

Analytische Transmissionselektronenmikroskopie an polymorphen Siliziumnanostrukturen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von **Herrn Martin Schade**
geboren am 02.03.1982 in Halle/Saale

Gutachter:

1. PD Dr. Hartmut S. Leipner
2. Jun.-Prof. Dr. Jörg Schilling
3. Prof. Dr. Joachim Mayer

Eingereicht am: 21.03.2013

Tag der Verteidigung: 23.10.2013

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Hochdruckverhalten des Siliziums	2
1.2 Struktur der Dissertation	5
2 Charakterisierungsmethoden	6
2.1 Abbildung im TEM	6
2.2 Abbildung im STEM	7
2.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	8
2.4 Rasterelektronenmikroskopie	10
2.5 Lichtmikroskopie	10
2.6 Raman-Spektroskopie	11
3 Erzeugung von Si-Hochdruckphasen	12
3.1 Si-Polymorphe in Indentereindrücken	12
3.2 Ritzexperimente	16
3.3 Nachweis der Si-Polymorphe mit Raman-Spektroskopie	17
4 Präparation von Si-Polymorphen für die Transmissionselektronenmikroskopie	20
4.1 (S)TEM-Querschnittspräparation	21
4.1.1 Klassische (S)TEM-Querschnittspräparation	21
4.1.2 FIB-Querschnittspräparation	22
4.2 Konventionelle <i>plane view</i> TEM-Präparation von Oberflächenstrukturen	24
4.2.1 PIPS - kontinuierlicher Betrieb	25
4.2.2 Gekühlte Ionendünnung	26
4.2.3 Nasschemisches Ätzen der Probe	27
4.2.4 PIPS - diskontinuierlicher Betrieb	28
4.3 Zusammenfassung	29
5 Charakterisierung von Si-Polymorphen mit (S)TEM	30
5.1 Nachweis der Si-Hochdruckphasen durch Elektronenbeugung und HTEM	30
5.2 EELS-Charakterisierung ausgewählter Si-Polymorphe	38
5.2.1 EELS-Referenzspektren von a-Si und Si-I	38
5.2.2 Simulation der EELS-Spektren ausgewählter Si-Polymorphe	48

5.2.3	EELS-Spektren ausgewählter Si-Hochdruckphasen	54
5.3	Zusammenfassung	61
6	Erzeugung von Si-Hochdruckphasen mittels fs-Laserpulsen	63
6.1	Erzeugung von LIPSS	64
6.2	Untersuchung von Querschnitten der LIPSS	67
6.2.1	Innere Struktur der LIPSS	69
6.2.2	Lokalisierung von Si-Hochdruckphasen in LIPSS	72
6.2.3	Entstehung von Si-Hochdruckphasen in LIPSS	75
6.3	Zusammenfassung	78
7	Lichtinduzierte Festphasenkristallisation von dünnen a-Si Schichten	80
7.1	Kristallisation der a-Si/SiO ₂ -Modellsysteme	81
7.2	Kristallisation in Abhängigkeit von der Laserleistung	84
7.3	Abhängigkeit der P _{OPT} vom Substrat	92
7.4	Erweiterung des Modells für die LISPC	95
7.5	Zusammenfassung	99
8	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Literaturverzeichnis	i

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zyklus der Si-Hochdruckphasen bei Indentierungen	4
3.1	Aufbau des Nano-Indenter II	13
3.2	Kraft-Eindringtiefe-Kurven	14
3.3	Aufbau des Ritzexperimentes	16
3.4	Abbildungen erzeugter Ritze	17
3.5	Raman-Spektren von Si-Polymorphen	18
4.1	Klassische (S)TEM-Querschnittspräparation	22
4.2	FIB-Querschnittspräparation	23
4.3	Konventionelle <i>plane view</i> TEM-Präparation	24
4.4	PIPS - kontinuierlicher Betrieb	25
4.5	Gekühlte Ionendünnung	26
4.6	Nasschemisches Ätzen	28
4.7	PIPS - diskontinuierlicher Betrieb	28
5.1	Beugungsbilder von Si-Hochdruckphasen in FIB-Lamellen	33
5.2	Beugungsbilder von Si-Hochdruckphasen in der Probe SIPW	35
5.3	HTEM-Aufnahme der Probe SIPW	37
5.4	$L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I nach <i>Batson</i>	39
5.5	<i>Low loss</i> Spektrum a-Si/MgO	43
5.6	<i>Core loss</i> Spektrum a-Si/MgO	44
5.7	E_t der $L_{2,3}$ -Kanten von a-Si und Si-I	45
5.8	L-Kanten von a-Si und Si-I	46
5.9	Vergleich der ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten von a-Si und Si-I	47
5.10	Vergleich der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I: Simulation und Experiment	51
5.11	Simulation der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Phasen Si-I, Si-III, Si-IV und Si-XII	53
5.12	Aufnahmeverfahren der EELS-Spektren von Si-Hochdruckphasen	55
5.13	L-Kanten von Si-Hochdruckphasen	56
5.14	ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten von Si-Hochdruckphasen	57
5.15	Differenzspektren der $L_{2,3}$ -Kanten	59
6.1	Ablationskrater mit Si-Hochdruckphasen	66
6.2	FIB-Präparation von LIPSS	68
6.3	LIPSS im Querschnitt	70
6.4	LIPSS am Rand	71
6.5	Beugungsbilder von LIPSS	73
6.6	DF-TEM und HTEM von LIPSS	74
7.1	Aufbau der Schichtsysteme für die LISPC	82

7.2	Raman-Spektrum für $P_{\text{LAS}} = P_{\text{OPT}}$	83
7.3	Oberflächenabbildung nach der LISPC bei P_{OPT}	85
7.4	Kristallisation bei $P_{\text{LAS}} = 42 \text{ mW}$	86
7.5	Kristallisation bei $P_{\text{LAS}} = 54 \text{ mW}$ und $P_{\text{LAS}} = 63 \text{ mW}$	88
7.6	Kristallisation bei $P_{\text{LAS}} = 105 \text{ mW} = P_{\text{OPT}}$	89
7.7	Kristallisation bei $P_{\text{LAS}} = 150 \text{ mW}$	91
7.8	Thermische Leitfähigkeit von Quarz, Kieselglas und Saphir	93
7.9	LISPC auf Saphirsubstrat bei P_{OPT}	94

Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht Si-Hochdruckphasen	3
3.1	Raman-Linien ausgewählter Si-Phasen	19
4.1	Bezeichnung der Referenzproben	29
5.1	Netzebenenabstände von Si-Polymorphen	31
5.2	Peakenergien der Si-Hochdruckphasen	58
6.1	Übersicht der strukturierten Proben	65
7.1	Übersicht der Proben für die LISPC	84

Abkürzungsverzeichnis

REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektron
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
(S)TEM	TEM und STEM
HF-STEM	Hellfeld-STEM
DF-STEM	Dunkelfeld-STEM
HTEM	hochaufgelöste TEM
HF-TEM	Hellfeld-TEM
DF-TEM	Dunkelfeld-TEM
VS-TEM	Vielstrahl-TEM
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
ELNES	kantennahe Feinstruktur
EXELFS	kantenferne Feinstruktur
λ	Wellenlänge
Θ	Beugungswinkel
Λ	mittlere freie Weglänge
α	Konvergenzhalbwinkel
β	Sammelhalbwinkel
ZLP	Nullverlustpeak
E_t	Kantenenergie einer Ionisationskante
DOS	Zustandsdichte
tDOS	totale Zustandsdichte
pDOS	projizierte Zustandsdichte
Si	Silizium
a-Si	amorphes Silizium
c-Si	kristallines Silizium
nc-Si	nanokristallines Silizium
LIPSS	<i>laser induced periodic surface structures</i> , Rippeln
PIPS	Gatan Precision Ion Polishing System 691
SPC	Festphasenkristallisation
LISPC	lichtinduzierte Festphasenkristallisation
P_{LAS}	Laserleistung
P_{OPT}	optimale Laserleistung
F_{CR}	Grad der Kristallisation

1 Einleitung

Silizium (Si) ist eines der meist studierten Elemente des Periodensystems. Der größte Teil der Halbleiterindustrie basiert auf diesem Element, so dass in den letzten Dekaden die Publikation einer riesigen Menge an Forschungsergebnissen zum Silizium und zur Si-Technologie erfolgte. Ein Teilbereich von hohem Forschungsinteresse ist die Interaktion zwischen Lasern und Silizium: Zum einen werden in der Halbleiterindustrie Laser zur Kristallisation von amorphem Silizium (a-Si) benutzt, z.B zur Herstellung von hochleitfähigen, polykristallinen Si-Schichten [1]. Hierbei wurden in Abhängigkeit vom verwendeten Laser eine große Menge an Kristallisationsmechanismen untersucht und publiziert, u.a. *excimer-laser* Kristallisation [2], metallinduzierte Kristallisation [3], *Joule-heating* induzierte Kristallisation [4], Festphasenkristallisation (SPC) [5] und lichtinduzierte SPC (LISPC) [6]. Bei der Kristallisation von a-Si/SiO₂ Multiquantentöpfen über die LISPC wurde die Hochdruckphase Si-III anhand von Raman-Spektren nachgewiesen [7]. Der Grund für das Entstehen der Hochdruckphase ist aber weitgehend unklar: Einerseits ist die Vermutung zulässig, dass das Auftreten der Phase Si-III ein Effekt des Kristallisationsmechanismus ist. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass die Bildung der Phase Si-III im strukturellen Aufbau des kristallisierten Schichtstapels begründet ist.

Zum anderen werden Laser zur Strukturierung von Si-Oberflächen eingesetzt [8]. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei hochfrequente Ultra-Kurzzeitelaser erwiesen, so dass insbesondere die Wirkung von fs-Laserpulsen in den letzten Jahren umfangreich untersucht wurde. Bei der Strukturierung von Si-Oberflächen mit fs-Laserpulsen entsteht in Abhängigkeit von den Laserparametern eine Vielzahl verschiedenster Muster [9]. Zudem variiert in Abhängigkeit von den Laserparametern die innere Struktur der Oberflächenbereiche: berichtet wurde von amorphen Si-Schichten [10], Gräben in der Oberfläche [11], komplexeren Strukturen wie Rippeln [12] oder tiefen Kratern [13]. Die Entstehung dieser Strukturen ist dabei immer von der Deformation des kristallinen Si-Ausgangsmaterials begleitet: Diese umfassen sowohl Linien- und Flächendefekte [14] als auch Phasentransformationen des Siliziums (Amorphisierung, Si-Hochdruckphasen) [15]. Dabei ist aber gerade die Entstehung der Si-Hochdruckphasen durch fs-Laserpulse noch nicht vollends verstanden und die Aufklärung der physikalischen Zusammenhänge erfordert weitere systematische Untersuchungen.

Si-Hochdruckphasen wurden bisher in Rippeln meist mit Raman-Spektroskopie nachgewiesen und es gibt nur eine geringe Anzahl an Querschnittsuntersuchungen. Der Nachweis von Si-Hochdruckphasen ist aber auch im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) möglich und erfolgt üblicherweise anhand entsprechender Beugungsreflexe [16]. Diese sind aus strukturaufklärenden Experimenten mit Indentern oder Diamant-Hochdruckzellen, bei denen die Si-Hochdruckphasen gezielt erzeugt werden, bekannt [17]. Jedoch wurden bisher keine spektroskopischen TEM-Charakterisierungen publiziert: Im Fall der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ist davon auszugehen, dass aufgrund der Variation der Kristallstruktur zwischen den einzelnen Si-Phasen signifikante Unterschiede in der Feinstruktur der Si L_{2,3}-Kanten auftreten. Diese Vermutung konnte bis dato noch nicht von theoretischen Betrachtungen bestätigt werden, da zu diesem Thema bisher keine Publikationen existieren.

Das Ziel dieser Dissertation ist es, mit analytischen TEM-Untersuchungen von elektronentrans-

parenten Proben solcher durch fs-Laser oder durch Rekristallisation von a-Si entstandenen Si-Hochdruckphasen eine Aussage über deren Entstehungsmechanismus und deren Verteilung in den jeweils erzeugten Strukturen zu treffen. Das Wissen über deren Nukleation und Lokalisierung ist essentiell für etwaige technologische Anwendungen, da die Hochdruckphasen vom Si-I abweichende strukturelle und elektronische Eigenschaften besitzen: Einerseits können solche Phasen in elektronischen Bauelementen als Defekte agieren und die Performance des Bauteils erniedrigen, so dass deren Auftreten zu verhindern ist. Dazu muss vorher bekannt sein, warum sie unter welchen Bedingungen auftreten. Andererseits ist es durchaus vorstellbar, dass Si-Hochdruckphasen optische oder elektronische Bauelemente positiv beeinflussen.

Bevor der Aufbau dieser Dissertation vorgestellt wird, erfolgt zunächst die Beschreibung des Hochdruckverhaltens von Silizium. Dabei ist im Rahmen dieser Arbeit wie folgt zwischen den beiden Begriffen Si-Polymorphe und Si-Hochdruckphasen zu unterscheiden: Si-Hochdruckphasen sind Strukturvariationen des herkömmlichen kristallinen Siliziums (Diamantstruktur, Si-I), die durch hohe Drücke erzeugt werden. Der Begriff Si-Polymorphe beschreibt hingegen die Gesamtmenge aller Siliziumphasen, d.h. sowohl die Phase Si-I als auch a-Si und die Si-Hochdruckphasen.

1.1 Hochdruckverhalten des Siliziums

Die Umordnung des kristallinen Siliziums bei der Einwirkung von hydrostatischen Drücken bis zu 250 GPa wurde in den letzten 50 Jahren ausführlich untersucht. In diesem Druckbereich wurde bisher von 13 verschiedene Phasen des Siliziums berichtet, deren Strukturen und Raumgruppen in Tabelle 1.1 aufgelistet sind. Ein kurzer historischer Abriss der Entdeckung und Einordnung der Si-Hochdruckphasen wird folgend präsentiert (ein ausführlicher Überblick ist in [17, 18] gegeben).

Die künstliche Erzeugung der Si-Hochdruckphasen erfolgte bisher primär innerhalb von Diamant-Hochdruckzellen (DHZ): Beim Einwirken von Drücken zwischen 8,8 GPa und 12,5 GPa transformiert sich das Silizium aus der Diamantstruktur (Si-I) in eine metallische Phase (Si-II, β -Sn Struktur) [19, 20]. Bei einer weiteren Erhöhung des hydrostatischen Druckes wird die Phase Si-II in die orthorhombische Phase Si-XI verzerrt, deren Struktur sich bei Drücken ab 14,5 GPa in eine einfach hexagonale Struktur (Phase Si-V) transformiert [21, 22]. Bei Drücken zwischen 38 GPa und 50 GPa konnte eine weitere, orthorhombische Struktur (Si-VI) mit der Raumgruppe $Cmca$ nachgewiesen werden [23], die sich ab Drücken von 42 GPa zumindest teilweise in eine hexagonal dicht gepackte Struktur (Si-VII) transformiert [24]. Ab einem hydrostatischen Druck von circa 79 GPa wurde eine kubisch flächenzentrierte Struktur des Siliziums (Si-X) nachgewiesen. Diese ist bis zu einem Druck von 248 GPa stabil, welcher bis dato der höchst angewandte ist [25].

Bei einer Verminderung des angewandten Druckes sind die eben beschriebenen Phasentransformationen reversibel bis zum Erreichen der metallischen Phase Si-II, welche sich nicht direkt in die Phase Si-I zurücktransformieren kann [17, 25, 26]. Vielmehr wandelt sich bei der kompletten Druckreduktion die Phase Si-II in eine kubisch raumzentrierte Struktur, die als Si-III bezeichnet wird [27, 28]. Zunächst wurde angenommen, dass sich die Phase Si-III bei einem Restdruck von 8 GPa direkt aus der Phase Si-II entwickelt [20, 29], jedoch konnten *Crain et al.* zeigen, dass sich die Phase Si-II zuerst in die rhomboedrische Phase Si-XII transformiert, die wiederum eine verzerrte Form der Phase Si-III ist und sich bei weiterer Druckreduktion in diese umwandelt [30, 31]. Die Nukleation der Phase Si-XII beginnt bei einem Druck von circa

Tabelle 1.1: Auflistung der experimentell bestimmten Si-Hochdruckphasen mit ihrer Struktur, ihrer Raumgruppe und dem Druckbereich, in dem sie existieren. Ein Druck vom 0 GPa entspricht dabei dem Atmosphärendruck. Die Nummerierung der unterschiedlichen Phasen erfolgte nicht entsprechend ihres Druckbereiches sondern anhand ihrer historischen Entdeckung. Die Druckbereiche einiger Phasen überschneiden sich, so dass dort diese Phasen gleichzeitig im Si-Material nachweisbar sind. Die Phasen Si-VIII und Si-IX wurden bisher nur von *Zhao et al.* nach einer sehr schnellen Druckentlastung der Phase Si-II beobachtet [35], so dass deren Struktur bisher nicht von einer zweiten Quelle bestätigt werden konnte.

Si-Phase	Struktur	Raumgruppe	Druckbereich (GPa)
Si-I	kubisch - Diamant	Fd $\bar{3}$ m	0 - 12,5
Si-II	tetragonal - raumzentriert (β -Sn)	I4 $_1$ /amd	8,8 - 16
Si-III	kubisch - raumzentriert	Ia $\bar{3}$	2,1 - 0
Si-IV	hexagonal	P6 $_3$ /mmc	-
Si-V	hexagonal	P6/mmm	14,5 - 38
Si-VI	orthorhombisch	Cmca	38 - 50
Si-VII	hexagonal	P6 $_3$ /mmc	40 - 78,3
Si-VIII	tetragonal	P4 $_1$ 2 $_1$ 2	14,8 - 0
Si-IX	tetragonal	P4 $_2$ 22	12 - 0
Si-X	kubisch - flächenzentriert	Fm $\bar{3}$ m	78,3 - 230
Si-XI	orthorhombisch - raumzentriert	Imma	13 - 15
Si-XII	rhomboedrisch	R $\bar{3}$	12 - 2,0
Si-XIII	hexagonal	P6/mmm	-

10 GPa und dauert bis zur kompletten Umwandlung des Si-II bei circa 6,2 GPa an. Nach der kompletten Druckreduktion koexistieren die beiden Phasen Si-II und Si-XII im Si-Material, wobei der Anteil der Phase Si-III im gesamten Volumen deutlich größer ist. Weiterhin ist die Si-XII \rightarrow Si-III Transformation reversibel [30]. Der Ablauf der Transformation von der Phase Si-II über die Phase Si-XII zur Phase Si-III wurde anhand von *ab-initio* Berechnungen bestätigt [32]. Nach der Erwärmung der Phasen Si-III bzw. Si-XII auf circa 200 °C wurde die Phase Si-IV nachgewiesen [33, 34]. Die Bildung von a-Si wurde in DHZ-Experimenten bei der Verwendung von porösem Silizium als Ausgangsmaterial nachgewiesen [36–38]. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Bildung von a-Si bei DHZ-Experimenten temperaturabhängig ist [37, 38].

Eine zweite Methode zur Charakterisierung des Hochdruckverhaltens von Silizium sind Indentierungsexperimente: Erste Untersuchungen zur Härte von kristallinem Silizium zeigten das Stattfinden des Halbleiter-Metall-Übergangs und dessen Beeinflussung der gemessenen Härte

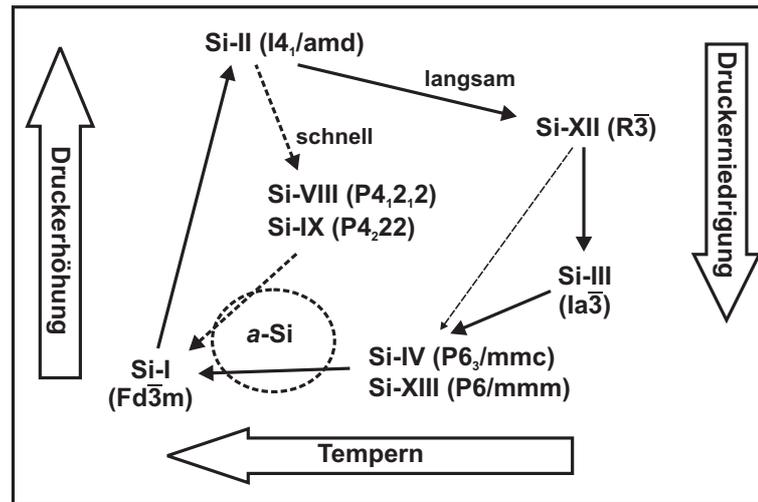


Abbildung 1.1: Zyklus der Phasentransformationen bei Indentierungsexperimenten.

[39]. Elektrische Charakterisierungen bestätigten die Präsenz der metallischen Phase Si-II beim Eindringen des Indenters [40–42]. Der Druck, der zum Beginn der Phasentransformation beim Eindringen eines sphärischen Indenters benötigt wird, und der Druck, der bei der Nukleation der Phase Si-XII vorliegt, wurden zu 11,3 GPa bzw. 8,4 GPa berechnet [43, 44]. Diese Werte stimmen gut mit den bei den DHZ-Experimenten bestimmten Werten überein.

Jedoch tritt bei Indentierungen ein gewaltiger Unterschied auf: Während in DHZ-Experimenten bei Raumtemperatur sich die Phase Si-II unabhängig von der Geschwindigkeit der Druckreduzierung immer in eine andere kristalline Phase transformiert, ist dies in Indentierungsexperimenten nur bei sehr langsamen Entlastungsraten der Fall. Ein zu schnelles Entlasten führt hingegen zur umfangreichen Bildung von a-Si. Dieses Hochdruckverhalten des Siliziums wurde mit Raman-Spektroskopie [45–47] sowie TEM-Untersuchungen von Querschnitten bestätigt [16, 47–49].

Diese Unterschiede bei der Druckentlastung zwischen DHZ- und Indentierungsexperimenten sind auf die deutlich verschiedenen Spannungszustände im Si-Material zurückzuführen: Während in DHZ-Experimenten ein durch den hydrostatischen Druck erzeugtes, homogenes und isotropes Spannungsfeld erzeugt wird, spielen bei Indentierungen Scherspannungen eine große Rolle [50]. Weiterhin verbleiben nach der kompletter Druckentlastung im Si-Material Restspannung, die durch die lokal verschieden stark erzeugten Gitterdefekte im Bereich des Indentereindrucks nicht relaxieren können. Dies bedeutet aber auch, dass bei Indentierungen durchaus größere Mengen der Phase Si-XII im deformierten Gebiet bestehen bleiben. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass auch bei Ritzexperimenten die Phasentransformationen äquivalent zu denen bei Indentierungen ablaufen, wenn einerseits vergleichbare Drücke und andererseits mit den Entlastungsraten korrelierende Ritzgeschwindigkeiten verwendet werden.

Wie bereits erwähnt wurde, führt eine Erwärmung ($T > 175 \text{ °C}$ [51]) der Phasen Si-III und Si-XII zu deren Transformation in die Phase Si-IV. Es gibt jedoch starke Hinweise darauf, dass bei solch einer Erwärmung eine weitere Phase erzeugt wird: Von dieser als Si-XIII bezeichneten Phase wurde erstmals durch das Auftreten von bisher nicht bekannten Raman-Banden bei der Charakterisierung von auf 200 °C erwärmten Indentierungen berichtet [51–53]. Jedoch

konnte anhand der Raman-Spektren bisher die genaue Kristallstruktur der Phase Si-XIII nicht bestimmt werden. *B. Habertl* schildert in ihrer Dissertation die Erzeugung größerer Menge an Kristalliten der Phase Si-XIII, was die Aufnahme von Beugungsbildern dieser Phase im TEM ermöglichte [54]. Anhand der auftretenden Netzebenenabstände (vgl. Abschnitt 5.1) schlägt sie für die Phase Si-XIII eine große, einfach hexagonale Einheitszelle mit den Gitterparametern $a = 5,54 \text{ \AA}$ und $c = 11,00 \text{ \AA}$ vor.

Da im Rahmen dieser Arbeit Indentierungs- und Ritzexperimente zur Erzeugung der Si-Hochdruckphasen durchgeführt wurden, ist zusätzlich in Abbildung 1.1 der Zyklus der dabei entstehenden Phasen schematisch dargestellt. Es ist anzumerken, dass einige Publikationen das Auftreten von a-Si bei einer zu schnellen Entlastung des Indenters beschrieben. Es konnte aber bisher nicht eindeutig gezeigt werden, ob die Rücktransformation der Si-Hochdruckphasen in die Phase Si-I über das a-Si abläuft oder ob dies ein parallel ablaufender Prozess ist.

1.2 Struktur der Dissertation

Im Rahmen dieser Arbeit werden hinsichtlich der Charakterisierung von Si-Hochdruckphasen im Elektronenmikroskop mehrere Schwerpunkte gesetzt: Zum einen ist dies die spektroskopische Untersuchung mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie, die in Kapitel 5 präsentiert und diskutiert wird. Zum anderen befasst sich Kapitel 6 mit der Entstehung von Si-Hochdruckphasen beim Beschuss von Si-Oberflächen mit fs-Laserpulsen und in Kapitel 7 werden Untersuchungen zur Kristallisation von Si-Hochdruckphasen in dünnen a-Si Schichten präsentiert. In den beiden letzteren Kapiteln wird aufbauend auf Charakterisierungen von TEM-Querschnitten jeweils ein Modell für die Bildung der Si-Hochdruckphasen vorgeschlagen. Am Anfang der Dissertation werden zunächst in Kapitel 2 grundlegende Aspekte zu den hauptsächlich verwendeten Charakterisierungsmethoden diskutiert. Im anschließenden Kapitel wird die Erzeugung von Referenzproben mit Si-Hochdruckphasen für die EELS-Charakterisierungen in Kapitel 5 präsentiert. In Kapitel 4 ist die elektronenmikroskopische Probenpräparation dargestellt. Dieser ist ein eigenes Kapitel gewidmet, da die präparativen Standardtechniken auf Proben mit Si-Hochdruckphasen nur eingeschränkt anwendbar sind.

2 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden kurz die in dieser Arbeit primär verwendeten Charakterisierungsmethoden eingeführt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den analytischen Techniken der Elektronenmikroskopie: Im Elektronenmikroskop werden in der Elektronenkanone freie Elektronen generiert, die dann in Abhängigkeit vom verwendeten Elektronenmikroskop auf eine bestimmte Energie beschleunigt und entlang der optischen Achse des Mikroskops auf die zu untersuchende Probe fokussiert werden. Dabei werden verschiedene Basistypen unterschieden, z.B. das Rasterelektronenmikroskop (REM), das konventionelle Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und das Rastertransmissionselektronenmikroskop (*scanning transmission electron microscope*, STEM).

Die auf die Probe fokussierten, nahezu monoenergetischen Elektronen (diese werden im weiteren Verlauf der Dissertation als Primärelektronen bezeichnet) können dabei eine Vielzahl von Wechselwirkungen mit der Probe durchlaufen. Wenn die Probe sehr dünn ist, durchstrahlt eine große Anzahl der Primärelektronen die Probe ohne einer Wechselwirkung zu unterliegen (ungestreute Elektronen). Die restlichen Primärelektronen wechselwirken durch Streuprozesse mit den Atomen der zu untersuchenden Probe, so dass diese für die analytische Elektronenmikroskopie benutzt werden können. Die gestreuten und ungestreuten Anteile des Elektronenstrahls werden anschließend mittels eines Linsensystems fokussiert und auf einen Schirm oder eine CCD-Kamera abgebildet [55]. Dabei ist im TEM der Fokus der Zwischenlinse wichtig: Bei der Fokussierung auf die Bildebene der Objektivlinse wird auf dem Schirm ein vergrößertes, reales Bild der Probe ersichtlich, bei der Fokussierung auf deren hintere Brennebene erscheint das dazugehörige Beugungsbild.

2.1 Abbildung im TEM

Im TEM wird der interessante Probenbereich mit einem parallelen Elektronenstrahl beleuchtet. Für die Abbildung wird der Fakt ausgenutzt, dass ein Teil der Primärelektronen in der Probe von der optischen Achse weg gestreut wird. Hierbei sind zwei Arten zu unterscheiden: Die elastische Streuung entsteht aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen der Primärelektronen mit den Atomen in der Probe, wobei deren Bewegungsrichtung sich ändert (Impulsänderung) und bei kleinen Streuwinkeln zudem die Kohärenz des Elektronenstrahls erhalten bleibt. Da die Atomkerne eine sehr viele größere Masse als die Elektronen besitzen, sind die Energieverluste bei der Wechselwirkung vernachlässigbar klein bzw. nicht detektierbar. Von unelastischer Streuung wird gesprochen, wenn die Primärelektronen eine detektierbare Energie beim Streuprozess abgeben [56]. Verantwortlich dafür können unter anderen die Streuung an Plasmonen und Phononen sowie die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband bzw. aus kernnahen Zuständen sein.

Im TEM werden bei der Bildentstehung prinzipiell die drei Kontrastmechanismen Beugungs- kontrast, Streuabsorptionskontrast und Phasenkontrast unterschieden. Beim Streuabsorptionskontrast wird eine Blende (Objektivblende) in der hinteren Brennebene der Objektivlinse ein-

gebracht. Durch eine entsprechende Wahl der Größe dieser Blende werden gestreute Elektronen selektiv daran gehindert, an der Entstehung der Abbildung zu partizipieren. Wird die Objektivblende so gewählt und justiert, dass nur die Intensität des Nullreflexes (ungebeugte Primärelektronen) zur Abbildung beiträgt, wird von einer Hellfeld-Abbildung (HF-TEM) gesprochen. Wird die Blende aber um den Reflex eines gebeugten Elektronenstrahles zentriert, so wird dies als Dunkelfeld-Abbildung (DF-TEM) bezeichnet.

Der Phasenkontrast resultiert aus der Tatsache, dass bei den meisten Streuprozessen die Primärelektronen eine Phasenverschiebung erfahren. Werden nun zum Zwecke der Abbildung im TEM mehrere gebeugte Strahlen mit verschiedenen Phasen zur Interferenz gebracht, so erfolgt bei Kippung der Probe in eine niedrig-indizierte Kristallorientierung (bei geordneten Strukturen) die direkte Abbildung der Atom- bzw. Molekülanordnungen. Diese Vielstrahlabbildung wird zumeist als *High resolution Transmission Electron Microscopy* (HTEM) Abbildung bezeichnet. Hierbei sind jedoch zwei Dinge anzumerken: Einerseits ist die Interpretation von HTEM-Abbildungen nicht trivial, da die entstandenen Kontrastvariationen stark von der Probendicke, dem Fokus, der Energie der Primärelektronen und den Abbildungsfehlern (z.B. sphärische und chromatische Abberation) im verwendeten Elektronenmikroskop abhängig sind. Andererseits wird im Allgemeinen für den reinen Phasenkontrast keine Objektivblende verwendet. Für die in dieser Arbeit präsentierten TEM-Aufnahmen wurde das *JEOL Electron Microscope 4010* des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik Halle genutzt. Dieses Gerät wird bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV ($\lambda = 1,6$ pm [56]) betrieben um eine hohe laterale Auflösung für die Abbildung der Kristallstrukturen zu ermöglichen. Bei den in dieser Arbeit präsentierten HTEM-Abbildungen wurde eine große Objektivblende verwendet, so dass diese durch eine Mischung aus Streuabsorptionskontrast und Phasenkontrast entstanden. Entsprechende HTEM-Aufnahmen bei kleinen Vergrößerungen werden in den folgenden Kapiteln als Vielstrahlabbildungen (VS-TEM) bezeichnet.

Die Elektronenbeugung ist eine weitere, im TEM anwendbare Technik, bei der es aufgrund der Wellennatur der Elektronen in kristallinen Proben zur Interferenz gestreuter Elektronenwellen kommt [57]. Die dabei entstehende Intensitätsverteilung zeigt unter bestimmten Streuwinkeln Maxima, die charakteristisch für die Anordnung der Atome in der Probe sind. Deshalb eignet sich diese Methode ausgezeichnet zum Nachweis der Si-Hochdruckphasen in den präparierten Proben (vgl. Abschnitt 5.1). Bei der Elektronenbeugung tritt eine konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronenwellen auf, wenn deren Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Da im TEM die Beugungswinkel sehr klein sind ($\sin\Theta \approx \Theta$), kann die Bragg-Gleichung in der Form $\lambda = 2d\Theta$ dargestellt werden [56]. Da gleichzeitig auch eine geometrische Bestimmung von θ aus der Kameralänge L und dem Abstand zwischen dem gebeugten und dem ungebeugten Strahl r ($rL^{-1} = 2\Theta$) möglich ist, gilt $d = L\lambda r^{-1}$ und der Netzebenenabstand d eines Reflexes kann direkt aus dem aufgenommenen Beugungsbild bestimmt werden. Das Produkt $L\lambda$ wird als Kamerakonstante bezeichnet und ist auf dem Beugungsbild in der Form eines Maßstabes angegeben.

2.2 Abbildung im STEM

Das STEM ist eine Variante des TEM, die nach der Entwicklung des Rasterelektronenmikroskops entstand. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das *STEM VG HB 501 UX* mit einer kalten Feldemissionskathode als Elektronenquelle verwendet. Das Elektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV betrieben. Beim verwendeten STEM werden die

Primärelektronen auf einen Punkt der Probe (ca. 2 nm Durchmesser) fokussiert. Der Elektronenstrahl wird dann in einem zweidimensionalen Raster über den ausgewählten Probenbereich geführt, wobei an jedem Punkt die transmittierte Intensität detektiert wird. Im Hellfelddetektor (HF-STEM) werden die Elektronen erfasst, die unter kleinen Winkeln (< 6 mrad) gestreut werden. Unter größeren Winkel gestreute Elektronen werden im Dunkelfelddetektor (DF-STEM) detektiert. Dieser wird häufig benutzt um einen Ordnungszahl-bedingten Materialkontrast (Z-Kontrast) zu erhalten. Das STEM wird im Vergleich zum TEM bevorzugt für spektroskopische Verfahren wie EELS eingesetzt, da durch die Fokussierung des Elektronenstrahls zu einer Sonde mehr Primärelektronen zur Wechselwirkungen mit der Probe bereitgestellt werden können. Deshalb ist das *VG HB 501 UX* mit einem *Gatan ENFINA PEELS*-Detektor zur Aufnahme von Elektronenenergieverlustspektren ausgestattet. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des verwendeten STEM-PEELS Systems ist in [58, 59] gegeben.

2.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Bei EELS wird der Energieverlust der Primärelektronen durch unelastische Streuprozesse detektiert: Aufgrund der Energieerhaltung gibt ein Primärelektron die gleiche Energie ab, die ein Probenatom beim Streuprozess aufnimmt. Jedes spektroskopierte Element in der Probe zeigt seine eigenen charakteristischen Energieverluste, die zudem sensitiv gegenüber der lokalen chemischen Umgebung (z.B. Bindungszustände, Kompositmaterialien, Verspannungen) sind. Es ist anzumerken, dass auch die elastische Streuung einen Einfluss auf die entstehenden EELS-Spektren haben kann: Beispielsweise können Elektronen sowohl elastischer als auch unelastischer Streuung unterliegen, was möglicherweise in einer Veränderung des Konvergenzwinkels bei der unelastischen Streuung resultiert.

Die Beschreibung der unelastischen Streuprozesse eines Primärelektrons erfolgt anhand des doppelt differentiellen Wirkungsquerschnittes, der einerseits die Winkel- und Energieabhängigkeit der Streuung wiedergibt [60] und andererseits proportional zur Intensität einer Ionisationskante ist [61]. Dieser kann als die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit eines Anfangszustandes $|i\rangle$ in einen möglichen Endzustand $|f\rangle$, unter der Annahme kleiner Streuwinkel (Dipol-Näherung), in folgender Form angegeben werden [60, 62]:

$$\frac{d\sigma(\mathbf{q}, E)}{dE} = \left(\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \right) \int_0^\beta \sum_f |\langle f | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i) d\Omega \quad (2.1)$$

Aus Gleichung (2.1) ist ersichtlich, dass der Betrag des differentiellen Wirkungsquerschnittes maßgeblich von der räumlichen Überlagerung der Anfangs- und Endzustände des angeregten Atoms bestimmt wird. Zur Beschreibung der Feinstruktur einer Ionisationskante ist es üblich, den differentiellen Wirkungsquerschnitt als Produkt einer Dichte der Endzustände $N(E)$ (*Density Of States*, DOS) und einer atomaren Übergangsmatrix $M(E)$

$$\frac{d\sigma}{dE} \propto |M(E)|^2 N(E) \quad (2.2)$$

anzugeben, wobei $M(E)$ die Überlagerung eines Anfangs- mit allen möglichen Endzuständen bestimmt und $N(E)$ die Anzahl der Endzustände im Energiebereich E bis $E+dE$ wiedergibt. Dabei wird durch die Übergangsmatrix beeinflusst, welche Teilmenge der totalen Zustandsdichte (tDOS) sondiert wird. Damit $M(E)$ ungleich null wird und ein Übergang des Atoms in einen

angeregten Zustand stattfinden kann, muss der Endzustand unbesetzt sein und eine merkliche Überlagerung mit dem stark lokalisierten kernnahen Anfangszustand aufweisen. Deswegen repräsentiert $N(E)$ eine lokale Dichte der unbesetzten Zustände, was im Silizium den unbesetzten Zuständen des Leitungsbandes entspricht. Da für kleine Streuwinkel zusätzlich die Dipolnäherung gilt, ist das Matrixelement nur für die Übergänge ungleich null, in denen eine Änderung der Radialquantenzahl von $\Delta l = \pm 1$ stattfindet. Das führt dazu, dass $N(E)$ eine lokale, symmetrieprojiizierte Dichte (pDOS) der unbesetzten Zustände anstatt einer tDOS ist. Wird die Näherung benutzt, dass die durch die Dipolnäherung erlaubten Elemente der Übergangsmatrix $M(E)$ als Funktion des Energieverlustes wenig variieren, so spiegelt die Feinstruktur der Ionisationskante direkt diese lokale pDOS wieder. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass aufgrund der jeweiligen Umgebung bzw. einer Anisotropie des untersuchten Materials sich die lokalen Zustandsdichten für verschiedene Gitterplätze unterscheiden können.

Die mittlere freie Weglänge $\Lambda \approx \sigma^{-1}$ ist die mittlere Distanz, die ein Primärelektron in der Probe zurücklegen muss um einem einzelnen Streuprozess zu unterliegen [62]. Bei Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 100 kV im STEM beträgt für Silizium $\Lambda \approx 100$ nm [61]. Um ein mehrfaches Streuen der einzelnen Primärelektronen zu vermeiden, ist es daher notwendig, die Proben deutlich dünner als die mittlere freie Weglänge zu präparieren (vgl. Kapitel 4). Das EELS-Spektrum wird üblicherweise in zwei Bereiche eingeteilt: Der *low loss* Bereich beinhaltet Elektronenenergieverluste bis ungefähr 80 eV. Diesem Bereich wird auch der Nullverlustpeak (*Zero Loss Peak*, ZLP) zugerechnet, der hauptsächlich durch die ungestreuten Primärelektronen entsteht. Der ZLP beinhaltet zudem die quasielastisch gestreuten Primärelektronen, deren Energieverlust meist kleiner als die Energieauflösung des Spektrometers ist. Im *low loss* Bereich sind neben dem ZLP auch Plasmonenanregungen, Inter- und Intradbandübergänge sowie, je nach spektroskopiertem Element, Ionisationskanten kernnaher Elektronen ersichtlich (vgl. Abbildung 5.5).

Der *core loss* Bereich beinhaltet alle Energieverluste die größer als circa 80 eV sind. Eine in diesem Bereich spektroskopierte Ionisationskante wird in die kantennahe Feinstruktur (*Electron energy Loss Near Edge Structure*, ELNES) und die kantenferne Feinstruktur (*Extended X-ray Edge Energy Loss Fine Structure*, EXELFS) unterteilt. Die Feinstruktur entsteht durch die Tatsache, dass im Festkörper die Valenzelektronen interatomare Bindungen eingehen. Sie ist ein direktes Resultat der lokalen Umgebung des ionisierten Atoms und gibt einen Einblick in sowohl die elektronische Struktur als auch die Bindungsverhältnisse des spektroskopierten Materials [63]. Die Feinstruktur einer Ionisationskante ist unter anderem abhängig vom Konvergenzhalbwinkel α der elektronenmikroskopischen Sonde, dem Sammelhalbwinkel β und der Probendicke: Bei sehr dünnen Proben muss der Einfluss von Oberflächenzuständen und -amorphisierungen berücksichtigt werden. Bei allen durchgeführten EELS-Charakterisierungen betrug im verwendeten STEM/PEELS-System $\alpha = 28$ mrad und $\beta = 12$ mrad (vgl. [58]). Nach erfolgter Justage des PEELS-Spektrometers lag die Energieauflösung bei circa 0,4 eV (\equiv Halbwertsbreite des ZLP). An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten EELS-Experimenten die Kalibrierung des STEM/PEELS-Systems hinsichtlich maximaler Intensität erfolgte. Im verwendeten System arbeiten die drei Parameter Intensität, laterale Ortsauflösung und Energieauflösung gegeneinander: Eine maximale Ortsauflösung benötigt eine sehr feine Sonde mit minimalem Durchmesser und für eine maximale Energieauflösung erfordert vor allem monochromatische Primärelektronen. Letztere wird im verwendeten System durch eine Verringerung der Extraktionsspannung (in der Elektronenkanone) positiv beeinflusst. Beide Aspekte resultieren aber in einer starken Minderung der Intensität im EELS-Spektrum. Deshalb werden in STEM der neuesten Generation, in denen u.a. Monochromatoren

zum Einsatz kommen, sogenannte *high brightness guns* verwendet um spektroskopische Untersuchungen bei hoher Orts- und Energieauflösung durchführen zu können.

In Abbildung 5.5 wird zudem ersichtlich, dass im EELS-Spektrum die Intensität mit steigendem Energieverlust stark abnimmt. Sie folgt einer Potenzfunktion der Form AE^{-r} mit $2 < r < 6$, wobei der Exponent vom primär agierenden, unelastischen Streumechanismus abhängt [60]. Dabei spielt auch die Probendicke eine wichtige Rolle, da u.a. die Primärelektronen-Plasmonen-Wechselwirkung direkt proportional zu dieser ist. Es ist anzumerken, dass prinzipiell jede spektroskopierte Ionisationskante auf einem Untergrund, der aus den Flanken der Plasmonenpeaks und/oder Ionisationskanten mit kleineren Kantenenergien besteht, liegt (vgl. Abbildungen 5.5 und 5.6). Deshalb wird bei der Untersuchung der ELNES einer Ionisationskante dieser Untergrund mit einer Potenzfunktion der Form AE^{-r} angepasst und subtrahiert (vgl. [60, 63]. Weiterhin erfolgt zur Bestimmung der Feinstruktur eine Entfernung von Mehrfachstreuungseffekten aus dem *core loss* Spektrum, indem dieses mit einem *low loss* Spektrum von derselben Probenstelle entfaltet wird. Gleichzeitig erfolgt dabei eine Schärfung der Peaks der ELNES.

Der Schwerpunkt der EELS-Charakterisierung in dieser Arbeit liegt auf der Bestimmung der ELNES und der Kantenenergie E_t der Silizium $L_{2,3}$ -Kanten, die bei einem Energieverlust von circa 100 eV auftreten. Zum besseren Verständnis wird folgend die Nomenklatur der Ionisationskanten für Silizium angeführt: Bei der K-Kante werden Elektronen aus dem $1s$ -Niveau, bei der L_1 -Kante aus dem $2s$ -Niveau und bei den $L_{2,3}$ -Kanten aus den $2p$ -Niveaus angeregt [61].

2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop wurde unterstützend bei der Herstellung und der Präparation der erzeugten Nanostrukturen eingesetzt. Im REM werden die Primärelektronen auf die Probe fokussiert und der Elektronenstrahl wird anschließend in einem zweidimensionalen Raster über den ausgewählten Probenbereich geführt. Dabei erfolgt die Abbildung von Oberflächenstrukturen anhand dort erzeugter Sekundärelektronen, die eine hohe laterale Ortsauflösung gewährleisten [56]. Das REM stellt im Gegensatz zum TEM nur geringe Anforderungen an die zu untersuchenden Proben: Sauberkeit und Leitfähigkeit der Oberfläche. Die Aufnahme der REM-Bilder im Sekundärelektronenkontrast (SE-Kontrast) erfolgte in einem *Philips XL30 FEG environmental scanning electron microscope* bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen zwischen 2 kV und 15 kV.

2.5 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopie in Transmission ist eine sehr nützliche Methode bei der TEM-Präparation von Silizium. Dies liegt daran, dass beim Abdünnen das Silizium ab einer Dicke von 20 μm beginnt transparent zu werden. Bei einer Dicke zwischen 20 μm und 12 μm erscheint es rötlich und bis zu einer Dicke von 8 nm gelblich. Beim weiteren Abdünnen erscheint das Si-Material grün und bei Dicken kleiner als 2 μm bläulich. Aus diesem Grund kann mit der Lichtmikroskopie sowohl der Fortschritt bei der TEM-Präparation als auch die finale Probendicke zügig abgeschätzt werden. Die Aufnahme der lichtmikroskopischen Abbildungen erfolgte an einem *Leica DMR*, das mit einem Objektivrevolver (Vergrößerungen: 5x bis 100x) ausgerüstet ist.

2.6 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie [64, 65] ist die Charakterisierung der unelastischen Streuung von Photonen durch Elektronen in Molekülen oder Kristallen. Im klassischen Raman-Experiment wird das zu untersuchende Material mit Laserlicht bestrahlt und die entstandene Streustrahlung wird anschließend spektral zerlegt. Während der größte Teil der eingestrahltten Photonen (Energie E_0) elastisch (Rayleigh-Streuung) gestreut wird, erfolgen ebenso (aber mit einer kleineren Wahrscheinlichkeit) unelastische Streuprozesse, die unter dem Begriff Raman-Streuung zusammengefasst werden [66]. Dabei lassen sich zwei Fälle unterscheiden: Im ersten Fall gibt das eingestrahlte Photon einen Teil (E_u) seiner Energie an ein sich im Schwingungsgrundzustand befindendes Molekül (bzw. Kristallatom) ab, so dass die resultierende Stokes-Streustrahlung Photonen der Energie $E_0 - E_u$ aufweist. Im zweiten Fall befindet sich ein Molekül (bzw. ein Kristallatom) bereits in einem angeregten Schwingungszustand, so dass es beim durch das eingestrahlte Photon angeregten Übergang in seinen Grundzustand einen Teil seiner Energie an das Photon abgeben kann. Die Photonen der resultierenden Anti-Stokes-Streustrahlung besitzen dann die Energie $E_0 + E_u$. Da letzterer Prozess eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, wird in der klassischen Raman-Spektroskopie die Stokes-Streustrahlung benutzt. Eine Grundvoraussetzung für die Raman-Spektroskopie ist jedoch, dass das zu untersuchende Material Raman-aktive Schwingungsmoden besitzt.

Da die Raman-Linien einzigartig für jede Kristallstruktur (bzw. jedes Moleküle) sind, liefert die Raman-Spektroskopie unter anderem Informationen über die lokalen Bindungsverhältnisse (Raumgruppe), die Kristallorientierung oder Verspannungen im Material. Weitere Vorteile der Raman-Spektroskopie liegen sowohl in einer nicht benötigten Probenpräparation als auch in der relativ hohen laterale Auflösung von circa $1 \mu\text{m}$. Da einerseits Raman-Spektroskopie eine hohe Sensitivität gegenüber strukturellen Modifikationen aufweist und andererseits alle Si-Polymorphe Raman-aktiv sind [67], eignet sich diese Methode hervorragend zum Nachweis der Entstehung von Si-Hochdruckphasen (vgl Abschnitt 3.3).

Die Charakterisierungen mit Raman-Spektroskopie erfolgten an einem konfokalen Raman-Mikroskop *Dilor Labram*, das mit einem He-Ne Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) ausgestattet ist. Bei Verwendung des am stärksten vergrößernden, verfügbaren Objektivs (100x, NA = 0,90) wird mit diesem System eine laterale Auflösung von $1 \mu\text{m}$ und eine Energieauflösung von circa 1 cm^{-1} erreicht. Für die Raman-Charakterisierungen wurde ein roter Laser verwendet, da dieser tiefer in das Si-Material eindringen kann als kurzwelligere Laser und dabei gleichzeitig weniger Energie im Si-Material deponiert. Im Gegensatz dazu führt ein blauer Laser zu einer Erwärmung der Probe, die in der Relaxation der Si-Hochdruckphasen resultiert.

3 Erzeugung von Si-Hochdruckphasen

Wie in Abschnitt 1.1 bereits dargestellt wurde, ändert sich die Kristallstruktur von kristallinem Silizium (Si-I) bei Drücken über 10 GPa. Die Entstehung der Si-Hochdruckphasen konnte bei verschiedensten Experimenten nachgewiesen werden. An erster Stelle sind dabei mechanische Deformationsexperimente zu nennen: Bei der Verwendung von Diamant-Hochdruckzellen wurden bis dato Drücke bis zu 250 GPa erreicht, so dass bei entsprechender Wahl der experimentellen Parameter alle bisher bekannten Si-Hochdruckphasen erzeugbar sind ([18] und Referenzen darin). Des Weiteren konnten die Hochdruckphasen Si-II, Si-III, Si-XII und Si-IV nach Indentierungen in Si-I bzw. a-Si nachgewiesen werden, bei denen im Material Drücke bis zu 12 GPa wirken [67]. Weitere mechanische Methoden, die vergleichbare Ergebnisse wie die Indentierungen zeigen, sind das langsame Ritzen mit einer Indenterspitze über die Oberfläche kommerziell erhältlicher Si-Wafer [68] oder das gezielte Abschleifen dieser [69]. Andererseits bildeten sich Si-Hochdruckphasen auch nach der Kristallisation von dünnen, in SiO₂ eingebetteten a-Si Schichten (vgl. Kapitel 7): einerseits mittels Ofentemperung [70] und andererseits mittels eines cw-Lasers (*continuous wave*) [71]. Außerdem konnte die Entstehung von Si-Hochdruckphasen bei der Strukturierung von Si-I Oberflächen mit gepulsten fs-Lasersystemen beobachtet werden (vgl. Kapitel 6) [15, 72].

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die zur Erzeugung von Referenzproben mit Si-Hochdruckphasen für die EELS-Untersuchungen in Kapitel 5 angewandt wurden. Dabei wird zunächst in Abschnitt 3.1 die Erzeugung der Si-Hochdruckphasen durch Indentierungsexperimente vorgestellt. In Abschnitt 3.2 werden Ritzversuche näher erläutert und in Abschnitt 3.3 erfolgt die Präsentation der Charakterisierungen der Referenzproben mittels Raman-Spektroskopie.

3.1 Si-Polymorphe in Indentereindrücken

Das Eindringen eines Indenters wurde als Konzept zur Bestimmung der Härte eines Materials entwickelt. Dabei wird dessen Diamantspitze (meist halbkugel- oder pyramidenförmig) in das Material gedrückt um anschließend aus der angewandten Kraft und dem entstandenen Eindruck mechanische Materialeigenschaften wie die Härte H und das Elastizitätsmodul E zu bestimmen. Daher kann die Härte als Widerstand des Materials gegen die Deformation mit einem anderen Material angesehen [73] und als

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (3.1)$$

definiert werden, wobei F_{max} die maximal angewandte Kraft und A die projizierte Fläche des Eindrucks nach der Entlastung ist. Eine ausführlichere Beschreibung der Berechnung der mechanischen Materialeigenschaften auf diese Weise ist in [74–76] gegeben.

Eine direktere Methode zur Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls wurde 1992 von *Oliver und Pharr* vorgestellt [77]. Bei der Nanoindentierung erfolgt eine kontinuierliche Messung der angewandten Kraft und der Eindringtiefe in das Material während des gesamten Experimentes. Dabei wurde diese Methode ursprünglich für spitze Indenter, wie zum Beispiel

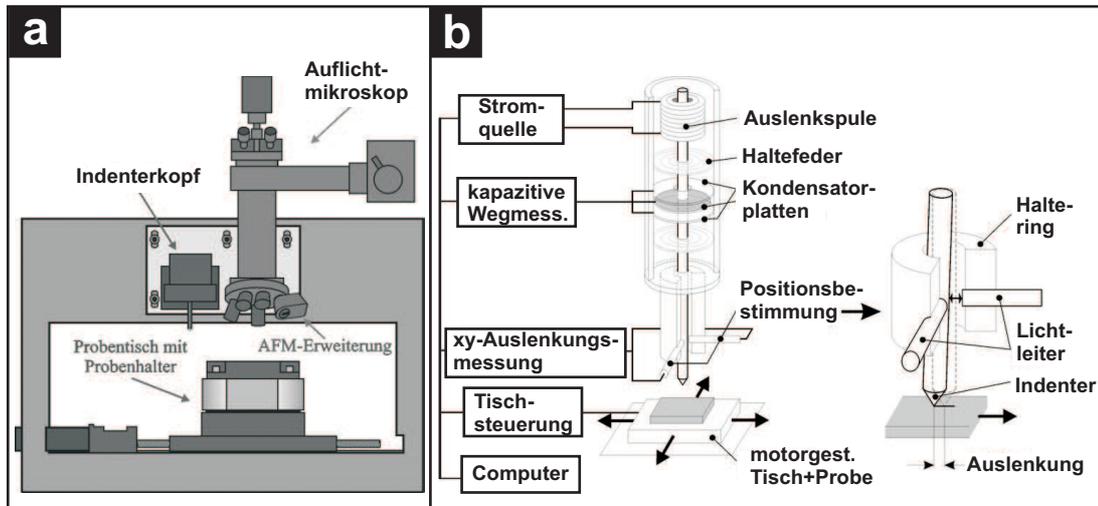


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung der Grundkomponenten des Nano-Indenter II (aus [78]) und (b) Aufbau und Funktion des Indenterkopfes des Nano-Indenter II (aus [50])

den Berkovich-Indenter, entwickelt. Dieser besitzt als Spitze eine dreiseitige Pyramide, bei der der Winkel zwischen einer Seitenfacette und dem Lot $65,3^\circ$ beträgt (siehe auch [74]). Anhand dieser Methode können die mechanischen Eigenschaften des Materials aber auch bei der Verwendung eines sphärischen Indenters, d.h. ein Konus mit einer stark abgerundeten Spitze, ermittelt werden.

Die für diese Arbeit verwendeten Indentereindrücke wurden mit zwei verschiedenen Nanoindentern hergestellt: Ein Ultra-Micro-Indentation-System 2000 (UMIS 2000; Standort: ANU Canberra) wurde benutzt, um Eindrücke im Silizium mit einem sphärischen Indenter zu erzeugen, während am Nano-Indenter II (Firma MTS Systems Corporation; Standort: MLU Halle-Wittenberg) Eindrücke mit einem Berkovich-Indenter erfolgten. Die Funktionsweise eines solchen Gerätes soll folgend am Beispiel des Nano-Indenter II erklärt werden, wobei tiefere Erläuterungen in [50, 78, 79] gegeben sind. Abbildung 3.1a zeigt die Hauptkomponenten des Nano-Indenters II. Die zu untersuchende Probe wird mit einem Probenträger auf dem Probentisch fixiert. Der Probentisch lässt sich über einen Spindeltrieb in den drei Raumrichtungen mit einer Positionierungsgenauigkeit von $0,2 \mu\text{m}$ bewegen und gestattet dadurch ein präzises Anfahren und Indentieren der vorab mit dem Lichtmikroskop ausgewählten Probenstelle. Der gesamte Aufbau ist pneumatisch gedämpft und von einem Gehäuse eingefasst, um äußere Einflüsse wie Vibrationen und Temperaturschwankungen zu mindern [50].

Der detaillierte Aufbau des Indenterkopfes ist in 3.1b dargestellt. Die austauschbare Indenter Spitze ist am unteren Ende des Indentierungsstabes montiert. Dieser Stab ist an zwei Haltefedern aufgehängt. Die Erzeugung der Kraft erfolgt induktiv, d.h. durch eine entsprechende Stromsteuerung des Spulen-Eisenkern-Systems wird eine definierte Normalkraft auf den Indenter übertragen. Ohne Kontakt zwischen Indenter und Probe erfolgt die Tiefenauslenkung des Indenters durch eine Kraftwirkung entgegen der Haltefedern. Der erste Probenkontakt wird dann über eine einsetzende Steifigkeitsänderung der Haltefedern detektiert. Während der Indentierung resultiert die Wegauslenkung aus der konstanten Steifigkeit der Haltefedern und der entgegengesetzt ansteigenden Probensteifigkeit. Die Messung der Eindringtiefe erfolgt kapazi-

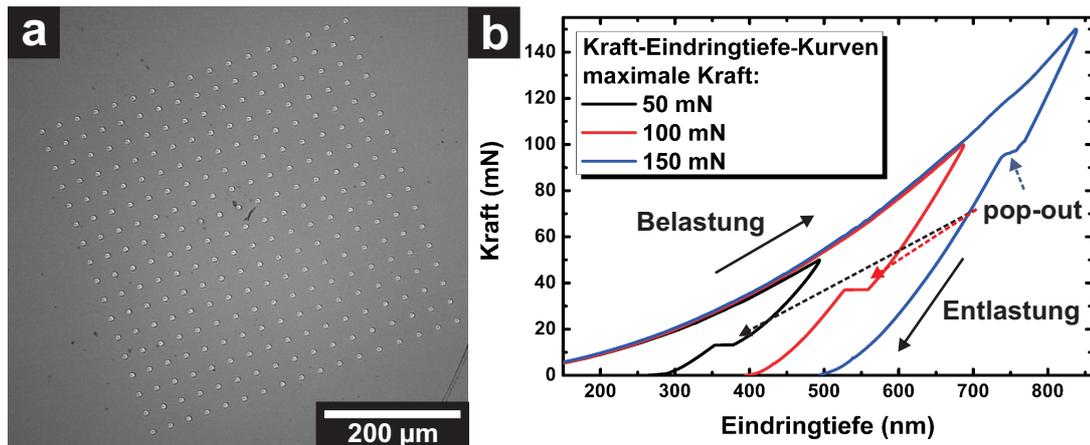


Abbildung 3.2: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Feldes von Indentereindrücken, die mit einer kugelförmigen Indenterspitze erzeugt wurden und (b) Kraft-Eindringtiefe-Kurven, die bei Experimenten mit einem Berkovich-Indenter erhalten wurden. Obwohl verschiedene Maximalkräfte verwendet wurden, zeigen alle drei Kurven eindeutig das *pop-out* Ereignis, das eine Phasentransformation anzeigt.

tiv, d.h. durch die Verschiebung der mit dem Indentierungsstab verbundenen mittleren Platte eines Dreiplattenkondensators ändert sich dessen Spannungscharakteristik [50]. Die größte Kraft, die mit dem Nano-Indenter II realisierbar ist, beträgt ca. 550 mN. Die Steuer- und Messprozesse sind computergesteuert, wobei mit einer Zeitauflösung von maximal 6 Werten pro Sekunde die Spannungssignale von Kraft- und Eindringtiefemessung aufgezeichnet werden können.

Neben der Wahl der maximalen Kraft bzw. der Eindringtiefe sind weitere Parameter für das Gelingen des Experimentes wichtig: die Belastungszeit, der Einbau eines Haltesegementes bei konstanter Kraft (für Kriechexperimente) und die Entlastungszeit bzw. die Entlastungsgeschwindigkeit. Der Einfluss all dieser Parameter wird in den aufgenommenen Kraft-Eindringtiefe-Kurven sichtbar. Abbildung 3.2b zeigt solche Kurven, die bei Indentierungen mit einem Berkovich-Indenter am Nano-Indenter II unter Verwendung verschiedener Maximalkräfte aufgenommen wurden. Auf der Abszisse ist die Eindringtiefe relativ zur ursprünglichen Probenoberfläche gegen die angewandte Kraft auf der Ordinate aufgetragen. Während der gesamten Indentierung erfolgt im Silizium sowohl eine elastische als auch eine plastische Deformation, wobei während des Entlastungsvorgangs nur die elastische Deformation reversibel ist. Die plastische Deformation ist hingegen irreversibel und ist bei Indentierungen des Siliziums durch eine druckinduzierte Phasentransformation begleitet: Im einfachsten Fall ist dies eine Amorphisierung des Si-Materials, unter bestimmten Bedingungen entstehen jedoch Si-Hochdruckphasen. Das Auftreten einer Phasentransformation ist in der Kraft-Eindringtiefe-Kurve nachweisbar. Während eines langsamen Entlastungsvorgangs tritt bei Indentierungen von Si-I in der Kraft-Eindringtiefe-Kurve eine Unstetigkeit auf, die als *pop-out*-Ereignis bezeichnet wird. Dieses Ereignis wird auf die Phasentransformation von der bei der Belastung entstandenen metallischen Phase Si-II in die metastabilen Phasen Si-III und Si-XII zurückgeführt [41, 67, 80]. Dabei erfolgt die Änderung der Kristallstruktur eher über eine spontane Nukleation der Phasen Si-III und Si-XII als über eine stetige Umwandlung der Phase Si-II. Zudem ist dieser Prozess durch eine Zunahme des

Volumens des Si-Materials um mehr als 10 % begleitet. Durch die Ausdehnung des Si-Materials bei der Phasentransformation wird der Indenter ein wenig aus dem Material herausgehoben, was zu einer plötzlichen Reduzierung der gemessenen Eindringtiefe führt. Das *pop-out* Ereignis ist jeweils deutlich in den Kraft-Eindringtiefe-Kurven in Abbildung 3.2b im Bereich der Entlastung zu sehen.

Weiterhin kann während eines schnellen Entlastungsvorgangs anstelle des *pop-out* Ereignisses eine weniger abrupte Änderung der Kraft-Eindringtiefe-Kurve auftreten. Diese wird in der Literatur als *elbow* Ereignis bezeichnet und deutet die Bildung von a-Si während der Entlastung an [67, 80, 81]. Bei der Verwendung eines sphärischen Indenters kann das Auftreten des *elbow* Ereignisses aber auch die Bildung geringer Mengen der Phasen Si-III und Si-XII bedeuten [54, 82].

Zusätzlich kann aber auch während der Belastung das *pop-in* Ereignis auftreten, das einen sprunghaften Anstieg der Eindringtiefe charakterisiert [44, 50]. Dieses Ereignis wird im Zusammenhang mit der Phasentransformation des Siliziums so erklärt, dass das unter dem Druck des Indenters in die Phase Si-II transformierte Si-I Material „wegfließt“ [48, 83].

Unabhängig davon welches Ereignis während des Entlastungsvorgangs in der Kraft-Eindringtiefe-Kurve auftritt, bestätigen alle eindeutig die Bildung der Phase Si-II, so dass die Auswertung dieser Kurven eine direkte Methode zum Nachweis der Entstehung von Si-Hochdruckphasen ist. An dieser Stelle ist anzumerken, dass eine Abschätzung der während der Indentierung erzeugten Wärme schwierig ist. *Khayyat et al.* konnten zeigen, dass in bei einer Temperatur von 77 K erzeugten Indentereindrücken keine Transformation des Si-I in die Phasen Si-II oder Si-III auftrat. Sie schlussfolgerten daraus, dass die während der Indentierung erzeugte Wärme einen wichtigen Beitrag zur Phasenumwandlung liefern muss [84]. Deshalb ist anzunehmen, dass nahezu die gesamte, durch den Indenter verrichtete Arbeit zur Phasentransformation beiträgt, so dass eine etwaige Erwärmung des Si-Materials sehr klein ist [54].

Für das finale Ziel der Untersuchungen, die elektronenmikroskopische Analytik der Si-Hochdruckphasen, wurden auf kommerziell erhältlichen Si(100) Wafern große Felder mit 12×12 Indentereindrücken erzeugt. Es ist anzumerken, dass die Orientierung der Oberfläche der Si-Wafer auf die Phasentransformation keinen Einfluss hat. Die laterale Ausdehnung eines typischen, mit einem sphärischen Indenter erzeugten Feldes ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 3.2a zu sehen. Zwischen den einzelnen Indentierungen wurde ein minimaler Abstand von circa $20 \mu\text{m}$ eingehalten, damit eine mögliche Vernetzung von entstehenden Rissen keine Relaxation der verspannten Strukturen (und der Si-Hochdruckphasen) ermöglicht.

Bei den einzelnen Indentierungen wurden je nach Indenterspitze verschiedene Parameter benutzt: Der Berkovich-Indenter im Nano-Indenter II wurde bei drei verschiedenen Maximalkräften F_{max} von 50 mN, 100 mN bzw. 150 mN in den Si-Wafer gedrückt, um verschiedene Eindringtiefen für die (S)TEM-Untersuchungen zu erhalten. Bei allen Proben wurde nach einem kurzen Haltesegment eine sehr langsame, kontinuierliche Entlastungsrate von $1,5 \text{ mN/s}$ gewählt, damit die Hochdruckphasen Si-III und Si-XII entstehen konnten sowie keine vollständige Amorphisierung des Si-Materials erfolgte [45]. Dies ist deutlich in Abbildung 3.2b am jeweils auftretenden *pop-out* Ereignis zu sehen.

Im UMIS 2000 wurde ein sphärischer Indenter mit einer abgerundeten Spitze (Durchmesser: $17,7 \mu\text{m}$) bei einer maximalen Kraft von ungefähr 700 mN in die Oberfläche des Wafers gedrückt. Die kontinuierliche Belastungsrate betrug $5,6 \text{ mN/s}$ und die Entlastung erfolgte auch hier langsam mit einer Geschwindigkeit von $1,4 \text{ mN/s}$. Durch die Verwendung des sphärischen Indenters erfolgte bei jedem Eindruck die Phasentransformation in einem großen Volumen (Durchmesser ca. $10 \mu\text{m}$; Tiefe ca. 500 nm). Dabei wurde in TEM-Untersuchungen die Größe

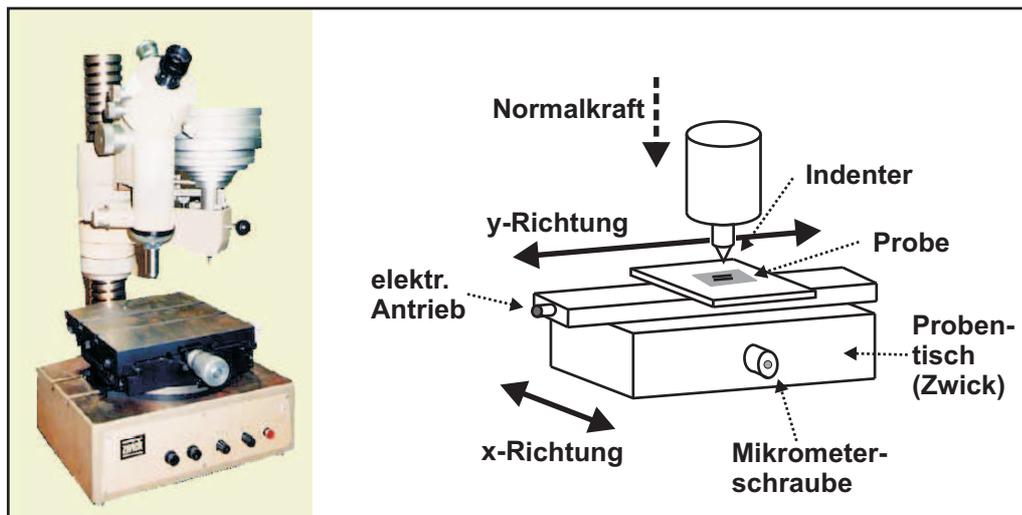


Abbildung 3.3: (links) Abbildung eines Härteprüfgerätes Zwick 3202, wie es für die Ritzexperimente verwendet wurde. (rechts) Schematische Darstellung der zusätzlichen Aufbauten auf dem Proben-tisch des Zwick 3202. Der zusätzliche, elektrisch angetriebene Proben-tisch wurde benutzt, um eine langsames und kontinuierliches Ritzten der Siliziumproben zu gewährleisten.

der aus Si-Hochdruckphasen bestehenden Kristallite auf 10 nm bis 30 nm abgeschätzt [54].

3.2 Ritzexperimente

Zusätzlich zu den Indentierungen erfolgten Ritzexperimente mit einem Vickers-Indenter, der als Spitze eine vierseitige Pyramide hat [74]. Beim Ritzversuch wird die Indenterspitze mit einer Normalkraft F in das Material eingedrückt und anschließend wird die Probe mittels eines Proben-tisches tangential bewegt. Abbildung 3.3 zeigt im linken Teil das dafür verwendete Gerät der Firma Zwick. Da der Proben-tisch dieses Gerätes mechanisch nur über eine Mikrometerschraube verschiebbar ist, war mit diesem Aufbau das Erreichen einer konstanten Ritzgeschwindigkeit nicht möglich. Deshalb wurde auf dem Proben-tisch des Zwick-Gerätes ein zweiter, elektrisch angetriebener Proben-tisch montiert, dessen Bewegungsrichtung um 90° gedreht war. Für den elektrischen Antrieb wurde die Übersetzung des Getriebes so gewählt, dass diese eine langsame, aber kontinuierliche Bewegung des Tisches gewährleistete. Die Ritzgeschwindigkeit betrug bei allen Ritzexperimenten ungefähr $1,5 \mu\text{m/s}$ (vgl. [68]). Auf dem elektrisch angetriebenen Proben-tisch befand sich eine Vorrichtung zur Fixierung der Proben. Der gesamte Aufbau ist schematisch im rechten Teil von Abbildung 3.3 skizziert. Als Probenmaterial dienten Bruchstücke eines kommerziell erhältlichen Si(100)-Wafers. Zunächst wurden Testversuche durchgeführt, um die optimale Kraft F für homogene Ritzte mit einem hohen Anteil an Si-Hochdruckphasen zu bestimmen. Dazu wurde der Indenter mit einer Normalkraft F von 50 mN, 100 mN, 150 mN bzw. 200 mN in die Oberfläche der jeweiligen Probe gedrückt und anschließend erfolgte das Ritzten. Abbildung 3.4a zeigt eine lichtmikroskopische Abbildung solch einer Testprobe, wobei für die beiden Ritzte im unteren Teil der Abbildung $F = 200 \text{ mN}$ und für den Ritz im oberen Teil der Abbildung $F = 100 \text{ mN}$ benutzt wurde. Obwohl Raman-Spektren bei allen drei Ritzten

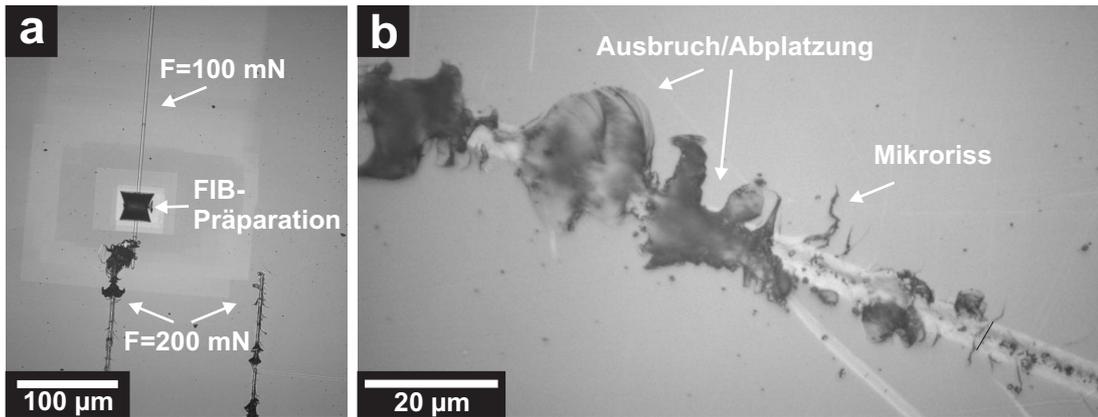


Abbildung 3.4: Lichtmikroskopische Abbildungen von Ritzungen in der Oberfläche eines Si-Wafers. Bei Verwendung von zu hohen Normalkräften kommt es zu Mikrorissen und Ausbrüchen im Bereich des Ritzes. In Teilabbildung a ist zudem die Position zu sehen, aus der eine FIB-Probe für die (S)TEM Untersuchungen präpariert wurde.

die Präsenz von Si-Hochdruckphasen nachweisen konnten (vgl. Abschnitt 3.3), ist der Anteil von a-Si im deformierten Gebiet bei den Ritzungen mit $F = 200\text{ mN}$ deutlich höher. Zudem ist in Abbildung 3.4a erkennbar, dass bei $F = 100\text{ mN}$ ein homogenerer Ritz entstanden ist. Dies liegt daran, dass es bei der Verwendung von $F = 200\text{ mN}$ sowohl zu Mikrorissen im umgebenden Si-Material als auch zum Sprödbruch und zum Abplatzen von Si-Splittern kommt (vgl. [67]). Diese Erscheinungen sind deutlich in Abbildung 3.4b zu erkennen.

Nach den Testexperimenten wurden Proben für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit einer Normalkraft F von 100 mN hergestellt. Dabei wurden drei parallele Ritzungen in der Si-Oberfläche erzeugt, die jeweils eine Länge von 1 mm und untereinander einen Abstand zwischen $150\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$ hatten. Die Herstellung von Proben mit parallelen Ritzungen basierte auf der Absicht, die konventionelle *plane view* TEM-Präparation (vgl. 4.2) zur Erzeugung elektronentransparenter Probenbereiche zu verwenden. Nichtsdestotrotz erfolgte an den Ritzungen auch eine Querschnittspräparation mittels FIB (vgl. 4.1.2), was auch in Abbildung 3.4a erkennbar ist.

3.3 Nachweis der Si-Polymorphe mit Raman-Spektroskopie

Die Entstehung von Si-Hochdruckphasen kann im Fall von Indentierungen gut durch Kraft-Eindringtiefe-Kurven nachgewiesen werden. Jedoch ist dies bei Ritz- oder Abschleifexperimenten deutlich schwieriger. Deshalb wird zum Nachweis der Si-Polymorphe hauptsächlich Raman-Spektroskopie eingesetzt, da alle bekannten Siliziumphasen Raman-aktiv sind.

Die Diamantstruktur der Phase Si-I erlaubt nur ein Raman-aktives Phonon 1. Ordnung im Zentrum der 1. Brillouin-Zone: Dieses Raman-Spektrum 1. Ordnung zeigt, bei Abwesenheit von Verspannungen im Material, nur eine intensive Linie bei einer Wellenzahl von 520 cm^{-1} ($1\text{TO}(\Gamma)$), die dem Licht entspricht, das am dreifach entarteten optischen Phonon im Zentrum der 1. Brillouin-Zone gestreut wurde [67, 85]. Im Raman-Spektrum treten jedoch noch weitere, in ihrer Intensität schwache Linien auf. Diese hängen mit der Streuung an sich nicht im Zentrum der 1. Brillouin-Zone befindlichen Phononen zusammen [86]. Solch eine anhand der

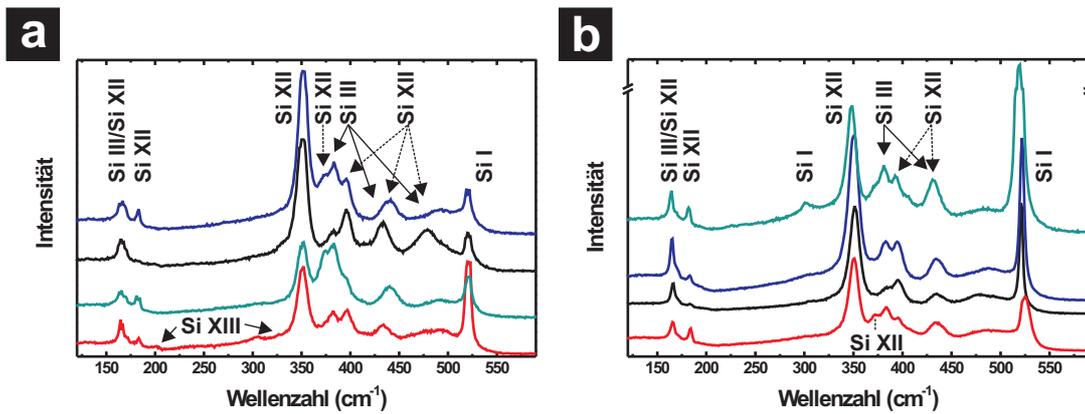


Abbildung 3.5: Raman-Spektren aus dem deformierten Bereich von (a) Indentereindrücken und (b) Ritzen. In allen Spektren treten Raman-Linien auf, die sowohl a-Si als auch den Phasen Si-I, Si-III und Si-XII zugeordnet werden können. Zudem sind im roten Graphen in Abbildung a geringe Intensitäten erkennbar, die zu der von *B. Haberl* vorgeschlagenen Phase Si-XIII gehören könnten [54].

Auswahlregeln eigentlich verbotene Streuung 1. Ordnung ist dann erlaubt, wenn die perfekte Symmetrie des Kristalls, z.B. durch Gitterdefekte oder stöchiometrische Variationen, gestört ist [85]. Zudem treten im Raman-Spektrum der Phase Si-I Linien auf, die durch die Raman-Streuung 2. Ordnung entstehen. Diese erfolgt, wenn zwei Phononen am Streuprozess beteiligt sind, deren Wellenvektoren nahezu entgegengerichtet sind. Dann kann der Quasiimpuls bei der Lichtstreuung erhalten werden und zudem entfällt die Beschränkung des Streuprozesses auf die engste Umgebung des Γ -Punktes [87].

Weiterhin ist zu erwähnen, dass eine endliche Größe des Si-Materials, z.B. bei nanokristallinem Si-I (nc-Si), das Raman-Spektrum deutlich ändert, so dass die der Streuung am $1\text{TO}(\Gamma)$ Phonon entsprechende Raman-Linie sowohl asymmetrisch als auch zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird [67, 88]. Abbildung 3.5 zeigt ausgewählte Raman-Spektren, die von verschiedenen Positionen im deformierten Gebiet der Indentereindrücke (Abb. 3.5a) und der Ritze (Abb. 3.5b) aufgenommen wurden. Durch die Präsenz der Phasen Si-III und Si-XII in den deformierten Gebieten treten weitere Raman-Linien auf. Um die Raman-Spektren dieser beiden Si-Hochdruckphasen zu verstehen, muss zunächst die Kristallstruktur beider betrachtet werden: Si-III (bc8) hat eine kubisch raumzentrierte Struktur mit acht Atomen pro Einheitszelle. Jedes Atom bildet mit seinen nächsten Nachbaratomen ein Tetraeder, wobei jedes Atom eine kurze und drei lange Bindungen aufweist [68]. Si-XII hat eine rhomboedrische Struktur mit acht Atomen pro Einheitszelle. Dabei bildet jedes Atom mit seinen nächsten Nachbarn ein verzerrtes Tetraeder [31]. Da zudem die Gitterkonstanten beider Phasen sehr ähnlich sind, kann die Phase Si-XII als eine rhomboedrische Verzerrung der Phase Si-III angesehen werden. Deshalb kann angenommen werden, dass die Raman-Spektren beider Phasen ähnliche Raman-Linien zeigen, so dass deren Trennung mitunter schwierig ist. Diese Annahme wurde durch *ab-initio* Berechnungen von *Plitz et al.* bestätigt, die für Si-III fünf und für Si-XII acht Raman-aktive Moden voraussagten [31]. Dabei unterschieden sich die berechneten Phononenfrequenzen nur um $\pm 10\%$.

3.3. Nachweis der Si-Polymorphe mit Raman-Spektroskopie

Tabelle 3.1: Übersicht über die Raman-Linien von a-Si sowie der Phasen Si-I, Si-III, Si-XII und Si-IV (nach [67, 68, 86]).

Wellenzahl (cm^{-1})				
Si-I	Si-III	Si-XII	Si-IV	a-Si
113 (1TA(L))	166	166	500 - 520	160 (TA)
151 (1TA(X))	384	184		300 (LA)
226 (2TA(L))	415	350		390 (LO)
301 (2TA(X))	433	375		470 (TO)
410 (1LO(Δ))	465	397		
460 (1TO(X))		435		
470 (1TO(W))		485		
490 (1TO(L))				
520 (1TO(Γ))				

Die Phase Si-IV kristallisiert in der Wurzitstruktur und entsteht bei der Erwärmung der Phasen Si-III und Si-XII [53, 67]. Für diese Struktur werden im Raman-Spektrum aufgrund von theoretischen Berechnungen nur zwei getrennte Linien bei den Wellenzahlen 500 cm^{-1} und 520 cm^{-1} erwartet [89]. Jedoch ist das Raman-Spektrum der Phase Si-IV einerseits nicht vom Raman-Spektrum des nanokristallinen Siliziums (nc-Si) unterscheidbar [67] und andererseits vom verwendeten Laser abhängig [89], so dass für die Raman-Linien der Phase Si-IV ein Bereich von 500 cm^{-1} bis 520 cm^{-1} angegeben werden muss. Eine Übersicht über die Wellenzahlen der bei den Phasen Si-I, Si-III, Si-XII und Si-IV auftretenden Raman-Linien ist in Tabelle 3.1 gegeben. Es ist anzumerken, dass die Position der Raman-Linien stark von Verspannungen im Si-Material sowie von den lokalen Druckverhältnissen abhängig ist, so dass die in der Literatur angegebenen Werte leicht zu den experimentell bestimmten Werten variieren. In den Raman-Spektren in Abbildung 3.5 sind die in Tabelle 3.1 angegebenen Linien der Phasen Si-III und Si-XII deutlich erkennbar. Zur besseren Unterscheidung wurde zudem in den Raman-Spektren markiert, welcher Peak welche Phase repräsentiert. Dabei ist in jedem Raman-Spektrum bei ungefähr 520 cm^{-1} die primäre Raman-Linie der Phase Si-I zu sehen, die der Streuung des Lichtes am $1\text{TO}(\Gamma)$ Phonon entspricht. Des Weiteren zeigen alle Raman-Spektren Signale von a-Si, was vor allem an dem breiten Peak bei 470 cm^{-1} erkennbar ist. Weiterhin zeigen die Raman-Spektren deutlich, dass sich die Si-Polymorphe nicht homogen über das deformierte Gebiet ausbilden, da das Verhältnis zwischen den Intensitäten der Raman-Linien der Phasen Si-III und Si-XII von Raman-Spektrum zu Raman-Spektrum variiert.

Abschließend ist anzumerken, dass der Anteil der Si-Hochdruckphasen in den Indentierungen größer ist als in den Ritzen. Deshalb wurde im Anschluss primär versucht, elektronentransparente Indentereindrücke für die (S)TEM-Charakterisierungen zu präparieren. Zudem lassen die Raman-Spektren einen größeren Anteil der Phase Si-XII als der Phase Si-III in den deformierten Gebieten vermuten.

4 Präparation von Si-Polymorphen für die Transmissionselektronenmikroskopie

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits dargelegt, dass bei der Transmissionselektronenmikroskopie die zu untersuchenden Proben so dünn sein müssen, dass sie für Elektronen nahezu transparent sind. Die dafür benötigte Probendicke hängt von verschiedenen Parametern ab: Zunächst hat das zu untersuchende Material einen entscheidenden Einfluss, da, einfach ausgedrückt, mit zunehmender Ordnungszahl des Materials die Probe dünner werden muss. Ein zweiter Parameter ist die verwendete Beschleunigungsspannung im (S)TEM: Je größer diese ist, umso höher ist auch die kinetische Energie der Elektronen. Dadurch verringert sich der Wechselwirkungsquerschnitt der Elektronen in der Probe und deren mittlere freie Weglänge Λ , das heißt der Weg eines Elektrons zwischen zwei Wechselwirkungsereignissen, nimmt zu. Letztlich bedeutet dies, dass bei der Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 400 kV eine dickere Probe toleriert werden kann als bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV. Einen ähnlich großen Einfluss auf die benötigte Probendicke hat die Art der beabsichtigten elektronenmikroskopischen Untersuchung: Während bei der Abbildung im Beugungscontrast oder bei der Aufnahme von Beugungsbildern eine Siliziumprobe in der Regel eine Dicke von ungefähr 200 nm aufweist (bei einer Beschleunigungsspannung zwischen 200 kV und 400 kV), werden, je nach Beschleunigungsspannung, für HREM oder EELS Probendicken zwischen 30 nm und 100 nm benötigt.

Im Fall von EELS werden sehr dünne Proben benötigt, um das aufgenommene EELS-Spektrum nicht durch Mehrfachstreueffekte zu verfälschen. Mehrfachstreueffekte entstehen im EELS-Spektrum, wenn die Primärelektronen mehrmals innerhalb der Probe unelastisch gestreut werden. Dadurch entstehen im EELS-Spektrum Beiträge, die nicht der elektronischen Struktur des untersuchten Materials entsprechen. Damit keine Mehrfachstreueffekte auftreten, muss die Probe deutlich dünner als die mittlere freie Weglänge Λ sein (vgl. Abschnitt 2.3). Bei der für die EELS-Untersuchungen verwendeten Primärelektronenenergie E_0 von 100 keV müssen die Proben also Dicken deutlich unter 100 nm aufweisen [61]. Jedoch muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass es auch eine untere Grenze für die Probendicke gibt. Um ein akzeptables Signal-zu-Rauschen-Verhältnis im EELS-Spektrum zu erhalten muss ein ausreichendes Probenvolumen zur Verfügung stehen, in dem die unelastischen Streuprozesse der Primärelektronen stattfinden können. Zudem hat *Batson* bei EELS-Untersuchungen der Phase Si-I gezeigt, dass bei Probendicken kleiner als 20 nm die Feinstruktur der Si $L_{2,3}$ -Kanten verschwindet [90]. Zusammengefasst bedeutet dies, dass die optimale Probendicke für die EELS-Untersuchungen der Siliziumproben, bei Verwendung einer E_0 von 100 keV, im Bereich zwischen 40 nm und 60 nm liegt.

Um diese Probendicke zu erreichen, stehen verschiedene Standardverfahren der (S)TEM-Probenpräparation zur Verfügung. Eine umfassende Übersicht dieser ist in den Büchern von *Ayache et al.* gegeben [91, 92]. Im Fall der Si-Hochdruckphasen gestaltet sich die (S)TEM-Probenpräparation aufgrund ihrer thermischen Instabilität extrem schwierig, so dass die etablierten Standardverfahren weiterentwickelt werden mussten (vgl. [52]). Deshalb werden in diesem Ka-

pitel die verwendeten Standardverfahren sowie deren Modifikationen zur Präparation der Si-Hochdruckphasen ausführlich diskutiert.

4.1 (S)TEM-Querschnittspräparation

Um den Querschnitt einer Probe, z.B. eines Schichtsystems, für die Elektronenmikroskopie zu präparieren, gibt es mehrere Standardverfahren (vgl. [92]). Für die Untersuchungen, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, wurden die klassische (S)TEM-Querschnittspräparation sowie die *focussed ion beam* Technik (FIB) angewandt. Während die klassische Präparation für über große Flächen homogene Proben (mindestens 1 mm²) benutzt wird, findet die FIB-Technik ihre Anwendung in der Präparation von räumlich begrenzt auftretenden Strukturen, deren laterale Ausdehnung im Bereich weniger μm ist.

4.1.1 Klassische (S)TEM-Querschnittspräparation

Abbildung 4.1 zeigt eine Übersicht der klassischen (S)TEM-Querschnittspräparation, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde. Zuerst erfolgte das Zersägen der jeweiligen Probe mit einer Diamantdrahtsäge (Drahtstärke ca. 150 μm). Die Probe wurde in zwei dünne Streifen mit einer Breite von ungefähr 1,5 mm zersägt. Anschließend erfolgte ein derartiges Zusammenkleben der Streifen, dass auf der Seite der Klebeflächen die zu untersuchenden Probenbereiche liegen. Zum Kleben wurde ein M-Bond 610 Zweikomponentenkleber verwendet, der eine geringe Viskosität und eine Aushärtedauer von ca 1 h hat. Da die Probenhalter in einem Elektronenmikroskop auf die Verwendung von Probenscheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm genormt sind, erfolgte der nächste Arbeitsschritt in Abhängigkeit vom Probenmaterial: Befanden sich die zu untersuchenden Strukturen auf einem Si-Substrat, so wurde an die beiden Rückseiten der zusammengeklebten Streifen jeweils ein 3 mm \times 5 mm großer Siliziumquader angeklebt. Anschließend wurde das entstandene Gebilde in ungefähr 500 μm dicke Scheiben entsprechend der mittleren Skizze in Abbildung 4.1 zersägt. Aus diesen Scheiben wurde im nächsten Arbeitsschritt mit einem Ultraschallbohrer, dessen Bohrkopf einen Innendurchmesser von 3 mm aufweist, die runden Probenscheibchen ausgebohrt.

Befanden sich die zu untersuchenden Strukturen hingegen auf einem anderen Substrat, z.B. Glas oder Saphir, so wurden die zusammengeklebten Probenstreifen in ein Keramikröhrchen mit dem Aussendurchmesser 3 mm eingeklebt. Als Klebemittel diente dabei ein Epoxidharz (M-BOND AE-15 oder Gatan G1 Epoxy). Nach dem Trocknen des Epoxidharzes, wurde das Keramikröhrchen mit der Diamantdrahtsäge in dünne Scheibchen mit einer Dicke von circa 500 μm zersägt.

Die darauf folgenden Arbeitsschritte waren bei beiden Präparationsvarianten gleich: Die 500 μm dicken Scheibchen wurden zunächst auf eine Dicke von ungefähr 100 μm geschliffen. Hierzu wurde eine Seite des jeweiligen Scheibchens mit diamantbesetzten Schleifscheiben unterschiedlicher Körnung bearbeitet, wobei mit der kleinsten Körnung die Oberfläche des Scheibchens abschließend poliert wurde. Als letzter Schritt der mechanischen Bearbeitung erfolgte die Erzeugung einer Vertiefung in der nicht polierten Seite der Probe mittels eines *Gatan Dimple Grinder 651* („dimpeln“). Dabei wurde mittels eines rotierenden Bronzerades bei gleichzeitiger Rotation der Probe eine Kuhle in die Probe geschliffen. Dies erfolgte solange, bis die Probe an ihrer dünnsten Stelle eine Dicke von circa 15 μm aufwies.

Als letzter Arbeitsschritt wurde mit dem *Gatan Precision Ion Polishing System 691* (PIPS) ein Loch in der Probe erzeugt. Dies geschah durch den Beschuss der Probe mit Ar⁺-Ionen unter

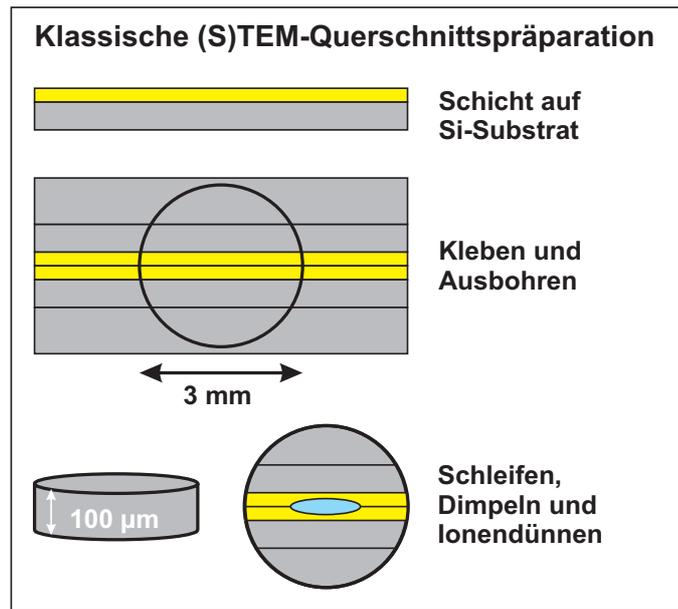


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der klassischen (S)TEM-Querschnittspräparation.

einem Winkel von ungefähr 4° . Am Rand des Loches entstanden dadurch keilförmige Bereiche, in denen sich die zu untersuchenden Strukturen in der erforderlichen Probendicke befanden. Zur Befestigung der einzelnen Proben an den Haltern der verwendeten Präparationsgeräte, d.h. beim Sägen, Ausbohren, Schleifen und Dimpeln, wurde ein in Aceton löslicher Kleber namens CrystalBond verwendet. Dieser wird bei einer Temperatur von circa 130°C flüssig, so dass die Befestigung der Proben an den entsprechenden Haltern auf einer Heizplatte geschah. An dieser Stelle ist anzumerken, dass diese Art der Querschnittspräparation für Indentereindrücke oder Ritze ungeeignet ist. Dies ist in den kleinen lateralen Abmessungen der Strukturen begründet, da das Präparieren der gewünschten Probenstelle mit sehr viel Glück verbunden wäre.

4.1.2 FIB-Querschnittspräparation

Die Querschnittspräparation von Strukturen mit lateralen Abmessungen im Bereich weniger Nanometer (z.B. Indentierungen, Ritze) erfolgte daher mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB/REM-System). In solch einer Zweistrahl-Anlage kann der durch den Ga^+ -Ionenstrahl verursachte Materialabtrag mit dem Elektronenstrahl abgebildet werden: Einerseits um die gewünschte Struktur zu treffen und andererseits um die erzeugte Lamelle beidseitig zu polieren und heraus zu trennen. Die Elektronen- und die Ionensäule sind unter einem Winkel von 52° angeordnet um eine gleichzeitige Benutzung beider zu ermöglichen.

Die FIB-Querschnittspräparation erfolgte je nach Probe am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM Halle oder am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle. Die Präparation erfolgte dabei auf folgende Art und Weise: Zunächst wurde die jeweilige Probe auf einem REM-Probenhalter befestigt. Dann wurde der interessante Bereich der Probe mit dem REM gesucht und darum Positionsmarker gesetzt, um diese Stelle bei den nächsten Arbeitsschritten wiederzufinden. Im Anschluss an die Positionierung der Probe wurde auf der interessanten

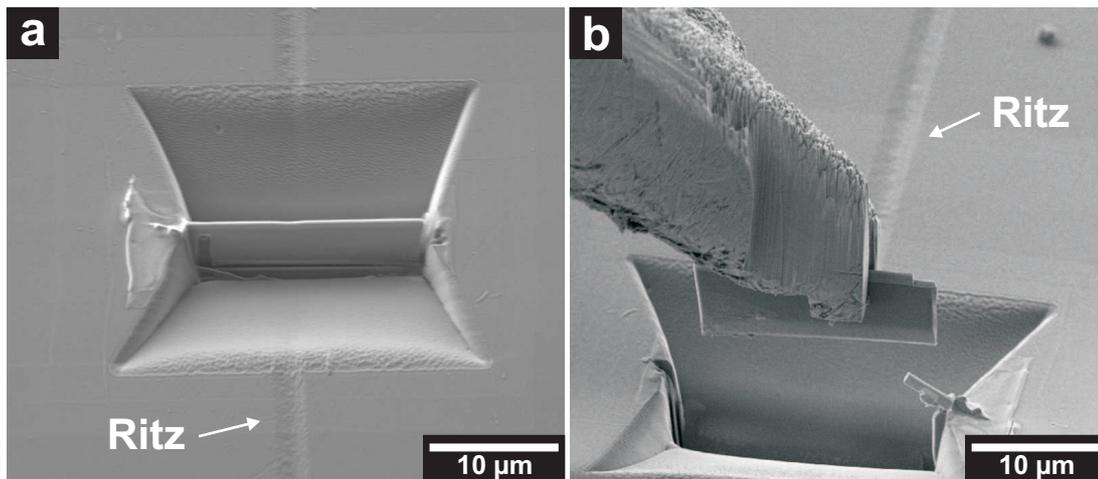


Abbildung 4.2: REM-Abbildungen von Teilabschnitten der FIB-Querschnittspräparation: (a) zeigt die präparierte FIB-Lamelle nach der Abtragung des umliegenden Materials und (b) zeigt die Entnahme der FIB-Lamelle nach dem erfolgten Freischneiden. In beiden Aufnahmen ist der Ritz in der Oberfläche zu erkennen. Die Präparation erfolgte an dem Ritz, der schon in Abbildung 3.4a dargestellt wurde.

Stelle mit dem Ionenstrahl eine circa $3\ \mu\text{m}$ dicke Platinschicht abgeschieden um die Probenoberfläche zu schützen. Gleichzeitig diente die Pt-Schicht auch zur Abschätzung der Lamellendicke bei der abschließenden Dünnung. War die Probenoberfläche von besonderem Interesse, z.B. wurden amorphe Strukturen an ihr vermutet, so wurde vorher noch eine circa $100\ \text{nm}$ dicke Platinschicht mit dem Elektronenstrahl auf der Oberfläche abgeschieden. Dieser Schritt erfolgte, da die Abscheidung des Platins mit dem Elektronenstrahl bei geringeren Energien als beim Ionenstrahl abläuft und somit eine zusätzliche Amorphisierung der Probenoberfläche durch das Platin vermieden wird.

Im Anschluss an die Deposition des Platins erfolgte mit dem Ionenstrahl das Abtragen der Oberfläche um die interessante Stelle. Das Resultat dieses Arbeitsschritts ist in Abbildung 4.2a am Beispiel eines im Querschnitt präparierten Ritzes zu sehen. Dabei wurde durch den Ga^+ -Ionenbeschuss der Probenoberfläche bei sukzessiv abnehmendem FIB-Strahlstrom solange Material von beiden Seiten der interessanten Probenstelle abgetragen, bis eine Lamelle mit einer Dicke von ca. $1\ \mu\text{m}$ präpariert war. Im Anschluss wurde die Lamelle frei geschnitten und mit einem Greifer entnommen (vgl. Abbildung 4.2b). Die Lamelle wurde anschließend auf einem speziellen TEM-Probenhalter fixiert.

Als letzter Arbeitsschritt erfolgte das sukzessive Abdünnen des mittleren Bereiches der Lamelle auf die gewünschte Zieldicke zwischen $40\ \text{nm}$ und $70\ \text{nm}$. Dabei wurde mit dünner werdender Lamelle auch gleichermaßen die Spannung des Ga^+ -Ionenstrahls von $30\ \text{kV}$ auf $5\ \text{kV}$ vermindert, so dass die Ga^+ -Ionen mit geringeren Energien auf die Probe treffen. Dadurch konnte eine starke Amorphisierung der Seitenflächen der FIB-Lamelle verhindert werden [93], so dass es zu keiner Verfälschung der anschließenden (S)TEM-Untersuchungen kam. Kurz vor Erreichen der Zieldicke erfolgte das Polieren (bzw. das Entfernen von Verunreinigungen von) der Lamelle bei einer geringen Spannung von $2\ \text{kV}$.

Wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, eignet sich diese Methode sehr gut für die gezielte Quer-

schnittspräparation von kleinen Strukturen wie Indentereindrücken oder Ritzen.

4.2 Konventionelle *plane view* TEM-Präparation von Oberflächenstrukturen

Die *plane view* TEM-Präparation ist die im Rahmen dieser Arbeit primär verwendete Präparationsmethode für die Si-Hochdruckphasen enthaltenden Indentereindrücke und Ritze. Sie erfolgte ähnlich der klassischen (S)TEM-Querschnittspräparation. Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Darstellung der Präparationsschritte. Ein entscheidender Unterschied bei der Präparation von Proben mit Si-Hochdruckphasen war der zur Befestigung der einzelnen Proben an den Haltern der Präparationsmaschinen verwendete Kleber. Da Si-Hochdruckphasen anfangen ab einer Temperatur von ca. 130 °C zu relaxieren, d.h. sie transformieren sich zurück in die Phase Si-I, konnte kein CrystalBond verwendet werden. Es wurde ein stark haftender Kleber benötigt, der leicht wieder löslich ist und schon bei einer Temperatur von ca. 90 °C dünnflüssig und verarbeitbar ist. Deshalb wurde für die *plane view* TEM-Präparation Aquabond ABS-65 verwendet, der schon ab einer Temperatur von 65 °C dünnflüssig ist und dabei mit CrystalBond vergleichbare Klebeeigenschaften aufweist. Nachdem die Indentereindrücke bzw. die Ritze er-

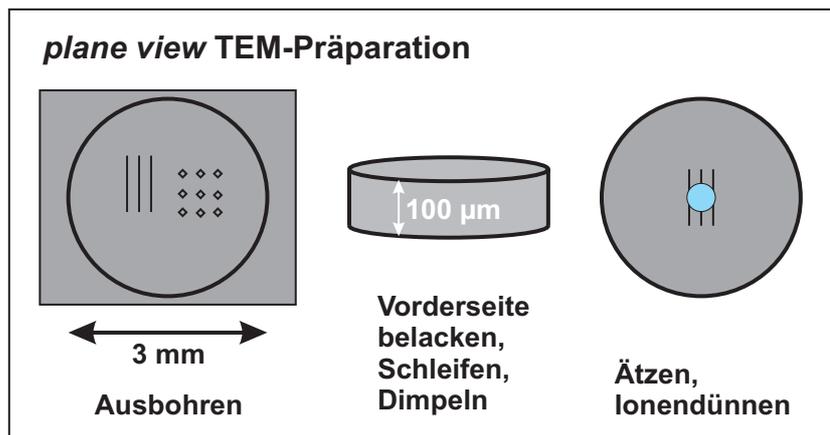


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der *plane view* TEM-Präparation.

zeugt wurden (vgl. Kapitel 3), erfolgte zunächst die Bedeckung der Oberflächenstrukturen mit einem in Aceton löslichen, kommerziell erhältlichen Nagellack. Dieser Arbeitsschritt war nötig, um die Oberfläche vor Schädigungen beim anschließenden Ausbohren der Probenscheibchen zu schützen. Dieser Arbeitsschritt erfolgte mit einem Ultraschallbohrer, dessen Bohrkopf einen Innendurchmesser von 3 mm aufweist, wobei die zu präparierenden Strukturen zuvor manuell auf die Mitte des Bohrkopfes zentriert wurden. Der Nagellack wurde nach dem Ausbohren wieder von der Probe entfernt.

Die darauf folgenden Arbeitsschritte waren gleich denen bei der klassischen (S)TEM-Querschnittspräparation: Die ungefähr 700 µm dicken Scheibchen (abhängig von der Dicke des benutzten Si-Wafers) wurden anschließend an der den Oberflächenstrukturen abgewandten Seite auf eine Dicke von ungefähr 100 µm geschliffen. Ein Polieren dieser Seite war hierbei nicht nötig, da im nächsten Arbeitsschritt das Dimpeln auf die Restdicke von 15 µm ebenfalls

4.2. Konventionelle *plane view* TEM-Präparation von Oberflächenstrukturen

an dieser Seite der Probe erfolgte. Raman-Spektren einer Testprobe, die zu diesem Zeitpunkt der Präparation untersucht wurde, waren vergleichbar mit denen in Abbildung 3.5. Dies bedeutet, dass der Eintrag an thermischer Energie bei der bisherigen Probenpräparation nicht hoch genug war um eine Relaxation der Si-Hochdruckphasen zu bewirken.

Die eigentliche Herausforderung bestand in der abschließenden Erzeugung des Loches in der Mitte des Probenscheibchens ohne dabei eine Rücktransformation der Si-Hochdruckphasen in die Phase Si-I zu verursachen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Verfahren ausprobiert, die in den folgenden Unterabschnitten kurz vorgestellt werden.

4.2.1 PIPS - kontinuierlicher Betrieb

Entsprechend der klassischen Querschnittspräparation wurde zunächst an einer ersten Probe mit Ritzten versucht, mit dem PIPS ein Loch in der Probe zu erzeugen. Dies geschah durch den ununterbrochenen Beschuss der gedimpelten Seite der Probe mit Ar^+ -Ionen unter einem Winkel von ungefähr 4° . Dadurch entstand in der Mitte der Probe ein Loch, das mit dem in Abbildung 4.6a vergleichbar ist. Am Rand des Loches entstanden dadurch elektronentransparente Bereiche der Ritze, wie die HF-STEM Aufnahme in Abbildung 4.4a verdeutlicht. EELS-Spektren

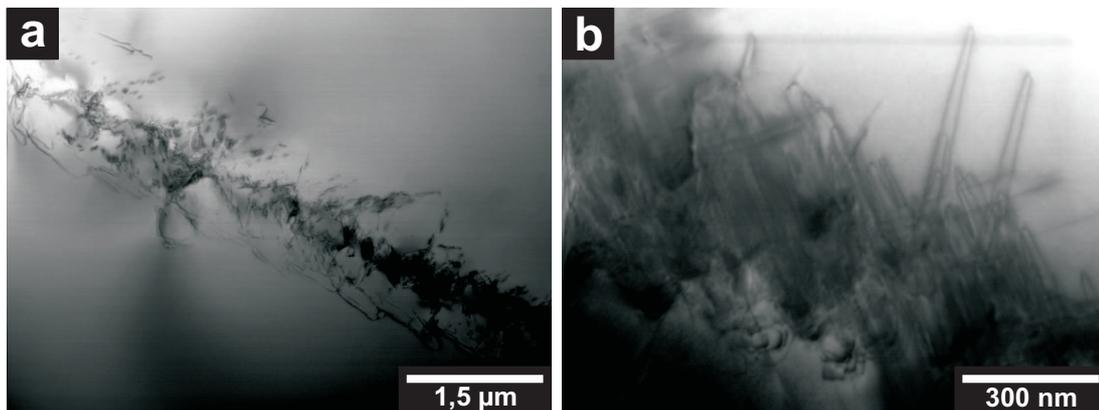


Abbildung 4.4: HF-STEM Abbildungen eines Ritzes am Rand eines präparierten Loches in der Oberfläche der Probe. Während (a) eine Übersicht über die Ausmaße des elektronentransparenten Gebietes gibt, zeigt (b) das Auftreten von ausgedehnten Versetzungsschleifen am Rand des Ritzes, die durch die Erwärmung der Probe bei der Präparation entstanden.

der Si $L_{2,3}$ -Kanten zeigten die Präsenz von a-Si und der Phase Si-I im Bereich des Ritzes, jedoch keine davon abweichende ELNES. Deshalb erfolgten zusätzlich Raman-Untersuchungen an den Ritzenden am Rand des Loches: Die erhaltenen Raman-Spektren bestätigten die EELS-Untersuchungen, da auch sie für a-Si oder Si-I typische Intensitäten zeigten. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen lassen den folgenden Schluss zu: Aufgrund des permanenten Ar^+ -Ionenbeschusses war die Erwärmung der dünnen Bereiche der Probe so hoch, dass eine Relaxation der Si-Hochdruckphasen erfolgte. Dieser Fakt kann auch an der HF-STEM Aufnahme eines Ritzendes in Abbildung 4.4b nachvollzogen werden. Das Auftreten von Versetzungsschleifen weit außerhalb des deformierten Gebietes ist ein Indikator für den erfolgten Spannungsabbau in der Probe: Durch das Erwärmen der nach der plastischen Deformation „eingefrorenen“ Strukturen begannen die im Material verbliebenen Spannungen, die auch für

4.2. Konventionelle *plane view* TEM-Präparation von Oberflächenstrukturen

die Präsenz der Si-Hochdruckphasen verantwortlich sind, sich abzubauen. Dies kann unter anderem zu zwei Effekten führen: Erstens kann der Materialwiderstand, der die „eingefrorenen“ Versetzungen bisher in ihrer stabilen Lage hielt, verkleinert werden, so dass diese aufgrund der im Material vorhanden Restspannungen weiter gleiten bzw. klettern können. Zweitens kann es durch den zunächst räumlich begrenzten Abbau von Spannung zu einer Instabilität des gesamten Gebildes kommen, wodurch sich die lokalen Spannungsverhältnisse ändern und die Versetzungen anfangen sich zu bewegen [94, 95].

In beiden Fällen ist aber das Ergebnis dasselbe: Durch die Erwärmung der Probe über eine Temperatur von 175 °C beginnen die Verspannungen in der Probe zu relaxieren, wodurch eine Rücktransformation der Si-Hochdruckphasen in a-Si bzw. Si-I stattfindet [52]. Deshalb ist die PIPS im kontinuierlichen Betrieb ungeeignet für den finalen Schritt der (S)TEM-Präparation von Si-Hochdruckphasen.

4.2.2 Gekühlte Ionendünnung

Da die Verwendung des PIPS im kontinuierlichen Betrieb bei Raumtemperatur zu einer Erwärmung der Probe führte, wurde in einem nächsten Experiment versucht, die kontinuierliche Ar⁺-Ionendünnung bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff durchzuführen. Dazu wurde die Ionenmühle *Gatan Dual Ion Mill 600* verwendet, bei der der Probenhalter mit einem Kühlfinger verbunden ist. Dessen andere Seite kann wiederum in einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Tank abgesenkt werden, so dass die Probe deutlich unter Raumtemperatur gekühlt wird. Zum Abtrag des Probenmaterials wird auch in diesem Gerät ein fokussierter Ar⁺-Ionenstrahl verwendet. Abbildung 4.5a zeigt eine REM-Aufnahme des erzeugten Loches nach

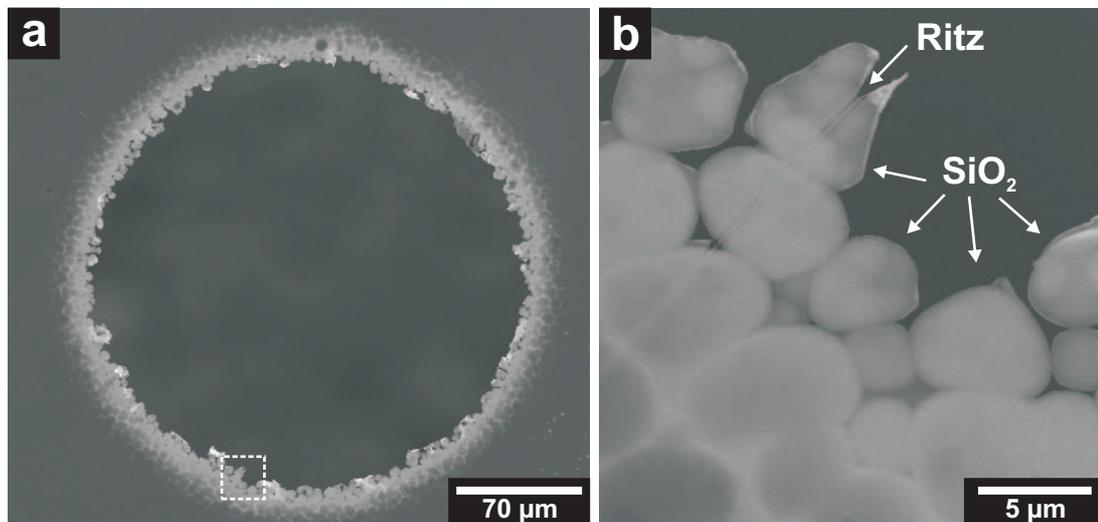


Abbildung 4.5: a) REM-Aufnahme eines mit der gekühlten Ionendünnung erzeugten Loches in einer Probe mit Ritzen. Am Rand des Loches ist eine granulatartige Struktur entstanden. (b) Vergrößerung des in (a) gekennzeichneten Randbereiches.

Beschuss der gedimpelten Seite der Probe mit den Ar⁺-Ionen. Die Abbildung zeigt deutlich, dass sich am gesamten Rand eine granulatartige Struktur ausgebildet hat. Die Vergrößerung eines Bereiches vom Rand ist in Abbildung 4.5b gegeben. Der präparierte Ritz ist auch inner-

halb der entstandenen Struktur noch deutlich sichtbar. Jedoch haben EELS-Untersuchungen dieser Probe ergeben, dass die einzelnen Körner aus stöchiometrischem SiO_2 bestehen.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Oxidation des Siliziums durch die Kühlung der Probe bedingt war. Eine Möglichkeit ist, dass das durch die Ar^+ -Ionen abgetragene Silizium mit dem Restsauerstoff (Arbeitsdruck 10^{-5} mbar) Bindungen einging und anschließend durch den thermischen Gradienten auf der Probe redeponiert wurde. In diesem Fall sollte jedoch der ursprünglich erzeugte Ritz nicht innerhalb der Körner sichtbar sein, wie es aber Abbildung 4.5b zeigt. Eine zweite, wahrscheinlichere Möglichkeit ist, dass die gekühlte Probe wie eine Kühlfalle wirkte und die Restgase sich an der Oberfläche auf beiden Seiten der Probe festsetzten. Durch den Beschuss der Probe mit den Ar^+ -Ionen wurden dann zunächst an der Oberfläche freie Bindungen erzeugt, die sich dann mit Restgasatomen, wie z.B. Sauerstoff, sättigten. Dieser Prozess wiederholte sich dann permanent bis das gesamte Silizium entweder abgetragen oder vollständig oxidiert war.

Da in den EELS-Untersuchungen nur eine für SiO_2 typische ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten gefunden wurde, muss davon ausgegangen werden, dass bei der Oxidation des Siliziums auch die Si-Hochdruckphasen oxidiert wurden. Deshalb ist auch diese Methode ungeeignet für den finalen Schritt der (S)TEM-Präparation von Si-Hochdruckphasen.

4.2.3 Nasschemisches Ätzen der Probe

Eine dritte Möglichkeit der Erzeugung elektronentransparenter Proben ist das nasschemische Ätzen [92], welches auch schon erfolgreich für die Präparation von Si-Hochdruckphasen für TEM-Untersuchungen mittels Elektronenbeugung eingesetzt wurde [54]. Analog zur dortigen Probenpräparation wurde zum nasschemischen Ätzen ein Gemisch aus HNO_3 , HF und CH_3COOH verwendet, welches im Verhältnis 4:1:1 zusammengesetzt war [96].

Für dieses Verfahren wurde die Vorderseite (indentierte bzw. geritzte Oberfläche) des gedimpelten Probenscheibchens zunächst mit einer dünnen Polymerschicht (PMMA) bedeckt. Danach wurde die Probe in einen speziellen, aus Kunststoff bestehenden Halter eingebaut, der inert gegenüber der Ätzlösung ist. Dieser Halter umschloss nahezu die gesamte Probe und schützte diese dadurch. Einzige Ausnahme war ein kleines Loch von 1 mm Durchmesser auf der gedimpelten Seite der Probe. Wurde der Probenhalter komplett in die Ätzlösung eingetaucht, so konnte diese nur durch das kleine Loch mit der Probe in Kontakt kommen, so dass die Probe nur von dieser Seite (Rückseite) geätzt wurde. Anschließend wurde der Probenhalter solange in der Ätzlösung gehalten, bis ein kleines Loch in der Mitte der Probe entstand. Dabei schützte die PMMA-Schicht die interessanten Oberflächenstrukturen vor dem Unterätzen nach der Entstehung des Loches. Abbildung 4.6 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen (Transmission) der Strukturen nach dem Ätzen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich mit dieser Methode sehr gut dünne Bereiche der Probe an den Indentereindrücken bzw. Ritzen erzeugen lassen. Jedoch wird vor allem an den Abbildungen der Indentereindrücke ein grundsätzliches Problem dieser Methode offensichtlich. Die Anisotropie des Ätzprozesses, das heißt die Abhängigkeit der Ätzgeschwindigkeit von der Kristallstruktur und der Kristallorientierung, bewirkte, dass die Si-Hochdruckphasen schneller geätzt wurden als das sie umgebende Si-I. Dadurch wurde es sehr schwierig, überhaupt Bereiche mit einer Dicke von 40 nm bis 70 nm innerhalb der Indentereindrücke bzw. am Ende der Ritze zu finden. Und selbst wenn dies gelang, konnten in den EELS-Untersuchungen nur Signale von a-Si und der Phase Si-I detektiert werden. Raman-Spektren dieser Proben zeigten erst weit entfernt vom geätzten Loch Intensitäten der Si-Hochdruckphasen.

4.2. Konventionelle *plane view* TEM-Präparation von Oberflächenstrukturen

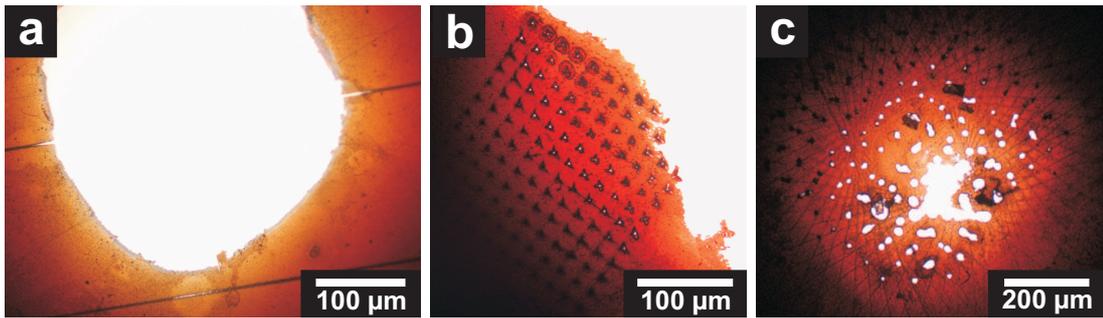


Abbildung 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von (a) Ritzen (b) Berkovich-Indentierungen (c) Indentierungen mit einem sphärischen Indenter nach dem nasschemischen Ätzen von der Rückseite. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Si-Hochdruckphasen schneller geätzt werden als das sie umgebende Si-I.

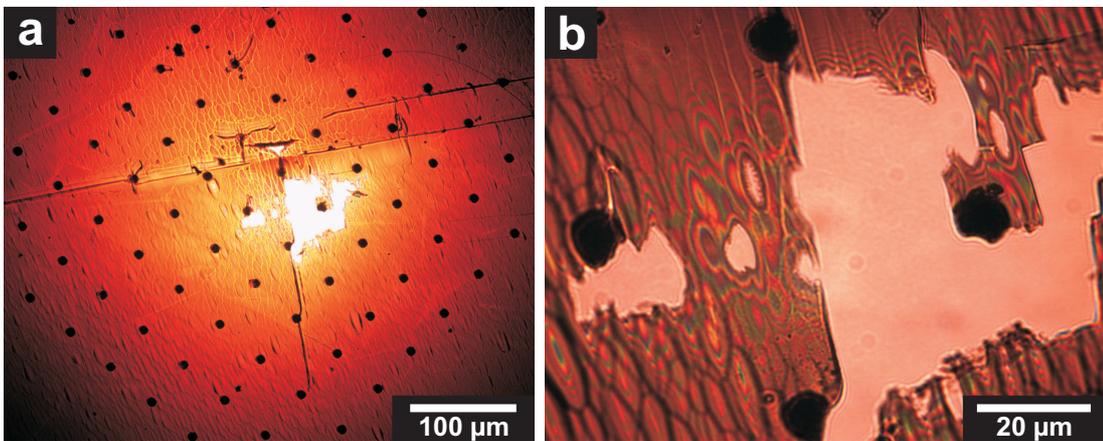


Abbildung 4.7: a) Lichtmikroskopische Aufnahme von sphärischen Indentierungen, nachdem in der Probe ein Loch mit dem PIPS im diskontinuierlichen Betrieb erzeugt wurde. (b) Vergrößerung des mittleren Bereiches der Probe, wobei die präparierten Indentierungen als dunkle Kreise sichtbar sind.

Letztlich muss festgestellt werden, dass sich diese Methode zwar zur Präparation von Si-Hochdruckphasen für die Elektronenbeugung eignet, da dort Probendicken von 200 nm bis 300 nm tolerierbar sind. Jedoch ist das nasschemische Ätzen ungeeignet für den finalen Schritt der (S)TEM-Präparation von Si-Hochdruckphasen mit dem Zweck der Durchführung von EELS-Untersuchungen bei einer Primärelektronenenergie von 100 keV.

4.2.4 PIPS - diskontinuierlicher Betrieb

Als letzte Möglichkeit der finalen Dünnung der (S)TEM-Probenpräparation wurde die von *D. Ge* vorgeschlagene, diskontinuierliche Ionendünnung angewandt [52]. Die Vorgehensweise ist dabei gleich der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen mit der Ausnahme, dass das PIPS nicht kontinuierlich betrieben wird: Um eine erneute Ablagerung des bereits abgetragenen Materials auf

den zu untersuchenden Strukturen zu verhindern, wurde jeweils die Seite der Probe mit den Indentierungen bzw. den Ritzen mit einem dünnen Polymerfilm (Nagellack) beschichtet. Danach wurde die Probe in das PIPS eingeschleust und in folgendem Regime gedünnt: Die Probe wurde für 1 min mit den Ar^+ -Ionen beschossen und danach für 1 min ruhen gelassen, damit die erzeugte Wärme aus der Mitte der Probe dissipieren kann. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis ein Loch in der Mitte der Probe entstand. Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis der diskontinuierlichen Ionendünnung am Beispiel von sphärischen Indentierungen. Durch die kurze Betriebsphase des PIPS konnte die Vergrößerung des Loches gut beobachtet werden, so dass letztlich Bereiche der Indentierungen gezielt präpariert wurden. Raman-Spektren, die von den in Abbildung 4.7b sichtbaren Indentierungen aufgenommen wurden, zeigten genauso wie bei [52] Intensitäten von Si-Hochdruckphasen. Dies bedeutet, dass durch den diskontinuierlichen Betrieb des PIPS die thermische Belastung unter der Schwelle für eine Rücktransformation der Si-Hochdruckphasen gehalten wurde.

4.3 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Methoden haben gezeigt, dass die Präparation von elektronentransparenten Proben, die Si-Hochdruckphasen enthalten, sowohl ein sehr schwieriges als auch ein sehr aufwendiges Unterfangen ist. Da klassische Verfahren aufgrund der Instabilität der Si-Hochdruckphasen und ihrer geringen räumlichen Ausdehnung nicht ohne Weiteres anwendbar sind, mussten diese Verfahren angepasst und weiterentwickelt werden. Es stellte sich heraus, dass für eine (S)TEM-Querschnittspräparation die FIB-Präparation eingesetzt werden muss, wobei auch bei dieser Methode die thermische Belastung durch die Ga^+ -Ionendünnung zu beachten ist. Bei der *plane view* TEM-Präparation konnten mit dem PIPS im gepulsten Betrieb elektronentransparente Proben mit Si-Hochdruckphasen präpariert werden. Die Gegenüberstellung der verschiedenen Methoden zur Präparation von Si-Hochdruckphasen ist auch in [97] beschrieben.

Es stellte sich bei ersten Charakterisierungen im Elektronenmikroskop heraus, dass Eindrücke, die mit einem Berkovich-Indenter erzeugt wurden, als Proben für die EELS-Untersuchungen ungeeignet sind. Durch die steilen Flanken des Indenters weist nach der Probenpräparation nur ein winziger Bereich eines jeden Indentereindrucks die benötigte Probendicke auf. Bei den sphärischen Indentierungen hingegen haben die gedünnten Eindrücke über einen relativ großen Bereich die für die (S)TEM Untersuchungen optimale Dicke. Deshalb wurden verschiedene Referenzproben mit Si-Hochdruckphasen hergestellt, anhand derer die in Kapitel 5 präsentierten elektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten. Zur Unterscheidung der einzelnen Referenzproben werden für diese folgende Bezeichnungen verwendet:

Tabelle 4.1: Auflistung der Namen und der Präparationsmethode der in Kapitel 5 verwendeten Referenzproben.

Probenname	Probenursprung	Präparationsmethode
SIPW	sphärische Indentierungen	<i>plane view</i> TEM-Präparation
FIB-E	sphärischer Indentereindruck	FIB-Querschnitt
FIB-R	Ritz	FIB-Querschnitt

5 Charakterisierung von Si-Polymorphen mit (S)TEM

Nachdem im letzten Kapitel die Präparation der Referenzproben vorgestellt wurde, erfolgt in diesem Kapitel die Präsentation der Ergebnisse der EELS-Charakterisierungen ausgewählter Si-Hochdruckphasen. Wie in Kapitel 1 bereits dargelegt wurde, fand die Identifizierung der meisten Si-Hochdruckphasen durch Röntgendiffraktometrie an in Diamant-Hochdruckzellen zusammengespresstem Silizium statt ([18] und Referenzen darin). Durch die Experimente konnten die einzelnen Punktgruppen der verschiedenen Si-Hochdruckphasen bestimmt werden, so dass die entsprechenden Einheitszellen mit den dazugehörigen Gitterparametern genau bekannt sind (vgl. Tabelle 1.1). Weiterhin erfolgten bereits eine Vielzahl von Untersuchungen an Indentereindrücken und Ritzen, wobei primär Raman-Spektroskopie oder Kraft-Eindringtiefe-Kurven zum Nachweis der Si-Hochdruckphasen verwendet wurden. Nur wenige Autoren nutzten bisher Elektronenbeugung im TEM oder HTEM zur Identifizierung der Si-Hochdruckphasen in Indentereindrücken: Dabei wurden bei Raumtemperatur stets die Phasen Si-III und Si-XII gefunden [16, 52]. Bei geheizten Proben konnten zudem die Phasen Si-IV und Si-XIII im TEM nachgewiesen werden [51, 53, 54]. Ein entsprechender Nachweis der Si-Hochdruckphasen erfolgte auch im Rahmen dieser Arbeit an den erzeugten Referenzproben, wobei die Ergebnisse in Abschnitt 5.1 präsentiert werden. Der Nachweis der Si-Hochdruckphasen mit Elektronenbeugung im TEM erfolgte als erster Schritt bei der Charakterisierung der elektronentransparenten Proben um sicher zu stellen, dass bei den EELS-Untersuchungen im STEM tatsächlich entsprechend dünne Bereiche mit Si-Hochdruckphasen in den Referenzproben vorhanden sind.

Da EELS-Spektren von Si-Hochdruckphasen bisher nicht publiziert wurden, ist eine sorgfältige Analyse der aus den deformierten Bereichen erhaltenen EELS-Spektren nötig. Deshalb wird in Abschnitt 5.2.1 zunächst beschrieben, wie Referenzspektren der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I aufgenommen wurden. Dabei standen nicht nur die Unterschiede in der ELNES im Vordergrund, sondern auch die exakte Kantenenergie E_t der jeweiligen Si $L_{2,3}$ -Kanten.

Anschließend werden in Abschnitt 5.2.2 Berechnungen der symmetrieprojierten Zustandsdichte (pDOS) der Phasen Si-I, Si-III, Si-IV und Si-XII diskutiert, mit denen letztlich die aufgenommenen EELS-Spektren verglichen werden. Abschließend werden in Abschnitt 5.2.3 die von den deformierten Bereichen der Referenzproben erhaltenen EELS-Spektren präsentiert. Dabei wird gezeigt werden, dass Unterschiede in sowohl der ELNES als auch in der E_t im Vergleich zu a-Si und der Phase Si-I existieren.

5.1 Nachweis der Si-Hochdruckphasen durch Elektronenbeugung und HTEM

Nach Indentierungs- bzw. Ritzexperimenten wurde bisher nur die Entstehung der Phasen Si-I, Si-III, Si-IV, Si-XII und Si-XIII beobachtet. Anhand der bekannten Einheitszellen der Si-Phasen (die Punktgruppen der einzelnen Phasen sowie deren Gitterkonstanten wurden aus [18]

5.1. Nachweis der Si-Hochdruckphasen durch Elektronenbeugung und HTEM

Tabelle 5.1: Netzebenenabstände der Phasen Si-I, Si-III, Si-IV, Si-XII und Si-XIII. Die rot gekennzeichneten Einträge repräsentieren die in ausgedehnten Kristallen verbotenen Reflexe, die jedoch in Nanokristalliten auch angeregt werden können. Die berechneten Werte stimmen mit den in [51, 54] angegebenen Werten überein.

Si-I (hkl)	d (Å)	Si-III (hkl)	d (Å)	Si-IV (hkl)	d (Å)	Si-XII (hkl)	d (Å)	Si-XIII (hkl)	d (Å)
111	3,14	110	4,69	001	6,30	1-10	4,61	001	11,0
200	2,72	200	3,32	100	3,29	100	4,50	002	5,50
220	1,92	211	2,71	002	3,15	1-11	3,22	100	4,80
311	1,63	220	2,34	101	2,92	-211	2,66	101	4,40
222	1,56	310	2,10	102	2,28	2-10	2,64	003	3,67
400	1,36	222	1,91	003	2,10	110	2,58	012	3,62
331	1,25	321	1,77	110	1,90	2-20	2,30	103	2,91
420	1,21	400	1,66	111	1,82	200	2,25	110	2,77
422	1,11	330	1,56	103	1,77	2-21	2,05	200	2,40
333	1,05	420	1,48	200	1,65	11-3	1,87	202	2,20

bzw. für Si-XIII aus [54] entnommen) wurden zunächst deren Netzebenenabstände d mit dem Softwarepaket *JEMS* berechnet [98]. Die berechneten Netzebenenabstände sind in Tabelle 5.1 dargestellt, wobei für jede Phase die größten 10 Netzebenenabstände zusammen mit den dazugehörigen Millerschen Indizes aufgelistet sind. In Tabelle 5.1 wurden einige Netzebenenabstände rot markiert. Die Elektronenbeugung an diesen Netzebenen liefert unter Berücksichtigung der kinematischen Streutheorie für ausgedehnte Kristalle keine Reflexe im mit dem TEM aufgenommenen Beugungsbild, da diese Reflexe aufgrund der jeweiligen Struktur Faktoren verboten sind. Jedoch ist einerseits die räumliche Ausdehnung der Si-Hochdruckphasen auf Kristallite mit Größen zwischen 10 nm und 50 nm begrenzt und andererseits werden die Si-Hochdruckphasen durch im Material wirkende Spannungen in ihrer Struktur gehalten. Die auf die Kristallite wirkenden Spannungen sowie bei der Entstehung der Kristallite eingebaute Gitterdefekte können zu einer räumlich begrenzten Brechung der Symmetrie des Kristalls führen, wodurch ein lokaler, von 0 verschiedener Strukturfaktor entsteht, der das Auftreten eigentlich verbotener Reflexe im Beugungsbild bewirkt [57]. Weiterhin kann es passieren, dass durch den einfallenden Elektronenstrahl neben dem eigentlich angeregten Reflex gleichzeitig ein oder mehrere weitere Reflexe angeregt werden. Die gleichzeitige Anregung mehrerer Reflexe kann im Beugungsbild zum Auftreten von Intensität an der Stelle verbotener Reflexe führen. Dieses Phänomen wird Umweganregung (auch als Doppelbeugung bezeichnet [57]) genannt, da die beiden Reflexe über den Differenzreflex in Verbindung stehen [99]. In dem Kristall, in dem er entsteht, wirkt ein reflektierter Strahl wie ein zweiter Primärstrahl, d.h. erfüllt in dem Kristall mehr als eine Netzebene die Reflexionsbedingung für den einfallenden Primärstrahl, so existiert für die gebeugten Strahlen eine Netzebene, die für diese Strahlen die Reflexionsbedingung erneut erfüllt ([99] und Referenzen darin). Aus diesen Gründen wurden auch die durch den jeweiligen Strukturfaktor verbotenen Netzebenenabstände in Tabelle 5.1 angegeben.

Aus den in Tabelle 5.1 dargestellten Werten wird ein für den Nachweis der Si-Hochdruckphasen entscheidender Fakt deutlich: Alle Si-Hochdruckphasen haben aufgrund ihrer Kristallstruktur

5.1. Nachweis der Si-Hochdruckphasen durch Elektronenbeugung und HTEM

Netzebenenabstände, die deutlich von denen der Phase Si-I unterscheidbar sind. Dies sind: für Si-III vor allem 4,69 Å, 3,32 Å und 2,34 Å; für Si-IV 6,30 Å, 3,29 Å, 2,92 Å und 2,28 Å; für Si-XII 4,61 Å, 4,50 Å und die Netzebenen mit Abständen zwischen 2,66 Å und 2,25 Å; für Si-XIII alle in Tabelle 5.1 dargestellten Netzebenenabstände. Tritt in einem aufgenommenen Beugungsbild ein Reflex auf, der einem dieser Netzebenenabstände entspricht, so kann einerseits eindeutig nachgewiesen werden, dass das untersuchte Volumen Si-Hochdruckphasen enthält. Andererseits kann eine exakte Bestimmung des Abstandes des aufgetretenen Reflexes zum 0-Reflex einen Hinweis darauf geben, welche Si-Hochdruckphase im untersuchten Volumen präsent ist. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass die exakte Bestimmung des Abstandes und somit die Bestimmung der vorhandenen Si-Phasen aus den folgend angeführten Gründen schwierig ist:

1. Alle Reflexe im jeweiligen Beugungsbild besitzen eine räumliche Ausdehnung, wobei die Größe des Reflexes direkt proportional zur Intensität des abgebildeten Elektronenstrahles ist (vgl. Abbildungen 5.1 und 5.2). Um den Fehler bei der Bestimmung des Mittelpunktes jedes Reflexes so gering wie möglich zu halten, wurden mit der Auswertesoftware *Analysis* (Soft Imaging Systems GmbH) an jeden Reflex konzentrische Kreise angepasst. Der Mittelpunkt des Kreises um den 0-Reflex war anschließend der Ausgangspunkt für die Bestimmung der Netzebenenabstände, indem der Abstand zwischen dem Ausgangspunkt und dem Mittelpunkt des Kreises um den jeweiligen Reflex der Si-Hochdruckphase bestimmt wurde.
2. Bei der Auswertung der Beugungsbilder stellte sich heraus, dass bei der Aufnahme die jeweiligen Filme leicht verkippt zur optischen Achse des TEM lagen. Dadurch ergeben sich zwei grundlegende Probleme bei der Bestimmung der Netzebenenabstände: Einerseits entstanden durch die Verkippung des Films keine konzentrischen Reflexe, was das eben beschriebene Anpassen der Kreise erschwerte. Andererseits variieren je nach Lage des Beugungsreflexes zur Kippachse des Films die Netzebenenabstände. Da die Lage der jeweiligen Kippachse aus den Beugungsbildern nicht bestimmt werden kann, besteht auch keine Möglichkeit zur Korrektur der Netzebenenabstände durch entsprechende geometrische Berechnungen. Die Verkippung der Filme ist deutlich daran zu erkennen, dass zwei gegenüberliegende Reflexe, die durch die Beugung der Elektronen an symmetrisch äquivalenten Ebenen $\{hkl\}$ entstanden sind, leicht unterschiedliche Abstände zum 0-Reflex aufweisen. Deshalb wurde für solche Reflexe der Mittelwert aus beiden Abständen berechnet und dieser als Netzebenenabstand angegeben.
3. Die lokal variierenden Spannungen innerhalb des deformierten Gebietes können zu Verzerrungen der Kristallite und somit zu Variationen der Gitterparameter der Si-Phasen führen. Berechnungen mit *JEMS* zeigten, dass aus einer 5 %igen Verkürzung der c-Achse der Einheitszelle der Phase Si-XIII eine Verringerung der Netzebenenabstände um ungefähr 0,2 Å resultiert.

Aus den eben aufgeführten Gründen wird eine Messgenauigkeit von $\pm 0,1$ Å für die Bestimmung der Netzebenenabstände aus den Beugungsbildern angenommen. Die exakte Bestimmung der auftretenden Si-Hochdruckphase wird aber noch durch den Fakt erschwert, dass die aus den Beugungsbildern bestimmten Netzebenenabstände innerhalb der Fehlergenauigkeit zu verschiedenen Si-Phasen gehören können (vgl. Tabelle 5.1), zumal im deformierten Gebiet meist ein Gemisch aus verschiedenen Si-Hochdruckphasen vorkommt. Die Raman-Spektren in Abbildung 3.5 zeigen die gemeinsame Präsenz der Phasen Si-III und Si-XII. Bei einer lokal begrenzten

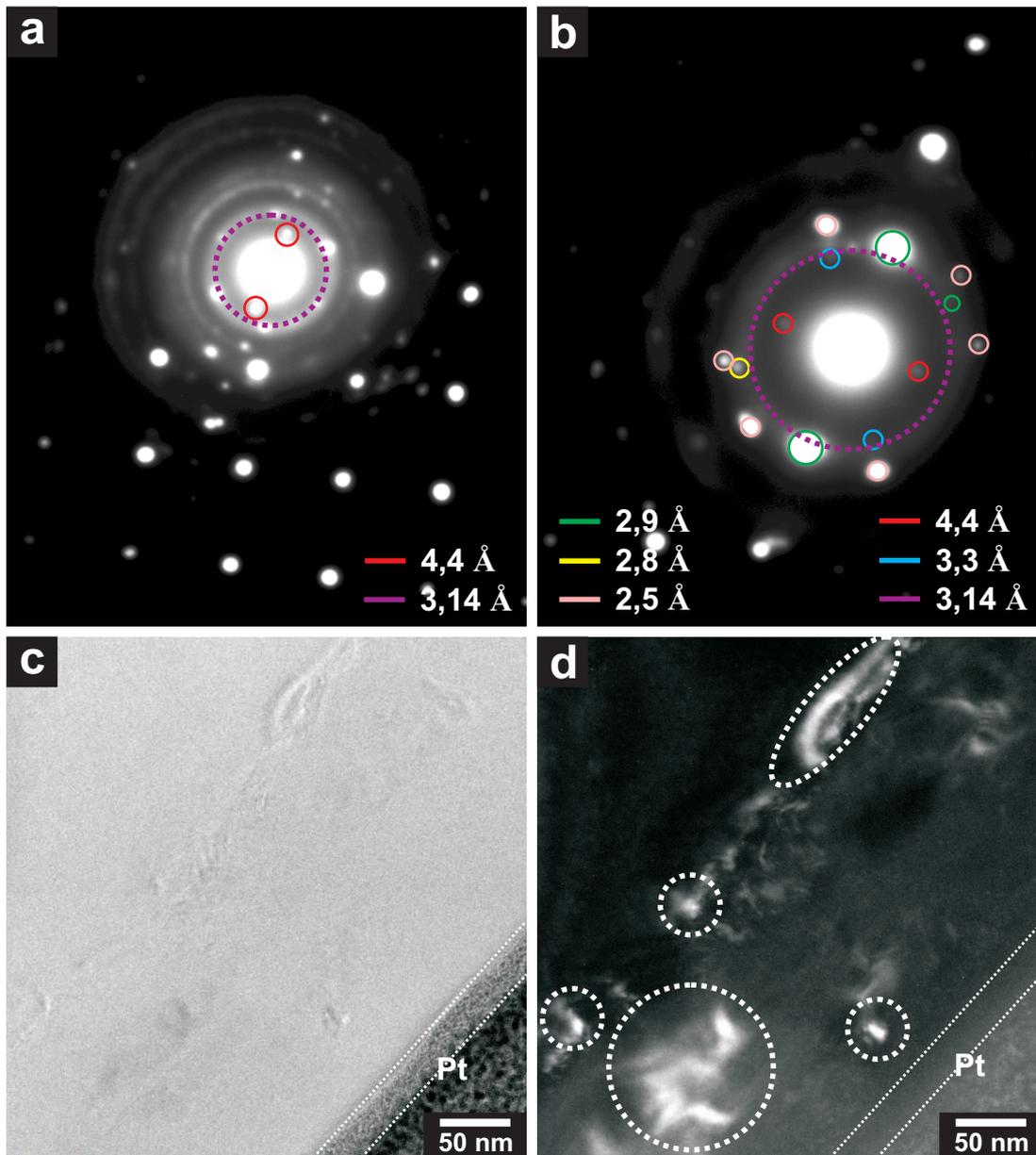


Abbildung 5.1: Ausgewählte Beugungsbilder der Probe FIB-E (a) und der Probe FIB-R (b). In beiden treten Reflexe auf, die den Si-Hochdruckphasen Si-IV, Si-XII oder Si-XIII zuzuordnen sind. Der lila Kreis (gestrichelte Linie) markiert den Netzebenenabstand der {111} Ebenen der Phase Si-I. (c) VS-TEM Aufnahme eines Bereiches der Probe FIB-E und (d) DF-TEM Aufnahme desselben Bereiches (anhand Reflex 4,4 Å), in der die Lage der Si-Hochdruckphasen ersichtlich wird.

Erwärmung der Hochdruckphasen, z. B. bei der Probenpräparation, kann es zur teilweisen Umwandlung der Phasen Si-III und Si-XII in Si-IV und/oder Si-XIII kommen, so dass im extremsten Fall alle vier Si-Hochdruckphasen gleichzeitig im untersuchten Gebiet existieren und

5.1. Nachweis der Si-Hochdruckphasen durch Elektronenbeugung und HTEM

Reflexe im Beugungsbild bedingen können [100].

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Beugungsbilder von Si-Hochdruckphasen im Allgemeinen nicht indiziert werden: Dies liegt daran, dass die Kristallite sehr klein sind (< 30 nm) und gehäuft im durchstrahlten, deformierten Gebiet auftreten. Dadurch wird das Verfolgen eines ausgewählten Kristallites beim Kippen der Probe im TEM sehr schwierig und die Aufnahme eines Beugungsbildes in einer hochsymmetrischen Richtung ist eher zufällig. Andererseits sind die Si-Hochdruckphasen metastabil, so dass ein Elektronenbeschuss über einen längeren Zeitraum zur Erwärmung der Probe und zur Relaxation der Si-Hochdruckphasen führen kann. Deshalb werden in den folgend präsentierten Beugungsbildern nur die ermittelten Netzebenenabstände angegeben.

Abbildung 5.1a zeigt ein Beugungsbild, das von der Referenzprobe FIB-E aufgenommen wurde. Neben einzelnen Reflexen sind auch verschiedene Ringe sichtbar, die sich aus den Reflexen kleiner, verschieden orientierter Kristallite zusammensetzen. Der innerste Ring hat einen Netzebenenabstand von $3,14 \text{ \AA}$ und entspricht den $\{111\}$ Netzebenen der Phase Si-I. Der nächste Ring entspricht einem Netzebenenabstand von $2,2 \text{ \AA}$, d. h. es treten keine Reflexe zwischen $3,1 \text{ \AA}$ und $2,2 \text{ \AA}$ auf. Die beiden mit roten Kreisen markierten Reflexe können nicht der Phase Si-I zugewiesen werden, da diese einem Netzebenenabstand von $4,4 \text{ \AA}$ entsprechen. Abbildung 5.1b zeigt ein Beugungsbild der Referenzprobe FIB-R, in dem deutlich weniger Ringe auftreten. Der innerste, nur schwach sichtbare Ring hat erneut einen Netzebenenabstand von $3,14 \text{ \AA}$ und entspricht damit den $\{111\}$ Netzebenen der Phase Si-I. In diesem Beugungsbild treten neben den Reflexen, die einem Netzebenenabstand von $4,4 \text{ \AA}$ entsprechen, noch weitere, den Si-Hochdruckphasen eindeutig zuordenbare Reflexe auf, die folgenden Netzebenenabständen entsprechen: $3,3 \text{ \AA}$, $2,9 \text{ \AA}$, $2,8 \text{ \AA}$ und $2,5 \text{ \AA}$.

Abbildung 5.1c zeigt eine VS-TEM Aufnahme eines Ausschnitts der Probe FIB-E. Im unteren, rechten Bereich der Abbildung sind mit dunklerem Kontrast die bei der FIB-Präparation abgeschiedenen Platinschichten zu sehen. In der Mitte ist der durch den Indenter deformierte Bereich anhand von runden bzw. schlierenartigen Kontraständerungen, die aufgrund von lokalen, strukturellen Deformationen entstehen, erkennbar. Um die Si-Hochdruckphasen im deformierten Bereich visualisieren zu können, wurde anschließend vom selben Ausschnitt eine DF-TEM Aufnahme aufgenommen. Dazu wurde der obere, in Abbildung 5.1a bei $4,4 \text{ \AA}$ sichtbare Reflex (roter Kreis) benutzt: Im TEM wurde eine sehr kleine Objektivblende um diesen Reflex justiert, so dass die Abbildung primär mit der Intensität aus diesem gebeugten Strahl erfolgte. An dieser Stelle ist anzumerken, dass durch Streueffekte sowohl innerhalb des Mikroskops als auch in der Probe eine Art „Hintergrundbeleuchtung“ (Intensitäten aus weiteren, gebeugten Strahlen) auftrat, deren Einfluss auf die Visualisierung der Si-Hochdruckphasen aber marginal ist. Die resultierende DF-TEM Aufnahme ist in Abbildung 5.1d dargestellt, wobei im unteren, rechten Bereich der Abbildung erneut die beiden Platinschichten erkennbar sind. Im mittleren Bereich der Abbildung treten einzelne, helle Intensitäten auf, die zur besseren Sichtbarkeit eingerahmt wurden. An diesen Stellen befinden sich Si-Hochdruckphasen, deren Strukturen Beugungsreflexe im Bereich von $4,4 \text{ \AA}$ bedingen. Weiterhin wird aus Abbildung 5.1d auch ersichtlich, dass die Si-Hochdruckphasen nicht homogen im deformierten Bereich verteilt sind, was für die späteren EELS-Untersuchungen von großer Wichtigkeit ist. An dieser Stelle soll zudem angemerkt werden, dass im oberen, linken Bereich der Abbildungen 5.1c und 5.1d Teile des nicht deformierten Siliziums zu sehen sind: Dieser Bereich zeigt in der DF-TEM Aufnahme keine hellen Kontraste. Weiterhin kann die Tiefe des deformierten Bereiches auf 200 nm abgeschätzt werden.

Anhand aller aufgenommenen Beugungsbilder ist davon auszugehen, dass nach der FIB-Präparation primär die Phasen Si-IV und Si-XIII in den deformierten Bereichen vorhanden sind. Dies

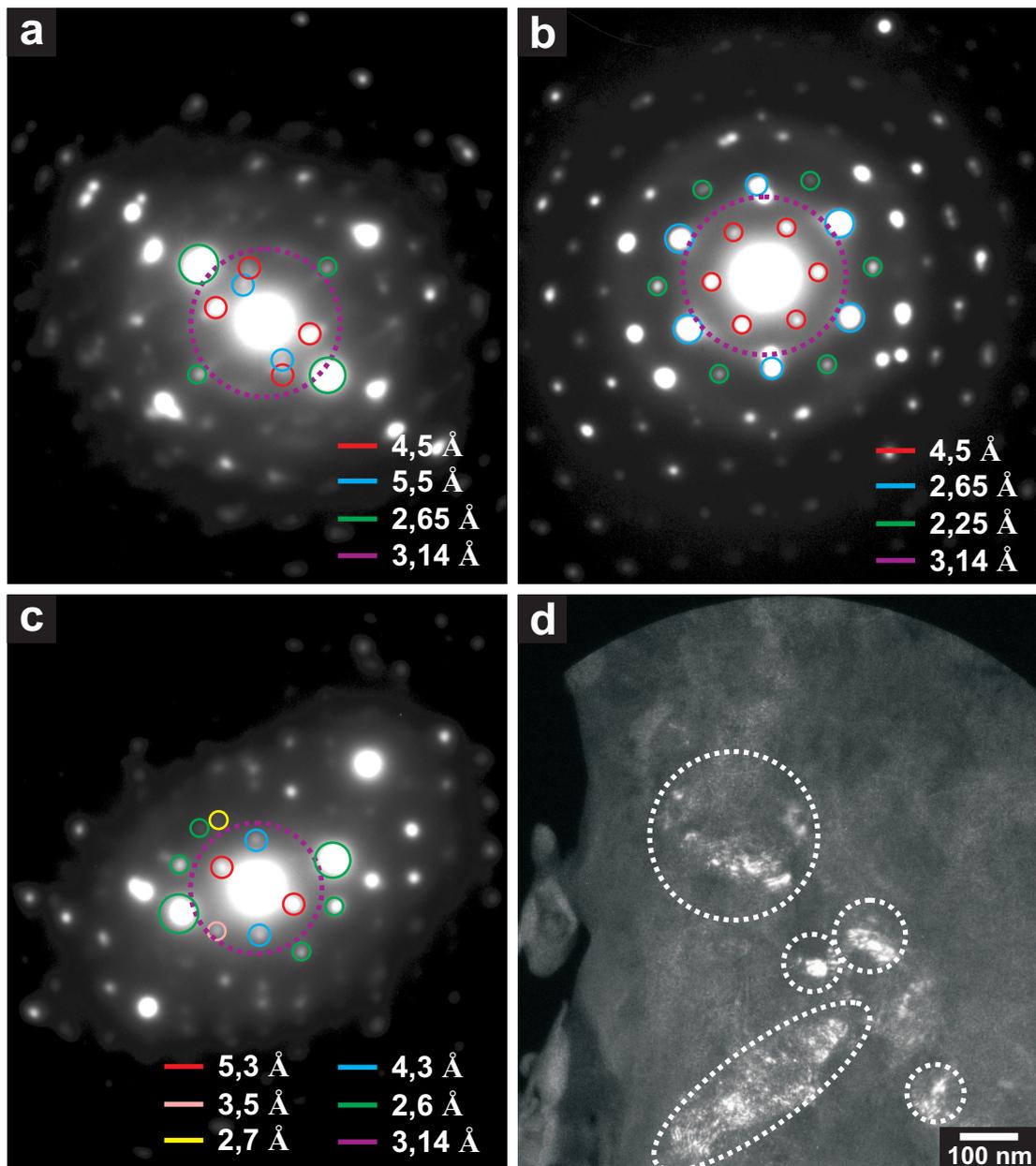


Abbildung 5.2: (a)-(c): Ausgewählte Beugungsbilder der Probe SIPW. Es treten Reflexe auf, die den Si-Hochdruckphasen Si-IV, Si-XII oder Si-XIII zuzuordnen sind. Der lila Kreis (gestrichelte Linie) markiert den Netzebenenabstand der $\{111\}$ Ebenen der Phase Si-I. (d) DF-TEM Aufnahme eines Bereiches in einem Eindruck (anhand Reflex $4,5 \text{ \AA}$), in der die Lage der Si-Hochdruckphasen ersichtlich wird.

bedeutet, dass auch während der FIB-Präparation, genauer gesagt während dem Ga^+ -Ionen-dünnen, eine entsprechend hohe thermische Belastung auftritt, die zur Umwandlung der zuvor mit Raman-Spektroskopie nachgewiesenen Phasen Si-III und Si-XII geführt hat. Nichtsdestotrotz konnten in den Beugungsbildern der beiden mit FIB präparierten Querschnittsproben

5.1. Nachweis der Si-Hochdruckphasen durch Elektronenbeugung und HTEM

Reflexe gefunden werden, die von den Phasen Si-III bzw. Si-XII stammen.

In den Teilabbildungen a bis c der Abbildung 5.2 sind drei Beugungsbilder dargestellt, die an verschiedenen Stellen eines präparierten Eindrucks der Probe SIPW aufgenommen wurden (vgl. Abbildung 4.7). In Abbildung 5.2a treten Reflexe auf, die einem Netzebenenabstand von $5,5 \text{ \AA}$ entsprechen. Diese können eindeutig der Phase Si-XIII zugeordnet werden. Weiterhin sind aber auch Reflexe sichtbar, die Netzebenenabständen von $4,5 \text{ \AA}$ und $2,65 \text{ \AA}$ entsprechen. Diese können der Phase Si-XII zugeordnet werden, so dass im untersuchten Gebiet Kristallite beider Hochdruckphasen koexistieren. Abbildung 5.2b zeigt ein Beugungsbild, bei dem die hochsymmetrische (001) Ebene eines Kristallits der Phase Si-XII senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert war. Dabei können die markierten Reflexe, die Netzebenenabständen von $4,5 \text{ \AA}$, $2,65 \text{ \AA}$ und $2,25 \text{ \AA}$ entsprechen, alle der Hochdruckphase Si-XII zugeordnet werden. Die Simulation dieses Beugungsbildes mit der Software *JEMS* bestätigte interessanterweise die angenommene Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Netzebenenabstände. Die 6 mit einem Netzebenenabstand von $4,5 \text{ \AA}$ markierten Reflexe stammen in Wirklichkeit nicht alle von denselben, symmetrisch äquivalenten Ebenen: 4 dieser Reflexe stammen von den $\{100\}$ Netzebenen mit dem Abstand $4,5 \text{ \AA}$, die beiden anderen Reflexe stammen von den $\{1-10\}$ Netzebenen, die einen Abstand von $4,61 \text{ \AA}$ aufweisen. Das gleiche gilt für die Reflexe mit einem gemessenen Abstand von $2,65 \text{ \AA}$ und $2,25 \text{ \AA}$, bei denen es sich um die $\{110\}$ und $\{2-10\}$ Netzebenen bzw. die $\{2-20\}$ und $\{200\}$ Netzebenen handelt (vgl. Tabelle 5.1). Weiterhin treten auch im Bereich des lila Kreises, der die $\{111\}$ Netzebenen der Phase Si-I markiert, zwei Reflexe auf, so dass im untersuchten Gebiet die Phasen Si-I und Si-XII koexistieren. An dieser Stelle ist anzumerken, dass solch ein hochsymmetrisches Beugungsbild der Phase Si-XII in der Fachliteratur bisher nicht publiziert wurde.

Abbildung 5.2c zeigt Reflexe, die Netzebenenabständen von $5,3 \text{ \AA}$, $4,3 \text{ \AA}$, $3,5 \text{ \AA}$, $2,7 \text{ \AA}$ und $2,6 \text{ \AA}$ entsprechen. Beim Vergleich mit Tabelle 5.1 können diese Reflexe unmittelbar keiner der angegebenen Hochdruckphasen zugeordnet werden. Jedoch zeigen Berechnungen mit der Software *JEMS*, dass die gefundenen Netzebenenabstände zur Phase Si-XIII passen, wenn die c-Achse der von *B. Habertl* definierten Einheitszelle um 5 % verkürzt ist [54].

In Abbildung 5.2d ist eine DF-TEM Aufnahme vom selben Bereich, in dem auch das Beugungsbild in Abbildung 5.2b aufgenommen wurde, dargestellt. Für die Abbildung wurde der rechte, in Abbildung 5.2b bei $4,5 \text{ \AA}$ sichtbare Reflex (roter Kreis) benutzt. Im oberen Teil von Abbildung 5.2d ist der Rand der Feinbereichsblende zu sehen: Diese wurde benutzt, um den Einfluss der „Hintergrundbeleuchtung“ während der Aufnahme zu minimieren. Am linken Rand befindet sich das Loch in der Probe, das als schwarzer Kontrast in der DF-TEM Abbildung wiedergegeben wird. Im Bereich der Indentierung treten vereinzelt helle Kontraste auf, die zur besseren Sichtbarkeit eingekreist wurden. An diesen Stellen befinden sich Kristallite der Phase Si-XII.

Die Visualisierung der Kristallite mit Si-Hochdruckphasen in Abbildung 5.2d liefert ein weiteres, für die EELS-Untersuchungen wichtiges Ergebnis: Unter der Annahme, dass die Probe in diesem Bereich nahezu keilförmig ist, und unter Berücksichtigung des Winkels von 4° des Ar^+ -Ionenstrahl bezüglich der Probenoberfläche während der Ionendünnung (vgl. 4.2.4), kann die Probendicke im Bereich der gefundenen Si-Hochdruckphasen auf 30 nm bis 60 nm abgeschätzt werden. Dies bedeutet, dass auch in den mittels *plane view* TEM-Präparation hergestellten Proben die Si-Hochdruckphasen bei Probendicken auftreten, die für die EELS-Untersuchungen im Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV geeignet sind.

Wie eben gezeigt wurde, können die Si-Hochdruckphasen mittels Elektronenbeugung einfach nachgewiesen und durch die DF-TEM Abbildungen lokalisiert werden. Jedoch ist eine genaue

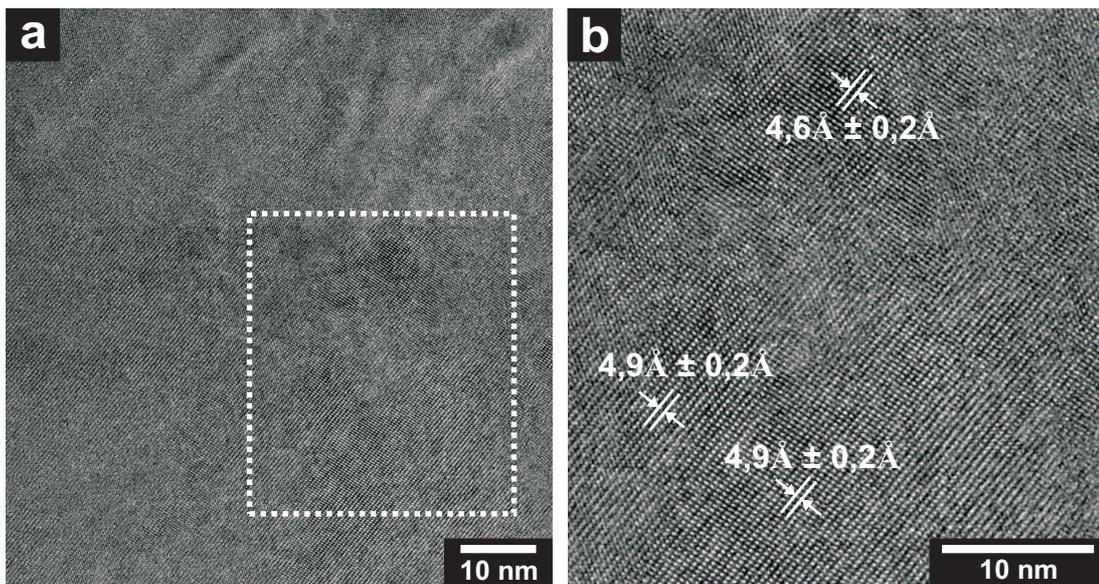


Abbildung 5.3: (a) HTEM-Aufnahme im Bereich eines Indentereindrucks in der Probe SIPW. (b) Vergrößerung des in (a) markierten Bereiches: in der HTEM-Aufnahme kann der Netzebenenabstand innerhalb der Kristallite direkt ausgemessen werden.

Bestimmung der Ausdehnung der Kristallite, die die Struktur einer der Si-Hochdruckphasen besitzen, anhand der DF-TEM Abbildungen schwierig. Deshalb erfolgte die Aufnahme von HTEM-Abbildungen in den Bereichen der Referenzproben, in denen der Nachweis der Si-Hochdruckphasen durch die beiden erstgenannten Methoden erfolgreich war. Abbildung 5.3a zeigt eine HTEM-Aufnahme der Probe SIPW, in der neben strukturellen Inhomogenitäten auch Kristallite unterschiedlichster Größe zu erkennen sind. Diese beträgt durchschnittlich zwischen 10 nm und 20 nm. Es treten vereinzelt aber auch Kristallite mit Ausdehnungen bis zu 50 nm auf. Beim Vergleich der Kristallite ist auffällig, dass einige von ihnen große Abstände zwischen den abgebildeten Atomsäulen aufweisen. Für eine genauere Bestimmung dieser ist in Abbildung 5.3b eine Vergrößerung des in Abbildung 5.3a markierten Bereiches dargestellt. Unter Verwendung des in der Abbildung angegebenen Maßstabes wurden die Gitternetzebenenabstände direkt ausgemessen. In den untersuchten Kristalliten konnten auf diese Weise Gitternetzebenenabstände von $4,9 \text{ \AA}$ und $4,6 \text{ \AA}$ eindeutig nachgewiesen werden, so dass diese Kristallite, bei Vergleich mit Tabelle 5.1 und unter Berücksichtigung der angegebenen Messgenauigkeit, sehr wahrscheinlich in einer der Phasen Si-III, Si-XII oder Si-XIII kristallisiert sind.

Zusammengefasst bedeuten die Ergebnisse der bisher präsentierten Charakterisierungen, dass die Präparation von ultradünnen, Si-Hochdruckphasen enthaltenden Probenbereichen erfolgreich war. Es wurde gezeigt, dass solche Kristallite auch noch bei Probendicken zwischen 20 nm und 60 nm existieren, wobei ihre durchschnittliche Größe im Bereich von 10 nm bis 20 nm liegt. Anhand von Beugungsbildern konnten in den verschiedenen Proben die erwarteten Si-Hochdruckphasen nachgewiesen werden, wobei jedoch die Unterscheidung dieser bzw. deren genaue Identifikation im Rahmen der erzielten Messgenauigkeit nur beim Auftreten bestimmter Reflexe, die den folgend angegebenen Netzebenenabständen entsprechen, eindeutig ist:

Si-III Reflexe zwischen $2,5 \text{ \AA}$ und $2,7 \text{ \AA}$

Si-IV Reflex bei 6,3 Å

Si-XII Reflexe zwischen 2,5 Å und 2,7 Å

Si-XIII Reflexe bei 5,5 Å und 3,6 Å

5.2 EELS-Charakterisierung ausgewählter Si-Polymorphe

Nachdem im letzten Abschnitt der Nachweis der Si-Hochdruckphasen in den dünnen Bereichen der präparierten TEM-Proben mittels Elektronenbeugung und HTEM diskutiert wurde, erfolgt in diesem Abschnitt die Präsentation der EELS-Spektren von Si-Hochdruckphasen. Da im letzten Abschnitt gezeigt wurde, dass im durchstrahlten Volumen der präparierten Proben immer eine Mischung des a-Si, der Phase Si-I und der Si-Hochdruckphasen vorliegt, erfolgt zunächst die Präsentation von Referenzspektren des a-Si bzw. der Phase Si-I um die EELS-Spektren der Si-Hochdruckphasen eindeutig von ihnen abgrenzen bzw. um ihren Beitrag in den aufgenommenen EELS-Spektren der Si-Hochdruckphasen abschätzen zu können. Deshalb werden zunächst EELS-Untersuchungen präsentiert, bei denen neben der ELNES der jeweiligen Si $L_{2,3}$ -Kanten auch die genaue Lage der Kantenenergie E_t bestimmt wurde. *Batson* charakterisierte bereits die ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I und bestimmte auch deren E_t [90]. Für a-Si existiert in der Literatur jedoch nur eine sehr geringe Anzahl an EELS-Spektren der $L_{2,3}$ -Kanten, die sich teilweise in der ELNES unterscheiden und zudem noch verschiedene E_t aufweisen [101–104]. Vielmehr wurde ein exakter Wert für die E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si bisher nicht publiziert. Ein weiterer Grund für die Aufnahme der Referenzspektren des a-Si und der Phase Si-I ist die für jedes Elektronenmikroskop eigene Apparatefunktion, die zu einer Verbreiterung der Peaks im erhaltenen EELS-Spektrum führt. Dies bedeutet, dass zum Vergleich mit den EELS-Spektren der Si-Hochdruckphasen nicht unmittelbar ein EELS-Spektrum des a-Si bzw. der Phase Si-I aus der Literatur verwendet werden kann.

5.2.1 EELS-Referenzspektren von a-Si und Si-I

Das EELS-Spektrum der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I wurde bereits von *Batson* 1993 detailliert untersucht [90]. Da diese Charakterisierungen als Vergleich für die eigenen Untersuchungen der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I dienen und somit einen Ausdruck für deren Güte geben sollen, werden zunächst die Ergebnisse von *Batson* kurz zusammengefasst [90]. Abbildung 5.4 zeigt zwei Graphen von *Batson*, anhand derer ein Vergleich mit den eigenen EELS-Untersuchungen möglich ist. In Abbildung 5.4a ist das aufgenommene Rohspektrum dargestellt. Dies zeigt einen breiten Peak bei einem Energieverlust von ungefähr 101 eV, eine Schulter (Prepeak) an diesem bei 100 eV und zwei kleinere Peaks bei 103 eV. Durch den Untergrundabzug mit einer den Messdaten angepassten Exponentialfunktion sowie der anschließenden Entfaltung mit dem *low loss* Spektrum zur Entfernung der durch Mehrfachstreuungseffekte generierten Intensitäten konnte das EELS-Spektrum in die Beiträge der $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Zustände getrennt werden. Dabei bestimmte *Batson* die Apparatefunktion seines verwendeten Elektronenmikroskops und konnte zeigen, dass diese zu einer Peakverbreiterung zwischen 0,1 eV und 0,23 eV führte. Nach der Entfernung der Beiträge der $p_{1/2}$ -Zustände durch die Entfaltung mit zwei Deltafunktionen verglich *Batson* das resultierende EELS-Spektrum mit Simulationen für den Übergang von Elektronen aus dem $p_{3/2}$ -Zustand in das Leitungsband (vgl. Abbildung 5.4b). Neben der Diskussion der ELNES bestimmte *Batson* zudem E_t der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I zu $99,84 \pm 0,2$

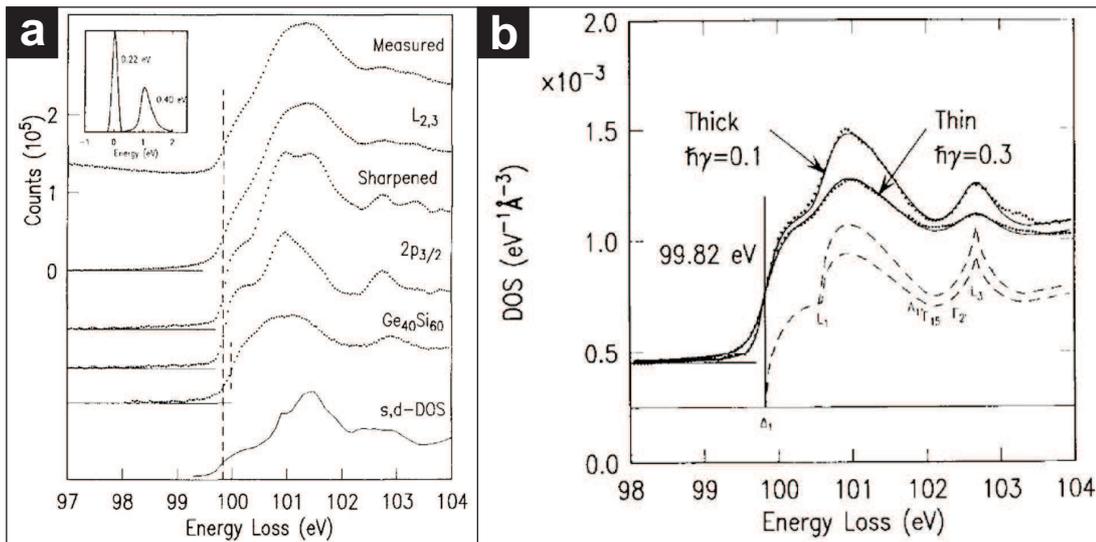


Abbildung 5.4: Ausgewählte Ergebnisse der EELS-Charakterisierungen von *Batson* [90]: (a) Darstellung des aufgenommenen Rohspektrums, des Spektrums nach Untergrundabzug sowie nach anschließender Entfaltung von Mehrfachstreueffekten. Weiterhin wird das entfaltete Spektrum der $2p_{3/2}$ Zustände des Si gezeigt, das in (b) diskutiert und mit Simulationen verglichen wird. Zudem ist die Kantenenergie E_t der Si $L_{2,3}$ -Kanten angegeben. Das Produkt $\hbar\gamma$ beschreibt einen Dämpfungparameter für die Lebensdauer der angeregten Elektronenzustände.

eV. An dieser Stelle muss aber erwähnt werden, dass dies ein gemittelter Wert ist, da *Batson* eine geringfügige Abhängigkeit der E_t von der Orientierung des Siliziumkristalls ([111]: 99,82 eV; [110]: 99,87 eV) feststellte. Weiterhin ist anzumerken, dass *Batson* E_t bei der Hälfte der Höhe des Prepeaks definiert hat. Diese entspricht ungefähr einem Viertel der Höhe des Hauptpeaks bei 101 eV. Dieser Fakt offenbart seine Relevanz beim späteren Vergleich mit den eigens aufgenommenen EELS-Spektren.

Bei seinen Charakterisierungen benutzte *Batson* ebenfalls ein *VG HB 501 UX*, das jedoch mit einem seriellen Spektrometer ausgestattet war (dieser Spektrometertyp stand für die eigenen Untersuchungen nicht zur Verfügung): Für die Bestimmung von E_t benutzte er als Detektor ein Feld von Dioden, wodurch sehr lange Integrationszeiten möglich waren. Ein Nachteil dieses Spektrometertyps ist allerdings, dass allgemein lange Aufnahmedauern für ein Spektrum nötig sind und eine akzeptable Messung eine hohe Stabilität der Probe gegenüber dem Elektronenstrahl voraussetzt. Da dies nur auf wenige Materialsysteme zutrifft, werden seit Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts parallele Spektrometer mit einer CCD als Detektor benutzt. Diese besitzen eine deutlich höhere Empfindlichkeit, was kürzere Aufnahmezeiten der EELS-Spektren bei elektronenstrahlsensitiven Proben ermöglicht.

Ein Nachteil bei der parallelen Aufnahme des EELS-Spektrums mit einer CCD ist jedoch, dass es allgemein für jeden Kanal der CCD eine maximale, detektierbare Intensität gibt. Dieser Fakt hat aber für den Versuch der gleichzeitigen Aufnahme des ZLP und der Si $L_{2,3}$ -Kanten (wie von *Batson* durchgeführt) eine entscheidende Konsequenz: aufgrund der riesigen Intensitätsunterschiede zwischen beiden ist es nicht möglich, mit dem installierten *Gatan Enfina 1000* PEELS-Detektor den ZLP und die Si $L_{2,3}$ -Kanten, unter Berücksichtigung eines adäquaten Signal zu

Rauschen Verhältnisses (SRV) für die Si $L_{2,3}$ -Kanten, gleichzeitig aufzunehmen: Dies liegt daran, dass für die Aufnahme des ZLP selbst bei einer Aufnahmezeit von 0,05 s pro Spektrum eine sehr niedrige Extraktionsspannung am STEM gewählt werden muss, um unterhalb der maximal detektierbaren Intensität der CCD zu bleiben. Da aber die Intensität im EELS-Spektrum bei zunehmendem Energieverlust entsprechend AE^{-r} mit $2 < r < 6$ abnimmt (vgl. Abschnitt 2.3), hat die niedrige Extraktionsspannung zur Folge, dass die Intensität der Si $L_{2,3}$ -Kanten in der Größenordnung des Dunkelstroms der CCD liegt. Aufgrund dieses schlechten SRV der Si $L_{2,3}$ -Kanten kann trotz der Integration über mehrere hundert Spektren keine exakte Bestimmung der E_t des a-Si bzw. der Phase Si-I erfolgen. In diesem Zusammenhang muss zusätzlich erwähnt werden, dass selbst wenn eine gleichzeitige Aufnahme des ZLP und der Si $L_{2,3}$ -Kanten mit der installierten CCD möglich wäre, aufgrund der Limitierung der CCD auf 1300 Kanäle nicht die größtmögliche Energieauflösung des Spektrometers von 0,05 eV/Kanal verwendet werden könnte.

Eine oft angewandtes und alternatives Verfahren ist die voneinander getrennte Aufnahme des ZLP und der Si $L_{2,3}$ -Kanten, wobei für jeden Messbereich sowohl die Integrationszeit als auch die Intensität des Primärelektronenstrahls (Extraktionsspannung) individuell eingestellt werden kann um ein maximales SRV der Si $L_{2,3}$ -Kanten zu erzielen. Bei diesem Verfahren wird zunächst der ZLP aufgenommen (Aufnahmezeit 0,05 s) und dabei gleichzeitig das Maximum des ZLP auf den Energieverlust 0 eV justiert. Anschließend wird zum einen die Extraktionsspannung erhöht und zum anderen werden im Spektrometer die Linsen- bzw. Prismaströme geändert, so dass der messbare Energieverlust in den Bereich der Si $L_{2,3}$ -Kanten verlagert wird. Daraufhin erfolgt die Aufnahme des Spektrums mit einer durchschnittlichen Aufnahmezeit von 2 s. Eine exakte Bestimmung der E_t der Si $L_{2,3}$ -Kanten mit diesem Verfahren ist jedoch an gewisse gerätetechnische Bedingungen geknüpft:

1. Bei diesem Verfahren wird idealerweise vorausgesetzt, dass beim Wechsel des Messbereiches die Prisma- bzw. Linsenströme exakt auf die Energieskala kalibriert sind. In der Realität können aber Schwankungen in den Umgebungsbedingungen sowie Hysteresen in den elektronischen Bauteilen zu Abweichungen von der Kalibrierung von bis zu 2 Kanälen auf der CCD führen. Weiterhin besteht das Problem, dass es bei längeren Messzeiten in seltenen Fällen zu einer Drift des EELS-Spektrums aufgrund von Aufladungseffekten im Spektrometer kommen kann.
2. Die Ströme zur Anregung der Linsen im Elektronenmikroskop müssen während der gesamten Messung stabil sein, damit keine statistischen Änderungen der Beleuchtungsbedingungen auftreten: Dies betrifft primär die Beleuchtungswinkel α und β , aber auch eine Variation der Sondengröße oder der Position der Sonde auf der Probe können unter Umständen einen Einfluss auf das EELS-Spektrum haben. Weiterhin muss das Linsensystem im Mikroskop so abgestimmt sein, dass bei der Änderung der Extraktionsspannung die Energie der Primärelektronen konstant bleibt.
3. Die Elektronik zur Erzeugung der Hochspannung im Elektronenmikroskop muss stabil arbeiten, so dass idealerweise alle Primärelektronen die selbe Beschleunigungsspannung erfahren und somit dieselbe kinetische Energie besitzen. Bei der Aufnahme eines Spektrums der Si $L_{2,3}$ -Kanten über 2 s führt eine (statistische) Schwankung der Hochspannung zu einer Verbreiterung der Peaks im EELS-Spektrum. In gleichem Maße bedeutet dies aber auch, dass in diesem Fall eine Veränderung der Form der Ionisationskante stattfindet, die zu einer Verfälschung der E_t führt. Ein viel gravierenderes Problem tritt aber auf,

wenn es nach der Aufnahme des ZLP zu einer gerichteten Drift der Hochspannung kommt: Dadurch stimmt die Kalibrierung der Energieskala nicht mehr und aus dem EELS-Spektrum der Si $L_{2,3}$ -Kanten wird ein verfälschter Wert für E_t erhalten. An dieser Stelle muss zur Vollständigkeit erwähnt werden, dass auch die Stärke der Belegung der Oberfläche der kalten Feldemissionskathode mit Restgasmolekülen einen Einfluss auf die Austrittsarbeit der Elektronen und somit auch auf die finale Energie der Primärelektronen hat.

Während für die ersten beiden aufgeführten Bedingungen im verwendeten STEM/PEELS-Aufbau nahezu kein Einfluss auf die EELS-Messungen festgestellt werden konnte, d. h. diese Komponenten funktionierten unter konstanten Bedingungen, zeigte sich aufgrund der ca. 20 Jahre alten Elektronik eine statistische Instabilität der Hochspannung des STEM. Weiterhin wurde vereinzelt die angesprochene Drift des EELS-Spektrums in der Größenordnung 0,1 eV bis 0,5 eV beobachtet.

Aus den eben dargelegten Gründen erfolgte deshalb die Entwicklung eines neuen Verfahrens für die exakte Bestimmung der E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si, welches auch bei sehr kurzen Aufnahmezeiten zwischen 0,05 s und 0,1 s ein adäquates SRV der Si $L_{2,3}$ -Kanten garantiert. Um die Güte des entwickelten Verfahrens abschätzen zu können, wurde mit ihm ebenfalls die E_t der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I bestimmt um den erhaltenen Wert mit dem von *Batson* zu vergleichen. Das neu entwickelte Verfahren bedient sich eines „externen“ Standards, der als Referenz eine Ionisationskante aufweist, die sich energetisch auf halber Strecke zwischen dem ZLP und den Si $L_{2,3}$ -Kanten befindet und zudem schmale Peaks aufweist. Dabei sollen prinzipiell zwei EELS-Spektren aufgenommen werden: zuerst ein EELS-Spektrum des ZLP und der Ionisationskante des Standards, danach ein EELS-Spektrum mit der Ionisationskante des Standards und den Si $L_{2,3}$ -Kanten. Am Ende sollen beide EELS-Spektren anhand der Peaks des Standards zusammengefügt werden, so dass sich eine durchgehende Energieskala vom ZLP bis zu den Si $L_{2,3}$ -Kanten ergibt.

Das Verfahren selbst beruht darauf, dass der Unterschied der spektralen Intensitäten sowohl zwischen dem ZLP und der Ionisationskante des Standards als auch zwischen der Ionisationskante des Standards und den Si $L_{2,3}$ -Kanten deutlich geringer ist als zwischen dem ZLP und den Si $L_{2,3}$ -Kanten. Dies hat zur Folge, dass, trotz der Verwendung kurzer Aufnahmezeiten zwischen 0,05 s und 0,1 s zur Minimierung des Einflusses von Schwankungen der Hochspannung, jeweils die Ionisationskante mit der schwächeren Intensität bei einem ausreichenden SRV aufgenommen werden kann. Weiterhin ist anzumerken, dass aufgrund der Verwendung des Standards eine Energieauflösung des Spektrometers von 0,07 eV/Kanal verwendet werden kann um eine möglichst hohe Genauigkeit in der Bestimmung der E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I zu erzielen.

Als externer Standard kommen jedoch nur wenige Elemente des Periodensystems in Frage [61]: Aluminiumoxid hat den Nachteil, dass sich die ELNES seiner L-Kanten mit den Si $L_{2,3}$ -Kanten überlagert, genauer gesagt besitzt es einen breiten Peak bei einem Energieverlust von 100 eV. Die Na $L_{2,3}$ -Kanten treten bereits bei einem Energieverlust von circa 36 eV auf, der für die vorgeschlagene Methode zu klein ist. Die Na L_1 Kante hingegen tritt zwar bei einem Energieverlust von 63 eV auf, sie besitzt jedoch keinen Peak mit einer kleinen Halbwertsbreite. Deshalb wurde als externer Standard Magnesiumoxid (MgO) verwendet, da die Mg $L_{2,3}$ -Kanten schmale Peaks im Bereich zwischen 52 eV und 58 eV zeigen [61]. Im Rahmen dieser Diskussion soll der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass sich auch Lithium als Standard eignen würde, da seine K-Kante einen schmalen Peak bei einem Energieverlust von circa 61 eV besitzt.

Für die Bestimmung der E_t der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I und des a-Si wurde zwei verschie-

dene Proben aus einem kommerziell erhältlichen Si(111)-Wafer hergestellt: Für die erste Probe wurde zunächst die Oberfläche eines zugesägten Stückes einer Standard-RCA-Reinigung mit anschließendem HF-Dip (1 %ige HF-Lösung, 120 s) ausgesetzt, um das native Oxid zu entfernen. Die Probe wurde anschließend in eine PECVD-Anlage (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) transferiert, bei der zunächst mittels Plasmaoxidation eine dünne Oxidschicht mit einer Dicke von circa 2 nm aufgewachsen wurde [105]. Im direkten Anschluss erfolgte die Abscheidung einer 250 nm dicken a-Si Schicht. Der Wasserstoffanteil in der resultierenden a-Si Schicht kann bis zu 15 at% betragen [106]. Als zweite Probe wurde ein unmodifiziertes Stück desselben Si-Wafers verwendet.

Als letzter Schritt wurden beide Proben in eine Bedampfungsanlage B30 (Hochvakuumtechnik Dresden) mit einem nominellen Arbeitsdruck von 10^{-6} mbar eingeschleust. In dieser Anlage wurden dann in einem Molybdenschiffchen liegende Magnesiumspäne thermisch verdampft, so dass mit einer Aufdampftrate von 0,5 nm/s eine 500 nm dicke Schicht entstand. Aufgrund des Arbeitsdruckes der Bedampfungsanlage wurde ein Mg/MgO-Gemisch abgeschieden, was in den späteren EELS-Untersuchungen bestätigt wird. Nach der Herstellung der Proben wurden daraus Querschnitte präpariert, um die Mg $L_{2,3}$ -Kanten und die Si $L_{2,3}$ -Kanten gleichzeitig spektroskopieren zu können. Dazu wurde die in Abschnitt 4.1.1 beschriebene, klassische Querschnittspräparation verwendet.

Die Aufnahme der EELS-Spektren erfolgte für beide Proben auf die selbe Art und Weise: Zunächst wurde am Rand des Loches in der Probe ein ca. 60 nm dicker Bereich gesucht und der Elektronenstrahl auf die jeweilige MgO/Si-Grenzschicht zentriert. Anschließend erfolgte die Aufnahme einer HF-STEM Abbildung, in der unter Verwendung der Software *Digital Micrograph* (Gatan Inc.) ein rechteckiges Aufnahme Fenster definiert wurde, über das der Elektronenstrahl permanent rasterte. Dabei wurde das Fenster so definiert, dass annähernd gleiche Anteile des MgO und des Si enthalten waren. Die EELS-Untersuchungen erfolgten bei einer Energieauflösung von 0,07 eV/Kanal, welche die kleinstmögliche für eine gleichzeitige Aufnahme des ZLP und/oder der jeweiligen $L_{2,3}$ -Kanten war. Bei der Aufnahme der EELS-Spektren wurde aus den bereits beschriebenen Gründen sowohl für die *low loss* als auch für die *core loss* Spektren eine sehr kurze Aufnahmezeit von 0,1 s pro Spektrum verwendet. Während einer jeden Messung erfolgte eine kontinuierliche Aufnahme von mehreren hundert Einzelspektren. Im Anschluss daran wurde jeweils über 300 Einzelspektren integriert um das SRV zu verbessern. Dabei wurden die *low loss* Spektren anhand des jeweiligen ZLP korreliert und bei den *core loss* Spektren erfolgte die Korrelation anhand der beiden schmalen Peaks der Mg $L_{2,3}$ -Kanten.

Abbildung 5.5 zeigt das integrierte *low loss* Spektrum, das von der a-Si/MgO Probe erhalten wurde. Der ZLP besitzt eine leicht asymmetrische Form mit dem Maximum bei einem Energieverlust von 0 eV. Der enorme Intensitätsunterschied zwischen dem ZLP und den Mg $L_{2,3}$ -Kanten ist im *low loss* Spektrum deutlich erkennbar. Deshalb wurde das *low loss* Spektrum ohne ZLP im Einsatz erneut dargestellt, wobei die spektrale Intensität mit Faktoren von 70 bzw. 280 multipliziert wurden.

Der erste Plasmon des Mg tritt bei einem Energieverlust von 22,5 eV auf, der 1. Plasmon des Si bei einem Energieverlust von 17 eV und der zweite Plasmon des Si bei einem Energieverlust von 33,1 eV. Bei einem Energieverlust von circa 52 eV beginnen die Mg $L_{2,3}$ -Kanten. Diese sind bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Si/MgO-Systemen durch zwei schmale Peaks bei 53,53 eV und 57,69 eV gekennzeichnet. Weiterhin treten breitere Peaks bei Energieverlusten von 65 eV, 70 eV und 74 eV auf. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die aufgenommenen Spektren der Mg $L_{2,3}$ -Kanten nicht vollständig mit Referenzspektren der Mg $L_{2,3}$ -Kanten von sowohl metallischem Mg als auch von MgO übereinstimmen [61, 107]. Beim Vergleich mit

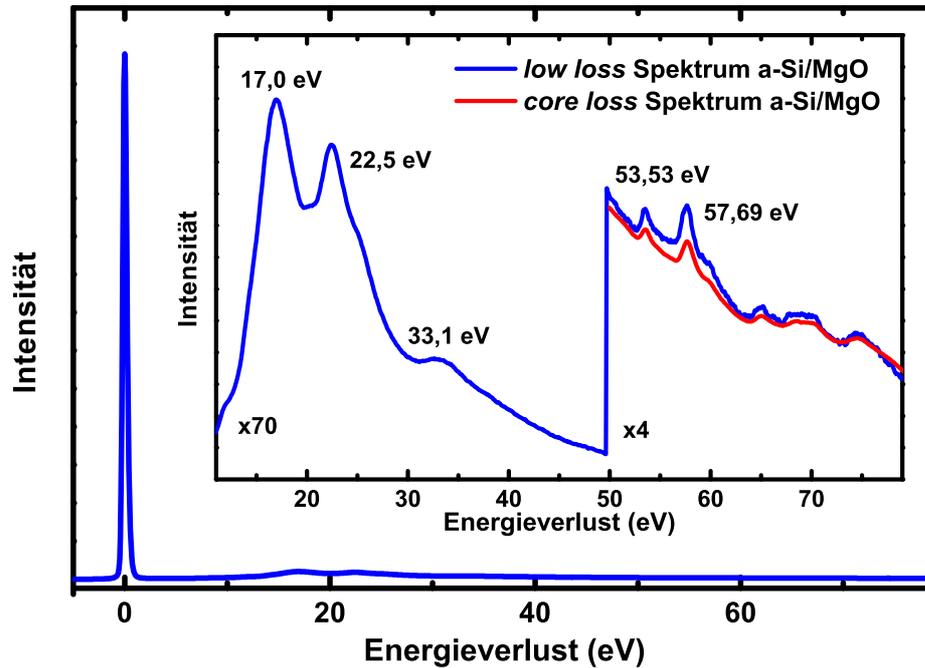


Abbildung 5.5: *Low loss* Spektrum des a-Si/MgO-Grenzgebietes: Der große Intensitätsunterschied zwischen dem ZLP und den Mg $L_{2,3}$ -Kanten ist deutlich erkennbar. Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des EELS-Spektrums um den Faktor 70 bzw. 280. Bei einem Energieverlust von 17 eV ist der erste Si-Plasmon, bei 33,1 eV der zweite Si-Plasmon und bei 22,5 eV der erste Mg-Plasmon zu sehen. Im Bereich von 50 eV bis 75 eV treten die Mg $L_{2,3}$ -Kanten auf. Als rote Kurve ist der Anfang des *core loss* Spektrums aus dem a-Si/MgO-Grenzgebiet eingezeichnet. Anhand der beiden Peaks bei 53,5 eV und 57,7 eV wurde die Energieskala beider Spektren abgeglichen. Die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Peakenergien beträgt 0,04 eV.

Referenzspektren aus der Literatur ist auffällig, dass dort kein schmaler Peak bei 53,53 eV auftritt, sondern nur eine Schulter [61, 107]. Der Ursprung dieses Peaks in den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen EELS-Spektren der Mg $L_{2,3}$ -Kanten ist weitestgehend unklar, jedoch kann er möglicherweise durch die Bildung von Ausscheidungen des Mg mit Verunreinigungen im Ausgangsmaterial erklärt werden [107]. Es ist anzumerken, dass das Auftreten dieses Peaks unabhängig vom Untergrundabzug mit einer Exponentialfunktion ist (vgl. [107]).

Abbildung 5.6 zeigt die *core loss* Spektren der a-Si/MgO Probe und der Si-I/MgO Probe. Beide EELS-Spektren zeigen jeweils die Mg $L_{2,3}$ -Kanten ab einem Energieverlust von 52 eV. Unter Verwendung der beiden schmalen Peaks der Mg $L_{2,3}$ -Kanten bei 53,53 eV und 57,69 eV wurden die Energieskalen der beiden *core loss* Spektren mit der Energieskala des in Abbildung 5.5 gezeigten *low loss* Spektrums abgeglichen, indem die Maxima der Peaks korreliert wurden. Die Methodik ist im Einsatz von Abbildung 5.6 am Beispiel der EELS-Spektren der a-Si/MgO Probe verdeutlicht. Durch den Abgleich der einzelnen Energieskalen konnte eine durchgehen-

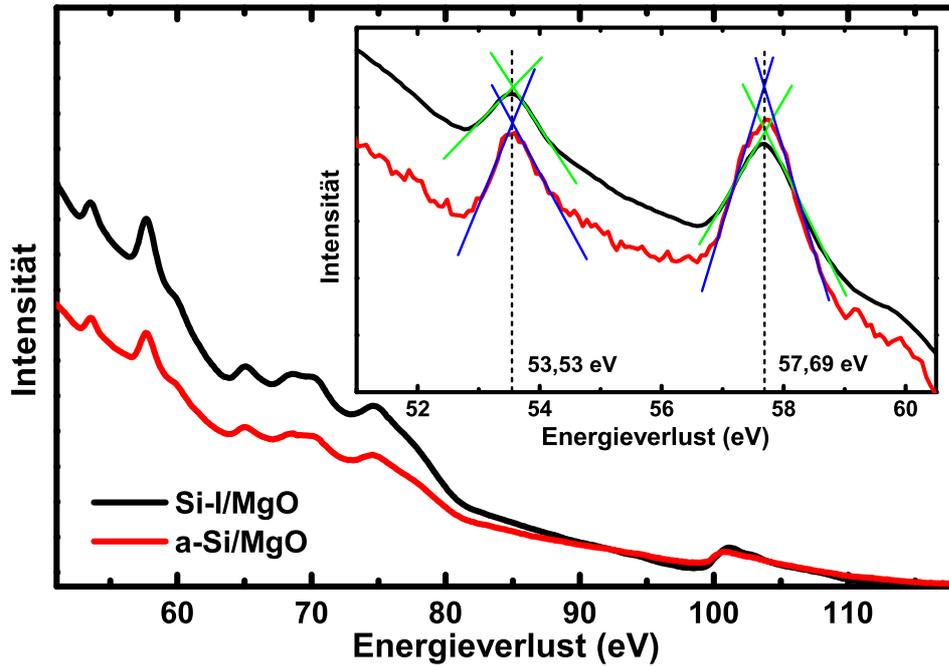


Abbildung 5.6: Core loss Spektren von a-Si und Si-I aus dem jeweiligen Si/MgO-Grenzgebiet: Der Einsatz verdeutlicht, wie die Energieskalen beider Spektren anhand der beiden dominanten Peaks der Mg $L_{2,3}$ -Kanten aufeinander abgeglichen wurden. Die kleinen Intensitäten bei einem Energieverlust von 100 eV repräsentieren die Si $L_{2,3}$ -Kanten. Aus dieser Abbildung und aus Abbildung 5.5 wird deutlich, wie groß der Intensitätsunterschied zwischen dem ZLP und den Si $L_{2,3}$ -Kanten ist. Die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Peakenergien beträgt 0,04 eV.

de Energieskala vom ZLP bis zu den Si $L_{2,3}$ -Kanten generiert werden. Die Genauigkeit beim Abgleich der Energieskalen liegt in der Größenordnung der halben Kanalbreite des Spektrometers, d. h. im Bereich von 0,04 eV. Der stärkere Abfall des Si-I/MgO Spektrums ist dadurch zu erklären, dass die Probe bei dieser Messung etwas dicker war als bei der a-Si/MgO Messung. Bei einem Energieverlust von ungefähr 100 eV treten in beiden EELS-Spektren die Si $L_{2,3}$ -Kanten hervor. Abbildung 5.7 zeigt eine Vergrößerung dieses Bereiches, wobei das EELS-Spektrum des a-Si zur besseren Vergleichbarkeit mit dem EELS-Spektrum der Phase Si-I mit einem Faktor von 2 multipliziert und entlang der Ordinate verschoben wurde. Aus Abbildung 5.7 wird ersichtlich, dass das EELS-Spektrum von a-Si genauso wie das EELS-Spektrum von Si-I eine kleine Schulter (Prepeak) am Hauptpeak zeigt. Die Bestimmung von E_t erfolgte nach dem von *Batson* angewendeten Schema, d.h. bei der halben Höhe des Prepeaks. Durch die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen konnte die E_t der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I zu $99,82 \pm 0,04$ eV bestimmt werden, was mit dem von *Batson* experimentell bestimmten Wert übereinstimmt [90]. Weiterhin konnte die E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si ebenfalls zu $99,82 \pm 0,04$ eV bestimmt werden.

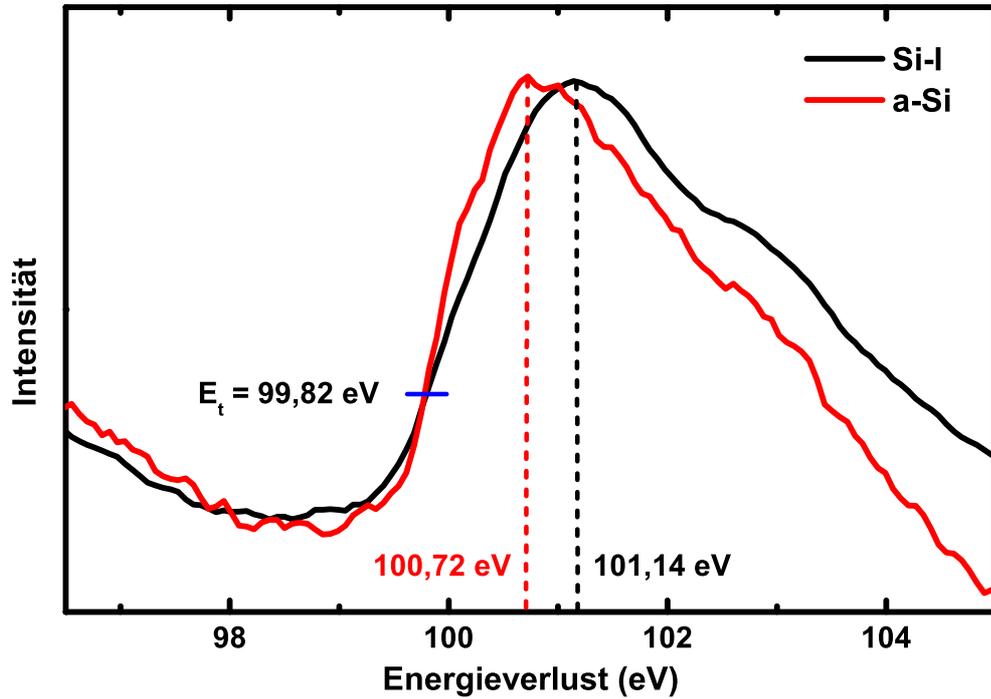


Abbildung 5.7: Bestimmung der E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I: Sowohl bei der Phase Si-I als auch beim a-Si ist eine kleine Schulter am ersten Hauptpeak vorhanden. E_t wurde entsprechend [90] für beide Kanten bei der halben Intensität der Schulter bestimmt, wobei sich für a-Si und Si-I der gleiche Wert ergibt. Die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der E_t und der Peakenergien beträgt 0,04 eV.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass *Batson* die E_t nach erfolgtem Untergrundabzug und nach mehrfacher Entfaltung des gemessenen EELS-Spektrums bestimmt hatte. Erfolgt die Bestimmung von E_t an den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen EELS-Spektren erst nach dem Untergrundabzug, dann ergibt sich für E_t ein Wert von $100,12 \pm 0,04$ eV. Dies ist darin begründet, dass durch den Untergrundabzug mit einer exponentiellen Funktion eine Verschiebung des Maximums des Peaks bzw. des Prepeaks auf der Energieskala erfolgt.

Obwohl die E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I gleich sind, zeigt sich beim Vergleich beider EELS-Spektren, dass die Maxima der Hauptpeaks gegeneinander um 0,5 eV verschoben sind. So tritt der Hauptpeak im EELS-Spektrum der Phase Si-I bei einem Energieverlust von 101,14 eV auf, während sich der Hauptpeak des a-Si bei einem Energieverlust von 100,72 eV befindet. Weiterhin deuten sich in beiden EELS-Spektren Unterschiede in der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten an, was zunächst am Auftreten des Peaks bei 103 eV deutlich wird. Deshalb wurden die Si $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I in Bereichen mit ungefähr derselben Probenstärke erneut aufgenommen, diesmal aber mit einer Aufnahmezeit von 3 s pro Spektrum. Der Vorteil der längeren Aufnahmezeit ist das deutlich besser SRV, durch das auch Einzelheiten in der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten erkennbar werden, wenngleich dadurch eine leichte Verbreiterung

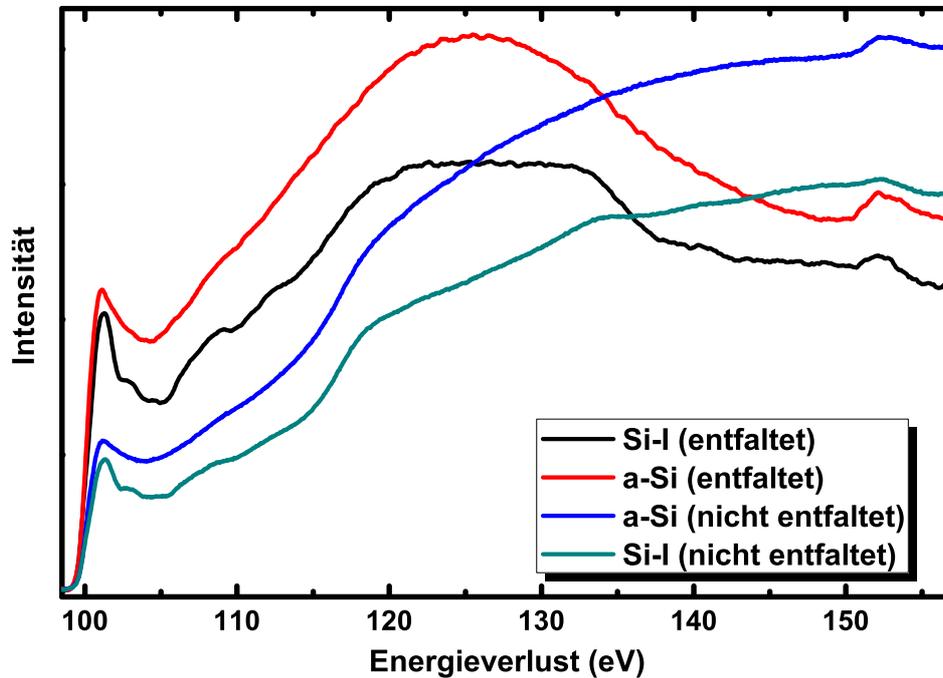


Abbildung 5.8: L-Kanten von a-Si und Si-I nach erfolgtem Untergrundabzug: Bereits in den unbearbeiteten Spektren lassen sich Unterschiede in der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I erkennen, die nach der Entfaltung mit dem entsprechenden *low loss* Spektrum noch deutlicher hervortreten. Die Feinstruktur der L_1 -Kante zeigt ebenso eine Variation.

der Peaks durch die Instabilität der Hochspannung erfolgte. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Verbreiterung der Peaks deutlich daran zu sehen ist, dass *Batson* in seinen Spektren die $2p_{3/2}$ und die $2p_{1/2}$ Beiträge energetisch auflösen konnte (vgl. Abbildung 5.4), während an den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen EELS-Spektren diese Aufspaltung der Peaks nur zu erahnen ist.

Abbildung 5.8 zeigt aufgenommene Einzelspektren des a-Si und der Phase Si-I, einmal nach erfolgtem Untergrundabzug und einmal nach zusätzlicher Entfaltung. Diese erfolgte mit einem von der gleichen Probenposition aufgenommenen *low loss* Spektrum unter Verwendung der Software *Digital Micrograph* und der *Fourier ratio* Methode. Die Entfaltung erfolgte um durch Mehrfachstreuung der Primärelektronen entstandene Intensitäten aus dem jeweiligen EELS-Spektrum zu entfernen. Die aufgenommenen Einzelspektren wurden entlang der Energieskala derart verschoben, dass ihre E_t dem zuvor bestimmten Wert von 99,82 eV entspricht.

Bereits beim Vergleich der nicht entfalteten EELS-Spektren wird deutlich, dass sich die Si $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I in ihrer ELNES unterscheiden: Das EELS-Spektrum des a-Si zeigt zu Beginn einen asymmetrischen Peak, gefolgt von einer sehr kleinen Schulter bei 110 eV und einem Peak bei 118 eV. Ansonsten ist es stetig steigend bis zur L_1 -Kante bei

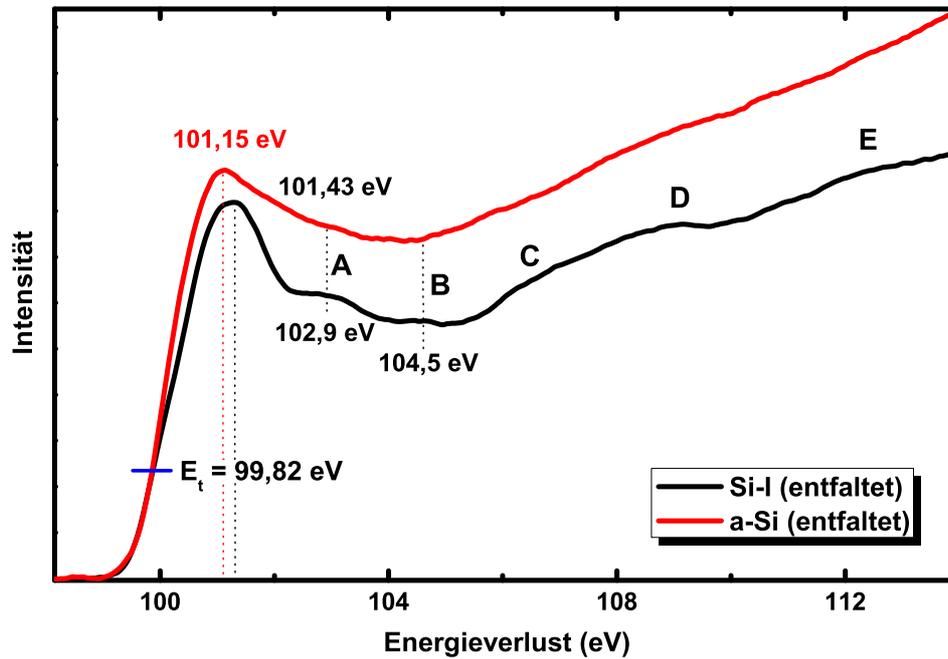


Abbildung 5.9: Vergleich der ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten von a-Si und Si-I: Die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen den EELS-Spektren wurden markiert. Die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der E_t und der Peakenergien beträgt 0,04 eV.

150 eV. Das EELS-Spektrum der Phase Si-I zeigt ebenfalls zu Beginn einen Peak, der aber schmaler und symmetrischer ist. Weiterhin erscheint ein kleiner Peak bei 103 eV, gefolgt von einem sehr breiten Peak zwischen 106 eV und 110 eV, einer Schulter bei 117 eV sowie einem breiten Peak bei 133 eV. Am Ende ist erneut die L_1 -Kante zu sehen.

Anhand der entfaltenen EELS-Spektren kann noch deutlicher zwischen a-Si und Si-I unterschieden werden: das EELS-Spektrum des a-Si zeigt bei 123 eV einen sehr breiten Peak, während sich im EELS-Spektrum der Phase Si-I im selben Bereich ein Plateau von 117 eV bis 130 eV erstreckt. Weiterhin taucht in diesem EELS-Spektrum ein kleiner, breiter Peak bei 137 eV auf und es sind markante Unterschiede in der Feinstruktur der L_1 -Kanten zu erkennen.

Eine Vergrößerung der beiden entfaltenen EELS-Spektrens auf die ELNES direkt nach der Ionisationskante ist in Abbildung 5.9 gegeben. Das Maximum des Hauptpeaks im EELS-Spektrum des a-Si tritt bei einem Energieverlust von 101,15 eV auf, das Maximum des Hauptpeaks im EELS-Spektrum der Phase Si-I ist um 0,3 eV verschoben zu einem Wert von 101,43 eV. Die ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si zeigt sonst keine weiteren Peaks. Die ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten des Si-I besitzt hingegen weitere Charakteristika, die in Abbildung 5.9 mit den Buchstaben A bis E gekennzeichnet sind: so tritt neben dem Peak bei 102,9 eV (A) noch ein kleinerer Peak bei 104,5 eV (B) auf. In Abbildung 5.9 ist nur zu erahnen, dass Peak A eigentlich ein Doppelpeak ist, der sich aus Beiträgen der $p_{3/2}$ Zustände und der $p_{1/2}$ Zustände zusammen-

setzt (vgl. [90]). Weiterhin ist eine breite Erhöhung der Intensität zwischen C und D sichtbar, die wahrscheinlich durch die Überlagerung mehrerer Peaks zustande kommt. Außerdem tritt bei einem Energieverlust von 112 eV ein weiterer, breiter Peak auf (E).

Hayakawa et al. und *Berbezier et al.* beschrieben einen Einfluss des Wasserstoffs im a-Si auf die ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten bereits bei einem Wasserstoffanteil von 8 at.% [101, 102]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen EELS-Spektren des a-Si konnte kein Einfluss des Wasserstoffs festgestellt werden. Zum Vergleich wurden Spektren der Si $L_{2,3}$ -Kanten von durch Schmelzen erzeugtem a-Si benutzt, wobei kein merklicher Unterschied in deren ELNES festgestellt werden konnte [72, 108]. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich in der klassischen Querschnittspräparation begründet: Anhand der Relaxation der Si-Hochdruckphasen konnte gezeigt werden, dass während der klassischen Querschnittspräparation Temperaturen deutlich über 150 °C auftreten, wahrscheinlich sogar im Bereich von 200 °C bis 250 °C. Da der Wasserstoff aber bereits bei Temperaturen um 150 °C beginnt aus dem a-Si zu entweichen [109], wird der Wasserstoffgehalt in der präparierten Probe vermutlich so gering gewesen sein, dass im EELS-Spektrum kein Einfluss mehr nachweisbar war.

Da nun aufgrund der eben vorgestellten EELS-Spektren sowohl die E_t als auch die ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I bekannt sind, wird nun mit den EELS-Charakterisierungen der Si-Hochdruckphasen fortgesetzt.

5.2.2 Simulation der EELS-Spektren ausgewählter Si-Polymorphe

Nachdem Referenzspektren der Si $L_{2,3}$ -Kanten von a-Si und der Phase Si-I aufgenommen wurden, erfolgte als nächster Schritt die Simulation von EELS-Spektren der Phasen Si-I, Si-III, Si-IV und Si-XII. Das primäre Ziel der Simulationen war es festzustellen, ob eine deutliche Änderung der ELNES bzw. der E_t der $L_{2,3}$ -Kanten für die Si-Hochdruckphasen beim Vergleich mit der Phase Si-I zu erwarten ist, wodurch die Simulationen als Ausgangspunkt für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse fungieren. Die theoretischen Untersuchungen erfolgten im Rahmen einer Kooperation mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena am Institut für Festkörpertheorie und -optik unter Betreuung von *Prof. F. Bechstedt*. Die während der Kooperation angefertigte Diplomarbeit von *T. Sander* [110] beinhaltet u.a. die Berechnung der jeweiligen Bandstruktur aller bis dato eindeutig identifizierten Si-Hochdruckphasen, genauer gesagt der Phasen Si-I bis Si-XII, auf der Basis von *ab-initio* Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die erfolgten Strukturberechnungen konnten die in der Fachliteratur bereits bekannten strukturellen Eigenschaften (Gitterkonstante, Bindungslänge und -winkel) reproduzieren. Alle Phasenübergänge, sowohl bei Druckerhöhung als auch bei Druckerniedrigung, wurden in Übereinstimmung mit sowohl anderen *ab-initio* Berechnungen als auch experimentellen Ergebnissen gefunden. Die Hauptcharakteristik dieser Phasenübergänge im Silizium kann als ausgeprägtes Aufbrechen von Bindungen zusammengefasst werden, insbesondere für den Übergang von der Phase Si-I in die Phase Si-II. Bei Druckerhöhung wurden Übergänge von der Phase Si-II in rhomboedrisch verzerrte Strukturen gefunden, da die direkte Rücktransformation in die Phase Si-I durch kinetische Barrieren behindert ist [111]. Diese vierfach koordinierten Strukturen zeigen ähnliche kovalente Bindungen wie die Phase Si-I, wobei jedoch die stärkere Verdrehung der Bindungen zu geringeren Bindungsenergien führt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Druckes zu einer Verringerung des kovalenten Charakters führt, so dass alle entsprechenden Si-Hochdruckphasen ein metallisches Verhalten zeigen. Im Gegensatz dazu resultiert der umgekehrte Prozess, beginnend bei der Phase Si-II, in kovalent gebundenen Strukturen, die entweder einen halbmetallischen (Si-XII, Si-III) oder einen halbleitenden

(Si-IV) Charakter zeigen. Die Berechnungen haben gezeigt, dass kovalent gebundene Phasen nur bei niedrigen Drücken bzw. bei Umgebungsdruck existieren können. Zudem sind alle halbleitenden Si-Hochdruckphasen indirekte Halbleiter, die kleinere Bandlücken als die Phase Si-I aufweisen.

Folgend wird grob zusammengefasst, wie die Berechnungen der Bandstrukturen und der Zustandsdichten der verschiedenen Siliziumphasen erfolgte. Für eine detaillierte Beschreibung der Algorithmen sei an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von *T. Sander* [110] sowie auf die hinreichend bekannte Fachliteratur [112–115] verwiesen. Weiterhin ist anzumerken, dass auf die Simulation eines EELS-Spektrums der Phase Si-XIII verzichtet wurde, da ein eindeutiger Nachweis der Kristallstruktur dieser Phase bisher nicht publiziert wurde.

Die Berechnung der Bandstruktur bzw. der Zustandsdichte einer Si-Phase ist ein Vielteilchenproblem, dessen Lösung anhand der einzelnen Wellenfunktionen sehr umfangreich und aufwendig ist. Die DFT bestimmt den quantenmechanischen Grundzustand eines Vielelektronensystems, indem die Menge der Wellenfunktionen durch eine ortsabhängige Elektronendichte ersetzt wird. Diese Elektronendichte ist eindeutig bestimmt [116]. Durch die DFT wird das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem reduziert, dessen Lösung weniger aufwendig ist. Basierend auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem [116] wird in der DFT die Elektronendichte im Grundzustand bestimmt, aus der prinzipiell die weiteren Eigenschaften des Grundzustandes berechnet werden können. Die Lösung von *Kohn und Sham* [117] zur Bestimmung der Elektronendichte basiert auf dem Ansatz, die Elektronendichte als ein Produkt von N Eielektronen-Wellenfunktionen (Kohn-Sham-Orbitale) aufzufassen. Die Kohn-Sham-Gleichungen beschreiben dabei die Bewegung von nicht-wechselwirkenden Teilchen in einem äußeren Potential V_{eff} [112].

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

Hierbei beschreibt in Gleichung (5.1) der erste Term das externe Potenzial, der zweite Term die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander (Hartree-Wechselwirkung) und der dritte Term das Austausch-Korrelationsfunktional, welches für die korrekte Behandlung des Vielelektronensystems notwendig ist. Mit diesem Formalismus wurde das Problem des Vielelektronensystems auf das Austausch-Korrelationsfunktional verlagert, so dass dieses eine wichtige Rolle für die bestmögliche Beschreibung der Ladungsverteilung der jeweiligen Kristallstruktur spielt.

Da diese Potentiale aber, mit Ausnahme von sehr trivialen Fällen, nicht bekannt sind, wird für diesen Term im Allgemeinen eine Näherung verwendet: übliche Verfahren sind dabei die lokale Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA), die Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA) oder die Verwendung von Hybridpotenzialen. Die Verfahren beschreiben die Energien im Bereich der Valenzbänder zufriedenstellend, zeigen im Bereich der Leitungsbänder jedoch häufig Diskrepanzen zu experimentellen Ergebnissen. Dies hat zur Folge, dass die aus den Kohn-Sham-Funktionen berechneten Bandlücken und HOMO-LUMO-Energiedifferenzen bei LDA- und GGA-Berechnungen tendenziell zu klein sind. Zur Beschreibung der Valenz- und Leitungselektronen in Festkörpern eignen sich gut ebene Wellen, jedoch können mit ihnen die räumlich wenig ausgedehnten Wellenfunktionen nahe den Atomkernen schlecht beschrieben werden. Deshalb werden die eben beschriebenen Verfahren für Berechnungen in der Festkörperphysik kombiniert, indem zwar ebene Wellen verwendet, für den Bereich nahe einem Atomkern aber zusätzliche Maßnahmen getroffen werden: Dieser Bereich kann entweder vollständig getrennt behandelt (*augmented plane waves*, APW), es können dort zusätzliche

Wellenfunktionen addiert (*projector augmented waves*, PAW) oder es kann ein so genanntes Pseudopotential, das nur im Bereich der Außenelektronen korrekte Wellenfunktionen ergibt, verwendet werden.

In der Diplomarbeit von *T. Sander* [110] erfolgten die *ab-initio* Berechnungen unter Verwendung des *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP) [118], mit dem u.a. ionische Relaxationsprozesse nach dem Krafttheorem von *Hellmann und Feynman* [119] bestimmt werden können. Zur Abschätzung des Austausch-Korrelationsfunktionals wurden u.a. die Potentialfunktionen **LDA** [120] und **PBE** (GGA) [121] untersucht um einen verlässlichen Vergleich mit den experimentell ermittelten, strukturellen Parametern zu ermöglichen. Als Ausgangspunkt der Berechnungen dienten in der Fachliteratur publizierte, experimentelle Daten der strukturellen Parameter der verschiedenen Si-Phasen: diese wurden zunächst als Startwerte benutzt um jeweils eine erste Kristallstruktur zu erhalten. Im Anschluss erfolgte die strukturelle Relaxation. Die erhaltenen, relaxierten Atomkonfigurationen stimmen mit den experimentell ermittelten Werten überein [110].

Die Basis für die Darstellung der Bandstrukturen der verschiedenen Si-Phasen war die aus den Grundzustandsberechnungen erhaltene, konvergierte Ladungsdichte. Anhand dieser erfolgte die Berechnung der Kohn-Sham Eigenwerte: Diese wurden zunächst auf der Basis von nicht wechselwirkenden Partikeln berechnet, so dass die erhaltenen Bandlücken zu klein ausfielen. Der Grund dafür war die Vernachlässigung des Einflusses von Elektronenanregungen, wobei die Antwort der elektronischen Struktur auf solch eine Störung durch Quasipartikel beschrieben wird. Deshalb erfolgte in einem weiteren Schritt die Berechnung der Eigenenergien der Kristallsysteme (auf der Basis der Kohn-Sham Orbitale und den dazugehörigen Eigenwerten) im Rahmen der **GW** Näherung. Die resultierende Energie der Quasipartikel wurden dann im Rahmen einer Störungstheorie erster Ordnung berechnet, anhand derer die finale **GW**-Bandstruktur abgeleitet werden konnte [110].

Wie in Abschnitt 2.3 bereits beschrieben wurde, wird für die Simulation der EELS-Spektren die jeweilige Zustandsdichte (DOS) der Si-Phasen benötigt, da bei der Anregung eines Elektrons aus einer inneren Schale die ELNES der entstehenden Ionisationskante als eine Abbildung des Leitungsbandes im Grundzustand des Atoms interpretiert werden kann [60, 62]. Durch die Verwendung einer kleinen Blende vor dem Spektrometer tragen zum EELS-Spektrum hauptsächlich die unter kleinen Winkeln unelastisch gestreuten Primärelektronen bei (vgl. Abschnitt 2.3), so dass die Dipolauswahlregel anzuwenden ist: Diese erlaubt nur die Anregung eines Elektrons aus dem kernnahen Anfangszustand $|i\rangle$ mit dem Drehimpuls l in einen unbesetzten Endzustand $|f\rangle$ mit dem Drehimpuls $l\pm 1$. Dies bedeutet für Silizium, dass die $2s$ Elektronen nur in p -artige Zustände, während die $2p$ Elektronen nur in s -artige und d -artige Zustände oberhalb des Fermi-niveaus angeregt werden können.

Weng et al. haben gezeigt, dass im Si-I die tDOS direkt oberhalb des Fermi-niveaus durch die p -artige pDOS dominiert ist [122]. Da diese aber für die Anregung der $2p$ Elektronen verboten ist, kann die tDOS nicht zum Vergleich mit den experimentellen EELS-Spektren der Si $L_{2,3}$ -Kanten benutzt werden. Deshalb muss die tDOS in die entsprechenden s - und d -Symmetrien projiziert werden. Entsprechend Gleichung 2.2 kann der differentielle Wirkungsquerschnitt für die unelastische Streuung in der allgemeinen Form

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^2} [|M_{l+1}|^2 \rho_{l+1}(E) + |M_{l-1}|^2 \rho_{l-1}(E)] \quad (5.2)$$

angegeben werden, wobei $M_{l\pm 1}$ die Matrixelemente für den Übergang vom Anfangs- in den Endzustand und $\rho_{l\pm 1}(E)$ die entsprechenden pDOS sind [60, 122]. Da das Matrixelement für

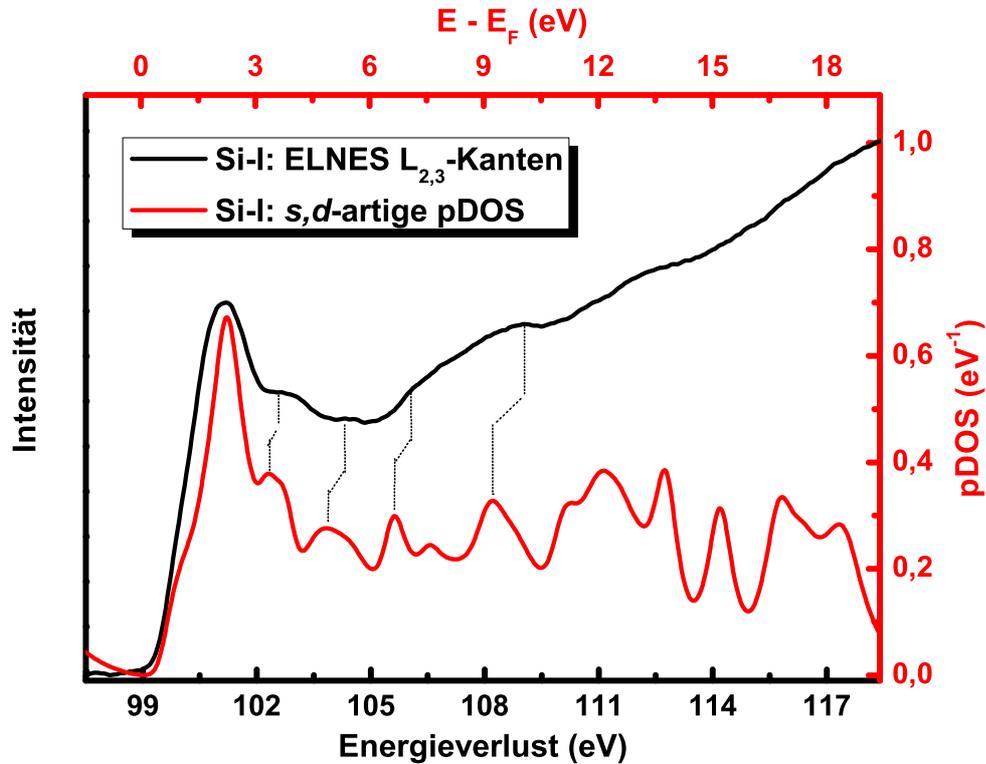


Abbildung 5.10: Vergleich der berechneten s,d -artigen pDOS der Phase Si-I mit der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten des experimentell ermittelten EELS-Spektrums derselben Phase.

den $2p \rightarrow 3s$ Übergang ungefähr doppelt so groß ist wie das Matrixelement für den $2p \rightarrow 3d$ Übergang, haben *Weng et al.* gezeigt, dass die ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I direkt nach der Ionisationskante primär durch den $2p \rightarrow 3s$ Übergang definiert wird, während der $2p \rightarrow 3d$ Übergang erst circa 3 eV nach der Absorptionskante einen geringen Einfluss zeigt [122].

Auf der Basis dieses Wissens erfolgte in einem finalen Schritt die Projektion der berechneten tDOS der Si-Phasen in die s,d -Symmetrien ($L_{2,3}$ -Kanten) bzw. die p -Symmetrie (L_1 -Kante). Die erhaltenen Daten wurden anschließend mit einer Gaussfunktion (Halbwertsbreite: 0,4 eV) gefaltet um die Peakverbreiterung in den EELS-Spektren durch die Apparatefunktion des Elektronenmikroskops zu simulieren. Die somit erhaltenen symmetrieprojierten DOS sind in Abbildung 5.11 für die Phasen Si-I (5.11a), Si-III (5.11b), Si-IV (5.11c) und Si-XII (5.11d) dargestellt. Bevor jedoch eine Diskussion der berechneten pDOS erfolgt, wird zunächst die Vergleichbarkeit der s,d -artigen pDOS mit der experimentell bestimmten ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten nachgewiesen. Dies erfolgt anhand des bereits in Abbildung 5.9 präsentierten EELS-Spektrums der Phase Si-I, dass zusammen mit der entsprechenden s,d -artigen pDOS in Abbildung 5.10 dargestellt ist. In der Abbildung wurden die beiden Kurven so gegeneinander verschoben, dass sie die gleiche E_t aufweisen. Zunächst kann als ein erster Nachweis der Güte der DFT-Berechnungen festgestellt werden, dass die berechnete s,d -artige pDOS der Phase Si-I

mit den von *Weng et al.* in [122] präsentierten Daten nahezu übereinstimmt. Weiterhin ist aus Abbildung 5.10 deutlich erkennbar, dass anhand der berechneten s,d -artigen pDOS sowohl die Anzahl als auch die ungefähre Lage der Peaks in der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I für die ersten 10 eV nach der Ionisationskante vorausgesagt werden kann, d. h. alle bereits in Abbildung 5.9 beschriebenen Peaks kommen auch in der s,d -artige pDOS vor. Jedoch gibt diese das Intensitätsverhältnis der einzelnen Peaks nur für die ersten 5 eV nach der Ionisationskante entsprechend der experimentellen Daten wieder, so dass sich bei der Diskussion der Merkmale der jeweiligen s,d -artigen pDOS der Si-Hochdruckphasen auf die ersten 5 eV nach der Ionisationskante beschränkt werden sollte.

In Abbildung 5.10 ist noch eine weitere Diskrepanz zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Daten auffällig: in der s,d -artigen pDOS der Phase Si-I ist der Abstand der einzelnen Peaks zur Ionisationskante bzw. zum ersten Peak geringer als im experimentell bestimmten EELS-Spektrum, wobei dieses Phänomen auch bereits von *Weng et al.* beobachtet wurde [122]. Die Ursache hierfür kann einerseits in den während der Berechnungen benutzten Näherungen für V_{xc} liegen [122], andererseits erfolgt auch eine Verbreiterung der Peaks durch die Apparatefunktion des Elektronenmikroskops und des Spektrometers. Dies ist, trotz der bereits erfolgten Faltung der s,d -artigen pDOS mit einer Gaussfunktion, deutlich in Abbildung 5.10 erkennbar, insbesondere am ersten Peak des EELS-Spektrums, wo die von *Batson* auch experimentell nachgewiesene Schulter nur zu erahnen ist [90]. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass es auch mit einer wie von *Batson* durchgeführten, zweiten Entfaltung mit einer δ -Funktion, die eine weitere Schärfung der Merkmale im EELS-Spektrum zur Folge hat, nicht möglich war, die Schulter am ersten Peak besser aufzulösen.

Nachdem am Beispiel der Phase Si-I gezeigt wurde, dass die DFT-Berechnungen mit der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten vergleichbar sind, erfolgt nun die Diskussion der in Abbildung 5.11 dargestellten s,d -artigen pDOS der Phasen Si-III, Si-IV und Si-XII. Alle Spektren sind normiert, so dass sich bei der Fermi-Energie E_F das Maximum des jeweiligen Valenzbandes befindet. Um die s,d -artigen pDOS der verschiedenen Si-Phasen besser vergleichen zu können, sind deren jeweilige Bereiche oberhalb der Fermi-Energie zusammen in Abbildung 5.11e dargestellt. Alle berechneten s,d -artigen pDOS zeigen auf der ansteigenden Flanke des ersten Peaks eine Schulter, wengleich diese auch deutlich weniger hervortritt als bei der Phase Si-I. Des Weiteren ist eindeutig zu erkennen, dass sich die s,d -artigen pDOS der Si-Hochdruckphasen von der Phase Si-I sowohl in der Anzahl der Peaks als auch in deren Abstand zueinander unterscheiden: Die Phase Si-III zeigt zu Beginn zwei nahezu gleichstarke Peaks bei 1,41 eV und 2,64 eV. Weiterhin gibt es einen ausgeprägten Peak bei 4,74 eV gefolgt von kleineren Peaks ab einer Energie von 6 eV. Die Phase Si-XII zeigt eine sehr ähnliche s,d -artige pDOS. Im Vergleich zur Phase Si-III ist der erste Peak stark verbreitert und der zweite Peak ist deutlich schwächer, so dass er nur als Schulter am ersten Peak hervortritt. Der dritte Peak erscheint ebenfalls bei einer Energie von 4,74 eV und zeigt nahezu die selbe Form wie sein Pendant der Phase Si-III. Die große Ähnlichkeit der s,d -artigen pDOS der Phasen Si-III und Si-XII ist der starken Ähnlichkeit der Gitterparameter der beiden Kristallstrukturen geschuldet. Die Phase Si-IV zeigt zu Beginn ebenfalls zwei Peaks, wobei ersterer stärker ausgeprägt ist. Zudem beträgt der Abstand zwischen beiden Peaks 0,88 eV, womit dieser um circa 0,4 eV kleiner ist als bei der Phase Si-III. Interessanter für die Unterscheidung der einzelnen Si-Hochdruckphasen ist aber, dass die Phase Si-IV den starken Peak bei 4,74 eV *nicht* zeigt.

Da jedoch in den realen Probe keine Si-Hochdruckphase isoliert im spektroskopierten Volumen vorliegt, ist davon auszugehen, dass das experimentell erhaltene EELS-Spektrum der Si $L_{2,3}$ -Kanten aus einer Überlagerung der Einzelspektren verschiedener Si-Phasen besteht. Deshalb

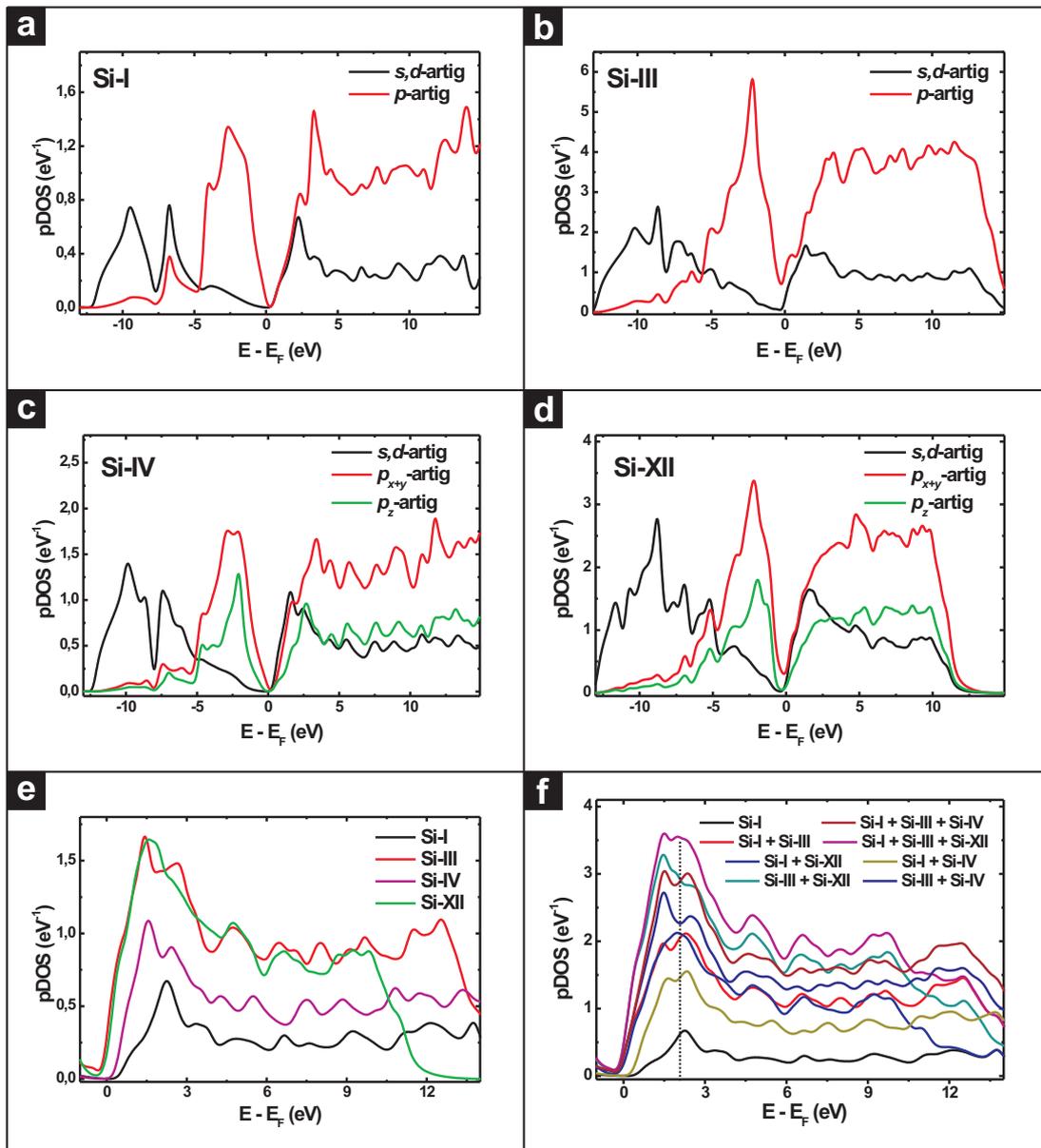


Abbildung 5.11: (a-d) berechnete pDOS der Phasen Si-I, Si-III, Si-IV und Si-XII. Die s,d -artige pDOS repräsentiert die $2p \rightarrow 3s$ und $2p \rightarrow 3d$ Übergänge, während die p -artige pDOS den $2s \rightarrow 3p$ Übergang wiedergibt.; (e) Vergleich der s,d -artigen pDOS oberhalb des Fermi-niveaus; (f) verschiedene, gleichgewichtete Additionen der Kurven aus Abbildung 5.11e für den Vergleich mit experimentell Aufgenommenen EELS-Spektren der Si-Hochdruckphasen

zeigt Abbildung 5.11f verschiedene, gleichgewichtete Additionen der s,d -artigen pDOS aus Abbildung 5.11e, um ein mögliches Aussehen der experimentellen EELS-Spektren zu simulieren und um im Anschluss u. U. eine Aussage darüber treffen zu können, welche Si-Phasen spektroskopiert wurden. Bei diesen beispielhaften Additionen wurde aber eine ganz entscheidende

Annahme getroffen: Die energetische Lage der einzelnen s,d -artigen pDOS ($\equiv E_t$ im EELS-Spektrum) wurde entsprechend Abbildung 5.11e gewählt, in der alle berechneten pDOS auf ihre jeweiligen E_F normiert wurden. Dies bedeutet für die Additionen in Abbildung 5.11f, dass die Annahme ihrer Korrektheit ein Gleichsetzen der Energiedifferenz zwischen der E_F und den $2p$ -Niveaus für alle Strukturtypen der Si-Phasen bedingt. Da diese Energiedifferenz jedoch aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter der verschiedenen Si-Phasen variieren sollte, tritt das große Manko bei der Simulation von EELS-Spektren hervor: Aufgrund der fehlenden Möglichkeit der Bestimmung dieser Energiedifferenz innerhalb der DFT-Berechnungen kann aus ihnen auch kein Wert für E_t abgeleitet werden. Dies bedeutet, dass es keine Anhaltspunkte dafür gibt, wie bei einer Addition die jeweiligen s,d -artigen pDOS der einzelnen Si-Phasen entlang der Energieskala zu verschieben sind um ein entsprechendes EELS-Spektrum einer realen Probe, bei der sich mehrere Si-Phasen im spektroskopierten Volumen befinden, vorauszusagen. In der Diskussion wurde bisher ausgeklammert, dass die EELS-Spektren der meisten Si-Hochdruckphasen abhängig von der Einfallsrichtung des Elektronenstrahls auf den Kristallit sind. Dies bedeutet, dass, obwohl jeweils dieselbe Si-Phase spektroskopiert wird, Variationen der Feinstruktur der Si $L_{2,3}$ -Kanten auftreten können. Da die Kristallite im spektroskopierten Volumen eine zufällige Orientierung aufweisen und die Charakterisierung eines einzelnen Kristallites nahezu unmöglich ist, kann die Abhängigkeit der EELS-Spektren der Si-Hochdruckphasen von der Einfallsrichtung des Elektronenstrahls nicht in den zur Verfügung stehenden Proben bestimmt werden.

Am Ende dieses Abschnittes ist noch anzumerken, dass aufgrund der berechneten p -artigen pDOS auch kleinere Unterschiede in der Feinstruktur der L_1 -Kanten der einzelnen Si-Phasen zu erwarten sind. Jedoch ist es schwer abzuschätzen, ob die experimentellen EELS-Spektren diese Unterschiede offenbaren können, da L_1 -Kanten im Allgemeinen nur mit einer geringer Intensität auftreten.

5.2.3 EELS-Spektren ausgewählter Si-Hochdruckphasen

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt wurde, treten bei der experimentellen Bestimmung der EELS-Spektren von Si-Hochdruckphasen verschiedene Probleme auf. Anhand der Beugungsbilder in Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass es zwar nach der Probenpräparation elektronentransparente Bereiche mit Si-Hochdruckphasen gibt, aber diese nicht homogen über die gesamte Probe verteilt sind. Zudem ist aufgrund der lateralen Ausdehnungen dieser Bereiche zu erwarten, dass sich im spektroskopierten Volumen gleichzeitig mehrere Phasen des Siliziums befinden. Dies hat für die Aufnahme der EELS-Spektren mehrere Folgen: zum einen bedeutet dies, dass keine Referenzspektren der einzelnen Si-Hochdruckphasen direkt aufgenommen werden können, wodurch weder eine direkte Abbildung der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten einer Si-Hochdruckphase noch die direkte experimentelle Bestimmung ihrer E_t erfolgen kann. Zum Anderen bedeutet dies aber auch, dass sich die gemessenen EELS-Spektren aus den jeweiligen Anteilen der einzelnen Si-Phasen zusammensetzen. Dabei gibt es jedoch keine Möglichkeit aus dem aufgenommenen EELS-Spektrum zu bestimmen, wie groß der jeweilige Anteil einer Si-Phase am spektroskopierten Volumen ist, da dafür entsprechende Referenzspektren mitsamt der genauen E_t die Voraussetzung sind. Da die E_t auch nicht durch die DFT-Berechnungen der Si-Hochdruckphasen generiert werden können, ist keine exakte Zerlegung der aufgenommenen EELS-Spektren in ihre Einzelteile möglich. Dadurch ist eine indirekte Abbildung der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Si-Hochdruckphasen anhand von Differenzspektren recht kompliziert. Aus den eben beschriebenen Gründen erfolgte deshalb unter Verwendung der Software *Digi-*

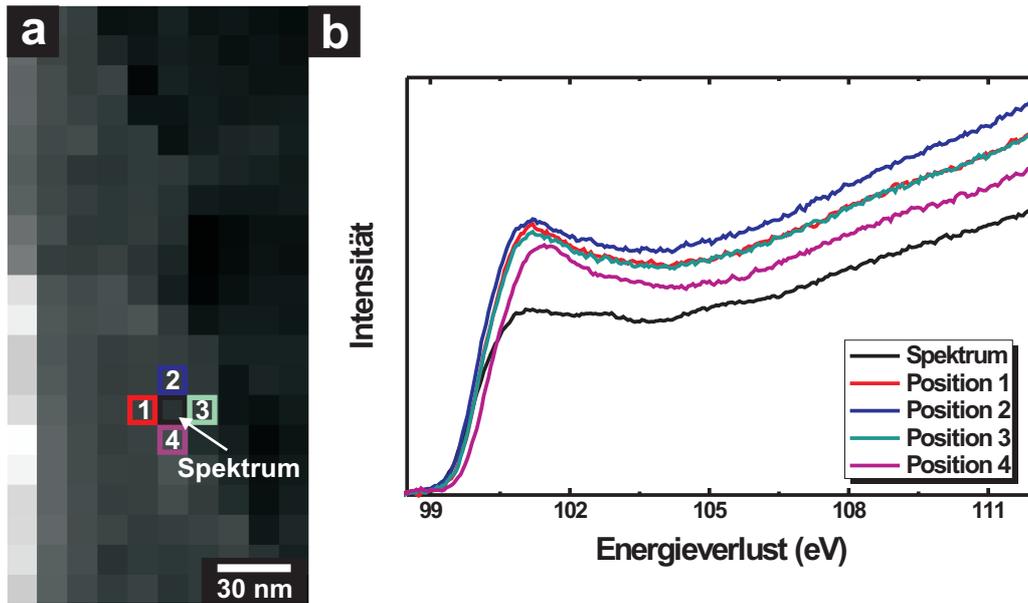


Abbildung 5.12: (a) Abbildung eines beispielhaften 2D-Datensatzes, in dem die einzelnen EELS-Spektren gespeichert sind. Dabei entspricht ein Quadrat einem EELS-Spektrum, wobei die Graustufen mit der gemessenen Intensität korrelieren. (b) EELS-Spektrum mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen und von den umgebenden Positionen, wie sie in Abbildung 5.12a gekennzeichnet sind. Für alle EELS-Spektren wird dieselbe Probendicke angenommen, so dass sie unmittelbar vergleichbar sind.

tal Micrograph bei allen präparierten Proben die Aufnahme von 2D-Datensätzen. Dazu wurde zunächst von der zu untersuchenden Probenstelle eine HF-STEM Abbildung aufgenommen. In dieser Abbildung wurde dann der Bereich des 2D-Datensatzes definiert, wobei dies unter anderem die Aufnahmezeit pro Spektrum und die Anzahl der Spektren im 2D-Datensatz beinhaltete. Abbildung 5.12a zeigt solch einen 2D-Datensatz, in dem ein EELS-Spektrum einem Quadrat entspricht und die Graustufen mit der maximal gemessenen Intensität korrelieren. Durch die Verwendung dieser Aufnahmemethode war das Abrastern eines größeren Probengebietes möglich um ein EELS-Spektrum der stark lokalisierten Si-Hochdruckphasen zu erhalten. Praktisch gesprochen wurden in den von den verschiedenen Proben aufgenommenen 2D-Datensätzen alle Einzelspektren betrachtet um diejenigen zu finden, bei denen sich die ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten von den in Abbildung 5.9 (a-Si, Si-I) dargestellten unterscheidet. Gleichzeitig konnte mit den 2D-Datensätzen die E_t der $L_{2,3}$ -Kanten der EELS-Spektren mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen experimentell angenähert werden: In Abbildung 5.12a ist die Position solch eines EELS-Spektrums (schwarzes Quadrat) markiert. Das entsprechende EELS-Spektrum ist in Abbildung 5.12b als schwarze Kurve dargestellt. Die anderen EELS-Spektren in Abbildung 5.12b wurden entsprechend ihrer farblichen Markierung in Abbildung 5.12a in den direkt angrenzenden Probenbereichen aufgenommen, wobei die Aufnahmezeit jeweils 3 s betrug. Die EELS-Spektren von den Positionen 1 bis 4 zeigen alle eine ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten, die typisch für a-Si ist. Da die Aufnahme des 2D-Datensatzes zeilenweise erfolgt, d. h. zuerst werden die EELS-Spektren in der ersten Zeile von links nach rechts aufgenommen und dann

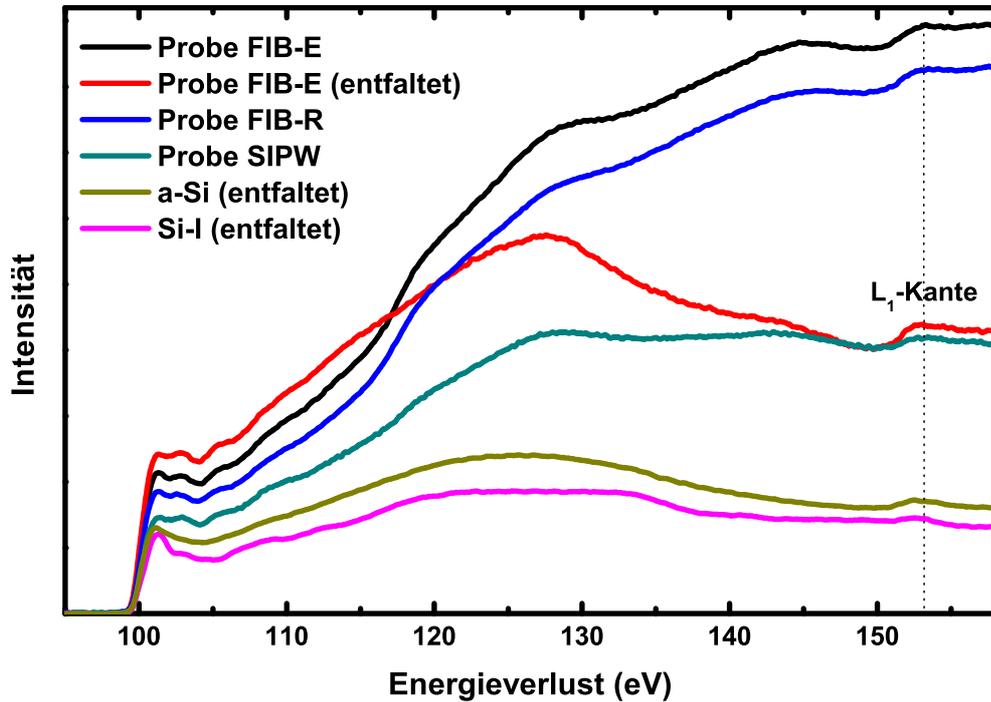


Abbildung 5.13: EELS-Spektren der L-Kanten von a-Si, der Phase Si-I und von Proben mit Si-Hochdruckphasen. Während an den L₁-Kanten kein Unterschied feststellbar ist, ändern sich die L_{2,3}-Kanten deutlich, wenn sich Si-Hochdruckphasen im spektroskopierten Probenvolumen befinden. Die Intensität der einzelnen EELS-Spektren wurde zum Zweck einer besseren Darstellung modifiziert.

folgt die zweite Zeile usw., kann über die Veränderung der energetischen Lage der Ionisationskante sowohl die Stabilität des Elektronenmikroskops als auch die E_t des EELS-Spektrums mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen abgeschätzt werden. Die EELS-Spektren der Positionen 1 bis 3 in Abbildung 5.12b zeigen die gleiche E_t , das EELS-Spektrum von Position 4 ist um circa 0,3 eV verschoben. Dies Fakt erlaubt, aufgrund der gegebenen Stabilität des Elektronenmikroskops, das Gleichsetzen der E_t aller EELS-Spektren mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen mit der E_t von a-Si bzw. der Phase Si-I.

Abbildung 5.13 zeigt jeweils ein beispielhaftes EELS-Spektrum der Si L_{2,3}-Kanten von den drei präparierten, Si-Hochdruckphasen enthaltenden Proben. Dabei wurde bei allen drei EELS-Spektren der Untergrund abgezogen und anschließend eine leichte Glättung der Kurven (Mittelung über 5 benachbarte Messwerte) durchgeführt. Zusätzlich wurde ein EELS-Spektrum der Probe FIB-E mit einem *low loss* Spektrum von derselben Probenstelle entfaltet, um es mit den in Abbildung 5.13 erneut dargestellten EELS-Spektren des a-Si und der Phase Si-I aus Abbildung 5.9 vergleichen zu können. Da entsprechend der eben erfolgten Diskussion die E_t der Si L_{2,3}-Kanten, die Anteile von Si-Hochdruckphasen enthalten, mit der E_t des a-Si bzw. der Phase Si-I übereinstimmt, ist es sehr wahrscheinlich, dass der erste Peak in den EELS-

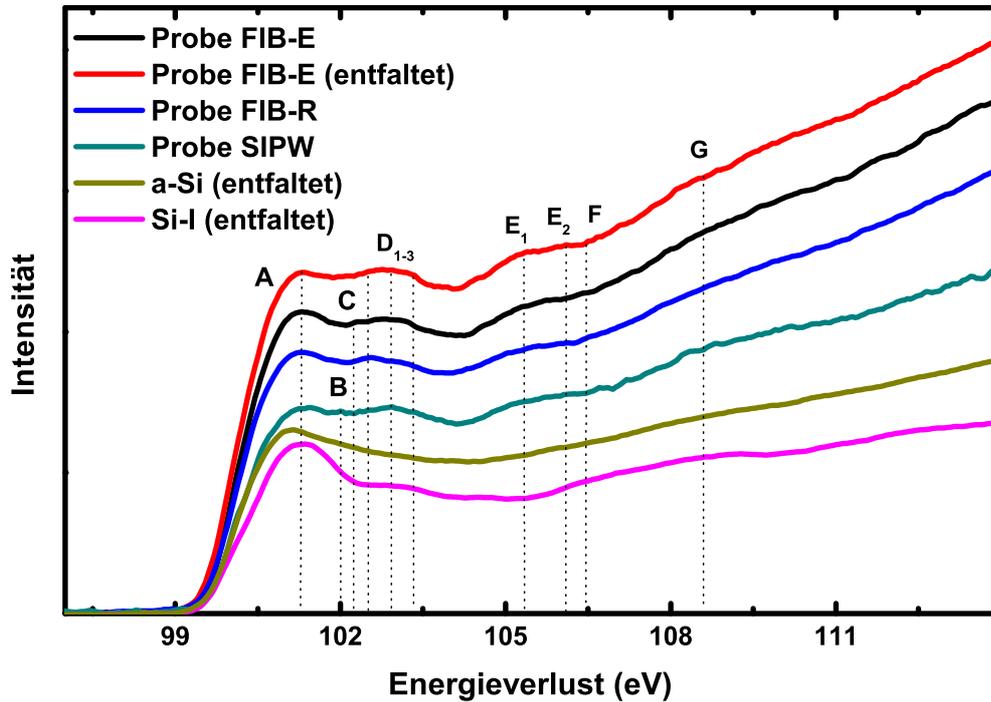


Abbildung 5.14: Vergrößerung von Abbildung 5.13 auf die ersten 10 eV nach der Ionisationskante: Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale sind mit Großbuchstaben markiert. Die Intensität der einzelnen EELS-Spektren wurde entsprechend Abbildung 5.13 zum Zweck einer besseren Darstellung modifiziert

Spektren, die Anteile von Si-Hochdruckphasen enthalten, jeweils nur durch Beiträge von sich im spektroskopierten Probenvolumen befindendem a-Si bzw. Si-I erzeugt wird.

Die EELS-Spektren in Abbildung 5.13 zeigen zunächst den Bereich aller L-Kanten des Siliziums inklusive der L_1 -Kanten. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Feinstrukturen der EELS-Spektren mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen, des a-Si und der Phase Si-I unterscheiden: In Abbildung 5.8 wurde gezeigt, dass die ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si ab einem Energieverlust von 110 eV einen glatten, stetig steigenden Verlauf mit einer Schulter bei 118 eV zeigt. Die ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der Phase Si-I offenbart im selben Bereich ein ähnliches Verhalten, wobei sie einen zusätzlichen breiten Peak bei 133 eV aufweist. Der Peak bei einem Energieverlust von 118 eV tritt auch in der ELNES der $L_{2,3}$ -Kanten der EELS-Spektren mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen auf. Jedoch gibt es hier noch zwei weitere Peaks: einen bei 128 eV und einen bei 144 eV. Diese beiden Peaks sind ebenfalls im entfaltenen EELS-Spektrum der Probe FIB-E deutlich erkennbar, wobei sowohl ihre Lage als auch ihre Form den Hauptunterschied zu den EELS-Spektren des a-Si und der Phase Si-I in diesem Energiebereich darstellen (vgl. Abbildung 5.8). An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass vor allem bei den nicht entfaltenen EELS-Spektren die Probendicke einen starken Einfluss auf deren Form hat. Dies betrifft hauptsächlich den Anstieg der Intensität der EELS-Spektren ab einem Energieverlust von 110

5.2. EELS-Charakterisierung ausgewählter Si-Polymorphe

Tabelle 5.2: Auflistung der experimentell bestimmten, energetischen Lage der Peaks der Si-Hochdruckphasen. Die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Peakenergien beträgt 0,05 eV. Weiterhin sind die aus den DFT-Simulationen berechneten Energiedifferenzen der jeweiligen *s, d*-artigen pDOS aufgelistet, wobei 0 eV jeweils den ersten Peak repräsentiert.

Experiment			DFT-Berechnungen		
Peak	E (eV)	Differenz zu Peak B (eV)	Differenzen Si-III (eV)	Differenzen Si-XII (eV)	Differenzen Si-IV (eV)
A	101,3	-0,7			
B	102	0	0		
C	102,35	0,35	1,25		
D ₁	102,5	0,5			0
D ₂	102,9	0,9		0	0,88
D ₃	103,35	1,35			
E ₁	105,4	3,4	3,25	3,15	2,74
E ₂	106,15	4,15			
F	106,5	4,5	5,0	5,1	
G	108,35	6,35	6,6		
H	110,25	8,25		7,13	

eV und damit die Ausprägung der Peaks in diesem Bereich. Unterschiede in der Feinstruktur der L_1 -Kanten waren in den aufgenommen EELS-Spektren in Abbildung 5.13 nicht auflösbar. Jedoch zeigen alle EELS-Spektren für die L_1 -Kanten eine ähnliche E_t bei einem Energieverlust von 150 eV.

Eine Vergrößerung der ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten ist in Abbildung 5.14 gegeben. In diesem Bereich treten die deutlichsten Unterschiede zwischen den $L_{2,3}$ -Kanten mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen und den Referenzspektren des a-Si bzw. der Phase Si-I auf. Diese Unterschiede sind in Abbildung 5.14 mit Großbuchstaben markiert: Peak A entsteht vermutlich nur durch sich im spektroskopierten Volumen befindliches a-Si und/oder Si-I. Die Peaks B bis E₂ sind aufgrund ihrer Lage und ihrer Intensität eindeutig einer Si-Hochdruckphase zuzuordnen. Peak F existiert nur bei der Phase Si-I, während die EELS-Spektren mit Anteilen von Si-Hochdruckphasen bei diesem Energieverlust keine Erhöhung der Intensität zeigen. Im Gegensatz dazu könnte Peak G sowohl den Si-Hochdruckphasen als auch der Phase Si-I zugeordnet werden.

Die genaue energetische Lage der ermittelten Peaks ist in Tabelle 5.2 aufgelistet. Zusätzlich wurde die Differenz eines jeden Peaks zu Peak B berechnet und die erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.2 gegeben. In Abbildung 5.14 ist am Beispiel des EELS-Spektrums der Probe FIB-E zu sehen, dass eine Entfaltung mit dem *low loss* Spektrum die Feinstruktur verändern kann. Im nicht entfalteten EELS-Spektrum der Probe FIB-E existiert Peak C, während er im entfalteten EELS-Spektrum nicht mehr vorhanden ist. Es kann aber nicht eindeutig geklärt werden, ob dies ein Artefakt durch die mathematische Entfaltung oder aufgrund des *low loss* Spektrums physikalisch begründet ist. Deshalb ist zwar die Verwendung der nicht entfalteten EELS-Spektren für die Diskussion richtiger, andererseits können entfaltete und nicht entfaltete Spektren nicht einfach verglichen werden, da es durch die Entfaltung zu selektiven Verminde-

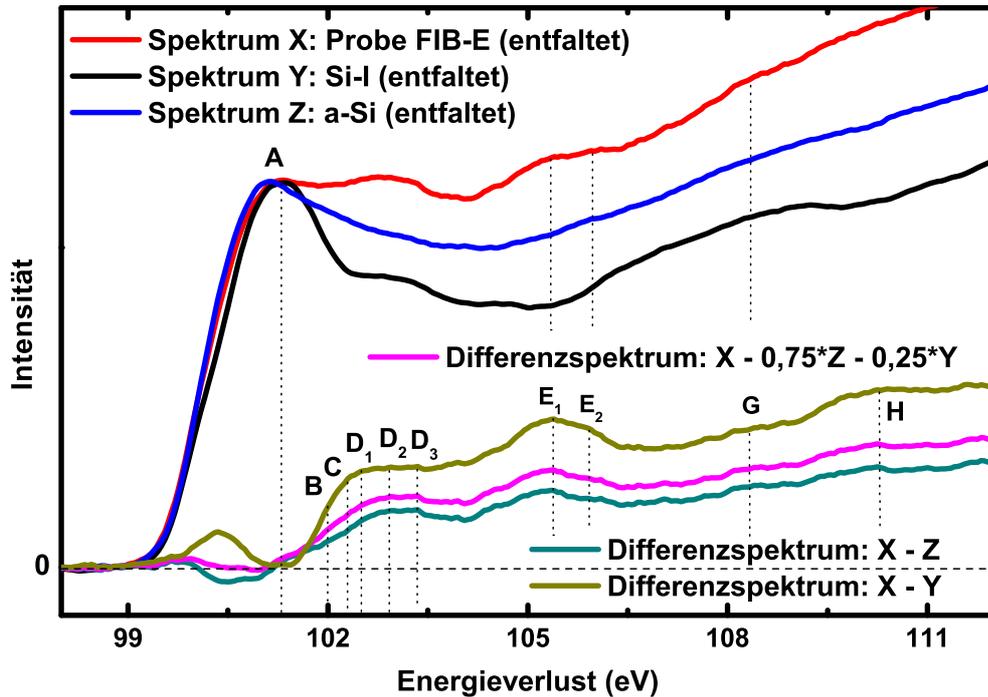


Abbildung 5.15: Drei verschiedene Differenzspektren um im EELS-Spektrum die Anteile der Si-Hochdruckphasen von den Anteilen des a-Si bzw. der Phase Si-I zu trennen.

rungen der Intensität im EELS-Spektrum kommen kann. Deshalb wurde nach Abwiegen der Vor- und Nachteile das entfaltete EELS-Spektrum der Probe FIB-E für die Bildung von Differenzspektren verwendet, welche in Abbildung 5.15 dargestellt sind. Die Idee hinter dem Differenzspektrum ist es, aus dem gemessenen EELS-Spektrum die Anteile des a-Si und/oder der Phase Si-I durch Subtraktion der entsprechenden Referenzspektren zu entfernen um ein EELS-Spektrum zu erhalten, das nur die Anteile der Si-Hochdruckphasen enthält und möglicherweise mit den DFT-Berechnungen vergleichbar ist. Zu diesem Zweck wurden die Intensitäten des entfalteten EELS-Spektrums der Probe FIB-E sowie der Referenzspektren des a-Si und der Phase Si-I so normiert, dass Peak A jeweils die gleiche Intensität aufweist.

In Abbildung 5.15 sind drei verschiedene Differenzspektren dargestellt: beim Ersten wurde vom entfalteten EELS-Spektrum der Probe FIB-E nur das Referenzspektrum des a-Si subtrahiert, beim Zweiten nur das Referenzspektrum der Phase Si-I und beim Dritten eine lineare Kombination aus beiden. Dabei wurden für die Differenzspektren sowohl die energetische Lage als auch die Bezeichnung der Peaks aus Abbildung 5.14 übernommen. Als Maß für die Güte des jeweiligen Differenzspektrums kann der Bereich zwischen 99 eV und 102 eV benutzt werden: Bei der alleinigen Subtraktion des Referenzspektrums des a-Si bleibt in diesem Bereich eine Intensitätsminimum übrig und bei der alleinigen Subtraktion des Referenzspektrums der Phase Si-I ein Peak. Hingegen führt die Subtraktion einer linearen Kombination beider Referenzspektren zu einem akzeptablen Ergebnis, genauer gesagt zu einer nahezu vollständigen Entfernung von

Peak A aus dem entfalteten EELS-Spektrum der Probe FIB-E. Dieser Sachverhalt bestätigt die zuvor getroffene Vermutung, dass Peak A nur durch Beiträge von sich im spektroskopierten Volumen befindlichem a-Si und/oder Si-I entsteht.

Ab einem Energieverlust von 102 eV zeigen alle drei Differenzspektren prinzipiell den selben Verlauf, auch wenn aufgrund der Unterschiede in der Feinstruktur der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I Variationen der Intensität auftreten. Das deutlichste Merkmal der Differenzspektren ist Peak E_1 (mit Schulter E_2) sowie eine erhöhte Intensität zwischen den Peaks B und D_3 . Diese tritt je nach Differenzspektrum als sehr breiter Peak oder als flaches Plateau auf. Ein weiteres Merkmal ist ein Peak bei 110 eV, welches als Peak H markiert ist. Peak G hat hingegen in allen Differenzspektren nur eine sehr schwache Ausprägung, wobei diese im Falle der alleinigen Subtraktion der Phase Si-I am schwächsten ist. Dies mag eine Andeutung dafür sein, dass im gemessenen EELS-Spektrum der Probe FIB-E der primäre Ursprung von Peak G das sich im spektroskopierten Probenvolumen befindliche Si-I ist.

In Tabelle 5.2 sind neben den experimentell ermittelten Energieverlusten der Peaks A bis H auch die Energiedifferenzen der markanten Peaks der berechneten s,d -artigen pDOS der Si-Hochdruckphasen aus Abbildung 5.11, bezogen jeweils auf den ersten Peak, angegeben. Die spezielle Art der Eintragung der Zahlenwerte aus den s,d -artigen pDOS erfolgte anhand folgender, aus dem Vergleich aller Werte abgeleiteter Feststellungen:

1. Die Energiedifferenz zwischen Peak A und Peak B (0,7 eV) passt zu keiner DFT-Berechnung der Si-Hochdruckphasen. Zwar zeigt die Phase Si-IV zwischen seinen ersten beiden Peaks eine Energiedifferenz von 0,88 eV, jedoch ist es aus mehreren Gründen eher unwahrscheinlich, dass diese beiden Peaks der Phase Si-IV zuzuordnen sind: Erstens wurde bereits gezeigt, dass während der Spektrenaufnahme im 2D-Datensatz die E_t benachbarter Spektren nahezu konstant bleibt, was dafür spricht, dass Peak A dem a-Si oder der Phase Si-I zuzuordnen ist. Zweitens könnte bei einer Zuordnung der Peaks A und B zur Phase Si-IV das Auftreten der Peaks E_1 und E_2 nicht erklärt werden und drittens konnte am Beispiel der Phase Si-I in Abbildung 5.10 gezeigt werden, dass die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Peaks im experimentell ermittelten Spektrum eher größer sind als in der berechneten s,d -artigen pDOS. Der Ausschluss der Phase Si-IV als Ursache für Peak A ist ein weiteres Indiz dafür, dass Peak A nur durch Anteile von a-Si und/oder der Phase Si-I im spektroskopierten Volumen entsteht.
2. Die Energiedifferenzen zwischen Peak B, Peak D_3 und Peak E_1 passen zu den berechneten Werten der Phase Si-III.
3. Die Energiedifferenzen zwischen Peak D_2 , Peak E_2 und Peak G passen zu den berechneten Werten der Phase Si-XII.
4. Die Energiedifferenzen zwischen Peak D_1 , Peak D_3 , Peak E_1 und Peak E_2 passen zu den berechneten Werten der Phase Si-IV.

Anhand dieser Feststellungen sind nun sehr gut die Feinstrukturen der nicht entfalteten EELS-Spektren in Abbildung 5.14 erklärbar. Das EELS-Spektrum der Probe SIPW zeigt deutlich die Peaks B, D_2 , E_1 und E_2 , was für die primäre Präsenz der Phasen Si-III und Si-XII (abgesehen vom a-Si bzw. Si-I) im spektroskopierten Probenvolumen spricht. Dieses Ergebnis geht konform mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.2, bei denen in den Beugungsbildern dieser Probe ebenfalls hauptsächlich die Phasen Si-III und Si-XII nachgewiesen wurden. Die EELS-Spektren der Proben FIB-E und FIB-R zeigen am deutlichsten die Peaks D_1 , D_3 , E_1 und E_2 , wodurch sich im

spektroskopierten Volumen neben a-Si und Si-I primär die Phase Si-IV befindet. Interessanterweise stimmt auch diese Interpretation mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1 (vgl. Abbildung 5.1) überein, bei denen in den Beugungsbildern dieser beiden Proben primär die Phasen Si-IV und Si-XIII nachgewiesen wurden. Eine Interpretation des Einflusses der Phase Si-XIII auf die EELS-Spektren der Proben FIB-E und FIB-R kann leider nicht erfolgen, da für diese Phase keine vergleichbaren Berechnungen der s, d -artigen pDOS vorliegen. Da die Phasen Si-IV und Si-XIII aber immer koexistieren, ist sehr stark zu vermuten, dass sich deren Beiträge in den aufgenommenen EELS-Spektren so überlagern, dass der breite Peak zwischen den Markierungen C und D₃ entsteht. Möglicherweise entsteht auch Peak C erst durch das Auftreten der Phase Si-XIII im spektroskopierten Volumen. An dieser Stelle soll noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass bei keiner Probe das reine EELS-Spektrum einer Si-Hochdruckphase aufgenommen werden konnte, sondern vielmehr immer eine Mischung verschiedener Phasen spektroskopiert wurde.

Unter Berücksichtigung der spektroskopischen Ergebnisse und der Zuordnung der Peaks aus den EELS-Spektren zu den Peaks aus den s, d -artigen pDOS, können die E_t der L_{2,3}-Kanten der Si-Hochdruckphasen Si-III, Si-IV und Si-XII abgeschätzt werden. Zunächst zeigen die Ergebnisse der EELS-Untersuchungen, dass alle Si-Hochdruckphasen eine größere E_t aufweisen als die Phase Si-I. Unter Verwendung der jeweiligen Energiedifferenz zwischen dem ersten Peak und der Energie bei ungefähr einem Viertel der Höhe jenes ersten Peaks (E_t) aus den s, d -artigen pDOS der Si-Hochdruckphasen sowie den Werten aus Tabelle 5.2 lassen sich folgende Kantenenergien abschätzen:

$$\text{Si-III } E_t = 100,7 \pm 0,05 \text{ eV}$$

$$\text{Si-IV } E_t = 101,5 \pm 0,05 \text{ eV}$$

$$\text{Si-XII } E_t = 101,6 \pm 0,05 \text{ eV}$$

Eine letzte Anmerkung betrifft die Tatsache, dass eine Oxidation des Siliziums im EELS-Spektrum der L_{2,3}-Kanten der Phase Si-I ebenfalls zum Auftreten zusätzlicher Intensitäten im Bereich von 100 eV bis 108 eV führen kann. Während das stöchiometrische SiO₂ einen ersten Peak bei circa 104 eV zeigt (vgl. Abbildung 7.6d), haben Untersuchungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachgewiesen, dass die Präsenz von substöchiometrischem Siliziumoxid SiO_x ($0 < x < 2$) in Peaks zwischen 100 eV und 104 eV resultiert [123]. Jedoch kann die Oxidation der untersuchten Proben aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden: Einerseits zeigen die präsentierten Beugungsbilder keinerlei Anzeichen für eine massive Oxidation der Proben, die sich in einer starken Ausprägung von diffuser, ringförmig angeordneter Intensität äußern würde. Andererseits ist SiO_x immer eine Mischung aller möglichen Valenzen Si¹⁺ bis Si⁴⁺. Dies bedeutet, dass im EELS-Spektrum der Si L_{2,3}-Kanten auf jeden Fall die für SiO₂ typischen Intensitäten auftreten müssen (vgl. [124]). Da dies aber in den aufgenommenen EELS-Spektren der Proben SIPW, FIB-E und FIB-R nicht der Fall ist, wird SiO_x als Ursache für die spektroskopierten Variationen der ELNES der Si L_{2,3}-Kanten ausgeschlossen.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde nachgewiesen, dass eine elektronentransparente Präparation von Si-Hochdruckphasen möglich ist. Es wurde gezeigt, dass in diesen Phasen kristallisierte Strukturen

auch noch in ultradünnen Probenbereichen mit Dicken zwischen 40 nm und 80 nm existieren können, wobei die durchschnittliche Größe der Kristallite zwischen 10 nm und 20 nm liegt. Erst diese Tatsache ermöglicht die Untersuchung der Feinstruktur der Si $L_{2,3}$ -Kanten mit EELS bei einer Beschleunigungsspannung im STEM von 100 kV.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurden Untersuchungen mit Elektronenbeugung und HTEM präsentiert, die einerseits eindeutig die Existenz von Si-Hochdruckphasen in den präparierten Proben aufzeigen und andererseits eine erste Aussage über die Zusammensetzung der einzelnen Proben geben: Während im durchstrahlten Probenvolumen stets a-Si und die Phase Si-I nachgewiesen werden konnten, zeigten die Proben FIB-E und FIB-R primär zusätzliche Beugungsreflexe der Phasen Si-IV und Si-XIII. Im Gegensatz dazu zeigte die Probe SIPW hauptsächlich zusätzliche Beugungsreflexe der Phasen Si-III und Si-XII. Die Erklärung hierfür ist in der unterschiedlichen Probenpräparation zu suchen: Während bei der Probe SIPW die diskontinuierliche Ionendünnung zur Anwendung kam, erfolgte die Präparation der anderen beiden Proben über standardisierte FIB-Verfahren mit kontinuierlicher Ionendünnung. Dabei entstand eine derartige thermische Belastung der Proben, dass eine Umwandlung der Phasen Si-III und Si-XII in die Phasen Si-IV bzw. Si-XIII erfolgte. Es ist jedoch anzumerken, dass die FIB-Präparation nicht zwangsläufig zur Entstehung der Phasen Si-IV und Si-XIII führen muss: Als ein weiteres Resultat der Untersuchungen ist der Erkenntnisgewinn zu sehen, dass auch bei der FIB-Präparation die thermische Belastung der Proben nicht zu vernachlässigen ist. Dies bedeutet, dass für eine adäquate Präparation von Si-Hochdruckphasen enthaltenden Proben in der FIB ebenfalls ein diskontinuierliches Ionenmühlen angewandt werden sollte.

Der zweite Abschnitt dieses Kapitels behandelte die EELS-Untersuchungen der Si-Hochdruckphasen. Hierfür wurde zunächst eine eigens neu entwickelte Methode zur Bestimmung von Referenzspektren des a-Si und der Phase Si-I vorgestellt, mit der trotz der großen Intensitätsunterschiede zwischen dem ZLP und den Si $L_{2,3}$ -Kanten deren E_t exakt bestimmt werden kann. Die hohe Güte der entwickelten Methode konnte anhand der Phase Si-I durch den Vergleich der eigenen Ergebnisse mit den Resultaten von *Batson* nachgewiesen werden [90]. Anhand dieser Methode erfolgte zudem die exakte experimentelle Bestimmung der E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si. Obwohl die Kantenenergie der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmen ($E_t = 99,82 \pm 0,04$ eV), zeigen dennoch beide Phasen große Unterschiede in der kantennahen Feinstruktur, so dass sie beide anhand der EELS-Spektren der Si $L_{2,3}$ -Kanten eindeutig unterscheidbar sind.

Anschließend erfolgte mittels der DFT die Berechnung der s,d -artigen pDOS für die Phasen Si-I, Si-III, Si-IV und Si-XII. Unter Verwendung des experimentell ermittelten Referenzspektrums der Phase Si-I wurde nachgewiesen, dass die berechnete s,d -artige pDOS nahezu dem EELS-Spektrum der Si $L_{2,3}$ -Kanten entspricht. Somit erfolgte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die Präsentation von berechneten EELS-Spektren der $L_{2,3}$ -Kanten der Hochdruckphasen Si-III, Si-IV und Si-XII.

Der letzte Teil dieses Kapitels präsentierte die experimentell aufgenommenen $L_{2,3}$ -Kanten der Phasen Si-III, Si-IV und Si-XII. Nachdem in den aufgenommenen EELS-Spektren die Anteile der Si-Hochdruckphasen von den Anteilen des a-Si bzw. der Phase Si-I getrennt wurden, erfolgte die Diskussion der resultierenden Feinstruktur. Je nach energetischer Lage der einzelnen Peaks der ELNES konnten die Phasen Si-III, Si-IV und Si-XII unterschieden werden. Letztlich erfolgte eine Abschätzung der jeweiligen E_t der $L_{2,3}$ -Kanten der Hochdruckphasen Si-III, Si-IV und Si-XII, die im Vergleich zur Phase Si-I (bzw. zum a-Si) zu höheren Energieverlusten verschoben sind.

6 Erzeugung von Si-Hochdruckphasen mittels fs-Laserpulsen

In den letzten Jahren wurde die Strukturierung von Si-Oberflächen durch Ablation mit ultrakurzen Laserpulsen intensiv studiert [10, 14, 15, 125–136]. Oberflächensensitive Charakterisierungsmethoden zeigten in Abhängigkeit von der Laserfluenz (\approx Pulsenergie/beleuchtete Fläche) eine große Vielfalt an Mustern. Bei vergleichsweise niedrigen Fluenzen wurden parallele, regelmäßige Modulationen der Oberfläche beobachtet. Diese waren senkrecht zur Polarisationsrichtung des Laserlichtes ausgerichtet und wiesen Strukturgrößen, die deutlich kleiner als die Wellenlänge des Lasers sind, auf. Eine Erhöhung der Laserfluenz erzeugte komplexere und gröbere Muster [15, 132, 133, 135, 136]. Interessanterweise korrelieren diese Modulationen nicht einfach linear mit dem Intensitätsprofil des Lasers: Sie erfolgen schrittweise, so dass das Phänomen der Periodenverdopplung auftritt [136], welches typisch für eine Strukturbildung bei nichtlinearer Dynamik ist. Diese regelmäßigen, periodischen und durch den Beschuss mit fs-Laserpulsen erzeugten Oberflächenstrukturen werden als LIPSS (engl.: *light induced periodic surface structures*) oder auch als Rippeln bezeichnet.

Es ist in der Literatur inzwischen akzeptiert, dass die Bildung der LIPSS das Resultat einer nichtlinearen Selbstorganisation aus einer Instabilität des Materials heraus ist. Dabei ist diese Instabilität das Resultat des schnellen Energieeintrags durch die fs-Laserpulse und der Auflösung der Oberfläche während der Ablation [130, 131]. Es konnte durch numerische Simulationen [137–140] und zeitaufgelöste Röntgendiffraktometrie [141, 142] gezeigt werden, dass nach dem eingefallenen Laserpuls das bestrahlte Material innerhalb weniger Picosekunden in eine Nichtgleichgewichtsinstabilität gebracht wird. Der Verlust der Fernordnung geht einher mit einem weicherem Zustand des Materials, der aber verschieden von dem einer Flüssigkeit nach dem Schmelzen ist. Die anschließende Relaxation ist viel schneller als irgend ein thermodynamischer Gleichgewichtsprozess. Dies führt zu einer selbstorganisierten Strukturbildung, die nicht zwangsläufig an die originale Struktur vor der Wechselwirkung gekoppelt ist.

Bei einer nichtlinearen Dynamik des Systems wird die Strukturbildung, die über die Generation und die Relaxation solcher Instabilitäten abläuft, durch eine positive Rückkopplung während dem fortlaufenden Beschuss gefördert, was letztlich in einer wachsenden Nichtlinearität dieses Effektes resultiert [143]. Zunächst werden erste regelmäßige, periodische Strukturen geformt. Anschließend resultiert die kontinuierliche Rückkopplung typischerweise in einer nichtlinearen Vergrößerung und einer steigenden Komplexität der Strukturen.

Eine besondere Eigenschaft von durch fs-Laserpulse erzeugten Strukturen ist, dass, im Gegensatz zur klassischen nichtlinearen Dynamik, der Instabilität die Energie nicht kontinuierlich sondern in separierten Energiepulsen zugeführt wird. Das macht das Konzept einer positiven Rückkopplung komplizierter, da sich das System zwischen den Laserpulsen frei entwickeln könnte. Trotzdem konnten mehrere Anzeichen für solch eine Rückkopplung in vergangenen Experimenten beobachtet werden: Größe und Komplexität der Strukturen variieren im Allgemeinen innerhalb des bestrahlten Gebietes, von fein und regelmäßig am Rand bis grob und komplex in der Mitte des Kraters [15, 130, 144, 145]. Bei Betrachtung des typischen Profils

des Laserstrahls wäre zu vermuten, dass die Rückkopplung stärker bei höheren lokalen Intensitäten sein sollte. Andere Beobachtungen deuten aber an, dass die LIPSS sich auch durch eine Steigerung der Anzahl der fs-Laserpulse entwickeln [131, 136]. Die Kombination dieser Beobachtungen suggeriert schließlich, dass die Rückkopplung von der angewandten Laserfluenz abhängt.

Bei Betrachtung all dieser Ergebnisse erscheint die Annahme vernünftig, dass jeder fs-Laserpuls nicht einzeln und unabhängig wirkt, sondern zum Effekt des vorhergegangenen Laserpulses beiträgt. Unter Berücksichtigung der eben beschriebenen Vorstellungen der Strukturbildung, d. h. das der fs-Laserpuls und die durch ihn ausgelöste Ablation zu einem Nichtgleichgewichtszustand des Materials führen, würde diese Annahme bedeuten, dass der nachfolgende fs-Laserpuls auf das von seinem Vorgänger erzeugte weiche Material trifft und somit die fs-Laserpulse auf eine kollektive Art und Weise agieren.

Jedoch erfolgten bisher nur wenige Charakterisierungen, die auf die innere Struktur der LIPSS abzielen. REM-Untersuchungen an Querschnitten zeigten schmale Gräben mit einem sehr hohem Aspektverhältnis zwischen breiten, nahezu flachen Plateaus [10, 14, 129, 134]. Erste TEM-Untersuchungen ergaben, dass eine Transformation der Phase Si-I in a-Si erfolgt [10, 11, 146–149] und dass unter bestimmten Bedingungen auch eine Rekristallisation von a-Si möglich ist [150]. Die Entstehung von a-Si nach dem Beschuss mit fs-Laserpulsen wurde durch Charakterisierungen mit Raman-Spektroskopie bestätigt, bei denen aber auch zusätzlich die Entstehung von Si-Hochdruckphasen im Ablationskrater nachgewiesen wurde [15, 128].

Deshalb sind LIPSS aus mehreren Gründen interessant für diese Arbeit: Zum einen ist die Erweiterung des Wissens über die atomare Struktur in Abhängigkeit von der Tiefe des modifizierten Gebietes ein wichtiger Schlüssel für ein besseres Verständnis der durch die fs-Laserpulse verursachten Vorgänge. Dazu zählt auch, dass mit strukturellen Charakterisierungen ein besseres Verständnis der Rolle der positiven Puls-zu-Puls-Rückkopplung während der Strukturbildung durch die ultra-schnelle Laserablation erreicht werden kann. Zum anderen könnte die auf Nanometer genaue Lokalisierung der Si-Hochdruckphasen in den LIPSS einen tieferen Einblick in die während der Strukturbildung ablaufenden Prozesse erlauben. Dabei ist aber auch eine Aufdeckung der ablaufenden Mechanismen, die zur Entstehung der Si-Hochdruckphasen beim mehrfachen Beschuss mit fs-Laserpulsen führen, von größtem Interesse.

6.1 Erzeugung von LIPSS

Die Herstellung der LIPSS erfolgte an der Brandenburgischen TU Cottbus in einer Kooperation mit dem Lehrstuhl von Prof. Dr. Reif. Linear polarisierte Laserpulse eines verstärkten Ti:Sa-Lasersystems ($\lambda = 798$ nm) wurden benutzt, um Bereiche der Oberfläche eines kommerziell erhältlichen Si(100) Wafers zu strukturieren. Dabei wurde der Laserstrahl unter nahezu senkrechtem Einfall mit einer Sammellinse (Fokuslänge 300 nm) auf einen Fleck des Durchmessers $100 \mu\text{m}$ fokussiert. Beim Laserbeschuss befanden sich die jeweiligen Proben in einer UHV-Kammer (Basisdruck 10^{-9} mbar). Unter Verwendung einer CCD-Kamera (Spirion), die in der Fokusebene positioniert wurde, konnte das nahezu Gauss-förmige Intensitätsprofil des fokussierten Laserstrahls abgebildet werden. Dabei betrug die Halbwertsbreite des Strahls ca $50 \mu\text{m}$. Die Experimente wurden im Multischussmodus (n auf 1) durchgeführt, d.h. es wurden n Pulse auf einen Punkt geschossen. Die jeweilige Intensität des Lasers wurde passiv durch Polarisationsoptiken einjustiert und die Anzahl der Pulse wurde präzise durch einen elektromechanischen Shutter kontrolliert. Für die Charakterisierungen wurde mehrere Proben hergestellt, wobei ein-

Tabelle 6.1: Übersicht der Beleuchtungsparameter der in Abbildung 6.1 dargestellten Proben.

Laserspot	Intensität (10^{12} Wcm^{-2})	Pulsanzahl	Frequenz (Hz)	Pulsdauer (fs)
Abb. 6.1a	1,1	1000	1000	80
Abb. 6.1b	1,6	1000	1000	80
Abb. 6.1c	1,1	1000	100	100
Abb. 6.1d	1,6	20000	1000	80

zelne Beleuchtungsparameter (u.a Intensität) variiert wurden. Aus der Gesamtmenge aller Proben wurden 4 zur Präsentation in dieser Arbeit ausgewählt. Ihre Beleuchtungsparameter sind in Tabelle 6.1 gegeben und die entsprechenden REM-Aufnahmen der entstandenen Strukturen in Abbildung 6.1. Die 4 Proben wurden so ausgewählt, dass sie untereinander anhand von mindestens 2 der 4 Parameter vergleichbar sind. Die Intensität des Lasers (Laserfluenz/Pulsdauer) wurden bei allen Proben jeweils so gewählt, dass sie unter der Ablationsschwelle des Siliziums ($I_{th} = 2 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ [12]) lag. In den Teilabbildungen 6.1a-d ist deutlich zu erkennen, dass die Wahl der Beleuchtungsparameter einen starken Einfluss auf die Form, die Tiefe und die Ausdehnung des gesamten Ablationskraters hat. Ebenso werden die Form, die Größe und die Periodizität der LIPSS durch diese Wahl festgelegt [151]. Das modifizierte Gebiet in Abbildung 6.1c zeigt regelmäßige, periodische Oberflächenstrukturen. Am Rand des Kraters sind schmale, parallele LIPSS mit einer hohen Periodizität sichtbar, die senkrecht zum elektrischen Feldvektor des eingefallenen Laserstrahls stehen. In Richtung der Mitte des Kraters, d. h. hin zu höheren Laserintensitäten, wird das Muster gröber und komplexer. Die Form der LIPSS variiert ebenfalls beim Vergleich der Kratermitte und des Kraterandes. Die augenscheinliche Asymmetrie des Kraters kann mit einer leichten Abweichung vom senkrechten Einfall des Laserstrahls begründet werden. Die dadurch geringere Intensität an den horizontalen Bereichen des Kraters führt zu feineren LIPSS, welche typisch für geringere Intensitäten sind [136]. Das Niveau der Oberfläche des Kraters erscheint nahezu konstant. Im Vergleich dazu zeigt der Krater in Abbildung 6.1a deutlich gröbere Strukturen, wobei hier nur die Wiederholungsrate der Pulse (Frequenz) um den Faktor 10 erhöht wurde. Dadurch wurde bei gleicher Anzahl der Laserpulse mehr Energie in das System eingebracht, was zu einer stärkeren Ablation des Si-Materials führte. Die ist auch daran zu erkennen, dass der Krater in Abbildung 6.1a in seiner Mitte eine kleine Vertiefung aufweist. Auch bei diesem Krater variieren Form und Größe der LIPSS beim Vergleich von Kratermitte und Kraterand. Der Krater in Abbildung 6.1b zeigt die gleichen Eigenschaften wie der Krater in Abbildung 6.1a mit Ausnahme zweier Unterschiede: Da bei der Erzeugung dieses Kraters die Laserleistung pro Puls um ca 50 % erhöht war, fand eine deutlich umfangreichere Ablation des Si-Materials in der Kratermitte statt, d. h. er ist deutlich tiefer. Weiterhin führte der höhere Energieeintrag auch zu einer größeren lateralen Ausdehnung der Oberflächenmodifikationen, was an der hellen Korona um den Krater erkennbar ist. Das Ergebnis einer deutlichen Erhöhung der Anzahl der Pulse ist in Abbildung 6.1d dargestellt. Abgesehen davon, dass der Krater die größte laterale Ausdehnung aufweist, besitzt er nur noch einen schmalen Randbereich in dem periodisch angeordnete Strukturen auftreten. Im größten Teil des Kraters erfolgte eine massive Ablation des Si-Materials, was sich in tiefen Schluchten äußert. Weiterhin ist die Korona bei diesem Krater größer als beim Krater in Abbildung 6.1b.

kürzerer Zeit zwischen zwei Laserpulsen die akkumulierte Strahlungs-dosis erhöht wird [152]. Dennoch ist auch bei Zeiten von 1 s zwischen zwei Pulsen die positive Rückkopplung im System immer noch spürbar.

- Eine weitere Erhöhung der Laserleistung führt zu einer stärkeren Ablation des Si-Materials und zur Ausbildung von Vertiefungen im Krater.
- Eine gleichzeitige Erhöhung der Anzahl der Pulse führt zu tiefen Löchern in der Si-Oberfläche.

Jedoch wurden diese 4 Krater noch aus einem weiteren Grund ausgesucht: Alle 4 weisen im strukturierten Gebiet einen vergleichsweise hohen Anteil an Si-Hochdruckphasen auf. Die Abbildungen 6.1e und Abbildung 6.1f zeigen Raman-Spektren von den 4 dargestellten Kratern, wobei ihre jeweilige Aufnahme-position in den einzelnen Teilabbildungen in Abbildung 6.1 gekennzeichnet ist. Außerhalb des strukturierten Gebietes, z. B. im Bereich der Korona, konnten mit Raman-Spektroskopie keine Si-Hochdruckphasen nachgewiesen werden. Raman-Spektren aus dem Gebiet der Korona zeigen jedoch geringe Intensitäten von a-Si.

Mit Ausnahme von Spektrum 2 aus dem Krater in Abbildung 6.1d zeigen alle Raman-Spektren deutlich die zur Phase Si-I gehörende Raman-Linie bei 520 cm^{-1} (vgl. Tabelle 3.1). Spektrum 2 aus dem Krater in Abbildung 6.1d zeigt hingegen neben großen Anteilen von a-Si (breite Peaks bei 300 cm^{-1} , 390 cm^{-1} und 470 cm^{-1}) einen kleinen Doppelpeak bei 500 cm^{-1} und 520 cm^{-1} . Daraus kann geschlussfolgert werden, dass in diesem Bereich sehr wahrscheinlich kleine Mengen der Phase Si-IV entstanden sind (vgl. [153]). Weiterhin heben sich zwei weitere Raman-Spektren hervor: Spektrum 3 aus dem Krater in Abbildung 6.1c und Spektrum 3 aus dem Krater in Abbildung 6.1d. Diese zeigen einen starken Peak bei 480 cm^{-1} und einen kleineren Peak bei 280 cm^{-1} . *Kouteva-Arguirova et al.* interpretierten den Peak bei 480 cm^{-1} als ein Anzeichen für das Auftreten der Phase Si-IV [153]. Beim Vergleich mit Tabelle 3.1 ist auch die Schlussfolgerung zulässig, dass die Phase Si-XII erzeugt wurde. Jedoch wäre in diesem Fall zu erwarten, dass im Raman-Spektrum auch die Peaks bei 350 cm^{-1} und 397 cm^{-1} sehr deutlich sichtbar sind. Da dies aber nicht zutrifft und die Berechnungen von *Piltz et al.* für die Phase Si-IV Raman-Linien zwischen 500 cm^{-1} und 520 cm^{-1} voraussagen [31], liegt die Vermutung nahe, dass diese beiden Raman-Spektren die Phase Si-XIII repräsentieren [51, 53, 54].

Alle anderen Raman-Spektren zeigen Intensitäten der Phasen Si-III und Si-XII, was an deren charakteristischen Peaks bei 180 cm^{-1} , 350 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 435 cm^{-1} und 465 cm^{-1} zu erkennen ist. Die geringfügigen Abweichungen der in den in Abbildung 6.1 dargestellten Raman-Spektren zu den in Tabelle 3.1 angegebenen Werten sind durch entsprechende Verspannungen in den LIPSS bedingt.

6.2 Untersuchung von Querschnitten der LIPSS

Im Anschluss an die Charakterisierung der Oberflächenstrukturen und den Nachweis von Si-Hochdruckphasen mittels Raman-Spektroskopie erfolgte die Präparation von elektronentransparenten Querschnitten mittels FIB (vgl. Abschnitt 4.1.2). In Abbildung 6.2 ist die FIB-Präparation der Lamellen am Beispiel des Kraters aus Abbildung 6.1c dargestellt. Die REM-Aufnahme in Abbildung 6.2a zeigt hierbei die bereits freigelegten Lamellen kurz vor der endgültigen Entnahme aus der Probe. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wurden an zwei verschiedenen Stellen des Kraters Lamellen heraus präpariert: Die eine Lamelle soll Informationen über die Kratermitte mit den großen LIPSS liefern, die andere Lamelle entstammt dem Krater-rand.

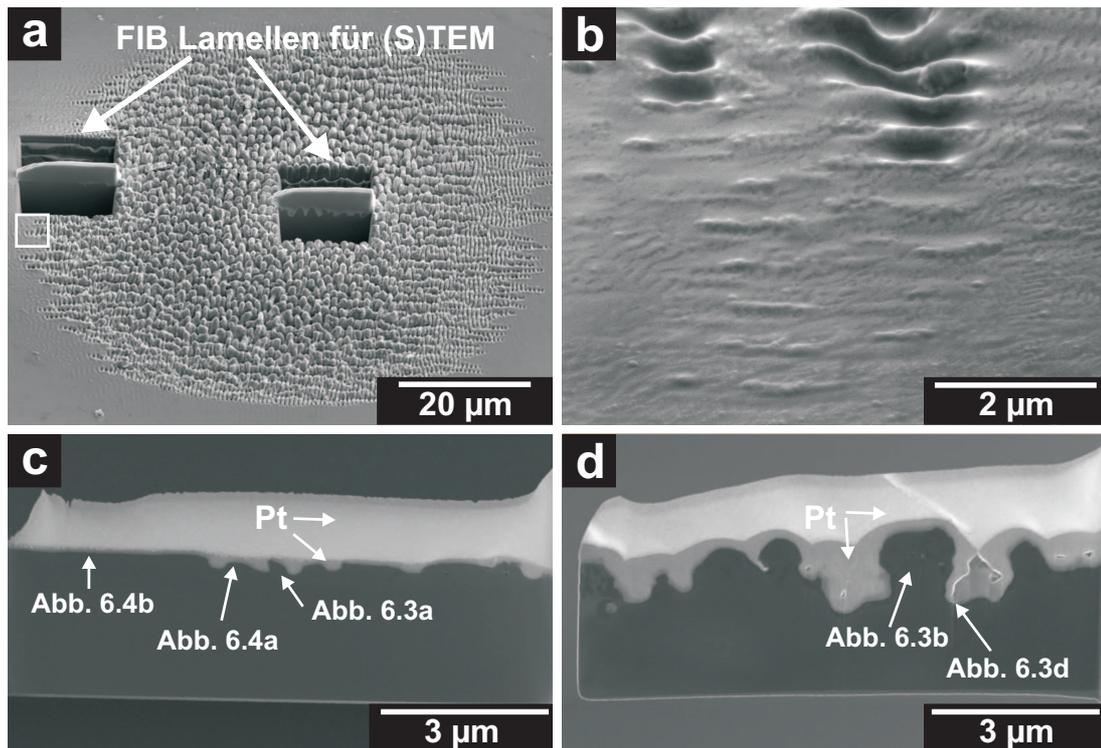


Abbildung 6.2: (a) Darstellung der FIB-Präparation von Querschnitten aus dem Krater in Abbildung 6.1c, wobei Übersichten der präparierten Lamelle vom Rand (Abb. c) und der Lamelle aus der Mitte (Abb. d) zu sehen sind. Die jeweiligen Positionen, an denen die nachfolgenden TEM-Bilder aufgenommen wurden, sind in den Übersichten markiert. (b) zeigt eine Vergrößerung des in (a) mit dem weißen Quadrat markierten Bereiches, in der die Verwellungen der Oberfläche außerhalb des Ablationskraters deutlich zu erkennen sind.

Beide Lamellen wurden auf eine Zieldicke von 100 nm präpariert. Abbildung 6.2b zeigt eine vergrößerte REM-Aufnahme des Kraterandes, die bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV aufgenommen wurde um einen maximalen Topographiekontrast zu erhalten. Ähnlich wie bei den Kratern, die bei den höheren Intensitäten erzeugt wurden, konnten auch hier kleine Oberflächenmodifikationen gefunden werden, die außerhalb des eigentlichen Kraters auftreten. Die Modifikationen der Oberfläche in der Nähe des Kraterandes sind durch sehr tiefe Gräben zwischen den einzelnen LIPSS gekennzeichnet. Direkt am Rand sind nur noch Reihen von Löchern in der Oberfläche sichtbar, die sich unter Beibehaltung der Periodizität außerhalb des Kraters als seichte Hügel über der unveränderten Oberfläche fortsetzen. Abbildung 6.2b zeigt zudem, dass die Löcher und die Hügel von winzigen Oberflächenwellungen, die verschiedenste Orientierungen zu den LIPSS aufweisen, umgeben sind. Raman-Spektren dieses Bereiches zeigten kein Präsenz von Si-Hochdruckphasen, dafür aber geringe Intensitäten des a-Si. Dies stützt die Annahme, dass die LIPSS durch die Selbstorganisation von Oberflächeninstabilitäten entstehen [130, 131].

Abbildung 6.2c und Abbildung 6.2d zeigen REM-Aufnahmen der Querschnitte von den Positionen, die in Abbildung 6.2a angedeutet sind. Abbildung 6.2c repräsentiert die Lamelle vom

Kraterrand und Abbildung 6.2d die Lamelle aus der Kratermitte. Im unteren Teil der Lamellen ist jeweils das Silizium inklusive der LIPSS zu sehen. Darüber befinden sich die Pt-Opferschichten, die durch den wechselnden Kontrast gut unterscheidbar sind. Beim Vergleich der beiden Lamellen wird der starke Unterschied in Größe, Form und der Periodizität von sowohl den LIPSS als auch den Gräben, die in den REM-Untersuchungen der Oberfläche bereits festgestellt wurden, bestätigt. Zusätzlich sind in den Abbildungen 6.2c und 6.2d die Positionen markiert, an denen die HTEM-Aufnahmen in den Abbildungen 6.3 und 6.4 aufgenommen wurden.

6.2.1 Innere Struktur der LIPSS

VS-TEM Aufnahmen von zwei verschiedenen Rippeln, jeweils einer von den beiden Lamellen in Abbildung 6.2, sind in den Abbildungen 6.3a und 6.3b dargestellt. Im oberen Teil beider Aufnahmen sind jeweils die Pt-Opferschichten sichtbar. Der Rippel in Abbildung 6.3b besteht hauptsächlich aus stark deformierten Bereichen, die in Richtung seiner Basis in kristallines Silizium (c-Si) übergehen. Der Rippel in Abbildung 6.3a zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei jeweils der obere Teil am stärksten deformiert ist. Weiterhin zeigen die dunklen Linien an den Basen der Rippeln, dass starke Verspannung auftritt. Diese können aber zumindest teilweise auch durch die geringe Dicke der Lamellen verursacht sein. Beide Aufnahmen zeigen Bereiche mit hellerem Kontrast im Bereich der Flanken der Rippeln, die aber nicht dem Pt zugeordnet werden können. Deswegen erfolgten Untersuchungen dieser Bereiche mit HTEM um weitere Informationen über die vorliegende Struktur zu erhalten. Abbildung 6.3d zeigt eine repräsentative Aufnahme, die an der in Abbildung 6.3b angedeuteten Position aufgenommen wurde. Abbildung 6.3d kann in drei Bereiche unterteilt werden: der untere Teil besteht aus kristallinem Silizium, in dem Stapelfehler und Mikrozwillinge auftreten. Im oberen Teil zeigt die HTEM-Aufnahme die Pt-Schicht, im mittleren Teil befindet sich eine ungefähr 60 nm dicke, amorphe Schicht. Da die Strukturierung der Si-Oberfläche unter UHV-Bedingungen erfolgte und somit die Bildung von Siliziumoxid nahezu ausgeschlossen ist, besteht diese amorphe Schicht vermutlich aus a-Si. Diese Vermutung konnte anschließend in EELS-Untersuchungen anhand der ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten bestätigt werden. Die Grenzfläche zwischen dem c-Si und dem a-Si ist nicht atomar glatt. Vielmehr wird in der HTEM-Aufnahme eine Übergangsregion ersichtlich, in der beide Phasen koexistieren. An der Grenzfläche zwischen dem a-Si und der ersten Pt Opferschicht konnte weder mit HTEM noch mit EELS die Existenz von Siliziumoxid nachgewiesen werden. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Entstehung dieser a-Si Bereiche nicht durch die FIB-Präparation der Lamellen verursacht wurde, da die erste Pt-Opferschicht extra deshalb bei geringen Energien abgeschieden wurde.

Für die Lokalisierung der Si-Hochdruckphasen ist die nanoskopische Struktur der deformierten Bereiche der LIPSS von starkem Interesse, da dort der wahrscheinlichste Ort für deren Vorkommen ist. Abbildung 6.3c zeigt eine repräsentative HTEM-Aufnahme vom deformierten Bereich des Rippels in Abbildung 6.3b. Es treten primär Zwillinge und Stapelfehler (und damit auch Versetzungen) auf, die deutlich an den parallel laufenden Linienkontrasten zu erkennen sind. Beugungsbilder dieses Bereiches bestätigen durch das Auftreten zusätzlicher Reflexe die so entstandene Übergitterstruktur (vgl. [72]). Zudem konnten in den HTEM-Aufnahmen Körner unterschiedlichster Orientierung abgebildet werden. An der Oberfläche der Rippeln konnten mit EELS weder a-Si noch Siliziumoxid nachgewiesen werden. Diese Tatsache wird durch die VS-TEM Aufnahmen in den Abbildungen 6.3a und 6.3b unterstützt, in denen ein dem a-Si entsprechender Kontrast nur im Bereich der Flanken der LIPSS auftritt. Abbildung 6.4a zeigt

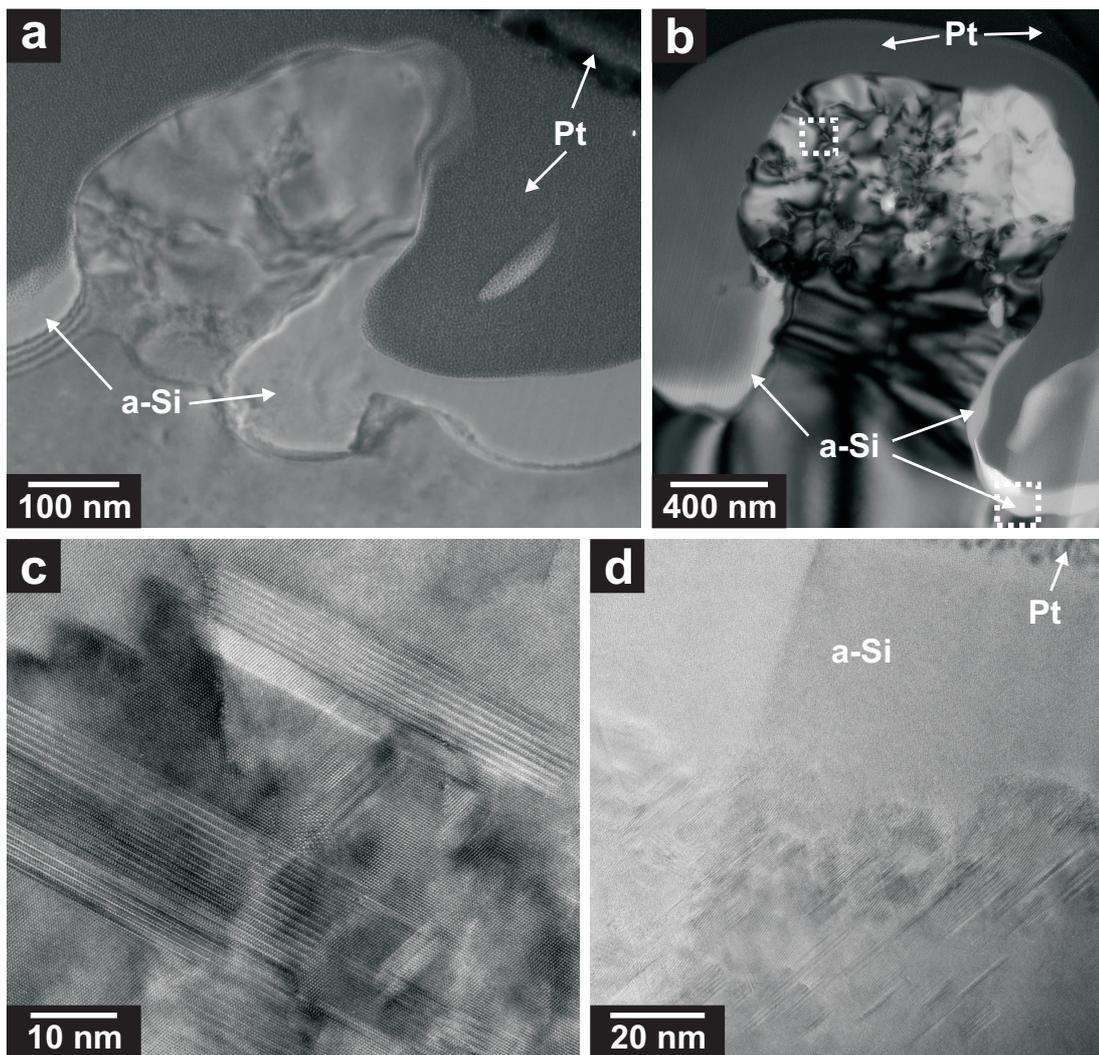


Abbildung 6.3: VS-TEM Abbildungen von Rippeln am Kraterrand (a) und aus der Mitte des Ablationskraters (b). In Teilabbildung (b) sind die Positionen markiert, an denen die HTEM-Aufnahmen in den Teilabbildungen (c) und (d) aufgenommen wurden.

einen Rippel vom Rand des Kraters. Die Flanken dieses Ripples sind erneut mit a-Si bedeckt. Eine Besonderheit dieses Ripples ist die Gegenwart einer Senke an seiner Spitze, die mit a-Si gefüllt ist. Dies lässt mehrere Interpretationen zu: Einerseits kann es bedeuten, dass dort eigentlich zwei Rippeln vorhanden sind. Andererseits kann diese Struktur auch ein Zwischenstadium bei der Ausbildung der Rippeln darstellen. Wie bereits in Abschnitt 6.2 beschrieben wurde, zeigt die HF-STEM Aufnahme in Abbildung 6.2b, dass am äußersten Rand des Ablationskraters die Rippeln durch Bereiche aus c-Si und die sie umgebenden Löcher durch seichte Hügel, die a-Si enthalten, fortgesetzt werden. Abbildung 6.4b zeigt nun diesen Bereich im Querschnitt: Die VS-TEM Aufnahme wurde dabei weit weg vom letzten Loch in der Lamelle aufgenommen (vgl. Abbildung 6.2c). Die Aufnahme zeigt zwei gefüllte Senken im c-Si, die in HTEM-Aufnahmen amorph erscheinen. Anhand von EELS-Charakterisierungen dieser Senken

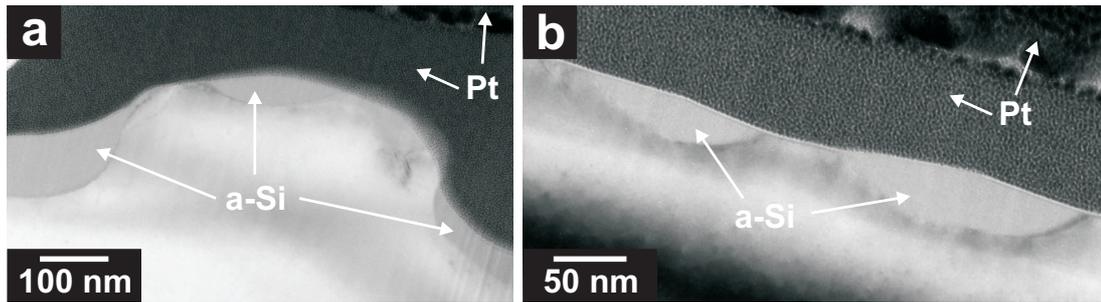


Abbildung 6.4: VS-TEM Abbildungen vom Kraterrand: Während in Abbildung (a) ein Rippel direkt vom Rand des Ablationskraters zu sehen ist, zeigt Abbildung (b) Oberflächenwellungen außerhalb des Ablationskraters. In beiden Abbildungen sind die Bereiche, die aus a-Si bestehen, markiert.

konnte deren vermutete Füllung mit a-Si bestätigt werden. Weiterhin zeigen HTEM-Aufnahmen des c-Si/a-Si-Grenzbereiches auch hier die Existenz einer Übergangsregion, in der beide Phasen koexistieren. Diese Übergangsregion ist qualitativ vergleichbar mit der an den Flanken der großen Rippel aus den Abbildungen 6.3a und 6.3b, wobei ihre Ausdehnung hier deutlich kleiner ist. Zudem treten im c-Si unter den Senken nur sporadisch Versetzungen und Stapelfehler auf. Abbildung 6.4b zeigt weiterhin, dass die Oberfläche der Probe, d.h. die Grenzfläche zum Pt, uneben ist: Sie hat sich an den Stellen, an denen das a-Si auftritt, in Richtung der Pt-Schichten ausgedehnt. Der Grund dafür ist, dass nach der c-Si \rightarrow a-Si Transformation das Si-Material ein größeres Volumen einnimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass diese mit a-Si gefüllten Senken den bei den REM-Abbildungen detektierten Oberflächenwellungen entsprechen, die in Abbildung 6.3b sichtbar sind. Somit kann auch das Auftreten von zum a-Si gehörenden Intensitäten in den Raman-Spektren der Oberflächenwellungen erklärt werden. Die Grenzfläche zwischen dem Si-Material und der ersten Pt-Schicht besteht aus einer ca 3 nm dicken amorphen Schicht, die in Abbildung 6.4b als schmale helle Linie erscheint. EELS-Untersuchungen dieses Bereiches zeigen, dass diese Schicht aus stöchiometrischem SiO₂ besteht. Da die SiO₂ Schicht ein wenig dicker als die native Oxidschicht auf dem ursprünglichen Si-Wafer ist, kann ein Einfluss auf die Dicke dieser Schicht weder von den Ga⁺ Ionen während der Probenpräparation noch von der Bestrahlung durch die fs-Laserpulse ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen der Querschnitte lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die strukturellen Charakterisierungen haben gezeigt, dass die Si-Hochdruckphasen in den stark deformierten Bereichen der LIPSS auftreten müssen. Dieser Fakt ergibt sich nach dem Ausschlussprinzip, da sich in anderen Bereichen keine Hinweise auf Si-Hochdruckphasen fanden: weder unter den Gräben, die die Rippeln umgeben, noch in den modifizierten Bereichen außerhalb des Kraters.
- Bei der Ablation des Siliziums erfolgt zunächst eine c-Si \rightarrow a-Si Transformation, bevor das a-Si letztlich ablatiert wird. Dies kann aus den a-Si Rückständen in den Gräben zwischen den Rippeln geschlossen werden.
- Bei der Strukturierung der Si-Oberfläche erfolgt eine Ablation des Siliziums nur im Be-

rich des Kraters. Da im Bereich des Kraters auf den entstandenen Strukturen kein SiO_2 nachgewiesen werden konnte, muss einerseits das natürliche Oxid ablatiert worden sein und andererseits müssen die Bindungen an der Oberfläche der nach der Ablation entstandenen Strukturen gesättigt gewesen sein, so dass sich bei der Entnahme der Probe aus der UHV-Kammer kein natürliches Oxid bilden konnte.

- Auch außerhalb des Kraters erfolgt eine Beeinflussung des Siliziums durch die fs-Laserpulse. Jedoch kann hier keine Ablation von Si-Material aufgetreten sein, da das natürliche Oxid auf den entstandenen Strukturen noch intakt ist.

Die Tatsache, dass auch außerhalb des Kraters eine strukturelle Modifikation des Siliziums festgestellt wurde, bestätigt die Idee der Ausbreitung der Störung des Gleichgewichtszustandes aus dem bestrahlten Gebiet heraus. Photolumineszenz-Untersuchungen an solchen Kratern bekräftigen diese Idee, da sie eine Modulation der Lebensdauer der freien Ladungsträger, die mit den strukturellen Modifikationen der Si-Oberfläche korreliert, sowohl innerhalb des Kraters als auch weit entfernt von diesem zeigten [152]. Zudem konnte aus dem Verhältnis von Band-Band Lumineszenz und defektinduzierter D1-Lumineszenz im Bereich des Kraters zwar die Bildung von ausgedehnten Defekten nachgewiesen werden, aber es wurden keine Anzeichen für ein Schmelzen des Siliziums durch den fs-Laserbeschuss gefunden [152]. Alle Untersuchungen betätigen die Annahme, dass die Entstehung der LIPSS nicht aus einer Schmelze im Gleichgewicht sondern aus schwer gestörtem Si-Material heraus erfolgt.

6.2.2 Lokalisierung von Si-Hochdruckphasen in LIPSS

Die Lokalisierung der Si-Hochdruckphasen in den LIPSS erfolgte äquivalent zum Vorgehen in Kapitel 5. Da bei den strukturellen Untersuchungen der Querschnitte der LIPSS in Abschnitt 6.2.1 bereits festgestellt wurde, dass sich die Si-Hochdruckphasen nur in deren stark deformierten Bereichen befinden können, erfolgte zunächst in diesen Bereichen die Aufnahme von Beugungsbildern. Dazu wurden LIPSS von sowohl der FIB-Lamelle vom Kratertrand als auch der FIB-Lamelle aus der Kratermitte untersucht. Abbildung 6.5a zeigt das Beugungsbild eines Ripples vom Kratertrand. Der lila Kreis gibt den Netzebenenabstand der $\{111\}$ Ebenen der Phase Si-I wieder. Innerhalb dieses Kreises sind drei Reflexe sichtbar, die alle mit einem roten Kreis markiert wurden. Sie entsprechen Netzebenenabständen zwischen $4,4 \text{ \AA}$ und $4,6 \text{ \AA}$ und stammen somit von Si-Hochdruckphasen, am wahrscheinlichsten von Si-XII oder Si-XIII (vgl. Tabelle 5.1). Abbildung 6.5b zeigt das Beugungsbild eines Ripples vom Kratertrand, in dem 4 Reflexe auftreten, die nicht der Phase Si-I zugeordnet werden können: Die rot eingekreisten Reflexe entsprechen einem Netzebenenabstand von $6,3 \text{ \AA}$, der blau eingekreiste Reflex einem Netzebenenabstand von $4,8 \text{ \AA}$ und der grün eingekreiste Reflex einem Netzebenenabstand von $3,6 \text{ \AA}$. Somit befinden sich im untersuchten Probenvolumen die Hochdruckphasen Si-IV und Si-XIII.

Die in Abbildung 6.1 präsentierten Raman-Spektren zeigen hauptsächlich die Präsenz der Phasen Si-III und Si-XII. Nur in einem kleinen Teil der aufgenommenen Raman-Spektren traten Raman-Linien der Phasen Si-IV und Si-XIII auf, die zudem in dem mit FIB präparierten Ablationskrater typischerweise nur in dessen Mitte detektiert wurden. Deshalb muss, zumindest für die Lamelle vom Rand des Ablationskraters, auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass das kontinuierliche Ionendünnen während der FIB-Präparation zu einer signifikanten Erwärmung der Strukturen geführt hat, so dass eine teilweise Transformation der Phasen Si-III und Si-XII in die Phasen Si-IV und Si-XIII stattfand. Weiterhin muss an dieser Stelle erwähnt

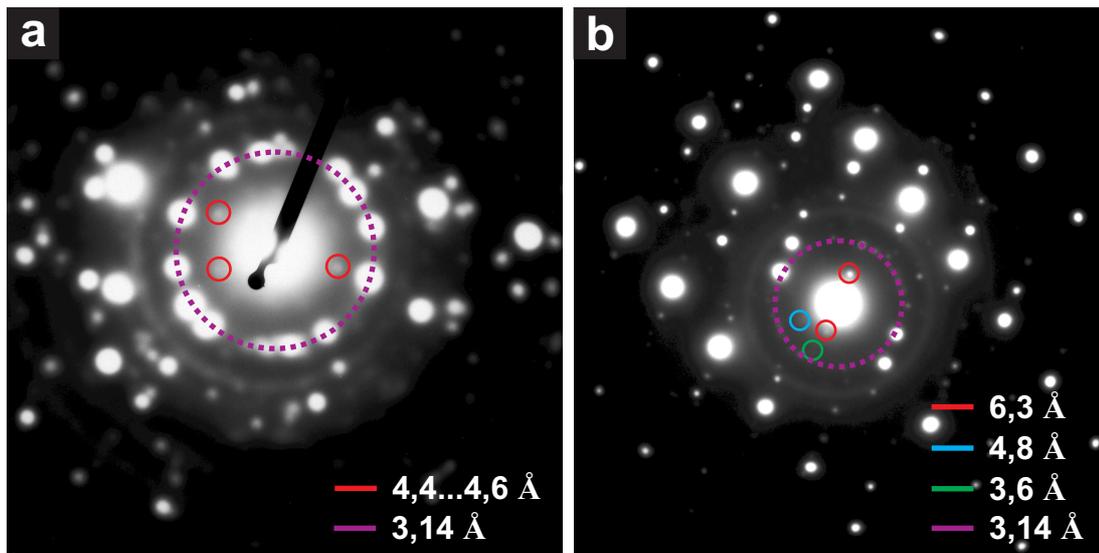


Abbildung 6.5: Ausgewählte Beugungsbilder von Rippeln am Rand des Kraters (a) und aus der Mitte des Ablationskraters (b). In beiden treten Reflexe auf, die den Si-Hochdruckphasen Si-IV, Si-XII oder Si-XIII zuzuordnen sind.

werden, dass die Auswertung der Beugungsbilder im Fall der LIPSS, verglichen mit jener der in Abschnitt 5.1 diskutierten Referenzproben, nicht so eindeutig war. Dies lag daran, dass im deformierten Bereich der LIPSS teilweise große Anhäufungen von Stapelfehlern auftraten, die sogenannte Übergitterstrukturen bildeten (vgl. Abbildung 6.3c). Diese Übergitterstrukturen erzeugen im Beugungsbild zusätzliche Reflexe, wobei deren Netzebenenabstände durchaus größer als die 3,14 Å der {111} Ebenen der Phase Si-I sein können (vgl. [72]). Dies hat zur Folge, dass sie einerseits Reflexe der Si-Hochdruckphasen überlagern können, so dass diese nicht erkannt werden, andererseits ist es aber auch naheliegend, dass Reflexe von Übergitterstrukturen nicht als Reflexe von Si-Hochdruckphasen fehlinterpretiert werden dürfen.

Anschließend erfolgte die Visualisierung der räumlichen Ausdehnung der Si-Hochdruckphasen äquivalent zu Abschnitt 5.1 über DF-TEM Abbildungen. Dazu wurde einer der in Abbildung 6.5a rot eingekreisten Reflexe im Bereich von 4,4 Å bis 4,6 Å verwendet, indem im TEM um diesen Reflex herum eine kleine Objektivblende gesetzt wurde (vgl. Abschnitt 5.1). Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 6.6 dargestellt: Abbildung 6.6a zeigt zunächst eine VS-TEM Aufnahme eines Rippels vom Kraterrand. Bei der Aufnahme wurde zusätzlich eine Objektivblende in den Strahlengang eingebracht, um den Einfluss der „Hintergrundbeleuchtung“ während der Aufnahme zu minimieren. Deren Rand ist in den Ecken von Abbildung 6.6a zu sehen. Im unteren Teil der VS-TEM Aufnahme ist als dunkler Kontrast die bei der Präparation deponierte Pt-Schicht zu sehen. Im Rippel selber sind deutlich zwei stark deformierte Bereiche sichtbar. In Abbildung 6.6b ist die dazugehörige DF-TEM Aufnahme dargestellt. Hierbei treten eben in diesen beiden deformierten Bereichen starke Intensitäten des an den Netzebenen der Si-Hochdruckphasen gebeugten Elektronenstrahls auf. In anderen Bereiche der untersuchten Lamelle, z. B. zwischen den einzelnen Rippeln, traten äquivalente Intensitäten nicht auf. Es ist anzumerken, dass obwohl beide Abbildungen ähnliche Kontraste aufweisen, die Intensitäten der zur DF-TEM Abbildung beitragenden Elektronenstrahlen deutlich geringer

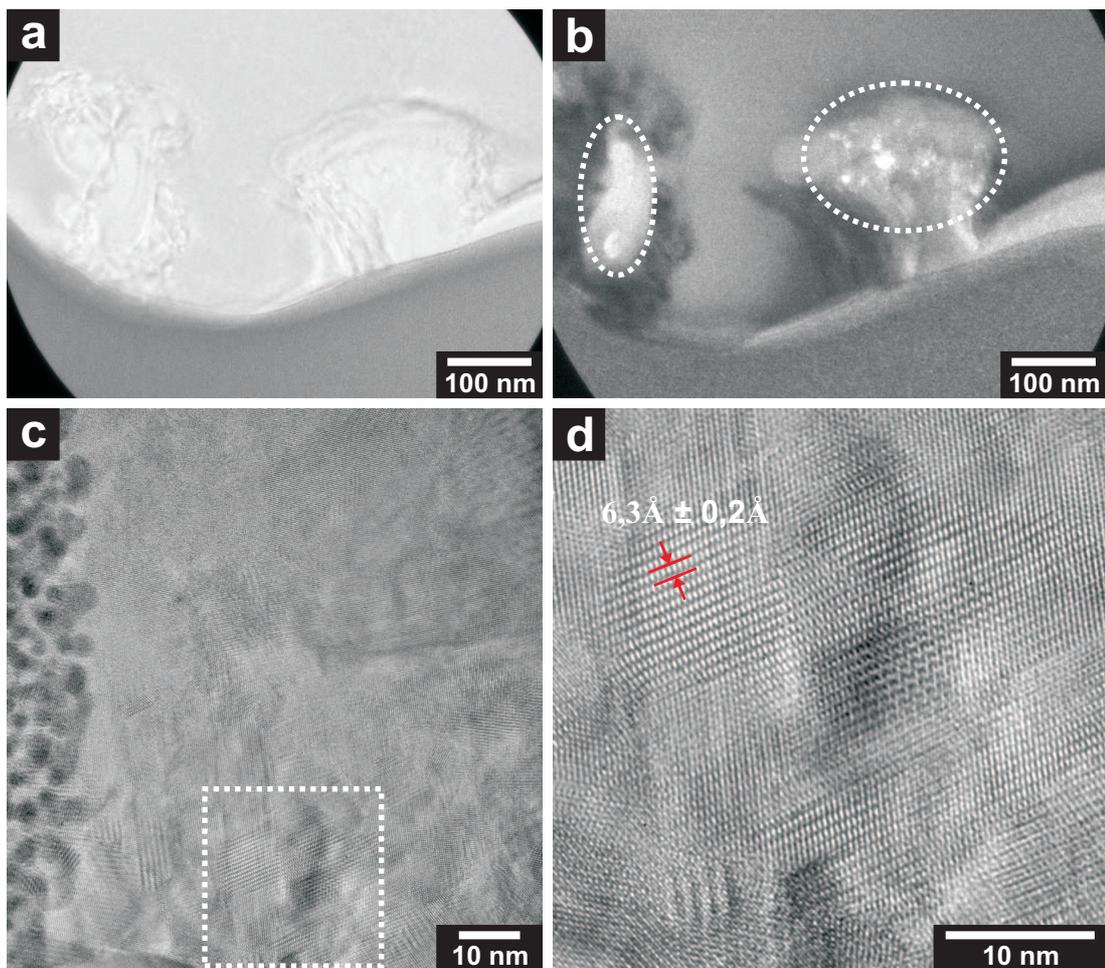


Abbildung 6.6: (a) VS-TEM und (b) DF-TEM Aufnahmen eines Rippels zur Lokalisierung der Si-Hochdruckphasen (anhand $6,3 \text{ \AA}$ Reflex). Die hellen Intensitäten in (b) bestätigen, dass die Si-Hochdruckphasen nur in den stark deformierten Bereichen der LIPSS auftreten. (c) Die HTEM-Aufnahme vom Randbereich des Rippels zeigt viele Kristallite mit unterschiedlicher Orientierung. (d) ist eine Vergrößerung des in (c) markierten Bereiches und zeigt, wie anhand der Abstände der Gitternetzebenen ein ungefähr $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ großer Kristallit der Phase Si-IV nachgewiesen werden kann. Das dazugehörige Beugungsbild ist in Abbildung 6.5b gegeben.

waren, so dass die Integrationszeit bei der Aufnahme der DF-TEM Abbildung um den Faktor 10 höher war als bei der VS-TEM Abbildung.

Zusätzlich erfolgte in dem Bereich, aus dem das Beugungsbild in Abbildung 6.5b stammt, die Aufnahme von HTEM-Mikrobildern: Am linken Rand von Abbildung 6.6c ist die Pt-Schicht zu erkennen, der Rest des Bildes zeigt den stark deformierten Bereich des Rippels. Es sind unterschiedlich große Körner mit verschiedenen Kristallorientierungen zu erkennen. Abbildung 6.6d zeigt eine Vergrößerung des in Abbildung 6.6c markierten Bereiches. Dort ist ein ungefähr $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ großer Kristallit zu sehen, dessen Netzebenenabstand zu $6,3 \text{ \AA}$ bestimmte wurde. Somit konnte die bereits im Beugungsbild in Abbildung 6.5b nachgewiesene Phase Si-IV auch

in der dazugehörigen HTEM-Aufnahme lokalisiert werden.

Abschließend ist aus Gründen der Vollständigkeit zu erwähnen, dass auch versucht wurde, die Si-Hochdruckphasen mit EELS-Spektren in den LIPSS nachzuweisen. Dazu wurde eigens eine dritte Lamelle mittels FIB aus dem Ablationskrater in Abbildung 6.1a präpariert. Leider konnten nach der Präparation auf eine Zieldicke von 60 nm keine Si-Hochdruckphasen nachgewiesen werden, weder in Beugungsbildern noch mit EELS.

6.2.3 Entstehung von Si-Hochdruckphasen in LIPSS

Die TEM-Untersuchungen zur Struktur der LIPSS haben gezeigt, dass sich die Si-Hochdruckphasen nur in den stark deformierten Gebieten bilden. Dieser Fakt unterstützt die Vermutung, dass die Phasentransformation des Siliziums in direktem Zusammenhang mit der Ausbildung der Oberflächenstrukturen beim wiederholten Beschuss mit fs-Laserpulsen steht. Diese Annahme hätte zur Folge, dass sowohl die Laserfluenz als auch die Puls-zu-Puls Rückkopplung eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Si-Hochdruckphasen spielen. Da die laterale und die vertikale Ausdehnung der Rippeln und der dazwischen befindlichen Gräben stark von der lokal agierenden Laserfluenz abhängt [12], sollte in gleichem Maße die Größe der deformierten Bereiche und die Präsenz der Si-Hochdruckphasen variieren. Interessanterweise konnte dieses Verhalten bei der Charakterisierung unterschiedlichster Ablationskrater mit Raman-Spektroskopie beobachtet werden: Bei der Verwendung niedriger Laserfluenzen entstehen flache LIPSS mit kaum ausgeprägten Gräben dazwischen. In diesen Strukturen konnten mittels Raman-Spektroskopie keine Si-Hochdruckphasen nachgewiesen werden. Andererseits führen hohe Laserfluenzen und/oder eine hohe Pulsanzahl zu einer sehr starken Ablation des Si-Materials (vgl. Abbildung 6.1d), so dass auch in diesem Gebiet keine Hochdruckphasen mehr existieren.

Unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse haben *Smith et al.* ein Modell zur Entstehung der Si-Hochdruckphasen durch fs-Laserpulse vorgeschlagen [154]. Ausgangspunkt ihrer Erklärungen ist die Feststellung, dass die durch die ersten fs-Laserpulse erzeugten Drücke im Si-Material nicht hoch genug für eine Phasentransformation sind. Jedoch führen identische Laserpulse in einem späteren Stadium der Experimente zur Entstehung von Si-Hochdruckphasen. *Smith et al.* folgerten daraus, dass die Phasentransformation durch die entstehende Oberflächenmorphologie und die damit zusammenhängenden Ablationsprozesse erklärbar sein muss [154].

Die Energie der Laserpulse wird in Abhängigkeit derer Intensität von den Elektronen über Ein-, Zwei- oder Mehrphotonenprozesse absorbiert. Ist die Intensität des Laserpulses hoch genug, werden nahezu alle Elektronen des Siliziums in das Leitungsband gehoben, so dass kein Bindungszustand mehr zwischen den Elektronen und den Atomrümpfen besteht. Dieses nicht-thermische Aufweichen der Bindungen führt zum Verlust der Kristallstruktur [155], was wiederum in der Ablation der obersten, stark überhitzten Oberflächenschichten resultiert. Das direkt darunter befindliche Si-Material befindet sich in einem geschmolzenen Zustand [156]. Durch die lokal auftretende Verdampfung von geschmolzenem Si-Material entstehen inhomogen verteilte Vertiefungen [12]. In der Zeitspanne bis zum nächsten Laserpuls erfolgt eine Erstarrung des geschmolzenen Si-Material, in Abhängigkeit von der erzeugten Temperatur und der Abkühlrate: Bei niedrigeren Temperaturen hat das Si-Material nicht genug Zeit zur Rekristallisation aus der Schmelze, so dass es in einem amorphen Zustand verharrt. Ist die Temperatur hingegen groß genug, so ist die Abkühlrate niedrig genug um eine Rekristallisation aus der Schmelze zu erlauben [12].

An den Flanken der Vertiefungen wird durch den geänderten Einfallswinkels des folgenden

Laserpulses die Laserfluenz reduziert, so dass die Ablation des Si-Materials primär am Boden der Vertiefungen stattfindet. Wenn die LIPSS größer werden, d. h. die Vertiefungen wachsen bis hin zu den in Abschnitt 6.2 beschriebenen Löchern, wird das Licht bevorzugt von den in Einfallrichtung des Lasers geneigten Oberflächen reflektiert (Seitenwände) und in die Löcher zwischen den einzelnen Rippeln fokussiert. Dies erhöht in den Löchern zusätzlich die lokale Laserfluenz, was wiederum die Ablation verstärkt und letztlich die Löcher vergrößert (positive Rückkopplung).

Smith et al. argumentieren, dass während des Beschusses mit fs-Laserpulsen in Reaktion auf die Ablation der Oberfläche in das Si-Material gerichtete Druckwellen entstehen, wobei der erzeugte Druck direkt proportional zur Menge des ablatierten Si-Materials ist [154]. Dies bedeutet, dass während die durchschnittliche Laserfluenz konstant bleibt, die entstehende Oberflächenmorphologie Bereiche mit verstärkter Laserfluenz erzeugt, aus denen mit wachsender Lochgröße immer stärkere Druckwellen entstehen. Diese erreichen ab einer entsprechend starken Ablation die für die Erzeugung der Si-Hochdruckphasen benötigten Drücke. Deshalb können im Multi-schuss-Modus auch mit geringerer Laserfluenz pro Puls hohe Drücke in lokalisierten Bereichen der Oberflächenstrukturen erzeugt werden [154]. Dies bedeutet aber auch, dass in den deformierten Bereichen der Rippeln höhere Drücke geherrscht haben müssen als in den Löchern dazwischen, da dort keine Si-Hochdruckphasen nachgewiesen wurden.

Die Phasentransformation kann aber auch durch die Bildung von a-Si aus der Phase Si-II durch vorangegangene Laserpulse unterstützt werden. Eine existierende a-Si Matrix reduziert deutlich die Aktivierungsbarriere für die Nukleation der kristallinen Hochdruckphasen [157] und würde daher die Bildung der Si-Hochdruckphasen durch spätere Laserpulse fördern. Jedoch ist es eher unwahrscheinlich, dass die Nukleation aus dem a-Si den hauptsächlich agierenden Mechanismus darstellt: Dieser Mechanismus führt zu ausgedehnten, amorphen Bereichen, in denen sich Hochdruckphasen enthaltende Nanokristalite der Abmessung 1 nm bis 10 nm bilden [154]. Die sowohl mit HTEM als auch mit Elektronenbeugung erfolgten, strukturellen Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen aber kein a-Si in den stark deformierten Bereichen der Rippeln. Außerdem konnten mit diesen Charakterisierungsmethoden auch keine Nanokristalite im a-Si am Boden der Löcher nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 6.3d), so dass der Nukleation aus dem a-Si nur ein marginaler Beitrag zur Entstehung der Si-Hochdruckphasen beigemessen wird.

Ausgehend von den beschriebenen Mechanismen von *Smith et al.* [154] muss für ein in sich konsistentes Modell aber noch ein weiterer Fakt diskutiert werden: Aus den präsentierten Indentierungsexperimenten ist bekannt, dass bei einem schnellen Druckabbau dem zuvor eingegengten Si-Material nicht genug Zeit zur Rekristallisation gegeben wird, was in der Bildung von a-Si resultiert. Da in den deformierten Bereichen der LIPSS kein a-Si nachgewiesen wurde, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass nach der Entstehung der Phase Si-II die Verringerung des lokal agierenden Druckes relativ langsam ablaufen muss, damit die Phasen Si-XII und Si-III entstehen können. Für solch eine langsame Verringerung des Druckes sind u. a. die beiden folgenden Szenarien vorstellbar:

Im ersten Fall wird angenommen, dass die durch den ersten Laserpuls entstandenen Druckwellen permanent zwischen den einzelnen Rippeln reflektiert werden. Die bei den nachfolgenden Laserpulsen entstehenden Druckwellen würden sich dann mit den bereits vorhandenen konstruktiv überlagern. Dadurch würden sich die in der Probe agierenden Spannungsfelder mit jedem zusätzlichen Laserpuls stetig vergrößern, so dass nach einer gewissen Anzahl von Laserpulsen der Druck in den Rippeln groß genug zur Erzeugung der Phase Si-II ist. Nach dem letzten Laserpuls würde sich das Spannungsfeld dann ganz allmählich verringern, so dass das Si-Material genug Zeit zur Rekristallisation in die Phasen Si-III und Si-XII hat. Dieses Szenario

setzt aber voraus, dass die von einem Laserpuls erzeugten Druckwellen zwecks der konstruktiven Interferenz eine Halbwertszeit besitzen, die mindestens in der Größenordnung der Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Laserpulsen liegt. Gegen dieses Szenario spricht allerdings die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Druckwellen im Si-Material: Die Schallgeschwindigkeit in Silizium beträgt bei Raumtemperatur 2200 ms^{-1} . Bei einer durchschnittlichen Periode der LIPSS vom $2 \mu\text{m}$ würde dies bedeuten, dass die Druckwellen circa 1 ns für den Weg vom Ort der Ablation am Boden des Loches bis zur Mitte des benachbarten Rippels benötigen. Bei einer Frequenz des fs-Lasers von 1 kHz müsste die bei der Ablation generierte Druckwelle ungefähr eine halbe Million mal an den Grenzflächen der LIPSS reflektiert werden bis der nächste Laserpuls auf die Probe trifft (bei 100 Hz circa eine halbe Milliarde mal). Es erscheint sehr unwahrscheinlich, dass eine solch hohe Anzahl an Reflexionen ohne größeren Energieverlust der Druckwelle möglich ist, wodurch auch eine Interaktion der durch aufeinander folgende Laserpulse generierten Druckwellen sehr unwahrscheinlich ist.

Ein zweites Szenario geht davon aus, dass, wie bereits beschrieben, ab einer gewissen Lochgröße die Druckwellen eines Laserpulses ausreichen, um die Transformation der Si-Phasen zu bedingen. Weiterhin geht dieses Szenario davon aus, dass die Verringerung des lokalen Druckes, und somit des lokalen Spannungsfeldes, auf einer deutlich größeren Zeitskala als die Pulsdauer abläuft. Dies bedeutet wiederum, dass nach dem initialen Wirken der Druckwelle das im Inneren der Rippeln erzeugte Si-II durch äußere, strukturell bedingte Zwänge an der explosionsartigen Ausdehnung, die sonst zu a-Si führen würde, gehindert wird. Aufgrund der stetigen Verteilung der Energie des fs-Laserpulses über dessen Querschnitt ist davon auszugehen, dass die Ablation des Si-Materials in benachbarten Löchern nahezu gleichzeitig erfolgt. Da zudem der Beschuss der Si-Oberflächen mit fs-Laserpulsen zu zweidimensional periodischen Strukturen führt, ist es sehr wahrscheinlich, dass mehrere, aus den benachbarten Löchern stammende und verschiedenen Ausbreitungsrichtungen besitzende Druckwellen in den Rippeln aufeinander treffen. Am Treffpunkt der verschiedenen Druckwellen führt die drastische Druckerhöhung zur Transformation des Si-Materials in die Phase Si-II. An dieser Stelle ist anzumerken, dass bei der Betrachtung verschiedener Laserpulse winzige temporäre Fluktuationen beim Ablationsprozess zu verschiedenen Treffpunkten der individuellen Druckwellen innerhalb der Rippeln führt, so dass sowohl die bis zu einem gewissen Maximum stetig steigende Generation der Phasen Si-III und Si-XII mit zunehmender Pulsanzahl als auch die räumliche Ausdehnung dieser Phasen über den inneren Bereich der Rippeln erklärt werden kann.

Würden die Druckwellen auf ihrem Hinweg durch das Si-Material dieses nur elastisch verformen, dann wäre zu erwarten, dass sie am gemeinsamen Treffpunkt zurück gestreut werden und das Si-Material auf ihrem Rückweg erneut nur elastisch verformen. In diesem Fall würde aber dem Si-Material am Treffpunkt der Druckwellen, welches sich inzwischen in der Phase Si-II befindet, nach deren Rückstreuung das selbe Volumen zur Verfügung stehen wie vor der lokalen Druckerhöhung, so dass eine Rekristallisation in die Phase Si-I bzw. eine Amorphisierung des Si-Materials die Folge wäre. Nun muss in die Betrachtung aber einbezogen werden, dass die bei der Ablation entstandenen Druckwellen sehr energiereich sind und auf ihrem Hinweg durch das Si-Material dieses plastisch deformieren, am wahrscheinlichsten durch den Einbau von Versetzungen und Stapelfehlern in den Kristall. Das die Energie der Druckwellen dafür ausreicht, ist eindeutig in Abbildung 6.3d am kristallinen Material unter dem Graben zu sehen, welches mit Stapelfehlern und Versetzungen durchsetzt ist.

Dies bedeutet, dass die Druckwellen bereits auf deren Hinweg im Si-Material Stapelfehler und Versetzungen erzeugen, die dann nach der Erzeugung der Phase Si-II als Barriere für dessen explosionsartige Relaxation agieren und zugleich die später rekristallisierten Hochdruckphasen

einzwängen. Da die sich in der Phase Si-II gespeicherte Energie zunächst aber trotzdem groß genug ist, um lokal diese Barrieren zu überwinden, erfolgt eine kontinuierliche, aber verhältnismäßig langsame Verringerung des vorherrschenden Spannungsfeldes inklusive der Rekristallisation des Siliziums aus der Phase Si-II. Ein kompletter Abbau der Spannungen ist dabei nicht zu erwarten, da ab einem gewissen Zeitpunkt die noch zur Verfügung stehende Energie des Si-Materials nicht mehr zur Überwindung der nächsten strukturellen Barriere ausreicht. Diese im Material verbleibenden Restspannungen sorgen dann schließlich auch dafür, dass die Phasen Si-III und Si-XII erhalten bleiben.

An dieser Stelle sind zwei weitere Bemerkungen hinzuzufügen: Die Entstehung der Kristalldefekte beginnt wahrscheinlich schon mit den Druckwellen der ersten Laserpulse, d.h. bevor die Phase Si-II das erste Mal entsteht. Die Angabe einer Schwelle für die Laserenergie ist aus den erfolgten Untersuchungen jedoch nicht möglich. Parallel dazu findet natürlich auch der Abbau der in den komprimierten Strukturen gespeicherten Energie über thermische Mechanismen statt. Da aber das lokal erhitzte Gebiet im Vergleich zum restlichen Si-Material sehr klein ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Wärme sehr schnell in Richtung des restlichen Substrates dissipiert. Wäre dies nicht der Fall und sie würde über einen längeren Zeitraum in den Strukturen verharren, müsste die weitere Transformation in die Phasen Si-IV, Si-XIII oder zu a-Si bzw. Si-I erfolgen.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Charakterisierung von periodischen Oberflächenstrukturen, die durch den Beschuss einer Si(100)-Oberfläche mit einem fs-Laser erzeugt wurden, beschrieben. REM-Abbildungen demonstrierten die Abhängigkeit der Größe und der Form der LIPSS von den gewählten Parametern des verwendeten Lasersystems, wie z.B. die Energie pro Laserpuls oder die Wiederholungsrate. Weiterhin konnte bei den Untersuchungen der strukturierten Oberfläche festgestellt werden, dass am Rand des Ablationskraters, d.h. außerhalb der LIPSS, Oberflächenwellungen verschiedenster Orientierung auftreten. Dabei wird aufgrund deren Anordnung angenommen, dass bei der Entstehung der Strukturen ein Zusammenhang zwischen den Oberflächenwellungen und den LIPSS besteht. Sowohl Raman-Spektren als auch HTEM-Aufnahmen zeigten, dass die Oberflächenwellungen aus a-Si bestehen.

Weiterhin zeigten HTEM-Abbildungen, dass die Oberfläche der LIPSS frei von a-Si ist. Vielmehr konnte a-Si nur im Bereich der Flanken der LIPSS oder am Boden der Gräben zwischen den einzelnen LIPSS gefunden werden. Da die elektronenmikroskopischen Charakterisierungen eine große Regelmäßigkeit der Strukturen beim Übergang von den LIPSS zu den Oberflächenwellungen zeigten, scheint die Amorphisierung des kristallinen Siliziums eine tragende Rolle im Entstehungsprozess der LIPSS zu haben.

TEM-Abbildungen von Querschnitten zeigten stark deformierte Bereiche innerhalb der LIPSS, wobei Korngrenzen, Zwillinge, Stapelfehler und Versetzungen in großer Häufung auftraten. Stapelfehler und Versetzungen wurden zudem am Boden der Gräben zwischen den LIPSS gefunden. Innerhalb der deformierten Bereiche traten Si-Hochdruckphasen auf: Während durch Raman-Spektroskopie aufgrund deren limitierter Ortsauflösung nur die Präsenz der Phasen Si-III und Si-XII im Ablationskrater nachgewiesen werden konnte, zeigten DF-TEM Aufnahmen deutlich, dass diese nur in den stark deformierten Bereichen zu finden sind. Das Auftreten von Si-Hochdruckphasen ist ein eindeutiger Beleg dafür, dass während der Entstehung der LIPSS

enorme Kräfte und Drücke auf das Silizium einwirken. Weiterhin wurde in diesem Kapitel ein Mechanismus präsentiert und diskutiert, der für die Entstehung der Si-Hochdruckphasen durch die fs-Laserpulse verantwortlich sein kann.

Die präsentierten elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten zudem, dass eine beträchtliche Puls-zu-Puls Rückkopplung bei der selbstorganisierten Ausbildung der Strukturen durch den wiederholten fs-Laserbeschuss vorhanden ist. Diese wird auf eine langlebige Perturbation zurückgeführt, die nur langsam zum Rand des bestrahlten Bereiches hin abklingt. Vielmehr kann auch außerhalb des Kraters eine strukturelle Modifikation des Siliziums festgestellt werden, was die Idee der Ausbreitung der Störung des Gleichgewichtszustandes aus dem bestrahlten Gebiet heraus bestätigt.

7 Lichtinduzierte Festphasenkristallisation von dünnen a-Si Schichten

In den bisherigen Kapiteln dieser Arbeit wurden Methoden vorgestellt, mit denen Si-Hochdruckphasen aus herkömmlichem c-Si (folgend ist damit in der Phase Si-I kristallisiertes Silizium gemeint) erzeugt werden können. Verschiedene Autoren haben gezeigt, dass unter bestimmten Bedingungen auch in a-Si die Entstehung von Si-Hochdruckphasen möglich ist, z.B. nach der Nanoindentierung von relaxiertem bzw. ionenimplantiertem a-Si [53, 158–161]. In diesen Experimenten erfolgte die Phasentransformation durch den mechanisch erzeugten Druck des Indenters. *Mchedlidze et al.* berichteten über die Untersuchung von a-Si/SiO₂-Multiquantentopfsystemen (MQW), die auf Quarzsubstraten abgeschieden wurden [70, 71]. Nach deren Tempern in einem Schmelzofen wurden im Si-Material neben kleinen, kristallinen Körnern auch die Phasen Si-III und Si-XII nachgewiesen. Einen anderen Kristallisationsmechanismus zeigt die Methode der lichtinduzierten Festphasenkristallisation (LISPC) [6, 162]: Bei deren Anwendung auf a-Si/SiO₂-MQW entstanden ebenfalls Kristallite der Phase Si-III [7]. Im Gegensatz zur traditionellen Laserkristallisation, die auf dem Schmelzen des a-Si durch intensive Laserbestrahlung mit anschließender Kristallisation aus der Schmelze beruht [163–166], beinhaltet die LISPC eine schnelle, selbstorganisierte Festphasenkristallisation [6, 162]. Diese Methode basiert auf den unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von c-Si und a-Si im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 550 nm. Da die für die LISPC optimale Lichtwellenlänge mit der Wellenlänge, bei der die maximale Differenz in der Lichtabsorption zwischen c-Si und a-Si erhalten wird, übereinstimmt, konnte ein erstes Modell für die LISPC formuliert werden [71]: Die selektive Absorption des Lichtes führt zur Erwärmung und somit zur Expansion des a-Si. Dies bewirkt eine Erhöhung des Druckes, welche zur a-Si → c-Si Umwandlung bei einer bestimmten Leistung des verwendeten cw-Lasers (*continuous wave*) führt. Nach der Transformation wird das MQW für das Laserlicht transparenter, was zu einer Verringerung der Lichtabsorption führt, so dass ein weiteres Erhitzen verhindert wird und ein Schmelzen des Siliziums nicht stattfindet. Die niedrigen Leistungsdichten der Beleuchtung, die für die gesamte a-Si → c-Si Umwandlung nötig sind, weisen auf eine Festphasenkristallisation (SPC) hin. Da die Erwärmung durch den Laser sehr schnell stabil ist, ist die a-Si → c-Si Umwandlung innerhalb weniger ms beendet, wobei nur eine lokale Erwärmung des Systems auftritt. Diese Annahme wird durch die Abwesenheit einer Prozessabhängigkeit für Beleuchtungsdauern $t_{\text{LAS}} > 1$ s bestätigt.

Letztlich wurde aber auch festgestellt, dass weitere Untersuchungen nötig sind, um einen quantitativen Mechanismus für die a-Si → c-Si Umwandlung in Si/SiO₂-MQW vorschlagen zu können. Ein Nebenaspekt dieser Charakterisierungen ist die bereits in der Einleitung aufgetretene Frage, ob die Entstehung der Si-Hochdruckphasen ein physikalischer Effekt der LISPC ist oder lediglich durch die strukturelle Anordnung der alternierenden a-Si/SiO₂-Schichten bedingt wird. Wenn Ersteres der Fall wäre, dann könnte die LISPC für die Generation größerer Volumen von Si-Hochdruckphasen eingesetzt werden und wäre nicht auf wenige Nanometer dicke Si-Filme beschränkt. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, eine 60 nm dicke a-Si Schicht, die zwischen zwei SiO₂ Schichten eingebettet ist, über den Prozess der LISPC zu kristallisieren.

Aus technologischer Sicht, d.h. für eine eventuelle Anwendung in der Mikroelektronik oder der Photovoltaik, ist dabei das übergeordnete Ziel, möglichst große, einkristalline Si-Körner mit einer geringen Dichte an Gitterdefekten herzustellen. Dementgegen steht das Auftreten von Si-Hochdruckphasen, die in diesem Zusammenhang als die Funktion des Bauteils störende Defekte agieren.

Im folgenden Kapitel werden nun die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen an in SiO₂ eingebetteten a-Si Schichten dargestellt. Die Schichtsysteme wurden dabei auf für das sichtbare Licht transparente Substrate (Glas, Saphir) abgeschieden und zunächst mit Raman-Spektroskopie charakterisiert.

7.1 Kristallisation der a-Si/SiO₂-Modellsysteme

Die bisher publizierten Untersuchungen zur LISPC erfolgten primär mittels Raman-Spektroskopie. Diese Methode bringt jedoch zwei Nachteile hinsichtlich der Strukturaufklärung auf der Nanometerskala mit sich: zum einen hat das optische System, mit dem das Raman-Signal detektiert wird, eine begrenzte laterale Auflösung. Zum anderen sind mit dieser Methode ortsaufgelöste Untersuchungen der Querschnitte von Schichtsystemen mit Dicken kleiner als 100 nm nicht möglich. Daher wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen mit dem Ziel der Strukturaufklärung auf der Nanometerskala durchgeführt: von Interesse war dabei, wie die Kristallisation der abgeschiedenen a-Si Schicht in Abhängigkeit von der Leistung des verwendeten Lasers P_{LAS} und dem verwendeten Substrat erfolgt. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen sollen dabei einen wichtigen Beitrag sowohl zum Verständnis der ablaufenden Prozesse während der LISPC als auch zu technologischen Fragen wie der richtigen Wahl der Kristallisationsparameter liefern.

Für die (S)TEM-Untersuchungen wurden zwei verschiedene a-Si/SiO₂-Modellsysteme hergestellt: Ersteres, in Abbildung 7.1 links dargestellt, besteht aus einem Substrat aus α -Quarz, auf das zunächst eine 5 nm dicke SiO₂-Schicht abgeschieden wurde um an allen Stellen des Substrates gleiche Bedingungen für die folgenden Abscheidungsprozesse zu garantieren. Anschließend wurde eine Schicht a-Si mit einer nominellen Dicke von 60 nm abgeschieden. Am Ende erfolgte die Deponierung einer etwa 120 nm Dicke SiO₂-Schicht um das a-Si vor der Oxidation während des Laserbeschusses zu schützen. Dieses einfache Modellsystem wurde gewählt, um die Abhängigkeit der bei der Kristallisation entstehenden Strukturen von der gewählten Leistung des cw-Lasers zu untersuchen. Das zweite Modellsystem, in Abbildung 7.1 rechts dargestellt, besteht aus einem Saphirsubstrat, auf dem alternierend a-Si und SiO₂-Schichten abgeschieden wurden. Dieses Modellsystem wurde gewählt, um die LISPC einerseits an einem Substrat mit stark verschiedenen thermischen Eigenschaften anzuwenden und andererseits um die erzielten Ergebnisse mit der Kristallisation von a-Si/SiO₂ MQW-Strukturen auf Kieselglas-substraten *fused silica* zu vergleichen [6, 162].

Zur Herstellung der in Abbildung 7.1 dargestellten a-Si/SiO₂ Modellsysteme wurde die *Remote plasma enhanced chemical vapor deposition* (RPECVD) verwendet. Die folgend beschriebene Schichtabscheidung erfolgte am Institut für Halbleitertechnologie der RWTH Aachen, wobei tiefer gehende Details [167] zu entnehmen sind. Zunächst wurden die kommerziell erhältlichen Substrate in 10 × 10 mm² Stücke gesägt und gereinigt. Es folgten die Einschleusung in den RPECVD-Reaktor sowie die anschließende Abscheidung des intrinsischen a-Si bzw. des SiO₂. Die Abscheidung erfolgte bei einer Temperatur von 250 °C unter der kontrollierten Zugabe von Sauerstoff und Silan. Es ist anzumerken, dass bei der Abscheidung mittels RPECVD von

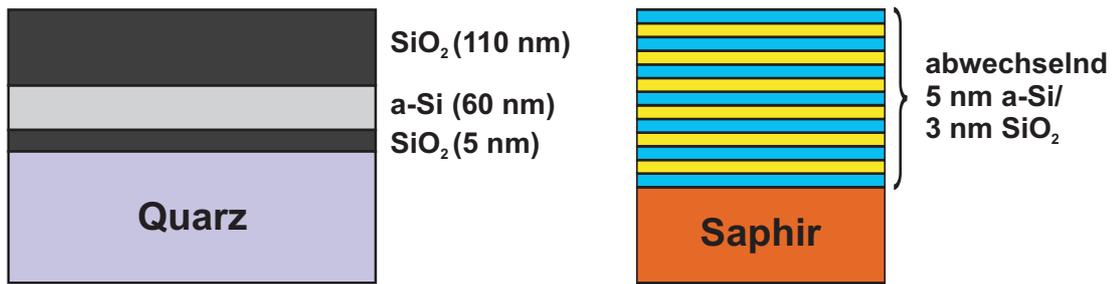


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau der a-Si/SiO₂-Schichtstapel auf Quarzsubstrat (links) und Saphirsubstrat (rechts)

sowohl a-Si als auch SiO₂ Wasserstoff in die abgeschiedenen Schichten eingelagert wird. Ein typischer Wert für den Wasserstoffanteil in a-Si ist 10...15 at%. Die Wasserstoffatome bilden dabei im Allgemeinen Si-H und Si-H₂ Komplexe oder sie werden an internen Oberflächen (z.B. Leerstellen) gebunden [106, 168, 169]. Auf die selbe Art und Weise wird in SiO₂ 2...9 at% Wasserstoff in Form von Si-OH oder Si(OH)_n Komplexen eingebaut [170, 171].

Die Kristallisation der Modellsysteme wurde in einem nächsten Schritt am IHP/BTU Joint-Lab der Brandenburgischen TU Cottbus durchgeführt. Diese erfolgte an Luft ohne eine externe Temperaturkontrolle. Die Oberfläche der Proben wurde mit der Strahlung eines frequenzverdoppelten ND:YVO₄ cw-Lasers mit verschiedenen Laserleistungen P_{LAS} bis zu 240 mW beleuchtet. Der Laserstrahl wurde mit Hilfe einer Objektivlinse (100x) eines optischen Mikroskops auf einen Bereich von ca. 1 μm^2 fokussiert. Die Laserleistung wurde direkt an der Probe bestimmt. Die kontrollierte Bewegung der Probe (Rastern) erlaubte den Laserbeschuss einer $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen Fläche unter Beibehaltung der jeweiligen Beleuchtungsbedingungen. Das Rastern der Probe erfolgte in 1 μm Schritten mit einer Geschwindigkeit von $\sim 1 \mu\text{ms}^{-1}$. Beim Vergleich mit [162] entspricht diese Rastergeschwindigkeit den quasistatischen Bedingungen. Der Grund für die Bestrahlung von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Flächen war die Erzeugung großer kristalliner Bereiche um für die anschließende Zielpräparation mittels FIB ausreichend kristallisiertes Material zur Verfügung zu haben.

Wie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, erlaubt Raman-Spektroskopie die Detektion verschiedenster Si-Phasen wie z.B. a-Si, Si-I, nanokristallinem Silizium (nc-Si) oder Si-Hochdruckphasen. Weiterhin ist es möglich, durch die Halbwertsbreite und die spektrale Position des nc-Si Peaks eine Abschätzung über die mittlere Kristallitgröße als auch über Verspannungen im System zu treffen [162]. Zudem spiegelt das Verhältnis der integralen Intensitäten der Raman-Signale der vorhandenen Si-Phasen ungefähr deren Massenanteil im System wieder [71]. Somit kann der Anteil des gesamten kristallinen Siliziums im betrachteten Materialsystem durch folgende Formeln abgeschätzt werden:

$$I_{tot} = I_{a-Si} + I_{nc-Si} + I_{c-Si} + \dots \quad (7.1)$$

$$F_{CR} = \frac{I_{nc-Si} + I_{c-Si} + \dots}{I_{tot}} \quad (7.2)$$

Die in Abbildung 7.1 dargestellten Modellsysteme wurden am IHP/BTU JointLab vor und nach dem Laserbeschuss mit Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Aufnahme der Raman-Spektren (spektrale Auflösung: 0,05 cm^{-1}) erfolgte mit einem *Dilor XY* Raman-Spektrometer,

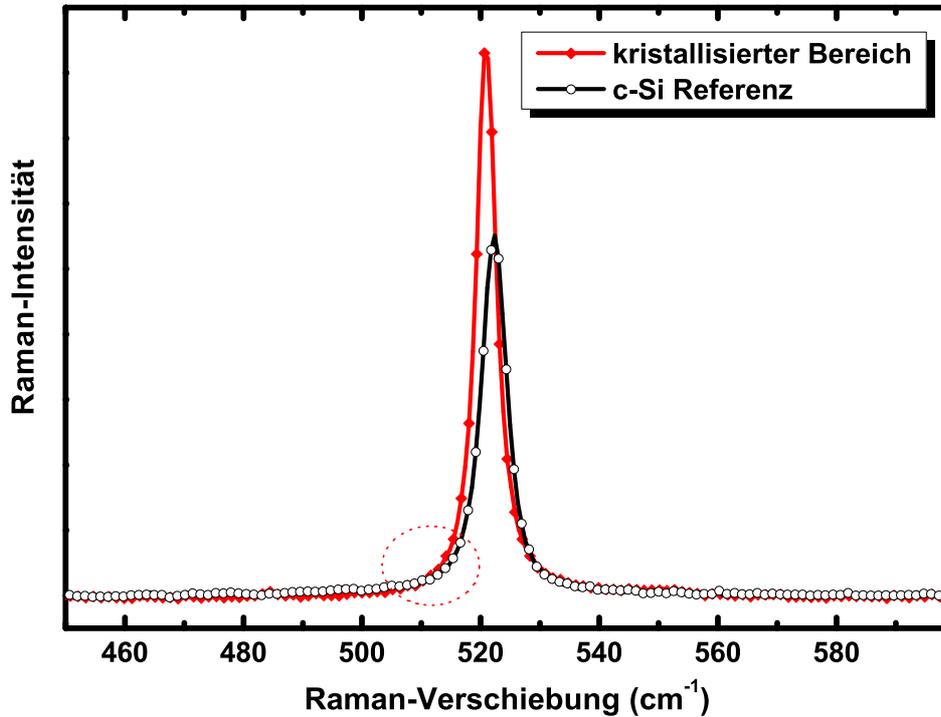


Abbildung 7.2: Raman-Spektrum der kristallisierten Schicht nach der LISPC unter optimalen Beleuchtungsbedingungen. Zum Vergleich ist ebenfalls ein Raman-Spektrum der c-Si Referenz dargestellt.

das mit einem frequenzverdoppeltem ND:YVO₄ cw-Laser ($\lambda = 532$ nm) ausgerüstet ist. Der Laserstrahl wurde wie bei der Kristallisation auf einen Bereich der Größe $\sim 1 \mu\text{m}^2$ fokussiert. Die Raman-Spektren wurden mit einer typischen Integrationszeit von 50 s aufgenommen. Diese lange Integration war nötig, da der Laser mit geringer Intensität betrieben wurde, um ein Aufheizen der Proben zu vermeiden.

Anhand umfangreicher Raman-Charakterisierungen an Teststrukturen mit dem gleichen Schichtaufbau wie das Modellsystem auf der linken Seite in Abbildung 7.1 konnten die optimalen Prozessparameter für die LISPC (Lichtfluss, P_{LAS}) bestimmt werden. Basierend auf der in Gleichung 7.2 beschriebenen Methode wurde die optimale Laserleistung P_{OPT} , d.h. die P_{LAS} , bei der F_{CR} im Raman-Spektrum maximal ist, für dieses Modellsystem zu 105 mW bestimmt. Dies entspricht einer Laserflussdichte von ungefähr $10,5 \text{ MW}/\text{cm}^2$, wobei die erzielten Resultate nachfolgend auf die gemessene Laserleistung bezogen werden. In Abbildung 7.2 ist ein typisches Raman-Spektrum der kristallisierten Si-Schicht nach Verwendung von P_{OPT} zusammen mit einem Raman-Spektrum der c-Si Referenz (herkömmlicher Si-Wafer) dargestellt. Es ist zu beachten, dass Peaks, die durch das Quarzglassubstrat verursacht werden, bereits durch Subtraktion eines entsprechenden Referenzspektrums entfernt wurden. Die Abschätzung des

7.2. Kristallisation in Abhängigkeit von der Laserleistung

Tabelle 7.1: Übersicht der bei der LISPC verwendeten Proben.

Probe	P_{LAS} (mW)	$P_{\text{LAS}}/P_{\text{OPT}}$	$I_{\text{nc-Si}}$	F_{CR}
S3	42	0,4	0,067	$\sim 0,30$
S4	54	0,52	0,984	0,713
S5	63	0,6	1,064	0,846
S6	84	0,8	1,846	0,943
S1	105	1	2,15	0,966
S2	105	1	2,396	0,961
S7	134	1,28	1,676	0,96
S8	150	1,42	0,528	0,911

Anteils des c-Si ergibt $F_{\text{CR}} > 97\%$. Das Raman-Spektrum des kristallisierten Bereiches zeigt eine winzige Schulter auf der linken Seite des scharfen nc-Si Peaks. Diese kann als Intensität vom restlichem a-Si oder von SiO_x ($x < 2$), welches während der Kristallisation gebildet worden sein kann ([71] und Referenzen darin), gedeutet werden. Die erhaltene F_{CR} ist viel größer als bei vergleichbaren, in einem Schmelzofen kristallisierten Strukturen berichtet wurde ($F_{\text{CR}} \sim 74\%$ in [70]). Weiterhin ist aus dem Vergleich der Peakpositionen in den Raman-Spektren der kristallisierten Schicht und der c-Si Referenz eine Abschätzung für die Größe der mechanischen Verspannung in den Strukturen zu 650 MPa möglich (Details zur Abschätzungsprozedur in [172]). Diese ist somit in den über die LISPC kristallisierten Strukturen viel geringer als in den Strukturen nach dem Tempern im Schmelzofen (~ 5 GPa, [70]).

Da das Ziel der (S)TEM-Experimente in der Untersuchung der Abhängigkeit der Struktur der kristallisierten Bereiche von der Laserleistung bestand, wurden insgesamt acht verschiedene Proben kristallisiert, wobei die verwendete P_{LAS} zwischen 42 mW ($0,4 \times P_{\text{OPT}}$) und ca. 150 mW ($1,42 \times P_{\text{OPT}}$) variierte. Eine Übersicht über die hergestellten Proben mit dem Quarzsubstrat ist in Tabelle 7.1 gegeben. In dieser Tabelle sind zudem die in den Raman-Spektren ermittelten, absoluten Intensitäten ($I_{\text{nc-Si}}$) der jeweils kristallisierten Schicht und die daraus ermittelten Werte für F_{CR} dargestellt. Die Abhängigkeit der ermittelten F_{CR} von der verwendeten P_{LAS} ist vergleichbar mit den Resultaten bei der Kristallisation von Si/SiO₂ MQW unter LISPC Bedingungen. Diese zeigen ebenso für den Fall $P_{\text{LAS}} > P_{\text{OPT}}$ eine Verringerung der F_{CR} und eine Vergrößerung in der mechanischen Verspannung des kristallisierten Si-Materials [162]. Jedoch konnten in allen nach der LISPC aufgenommenen Raman-Spektren keine Signale von Si-Hochdruckphasen detektiert werden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine starke lokale Begrenzung der a-Si Schicht nötig ist, um die erforderlichen Drücke bei der Kristallisation des Si-Materials zu erzeugen. Dies bedeutet, dass eine Schichtdicke des a-Si von 60 nm zu groß ist für die Entstehung von Si-Hochdruckphasen.

7.2 Kristallisation in Abhängigkeit von der Laserleistung

Als ein Teil der Probenpräparation für die (S)TEM-Analysen wurden nach erfolgter LISPC die Oberflächen der Proben mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und REM abgebildet. Die mit dem Gerät Nano-R der Firma Pacific Nanotechnology (verwendet im *tapping mode*) erhaltenen AFM-Resultate sind vergleichbar mit denen in [173] und sie bestätigen die dort präsentierten

7.2. Kristallisation in Abhängigkeit von der Laserleistung

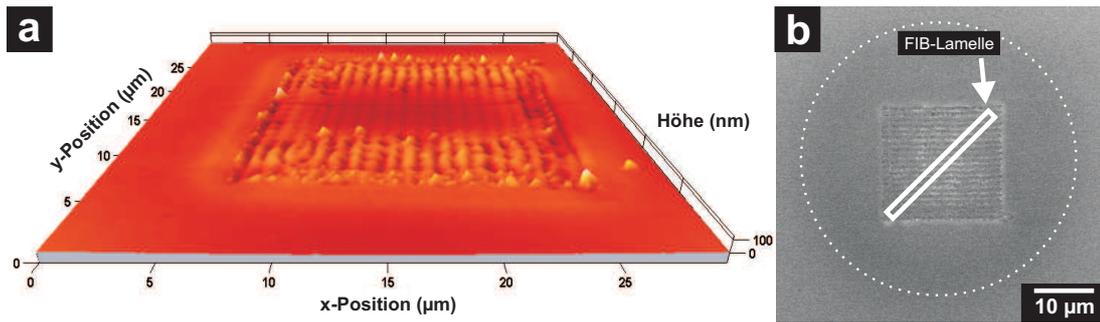


Abbildung 7.3: (a) AFM- und (b) REM-Aufnahme der Probe S1 nach der Laserbestrahlung mit einer P_{LAS} von 105 mW. Das weiße Rechteck in der REM-Aufnahme markiert die ungefähre Position der präparierten FIB-Lamelle. Das bestrahlte Gebiet ist von einer Korona umgeben, die am leicht dunkleren Kontrast erkennbar ist.

Ergebnisse. Eine Übersicht über die typische Größe der kristallisierten Bereiche ist in Abbildung 7.3 am Beispiel der Probe S1 ($P_{\text{LAS}} = P_{\text{OPT}}$) gegeben. In diesem Fall zeigen sich periodische Oberflächenstrukturen, wobei sowohl Form als auch Position der Strukturen das Rastern des Laserstrahls über das $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Probengebiet widerspiegeln. Das Auftreten der periodischen Strukturen kann auf den Rasterprozess zurückgeführt werden, da die Zeit für die LISPC ($\sim 10 \mu\text{s}$) sehr viel kleiner ist als die benötigte Zeit für einen Rasterschritt (1 s). Die AFM-Aufnahme in Abbildung 7.3a zeigt, dass das gesamte bestrahlte Gebiet tiefer liegt als die ursprüngliche Oberfläche des Si-Wafers. Dies könnte durch die Reduzierung des Volumens des a-Si während der Kristallisation verursacht sein. Die Ausprägung der Oberflächenstrukturen variiert jedoch mit der Wahl der Laserleistung. So zeigen die Proben S3 und S4 keine Modifikationen der Oberfläche. Die Proben S4 und S5 zeigen hingegen zu Abbildung 7.3 vergleichbare Oberflächenstrukturen, die jedoch in sowohl ihrer vertikalen als auch ihrer horizontalen Ausdehnung kleiner waren. Die Proben S7 und S8 zeigten im Vergleich zur Probe S1 größere Oberflächenmodifikationen, die zudem über die ursprüngliche Oberfläche herausragen. Dies kann entsprechend [173] nur mit einer zumindest teilweisen Oxidation des deponierten a-Si erklärt werden.

Abbildung 7.3b zeigt eine REM-Aufnahme der Probe S1, die die Oberflächenstrukturen vergleichbar zur AFM-Aufnahme in Abbildung 7.3a wiedergibt. Jedoch weist in der REM-Aufnahme der Bereich direkt um das kristallisierte Gebiet einen leicht dunkleren Kontrast auf als die weiter entfernten Bereiche. Dieser kreisrunde Bereich ist in Abbildung 7.3b mit einer gestrichelten Linie markiert. Die Ursache für den dunkleren Kontrast liegt in der Veränderung der physikalischen Eigenschaften (Wasserstoffkonzentration, Stöchiometrie) der Probe in diesem Bereich, die durch einen lateralen Wärmetransfer aus dem bestrahlten Gebiet entsteht. Ein vergleichbares Phänomen konnte in [173] als heller Ring um das prozessierte Gebiet beobachtet werden.

Weiterhin zeigen die Untersuchungen der Probenoberfläche, dass bei Verwendung der optimalen Kristallisationsbedingungen keine Ablation von Si-Material auftrat. Vielmehr deuten die Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie, AFM und REM an, dass die Ablation des Materials erst bei $P_{\text{LAS}} = 1,5 \times P_{\text{OPT}}$ beginnt. Dieses Ergebnis wurde auch in [173] erzielt.

Im Anschluss an die Charakterisierungen der Oberflächen wurden elektronentransparente Querschnitte der Proben für die (S)TEM-Untersuchungen mittels FIB am Fraunhofer IWM in Halle

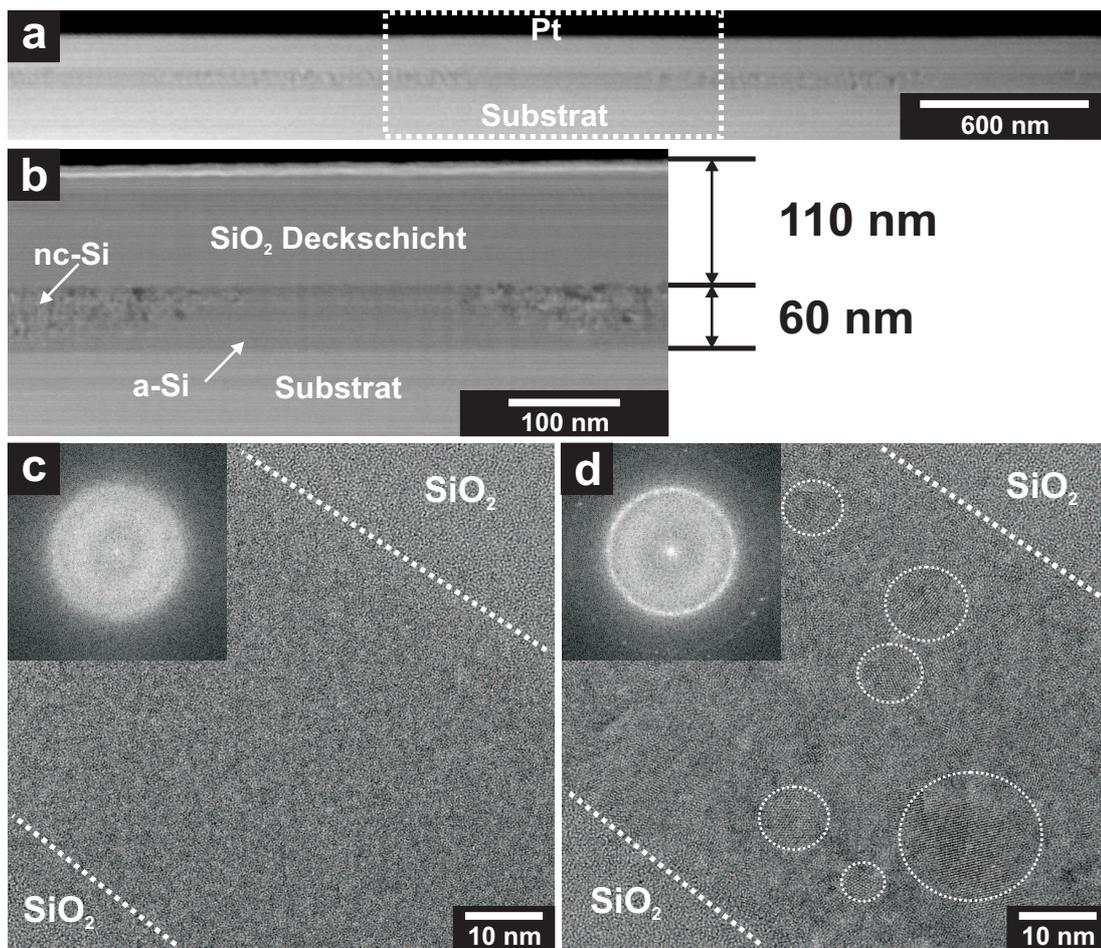


Abbildung 7.4: (S)TEM-Abbildungen von Querschnitten der Probe S3, die mit einer Laserleistung von 42 mW bestrahlt wurde. (a) und (b) zeigen HF-STEM Übersichtsaufnahmen des Schichtsystems, während (c) und (d) HTEM-Aufnahmen des amorphen bzw. nanokristallinen Teiles der a-Si Schicht zeigen. Die eingelassenen Beugungsbilder verdeutlichen die Struktur der a-Si Schicht nach der Kristallisation.

präpariert. Die Position, von der die jeweiligen Lamellen extrahiert wurden, ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 7.3b angedeutet. Die Präparation entlang der Diagonalen des bestrahlten Gebietes wurde gewählt, um eventuell auftretende Erhebungen und Senken der Probenoberfläche im Querschnitt abzubilden. Mit Ausnahme der Proben S2 und S7 wurden von allen Proben Querschnitte präpariert, so dass für die Untersuchung der Abhängigkeit der Kristallisation von der Laserleistung insgesamt sechs Proben zur Verfügung standen.

Bei der Probe S3 wurden die deponierten Strukturen mit einer Laserleistung von 42 mW bestrahlt. Abbildung 7.4a zeigt einen Ausschnitt des präparierten Querschnitts. Im oberen Teil der HF-STEM Abbildung ist als nahezu schwarzer Streifen die bei der Präparation deponierte Pt-Schicht zu sehen. Durch den starken Kontrastunterschied hebt sie sich deutlich von den Si/SiO₂-Strukturen ab. Danach folgen die SiO₂-Deckschicht, mit einem dunkleren Kontrast die a-Si Schicht und letztlich das SiO₂-Substrat. Es kann in den (S)TEM-Untersuchungen leider

nicht zwischen dem SiO₂-Substrat und der darauf abgeschiedenen, 5 nm dicken SiO₂-Schicht unterschieden werden, da diese in den aufgenommenen Bildern keinerlei Kontrastunterschiede zeigen. Die Grenzfläche zwischen dem abgeschiedenen Platin und der SiO₂-Deckschicht ist planar und wurde durch die Laserbestrahlung nicht modifiziert.

Interessant ist aber, dass es in der a-Si Schicht periodisch wiederkehrende Kontrastvariationen gibt. Deshalb ist in Abbildung 7.4b ein Ausschnitt aus Abbildung 7.4a dargestellt. In dieser Vergrößerung ist deutlich zu erkennen, dass in Teilen der a-Si Schicht eine Transformation der Struktur stattgefunden hat. In Abbildung 7.4c ist eine HTEM-Aufnahme des mittleren Bereiches in Abbildung 7.4b dargestellt, in der die a-Si Schicht weiterhin amorph erscheint. Zur Bestätigung ist im oberen linken Teil von Abbildung 7.4c ein Beugungsbild dieses Bereiches eingefügt, welches eine für amorphe Strukturen typische Charakteristik aufweist [57]. Die a-Si Schicht ist zudem durch ihren dunkleren Kontrast von den umgebenden SiO₂-Schichten abgrenzbar. Abbildung 7.4d zeigt eine HTEM-Aufnahme vom Randbereich der a-Si Schicht in Abbildung 7.4b. In diesem Bereich sind deutlich Kristallite erkennbar, die in amorphen Si-Strukturen eingebettet sind. Diese wurden teilweise mit weißen Kreisen für eine bessere Sichtbarkeit markiert. Die Kristallite weisen Durchmesser zwischen 3 nm und 15 nm auf. Zur Bestätigung erfolgte erneut die Aufnahme eines Beugungsbildes, das als Einsatz in Abbildung 7.4d dargestellt ist. In diesem Beugungsbild treten einzelne Beugungsreflexe auf, die auf äquidistanten Kreisen um den Nullreflex angeordnet sind. Solch ein Beugungsbild ist typisch für nanokristalline Materialien [57].

Abbildung 7.4b zeigt aber noch weitere Details: Zum einen konnte die Dicke der SiO₂-Deckschicht zu ca. 110 nm bestimmt werden, was nahezu mit der nominellen Dicke der abgeschiedenen Schicht (120 nm) übereinstimmt. Zum anderen konnte die Dicke der teilkristallinen a-Si Schicht zu 60 nm bestimmt werden. Außerdem weisen die Grenzen zwischen den nanokristallinen und den amorphen Bereichen der a-Si Schicht einen überraschenden Verlauf auf. Die horizontale Ausdehnung ist an der Grenzfläche zur SiO₂-Deckschicht größer als an der Grenzfläche zum SiO₂-Substrat. Eine mögliche Interpretation dieses Verlaufes wird in Abschnitt 7.4 diskutiert. Bei der Probe S4 wurde P_{LAS} auf 54 mW erhöht. Abbildung 7.5a zeigt eine HF-STEM Abbildung des präparierten Querschnitts der Probe. Im oberen Teil ist erneut als dunkler Streifen die Pt-Schicht zu sehen. Darunter befindet sich die SiO₂-Deckschicht, die bei dieser Probe aber nur noch eine Dicke von 100 nm aufweist. Die deponierte a-Si Schicht hat eine Dicke von 60 nm und kann in zwei Bereiche unterteilt werden, wobei jedoch keiner davon mehr einen amorphen Charakter aufweist. Der größere Bereich (Abbildung 7.5a Mitte) besteht aus Si-Nanokristalliten, die vergleichbar mit denen in Abbildung 7.4d sind. Der kleinere Bereich ist polykristallin, d. h. er besteht aus Si-Körnern mit lateralen Ausdehnungen von bis zu 90 nm. Die einzelnen Körner sind durch Korngrenzen voneinander getrennt, die in Abbildung 7.5a in der Si-Schicht als vertikal oder horizontal verlaufende, dunkle Linien erkennbar sind. Anzumerken ist, dass die Grenzfläche zwischen der Platin- und der SiO₂-Deckschicht kleinere Unebenheiten aufweist.

Abbildung 7.5b zeigt den Querschnitt der Probe S5, bei der P_{LAS} auf 63 mW erhöht wurde. Im Vergleich zu Abbildung 7.5a sind hier die polykristallinen Bereiche deutlich größer als die Bereiche mit den Si-Nanokristalliten. Zudem sind Si-Körner mit lateralen Ausdehnungen von bis zu 400 nm vorhanden. Abbildung 7.5c zeigt die HTEM-Aufnahme eines solchen Kornes, welches aus großen Bereichen mit hoher Kristallinität, die durch Stapelfehler unterbrochen sind, besteht. Als Einsatz ist das dazu gehörige Beugungsbild dargestellt. Der für amorphe Materialien typische Ring entsteht durch das umgebende SiO₂, da der Durchmesser der verwendeten Feinbereichsblende größer als die untersuchten Körner war. Eine HTEM-Aufnahme aus dem

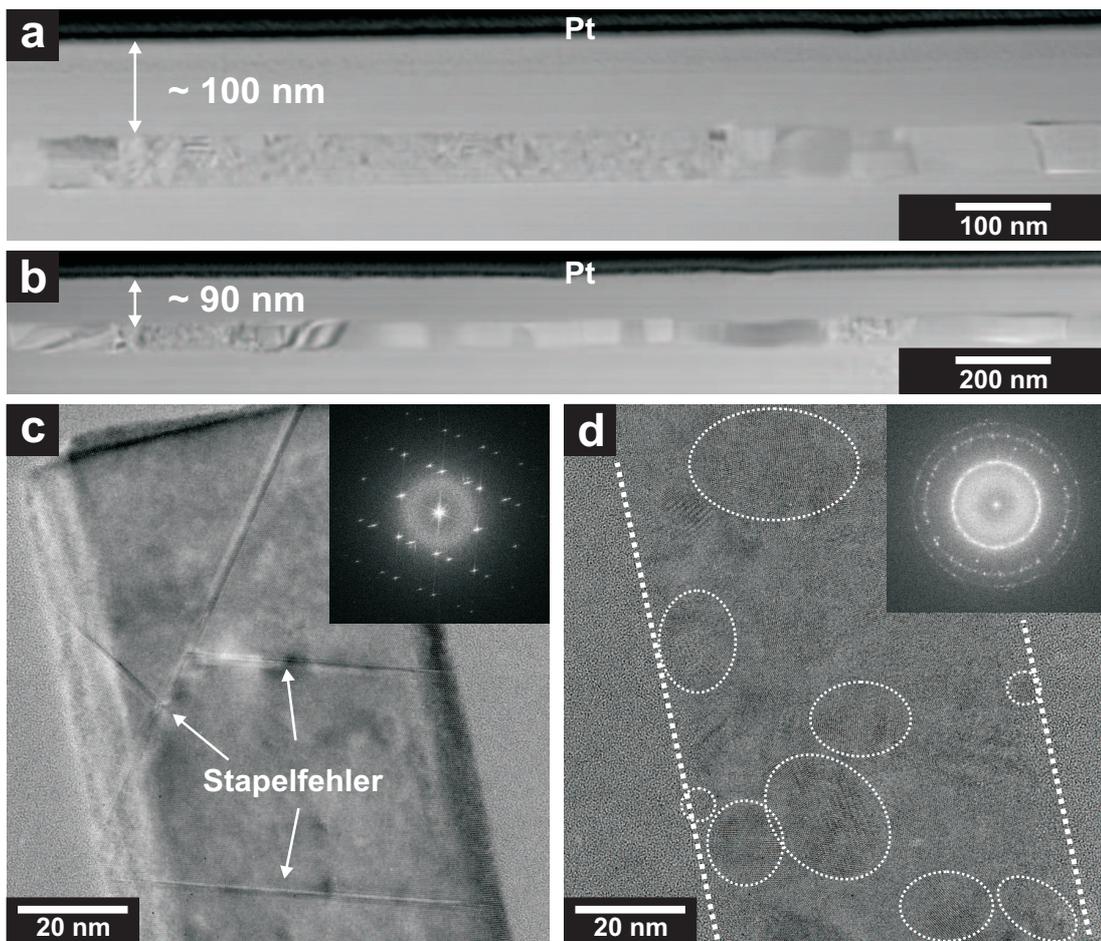


Abbildung 7.5: HF-STEM Abbildungen von Querschnitten der Proben (a) S4 und (b) S5, die mit einer Laserleistung von 54 mW bzw. 63 mW bestrahlt wurden. (c) HTEM-Aufnahme eines Si-Kornes, in dem Gitterdefekte sichtbar sind. (d) HTEM-Aufnahme mit dazugehörigem Beugungsbild des nanokristallinen Bereiches der kristallisierten Schicht.

Bereich der restlichen Nanokristallite ist in Abbildung 7.5d dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 7.4d sind die Kristallite hier mit lateralen Ausdehnungen von bis zu 20 nm deutlich größer. Weiterhin zeigt Abbildung 7.5b, dass die Dicke der SiO₂-Deckschicht auf 90 nm abgenommen hat. Zudem weisen sowohl die kristallisierte a-Si Schicht als auch die SiO₂-Deckschicht leichte Variationen ihrer Dicke bis hin zu einer wellenartigen Form auf.

Die bereits durch Raman-Spektroskopie festgestellte, kontinuierliche Zunahme von F_{CR} im Schichtsystem bei Erhöhung der P_{LAS} konnte anhand der (S)TEM-Untersuchungen der Querschnitte visuell bestätigt und gedeutet werden. Da die Probe S6 vergleichbare Ergebnisse wie die Probe S1 zeigt, wird auf eine nähere Beschreibung dieser verzichtet. Die Probe S1 wurde mit einer P_{LAS} von 105 mW bestrahlt. In den Abbildungen 7.6a und 7.6b sind HF-STEM Aufnahmen von verschiedenen Bereichen der präparierten Lamelle dargestellt. Die deponierten Pt-Schichten sind als dunkle, körnige Strukturen im oberen Teil des jeweiligen Bildes sichtbar. Beide Aufnahmen zeigen das Quarzsubstrat im unteren Teil, darüber ist die kristallisierte Si-Schicht

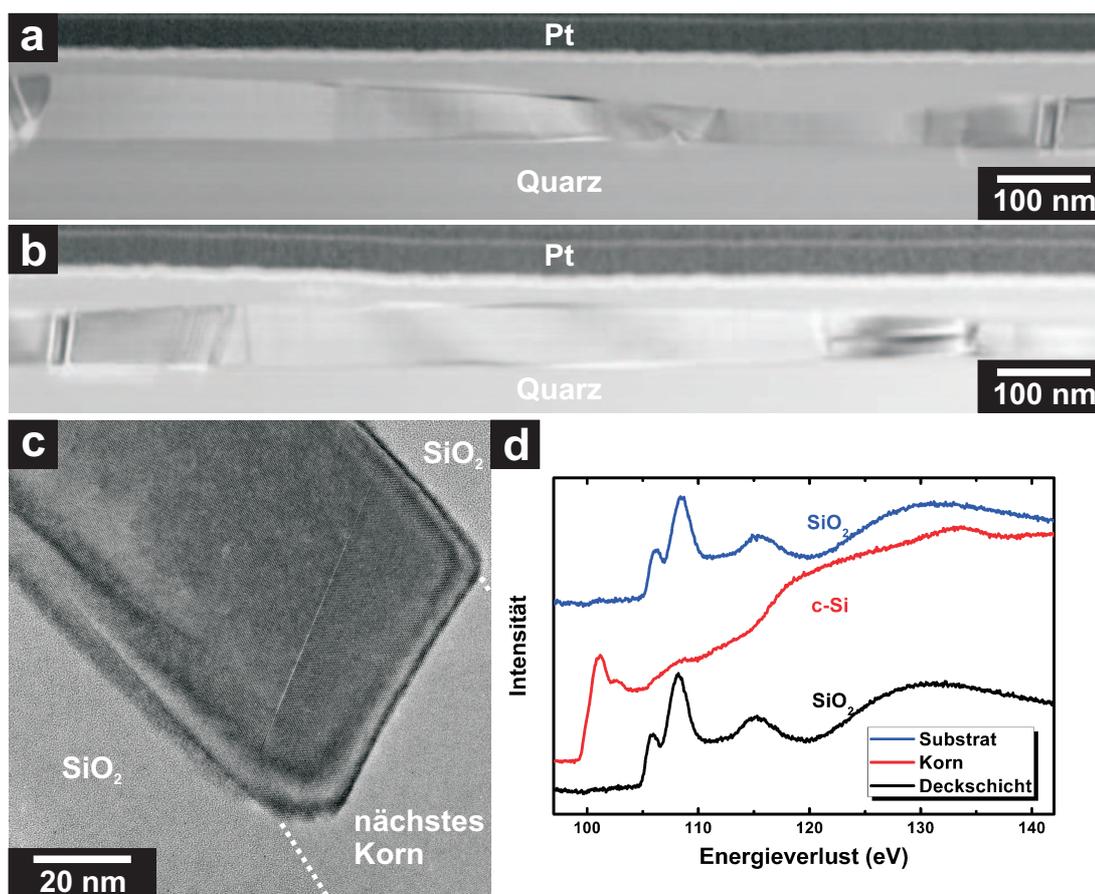


Abbildung 7.6: (S)TEM-Abbildungen von Querschnitten der Probe S1, die unter optimalen Beleuchtungsbedingungen kristallisiert wurde. (a) und (b) zeigen HF-STEM Übersichtsaufnahmen des Schichtsystems, während (c) eine HTEM-Aufnahme eines großen Si-Korns zeigt. EELS-Spektren von diesem Korn und den es umgebenden SiO_2 -Schichten sind in (d) dargestellt.

sichtbar. Als ein Ergebnis des Laserbeschusses unter den optimalen LISPC-Bedingungen zeigt diese Schicht eine starke Variation ihrer Dicke, die mit einer periodischen Wellung einhergeht. Die SiO_2 -Deckschicht zeigt ebenfalls starke Variationen ihrer Dicke, die jedoch gegensätzlich zu denen der Si-Schicht verlaufen. Die Oberfläche des Schichtsystems, d. h. die Grenzfläche zwischen der SiO_2 -Deckschicht und der ersten Pt-Schicht, ist ebenfalls gewellt, was die Ergebnisse aus den Oberflächenuntersuchungen mit REM und AFM (vgl. Abbildung 7.3) bestätigt. Im Detail variiert die Dicke der SiO_2 -Deckschicht zwischen 20 nm und 60 nm, was deutlich geringer ist als vom nominellen Wert erwartet. Die Dicke der Si-Schicht variiert zwischen 35 nm und 70 nm. Interessanterweise passt aber die Periode der Verwellung der Oberfläche des gesamten Schichtsystems nicht zur Periode der Wellung der Si-Schicht nach der Kristallisation, d. h. die Positionen der Aufwölbungen der Oberfläche des gesamten Schichtsystems korrelieren nicht mit den Positionen, an denen die kristallisierte Si-Schicht ihre maximale oder minimale Dicke aufweist.

HTEM-Aufnahmen der Probe S1 zeigen, dass aufgrund der LISPC die ursprüngliche a-Si Schicht nahezu vollständig in große Körner aus c-Si umgewandelt wurde. Dies bestätigt den

durch Raman-Spektroskopie ermittelten Wert für F_{CR} von ca. 97 %. Die Abbildungen 7.6a und 7.6b zeigen aber auch verschiedene kleinere Körner, welche anhand ihrer senkrecht durch die kristallisierte Schicht verlaufenden Korngrenzen gut unterscheidbar sind. Diese kleineren Körner treten typischerweise in den Bereichen auf, in denen die kristallisierte Si-Schicht am dünnsten ist. Aufgrund der Kontrastvariationen in den kleineren Körnern in Abbildung 7.6a ist für diese eine höhere Dichte an Gitterdefekten anzunehmen. Diese Vermutung konnte in weiteren HTEM-Aufnahmen dieser Bereiche bestätigt werden. Da die Abnahme der Dicke der Si-Schicht und die Zunahme der Gitterdefekte miteinander korrelieren, ist zu vermuten, dass die Bedingungen für den Kristallisationsprozess in diesen Bereichen anders waren als in den dicken Bereichen des kristallisierten Siliziums. Für diese Variation der Bedingungen können verschiedene Gründe angeführt werden: das Intensitätsprofil des Laserstrahls, die Defokussierung des Laserstrahls durch Vibrationen oder laterale Inhomogenitäten des Wasserstoffanteils in den deponierten Schichten. Weiterhin könnte auch das schrittweise Rastern der Probe einen Einfluss haben, da der bereits beschriebene horizontale Wärmetransfer zu strukturellen oder stöchiometrischen Veränderungen der noch zu beleuchtenden Probenbereiche geführt haben kann. Jedoch ist es nicht möglich, auf Basis der durchgeführten Charakterisierungen den Hauptgrund für die lokalen Abweichungen der LISPC-Bedingungen zu benennen.

In den BF-STEM Aufnahmen zeigen die Si-Körner untereinander unterschiedliche Kontraste, was darin begründet ist, dass sie stark verschiedene Kristallorientierung aufweisen. Die hellen und dunklen Schatten entlang der Si-Körner entstanden bei der Bildaufnahme, bei der die Probe leicht defokussiert wurde um einen besseren Kontrast zwischen den einzelnen Körnern und dem umgebenden SiO_2 zu erhalten. Beim Vergleich aller aufgenommenen BF-STEM Abbildungen konnte die durchschnittliche laterale Ausdehnung der Si-Körner in Probe S1 zu 200 nm bestimmt werden. Jedoch wurden auch Körner mit lateralen Dimensionen von bis zu 600 nm gefunden (vgl. Abbildung 7.6b).

Eine repräsentative HTEM-Aufnahme eines der großen Si-Körner ist in Abbildung 7.6c dargestellt. Im unteren linken Teil ist die SiO_2 -Deckschicht zu sehen, im oberen rechten Teil das Quarzsubstrat. Im unteren rechten Bereich schließt sich das nächste Si-Korn an. Die großen Körner bestehen aus monokristallinem Silizium mit nur vereinzelt auftretenden Gitterdefekten wie Stapelfehlern oder Versetzungen. Die HTEM-Aufnahmen zeigen weder in der SiO_2 -Deckschicht noch im Quarzsubstrat Si-Nanokristallite.

Zusätzlich wurden EELS-Spektren vom Schichtsystem aufgenommen um die Ergebnisse aus der Strukturabbildung zu bestätigen. Typischerweise wird STEM-EELS mit einem fein fokussiertem Sonde angewandt um EELS-Spektren mit hoher lateraler Ortsauflösung zu erhalten. Im Fall der hier präsentierten Strukturen wurde diese Prozedur abgewandelt: die Signale vom Si-Korn und von den SiO_2 -Schichten wurden erhalten, indem während der typischen Aufnahmezeit von 3 s die Sonde über eine der Ausdehnung der Strukturen entsprechende Fläche rasterte und die gemessenen Intensitäten integriert wurden. In Abbildung 7.6d sind die so erhaltenen Si $L_{2,3}$ -Kanten vom Quarzsubstrat, vom in Abbildung 7.6c dargestellten Korn sowie von der SiO_2 -Deckschicht gegeben. Bei den präsentierten EELS-Spektren wurde der Untergrundabzug bereits durchgeführt.

Die EELS-Spektren von der Deckschicht und vom Quarzsubstrat zeigen eine ELNES, die typisch für stöchiometrisches SiO_2 ist (vgl. [61]). Da diese keine signifikanten Anteile von c-Si oder a-Si enthalten, kann die bereits durch die HTEM-Aufnahmen vermutete Abwesenheit von Si-Nanokristalliten in diesen Bereichen bestätigt werden. Das EELS-Spektrum vom Si-Korn zeigt eine für die Phase Si-I typische ELNES (vgl. Abbildung 5.8), was die mit Raman-Spektroskopie bereits festgestellte, hohe Kristallinität der Si-Schicht nach der LISPC bestätigt. Zusammenge-

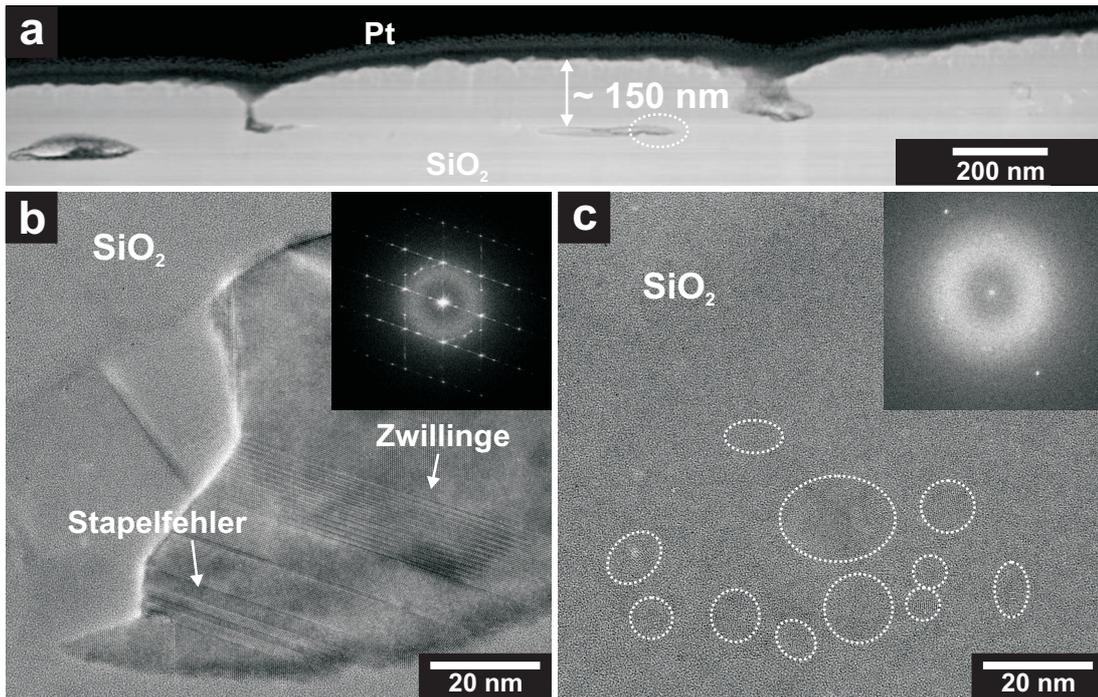


Abbildung 7.7: (a) (S)TEM-Abbildungen des Querschnitts der Probe S8, die mit einer Laserleistung von 150 mW bestrahlt wurde. Es erfolgte ein Schmelzen der Si-Strukturen mit anschließender Oxidation. (b) HTEM-Aufnahme eines Kristallites, der aus der Schmelze bei gleichzeitigem Einbau von Kristalldefekten entstanden ist. (c) HTEM-Aufnahme des oxidierten Teils des Schichtsystems mit vereinzelt Si-Nanokristalliten.

fasst bedeuten die gezeigten Ergebnisse, dass im Fall von $P_{LAS} = P_{OPT}$ eine nahezu komplette Kristallisation der a-Si Schicht erfolgt. Der anhand von Raman-Spektroskopie für die kristallisierte Si-Schicht ermittelte Wert $F_{CR} \sim 97\%$ konnte visuell mit HTEM sowie spektroskopisch mit EELS bestätigt werden. Da keine Si-Nanokristallite im SiO₂ gefunden wurden, wird angenommen, dass das restliche mittels Raman-Spektroskopie detektierte a-Si bzw. SiO_x sich an den Si/SiO₂-Grenzflächen oder an den Korngrenzen befindet.

Die Probe S8 wurde mit einer P_{LAS} von 150 mW bestrahlt. Die verwendete P_{LAS} liegt knapp unterhalb der Schwelle, die für den Beginn der Ablation des Siliziums vermutet wird [173]. Abbildung 7.7a zeigt einen Querschnitt des Schichtsystems nach der Kristallisation. Im Gegensatz zu den vorherigen Proben ist hier keine durchgängige c-Si Schicht vorhanden. Vielmehr sind nur noch vereinzelt kristalline Bereiche sichtbar. Die Dicke der SiO₂-Deckschicht wurde durch die Laserbehandlung auf etwa 150 nm vergrößert und es treten in dieser Schicht tiefe Gräben auf. Die Periode der Gräben beträgt ungefähr 1 μm . Es ist anzunehmen, dass diese Periode mit dem schrittweisen Rastern des Laserstrahls über die Probe korreliert und der Bereich zwischen zwei Gräben jeweils bei einem Rasterschritt entstand. In Abbildung 7.7a zeigen die Gräben einen dunklen Kontrast. Dies liegt daran, dass an diesen Stellen die Oberfläche nach der Laserbestrahlung geöffnet war und somit das Platin während der FIB-Präparation in die Öffnungen abgeschieden wurde. Abbildung 7.7b zeigt eine HTEM-Aufnahme des kristallinen Si-Materials aus dem in Abbildung 7.7a eingekreisten Bereich. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur sehr

kleine Körner entstanden sind, die zudem eine hohe Dichte an Gitterdefekten wie Stapelfehlern und Zwillingen aufweisen. Mehrfach aneinander gereihte Zwillinge bilden Übergitterstrukturen und erzeugen im dazugehörigen Beugungsbild neue Reflexe, was im Einsatz von Abbildung 7.7b zu erkennen ist. Weiterhin zeigt Abbildung 7.7c eine HTEM-Aufnahme aus einem oxidierten Bereich der deponierten a-Si Schicht: Anstelle einer kontinuierlichen Schicht sind nur vereinzelte Si-Nanokristallite vorhanden, die in einer amorphen SiO_2 -Matrix eingebettet sind. Die Querschnittsuntersuchungen der Probe lassen den Schluss zu, dass bei $P_{\text{LAS}} \gg P_{\text{OPT}}$ keine Festphasenkristallisation mehr stattfindet. Vielmehr ist der durch die Lichtabsorption bedingte Energieeintrag so hoch, dass es zum Schmelzen der a-Si Schicht kommt. Dabei sind die Bedingungen bei der Kristallisation vergleichbar mit denen bei der herkömmlichen Laserkristallisation. Beim schnellen Erstarren des Siliziums aus der Schmelze erfolgt typischerweise der Einbau von Kristalldefekten, wie es in Abbildung 7.7b gezeigt wurde. Zusätzlich erfolgt aus der Schmelze heraus auch eine Diffusion der Si-Atome in das umgebende SiO_2 und letztlich deren Oxidation. Dadurch kommt es zum in Abbildung 7.7a gezeigten Anwachsen der SiO_2 -Deckschicht. Die ursprüngliche Struktur des Schichtsystems wurde durch den Schmelzprozess zerstört.

7.3 Abhängigkeit der P_{OPT} vom Substrat

Die erfolgreiche Kristallisation von a-Si über den Prozess der LISPC ist aber nicht nur von den Parametern des Lasers (P_{LAS} , Wellenlänge) abhängig. Vielmehr haben weitere Faktoren einen Einfluss auf die LISPC, wie z.B. das verwendete Substrat, die Substrattemperatur oder das umgebende Medium (z.B. Luft, UHV oder Schutzgas). Deshalb erfolgten weiterführende Untersuchungen zum Einfluss des Substrates auf die LISPC, deren Ergebnisse in diesem Abschnitt präsentiert werden.

Die für die LISPC entscheidende Eigenschaft des Substrates ist dabei, in welchem Maße die durch die Lichtabsorption generierte Wärme sich in der a-Si Schicht aufstaut oder abtransportiert wird. Die physikalische Größe, die dafür ein Maß liefert, ist die thermische Leitfähigkeit κ . Abbildung 7.8 gibt eine Übersicht über die thermische Leitfähigkeit verschiedener, im sichtbaren Bereich des Lichtes transparenter Materialien im Temperaturbereich von 300 K bis 1100 K. Aus der Grafik ist deutlich zu erkennen, dass Kieselglas die geringste thermische Leitfähigkeit aufweist. Diese ist zu Beginn der Kristallisation bei Raumtemperatur um einen Faktor zwischen 4 und 10 kleiner als beim Quarz (in Abhängigkeit von der Orientierung des Quarz). Bei Raumtemperatur ist die thermische Leitfähigkeit des Saphir am größten. Mit steigender Temperatur nähern sich die thermischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Materialien einander an. Eine Änderung der thermischen Eigenschaften des Substrates hat aber direkten Einfluss auf die Bedingungen für die LISPC, was sich letztlich primär in P_{OPT} widerspiegelt: Da bei Substraten mit höherer thermischer Leitfähigkeit die in der a-Si Schicht generierte Wärme viel schneller über das Substrat dissipieren kann, muss eine höhere P_{LAS} benutzt werden um eine maximale Kristallisation der a-Si Schicht zu erreichen.

Die ersten Untersuchungen zur LISPC fanden an a-Si/ SiO_2 MQW-Strukturen auf Kieselglas statt [6, 7, 162, 176]. Dabei stellten sich verschiedene P_{OPT} heraus: 20 mW in [176], 26 mW in [6] und 27 mW in [162]. Bei den in Abschnitt 7.2 präsentierten Proben betrug P_{OPT} 105 mW bei Verwendung eines Substrates aus kristallinem α -Quarz, d. h. P_{OPT} ist um einen Faktor 4 größer als beim Kieselglas. Um eine mögliche Proportionalität zwischen der thermischen Leitfähigkeit

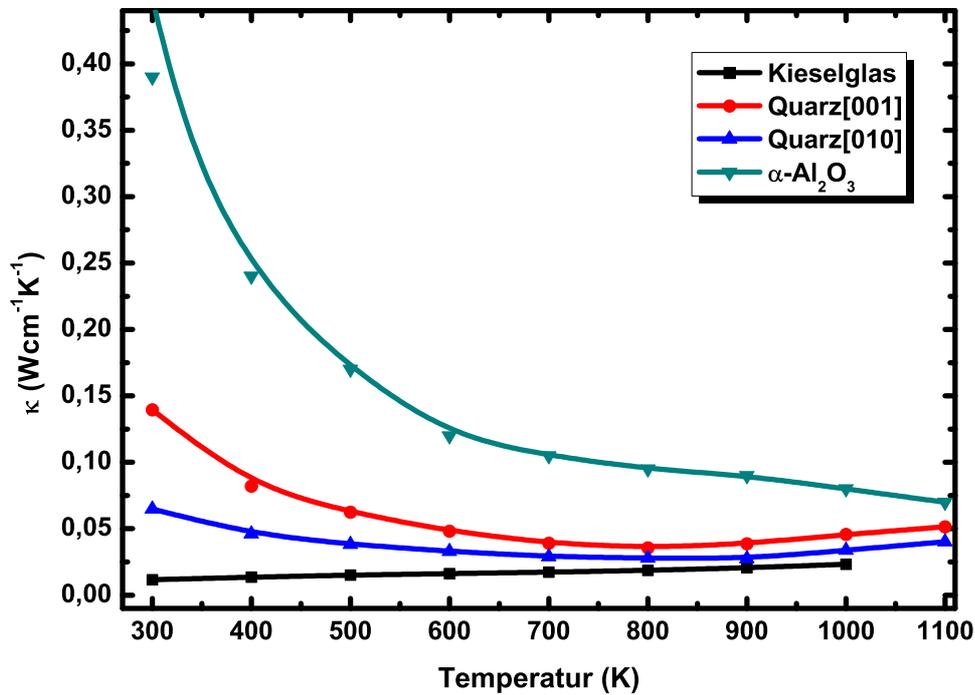


Abbildung 7.8: Thermische Leitfähigkeit von Quarz, Kieselglas und Saphir in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Graphen wurden anhand der von *Kanamori et al.* [174] und *Slack* [175] angegebenen Werte reproduziert.

des Substrates und P_{OPT} nachzuweisen, erfolgte zusätzlich die Herstellung eines a-Si/SiO₂-Schichtstapels auf einem Saphirsubstrat, der in Abbildung 7.1 bereits schematisch dargestellt wurde. Bei der Verwendung von Saphir als Substrat wurde mittels Raman-Spektroskopie die für die Kristallisation des Schichtstapels optimale Laserleistung zu 310 mW bestimmt. Jedoch ist hierbei anzumerken, dass, im Gegensatz zu den SiO₂-Substraten, der Anteil des kristallinen Materials nach dem Laserbeschuss nur ca. 70 % betrug. Es konnte kein höherer Wert für F_{CR} bei Verwendung von Saphir als Substrat festgestellt werden.

In Abbildung 7.9 sind die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung zusammengefasst: Abbildung 7.9a zeigt dabei eine HTEM-Aufnahme des a-Si/SiO₂-Schichtsystems vor der Kristallisation. In der unteren linken Ecke der Aufnahme ist das Saphirsubstrat zu sehen. Darüber befinden sich abwechselnd die a-Si bzw. die SiO₂-Schichten, deren Abgrenzungen zur besseren Sichtbarkeit mit gestrichelten Linien hervorgehoben sind. Die a-Si Schichten sind dabei von den SiO₂-Schichten durch einen leicht dunkleren Kontrast unterscheidbar. Abbildung 7.9b zeigt eine HF-STEM Übersichtsaufnahme des Schichtsystems nach der Kristallisation bei P_{OPT} . Im unteren Teil der Aufnahme ist das Saphirsubstrat zu sehen. Dicht darüber befinden sich kristalline Si-Körner, die als längliche, dunkle Kontraste auftreten. Über diesen Si-Körner erstreckt sich eine ca. 250 nm dicke, inhomogene amorphe Schicht: EELS-Charakterisierungen haben

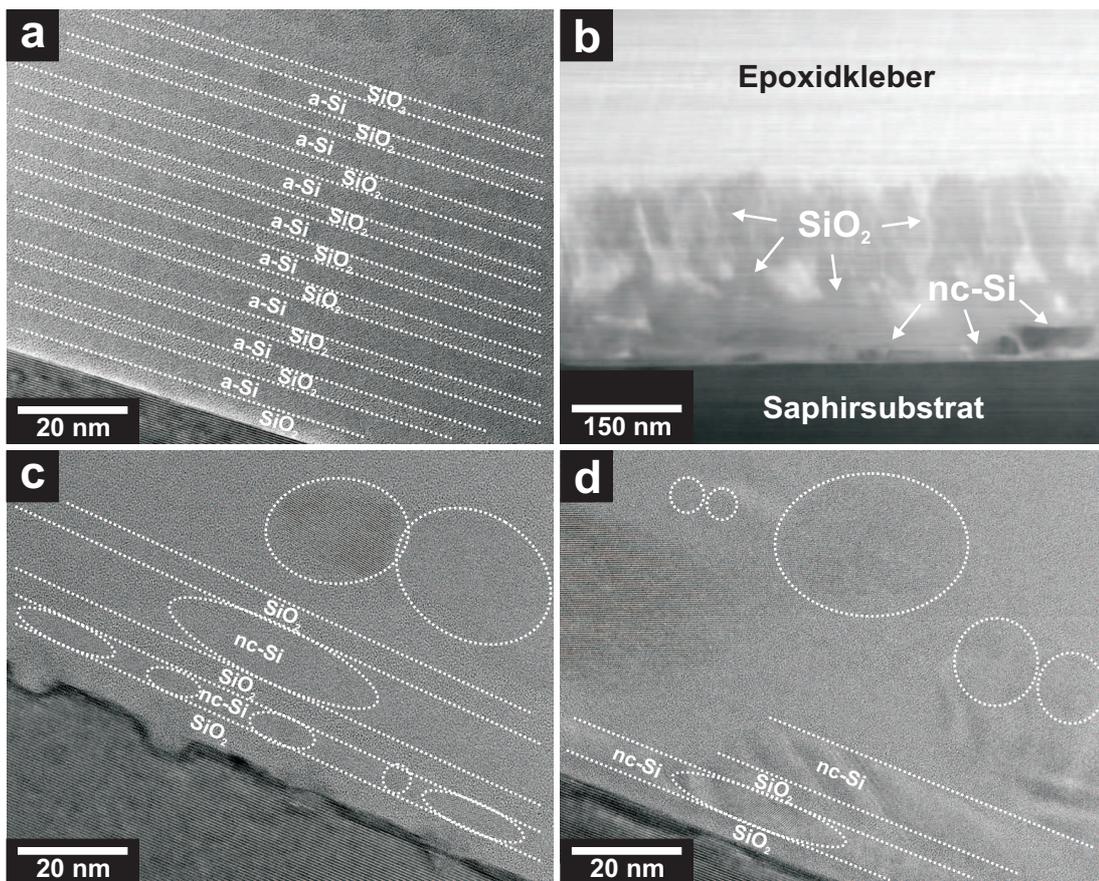


Abbildung 7.9: (S)TEM-Charakterisierungen der a-Si/SiO₂ MQW-Strukturen auf Saphirsubstrat: (a) zeigt das deponierte Schichtsystem vor und (b) gibt eine Übersicht nach der Kristallisation. Die HTEM-Aufnahmen in (c) und (d) zeigen, dass nach der Kristallisation das Schichtsystem nur noch in der Nähe des Substrates existiert. Darüber hat sich eine SiO₂-Matrix gebildet, in der lokal Si-Nanokristallite vorkommen.

gezeigt, dass diese Schicht aus stöchiometrischem SiO₂ besteht.

Die Abbildungen 7.9c und 7.9d zeigen Vergrößerungen des Bereiches direkt über dem Saphirsubstrat aus Abbildung 7.9b. In beiden HTEM-Aufnahmen ist das Saphirsubstrat im linken, unteren Teil zu sehen. Die ursprüngliche Schichtfolge ist nur noch für die ersten 3 bis 5 Schichten erhalten geblieben. Darüber befinden sich entweder große kristalline Si-Körner oder Si-Nanokristallite, die in der SiO₂-Matrix eingebettet sind. Beide Abbildungen zeigen aber auch, dass die Kristallisation in der ersten a-Si Schicht erfolgreich war, da diese zum größten Teil aus nc-Si besteht. Die zweite a-Si Schicht weist nach der Kristallisation eine größere Gesamtdicke auf. Die entstandenen Strukturen sind vergleichbar mit denen in Abbildung 7.7. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Vertiefungen in der Saphiroberfläche in Abbildung 7.9c nicht zwangsläufig durch den Laserbeschuss entstanden sind. Diese können ebenso ein Resultat des Ionendünnens bei der FIB-Präparation sein.

Anhand der elektronenmikroskopischen Charakterisierung des auf dem Saphirsubstrat kristallisierten a-Si/SiO₂-Multilagensystems ergeben sich folgende Erkenntnisse: Erstens kann die

vermutete Proportionalität zwischen der thermischen Leitfähigkeit κ des Substrates und P_{OPT} bestätigt werden. Aus dem Vergleich von Abbildung 7.8 mit den für die verschiedenen Substrate verwendeten P_{OPT} kann geschlossen werden, dass bei einer Erhöhung von κ P_{OPT} um ungefähr den selben Wert erhöht werden muss, um nach der Kristallisation ein maximales F_{CR} zu erhalten.

Zweitens wurde bei den Untersuchungen offensichtlich, dass Substrate mit hoher thermischer Leitfähigkeit für die LISPC ungeeignet sind. Für solche Substrate müssen so hohe P_{LAS} verwendet werden, dass die durch die Lichtabsorption in der a-Si Schicht eingetragene Energie zum Schmelzen des Si-Materials führt. Dadurch findet in diesem Fall anstatt der gewünschten Festphasenkristallisation eine Kristallisation aus der Schmelze statt. Dies wird eindeutig durch die Aufnahmen in den Abbildungen 7.9b bis 7.9d belegt, da sowohl die massive Oxidation des Si-Materials bei gleichzeitiger Auflösung der ursprünglichen Schichtfolge als auch die Segregation von Si-Nanokristalliten durch die entstandene SiO_2 -Matrix typisch für solch einen Schmelzprozess sind. Bekräftigt wird diese Schlussfolgerung durch den Fakt, dass bei Verwendung des Saphirsubstrates nur ein maximales F_{CR} von ca. 70 % erreicht wurde, was ebenso typisch für die Kristallisation von dünnen a-Si Schichten aus der Schmelze ist [70].

7.4 Erweiterung des Modells für die LISPC

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel diskutiert wurde, gibt die LISPC die Möglichkeit, hochkristallines Si-Material zu erhalten und dabei ein Schmelzen des a-Si zu verhindern. Diese Erkenntnis basiert zunächst auf der Betrachtung der experimentellen Raman-Ergebnisse, auf der Wellenlängenabhängigkeit des Prozesses und auf Abschätzungen der Übergangstemperatur des Siliziums unter Verwendung der optimalen Beleuchtungsbedingungen [162]. Jedoch haben die in Abschnitt 7.3 präsentierten Untersuchungen auch gezeigt, dass die thermischen Eigenschaften des verwendeten Substrats einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der LISPC haben. Aufgrund der Feststellung, dass Substrate mit hoher thermischer Leitfähigkeit ungeeignet für den Prozess der LISPC sind, werden für die Diskussion des Mechanismus der LISPC die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Saphirsubstrat ausgeklammert. Deshalb bezieht sich die nachfolgende Diskussion allein auf die Si/ SiO_2 -Schichtsysteme auf Quarzsubstrat.

Da die LISPC ein sehr schneller Prozess ist ($< 10 \mu\text{s}$), wurden in früheren Publikationen bereits zwei unterschiedliche Mechanismen für die Bildung der hochkristallinen Si-Körner vorgeschlagen [6, 162]: Im ersten Szenario führt eine schnelle Erwärmung des Schichtsystems zu einer nahezu homogenen Keimbildung von Si-Nanokristalliten im ganzen Volumen des a-Si Materials. Anschließend wachsen diese Kristallite bis benachbarte aufeinander treffen, wobei unter Umständen der Mechanismus der Koaleszenz eintreten kann. Dieser Prozess dauert solange an, bis das gesamte Volumen der a-Si Schicht komplett mit Kristalliten gefüllt ist. Offensichtlich sollte dieser erste Mechanismus zu wie in [70] präsentierten Strukturen führen, die aus kleinen kristallinen Körnern mit einer hohen Dichte an Gitterdefekten bestehen.

Im zweiten Mechanismus fungiert die obere a-Si/ SiO_2 -Grenzschicht als ein bevorzugter Ort zur Keimbildung der Si-Nanokristallite. Anschließend erfolgt das Wachstum der Keime über den Prozess der Festphasenepitaxie (SPE) bis die Kristallisation der gesamten a-Si Schicht abgeschlossen ist. Dabei ist zu beachten, dass der a-Si/c-Si Übergang ein Phasenübergang erster Ordnung ist [177, 178]. Demnach verursacht die Kristallisation des a-Si die Freisetzung von latenter Wärme, welche auf der geringeren totalen Energie des Systems im kristallinen Zu-

stand beruht. Somit stellt der Kristallisationsprozess selber Energie für ein weiteres Heizen des a-Si/SiO₂-Grenzbereichs mit anschließender SPE zur Verfügung. Offensichtlich ist der zweite Mechanismus günstig für die Bildung von hochgeordneten Gitterstrukturen, wie beispielsweise den in Abbildung 7.6 präsentierten.

Die in Abschnitt 7.2 vorgestellten (S)TEM-Ergebnisse zeigen zusätzlich strukturelle Details der kristallisierten Si-Schicht, die eine weitere Entwicklung der vermuteten Kristallisationsmechanismen erlauben. Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass die Absorption des Lichtes in der a-Si Schicht zu deren Erwärmung führt. Diese Wärmezufuhr kann in Abhängigkeit von der benutzten P_{LAS} zu verschiedenen Konsequenzen führen: Für P_{LAS} « P_{OPT} erfolgt ein partielles Entweichen der Wasserstoffatome aus der a-Si Schicht. Dieser Prozess beginnt bei Temperaturen von ungefähr 150 °C ([109]).

Wenn die Laserleistung weiter erhöht wird, d. h. P_{LAS} < P_{OPT} gilt, beginnt in der a-Si Schicht ein homogener Prozess der SPC, bei dem Si-Nanokristallite entstehen. Da die Absorption im gebildeten nc-Si viel kleiner ist als im entsprechenden Volumen der a-Si Schicht, verringert sich die Gesamtabsorption der Schicht, was zu einer Verringerung der Temperatur und der Unterdrückung der SPC führt. Dieses Stadium der LISPC ist deutlich in Abbildung 7.4 zu sehen: Im inneren Bereich des Laserflecks war während des Laserbeschusses die absorbierte Energie hoch genug um eine homogene Bildung von Si-Nanokristalliten in der gesamten a-Si Schicht zu verursachen. Da aufgrund des Gauss-förmigen Intensitätsprofils des Laserstrahls der Lichtfluss am Rand des Laserflecks kontinuierlich abnimmt, reicht ab einem gewissen Punkt die absorbierte Energie nicht mehr für eine vollständige Kristallisation der a-Si Schicht aus. Ausgehend davon, dass an der oberen a-Si/SiO₂-Grenzschicht die Lichtabsorption und somit die Keimbildung startet, ist zu erwarten, dass bei zu wenig absorbierter Energie die Bildung der Si-Nanokristallite zuerst an der unteren a-Si/SiO₂-Grenzschicht verhindert wird. Je größer nun der Abstand zum Zentrum des Laserstrahles wird, umso niedriger wird die in der a-Si Schicht absorbierte Energie und umso weniger Si-Nanokristallite bilden sich unter der oberen a-Si/SiO₂-Grenzschicht. Ab einem bestimmten Abstand ist dann die absorbierte Energie so klein, dass selbst an der oberen a-Si/SiO₂-Grenzschicht keine Bildung von Si-Nanokristalliten mehr stattfindet. Das eben beschriebene Verhalten ist deutlich in Abbildung 7.4b zu erkennen und erklärt zudem sowohl die geschwungene Form der a-Si/nc-Si Grenzfläche als auch die übrig gebliebenen a-Si Bereiche.

Wenn die P_{LAS} kontinuierlich weiter gesteigert wird, wobei immer noch P_{LAS} ≲ P_{OPT} gilt, kann einerseits die gesamte a-Si Schicht durch die SPC in Si-Nanokristallite transformiert werden, andererseits führt der höhere Lichtfluss im zentralen Bereich des Laserstrahls zum Wachstum der Si-Nanokristallite. Bei einer entsprechenden P_{LAS} wachsen diese solange, bis sie auf benachbarte Si-Kristallite treffen und es zwangsläufig zur Koaleszenz kommt. Das Ergebnis dieses Wachstums sind polykristalline, an Gitterdefekten reiche Strukturen, die im gesamten Volumen der Schicht angeordnet sind. Dieses von der Entfernung zum Zentrum des Laserstrahls abhängige Wachstum der polykristallinen Strukturen bei Steigerung der P_{LAS} ist deutlich in den Abbildungen 7.5a und 7.5b erkennbar. Bei Betrachtung der gesamten (S)TEM-Ergebnisse für den Bereich P_{LAS} ≲ P_{OPT} kann festgestellt werden, dass der erste vorgeschlagene Mechanismus, d. h. die homogene Keimbildung mit anschließendem Wachstum der Keime, für die Bildung der kristallinen Strukturen bei Verwendung von P_{LAS} ≲ P_{OPT} verantwortlich ist.

Im Fall von P_{LAS} = P_{OPT} ändert sich das Kristallisationsverhalten: Es beginnt eine schneller SPC-Prozess an der Stelle der a-Si/SiO₂-Grenzschicht, die dem Zentrum des Laserstrahls am nächsten ist. Da die a-Si→c-Si Umwandlung eine Phasentransformation erster Ordnung ist [177], verursacht die Kristallisation des a-Si latente Wärme, wodurch zusätzliche Energie

für eine weitere a-Si/c-Si Umwandlung verfügbar wird. Diese positive Antwort des Systems kann zur autokatalytischen, explosiven Kristallisation führen [178–180], bei der nur eine initiale Zündung des Prozesses nötig ist. Nach der Transformation werden die Strukturen für das Licht ($\lambda = 532$ nm) transparenter, die Lichtabsorption wird verringert und die Erwärmung des Materials durch das Licht fällt nach der Kristallisation sehr stark ab [6, 162]. Dadurch kann die Temperatur im System nicht weiter ansteigen, wodurch bei Verwendung der entsprechenden P_{LAS} ein Schmelzen des Siliziums verhindert wird.

Als ein Ergebnis dieses Prozesses ist die gebildete Schicht nahezu monokristallin, wodurch das Auftreten von großen Körnern mit lateralen Ausdehnungen von bis zu 600 nm (vgl. Abbildung 7.6) erklärt werden kann. Weiterhin haben Kalkulationen zum durch die Lichtabsorption induzierten Anstieg der Oberflächentemperatur in a-Si/SiO₂-Nanostrukturen bestätigt, dass, im Gegensatz zur traditionellen Laserkristallisation, bei Verwendung der optimalen Laserleistung und der optimalen Wellenlänge, der Lichtfluss nicht hoch genug ist um die Temperatur des a-Si bis zum Schmelzpunkt zu erhöhen [162]. Jedoch ist anzumerken, dass der Übergang vom Volumen-Keimbildungsmechanismus zum Grenzschicht-Keimbildungsmechanismus nicht abrupt bei einer bestimmten P_{LAS} erfolgt. Sowohl Abbildung 7.6b als auch Abbildung 7.5b zeigen die gleichzeitige Existenz von kristallinen Strukturen verschiedener Qualitäten innerhalb der kristallisierten Si-Schicht, d. h. große kristalline Körner mit einer geringen Dichte an Gitterdefekten und Gebiete mit kleinen Körnern mit einer hohen Dichte an Gitterdefekten. Dies lässt einen grundlegenden Unterschied in den Kristallisationsbedingungen für beide Bereiche vermuten, wobei die niedrige Dichte an Gitterdefekten in den großen Körnern die Verantwortlichkeit des Grenzschicht-Keimbildungsmechanismus für die Kristallisation unterstützt und der Volumen-Keimbildungsmechanismus für die Gebiete mit der hohen Dichte an Gitterdefekten verantwortlich sein kann.

Wenn $P_{\text{LAS}} > P_{\text{OPT}}$ gewählt wird, dann ist, auch nach der LISPC, die absorbierte Energie groß genug um die kristallisierte Si-Schicht weiter zu heizen, was letztlich zum Schmelzen des Siliziums führt. In diesem Fall erfolgt nach einer entsprechenden Absenkung des Lichtflusses die Kristallisation aus der Si-Schmelze. Dabei entstehen Strukturen die mit denen nach einer traditionellen Laserkristallisation vergleichbar sind. Eine weitere Erhöhung der Laserleistung führt nicht nur zum Schmelzen des Siliziums: Vielmehr erfolgt aufgrund des hohen Temperaturgradienten eine Diffusion der Si-Atome in das umgebende SiO₂, wo anschließend eine Clusterbildung oder eine Oxidation (SiO_x) erfolgt. Das Abfließen dieser Prozesse konnte anhand der (S)TEM-Aufnahmen in Abbildung 7.7 deutlich gezeigt werden.

Bei dieser Diskussion wurde bisher ein Parameter gänzlich vernachlässigt, der aber durchaus einen entscheidenden Einfluss auf den Prozess der LISPC haben kann. Wie bereits in Abschnitt 7.1 dargelegt wurde, ist die Abscheidung mittels RPECVD von sowohl a-Si als auch SiO₂ durch die Einlagerung von respektablen Mengen an Wasserstoff begleitet. Dieser wird im Allgemeinen in der Form von Si-H oder Si-H₂ Komplexen [106, 168, 169] bzw. Si-OH oder Si(OH)_n Komplexen eingelagert [170, 171]. Als ein auf Wasserstoff basierender Mechanismus, der einen Einfluss auf den Kristallisationsprozess haben kann, ist der Staebler-Wronski Effekt bekannt [181].

Die Bestrahlung von a-Si:H mit Licht wird schon seit vielen Jahren im Zusammenhang mit der Degradation von a-Si:H Solarzellen untersucht. Verschiedene Autoren schlugen ein entsprechendes Modell für diese Degradation vor [109, 182, 183]: Es basiert auf der Annahme, dass photogenerierte Löcher in der Nähe von Mikroporen eingefangen werden und sie dadurch die Bewegung von Wasserstoffatomen auf internen Oberflächen der Mikroporen hervorrufen können. Der atomare Wasserstoff hinterlässt dann eine ungesättigte Bindung und kann zudem andere, sich in der Nähe befindende schwache Si-Si Bindungen aufbrechen. Dabei entstehen

sowohl neue Si-H oder Si-H₂ Komplexe als auch eine weitere ungesättigte Bindung. Letztlich konnte eine Nettoerhöhung der ungesättigten Bindungen beobachtet werden [109].

Im Fall der LISPC unter optimalen Beleuchtungsbedingungen ist es sehr wahrscheinlich, dass der Staebler-Wronski Effekt [181] ein die Kristallisation fördernder Mechanismus ist. Da aufgrund der Anwendung eines Laser der Photonenfluss bei der LISPC, verglichen mit den Experimenten in [109, 182, 183], viel höher ist, kann davon ausgegangen werden, dass nahezu alle Wasserstoffatome durch die Beleuchtung aktiviert werden und somit eine große Anzahl an (SiH₂)_n Komplexen (Polysilane) gebildet wird. Zur selben Zeit erfolgt durch die Lichtabsorption eine sehr schnelle und starke Erwärmung der Probe, so dass bei Verwendung von P_{OPT} eine finale Temperatur von 1500 K erreicht werden kann [162]. Solch eine Temperatur ist nahe am Schmelzpunkt des a-Si [184]. Da der in den Wasserstoffkomplexen gebundene Wasserstoff bei Temperaturen um 150 °C anfängt zu entweichen ([109] und Referenzen darin), findet eine sehr schnelle Effusion des Wasserstoffs aus der a-Si Schicht statt, die durch eine extensive Aufspaltung von Si-Si Bindungen und somit einer "Erweichung" des Materials begleitet wird. Der finale Zustand der a-Si Schicht ist dann vergleichbar mit einer unterkühlten Si-Schmelze. Da die Lichtabsorption an der oberen a-Si/SiO₂-Grenzschicht beginnt, sollte dieser unterkühlte Zustand auch zuerst dort auftreten, am wahrscheinlichsten in dem Bereich, in dem Laserflussdichte am größten ist. Anschließend kollabiert die unterkühlte Si-Schmelze, was zur Bildung eines kristallinen Si-Keims führt. Da das angrenzende Si-Material in einem vergleichbar "weichen" Zustand vorliegt, kann ein explosives, epitaktisches Wachstum des Si-Keims stattfinden, was letztlich in großen Si-Körnern von hoher Kristallqualität resultiert [178].

Anhand der Erweichung des Si-Materials durch die Effusion des eingelagerten Wasserstoffes kann auch ein weiteres Phänomen der LISPC unter optimalen Beleuchtungsbedingungen erklärt werden. Die HF-STEM Aufnahmen in Abbildung 7.6 zeigen, dass die maximale Dicke der Si-Körner circa 70 nm beträgt, was dicker als die ursprünglich deponierte, 60 nm dicke a-Si Schicht ist. Andererseits beträgt die Dicke der kristallisierten Schicht in einigen Abschnitten nur 25 nm bis 40 nm. Weiterhin variiert auch die Dicke der SiO₂-Deckschicht zwischen 30 nm und 70 nm. Die dünnen Bereiche der kristallisierten Si-Schicht können zum Teil mit dem Volumenverlust durch die Kristallisation oder mit einer partiellen Oxidation der Si-Schicht erklärt werden. Andererseits benötigen die verdickten Abschnitte der Si-Schicht eine spezielle Erklärung, da ein lateraler Transfer von Si-Atomen aus den dünnen Abschnitten wegen der kurzen Zeit des Prozesses als unwahrscheinlich erscheint.

Eine mögliche Erklärung könnte in der "Erweichung" der SiO₂-Schichten durch die sich aus der Si-Schicht bewegendes Wasserstoffatome liegen. Zudem aktiviert die von der Si-Schicht transferierte Wärme gleichzeitig die beim Schichtwachstum eingelagerten Wasserstoffatome im SiO₂. Der frei gewordene, atomare Wasserstoff reduziert anschließend das SiO₂ über Silanol-Komplexe [185] zu atomarem Si, Si-Nanoclustern und SiO_x, solange die lokale herrschende Temperatur für die Prozesse ausreichend hoch ist. Im SiO_x findet zudem bei Temperaturen über 1200 K der Prozess der Phasenseparation statt [186–189], der das SiO_x in stöchiometrisches SiO₂ und Si-Nanokristallite entmischt. Letztlich wird das entstandene Si-Material in die aus der ursprünglichen a-Si Schicht epitaktisch wachsenden Si-Kristalle eingebaut, wodurch die Dicke der Si-Körner über die nominelle Dicke der a-Si Schicht vergrößert wird. Die während der Reduzierung entstandenen Wassermoleküle und der atomare Wasserstoff entweichen während und nach der Kristallisation aus dem Schichtstapel. Es wird angenommen, dass das Silizium in der Si-Schicht aufgrund der bei der LISPC erreichten Temperaturen wasserstofffrei ist [190]. Zudem könnte bei der Benutzung von P_{LAS} » P_{OPT} die absorbierte Energie so hoch sein, dass es zu einer explosionsartigen Effusion des Wasserstoffs kommt, die ein Aufbrechen der SiO₂-Deck-

schicht bewirkt. Dadurch könnte Sauerstoff aus der Luft die unterkühlte Si-Schmelze erreichen, wodurch einerseits die nahezu vollständige Oxidation der a-Si Schicht und andererseits das Auftreten der tiefen Gräben in der SiO₂-Deckschicht in Abbildung 7.7 erklärt werden kann. Dieser Mechanismus kann plausibel die starke Reduzierung der SiO₂-Deckschicht über den großen Si-Körnern erklären. Jedoch ist die weniger starke Abnahme der SiO₂-Deckschicht über den dünnen Si-Körnern damit nicht beschreibbar (vgl. Abbildung 7.6a). Aktuell existiert keine finale Erklärung für letzteren Effekt, der wahrscheinlich auch für die Reduzierung der SiO₂-Deckschicht bei $P_{\text{LAS}} < P_{\text{OPT}}$ verantwortlich ist. Ein weiteres, vorstellbares Szenario wäre, dass während der Kristallisation die gesamte Si-Schicht in Richtung der Oberfläche des Schichtsystems verlagert wird. In solch einem Fall würde sich die obere a-Si/SiO₂-Grenzschicht über die beschriebenen Mechanismen in Richtung der Oberfläche des Schichtsystems bewegen und die untere Grenzschicht würde ihr aufgrund der Oxidation des c-Si folgen. Solch ein Phänomen könnte auch die wellenartige Form der einzelnen Schichten verursachen.

7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Mechanismen hinter der LISPC einer 60 nm dicken a-Si Schicht, die zwischen zwei SiO₂-Schichten eingebettet und auf einem Quarzsubstrat abgeschieden wurde, untersucht und analysiert. Die erfolgten Raman- und (S)TEM-Charakterisierungen zeigten, dass unter Verwendung optimaler Beleuchtungsbedingungen die Bildung einer nahezu vollständig kristallisierten Si-Schicht erfolgt. Diese Schicht besteht aus Si-Körnern von hoher kristalliner Qualität mit einer sehr niedrigen Dichte an Kristalldefekten, wobei diese Körner laterale Ausdehnungen von 600 nm erreichen können.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der LISPC von der verwendeten Laserleistung gaben Einsicht in die bei der LISPC agierenden Kristallisationsmechanismen. Während bei vergleichsweise kleinen Laserleistungen die homogene Keimbildung mit anschließendem Wachstum der Keime für die Ausbildung von primär nanokristallinen Strukturen verantwortlich ist, erfolgt die Kristallisation unter optimalen Bedingungen von der oberen a-Si/SiO₂-Grenzschicht über die autokatalytische, explosive Kristallisation, die zu einem epitaktischen Wachstum von Si-Strukturen mit hoher Kristallqualität führt. Die Anwendung zu hoher Laserleistungen resultiert hingegen im Schmelzen des Siliziums, was Strukturen wie bei der herkömmlichen Laserkristallisation bedingt.

In der Beschreibung der während der LISPC ablaufenden Mechanismen wurden weitere Parameter, die einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallisation haben, berücksichtigt: So wurde sowohl der Einfluss von während der Deposition eingelagerten Wasserstoff als auch der Einfluss der thermischen Leitfähigkeit des Substrates diskutiert. Jedoch konnten im Rahmen diese Arbeit nicht alle Parameter untersucht werden, so dass weitere Untersuchungen hinsichtlich des umgebenden Mediums (z.B. UHV, Wasser, Schutzgas), der Temperatur des Substrates oder der Veränderung des Wasserstoffgehaltes erfolgen müssen.

Der Einfluss der Laserparameter auf die Erzeugung von Si-Hochdruckphasen konnte leider nicht untersucht werden. Dies lag daran, dass bei der Kristallisation in den gewählten Modellsystemen keine Si-Hochdruckphasen entstanden. Hierfür sind weitere Untersuchungen an a-Si/SiO₂ MQW-Schichtstapeln nötig, da auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zu vermuten ist, dass erst die alternierende Stapelung der dünnen a-Si bzw. SiO₂-Schichten bei der Kristallisation zu den für die Phasentransformation benötigten Drücken im

Si-Material führt. Dabei haben die stark unterschiedlichen Schmelzpunkte von a-Si und SiO₂ einen entscheidenden Einfluss: Bei der starken Erwärmung des Gesamtsystems versuchen die a-Si Schichten sich auszudehnen während das umgebende SiO₂-Material dies verhindert. Die Erzeugung der Si-Hochdruckphasen ist dabei unabhängig von der angewandten Kristallisationsmethode.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Dissertation ist die elektronenmikroskopische Charakterisierung von Si-Polymorphen mit dem Ziel der Aufklärung der Mechanismen, die zur Entstehung von Si-Hochdruckphasen in unterschiedlichen Si-basierten Systemen führen. Dabei ist die Arbeit thematisch in drei voneinander unabhängige Teilbereiche gegliedert.

Der erste Teil befasst sich mit der Simulation und der experimentellen Aufnahme von EELS-Spektren der Si $L_{2,3}$ -Kanten verschiedener Phasen des Siliziums. Zu diesem Zweck erfolgte in Indentierungs- und Ritzexperimenten zunächst die gezielte Herstellung von Referenzproben mit den Hochdruckphasen Si-III und Si-XII. Die Entstehung der Hochdruckphasen wurde sowohl in aufgenommenen Kraft-Eindringtiefe-Kurven anhand des auftretenden *pop-out* Ereignisses als auch durch die Präsenz entsprechender Intensitäten in Raman-Spektren ersichtlich. Im Rahmen der Experimente mit verschiedenen Indenterformen zeigte sich, dass bei Verwendung eines sphärischen Indenters sowohl das größte Volumen an Si-Hochdruckphasen als auch das geringste Aspektverhältnis des resultierenden Eindrucks entstand. Beides erwies sich als vorteilhaft für die elektronenmikroskopische Präparation und die EELS-Untersuchungen.

Keineswegs trivial stellt sich die elektronenmikroskopische Präparation von Si-Hochdruckphasen enthaltenden Proben dar. Die thermische Instabilität der Si-Hochdruckphasen führte dazu, dass die klassischen Präparationsverfahren angepasst und weiterentwickelt werden mussten. Bei der *plane view* TEM-Präparation mit dem PIPS im diskontinuierlichen Betrieb konnten elektronentransparente Proben mit Si-Hochdruckphasen präpariert werden. Dabei ergaben Untersuchungen mit Elektronenbeugung, dass im durchstrahlten Probenvolumen neben den Phasen Si-III und Si-XII auch stets die Phase Si-I und/oder a-Si vorkommen.

Zudem stellte sich heraus, dass aufgrund des lokal begrenzten Vorkommens der Si-Hochdruckphasen die Verwendung einer FIB für die Präparation von Querschnitten unumgänglich ist, wobei auch bei dieser Methode die thermische Belastung durch die Ga^+ -Ionendünnung zu beachten ist. Dies offenbarte sich am primären Auftreten der Phasen Si-IV und Si-XIII in den präparierten FIB-Lamellen. Als ein weiteres Resultat der Untersuchungen ist damit der Erkenntnisgewinn zu sehen, dass auch bei der FIB-Präparation die thermische Belastung der Proben nicht zu vernachlässigen ist.

Weiterhin konnte mittels Elektronenbeugung und DF-TEM Aufnahmen gezeigt werden, dass in Hochdruckphasen kristallisierte Strukturen auch noch in ultradünnen Probenbereichen mit Dicken zwischen 40 nm und 80 nm existieren. Erst diese Tatsache ermöglichte die Untersuchung der ELNES der Si $L_{2,3}$ -Kanten bei einer Beschleunigungsspannung im STEM von 100 kV.

Da in den durchstrahlten Volumina neben den Si-Hochdruckphasen auch stets die Phase Si-I und/oder a-Si vorkommen, war im Rahmen der EELS-Untersuchungen zunächst für beide Phasen die exakte Bestimmung der jeweiligen Feinstruktur ihrer Si $L_{2,3}$ -Kanten sowie der Kantenenergien E_t nötig. Hierfür wurde eine eigens entwickelte Methode präsentiert, mit der trotz der großen Intensitätsunterschiede zwischen dem ZLP und den Si $L_{2,3}$ -Kanten im verwendeten experimentellen Aufbau die E_t der Phase Si-I bzw. des a-Si bestimmt werden kann. Die hohe Güte der entwickelten Methode wurde anhand der Phase Si-I durch den Vergleich der eigenen

Ergebnisse mit den Resultaten von *Batson* nachgewiesen [90]. Obwohl die E_t der $L_{2,3}$ -Kanten des a-Si und der Phase Si-I innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmen ($E_t = 99,82 \pm 0,04$ eV), sind beide Phasen aufgrund der Unterschiede in ihren kantennahen Feinstrukturen dennoch eindeutig unterscheidbar.

In einem nächsten Schritt erfolgte die Präsentation der mittels DFT berechneten s,d -artigen pDOS der Phasen Si-I, Si-III, Si-IV und Si-XII. Ein Vergleich des experimentell ermittelten Referenzspektrums der Phase Si-I mit der dazugehörigen s,d -artigen pDOS zeigte, dass diese nahezu der ELNES der experimentell ermittelten Si $L_{2,3}$ -Kanten entspricht. Unter der Annahme, dass dies für die anderen Si-Phasen ebenfalls zutrifft, erfolgte somit im Rahmen dieser Arbeit die erstmalige Präsentation von berechneten EELS-Spektren der $L_{2,3}$ -Kanten der Hochdruckphasen Si-III, Si-IV und Si-XII.

Anschließend wurden experimentell aufgenommene EELS-Spektren der Si-Hochdruckphasen enthaltenden Proben präsentiert. Nachdem in den aufgenommenen EELS-Spektren die Anteile der Si-Hochdruckphasen von den Anteilen des a-Si bzw. der Phase Si-I getrennt wurden, erfolgte die Diskussion der resultierenden Feinstruktur. Je nach energetischer Lage der einzelnen Peaks der ELNES konnten diese den Phasen Si-III, Si-IV und Si-XII zugeordnet werden. Als finaler Schritt gelang eine Abschätzung der jeweiligen E_t der $L_{2,3}$ -Kanten der Hochdruckphasen Si-III ($100,7 \pm 0,05$ eV), Si-IV ($101,5 \pm 0,05$ eV) und Si-XII ($101,6 \pm 0,05$ eV), die im Vergleich zur Phase Si-I (bzw. zum a-Si) zu höheren Energieverlusten verschoben sind.

Der zweite Teil der vorliegenden Dissertation befasst sich mit der Entstehung von Si-Hochdruckphasen bei der Interaktion von fs-Laserpulsen mit Si-Oberflächen. Die Abhängigkeit der Größe, der Form und der Periodizität der beim Laserbeschuss entstehenden LIPSS von den gewählten Parametern des verwendeten Lasersystems wurde visualisiert. Am Rand des Ablationskraters, d.h. außerhalb der LIPSS, wurden aus a-Si bestehende Oberflächenwellungen verschiedenster Orientierung nachgewiesen. Dieser Fakt ist ein deutliches Indiz für eine beträchtliche Puls-zu-Puls Rückkopplung bei der selbstorganisierten Ausbildung der Oberflächenstrukturen durch einen wiederholten Beschuss mit fs-Laserpulsen.

Querschnittsuntersuchungen der LIPSS zeigten, dass deren Oberfläche frei von a-Si ist. Vielmehr ergaben die TEM-Untersuchungen, dass a-Si nur im Bereich der Flanken der LIPSS sowie in den dazwischen liegenden Gräben auftritt. Es ist anzunehmen, dass die Amorphisierung des kristallinen Si-Ausgangsmaterials ein Zwischenstadium der Ablation darstellt und eine tragende Rolle im Entstehungsprozess der LIPSS hat.

Die innere Struktur der LIPSS ist durch stark deformierte Bereiche gegeben, in denen Korngrenzen, Zwillinge, Stapelfehler und Versetzungen in großer Häufung auftreten. Letztere wurden zudem am Boden der Gräben zwischen den LIPSS nachgewiesen. Die TEM-Untersuchungen zeigten zudem, dass die Si-Hochdruckphasen nur in den stark deformierten Bereichen auftreten. Auf der Basis der erfolgten Untersuchungen wurde ein möglicher Mechanismus für die Entstehung der Si-Hochdruckphasen durch fs-Laserpulse präsentiert und diskutiert. Dieser beschreibt, wie das Zusammenwirken von Ablation, entstehenden Druckwellen und Gitterdefekten eine Bildung der Si-Hochdruckphasen begünstigt.

Gegenstand des letzten Teils dieser Arbeit ist die Kristallisation von dünnen a-Si Schichten über die LISPC und die Klärung der Frage, ob die Entstehung der Phase Si-III ein Effekt des Kristallisationsmechanismus ist oder aus dem strukturellen Aufbau kristallisierter a-Si/SiO₂ MQW-Schichtstapel resultiert. Zu diesem Zweck erfolgte die Charakterisierung von dünnen, in SiO₂ eingebetteten a-Si Schichten, die unter verschiedenen Bedingungen kristallisiert wurden.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der LISPC von der verwendeten Laserleistung gewährte einen Einblick in die agierenden Kristallisationsmechanismen: Während bei niedrigen Laserleistungen die homogene Keimbildung mit anschließendem Wachstum der Keime für die Ausbildung von primär nanokristallinen Strukturen verantwortlich ist, erfolgte die Kristallisation unter optimalen LISPC-Bedingungen von der oberen a-Si/SiO₂-Grenzschicht über die autokatalytische, explosive Kristallisation. Diese resultierte in ausgedehnten Si-Körnern mit einer hohen Kristallqualität. Die Anwendung zu hoher Laserleistungen führte hingegen zum Schmelzen des Si-Materials.

Der Einfluss struktureller Parameter, wie des während der Deposition eingelagerten Wasserstoffs oder die thermische Leitfähigkeit des Substrates, wurden diskutiert. Jedoch konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht alle Parameter untersucht werden, so dass weitere Charakterisierungen hinsichtlich des umgebenden Mediums, der Temperatur des Substrates oder einer Variation des Wasserstoffgehaltes erforderlich sind.

Bei der Kristallisation des gewählten Modellsystems entstanden keine Si-Hochdruckphasen. Auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse ist zu vermuten, dass die alternierende Stapelung dünner a-Si bzw. SiO₂-Schichten die für die Phasentransformation benötigten Drücke im Si-Material bewirkte. Es ist anzunehmen, dass dabei die verschiedenen Schmelzpunkte von a-Si und SiO₂ einen entscheidenden Einfluss haben. Zur endgültigen Aufklärung dieses Sachverhaltes sind weitere Untersuchungen an a-Si/SiO₂ MQW-Schichtstapeln nötig.

Literaturverzeichnis

- [1] KUO, Y. (Herausgeber): *Thin Film Transistors - Materials and Processes*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [2] NAKAZAWA, K.: *Recrystallization of amorphous silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition from Si_2H_6 gas*. Journal of Applied Physics, 69(3):1703, 1991.
- [3] WAGNER, R. S. und W. C. ELLIS: *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*. Applied Physics Letters, 4:89, 1964.
- [4] HONG, W. E. und J. S. RO: *Millisecond crystallization of amorphous silicon films by Joule-heating induced crystallization using a conductive layer*. Thin Solid Films, 515:5357–5361, 2007.
- [5] VOUTSAS, A. T. und M. K. HATALIS: *Structure of As-Deposited LPCVD Silicon Films at Low Deposition Temperatures and Pressures*. J. Electrochem. Soc., 139(9):2659–2665, 1992.
- [6] MCHEDLIDZE, T., T. ARGUIROV, S. KOUTEVA-ARGUIROVA, M. KITTLER, R. RÖLVER, B. BERGHOFF, D. BÄTZNER und B. SPANGENBERG: *Light-induced solid-to-solid phase transformation in Si nanolayers of Si-SiO₂ multiple quantum wells*. Physical Review B, 77(16):2–5, 2008.
- [7] ARGUIROV, T., T. MCHEDLIDZE, M. KITTLER, R. RÖLVER, B. BERGHOFF, M. FÖRST und B. SPANGENBERG: *Residual stress in Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix*. Applied Physics Letters, 89(5):053111, 2006.
- [8] PEDRAZA, A. J., J. D. FOWLKES und Y.-F. GUAN: *Surface nanostructuring of silicon*. Applied Physics A, 77:277–284, 2003.
- [9] VARLAMOVA, O., F. COSTACHE, M. RATZKE und J. REIF: *Control parameters in pattern formation upon femtosecond laser ablation*. Applied Surface Science, 253(19):7932–7936, 2007.
- [10] TOMITA, T., R. KUMAI, S. MATSUO, S. HASHIMOTO und M. YAMAGUCHI: *Cross-sectional morphological profiles of ripples on Si, SiC, and HOPG*. Applied Physics A, 97(2):271–276, 2009.
- [11] HÖCHE, T., D. RUTHE und T. PETSCH: *Low-fluence femtosecond-laser interaction with a Mo/Si multilayer stack*. Applied Physics A, 79(4-6):961–963, 2004.
- [12] BONSE, J., S. BAUDACH und W. KAUTEK: *Femtosecond laser ablation of silicon - modification thresholds and morphology*. Applied Physics A:, 74:19–25, 2002.

- [13] BOROWIEC, A., M. MACKENZIE, G. C. WEATHERLY und H. K. HAUGEN: *Transmission and scanning electron microscopy studies of single femtosecond-laser-pulse ablation of silicon*. Applied Physics A, 76:201–207, 2003.
- [14] COUILLARD, M., A. BOROWIEC, H. K. HAUGEN, J. S. PRESTON, E. M. GRISWOLD und G. A. BOTTON: *Subsurface modifications in indium phosphide induced by single and multiple femtosecond laser pulses: A study on the formation of periodic ripples*. Journal of Applied Physics, 101(3):033519, 2007.
- [15] COSTACHE, F., S. KOUTEVA-ARGUIROVA und J. REIF: *Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation*. Applied Physics A, 79(4-6):1429–1432, 2004.
- [16] GE, D., V. DOMNICH und Y. G. GOGOTSI: *High-resolution transmission electron microscopy study of metastable silicon phases produced by nanoindentation*. Journal of Applied Physics, 93(5):2418–2423, 2003.
- [17] MUJICA, A., A. RUBIO und A. MUNOZ: *High-pressure phases of group-IV , III-V , and II-VI compounds*. Reviews of Modern Physics, 75:863–912, 2003.
- [18] GEORGE, A.: *Properties of Crystalline Silicon*, Kapitel 3.3: High pressure phases of c-Si. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999. ISBN:978-0-85296-933-5.
- [19] MINOMURA, S.: *Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III-V compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23:451–456, 1962.
- [20] HU, J. Z., L. D. MERKLE und C. S. MENONI: *Crystal data for high-pressure phases of silicon*. Physical review B, 34(7):4679 – 4684, 1986.
- [21] MCMAHON, M. I. und R. J. NELMES: *New high-pressure phase of Si*. Physical Review B, 47(13):8337 – 8340, 1993.
- [22] MCMAHON, M. I., R. J. NELMES, N. G. WRIGHT und D. R. ALLAN: *Pressure dependence of the Imma phase of silicon*. Physical Review B, 50(2):739 – 743, 1994.
- [23] HANFLAND, M., U. SCHWARZ, K. SYASSEN und K. TAKEMURA: *Crystal Structure of the High-Pressure Phase Silicon VI*. Physical Review Letters, 82:1197–1200, 1999.
- [24] DUCLOS, S. J., Y. K. VOHRA und A. L. RUOFF: *Experimental study of the crystal stability and equation of state of Si to 248 GPa*. Physical review B, 41(17):12012–12028, 1990.
- [25] ACKLAND, G. J.: *High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors*. Reports on Progress in Physics, 64:483–516, 2001.
- [26] KATZKE, H. und P. TOLÉDANO: *Structural mechanisms of the high-pressure phase transitions in the elements of group IVa*. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(27):275204/1–19, 2007.
- [27] WENTORF JR., R. H. und J. S. KASPER: *Two new forms of silicon*. Science, 139(3552):338–339, 1963.

- [28] KASPER, J. S. und R. H. WENTORF JR.: *Hexagonal (Wurtzite) silicon*. Science, 197(4303):599, 1977.
- [29] YIN, M. T.: *Si-III (BC-8) crystal phase of Si and C: Structural properties, phase stabilities, and phase transitions*. Physical Review B, 30(4):1173–1776, 1984.
- [30] CRAIN, J., G. J. ACKLAND, J. R. MACLEAN, R. O. PILTZ, P. D. HATTON und G. S. PAWLEY: *Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon*. Physical Review B, 50(17):13043–13046, 1994.
- [31] PILTZ, R. O., J. R. MACLEAN, S. J. CLARK, G. J. ACKLAND, P. D. HATTON und J. CRAIN: *Structure and properties of silicon XII: A complex tetrahedrally bonded phase*. Physical Review B, 52(6):4072, 1995.
- [32] PFROMMER, B. G., M. COTE, S. G. LOUIE und M. L. COHEN: *Ab initio study of silicon in the R8 phase*. Physical Review B, 56(11):6662–6668, 1997.
- [33] BESSON, J. M., E. H. MOKHTARI und J. GONZALEZ: *Electrical properties of semimetallic silicon III and semiconductive silicon IV at ambient pressure*. Physical Review Letters, 59(4):473 – 476, 1987.
- [34] WEILL, G., J. L. MANSOT, G. SAGON, C. CARLONE und J. M. BESSON: *Characterisation of Si III and Si IV, metastable forms of silicon at ambient pressure*. Semiconductor Science and Technology, 4(4):280–282, 1989.
- [35] ZHAO, Y.-X., F. BUEHLER und J. R. SITES: *New metastable phases of silicon*. Solid state communications, 59:679–682, 1986.
- [36] DEB, S. K., M. C. WILDING, M. SOMAYAZULU und P. F. MCMILLAN: *Pressure-induced amorphization and an amorphous-amorphous transition in densified porous silicon*. Nature, 414:528–530, 2001.
- [37] IMAI, M., T. MITAMURA, K. YAOITA und K. TSUJI: *Pressure-induced phase transition of crystalline and amorphous silicon and germanium at low temperatures*. High Pressure Research, 15:167–189, 1996.
- [38] BRAZHKIN, V. V., A. G. LYAPIN, S. V. POPOVA und R. N. VOLOSHIN: *Nonequilibrium phase transitions and amorphization in Si, Si/GaAs, Ge, and Ge/GaSb at the decompression of high-pressure phases*. Physical Review B, 51(12):7549–7554, 1995.
- [39] GERK, A. P. und D. TABOR: *Indentation hardness and semiconductor-metal transition of germanium and silicon*. Nature, 271:732–733, 1978.
- [40] CLARKE, D. R., M. KROLL, P. D. KIRCHNER, R. F. COOK und B. J. HOCKEY: *Amorphization and conductivity of silicon and germanium induced by indentation*. Physical Review Letters, 60(21):2156–2159, 1988.
- [41] PHARR, G. M., W. C. OLIVER, R. F. COOK, P. D. KIRCHNER, M. KROLL, T. R. DINGER und D. R. CLARKE: *Electrical resistance of metallic contacts on silicon and germanium during indentation*. Journal of Materials Research, 7(04):961–972, 1992.

- [42] MANN, A. B., D. VAN HEERDEN, J. B. PETHICA und T. P. WEIHS: *Size-dependent phase transformations during point loading of silicon*. Journal of Materials Research, 15(08):1754–1758, 2011.
- [43] WEPPELMANN, E. R., J. S. FIELD und M. V. SWAIN: *Observation, analysis, and simulation of the hysteresis of silicon using ultra-micro-indentation with spherical indenters*. Journal of Materials Research, 8(4):830–840, 1993.
- [44] WILLIAMS, J. S., Y. CHEN, J. WONG-LEUNG, A. KERR und M. V. SWAIN: *Ultra-micro-indentation of silicon and compound semiconductors with spherical indenters*. Journal of Materials Research, 14(6):2338–2343, 1999.
- [45] KAILER, A., Y. G. GOGOTSI und K. G. NICKEL: *Phase transformations of silicon caused by contact loading*. Journal of applied physics, 81(7):3057–3063, 1997.
- [46] KAILER, A., K. G. NICKEL und Y. G. GOGOTSI: *Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations*. Journal of Raman Spectroscopy, 30:939–946, 1999.
- [47] BRADBY, J. E., J. S. WILLIAMS, J. WONG-LEUNG, M. V. SWAIN und P. MUNROE: *Mechanical deformation in silicon by micro-indentation*. Journal of Materials Research, 16(5):1500–1507, 2001.
- [48] BRADBY, J. E., J. S. WILLIAMS, J. WONG-LEUNG, J. E. SWAIN und P. MUNROE: *Transmission electron microscopy observation of deformation microstructure under spherical indentation in silicon*. Applied Physics, 77(23):3749–3751, 2000.
- [49] ZARUDI, I., L. C. ZHANG, J. ZOU und T. VODENITCHAROVA: *The R8-BC8 phases and crystal growth in monocrystalline silicon under microindentation with a spherical indenter*. Journal of Materials Research, 19(1):332–337, 2004.
- [50] LORENZ, D.: *Untersuchungen zur homogenen Versetzungsnukleation mittels Nanoindentierung*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.
- [51] GE, D., V. DOMNICH und Y. G. GOGOTSI: *Thermal stability of metastable silicon phases produced by nanoindentation*. Journal of Applied Physics, 95(5):2725–2731, 2004.
- [52] GE, D.: *TEM Investigation of Contact Loading Induced Phase Transformation in Silicon*. Doktorarbeit, Drexel University, 2004.
- [53] RUFFELL, S., B. HABERL, S. KOENIG, J. E. BRADBY und J. S. WILLIAMS: *Annealing of nanoindentation-induced high pressure crystalline phases created in crystalline and amorphous silicon*. Journal of Applied Physics, 105(9):093513, 2009.
- [54] HABERL, B.: *Structural Characterization of Amorphous Silicon*. Doktorarbeit, Australian National University Canberra, 2010.
- [55] WILLIAMS, D. B. und C. B. CARTER: *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2. Auflage, 2009.
- [56] GOODHEW, P. J., J. HUMPHREYS und R. BEANLAND: *Electron Microscopy And Analysis*. Taylor & Francis, 3. Auflage, 2001.

- [57] FULTZ, B. und J. HOWE: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg), 3. Auflage, 2008.
- [58] ZHANG, J.: *Application of Electron Energy-Loss Spectroscopy to Ferroelectric Thin Films*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004.
- [59] SCHADE, M.: *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie an Nanostrukturen*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [60] EGERTON, R.F.: *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, 2. Auflage, 1996.
- [61] AHN, C.C. (Herausgeber): *TRANSMISSION ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROMETRY IN MATERIALS SCIENCE AND THE EELS ATLAS*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2. Auflage, 2004.
- [62] SHINDO, D. und T. OIKAWA: *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Springer, 2002.
- [63] BRYDSON, R.: *Electron Energy Loss Spectroscopy*. BIOS Scientific Publishers Limited, 2001.
- [64] RAMAN, C. V. und K. S. KRISHNAN: *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 121:501, 1928.
- [65] RAMAN, C. V. und K. S. KRISHNAN: *A new radiation*. Ind. Journ. of Phys, 2:387, 1928.
- [66] LEWIS, I. R. und H. G. M. EDWARDS (Herausgeber): *Handbook of Raman Spectroscopy*. Marcel Dekker, Inc, 2001.
- [67] DOMNICH, V. und Y. G. GOGOTSI: *Phase transformations in silicon under contact loading*. Reviews on Advanced Materials Science(Russia), 3:1–36, 2002.
- [68] GASSILLOUD, R., C. BALLIF, P. GASSER, G. BUERKI und J. MICHLER: *Deformation mechanisms of silicon during nanoscratching*. Physica Status Solidi (a), 202(15):2858–2869, 2005.
- [69] GOGOTSI, Y. G., C. BAEK und F. KIRSCHT: *Raman microspectroscopy study of processing-induced phase transformations and residual stress in silicon*. Semiconductor Science and Technology, 14(11):1019–1019, 1999.
- [70] MCHEDLIDZE, T., M. BEIGMOHAMADI, B. BERGHOFF, R. SOHAL, S. SUCKOW, T. ARGUIROV, N. WILCK, J. MAYER, B. SPANGENBERG und M. KITTLER: *Structural characterization of crystallized Si thin film material by HRTEM and Raman spectroscopy*. Physica Status Solidi (a), 208(3):588–591, 2011.
- [71] MCHEDLIDZE, T., T. ARGUIROV, S. KOUTEVA-ARGUIROVA, G. JIA, M. KITTLER, R. RÖLVER, B. BERGHOFF, M. FÖRST, D.L. BÄTZNER und B. SPANGENBERG: *Influence of a substrate, structure and annealing procedures on crystalline and optical properties of Si/SiO₂ multiple quantum wells*. Thin Solid Films, 516(20):6800–6803, 2008.

- [72] SCHADE, M., O. VARLAMOVA, J. REIF, H. BLUMTRITT, W. ERFURTH und H. S. LEIPNER: *High-resolution investigations of ripple structures formed by femtosecond laser irradiation of silicon*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 396(5):1905–11, 2010.
- [73] TABOR, D.: *The Hardness of Metals*. Oxford University Press, Oxford, 1951.
- [74] FISCHER-CRIPPS, A. C.: *Nanoindentation*. Springer-Verlag New York, Inc., 2002.
- [75] WEILER, W. W., D. H. LEEB, K. MÜLLER und D. M. RUPP: *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen*. expert Verlag, 2 Auflage, 1990.
- [76] RATSCHINSKI, I., H. S. LEIPNER, F. HEYROTH, W. FRÄNZEL, R. HAMMER und M. JURISCH: *Dislocations and cracks at Vickers indentations in (0 0 0 1) GaN single crystals*. Philosophical Magazine Letters, 90(8):565–571, 2010.
- [77] OLIVER, W. C. und G. M. PHARR: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 7(6):1564–1583, 1992.
- [78] NANO INSTRUMENTS, INC.: *Nano-Indenter II Operating Instructions Version 2.0*, 1994.
- [79] ENDERS, S.: *Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von spröden Schicht- und Kompaktsystemen durch Deformation kleiner Volumina*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998.
- [80] DOMNICH, V., Y. G. GOGOTSI und S. DUB: *Effect of phase transformations on the shape of the unloading curve in the nanoindentation of silicon*. Applied Physics Letters, 76(16):2214–2216, 2000.
- [81] JULIANO, T., Y. G. GOGOTSI und V. DOMNICH: *Effect of indentation unloading conditions on phase transformation induced events in silicon*. Journal of Materials Research, 18(5):1192, 2003.
- [82] JULIANO, T., V. DOMNICH und Y. G. GOGOTSI: *Examining pressure-induced phase transformations in silicon by spherical indentation and Raman spectroscopy: A statistical study*. Journal of Materials Research, 19(10):3099–3108, 2004.
- [83] BRADBY, J. E., J. S. WILLIAMS und M. V. SWAIN: *In situ electrical characterization of phase transformations in Si during indentation*. Physical Review B, 67(8):1–9, 2003.
- [84] KHAYYAT, M. M. O., G. K. BANINI, D. G. HASKO und M. M. CHAUDHRI: *Raman microscopy investigations of structural phase transformations in crystalline and amorphous silicon due to indentation with a Vickers diamond at room temperature and at 77 K*. Journal of Physics D: Applied Physics, 36(11):1300–1307, 2003.
- [85] WYBOURNE, M. N.: *Properties of Crystalline Silicon*, Kapitel 4.4:Phonon spectrum of c-Si, Seite 159. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999. ISBN:978-0-85296-933-5.
- [86] TEMPLE, P. A. und C. E. HATHAWAY: *Multiphonon Raman spectrum of silicon*. Physical Review B, 7(8):3685, 1973.

- [87] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2. Auflage, 2009.
- [88] MCHEDLIDZE, T., T. ARGUIROV, M. KITTLER, R. RÖLVER, B. BERGHOFF, M. FOERST und B. SPANGENBERG: *Structural and optical properties of Si/SiO₂ multi-quantum wells*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 38(1-2):152–155, 2007.
- [89] BANDET, J., B. DESPAX und M. CAUMONT: *Vibrational and electronic properties of stabilized wurtzite-like silicon*. Journal of Physics D: Applied Physics, 35(3):234–239, 2002.
- [90] BATSON, P. E.: *Silicon L_{2,3} near-edge fine structure in confined volumes*. Ultramicroscopy, 50(1):1–12, 1993.
- [91] AYACHE, J., L. BEAUNIER, J. BOUMENDIL, G. EHRET und D. LAUB: *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy - Methodology*. Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
- [92] AYACHE, J., L. BEAUNIER, J. BOUMENDIL, G. EHRET und D. LAUB: *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy - Techniques*. Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
- [93] LANGFORD, R. M. und A. K. PETFORD-LONG: *Preparation of transmission electron microscopy cross-section specimens using focused ion beam milling*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 19(5):2186 – 2193, 2001.
- [94] BOHM, J.: *Realstruktur von Kristallen*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1995.
- [95] RATSCHINSKI, I.: *Anisotrope Rissbildung und Versetzungsaktivität in Galliumarsenid*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [96] LEHMANN, V.: *Electrochemistry of Silicon*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [97] SCHADE, M., H. S. LEIPNER und W. FRÄNZEL: *Spectroscopic Investigation of Silicon Polymorphs Formed by Indentation*. Materials Science Forum, 725:199 – 202, 2012.
- [98] STADELMANN, P. A.: *JEMS - EMS java version*, 2004.
- [99] KOLBE, M.: *Depolarisationserscheinungen bei der Röntgenbeugung in Mosaikkristallen*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [100] RUFFELL, S., J. E. BRADBY und J. S. WILLIAMS: *Annealing kinetics of nanoindentation-induced polycrystalline high pressure phases in crystalline silicon*. Applied Physics Letters, 90(13):131901, 2007.
- [101] HAYAKAWA, K., T. FUJIKAWA und S. MUTO: *Experimental and full multiple scattering approaches to energy-loss near-edge structures (ELNES) for c-Si, a-Si and a-Si:H*. Chemical Physics Letters, 371:498–503, 2003.
- [102] BERBEZIER, I., J. M. MARTIN, C. BERNARDI und J. DERRIEN: *EELS investigation of luminescent nanoporous p-type silicon*. Applied Surface Science, 102:417–422, 1996.

- [103] ZORBA, V., N. BOUKOS, I. ZERGIOTI und C. FOTAKIS: *Ultraviolet femtosecond, picosecond and nanosecond laser microstructuring of silicon: structural and optical properties*. APPLIED OPTICS, 47(11):1846, 2008.
- [104] SCHULMEISTER, K. und W. MADER: *TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 320:143–150, 2003.
- [105] STEGEMANN, B., D. SIXTENSSON, T. LUSSKY, A. SCHOEPKE, I. DIDSCHUNS, B. RECH und M. SCHMIDT: *Ultrathin SiO₂ layers on Si(111): preparation, interface gap states and the influence of passivation*. Nanotechnology, 19(42):424020, 2008.
- [106] PLISKIN, W. A.: *Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods*. Journal of Vacuum Science and Technology, 14(5):1064–1081, 1977.
- [107] FELDHOFF, A., E. PIPPEL und J. WOLTERS DORF: *Interface Engineering of Carbon-Fiber Reinforced Mg-Al Alloys*. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, 2(8):471–480, 2000.
- [108] RUBBLACK, T., M. SCHADE, M. MUCHOW, H. S. LEIPNER und G. SEIFERT: *Proof of damage-free selective removal of thin dielectric coatings on silicon wafers by irradiation with femtosecond laser pulses*. Journal of Applied Physics, 112:023521, 2012.
- [109] CARLSON, D. E.: *Hydrogenated microvoids and light-induced degradation of amorphous-silicon solar cells*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 41(4):305–309, 1986.
- [110] SANDER, T.: *Structure and electronic properties of silicon polymorphs*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2011.
- [111] CHANG, K. J. und M. L. COHEN: *Solid-solid phase transitions and soft phonon modes in highly condensed Si*. Phys. Rev. B, 31(12):7819–7826, 1985.
- [112] DREIZLER, R. M und E. K. U. GROSS: *Density Functional Theory*. Springer (Berlin), 1990.
- [113] GROSS, E. K. U. und E. RUNGE: *Vielteilchentheorie*. Teubner (Stuttgart), 1986.
- [114] FULDE, P.: *Electron Correlations in Molecules and Solids*. Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg), 1991.
- [115] INKSON, J. C.: *Many-Body Theory of Solids*. Plenum Press, 1984.
- [116] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 136:864–871, 1964.
- [117] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140:A1133, 1965.
- [118] KRESSE, M., G. MARSMAN und J. FURTHMÜLLER: *Vienna Ab-Initio Simulation Package: Vasp the guide*. Universität Wien, Wien, Austria, 2011.
- [119] FEYNMAN, R. P.: *Forces in molecules*. Physical Review, 56(4):340–343, 1939.

- [120] PERDEW, J. P. und Y. WANG: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, 45:13244–13249, 1992.
- [121] PERDEW, J. P., K. BURKE und M. ERNZERHOF: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77:3865, 1996.
- [122] WENG, X., P. REZ und P. E. BATSON: *Single electron calculations for the Si $L_{2,3}$ near edge structure*. Solid State Communications, 74(9):1013 – 1015, 1990.
- [123] LU, Z. H., M. J. GRAHAM, D. T. JIANG und K. H. TAN: *$SiO_2/Si(100)$ interface studied by $K\alpha$ x-ray and synchrotronradiation photoelectron spectroscopy*. Applied Physics Letters, 63(21):2941 – 2943, 1993.
- [124] SCHADE, M., N. GEYER, B. FUHRMANN, F. HEYROTH und H. S. LEIPNER: *High-resolution analytical electron microscopy of catalytically etched silicon nanowires*. Applied Physics A, 95(2):325–327, 2009.
- [125] HER, T.-H., R. J. FINLAY, C. WU, S. DELIWALA und E. MAZUR: *Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses*. Applied Physics Letters, 73(12):1673, 1998.
- [126] KRÜGER, J. und W. KAUTEK: *The femtosecond pulse laser: a new tool for micromachining*. LASER PHYSICS-LAWRENCE-, 9(1):30–40, 1999.
- [127] BOROWIEC, A. und H. K. HAUGEN: *Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses*. Applied Physics Letters, 82(25):4462, 2003.
- [128] BONSE, J., K.-W. BRZEZINKA und A. J. MEIXNER: *Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy*. Applied Surface Science, 221(1-4):215–230, 2004.
- [129] COYNE, E., J. P. MAGEE, P. MANNION, G. M. O'CONNOR und T. J. GLYNN: *STEM (scanning transmission electron microscopy) analysis of femtosecond laser pulse induced damage to bulk silicon*. Applied Physics A, 81(2):371–378, 2004.
- [130] VARLAMOVA, O., F. COSTACHE, J. REIF und M. BESTEHORN: *Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light*. Applied Surface Science, 252(13):4702–4706, 2006.
- [131] REIF, J., F. COSTACHE und M. BESTEHORN: *Recent Advances in Laser Processing of Materials*, Kapitel 9: Self-organized surface nano-structuring by femtosecond laser processing, Seite 275. Elsevier Science, Amsterdam, 1 Auflage, 2006. ISBN: 9780080447278.
- [132] TOMITA, T., K. KINOSHITA, S. MATSUO und S. HASHIMOTO: *Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures*. Applied Physics Letters, 90(15):153115, 2007.
- [133] OKADA, T., H. KAWAHARA, Y. ISHIDA, R. KUMAI, T. TOMITA, S. MATSUO, S. HASHIMOTO, M. KAWAMOTO, Y. MAKITA und M. YAMAGUCHI: *Cross-sectional TEM analysis of laser-induced ripple structures on the 4H SiC single-crystal surface*. Applied Physics A, 92(3):665–668, 2008.

- [134] CRAWFORD, T. H. R., J. YAMANAKA, G. A. BOTTON und H. K. HAUGEN: *High-resolution observations of an amorphous layer and subsurface damage formed by femtosecond laser irradiation of silicon*. Journal of Applied Physics, 103(5):053104, 2008.
- [135] REIF, J., O. VARLAMOVA und F. COSTACHE: *Femtosecond laser induced nanostructure formation: self-organization control parameters*. Applied Physics A, 92(4):1019–1024, 2008.
- [136] REIF, J., F. COSTACHE, O. VARLAMOVA, G. JIA und M. RATZKE: *Self-organized regular surface patterning by pulsed laser ablation*. Physica Status Solidi (C), 6(3):681–686, 2009.
- [137] LORAZO, P., L. LEWIS und M. MEUNIER: *Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation*. Physical Review Letters, 91(22):1–4, 2003.
- [138] LIN, Z. und L. ZHIGILEI: *Time-resolved diffraction profiles and atomic dynamics in short-pulse laser-induced structural transformations: Molecular dynamics study*. Physical Review B, 73(18):1–19, 2006.
- [139] JESCHKE, H. O., M. E. GARCIA, M. LENZNER und J. BONSE: *Laser ablation thresholds of silicon for different pulse durations: theory and experiment*. Applied Surface Science, 198:839–844, 2002.
- [140] JESCHKE, H. O., M. S. DIAKHATE und M. E. GARCIA: *Molecular dynamics simulations of laser-induced damage of nanostructures and solids*. Applied Physics A, 96(1):33–42, 2009.
- [141] LINDENBERG, A. M., S. ENGEMANN, K. GAFFNEY, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, J. LARSSON, P. HILLYARD, D. A. REIS, D. FRITZ, J. ARTHUR, R. A. AKRE, M. GEORGE, A. DEB, P. H. BUCKSBAUM, J. HAJDU, D. MEYER, M. NICOUL, C. BLOME, TH. TSCHENTSCHER, A. CAVALLERI, R. FALCONE, S. LEE, R. PAHL, J. RUDATI, P. FUOSS, A. NELSON, P. KREJCIK, D. SIDONS, P. LORAZO und J. HASTINGS: *X-Ray Diffuse Scattering Measurements of Nucleation Dynamics at Femtosecond Resolution*. Physical Review Letters, 100(13):1–5, 2008.
- [142] LINDENBERG, A. M., J. LARSSON, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, K. J. GAFFNEY, C. BLOME, O. SYNNERGREN, J. SHEPPARD, C. CALEMAN, A. G. MACPHEE, D. WEINSTEIN, D. P. LOWNEY, T. K. ALLISON, T. MATTHEWS, R. W. FALCONE, ANDREA CAVALLERI, D. M. FRITZ, S. H. LEE, P. H. BUCKSBAUM, D. A. REIS, J. RUDATI, P. H. FUOSS, C. C. KAO, D. P. SIDONS, R. PAHL, J. ALS-NIELSEN, S. DUESTERER, R. ISCHEBECK, H. SCHLARB, H. SCHULTE-SCHREPPING, TH. TSCHENTSCHER, J. SCHNEIDER, D. VON DER LINDE, O. HIGNETTE, F. SETTE, H. N. CHAPMAN, R. W. LEE, T. N. HANSEN, S. TECHERT, J. S. WARK, M. BERGH, G. HULDT, D. VAN DER SPOEL, N. TIMNEANU, J. HAJDU, R. A. AKRE, E. BONG, P. KREJCIK, J. ARTHUR, S. BRENNAN, K. LUENING und J. B. HASTINGS: *Atomic-scale visualization of inertial dynamics*. Science (New York, N.Y.), 308(5720):392–5, 2005.
- [143] BESTEHORN, M. und K. NEUFFER: *Surface Patterns of Laterally Extended Thin Liquid Films in Three Dimensions*. Physical Review Letters, 87(4):2–5, 2001.

- [144] KAUTEK, W., P. RUDOLPH, G. DAMINELLI und J. KRÜGER: *Physico-chemical aspects of femtosecond-pulse-laser-induced surface nanostructures*. Applied Physics A, 81(1):65–70, 2005.
- [145] MIYAJI, G. und K. MIYAZAKI: *Nanoscale ablation on patterned diamondlike carbon film with femtosecond laser pulses*. Applied Physics Letters, 91(12):123102, 2007.
- [146] HÖCHE, T., D. RUTHE, F. FROST und T. PETSCH: *Nanostructural Investigations on Ripples Prepared by Femtosecond Laser Treatment of Silicon*. Proceedings ICALEO, Seite A 33, 2003.
- [147] JIA, J., M. LI und C. V. THOMPSON: *Amorphization of silicon by femtosecond laser pulses*. Applied Physics Letters, 84(16):3205, 2004.
- [148] IZAWA, Y., Y. IZAWA, Y. SETSUHARA, M. HASHIDA, M. FUJITA, R. SASAKI, H. NAGAI und M. YOSHIDA: *Ultrathin amorphous Si layer formation by femtosecond laser pulse irradiation*. Applied Physics Letters, 90(4):044107, 2007.
- [149] PICARD, Y. N. und S. M. YALISOVE: *Femtosecond laser heat affected zones profiled in Co/Si multilayer thin films*. Applied Physics Letters, 92(1):014102, 2008.
- [150] ZHANG, G., D. GU und F. GAN: *Femtosecond laser-induced crystallization in amorphous Sb-rich AgInSbTe films*. Solid State Communications, 131(3-4):211–215, 2004.
- [151] REIF, J.: *Laser Processing of Materials*, Kapitel 6: Processing with ultra-short laser pulses, Seiten 113–129. Springer Series in MAterial Science. Springer, Berlin, 2010.
- [152] REIF, J., O. VARLAMOVA, M. RATZKE, M. SCHADE, H. S. LEIPNER und T. ARGUIROV: *Multipulse feedback in self-organized ripples formation upon femtosecond laser ablation from silicon*. Applied Physics A, 101(2):361–365, 2010.
- [153] KOUTEVA-ARGUIROVA, S., V. I. ORLOV, W. SEIFERT, J. REIF und H. RICHTER: *Residual Stress Distribution and Silicon Phase Transformation Induced by Rockwell Indentation at Different Temperatures, Studied by Means of Micro-Raman Spectroscopy*. Solid State Phenomena, 95-96:513–518, 2004.
- [154] SMITH, M. J., Y. LIN, M. SHER, M. T. WINKLER, E. MAZUR und S. GRADECAK: *Pressure-induced phase transformation during femtosecond-laser doping of silicon*. Journal of Applied Physics, 110:053524, 2011.
- [155] VECHTEN, J. A. VAN, R. TSU, F. W. SARIS und D. HOONHOUT: *Reasons to believe pulsed laser annealing of Si does not involve simple thermal melting*. Physics Letters A, 74(6):417 – 421, 1979.
- [156] BONSE, J.: *All-optical characterization of single femtosecond laser-pulse-induced amorphization in silicon*. Applied Physics A, 84:63–66, 2006.
- [157] RUFFELL, S., J. E. BRADBY, J. S. WILLIAMS, D. MUNOZ-PANIAGUA, S. TADAYYON, L. L. COATSWORTH und P. R. NORTON: *Nanoindentation-induced phase transformations in silicon at elevated temperatures*. Nanotechnology, 20(13):135603, 2009.

- [158] HABERL, B., J. E. BRADBY, M. V. SWAIN, J. S. WILLIAMS und P. MUNROE: *Phase transformations induced in relaxed amorphous silicon by indentation at room temperature*. Applied Physics Letters, 85(23):5559, 2004.
- [159] HABERL, B., J. E. BRADBY, S. RUFFELL, J. S. WILLIAMS und P. MUNROE: *Phase transformations induced by spherical indentation in ion-implanted amorphous silicon*. Journal of Applied Physics, 100(1):013520, 2006.
- [160] RUFFELL, S., J. VEDI, J. E. BRADBY, J. S. WILLIAMS und B. HABERL: *Effect of oxygen concentration on nanoindentation-induced phase transformations in ion-implanted amorphous silicon*. Journal of Applied Physics, 105(8):083520, 2009.
- [161] RUFFELL, S., J. VEDI, J. E. BRADBY und J. S. WILLIAMS: *Effect of hydrogen on nanoindentation-induced phase transformations in amorphous silicon*. Journal of Applied Physics, 106(12):123511, 2009.
- [162] MCHEDLIDZE, T., T. ARGUIROV, S. KOUTEVA-ARGUIROVA und M. KITTLER: *Light induced solid-phase crystallization of Si nanolayers in Si/SiO₂ multiple quantum wells*. Journal of Applied Physics, 107(12):124302, 2010.
- [163] ANGELIS, C. T., C. A. DIMITRIADIS, M. MIYASAKA, F. V. FARMAKIS, G. KAMARINOS, J. BRINI und J. STOEMENOS: *Effect of excimer laser annealing on the structural and electrical properties of polycrystalline silicon thin-film transistors*. Journal of Applied Physics, 86(8):4600, 1999.
- [164] ANDRÄ, G., J. BERGMANN und F. FALK: *Laser crystallized multicrystalline silicon thin films on glass*. Thin Solid Films, 487(1-2):77–80, 2005.
- [165] LEE, B., T. MOTOOKA und S. MUNETOH: *Molecular-dynamics simulations of nucleation and crystallization processes of laser crystallized poly-Si*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(5):055205, 2008.
- [166] HATANO, M., S. MOON, M. LEE, C. P. GRIGOROPOULOS und K. SUZUKI: *Excimer Laser-Induced Melting and Resolidification Dynamics of Silicon Thin Films*. Journal of the Korean Physical Society, 39:419–424, 2001.
- [167] RÖLVER, R., M. FÖRST, O. WINKLER, B. SPANGENBERG und H. KURZ: *Influence of excitonic singlet-triplet splitting on the photoluminescence of Si/SiO₂ multiple quantum wells fabricated by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 24(1):141, 2006.
- [168] MUELLER, T., S. SCHWERTHEIM und W. R. FAHRNER: *Crystalline silicon surface passivation by high-frequency plasma-enhanced chemical-vapor-deposited nanocomposite silicon suboxides for solar cell applications*. Journal of Applied Physics, 107(1):014504, 2010.
- [169] RICHARD, P. D., R. J. MARKUNAS, G. LUCOVSKY, G. G. FOUNTAIN, A. N. MANSOUR und D. V. TSU: *Remote plasma enhanced CVD deposition of silicon nitride and oxide for gate insulators in (In, Ga) As FET devices*. Journal of Vacuum Science and Technology, 3(3):867–872, 1985.

- [170] KIM, Y. T., S. M. CHO, Y. G. SEO, H. D. YOON, Y. M. IM und D. H. YOON: *Influence of hydrogen on SiO₂ thick film deposited by PECVD and FHD for silica optical waveguide*. Crystal Research and Technology, 37(12):1257–1263, 2002.
- [171] WILLIAMS, K. R., K. GUPTA und M. WASILIK: *Etch rates for micromachining processing - Part II*. JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, 12(6):761–778, 2003.
- [172] OSSADNIK, C. und S. VEPRĚK: *Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon*. Thin Solid Films, 337:148–151, 1999.
- [173] RATZKE, M., T. MCHEDLIDZE, T. ARGUIROV, N. ACHARYA, M. KITTLER und J. REIF: *Scanning probe studies of amorphous silicon subjected to laser annealing*. Physica Status Solidi (C), 8(4):1351–1355, 2011.
- [174] KANAMORI, H., N. FUJII und H. MIZUTANI: *Thermal Diffusivity Measurement of Rrock-Forming Minerals from 300° to 1100° K*. Journal of Geophysical Research, 73(2):595–605, 1968.
- [175] SLACK, G. A.: *Thermal Conductivity of MgO, Al₂O₃, MgAl₂O₄, and Fe₃O₄ Crystals from 3° to 300° K*. Physical Review, 126(2):427–441, 1962.
- [176] ARGUIROV, T., T. MCHEDLIDZE, V. D. AKHMETOV, S. KOUTEVA-ARGUIROVA, M. KITTLER, R. RÖLVER, B. BERGHOF, M. FÖRST, D.L. BÄTZNER und B. SPANGENBERG: *Effect of laser annealing on crystallinity of the Si layers in Si/SiO₂ multiple quantum wells*. Applied Surface Science, 254(4):1083–1086, 2007.
- [177] DONOVAN, E. P., F. SPAEPEN, D. TURNBULL, J. M. POATE und D. C. JACOBSON: *Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon*. Applied Physics Letters, 42(8):698–700, 1983.
- [178] GEILER, H. D., E. GLASER, G. GOTZ und M. WAGNER: *Explosive crystallization in silicon*. Journal of Applied Physics, 59(December 1985):3091–3099, 1986.
- [179] HEINIG, K. H. und H. D. GEILER: *Phenomenological theory of explosive solid phase crystallization of amorphous silicon*. physica status solidi (a), 92(2):421–430, 1985.
- [180] HEINIG, K. H. und H. D. GEILER: *Phenomenological theory of explosive solid phase crystallization of amorphous silicon*. physica status solidi (a), 93(11):99–104, 1986.
- [181] STAEBLER, D. L. und C. R. WRONSKI: *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*. Applied Physics Letters, 31(4):292–294, 1977.
- [182] DERSCH, H., J. STUKE und J. BEICHLER: *Light-induced dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon*. Applied Physics Letters, 38(6):456, 1981.
- [183] PINARBASI, M., M. J. KUSHNER und J. R. ABELSON: *Effect of hydrogen content on the light induced defect generation in direct current magnetron reactively sputtered hydrogenated amorphous silicon thin films*. Journal of Applied Physics, 68(5):2255–2264, 1990.

- [184] THOMPSON, M. O., G. J. GALVIN, J. W. MAYER und P. S. PEERCY: *Melting temperature and explosive crystallization of amorphous silicon during pulsed laser irradiation*. Physical review letters, 52(26):2360–2364, 1984.
- [185] BRAUN, M.: *Beitrag zur physikalisch-chemischen Charakterisierung funktionalisierter SiO₂-Oberflächen am Beispiel der thermodynamischen und infrarotspektroskopischen Eigenschaften von Silan- und Phenylgruppen auf Aerosil*. Doktorarbeit, TU Chemnitz, 2004.
- [186] LUCOVSKY, G., A. BANERJEE, B. J. HINDS, B. CLAFLIN, K. KOH und H. YANG: *Minimization of Sub-Oxide Transition Regions at Si-SiO₂ Interfaces by 900° C Rapid Thermal Annealing*. Microelectronic Engineering, 36:207–210, 1997.
- [187] HINDS, B. J., F. WANG, D. M. WOLFE, C. L. HINKLE und G. LUCOVSKY: *Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/SiO₂ interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 16:2171–2176, 1998.
- [188] YUN, F., B. J. HINDS, S. HATATANI, S. ODA, Q. X. ZHAO und M. WILLANDER: *Study of structural and optical properties of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂*. Thin Solid Films, 375:137–141, 2000.
- [189] JANOTTA, A.: *Light-induced modification of a-SiO_x II: Laser crystallization*. Journal of Applied Physics, 95(8):4060, 2004.
- [190] SAN ANDRÉS, E., A. DEL PRADO, I. MÁRTIL, G. GONZÁLEZ und F. L. MARTÍNEZ: *Physical properties of plasma deposited SiO_x thin films*. Vacuum, 67:525–529, 2002.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen der hier vorliegenden Dissertation beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei zunächst Herrn PD Dr. Hartmut S. Leipner für seine stetige Förderung und Unterstützung, die die Anfertigung dieser Arbeit erst ermöglicht haben. Zudem sorgten seine Kontakte zu vielen Fragestellungen außerhalb dieser Dissertation, deren Diskussion und Lösung stets interessant und produktiv war. Herrn Dr. Frank Heyroth danke ich für die Unterstützung bei den EELS-Experimenten, den vielen - teilweise sehr späten - aber immer aufschlussreichen Diskussionen und für sein Engagement, auch das kleinste Problem gleich lösen zu wollen. Beiden möchte ich auch ausdrücklich für ihre kritischen Hinweise zum Manuskript dieser Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Peter Werner für die Einweisung in die hochauflösende Elektronenmikroskopie und den Zugang zum JEM 4010 des Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle. Ohne seine Unterstützung hätte der Großteil meiner Ergebnisse nicht erzielt werden können.

Für das förderliche Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit danke ich allen Mitarbeitern des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften der MLU Halle-Wittenberg, im Besonderen Herrn Sven Schlenker, Herrn Dr. Bodo Fuhrmann und Herrn Frank Syrowatka, die mich bei vielen Projekten unterstützt und zur Lösung der auftretenden Probleme entscheidend beigetragen haben. Herausheben möchte ich an dieser Stelle meinen langjährigen Bürokollegen Ingmar Ratschinski, der mir mit Rat und Tat stets zur Seite stand. Vor allem seine persönliche Note half, das Büroklima angenehm und produktiv zu halten.

Ein riesiges Dankeschön gehört zudem Frau K. Lehmann, Herrn N. Homonnay und Herrn F. Geyer, die für mich eine Unmenge an TEM-Proben höchster Qualität präpariert haben. Zudem danke ich Herrn Dr. H. Blumtritt und Herrn R. Salzer für die Anfertigung der FIB-Lamellen

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. W. Fränzel und Frau Dr. B. Haberl (ANU Canberra) für die Unterstützung bei den Indentierungs- und Ritzexperimenten danken. Mein Dank gehört auch Frau Dr. O. Varlamova und Herrn Dr. T. Mchedlidze von der BTU Cottbus für die Durchführung der Laserexperimente sowie die anschließenden Diskussionen. Dr. M. Roczen vom HZ Berlin danke ich für die vielen interessanten und produktiven Kooperationen.

Zum Schluss möchte ich meiner Lebensgefährtin Annekathrin und meiner Familie danken, die es auch in den schweren Phasen der Anfertigung dieser Arbeit immer mit mir ausgehalten und mich unterstützt haben.

Lebenslauf

persönliche Daten:

Name, Vorname	Schade, Martin
Geburtsdatum	02.03.1982
Geburtsort	Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	ledig

Werdegang:

9/1988 - 7/92	Besuch der Grundschule in Halle-Neustadt
8/92 - 7/2000	Schüler am Christian-Wolff-Gymnasium in Halle/Saale
7/2000	Abitur am Christian-Wolff-Gymnasium in Halle/Saale
11/00 - 08/01	Grundwehrdienst beim Heeresfliegerregiment 36 in Fritzlar
10/01 - 12/06	Physikstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
11/05 - 12/06	Diplomarbeit mit dem Titel: Analytische Transmissionselektronenmikroskopie an Nanostrukturen
20.12.2006	Diplomzeugnis
seit 03/07	Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Martin Schade

Halle, März 2013

Publikationen

- M. Schade, F. Heyroth, F. Syrowatka, T. Boeck, M. Hanke and H. S. Leipner; Investigation of the chemical composition profile of SiGe/Si(001) islands by analytical transmission electron microscopy; *Appl. Phys. Lett.* 90, 263101 (2007)
- M. Schade, F. Heyroth, H.S. Leipner, M. Hanke; Combined HRXRD and EELS investigations of SiGe/Si(001) islands grown by means of liquid phase epitaxy; *Microsc. Microanal.* 13 (Suppl 3), (2007)
- M. Schade, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Heyroth and H.S. Leipner; High-resolution analytical electron microscopy of catalytically etched silicon nanowires; *Appl. Phys. A* (2009) 95: 325-327
- M. Schade, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Heyroth, P. Werner and H. S. Leipner; High-resolution analytical electron microscopy of silicon nanostructures; *Phys. Status Solidi C* 6, No. 3, 690-695 (2009)
- M. Schade, O. Varlamova, J. Reif, H. Blumtritt, W. Erfurth, H. S. Leipner; High-resolution investigations of ripple structures formed by femtosecond laser irradiation of silicon; *Anal. Bioanal. Chem.* (2010) 396:1905-1911
- J. Reif, O. Varlamova, M. Bounhalli, T. Arguirov, M. Schade, and H. S. Leipner; Long-time feedback in self-organized nanostructures formation upon multipulse femtosecond laser ablation; *Proc. SPIE* 7586, 75860H (2010)
- J. Reif, O. Varlamova, M. Ratzke, M. Schade, H. S. Leipner, T. Arguirov; Multipulse feedback in self-organized ripples formation upon femtosecond laser ablation from silicon; *Appl. Phys. A* (2010) 101: 361-365
- M. Roczen, E. Malguth, M. Schade, A. Schöpke, A. Laades, M. Blech, O. Gref, T. Barthel, J. A. Töfflinger, M. Schmidt, H. S. Leipner, L. Korte, B. Rech; Comparison of growth methods for Si/SiO₂ nanostructures as nanodot hetero-emitters for photovoltaic applications; *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 2253-2256
- M. Roczen, M. Schade, E. Malguth, G. Callsen, T. Barthel, O. Gref, J. A. Töfflinger, A. Schöpke, M. Schmidt, H. S. Leipner, F. Ruske, M. R. Phillips, A. Hoffmann, L. Korte, B. Rech; Structural investigations of silicon nanostructures grown by self-organized island formation for photovoltaic applications, *Appl. Phys. A* (2012) 108: 719-726
- T. Rublack, M. Schade, M. Muchow, H. S. Leipner, G. Seifert; Proof of damage-free selective removal of thin dielectric coatings on silicon wafers by irradiation with femtosecond laser pulses, *J. Appl. Phys.* 112, 023521 (2012)

- T. Rublack, S. Hartnauer, M. Mergner, M. Muchow, M. Schade, H. S. Leipner, G. Seifert, Mechanism of selective removal of transparent layers on semiconductors using ultrashort laser pulses, Proc. SPIE 8247 (2012), 82470Z
- M. Schade, H. S. Leipner, W. Fränzel, Spectroscopic Investigation of Silicon Polymorphs Formed by Indentation, Materials Science Forum 725 (2012), 199-202
- M. Roczen, A. Laades, M. Schade, T. Barthels, J. Ordeñez, J. A. Toefflinger, E. Malguth, F. Ruske, C. Leendertz, L. Korte, H. S. Leipner, B. Rech; Structural properties of Si/SiO₂ nanostructures grown by decomposition of substoichiometric SiO_xN_y layers for photovoltaic applications; Phys. Status Solidi A, (2013) DOI 10.1002/pssa.201200803
- M. Hempel, J. W. Tomm, F. La Mattina, I. Ratschinski, M. Schade, I. Shorubalko, M. Stiefel, H. S. Leipner, F. M. Kießling, T. Elsaesser; Microscopic Origins of Catastrophic Optical Damage in Diode Lasers; IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics (2013) DOI 10.1109/JSTQE.2012.2236303
- M. Schade, F. Heyroth, B. Fuhrmann, M. Roczen, H. S. Leipner, Determination of the threshold energy of amorphous silicon, Manuskript in Bearbeitung
- M. Schade, B. Haberl, T. Sander, F. Heyroth, H. S. Leipner; EEL spectra of selected silicon high pressure phases, Manuskript in Bearbeitung

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Weiterhin erkläre ich, dass ich bisher keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe. Diese Dissertation hat in ihrer gegenwärtigen bzw. in einer anderen Fassung bisher keiner anderen Fakultät vorgelegen.

Martin Schade

Halle(Saale), März 2013