteil gemäß der Stöchiometrie; die Summation im Nenner erfolgt über alle atomaren Konstituenten. Die in (25) angegebenen besten Werte für die Faktoren  $K_{ij}(x)$  beziehen sich aber, wie Nachrechnungen zeigen, auf eine Stöchiometrie  $\text{SiO}_{1.0}$  und einen experimentell erfaßten  $s$ -Bereich bis  $s_{\text{max}} = 13.2 \text{ \AA}^{-1}$ , so daß ihre Verwendung für die Stöchiometrie  $x = 1.08$ , die sich mit Hilfe chemischer Analysen ergab, nicht exakt zu sein scheint.

Insgesamt lassen sich die Verhältnisse im  $\alpha$ -SiO-Pulver jedoch mit dem mikroskopischen Mischungsmodell besser beschreiben, als es mit dem makroskopischen Mischungsmodell und dem Random-Bonding-Modell (26) möglich ist.

Die von uns gemessenen Röntgenstreu曲ven und die daraus ermittelten RDF-Kurven wurden auf ihre Aussagekraft hinsichtlich der Gültigkeit der einzelnen Modelle untersucht, dabei erfolgte eine Auswertung der RDF-Peakflächen nach (27).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 6 und 7 zeigen die reduzierten Intensitätsfunktionen  $i(s)$  für das pulverige und das verdampfte SiO. Bereits die reduzierten Intensitäten lassen deutliche Unterschiede im Bereich der zweiten und dritten Maxima ( $3 \text{ \AA}^{-1}$  -  $6 \text{ \AA}^{-1}$ ) erkennen, deren Auswirkungen auf die Struktur über die RDF zu untersuchen sind. Messungen mit Mo- $K_{\alpha}$ - und Ag- $K_{\alpha}$ -Strahlung an unabhängig voneinander hergestellten



Präparaten ergaben reproduzierbare Ergebnisse. Die Streukurven des a-SiO-Pulvers zeigen in ihrer ursprünglichen Form über identifizierbare Reflexe die Anwesenheit kristalliner Si-Restbestandteile an (auf Grund der relativ geringen Reflexintensität wurden diese unter Hinblick auf die Fouriertransformation entfernt).

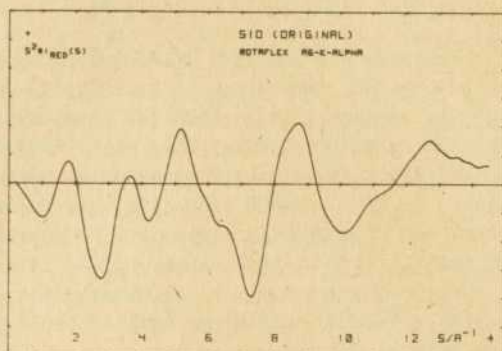


Abb.6:  $s^2 \cdot i(s)$  für a-SiO-Pulver (CHEMAPOL)

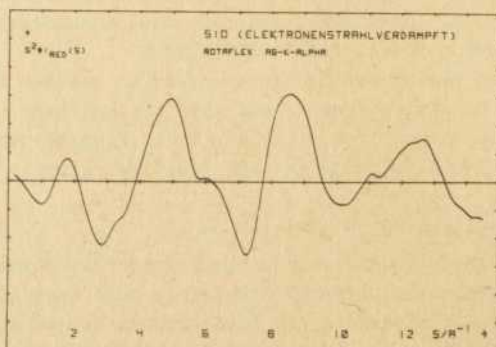


Abb.7:  $s^2 \cdot i(s)$  für verdampftes a-SiO-Pulver

Die Streukurve des a-SiO-Pulvers in Originalform, die in

ihrer Struktur und den Winkellagen den Ergebnissen aus (25) entspricht, zeigt besonders bei etwa  $5\text{\AA}^{-1}$  eine erheblich größere Strukturierung als die des verdampften Materials. Letztere weist starke Ähnlichkeit mit der an  $\alpha\text{-SiO}_2$  zu messenden Streukurve auf, wobei jedoch Unterschiede in den Höhen der Maxima nicht zu verkennen sind. Werden diese Streukurven zur Berechnung von RDF-Funktionen gemäß Gl.(4) herangezogen, so ergibt sich bei Verwendung einer oberen Integrationsgrenze von  $s_{\text{max}} \approx 11\text{\AA}^{-1}$  für das Original-Pulver das folgende Bild:

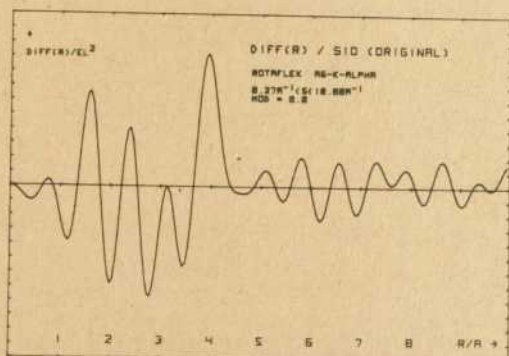


Abb.8: DIFF(r) für  $\alpha\text{-SiO}_2$ -Pulver

Die RDF entspricht in ihren wesentlichen Einzelheiten den Ergebnissen früherer Arbeiten (25). Das erste Maximum bei  $1.62\text{\AA}$  läßt sich mit dem Si-O-Abstand innerhalb eines  $\text{Si}(\text{O}_4)$ -Tetraeders in Verbindung bringen; interessanterweise ergaben eigene Messungen in allen Fällen mit  $1.62\text{\AA}$  den vom  $\alpha\text{-SiO}_2$  her bekannten Wert gegenüber der leichten Aufweitung von  $1.64\text{\AA}$  in (25). Das zweite Maximum der RDF ist bei  $2.44\text{\AA}$  zu finden und kann als Überlagerung von Si-Si-Beiträgen ( $\alpha\text{-Si}$ ,  $2.35\text{\AA}$ ) und O-O-Beiträgen ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ;  $2.65\text{\AA}$ ) erklärt werden. Das dritte Maximum liegt bei  $3.12\text{\AA}$  und wird durch den Si-Si-Abstand im  $\alpha\text{-SiO}_2$  und den Si-Si-O-Abstand bedingt (vergl. (27)). Ein Peak bei  $3.95\text{\AA}$  läßt sich als Überlagerung

einer Anzahl eng benachbarter Abstände (Si-Si, Si-O, O-O) im  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> und im  $\alpha$ -Si deuten. Als Ergebnis der in (25) verwandten Integrationslänge kann eine Schulter am vierten Maximum beobachtet werden, die in der Abb.8 nicht auftritt, was auf die obere Integrationsgrenze bei etwa  $11\text{\AA}^{-1}$  zurückgeführt werden kann. Nach der Verdampfung wird bei im wesentlichen beibehaltenen Lagen der Maxima eine Änderung in den einzelnen Höhen deutlich (vergl. Abb.9).

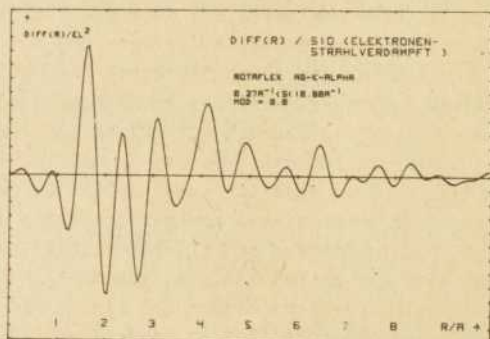


Abb.9: DIFF(r) für verdampftes  $\alpha$ -SiO

Hinsichtlich einer quantitativen Auswertung der einzelnen Peakflächen sei auf die folgenden Abschnitte verwiesen. Bei voller Nutzung der experimentellen Streukurve zur Berechnung der RDF, die durch Messungen mit gesteigerter Genauigkeit auch im Bereich großer Winkel möglich wurde, kann die Detaillierbarkeit vergrößert werden. Die in Abb.10 dargestellten RDF-Kurven wurden mit oberen Integrationsgrenzen um  $15\text{\AA}^{-1}$  errechnet. Sie zeigen gegenüber den in Abb.5,8 und 9 dargestellten eine Reihe weiterer interpretierbarer Einzelheiten. Die in der Abb.5 erkennbare Schulter an der Vorderflanke des vierten Maximums prägt sich bei vergrößerter Integrationslänge zu einem separaten Maximum bei etwa  $3.8\text{\AA}$  aus. Dieser Abstand befindet sich in guter Überein-



stimmung mit der Kantenlänge eines  $\text{Si}(\text{Si}_4)$ -Tetraeders, die sich bei Verwendung einer Si-Si-Bindungslänge von 2.35Å zu 3.84Å ergibt. (Abb. 10, Kurve (A)).

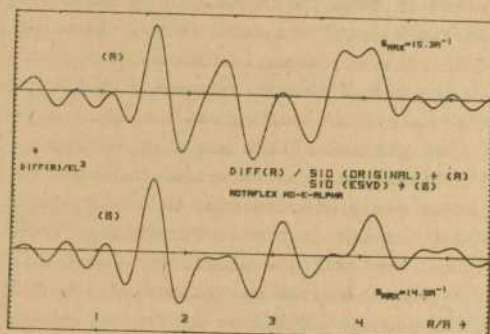


Abb. 10: DIFP(r) für a-SiO-Pulver (A) und verdampftes a-SiO (B)

Beim a-SiO-Pulver machen sich neben der genannten Aufspaltung des vierten Maximums der RDF keine größeren Veränderungen bemerkbar. Demgegenüber weist der zweite Peak der RDF für verdampftes a-SiO (Abb. 10, Kurve (B)) neben einer deutlichen Verringerung der Fläche eine Aufspaltung in zwei Peaks bei 2.27Å und 2.51Å auf. Das dritte Maximum behält seine Lage (3.12Å) bei, tritt jedoch gegenüber dem Original-Pulver wesentlich stärker hervor. Auch das vierte Maximum der Kurve (B) zeigt auffällige Veränderungen: Der als Si-Si-Abstand anzusprechende Beitrag bei 3.8Å reduziert sich auf ein kleines Maximum bei 3.75Å und weist damit große Ähnlichkeit mit den Peaklagen- und -formen für a-SiO<sub>2</sub> in diesem Bereich der RDF auf. Das aus Abb. 10 ersichtliche Verhalten des a-SiO als Ergebnis der Verdampfung läßt sich qualitativ mit der Reduzierung des Si-Anteils in der untersuchten Substanz erklären. Anhand der Flächen der ersten Peaks läßt sich die

Anzahl nächster Sauerstoffnachbarn in erster Koordination zu  $1.97 \approx 2$  im Original-Pulver und zu  $2.21 \approx 2.2$  im verdampften Material bestimmen. Auf der Grundlage dieser Information aus der RDF ergeben sich für die Werte  $x$  die Resultate  $x = 0.98 \approx 1$  für das a-SiO-Pulver und  $x = 1.1$  im Fall des verdampften Materials. Hinsichtlich der in Abb. 10 zu erkennen- den Aufspaltung einzelner Peaks der RDF kann nach unserer Meinung folgendes gesagt werden: Die Aufspaltung des vier- ten Maximums in der RDF für a-SiO-Pulver in einen Si-Si-Peak bei  $3.8\text{\AA}$  und einen Si-O<sup>II</sup>-Abstand (a-SiO<sub>2</sub>) bei  $4.12\text{\AA}$  ist mit Sicherheit auf eine gegenüber vorangegangenen Messungen erhöhte Integrationslänge bei der Berechnung der RDF zurück- zuführen. Auf Grund des Verlaufes und des Verhältnisses der Atomformfaktoren für Si und O stellt die Röntgenbeugung ein auf Änderungen des Si-Anteiles empfindlich reagierendes Ver- fahren dar, während sich die demgegenüber geringeren Streu- beiträge des O-Anteils in der RDF weniger stark bemerkbar machen. Ein ausgeprägter Si-Si-Peak bei  $2.35\text{\AA}$  sollte die Ursache dafür sein, daß im Original-Pulver eine Aufspaltung des zweiten Maximums in den Si-Si- und den O-O-Peak nicht erfolgt, bzw. auf Grund der Überlagerung beider nicht deut- lich erkennbar ist. Wird jedoch durch die Verdampfung der Anteil der Si(Si<sub>4</sub>)-Tetraeder als Ergebnis des O-Einbaus re- duziert, so kann eine Trennung beider Abstände erfolgen. Hierbei verdeutlicht das Verhalten des Maximums bei  $3.8\text{\AA}$  die Reduzierung des Si-Anteils in der untersuchten Substanz. Die Tatsache, daß im verdampften SiO die Peaklagen des auf- gespaltenen zweiten Maximums nicht exakt mit den zu erwar- tenden Lagen übereinstimmen ( $2.35\text{\AA}$  und  $2.65\text{\AA}$  gegenüber  $2.27\text{\AA}$  und  $2.51\text{\AA}$ ), kann auf den Einfluß überlagerter Abbruchschwin- gungen zurückgeführt werden, die durch Superposition die Lagen realer Maxima verfälschen. In dem hier interessieren- den Bereich ist ein starkes Nebenmaximum des Si-O-Peaks bei  $1.62\text{\AA}$  zu erwarten, das die oben genannten Verschiebungen be- wirken kann.

Die Abb. 11 verdeutlicht die auf die Atomformfaktoren zurück- zuführenden Unterschiede zwischen der Röntgen- und der Elek-

tronenbeugung:

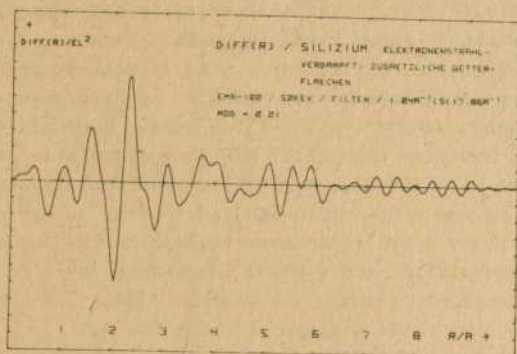


Abb.11: DIFF(r) für elektronenstrahlverdampftes a-Si

Die hier gezeigte RDF wurde durch Fouriertransformation der Elektronenstreuakurve aus Abb.12 berechnet.

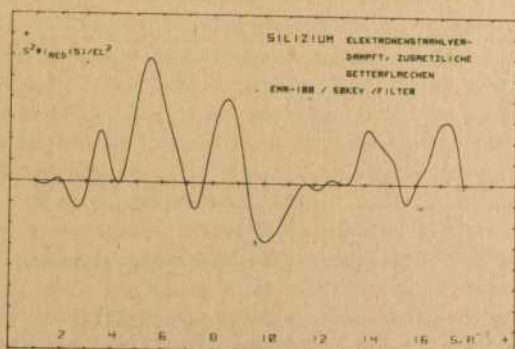


Abb.12:  $s^2 \cdot I(s)$  für a-Si (Elektronenbeugung)



Zur Reduzierung des  $O_2$ -Restgasgehaltes wurde die Sauerstoff-Getterwirkung des verdampfenden Si in Verbindung mit  $LN_2$ -gekühlten Kryoflächen im Verdampferrezipienten ausgenutzt. Die RDF der Abb.11 zeigt neben einem Si-O-Peak bei  $1.62\text{\AA}$  ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) das grösste Maximum bei  $2.34\text{\AA}$ . Diese Tatsache deutet auf eine erhebliche Anzahl direkter Si-Si-Bindungen in der Probensubstanz und damit auf den hohen Si-Gehalt derselben hin. Trotzdem ermöglicht die über die Elektronenbeugung gewonnene RDF bis zu größeren r-Werten die eindeutige Trennung von  $\alpha\text{-Si}$ - und  $\alpha\text{-SiO}_2$ -Abständen, so daß die gesamte Struktur als teilweise durch O-Einfluß oxydierte Si-Schicht angesprochen werden kann. Anzumerken ist hier, daß für eine derartige Trennung einzelner Abstände die Verwendung großer Integrationslängen erforderlich ist. Die Abb.13 zeigt die mit Hilfe der Elektronenbeugung gemessene Streukurve für elektronenstrahlverdampftes  $\alpha\text{-SiO}$ :

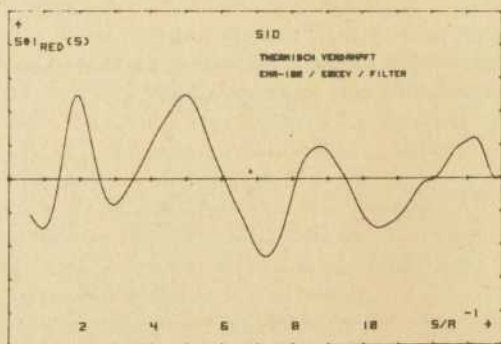


Abb.13:  $s-1(s)$  für  $\alpha\text{-SiO}$  (Elektronenbeugung)

Die mit einer Beschleunigungsspannung von  $50\text{kV}$  unter Verwendung eines elektrostatischen Energiefilters registrierte Streukurve zeigt eine geringere Strukturierung als die entsprechende Röntgenstreukurve, zeigt aber trotzdem noch

Unterschiede zu den an dünnen a-SiO<sub>2</sub>-Schichten gemessenen Streukurven (Abb.14).

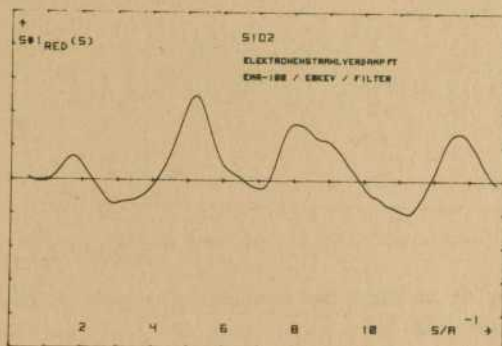


Abb.14:  $s \cdot i(s)$  für a-SiO<sub>2</sub> (Elektronenbeugung)

Erst bei Verwendung höherer Beschleunigungsspannungen bis zu 100kV macht sich eine erhebliche Strahlungsschädigung der Probe durch einen deutlichen Trend in Richtung a-SiO<sub>2</sub> bemerkbar. Die Belastung der Probe während der Untersuchung in einer rasternden Elektronenbeugungsanlage (Meßzeiten bis zu 30 Minuten) in Verbindung mit dem auch durch den Einsatz von Objektraumkühlungen nicht auszuschließenden O<sub>2</sub>-Restgasanteil erschwert die Untersuchung der thermisch sehr empfindlichen a-SiO-Schichten. Die aus der in Abb.13 gezeigten Streukurve zu errechnende RDF (Abb.15) für verdampftes a-SiO entspricht in den wesentlichen Einzelheiten den Ergebnissen der Röntgenbeugung, wenn die unterschiedliche Wichtung der einzelnen Anteile gemäß der Atomformfaktoren berücksichtigt wird. Die gezeigte RDF weist jedoch eine Reihe systematischer Fehler auf, so daß für die Analyse der Peakflächen nach (27) auf die in Abb.10 dargestellten Röntgen-RDF zurückgegriffen werden mußte.

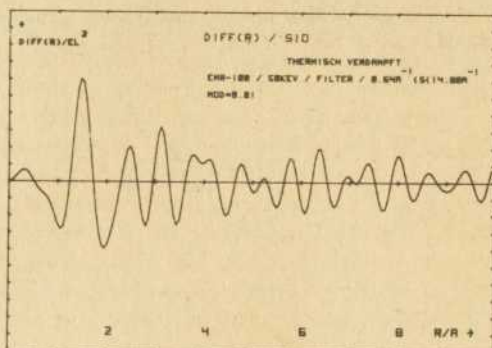


Abb.15:  $\text{DIFF}(r)$  für verdampftes a-SiO (Elektronenbeugung)

Unter Berücksichtigung der aus der RDF ermittelten Stöchiometrie-Informationen konnten für die im Experiment verwandten Winkelbereiche folgende Werte für die Faktoren  $K_{ij}(x)$  bestimmt werden:

$x$	$K_{O-O}(x)$	$K_{Si-O}(x) = K_{O-Si}(x)$	$K_{Si-Si}(x)$
0.98	0.416	0.857	1.816
1.1	0.452	0.933	1.984

Weiterhin lassen sich die Häufigkeiten  $c_i$  (vergl. (26,27)) für das makroskopische Mischungsmodell und das Random-Bonding-Modell in Abhängigkeit von der Stöchiometrie  $x$  ermitteln:

$x$	$c_1(\text{MM})$	$c_1(\text{RBM})$
0.98	0.510	0.067
1.1	0.450	0.041

Damit liefert ein Vergleich der experimentellen Peakflächen



für die ersten drei Maxima der RDF mit den nach vorliegenden Modellen zu berechnenden Flächen das folgende Bild:

a-SiO-Pulver

Modell	A(1)	A(2)	A(3)
makroskop. MM	1.70	2.48	1.79
mikroskop. MM	1.70	2.46	3.03
RBM	1.70	2.29	4.80
Experiment	1.70	2.63	3.03

a-SiO<sub>1,1</sub> (verdampft)

Modell	A(1)	A(2)	A(3)
makroskop. MM	1.95	2.49	2.08
mikroskop. MM	1.95	2.27	4.46
RBM	1.95	2.30	5.28
Experiment	1.95	2.25	4.46

MM = Mischungsmodell; RBM = Random-Bonding-Modell

Für das a-SiO-Pulver liefern alle drei Modelle (vergl. (27)) hinsichtlich der Fläche des ersten Maximums den gleichen Wert, der mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt. Die mit den Wahrscheinlichkeiten  $c_1$  für die unterschiedlichen Modelle errechneten Flächen des zweiten RDF-Maximums stimmen lediglich für das makroskopische und das mikroskopische Mischungsmodell mit dem experimentellen Befund im Rahmen der Meßgenauigkeit überein; die Forderung des Random-Bonding-Modell weicht von letzterem erheblich ab. Mit Hilfe des am dritten Peak anzuleichnenden Wertes von  $c_1 = 0.31$  lassen sich im Rahmen des mikroskopischen Mischungsmodells sowohl die Fläche des zweiten wie auch des dritten Peaks hinreichend genau wiedergeben, während - speziell am dritten Peak - sowohl das makroskopische Mischungsmodell wie auch

das Random-Bonding-Modell signifikant von dem experimentellen Resultat abweichen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Vorstellungen des mikroskopischen Mischungsmodells bei der Beschreibung von  $\alpha$ -SiO-Pulver auch nach unseren Ergebnissen denen des makroskopischen Mischungsmodells und des Random-Bonding-Modells überlegen sind. Die Annahme von etwa  $2/3$  reiner Tetraeder ( $\text{Si}(\text{Si}_4)$  und  $\text{Si}(\text{O}_4)$ ) und von insgesamt einem Drittel Substitutionstetraeder ist in der Lage, die experimentell gefundenen Werte wiederzugeben. Der entsprechende Vergleich der einzelnen Peakflächen für das verdampfte  $\alpha$ -SiO ergibt, daß das mikroskopische Mischungsmodell nach (27) auf Grund seiner Anpassungsfähigkeit auch hier die beste Beschreibung der experimentellen Verhältnisse ermöglicht. Während für die Flächen des ersten Peaks wiederum Übereinstimmung zwischen den Modellen und dem Experiment gefunden werden kann, so zeigt sich am zweiten RDF-Peak eine deutliche Tendenz der Struktur in Richtung auf das Random-Bonding-Modell. Das makroskopische Mischungsmodell ist sowohl für das Original-Pulver wie auch für das verdampfte Material mit Sicherheit auszuschließen. Die gefundenen Peakflächen passen im Fall des verdampften Materials besser in den Rahmen eines Random-Bonding-Modells, als es beim Original-Pulver der Fall ist. Allerdings scheint die Wiedergabe der einzelnen Tetraederhäufigkeiten im Random-Bonding-Modell (26) allgemein eine Unterbewertung der reinen Tetraeder zu liefern. Demgegenüber ermöglicht die Anpassungsfähigkeit des mikroskopischen Mischungsmodells nach (27) auch für das verdampfte SiO die beste Vorausberechnung der experimentellen Peakflächen. Der im Rahmen des mikroskopischen Mischungsmodells berechnete Koeffizient  $c_1 = 0.12$  sollte damit die strukturellen Gegebenheiten besser beschreiben, als die relativ geringe Häufigkeit  $c_1 = 0.041$  im Random-Bonding-Modell nach (26). Das mikroskopische Mischungsmodell liefert somit das Auftreten von Substitutionstetraedern mit einer Häufigkeit von etwa  $8/10$  im verdampften  $\alpha$ -SiO (i.e.  $\alpha$ -SiO<sub>1,1</sub>). Dieser Anteil ist in der Lage, die

Ergebnisse optischer Messungen an  $\alpha$ - $\text{SiO}$ -Pulver und IR-spektroskopischer Daten von verdampftem  $\alpha$ - $\text{SiO}$  zu erklären, bei denen sich das Original-Pulver wie eine Mischung von  $\alpha$ - $\text{Si}$  und  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  verhält, während die von einem Random-Bonding-Modell ableitbaren Eigenschaften erst an verdampftem Material gemessen werden können (29). Die gute Anwendbarkeit des mikroskopischen Mischungsmodells auf  $\alpha$ - $\text{SiO}$ -Pulver und verdampftes  $\alpha$ - $\text{SiO}$  spricht unserer Meinung nach für das Auftreten kinetisch und energetisch bedingter Effekte während der Probenpräparation und stellt ein Argument gegen den rein statistischen Sauerstoffeinbau nach (26) dar, der unter den normalerweise herrschenden experimentellen Gegebenheiten sehr unwahrscheinlich ist. Die in (26) benutzte Statistik ist nicht die einzig mögliche und muß nicht unbedingt zutreffen. Die Anwendung von Markov-Ketten auf die Problematik des  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  ist in der Lage, bessere Werte im Vergleich zu den experimentellen Daten zu liefern (30). Hinsichtlich der weiteren Aufklärung der Struktur des  $\alpha$ - $\text{SiO}$ , bzw. des  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  wäre zu untersuchen, wie weit es möglich ist, sich durch gezielt gekänderte Präparationsbedingungen (Abführung der Kondensationswärme, definierter Restgasanteil usw.) den Vorstellungen eines Random-Bonding-Modells nach (26) oder eines modifizierten Random-Bonding-Modells nach (30) zu nähern. Weiterhin sollten Untersuchungen an verdampftem  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  über ein größeres Stöchiometrie-Intervall hinweg mit Hilfe von Beugungsmethoden erfolgen, um die Ergebnisse optischer und elektrischer Messungen von Seiten der Struktur her zu diskutieren.

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Phys. H. Steil und Herrn C. Müller für die Unterstützung bei der Ausführung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen. Herrn Dr. G. Zuther wird für wertvolle Hinweise und Diskussionen in Verbindung mit der Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit gedankt.



# L i t e r a t u r

- (1) Klug, H.P. : in "X-Ray Diffraction Procedures  
Alexander, L.E. for Polycrystalline and Amorphous  
Materials", Wiley&Sons, Inc.; New  
York 1974; S.791ff.
- (2) Cargill III., G.S. : J.Appl.Cryst. 4,277(1971).
- (3) Colbourn, E.A. : Molecular Physics 35,873(1978).  
Dyke, J.M.  
Lee, E.P.F.  
Morris, A.  
Trickle, L.R.
- (4) Warren, B.E. : J.Am.Ceram.Soc. 19,202(1936).  
Krutter, H.  
Morningstar, O.
- (5) Mozzi, R.L. : J.Appl.Cryst. 2,172(1969).  
Warren, B.E.
- (6) Zachariassen, W.J. : J.Am.Chem.Soc. 54,3841(1932).
- (7) Walenkov, N.N. : Z.Krist. 95,195(1936).  
Porai-Koshits, E.A.
- (8) Porai-Koshits, E.A.: in "The Structure of Glass"; Con-  
sultant Bureau; New York 1958;  
S.25ff.
- (9) DaSilva, J.R.G. : Phil.Mag. 31,713(1975).  
Pinatti, D.G.  
Anderson, C.E.  
Rudee, M.L.
- (10) Herms, G. : dieses Heft  
Steil, H.
- (11) Hübner, K. : dieses Heft  
Lehmann, A.
- (12) Moss, S.C. : Phys.Rev.Lett. 23,1167(1969).  
Graczyk, J.F.
- (13) Shevchik, N. : J.Non-Cryst.Sol. 8-10,381(1972).  
Paul, W.
- (14) Stetsiv, J.I. : FTT 17,118(1975)..

- (15) D'Antonio, P. : Trans.Am.Cryst.Assoc. 13,43(1977).  
 Moore, P.  
 Konnert, J.H.  
 Karls, J.
- (16) Henderson, D. : J.Non-Cryst.Sol. 13,153(1973/74).
- (17) Polk, D.E. : Phys.Rev.Lett. 31,92(1973).  
 Bourdeaux, D.S.
- (18) Federman, S.R. : J.Appl.Phys. 49,166(1978).  
 Betts, F.
- (19) Graczyk, J.F. : in "Physics of Structurally Dis-  
 ordered Solids"; Plenum Publ. Corp.  
 New York 1976; S.7
- (20) Weinstein, F.C. : J.Non-Cryst.Sol. 13,153(1973/74).  
 Davis, E.A.
- (21) Brady, G.W. : J.Phys.Chem. 63,1119(1959).
- (22) Coleman, N.V. : phys.stat.sol. 22,593(1967).  
 Thomas, D.J.D.
- (23) Lin, S.C.H. : J.Electrochem.Soc. 116,1740(1969).  
 Yoshii, L.
- (24) Molnar, B.J. : Bull.Am.Ceram.Soc. 51,374(1972).  
 Dove, D.B.
- (25) Yasaitis, J.A. : J.Appl.Phys. 43,995(1972).  
 Kaplow, R.
- (26) Philipp, H.R. : J.Non-Cryst.Sol. 8-10,627(1972).
- (27) Temkin, R.J. : J.Non-Cryst.Sol. 17,215(1975).
- (28) Hübner, K. : phys.stat.sol. (a) 40,133(1977).
- (29) Zuther, G. : Wiss.Zeitschr. WPU Rostock, in Vor-  
 bereitung 1979
- (30) Hübner, K. : dieses Heft  
 Engelke, R.









