

**Reaktive Benetzungsphänomene am Beispiel
der Si(l)/SiO₂(s) Grenzfläche**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Chem. Lukas-David Alpei

geboren am 31.10.1983 in Hildesheim

Hannover 2015

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Jörg August Becker
Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ronald Imbihl
Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. Rolf Schäfer

Tag der Promotion: 15. Juli 2015

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der reaktiven Benetzung von Siliziumdioxidsubstraten durch kleine Siliziumschmelztröpfchen.

Im Gleichgewicht liegen die Siliziumtröpfchen mit einem konstanten Kontaktwinkel von 90° vor. In der Gasphase stellt sich ein SiO Gleichgewichtsdampfdruck ein, der von der Reaktion $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{SiO}(\text{g})$ abhängt. Dahingegen können im Vakuum starke, dynamische Be- und Entnetzungsphänomene beobachtet werden, während die Reaktion $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{l}) \xrightarrow{R} 2 \text{SiO}(\text{g})$ mit der Reaktionsrate R abläuft. Die Schmelze nimmt dabei Kontaktwinkel von bis zu 50° ein. Dieses auf den ersten Blick sehr einfache binäre System eignet sich zur Untersuchung komplexer reaktiver Benetzungsphänomene, die seit den 1960er Jahren bekannt, jedoch bis heute unzureichend verstanden sind.

Das Problem einer Beschreibung der Benetzungsphänomene bestand über die ganzen Jahre im Fehlen von oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der kondensierten Phase bei hohen Temperaturen unter reaktiven Bedingungen. Auch die Reaktionsrate der ablaufenden Reaktion war bislang schlecht kontrollierbar, da entsprechende Hochtemperaturreaktoren fehlten. Aus diesen Gründen blieben die Kopplungen zwischen chemischer Reaktion und Benetzungsphänomenen unklar.

Um Zugang zu der Grenzflächenzusammensetzung zu erlangen, wurde ein Hochtemperatur-Augerelektronenspektrometer entwickelt. Diese Apparatur ermöglicht die simultane visuelle Beobachtung des Benetzungsverhaltens neben der Aufnahme von Augerelektronenspektren. Die Anwendung dieser Methode zeigt, dass die Ursache für die beobachteten Phänomene in der flüssig/fest-Grenzfläche zu suchen sind.

Das Benetzungsverhalten hängt zudem empfindlich von der Reaktionsrate der Reduktionsreaktion ab. Aus diesem Grund wurde eine kleine Reaktionszelle entwickelt, mit der die Reaktionsrate über das Ausströmen der Reaktionsgase reguliert werden kann. In einem solchen Reaktor beobachtet kann interessanterweise beobachtet werden, dass die Benetzbarkeit des Oxides sich mit abnehmender Reaktionsrate stark erhöht. Der Kontaktwinkel lässt sich bis auf 2° herabsetzen bevor der Tropfen über einen Kaskadenmechanismus in viele kleinere Tröpfchen zerfällt.

Diese Beobachtungen lassen sich im Rahmen eines Modells verstehen, bei dem die Benetzbarkeit mit metastabilen Siliziumsuboxidschichten in Verbindung gebracht wird, die sich an dem in Auflösung befindlichen SiO_2 -Substrat bilden.

Ein sehr kleiner Sauerstofftransport in die Siliziumschmelze führt zur Bildung von Suboxidschichten, mit denen die freie Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und Oxid stark verringert werden kann.

Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass eine langsam ablaufende Reduktionsreaktion in der Grenzfläche grundsätzlich dazu genutzt werden kann, die Benetzbarkeit von Oxiden, unter völliger Abwesenheit von Additiven, gezielt einzustellen und über die Gasphase zu kontrollieren.

Schlagnorte: reaktive Benetzung, Grenzflächen, Siliziumsuboxide, Augerelektronenspektroskopie

Abstract

The present thesis discusses reactive wetting phenomena of small silicon melt droplets on solid silica.

Under equilibrium conditions the droplets show contact angles of about 90° . The gas phase contains SiO molecules at an equilibrium vapor pressure determined by the reaction $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{SiO}(\text{g})$. Under vacuum conditions on the other hand the droplets exhibit pronounced dynamic wetting and dewetting motions while the reaction $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{l}) \xrightarrow{R} 2\text{SiO}(\text{g})$ takes place with reaction rate R . The melts droplets reach contact angles down to 50° .

The simple binary system can be applied to study complex reactive wetting phenomena. Known since the early 1960's these phenomena are still poorly understood. The main problem had been the lack of surface sensitive analytic methods to determine the surface composition under reactive conditions. Control over the reaction rate R had also been difficult as no high temperature reaction chambers existed. Thus the connection between the chemical reaction and reactive wetting phenomena remained unclear.

In order to gain information on the surface composition a high temperature Auger electron spectrometer was developed. This apparatus allows for the simultaneous visual observation of the droplet wetting behaviour under acquisition of Auger electron spectra. The results from this analytic method identify the solid/liquid interface as the origin of the observed wetting phenomena.

Furthermore the wetting phenomena depend strongly on the reaction rate of the on-going reaction. For this reason a small reaction cell was developed. By controlling the rate of reaction gases leaving the reaction cell the reaction rate can be influenced. Inside these reaction cells the wettability of the oxide substrates by the melt is significantly increased. Contact angles as low as 2° can be observed prior to a decay of the droplet via a cascade mechanism forming multiple smaller droplets.

These observations may be understood by applying a model connecting the wettability of the substrate with metastable silicon suboxides forming in the solid/liquid interface. A small flow of oxygen from the substrate into the melt initiates the formation of suboxide layers reducing the free surface energy significantly.

These findings show that a slowly progressing reduction reaction in the interface can in principle be used to control the wettability of oxides by controlling the gas phase.

Keywords: reactive wetting, interfaces, silicon suboxides, auger electron spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Zusammenfassung | 3 |
| Abstract | 5 |
| Inhaltsverzeichnis | 7 |
| Abkürzungen | 9 |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Oberflächen und Benetzbarkeit | 1 |
| 1.1.1 Oberflächenspannung | 2 |
| 1.2 Reaktive Benetzung | 3 |
| 1.3 Silizium auf Siliziumdioxid | 5 |
| 1.4 Arbeiten in der Arbeitsgruppe | 8 |
| 2 Eigene Arbeiten | 13 |
| 2.1 Hochtemperatur-Auger-Elektronenspektrometer | 14 |
| 2.2 Reaktionen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht | 15 |
| 2.3 Silizium-Suboxide als Übergangsschicht | 16 |
| 3 Veröffentlichungen | 19 |
| 3.1 A high-temperature Auger electron spectrometer setup and its applications to reactive wetting at 1700 K | 19 |
| 3.2 Reaction enhanced wetting of quartz by silicon droplets and its instabilities | 20 |
| 3.3 Relating wetting and reduction processes in the Si-liquid/SiO ₂ -solid interface | 21 |
| 4 Diskussion | 23 |
| 4.1 Verbesserung des Modells | 25 |
| 4.2 Chemischer Transport | 25 |
| 4.3 Zusammenfassung | 27 |
| Literaturverzeichnis | 28 |
| Lebenslauf | 35 |
| Danksagung | 37 |

Abkürzungen

Akronyme

| | |
|---------------|--|
| AFM | Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy) |
| DGL | Dreiphasengrenzlinie |
| GF | Grenzfläche |
| HT-AES | Hochtemperatur-Auger-Elektronenspektrometer |
| HT-MiA | Hochtemperatur-Mikroskopie Apparatur |
| lg | flüssig/fest (liquid/gas) |
| QMS | Quadrupolmassenspektrometer |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| SD | ruhender Tropfen (engl. sessile drop) |
| sg | fest/gas (solid/gas) |
| sl | fest/flüssig (solid/liquid) |

Formelzeichen

| | | |
|---------------|------------|---|
| α | $^{\circ}$ | Winkel der Ätzgrubenoberfläche zur Ursprungsoberfläche |
| γ_{sl} | J/m^2 | Oberflächenspannung der fest/flüssig-Grenzfläche (solid/liquid) |
| γ_{sg} | J/m^2 | Oberflächenspannung der fest/gas-Grenzfläche (solid/gas) |
| γ_{lg} | J/m^2 | Oberflächenspannung der flüssig/gas-Grenzfläche (liquid/gas) |
| σ | J/m^2 | spezifische freie Oberflächenenergie |
| θ | $^{\circ}$ | Kontaktwinkel der Siliziumschmelze mit dem Substrat |
| F | J | Freie Oberflächenenergie |
| R_n | 1/s | Reaktionsrate mit laufender Nummer „n“ |
| r | m | Radius der flüssig/fest-Grenzfläche |

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten von Metallschmelzen auf Oxidkeramiken bei hohen Temperaturen am Beispiel des Si(l)/SiO₂(s) Systems. Dabei werden die Grenzflächenphänomene zwischen diesen Stoffen im Hinblick auf die auftretenden chemischen Reaktionen untersucht.

1.1 Oberflächen und Benetzbarkeit

Die Grenzflächen zwischen keramischen Werkstoffen und Metallen, sowie Halbmetallen sind seit langem von großem technologischen Interesse [Li, 1994, Lewinsohn et al., 2006]. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Festkörpern dieses Typs spielen eine entscheidende Rolle, zum Beispiel in der Miniaturisierung von Computerchips, insbesondere bei der Miniaturisierung der Metall-Oxid- Feldeffekttransistoren (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET), bei denen die Oxidkeramik als Isolator eingesetzt wird [Mueller et al., 2010]. Auch Grenzflächen zwischen Oxidkeramiken und Metallschmelzen haben große technologische Bedeutung, zum Beispiel in der Fügetechnik oder in Beschichtungsverfahren [Greenhut and Chapman, 2006].

Bei vielen Produktionsprozessen ist die gute Benetzbarkeit der Materialien durch fluide Phasen von entscheidender Bedeutung. Besonders deutlich wird dies bei Lötprozessen, bei denen das Lot das Material benetzen muss um einen möglichst guten Kontakt herzustellen. Dabei kann der Kontakt sowohl der mechanischen Kontaktierung und damit der benötigten Festigkeit des fertigen Bauteils [Tillmann et al., 1997] als auch der elektronischen Kontaktierung in der Elektronik dienen [Oh et al., 2009].

Die Benetzbarkeit von festen Materialien durch fluide Phasen wird dabei mit Hilfe des sogenannten Kontaktwinkels θ beschrieben. Dieser beschreibt den Winkel, in dem die Flüssigkeitsoberfläche auf die Feststoffoberfläche trifft, wie in Abbildung 1.1.1 (Seite 2) schematisch dargestellt ist. Der Benetzungswinkel fällt mit zunehmender Benetzbarkeit. Bei Kontaktwinkeln $\theta > 90^\circ$ wird ein Material als nicht benetzbar durch die entsprechende fluide Phase bezeichnet. Im Extremfall sehr großer Kontaktwinkel wird dieses Verhalten als Lotus-Effekt bezeichnet, die Flüssigkeit bildet dabei kugelförmige Tröpfchen auf der Oberfläche, welche leicht von dieser herabrollen können [Marmur, 2004]. Benetzbar sind Materialien bei der Ausbildung von Kontaktwinkeln $\theta < 90^\circ$. Wenn sich kein Kontaktwinkel ausbildet, also ein theoretischer Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ ausgebildet werden würde, ist die vollständige Benetzung zu beobachten.

Der Gleichgewichtswinkel θ lässt sich mit Hilfe eines Kräftegleichgewichtes parallel zur Substratoberfläche im Punkt P_{DGL} bestimmen. Diese Gleichgewichtslage wird durch die

1 Einleitung

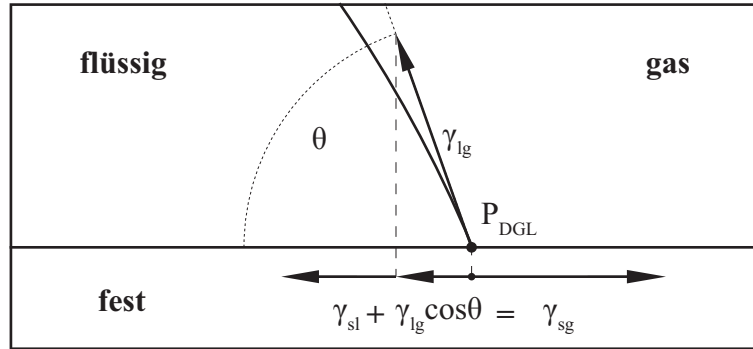


Abbildung 1.1.1: Graphische Darstellung des Kräftegleichgewichtes an der Dreiphasengrenzlinie entsprechend der Young'schen Gleichung. Der Punkt P_{DGL} im dargestellten Querschnitt markiert die Lage der Dreiphasengrenzlinie.

Young'sche Gleichung

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta = \gamma_{sg} \quad (1.1)$$

beschrieben und hängt von den Grenzflächenspannungen der fest/gas γ_{sg} - (solid/gas), der flüssig/fest γ_{sl} - (solid/liquid) und der flüssig/gas γ_{lg} -Grenzfläche (liquid/gas) ab [de Gennes, 1985, Seite 17].

Eine Vorbehandlung mit oberflächenaktiven Zusätzen oder Beschichtungen kann die Benetzbarkeit der Materialien stark verändern. Die Lage des Kräftegleichgewichtes wird dadurch gezielt verändert, um je nach technischer Anwendung entweder Benetzung oder Entnetzung gewährleisten zu können. Das Grundprinzip ist dabei meist die chemische Modifizierung der Feststoffoberfläche und damit der Werte für γ_{sl} und γ_{sg} , vor der Benetzung durch die fluide Phase [Shin et al., 2006, Greenhut and Chapman, 2006].

Im Labor lässt sich die Benetzbarkeit quantitativ erfassen, indem ein Flüssigkeitstropfen auf ein Substrat aufgebracht und der sich einstellende Kontaktwinkel vermessen wird. Diese Untersuchungen werden als Versuche am ruhenden Tropfen (eng.: sessile drop) (SD) bezeichnet. Diese Methode ist auch deshalb besonders zur Beschreibung der Benetzungseffekte geeignet, weil die auftretenden physikalischen Rahmenbedingungen in sehr ähnlicher Weise in technischen Prozessen auftreten.

1.1.1 Oberflächenspannung

Bei der thermodynamischen Beschreibung von Oberflächen wird gerade in experimentellen Arbeiten nicht immer genau zwischen der Oberflächenspannung γ und der spezifischen freien Oberflächenenergie σ unterschieden [Kramer and Weissmüller, 2007, Eustathopoulos et al., 1999]. Im Falle reiner Schmelzen sind beide Größen identisch und es gilt $\gamma_{lg} = \sigma_{lg}$, diese Vereinfachung lässt sich jedoch nicht auf Feststoffe anwenden [Shuttleworth, 1950]. In Festkörperoberflächen trägt auch die Dehnung der Oberfläche zur Grenzflächenspannung bei. Der Zusammenhang von Grenzflächenspannung und spezifi-

scher freier Grenzflächenenergie bei hochsymmetrischen Feststoffen wird nach Shuttleworth durch

$$\gamma_{\text{sg}} = \sigma_{\text{sg}} + \frac{d\sigma_{\text{sg}}}{d\epsilon} \quad (1.2)$$

berechnet, dabei beschreibt ϵ die elastische Dehnung der Oberfläche [Eustathopoulos et al., 1999, Seite 3].

Die Beschreibung des Gleichgewichtes nach Young kann anhand der Grenzflächenspannungen erfolgen [de Gennes et al., 2004, Chibowski and Perea-Carpio, 2002, Blake and Coninck, 2011]. Die Anwendbarkeit der Gleichung hängt dabei von verschiedenen Parametern des Systems ab. Zum einen ist die Größe des beschriebenen Systems zu beachten. So kann bei sehr kleinen Proben eine Verzerrung der Grenzflächengeometrie durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie etwa van-der-Waals Wechselwirkungen, Korrekturen der Young-schen Gleichung notwendig machen. Diese Korrekturen werden jedoch bereits für Flüssigkeitströpfchen mit einem Radius von $r > 100$ nm vernachlässigbar [Shcherbakov et al., 1995, Seite 33]. Zum anderen führt die Kraftkomponente der flüssig/gas Oberflächenspannung $\gamma_{\text{lg},\perp} = \gamma_{\text{lg}} \cdot \sin(\theta)$ senkrecht zum Substrat zur Einstellung des Gleichgewichtes nach Smith, bei dem auch die fest/flüssig Grenzfläche eine Krümmung aufweist [Smith, 1948]. Die Einstellung des Gleichgewichtes nach Young muss daher schneller erfolgen, als eine Veränderung der Oberfläche im Bereich der Dreiphasengrenzlinie (DGL) durch $\gamma_{\text{lg},\perp}$, um nach Young auswertbare Kontaktwinkel messen zu können. Bei den im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Experimenten sind diese Rahmenbedingungen erfüllt.

1.2 Reaktive Benetzung

Die in Kontakt stehenden Materialien sind jedoch nicht immer chemisch inert und so kann es zu chemischen Reaktionen in der Grenzfläche kommen. Dies wird zum Beispiel im Falle von Aktivloten für Keramiken genutzt [Kim and Weil, 2006]. Die Benetzbarkeit von Oxidoberflächen wird durch die Beigabe von Titan in Silberlote verbessert. Durch den Einsatz von Aktivloten kann beim Zusammenfügen von Bauteilen auf den vorgelagerten Prozessschritt der Oberflächenbeschichtung verzichtet werden. Die zur Verbindung der Bauteile notwendigen Übergangsschichten in der Grenzfläche bilden sich während des Lötprozesses. Die Reaktion zwischen Aktivlot und Oxidmaterial findet allerdings nur in der Kontaktfläche statt. Die Benetzbarkeit von Bereichen, welche nicht in direktem Kontakt mit dem Aktivlot standen, wird dabei nicht verändert. So können, im Gegensatz zu herkömmlichen Loten, keine Kappilareffekte zur Verteilung des Lotes genutzt werden.

Durch Reaktionen in der Grenzfläche beeinflusste Benetzungsprozesse werden als reaktive Benetzungsprozesse bezeichnet. Die veränderte Benetzbarkeit aufgrund dynamischer, chemischer Reaktionen und die dadurch ausgelösten spontanen Bewegungen von Metallschmelzen auf oxidischen Substraten wurde bereits früh in der Literatur beschrieben.

Erstmals wurden dynamische Be- und Entnetzungsprozesse von Aluminiumschmelzen auf Aluminiumoxid im Vakuum durch Champion systematisch untersucht [Champion et al., 1969]. Die dabei beobachtete Abfolge von langsamen Benetzungsprozessen

1 Einleitung

und schnellen Entnetzungsprozessen im SD-Experiment ist schematisch in Abbildung 1.2.1 dargestellt. Zu Beginn der Spreitungsbewegung weist der Aluminiumtropfen einen Kontaktwinkel von 80° auf, wie in Abbildung 1.2.1a zu sehen. In der Spreitungsphase verkleinert sich der Kontaktwinkel θ und die DGL bewegt sich mit der Frontgeschwindigkeit v_{DGL} . Die Spreitungsphasen können mehrere Minuten dauern und die Tropfen

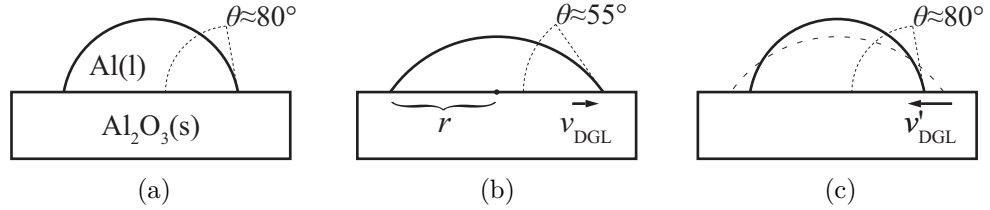
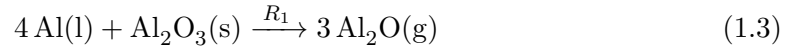


Abbildung 1.2.1: Wiederkehrende Spreitungsbewegungen von flüssigem Aluminium auf Saphir (Al_2O_3), wie durch Champion et al. beobachtet. a) Ausgangsform b) Spreitungsphase mit Radius r und Geschwindigkeit $v_{\text{DGL}} = \dot{r}$. c) Entnetzung und Rückkehr zur Ausgangsform mit der Geschwindigkeit v'_{DGL} .

Kontaktwinkel von bis zu 55° erreichen. Im Anschluss an die Spreitungsphasen kommt es zu einer spontanen Entnetzung, bei der der Tropfen wieder zu einem Kontaktwinkel von 80° zurückkehrt. Diese Entnetzung vollzieht sich dabei deutlich schneller, in einem Zeitraum unter einer Sekunde. Die Reaktion zwischen der Aluminiumschmelze und dem Substrat ist durch



gegeben, wobei das Al_2O als flüchtige Komponente kontinuierlich abgeführt wird. Die Produktion von $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ mit der Reaktionsrate R_1 wurde durch Massenspektren nachgewiesen, jedoch wurden keine zeitaufgelösten Spektren aufgenommen.

Als Erklärung für die Spreitbewegung der Tröpfchen wird in der älteren Literatur eine veränderte Oberflächengeometrie aufgrund von Ätzprozessen in der Grenzfläche angeführt, wie in Abbildung 1.2.2 schematisch gezeigt. Für die Beschreibung der veränderten Oberflächengeometrie muss zusätzlich der Winkel α eingeführt werden. Die Young'sche Gleichung wird dann durch die Einführung des Winkels α korrigiert

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{lg}} \cdot \cos \theta(t) + \gamma_{\text{sl}} \cos \alpha(t). \quad (1.4)$$

Für ein planares Substrat wird $\alpha = 0$ und man erhält die Young'sche Gleichung. Durch den fortschreitenden Ätzprozess während der ablaufenden Reaktion werden sowohl α als auch θ zeitabhängig. Die Zeitabhängigkeit des Winkels α muss eng an die Reaktionsgeschwindigkeit R_1 aus Gleichung 1.3 gekoppelt sein. Eine Vergrößerung des Winkels $\alpha(t)$ durch die Reaktion führt dazu, dass die, der Grenzflächenspannung γ_{sg} entgegengesetzt wirkende, Komponente der Grenzflächenspannung γ_{sl} geringer wird. Die Grenzflächenspannungen befinden sich daher nicht mehr im mechanischen Gleichgewicht, wie es in Gleichung 1.4 beschrieben ist. Die Bewegung der Dreiphasengrenze wird durch die Rückkehr in die leicht verschobene Gleichgewichtslage erklärt.

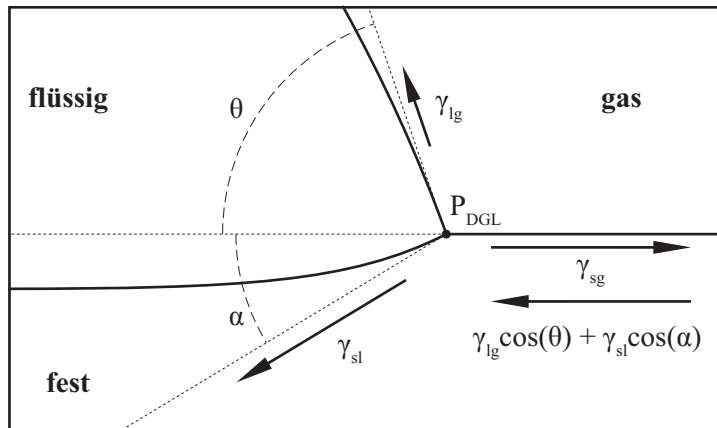


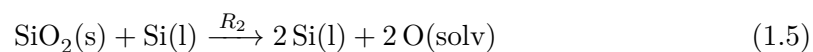
Abbildung 1.2.2: Mechanisches Kräftegleichgewicht bei reaktiver Benetzung. Der Winkel α vergrößert sich durch einen mit der Reaktion verknüpften Auflösungsprozess des festen Substrates.

Das Zurückschnappen wird durch einen Masseverlust des Tröpfchens durch Verdampfen von Al und Al_2O erklärt. Das kleinere Volumen der Tröpfchen lässt den Kontaktwinkel $\theta(t)$ bei gleicher Lage der Dreiphasengrenze kleiner werden. Die Komponente der Grenzflächenspannung γ_{lg} parallel zum Substrat vergrößert sich durch diese Winkeländerung und es wirkt eine Kraft auf die Dreiphasengrenze, welche die Schmelze wieder zurückweichen lässt.

Es bleibt hier jedoch unklar, welche Prozesse genau in der Grenzfläche ablaufen. Die Änderungen in der Oberflächengeometrie erwiesen sich zudem, wie später noch genauer erläutert werden soll, als zu klein für die Erklärung der beobachteten reaktiven Benetzungsprozesse.

1.3 Silizium auf Siliziumdioxid

Ein weiteres Beispiel für reaktive Benetzung ist das technologisch wichtige System der Siliziumeinkristallzucht nach Czochralski [Evers et al., 2003, Smirnov and Kalaev, 2008]. Die Einkristalle werden dabei aus einer Siliziumschmelze in Quarztiegeln gezogen. In der Grenzfläche zwischen Siliziumschmelze und Quarztiegel (SiO_2) findet ein ständiger Auflösungsprozess statt, welcher der Reaktion



folgt. Der Sauerstoff $\text{O}(\text{solv})$ wird dabei in der Siliziumschmelze gelöst und kann an der Oberfläche der Schmelze gasförmig als $\text{SiO}(\text{g})$ entweichen.

Der Eintrag von Sauerstoff in die Schmelze ist in der Prozessführung gewünscht, muss allerdings sehr kontrolliert erfolgen. Eine zu hohe Sauerstoffkonzentration stört das Wachstum des Einkristalls durch die Bildung von Siliziumoxiden. Eine kleine, konstante

1 Einleitung

Konzentration von Sauerstoff von etwa $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ hingegen ist für die Verbesserung der Materialeigenschaften des Einkristalls erwünscht [Müller et al., 1999].

In diesem System sind am Tiegelrand oszillierende Be- und Entnetzungsbewegungen der Schmelze zu beobachten, welche an die Effekte beim Al/Al₂O₃ erinnern. Zudem kommt es zu deutlichen Ätzmarken in dem Bereich des Tiegels, über den sich die Dreiphasengrenze hinweg bewegt [Mukai et al., 2000]. Wie in Abbildung 1.3.1 dargestellt kommt es bei der Bewegung zu einer zeitlichen Änderung des Kontaktwinkels θ . Die Bewegung des Meniskus erfolgt dabei mit einer Frequenz von etwa 1 Hz. Der Auflö-

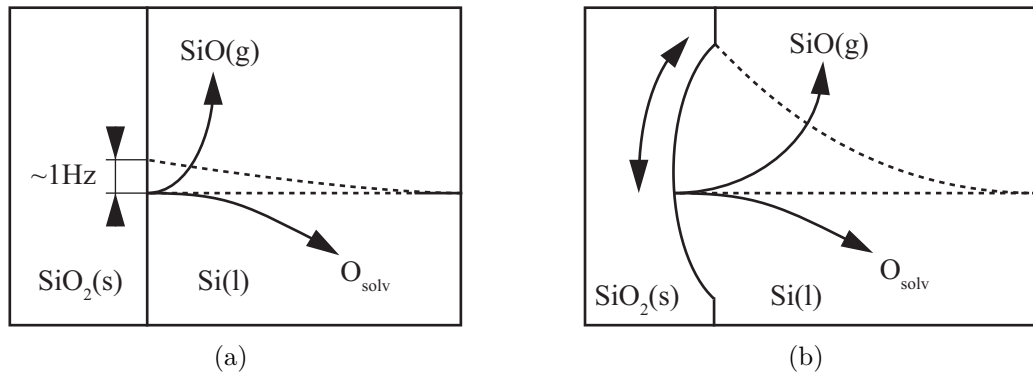


Abbildung 1.3.1: Ausbildung von Ätzmarken im SiO₂ Substrat, in Höhe des Meniskus der Si Schmelze, typisch für den Chzochralski Prozess. (a) $t = 0$: Bewegung einer Siliziumschmelze an SiO₂ Substraten, ausgelöst durch Reaktionen in der Grenzfläche. (b) $t > 0$: Nach einiger Zeit zeigen sich deutliche Ätzmarken im Substrat, der Meniskus der Schmelze zeigt weiterhin oszillierende Bewegungen.

sungsprozess des Tiegels erfolgt im Bereich des Meniskus zudem schneller als in der weiter von der Schmelzoberfläche entfernten Grenzfläche zwischen Schmelze und Tiegel. Dadurch entsteht in Höhe des Meniskus eine Ätzmarke im Tiegelmateriale, wie in Abbildung 1.3.1b abgebildet.

Eine erste Begründung dieser Prozesse wurde ebenfalls von Mukai gegeben. Der effektivere Ätzprozess wird durch den effektiveren Abtransport des gelösten Sauerstoffes als gasförmiges SiO aus der nahegelegenen flüssig/gas Oberfläche erklärt. Die Änderung der Sauerstoffkonzentration während der Reaktion wird zudem für die Bewegung der Schmelze an der Tiegelwand verantwortlich gemacht. Dabei wird die Oberflächenspannung der Siliziumschmelze durch den gelösten Sauerstoff abgesenkt. Durch den so erzeugten Gradienten in der Oberflächenspannung wird eine Marangoni-Konvektion in der Schmelze ausgelöst, die den Meniskus an der Tiegelwand zurücksinken lässt. Durch das veränderte Verhältnis von Schmelzoberfläche zu Kontaktfläche verringert sich der Gradient der Sauerstoffkonzentration, was das Aufsteigen des Meniskus an der Tiegelwand in die Ausgangslage zur Folge hat.

Die Bewegung der Schmelze wird bei dieser Erklärung vollständig auf eine Änderung der flüssig/gas-Oberflächenspannung γ_{lg} zurückgeführt. Diese Erklärung genügt jedoch

nicht für die im Abschnitt 1.4 (Seite 8 ff.) beschriebenen Beobachtungen und auch die Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation legen zumindest das Auftreten zusätzlicher Effekte nahe.

Durch Fujii et al. wurden in SD-Experimenten ebenfalls wiederkehrende Be- und Entzuehungsbewegungen von Siliziumtropfen beobachtet [Fujii et al., 1999]. Dabei bewegt sich der scheinbare Kontaktwinkel zwischen 80° und 110° . Die Phasen mit ausgeprägten Benetzungseffekten wechseln mit stationären Phasen, in denen der Tropfen einen Kontaktwinkel von 95° annimmt. Die Benetzungseffekte treten ebenfalls mit einer Frequenz von etwa 1 Hz auf. Im Unterschied zu Mukai wird von Fujii als Ursache der Bewegung jedoch nicht die Änderung der Oberflächenspannung herangezogen. Der während der Reaktion 1.5 freigesetzte Sauerstoff diffundiert dabei nicht durch die Schmelze, sondern wird direkt als SiO-Gas frei.



Eine schematische Darstellung des von Fujii et al. beschriebenen Modells ist in Ab-

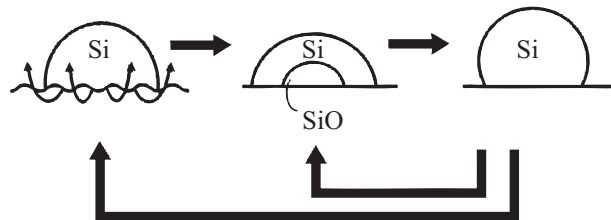


Abbildung 1.3.2: Die Tropfenbewegung in den SD-Experimenten beruht laut Fujii et al. auf der Bildung einer Gasblase innerhalb des Siliziumtropfens. Phasen mit nur schwach ausgeprägten Benetzungseffekten werden auf eine raue Substratoberfläche zurückgeführt, da das SiO-Gas hier direkt entweichen kann. (Quelle: [Fujii et al., 1999, S. 3167])

Abbildung 1.3.2 gezeigt. Befindet sich der Tropfen auf einer rauhen Oberfläche, kann das SiO-Gas zwischen Schmelze und Substrat entweichen und der Kontaktwinkel behält seinen stationären Wert von 95° . Das Anätzen der Substratoberfläche durch die Reaktion 1.6 soll dabei zu einer glatteren Grenzfläche führen, bei der der Transport des SiO-Gases zum Erliegen kommt. Das entstehende SiO(g) bildet nun innerhalb der Schmelze eine Blase, woraufhin sich der Kontaktwinkel auf 80° ändert. Tritt das Gas wieder aus dem Tropfen aus, kehrt dieser in die Ursprungsposition zurück, dabei kommt es durch die schnelle Bewegung zu einem Überschwingen des Kontaktwinkels auf die beobachteten 110° .

Im Modell von Mukai et al. ist die Löslichkeit von Sauerstoff in der Schmelze erforderlich, um die Änderungen in der Oberflächenspannung zu erzeugen, welche wiederum die Marangoni-Konvektion auslösen. Dabei verläuft die Marangoni-Konvektion von der DGL hin zum Bulkmaterial der Schmelze mit geringerer Sauerstoffkonzentration. Dies würde nur eine Vergrößerung des Kontaktwinkels erlauben und nicht die von Fujii et al.

1 Einleitung

beobachtete Änderung des Kontaktwinkels von 95° auf 80° . Das Modell von Fujii et al. lässt sich im Gegenzug jedoch auch nicht auf die durch Mukai gemachten Beobachtungen anwenden, da unklar bleibt, wo sich in diesem System die beschriebenen Gasblasen bilden sollten.

1.4 Arbeiten in der Arbeitsgruppe

Zur genaueren Aufklärung der physikalisch-chemischen Prozesse in der Grenzfläche zwischen flüssigem Silizium und Siliziumdioxid wurden in der Arbeitsgruppe SD-Experimente durchgeführt. Die Arbeit der Arbeitsgruppe und auch die Experimente der hier vorgelegten Dissertation wurden alle am Si/SiO₂-System durchgeführt. Dafür gibt es neben der technologischen Bedeutung entscheidende experimentelle Gründe gegenüber dem von Champion verwendeten Al/Al₂O₃-System. Das Al₂O₃ existiert nur in Form des α -Al₂O₃, wohingegen das SiO₂ mit dem rechtsdrehenden und dem linksdrehenden Quarz zwei kristalline Modifikationen sowie eine amorphe Modifikation aufweist. Die Verfügbarkeit verschiedener Modifikationen mit gleicher chemischer Zusammensetzung eröffnet mehr Möglichkeiten zur Untersuchung des beschriebenen Systems.

Das Silizium wurde bei den SD-Experimenten in Form von Mikrotröpfchen, mit Massen von etwa 0,5 mg, eingesetzt. Bei Temperaturen um den Schmelzpunkt von 1685 K zeigt sich ein Verhalten analog dem durch Champion et al. für das Al/Al₂O₃-System beschriebenen, allerdings mit leicht anderen Kontaktwinkeln. Die Tröpfchen begannen zu spreiten und entnetzten zu einem statistisch auftretenden Zeitpunkt. Die Spreitungsbewegungen erfolgen dabei mit einer Frequenz von 5 bis 10 Hz und der Kontaktwinkel ändert sich von 90° auf etwa 80° .

Um das Spreitungsverhalten genauer untersuchen zu können, wurden die Proben unterkühlt, um die Ätzprozesse verlangsamen zu können. Interessanterweise führt ein Absenken der Temperatur nicht nur zu einer Verlangsamung der Spreitungsbewegung, sondern auch zu deutlich vergrößerten Spreitradien r . Wie durch Weiß et al. gezeigt, ändert sich bei 20 K bis 80 K Unterkühlung die Spreitungsfrequenz auf weniger als 1 Hz [Weiß et al., 2011]. Bei diesen Versuchen konnte eine Verdoppelung des Spreitungsradius r beobachtet werden, was einer Kontaktwinkeländerung auf bis zu 50° entspricht. Ein von der Seite beobachteter Spreitungszyklus eines Siliziumtröpfchens ist in Abbildung 1.4.1 dargestellt. Die Phase der Ausdehnung der DGL erfolgt bei der hier gezeigten Spreitung über einen Zeitraum von etwa 3 s, die Entnetzung vollzieht sich innerhalb weniger Millisekunden. Dieses Verhalten ist sowohl auf dem kristallinen, wie auch auf dem amorphen Substrat zu beobachten. Der Tropfen erreicht bei den Spreitungsbewegungen Kontaktwinkel θ von bis zu 50° , wobei der Zeitpunkt der Entnetzung rein statistisch erfolgt. Der Tropfen kann bei jedem Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ spontan entnetzen und zum Ausgangskontaktwinkel von $\theta = 90^\circ$ zurückschnappen.

Weitere interessante Effekte im Spreitungsverhalten dieser Siliziumtröpfchen werden deutlich, wenn man die Tropfen nicht mehr von der Seite, sondern von oben betrachtet. Einige dieser durch Weiß in der Arbeitsgruppe von oben beobachteter Spreitungen auf amorphen Substraten sind in Abbildung 1.4.2 gezeigt [Weiß et al., 2011]. Die Muster

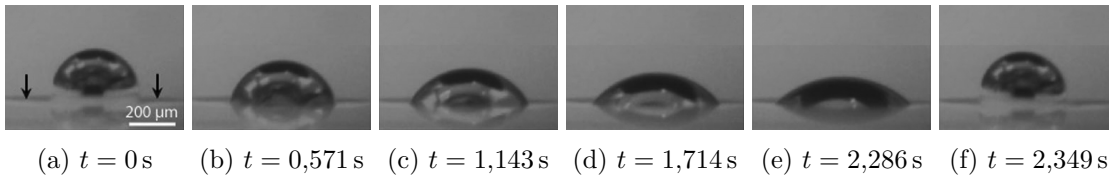


Abbildung 1.4.1: Ein Tropfen flüssiges Silizium auf Siliziumdioxid vollzieht eine Spreitungsbewegung. Die Pfeile in a) geben die Lage der SiO_2 -Oberfläche an. Die Benetzung erfolgt deutlich langsamer als die Entnetzung. Quelle: [Weiß et al., 2011, Seite 3439]

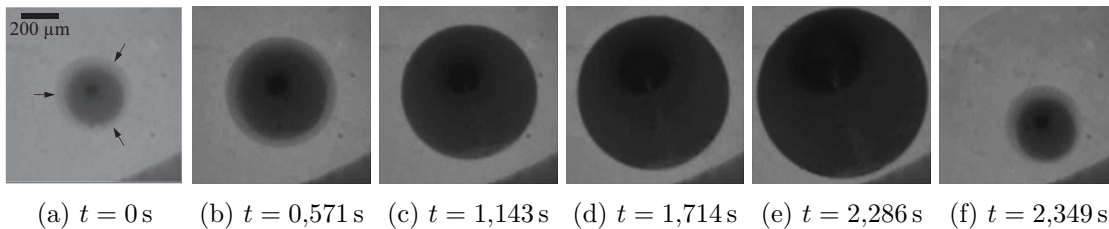


Abbildung 1.4.2: Spreitverhalten eines Siliziumtröpfchens auf amorphem SiO_2 von oben aufgenommen. Die Pfeile in (a) geben die Lage der Dreiphasengrenze an. Quelle: [Weiß et al., 2011, Seite 3439]

auf dem Tropfen sind Spiegelungen der Innenverkleidung des Ofenaufbaus, wobei der schwarze Fleck auf dem Tropfen die Blende im Hitzeschild abbildet, durch die der Tropfen beobachtet wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Radius der vom Tropfen überdeckten Fläche deutlich vergrößert. Wie in den Aufnahmen von der Seite in Abbildung 1.4.1 zu sehen, hat die Schmelze zu jedem Zeitpunkt der Spreitung die Form einer Kugelkalotte. Unter der Annahme, dass das Volumen des Tropfens über eine Spreitung konstant bleibt, kann aus dem Radius daher der Kontaktwinkel berechnet werden.

Neben den Versuchen auf amorphen Substraten wurden auch Versuche an kristallinen Substraten durchgeführt. Eine solche Spreitungsbewegung ist in Abbildung 1.4.3 zu sehen. In der Ansicht von oben auf die Tropfen ist zudem die deutliche Ausprägung der hexagonalen Struktur der Spreitung zu erkennen. Die Form der gespreiteten Tröpfchen konnte mit der Kristallstruktur der verwendeten Quarzsubstrate in Verbindung gebracht werden [Weiß et al., 2011].

In einer durch Wachsmuth durchgeführten Untersuchung des Si/SiO_2 -Systems mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) konnten zeitaufgelöste Massenspektren während des Spreitungsprozesses aufgenommen werden. Es wurde eine deutliche Zeitabhängigkeit der $\text{SiO}(\text{g})$ Produktion nach Reaktionsgleichung 1.5 gefunden [Wachsmuth et al., 2012]. Zudem konnte die $\text{SiO}(\text{g})$ Entwicklung mit den Spreitbewegungen der Siliziumtröpfchen korreliert werden. Eine Darstellung der Korrelation zwischen SiO -Massenstrom I und Tropfenradius ist in Abbildung 1.4.4 zu sehen. Durch das Vermessen von Ätzprofilen einzelner Spreitungen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy) (AFM) und Bestimmung der Bewegungsgeschwindigkeit v_{DGL} der Dreiphasengrenz-

1 Einleitung

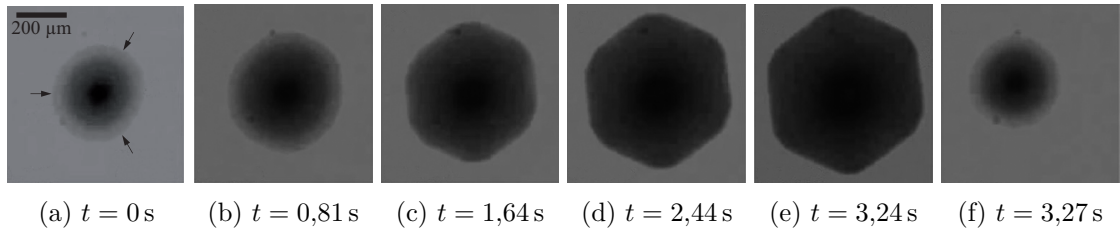


Abbildung 1.4.3: Spreitung und Zurückschnappen eines Siliziumtropfens auf einem kristallinen Quarzsubstrat von oben aufgenommen. Die Pfeile in (a) geben die Lage der Dreiphasengrenze an. Quelle: [Weiß et al., 2011, Seite 3438]

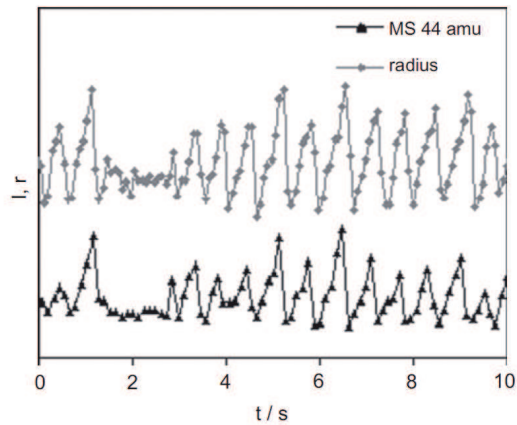


Abbildung 1.4.4: Vergleich der Radientwicklung (oben) gegen die Zeit mit dem zeitaufgelösten QMS-Signal für 44 amu (SiO). Die Reaktionsrate R ist dabei proportional zur Steigung der Spreitungen. Quelle: [Wachsmuth et al., 2012]

linie der jeweiligen Spreitungen konnte gezeigt werden, dass der SiO-Gasstrom abhängig vom Diffusionsweg durch den Siliziumtropfen ist. Den kürzesten Diffusionsweg hat der aus dem SiO₂ gelöste Sauerstoff in direkter Nähe der Dreiphasengrenzlinie, daher verläuft der Ätzprozess in diesem Bereich am schnellsten.

Die Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit wurde ebenfalls untersucht und eine Aktivierungsenergie von $E_A = 111 \text{ kJmol}^{-1}$ gefunden. Welcher chemische Prozess der Frontbewegung zugrunde liegt, dem diese Aktivierungsenergie zugeordnet werden kann, konnte nicht festgestellt werden.

Die bisherigen Erkenntnisse zeigen deutlich, dass die in der Grenzfläche zwischen Metall- und Halbmetallschmelzen mit Oxidkeramiken ablaufenden Prozesse, trotz der hohen technologischen Bedeutung, noch nicht hinreichend aufgeklärt sind. Während der Ätzprozess in der Grenzfläche gut durch den Sauerstofftransport durch die Schmelze modelliert werden kann, fehlt eine physikalisch-chemische Erklärung für die oszillierenden Bewegungen.

2 Eigene Arbeiten

In der vorgelegten Dissertation soll untersucht werden, welche physikalisch chemischen Prozesse hinter diesem komplexen Verhalten von Be- und Entnetzung stehen.

Wie bereits zuvor erwähnt, liefert die Änderung der Oberflächengeometrie, wie durch Champion beschrieben, keine ausreichende Erklärung für das Spreitungsverhalten. Ex-situ Untersuchungen von Quarzsubstraten mittels AFM ergaben für Spreitungen bis $\theta = 50^\circ$ einen, durch den Ätzprozess hervorgerufenen, Winkel α von 10° im Bereich der Dreiphasengrenze. Die Korrektur des mechanischen Gleichgewichtes lässt sich durch Entwicklung von $\cos \alpha$ abschätzen. Dabei ergibt sich nach

$$\cos \alpha = 1 - 1/2 \left(\frac{\alpha \cdot \pi}{180^\circ} \right) + \dots \approx 1 - 0.015 \quad (2.1)$$

eine Korrektur von nur etwa 1,5%, sprich eine Verringerung der γ_{sl} Komponente entsprechend Gleichung 1.4 (Seite 4).

Aufgrund der technischen Bedeutung des Systems finden sich in der Literatur sehr gute Messungen der Oberflächenspannung für flüssiges Silizium mit $\gamma_{sg} \approx 0,8 \text{ J m}^{-2}$ [Yuan et al., 2004, Zhou et al., 2003], auch der Einfluss von gelöstem Sauerstoff in der Si-Schmelze wurde untersucht, die Oberflächenspannung sinkt um etwa 10% bei Erreichen der O-Sättigungskonzentration [Shishkin and Basin, 2004]. Für die freie Oberfläche von Siliziumdioxid wurde eine Grenzflächenspannung von $\gamma_{sg} = 1,8 \text{ J m}^{-2}$ berechnet [Shchipalov, 2000]. In der Ausgangsposition des Tropfens, zu Beginn der Spreitbewegung, lässt sich ein Kontaktwinkel von 90° messen. Zu diesem Zeitpunkt muss daher, laut der Young'schen Gleichung, die Grenzflächenspannung γ_{sl} gleich der Grenzflächenspannung $\gamma_{sg} = 1,8 \text{ J m}^{-2}$ sein. Die Korrektur der γ_{sl} -Komponente laut Gleichung 1.4 um 1,5% würde nur eine Änderung des Kontaktwinkels θ auf etwa 88° ermöglichen. Die beobachteten Kontaktwinkel von 50° können somit nicht auf reine Geometrieänderungen zurückgeführt werden.

Es muss also eine andere Erklärung für die beobachteten Phänomene gefunden werden. Die Korrektur der Young'schen Gleichung bleibt dabei ein guter Ausgangspunkt. Durch die ablaufenden Reaktionen in der Grenzfläche kann es zu Änderungen in der chemischen Zusammensetzung dieser kommen. Es sollte daher möglich sein, dass sich die Grenzflächenspannungen selbst zeitlich verändern. Diese Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannungen lässt sich in Gleichung 1.4 einsetzen

$$\gamma_{sg}(t) = \gamma_{lg}(t) \cdot \cos \theta + \gamma_{sl}(t), \quad (2.2)$$

wobei die Geometrieeffekte durch α vernachlässigt werden, da sie wie oben gezeigt nur klein sind. Mit der Entwicklung eines chemischen Modells der Grenzflächenreaktionen

2 Eigene Arbeiten

kann so ein Rahmen für eine physikalisch chemische Erklärung der Beobachtungen am Si/SiO₂-System geschaffen werden. Es ist hilfreich, dem in Gleichung 2.2 dargestellten Zusammenhang entsprechend

$$\left(\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \right) (t) = \cos \theta \quad (2.3)$$

nach den Grenzflächenspannungen aufzulösen. Wie anhand von Gleichung 2.3 leicht zu erkennen ist, kann eine Veränderung des Verhältnisses der Grenzflächenspannungen durch die chemische Reaktion entsprechend Gleichung 1.5 eine Änderung des Kontaktwinkels hervorrufen.

Ausgehend von dieser Vorstellung wurden die reaktiven Benetzungsprozesse im Si/SiO₂-System mit verschiedenen Methoden untersucht.

2.1 Hochtemperatur-Auger-Elektronenspektrometer

Änderungen der Grenzflächenspannungen γ_{sg} , γ_{sl} oder γ_{lg} sollten mit einer veränderten chemischen Zusammensetzung einhergehen, selbst wenn die Veränderungen nur oberflächlich auftreten. Um einen Einfluss der Reaktion auf die Zusammensetzung der Grenzflächen zu überprüfen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Hochtemperatur Auger-Elektronenspektrometer (HT-AES) entworfen und gebaut. Dies wird in der Veröffentlichung im Abschnitt 3.1 (Seite 19 ff.) dargestellt.

Das Spektrometer erlaubt dabei die Aufnahme von Auger-Elektronenspektren bei 1700 K, was notwendig ist, um die Oberfläche des flüssigen Siliziums mit einem Schmelzpunkt von 1685 K zu untersuchen. In der Oberflächenanalyse hat sich die Auger-Elektronenspektroskopie als verlässliche Standardmethode erwiesen, um die chemische Zusammensetzung von Materialoberflächen quantitativ festzustellen [Chang, 1971]. Für den Einsatz von Auger-Elektronenspektrometern bei hohen Temperaturen gibt es nur wenige Beispiele in der Literatur [Stojilovic et al., 2005, Bas and Bänninger, 1974, Goumiri and Joud, 1982]. Allerdings ermöglicht diese Methode der Oberflächenanalyse nur die Überprüfung der an das Vakuum grenzenden Grenzflächen auf chemische Veränderungen. Zudem ermöglicht die Beobachtung von Auger-Elektronenübergängen unter Beteiligung des Valenzbandes Aussagen über den Bindungszustand der Atome in der Oberfläche [Johannessen et al., 1976, Chao et al., 1986, Helms et al., 1978].

Für SiO₂-Substrate ohne Siliziumtropfen konnte keine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt werden. Auch unter Anwesenheit eines Siliziumtropfens ließ sich in den Spektren keine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung, im Vergleich mit den siliziumfreien Substratproben, erkennen, weder in weiterem Abstand, noch in einem Bereich direkt vor der Siliziumschmelze. Die frisch entnetzten Bereiche der Substrate, direkt nach dem Zurückschnappen der Tropfen, zeigten ebenfalls keine veränderte Zusammensetzung. Die Auger-Elektronenspektren der Siliziumschmelze zeigten nur ein Signal bei $92 \pm 2\text{eV}$ und keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Sauerstoff.

2.2 Reaktionen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht

Diese Beobachtungen liefern keine Hinweise auf Veränderungen der Oberflächenspannungen γ_{sg} und γ_{lg} . Theoretisch kann für die fest/gas-Grenzfläche ein kleiner Bereich um die Schmelze existieren, der eine veränderte Oberfläche aufweist, jedoch muss die Ausdehnung wenige Mikro- oder sogar nur Nanometer betragen. Für weiter ausgedehnte Precursorfilme ließen sich keine Hinweise finden, oder die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung sind nur minimal. In diesem Fall sollte jedoch auch der Einfluss auf das Gleichgewicht der Young'schen Gleichung klein sein.

In der flüssig/gas-Grenzfläche ist nur reines Silizium nachzuweisen.

2.2 Reaktionen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht

Im Rahmen des hier beschriebenen Modells bleibt nach Gleichung 2.3 für die Erklärung der dynamischen Benetzungsprozesse nur noch eine Änderung der flüssig/fest Grenzflächenspannung γ_{sl} . Es ist daher zu erwarten, dass die Ätzreaktion in der Grenzfläche nicht nur das SiO_2 löst, sondern auch maßgeblich an der Ursache für die Oszillationen der Tröpfchen beteiligt ist. Da mit gängigen Methoden der Oberflächenanalytik nur schwierig Informationen über die fest/flüssig-Grenzfläche erlangt werden können, bietet es sich an weitere thermodynamische Experimente durchzuführen.

Bei den durchgeführten Versuchen werden die Grenzflächenspannungen γ_{sg} und γ_{lg} als konstant angenommen, was nach den bisherigen Beobachtungen in guter Näherung zutreffend sein sollte. Dadurch lässt sich nach Gleichung 2.2 der Wert der fest/flüssig-Grenzflächenspannung γ_{sl} aus dem gemessenen Kontaktwinkel θ berechnen.

Alle bisher durchgeführten Experimente wurden im Vakuum durchgeführt, also weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht der Reaktion 1.5. Es stellt sich die Frage, wie sich die Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtes verhält, und ob sich in diesem ein mechanisches Gleichgewicht nach der Young'schen Gleichung einstellt.

Um das Si/SiO₂-System bei höheren SiO Partialdrücken, in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes, untersuchen zu können wurde eine Hochtemperatur-Mikroskopie Apparatur (HT-MiA) verwendet, die im Rahmen einer Masterarbeit [Douvidzon, 2012] im Arbeitskreis aufgebaut wurde.

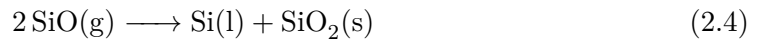
Um den unkontrollierten Abtransport der Reaktionsprodukte über die Gasphase zu unterbinden und den SiO Partialdruck dem Gleichgewichtsdampfdruck anzunähern, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reaktionszelle aus Quarzglas entwickelt. Diese Arbeit ist im Abschnitt 3.2 (Seite 20 ff.) zu finden.

Die Reaktionszelle ist aus drei amorphen, beidseitig polierten SiO₂-Substratplättchen (Fused Silica 2SP, 10 mm × 10 mm × 0,5 mm, MTI) zusammengesetzt. In das mittlere Plättchen wurde ein Loch gefräst. Der so entstandene Hohlraum, mit einem Volumen von etwa 1,6 mm³, dient als Zelle für die Reaktion. Über den Hebelmechanismus kann die Reaktionszelle belastet werden, dabei dienen die polierten Kontaktflächen der SiO₂-Plättchen als Leckventil der Reaktionszelle. Die Minimierung des Zellenvolumens ermöglicht die Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruckes der Reaktion innerhalb kurzer Zeit.

Neben den deutlich vergrößerten Spreitungsamplituden tritt in den halb geschlosse-

nen Reaktionszellen ein weiterer Effekt zutage. In den meisten Fällen folgt auf die Ausbreitungsphase der Dreiphasengrenzlinie ein Zurückschnappen der Tröpfchen zu einem Kontaktwinkel von 90° . In einigen Fällen sehr großer Spreitungen schnappt der Tropfen nicht in seine Ausgangsform zurück, sondern reißt auf und zerfällt in eine Reihe kleinerer Tröpfchen. Diese neuen Tröpfchen befinden sich ringförmig angeordnet entlang der Ausdehnung der Dreiphasengrenze vor dem Zerfall des Ursprungströpfchens. Die kleineren Tröpfchen zeigen ebenfalls die typischen, oszillierenden Bewegungen und zerfallen ebenfalls wieder in kleinere Ringstrukturen aus einzelnen Tröpfchen. Dabei scheinen die kleineren Tröpfchen eher zu einem Zerfall zu neigen als größere Tropfen. Nicht jeder größere Tropfen mit einer Masse von 0,1 mg zerfällt in die beschriebenen Ringstrukturen kleinerer Tröpfchen. Ist jedoch die erste Zerfallsstufe erreicht, kommt es eher zu einem weiteren Zerfall der kleineren Tröpfchen. In den AFM Aufnahmen in [Alphei et al., 2013] sind diese Zerfallskaskaden dargestellt, der ursprüngliche Tropfen zerfällt dabei in bis zu fünf Stufen. Am Ende dieser Zerfallskaskaden lassen sich nur noch minimale Spuren von Silizium auf der Oberfläche finden. Der Tropfen scheint daher im Laufe dieser Zerfallskaskaden vollständig abzureagieren.

Neben dem veränderten Spreitungsverhalten wurde auch die Abscheidung der Reaktionsprodukte in kühleren Bereichen des Reaktors beobachtet. Die Abscheidung erfolgt dabei in Form von Nadeln mit kugelförmigen Köpfen und stellt dargestellt als



die Rückreaktion zu Reaktion (1.5) dar. Der ablaufende Prozess kann als chemischer Transport mit $\text{SiO}(\text{g})$ als Transportspezies aufgefasst werden. Die systematische Untersuchung dieses Prozesses erfolgte durch Grotjahn im Rahmen einer Bachelorarbeit im Arbeitskreis [Grotjahn, 2014] und wird in Abschnitt 4.2 (Seite 25 ff.) diskutiert.

Die Versuche im geschlossenen System zeigen, dass über den Partialdruck der Reaktionsgase Einfluss auf die der Spreitungsbewegung zugrundeliegenden chemischen Prozesse genommen werden kann. Entscheidend ist dabei die Einstellung des chemischen Potentials des Sauerstoffes in der Gasphase des Systems.

2.3 Silizium-Suboxide als Übergangsschicht

Wie bereits in der im letzten Abschnitt beschriebenen Arbeit erwähnt, wird die Ausbildung einer Silizium-Suboxidschicht unter dem Tropfen für die Spreitungsbewegung verantwortlich gemacht. Die bisherige Beschreibung blieb dabei jedoch noch sehr rudimentär. Weitere Untersuchungen am Si/SiO_2 -System in der Nähe des Gleichgewichtes und die Auswertung von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen führten zu einer detaillierteren Beschreibung der Prozesse in der Grenzfläche zwischen Siliziumschmelze und Siliziumdioxidsubstrat. Dieses, im Rahmen der Dissertation entwickelte, Modell ist in Abschnitt 3.3 (Seite 21 ff.) zu finden.

Ausgangspunkt für die Entstehung der Si-Suboxide ist die Differenz des chemischen Potentials des Sauerstoffes μ_{O} zwischen SiO_2 -Substrat und Si-Schmelze. Die Darstellung

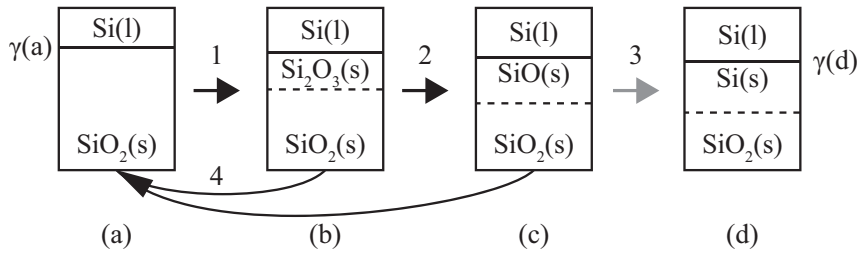
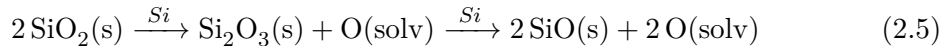


Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung der Entstehung der Suboxidschichten während des in der Grenzfläche ablaufenden Ätzprozesses. Die Oberflächenspannung γ_{sl} verringert sich dabei proportional zum Reduktionsgrad. Ausgehend von $\gamma(a)$ für eine Si(l)/SiO₂(s) Grenzfläche sinkt die Grenzflächenspannung bis zu $\gamma(d)$ für eine Si(l)/Si(s) Grenzfläche wie in Abschnitt 3.3 (Seite 21 ff.) genauer erläutert. (a) Grenzfläche vor Spreitungsbeginn. (b) Erster Reduktionsschritt führt zu Si₂O₃(s)-Schicht in der Grenzfläche. (c) Fortschreitende Verarmung an Sauerstoff erzeugt Si reichere Suboxide. (d) Vollständig reduzierte Grenzfläche, Erreichen dieser Grenzflächenzusammensetzung ist im Modell nicht notwendig. (1-3) Fortschreitende Reduktionsreaktion. (4) Zersetzungsprozess der Suboxidschicht und Rückkehr zu suboxidfreier Grenzfläche.

der in der Grenzfläche ablaufenden Reaktion nach Gleichung 1.5 (Seite 5) stellt dabei jedoch nur eine Vereinfachung der ablaufenden Prozesse dar. Der reale Reduktionsprozess erfolgt nach dem hier vorgestellten Modell über mehrere Stufen, dies wird in Abbildung 2.3.1 illustriert. Die flüssig/fest-Grenzfläche ändert dabei im Laufe der Reduktion die Zusammensetzung, während das Substrat langsam abgetragen wird.

Die in der Grenzfläche ablaufende Reaktion müsste daher eher als



beschrieben werden, wobei der Kontakt zur Siliziumschmelze für den Ablauf der Reduktionsreaktion notwendig ist.

Die spontane Entnetzung des Substrates wird auf einen Zersetzungsprozess der metastabilen Verbindungen in der Grenzfläche zurückgeführt, wie in Schritt 4 in Abbildung 2.3.1 dargestellt.

Entscheidend für die Entwicklung dieser Vorstellung war die Beobachtung der Spreitungsdynamik der Si-Tröpfchen. Beruhen die Benetzungsphänomene hauptsächlich auf der Oberflächenspannung der fest/flüssig Grenzfläche, wie im Verlauf dieser Arbeit dargestellt wurde, sollte sich diese aus den beobachteten Kontaktwinkeln bestimmen lassen. Die mit Hilfe des Kontaktwinkels gemessenen Oberflächenspannungen wiederum lassen sich mit einem Si-Suboxid verknüpfen. Die jeweiligen Oberflächenspannungen der Si-Suboxide wurden dabei aus den Literaturwerten für die Si(l)/Si(s)-Grenzfläche und die Si(l)/SiO₂(s)-Grenzfläche interpoliert [Shchipalov, 2000, Tang et al., 2006].

3 Veröffentlichungen

3.1 [Alphei et al., 2015a]

J Mater Sci (2015) 50:3175-3182

DOI 10.1007/s10853-015-8879-2

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-015-8879-2>

A high-temperature Auger electron spectrometer setup and its application to reactive wetting experiments at 1700 K

L.D. Alphei ◦ **C. Dobbe** ◦ **V. Becker** ◦ **J.A. Becker**

Abstract: A high-temperature Auger electron spectroscopy setup and its in-situ application to sessile drop experiments of molten silicon on oxide substrates is presented. The experimental setup allows for measurements of previously inaccessible surface reactions at temperatures up to 1700 K. Auger electron spectra of SiO₂, MgO, and liquid Si are presented. Furthermore the areas of the substrates that have been transiently wetted by the silicon melt are investigated. The results are discussed with respect to questions concerning reactive wetting of oxides by metal melts, which are important for the material science of joining processes.

Erhalten: 22. Oktober 2014 / Angenommen: 28. Januar 2015 / Veröffentlicht: 13. März 2015

3.2 [Alphei et al., 2013]

J Mater Sci (2013) 48:7350-7359

DOI 10.1007/s10853-013-7587-z

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-013-7587-z>

Reaction enhanced wetting of quartz by silicon droplets and its instabilities

L.D. Alphei ◦ R. Grotjahn ◦ V. Becker ◦ R. Janhsen ◦ M. Douvidzon ◦ J.A. Becker

Abstract: A miniature reaction cell was developed in order to study the influence of gas phase components on reactive wetting and dewetting processes. Small silicon droplets on fused silica can be observed in situ at 4000 frames per second under reaction conditions by a microscope equipped with a high speed camera. Additionally, ex-situ investigations of etch profiles originating from the reactive wetting process are conducted by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Under certain reactive conditions large dynamic spreading modes exhibiting a new type of droplet instability are observed. Some spread-out droplets suddenly disrupt and decay into a ring of smaller droplets. Each of these then spreads again and disrupts into a circular array of even smaller droplets forming a ring-shaped structure. Whole cascades of decay can be traced by means of the etch profiles found on the substrate. The results are discussed within a simple thermodynamic model that relates the changes in the oxygen chemical potential to the changes of solid–liquid interface tension.

Erhalten: 16 April 2013 / Angenommen: 8 Juli 2013 / Veröffentlicht (online): 24 Juli 2013

3.3 [Alpei et al., 2015b]

J. Cryst. Growth 419 (2015) 165-171

DOI 10.1016/j.jcrysgro.2015.03.003

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024815002018>

Relating wetting and reduction processes in the Si-liquid/SiO₂-solid interface

L.D. Alpei ◦ R. Grotjahn ◦ C. Dobbe ◦ M. Douvidzon ◦ R. Janhsen ◦
T. Gebensleben ◦ T. Alznauer ◦ V. Becker ◦ J.A. Becker

Abstract: A reactive wetting model is presented which includes a gradual reduction of a silicon dioxide substrate lowering the interface tensions and promotes spreading. The gradual reduction is described in terms of a reaction diffusion layer that extends over multiple atomic layers. The formation of silicon-suboxides generated by the reduction leads to time dependent values for the surface tensions, which in turn change the apparent contact angle $\theta(t)$. This model describes the reactive wetting process and its instabilities, provides simple expressions for the oxygen flow, and explains anisotropic wetting patterns observed on crystalline quartz substrates. The latter is achieved by a simple coupling of wetting and an ongoing solid state reaction in the substrate that reflects the symmetry of the crystal.

Erhalten: 13. August 2014 / Angenommen: 2. März 2015 / Veröffentlicht (online): 13. März 2015

4 Diskussion

Es bietet sich an, die hier vorgestellten Ergebnisse anhand des in der vorliegenden Dissertation entwickelten Modells der Suboxidschichten in der Si(l)/SiO₂(s)-Grenzfläche aus Abschnitt 3.3 (Seite 21 ff.) zu diskutieren. Wie bereits in der Einleitung dargelegt, lieferte die Literatur nur eingeschränkt Hinweise auf die in der Grenzschicht ablaufenden dynamischen Prozesse. Das vorgestellte Modell bietet nun die Möglichkeit, die experimentellen Beobachtungen in Zusammenhang mit den chemischen Veränderungen in der Grenzschicht zu bringen. Dabei dient der Kontaktwinkel der Tröpfchen als Messinstrument für den Reduktionsgrad der Substratoberfläche.

Wichtiger Ausgangspunkt für diese Überlegungen waren dabei die Messungen der flüssig/gas- und fest/gas-Oberflächen mittels Auger-Elektronenspektroskopie aus Abschnitt 3.1 (Seite 19 ff.). Die in-situ gemessenen Oberflächenzusammensetzungen deuten dabei nicht auf eine chemische Veränderung der fest/gas-Oberfläche oder eine Anreicherung von Sauerstoff in der flüssig/gas-Grenzfläche hin. Diese Ergebnisse führten zur Entwicklung der Idee einer zeitlich veränderlichen flüssig/fest Oberflächenspannung $\gamma_{sl}(t)$ als Auslöser hinter den Spreitungsphänomenen. Lokale, auf die Region der DGL begrenzte, Veränderungen konnten nicht ausgeschlossen werden. Die Auswirkungen auf den scheinbaren Kontaktwinkel sollten jedoch gering sein, da sich die freie Energie F der Grenzfläche durch

$$dF = \gamma dA \quad (4.1)$$

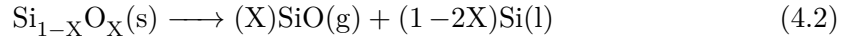
berechnet [de Gennes et al., 2004] und somit kaum von lokal begrenzten Oberflächeneinflüssen beeinflusst wird.

Die in Abschnitt 3.2 (Seite 20 ff.) dargestellte Modellentwicklung zum Einfluss der reduzierenden Vakuum-, beziehungsweise SiO-Atmosphäre auf die Grenzflächenreaktion zeigte eine deutliche Abhängigkeit des Spreitungsverhaltens von der chemischen Zusammensetzung der Gasphase [Alphei et al., 2013]. Dabei wurde die Bildung von Suboxiden in der Grenzfläche diskutiert. Mit diesem Modell konnten die beobachteten Benetzungsprozesse qualitativ verstanden werden. Jedoch ließen sich noch keine genauen Aussagen über die in der entscheidenden fest/flüssig-Grenzfläche ablaufenden Prozesse treffen. Auch eine Erklärung für die Entstehung der neu entdeckten Zerfallskaskaden lag außerhalb der Reichweite des Modells.

Aufbauend auf diesem grundlegenden Modell der kinetisch gebildeten Suboxidschichten konnten weitere Experimente durchgeführt werden. Mit den genauer untersuchten zeitlichen Abläufen im Spreitungsverhalten konnte die allgemeine Aussage zur Bildung von Suboxidschichten zu einer konkreten Beschreibung der in der Grenzfläche vorliegenden Suboxide erweitert werden wie in Abschnitt 3.3 (Seite 21 ff.) dargelegt [Alphei et al., 2015b].

4 Diskussion

Die Beobachtung der vergrößerten Spreitradien bei höherem SiO Partialdruck stützt die Vorstellung der metastabilen Suboxidschicht, da eine Zersetzung die entsprechend



erfolgt, durch einen höheren SiO(g) Partialdruck stabilisiert werden würde wie im Abschnitt 3.3 auf Seite 21 beschrieben [Alphei et al., 2015b]. Die Zersetzung dieser metastabilen Suboxide liefert zudem eine Erklärung für das statistisch auftretende Entnetzen der Tröpfchen. Ein kinetisches Modell der Zersetzung von Siliziumsuboxiden wurde von Hinds et al. beschrieben, dabei verläuft die Disproportionierung mit sehr hohen Reaktionsraten, woraus auf die Autoren auf die metastabile Natur dieser Suboxide schließen [Hinds et al., 1998]. Mit dem Suboxidmodell lässt sich auch der Unterschied der Frontgeschwindigkeiten zwischen Be- und Entnetzungsprozess von etwa 5 Größenordnungen verstehen, da beiden Prozessen unterschiedliche Reaktionen zugrunde liegen.

Wie in den Veröffentlichungen bereits dargelegt, finden sich in der Literatur vielfach Hinweise auf die Bildung von Siliziumsuboxiden in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes [Nagamori et al., 1995, Schnurre et al., 2004] oder auch als Übergangsschicht zwischen Siliziumdioxid und Silizium [Yuan et al., 2004].

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass alle Hinweise auf die sich bildenden Suboxide in dieser Arbeit eher auf dem Ausschluss anderer Ursachen für das Spreitungsverhalten beruhen. Dabei liefert die Annahme einer graduellen Reduktion gekoppelt an die Veränderung der Grenzflächenspannung eine einfache Erklärung für die beobachteten und im Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Benetzungssphänomene.

In dem entwickelten Modell wird eine SiO₂-Oberfläche des Substrates als Ausgangszustand für die Ausbildung der Si-Suboxidschichten gewählt. Es könnte jedoch bereits im Gleichgewicht eine Suboxidschicht vorliegen. Auch ein anderer Verlauf der interpolierten fest/flüssig-Grenzflächenspannung, in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes der Grenzfläche, wäre möglich. In beiden Fällen würde sich die in Abschnitt 3.3 (Seite 21 ff.) in Abbildung 3 dargestellte Korrelation zwischen Oberflächenzusammensetzung und Kontaktwinkel verändern. Solange diese korrigierten Grenzflächenspannung der amorphen Si-Suboxide nicht mit abnehmendem Sauerstoffgehalt zunehmen behält das vorgestellte Modell seine Gültigkeit.

Einfache oder sogar vereinfachte, empirisch physikalisch-chemische Modelle wie dieses haben eine große Tradition in der physikalischen Chemie. Dabei erheben Modelle, wie zum Beispiel die Langmuir- oder die BET-Isotherme, keinen Anspruch auf eine genaue Darlegung aller beteiligten chemischen Prozesse. Die einfache, qualitative Beschreibung der beobachteten Phänomene lässt allerdings grundlegende Prinzipien im chemischen Verhalten von Systemen erkennen. Daher eignen sie sich gut als Ausgangspunkt zur Weiterentwicklung und Verfeinerung der Beschreibung von beteiligten chemischen Prozessen.

4.1 Verbesserung des Modells

Für eine präzisere Beschreibung der ablaufenden Prozesse fehlen zur Zeit noch belastbare Daten über die genaue Grenzflächenzusammensetzung. Ein direkter Nachweis der sich bildenden Si-Suboxidschicht mit experimentellen Methoden würde eine Anpassung der hier im Modell verwendeten Parameter ermöglichen. Dieser Nachweis gestaltet sich technisch schwierig, da es sich bei der Suboxidschicht um keine freiliegende Oberfläche handelt.

Eine Untersuchung der Schichtdicke durch das SiO₂-Substrat mittels Ellipsometrie wäre dabei experimentell am einfachsten zu realisieren. Jedoch unterscheidet sich der Brechungsindex der Suboxidschichten nur wenig vom SiO₂-Substratmaterial [Tomozeiu, 2011], was eine Messung bereits bei Raumtemperatur schwierig macht [Hopper et al., 1975, Haverlag, 1989]. Desweiteren würden für die Auswertung weitere Informationen über die Grenzfläche erforderlich sein. Es müssten entweder der Brechungsindex der Suboxidschicht bekannt sein, um die Schichtdicke zu bestimmen, dafür müsste jedoch eine genaue Modellvorstellung für den Aufbau der zu untersuchenden Schicht vorliegen. Oder es müssten Informationen über die Schichtdicke vorliegen, um den Brechungsindex zu bestimmen. Für die Bestimmung der Schichtdicke liefert das vorgestellte Modell eine Abschätzung zwischen 1 nm bis 27 nm für sehr stark ausgeprägte Suboxidschichten bei weiten Spreitungen [Alphei et al., 2015b]. Eine genauere Abschätzung würde belastbare Diffusionskoeffizienten für die Suboxidschicht erfordern, welche wiederum eine genaue Modellvorstellung über den chemischen Aufbau erfordern würden.

Die experimentelle Methode der Wahl wäre eine räumlich aufgelöste in-situ Untersuchung der Si_{1-x}O_x-Struktur. Für kristalline Substrate könnte dies unter streifendem Einfall durch Röntgenbeugung realisiert werden. Diese Untersuchungen müssten jedoch in einer Großforschungsanlage durchgeführt werden, in welcher mit reaktiven Gasen bei 1685 K gearbeitet werden müsste.

Es bietet sich an, das System ergänzend mit Methoden der theoretischen Chemie zu untersuchen. Die Kombination von experimentellen Arbeiten mit theoretischen Methoden stellt einen vielversprechenden Ansatz für die Erweiterung des hier besprochenen Suboxidmodells dar. Das Potential eines solchen Ansatzes hat sich bereits in der Aufklärung von Prozessen der heterogenen Katalyse gezeigt [Somorjai and Li, 2010].

Erste Arbeiten in diesem Zusammenhang wurden bereits in der Arbeitsgruppe durchgeführt. In einer Masterarbeit wurden die Grenzflächenenergien verschiedener Kristallflächen von α - und β -Quarz untersucht [Werth, 2014]. Die in der Grenzfläche zwischen Si-Schmelze und SiO₂ ablaufenden Diffusions- und Auflösungsprozesse wurden im Rahmen eines Markov-Modells von Gebensleben beschrieben und diskutiert [Gebensleben, 2014].

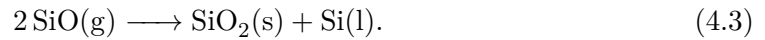
4.2 Chemischer Transport

Auch die Weiterentwicklung der in Abschnitt 3.2 (Seite 20 ff.) vorgestellten Reaktionszelle ermöglicht es die Grenzflächenreaktionen genauer zu untersuchen. Zudem bietet sich

4 Diskussion

die Möglichkeit über den Temperaturgradienten die Reduktionsreaktion zu beeinflussen, wie im Folgenden kurz erläutert werden soll.

Bei den Versuchen im geschlossenen Reaktor konnte ein chemischer Transport innerhalb des Reaktors beobachtet werden. Bei Reaktion (1.5) entstehendes $\text{SiO}(\text{g})$ scheidet sich an kühleren Bereichen des Reaktors wieder ab. Das abgeschiedene SiO reagiert anschließend in einer Disproportionierung zu $\text{SiO}_2(\text{s})$ und einer unter Reaktionsbedingungen flüssigen Si reichen Schmelze



Wie leicht zu erkennen ist, stellt diese Reaktion die Rückreaktion zu Reaktion (1.5) dar. Die Rückreaktion folgt dabei jedoch einem liquid-vapor-solid Mechanismus (VLS) [Zhang et al., 2001]. Die ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 4.2.1 schematisch dargestellt. Der chemische Transport infolge eines Temperaturgradienten wurde durch Grotjahn im Rahmen einer Bachelorarbeit systematisch untersucht [Grotjahn, 2014]. Dafür wurde ein zweiter Heizer an der Reaktionszelle angebracht, mit dem der vertikale Temperaturgradient kontrolliert werden kann. Die typischen Abscheidungen sind in Abbildung 4.2.2 dargestellt. In Abbildung 4.2.2a ist eine Aufnahme der Proben mittels Dunkelfeldmikroskopie dargestellt, die Entstehung der heterogenen Verteilung auf dem Substrat kann mit Fehlstellen im Substrat zusammenhängen. In manchen Bereichen kann es zu einer gleichmäßiger verteilten Abscheidung kommen, wie in einer REM Aufnahme in Abbildung 4.2.2b gezeigt ist. Die homogene Verteilung und die morphologische Ausprägung der entstehenden SiO_2 -Nadeln kann durch die Änderung des Temperaturgradienten $\Delta T = T_2 - T_1$ beeinflusst werden.

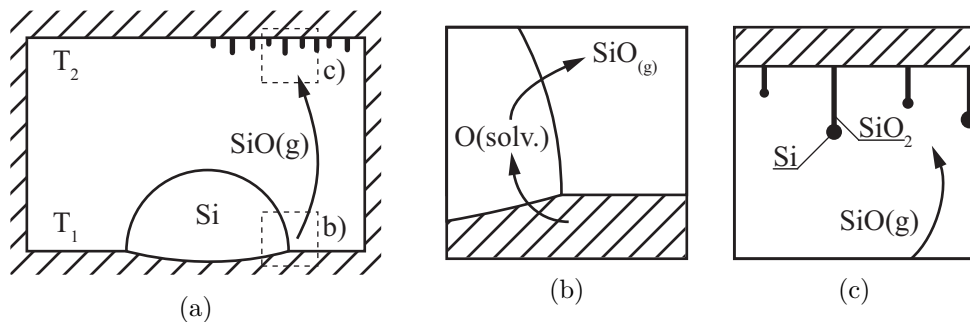


Abbildung 4.2.1: a) Der Temperaturgradient über die Höhe des Reaktors führt zu einem chemischen Transport mit $\text{SiO}(\text{g})$ als Transportspezies. Dabei gilt $T_1 > T_2$.
 b) Die Hinreaktion verläuft nach Gleichung 1.5, der gelöste Sauerstoff verlässt die Schmelze als gasförmiges SiO .
 c) Die Rückreaktion verläuft den ersten Untersuchungsergebnissen zufolge nach einem vapor-liquid-growth (VLG) Mechanismus. Das SiO wird dabei abgeschieden und disproportioniert in SiO_2 und Si , aus dem flüssigen Si -Tröpfchen wächst eine SiO_2 -Nadel.

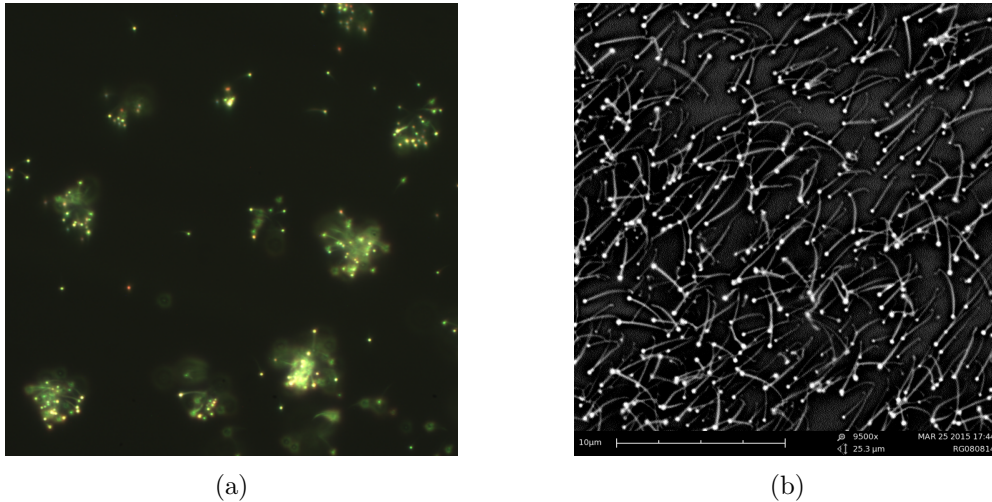


Abbildung 4.2.2: Durch chemischen Transport in kühleren Reaktorbereichen abgeschiedene SiO_2 -Nadeln. (a) Dunkelfeldaufnahme einer frühen Wachstumsphase, erste SiO_2 -Nadeln sind zu erkennen. Das Wachstum erfolgt dabei nicht homogen über die Oberfläche verteilt. (b) REM Aufnahme einzelner Nadeln auf einer anderen Probe. Quelle: [Dobbe, 2015]

Über den angelegten Temperaturgradienten lässt sich jedoch nicht nur der Abscheidungsprozess der Rückreaktion kontrollieren. Die Quelle des Abgeschiedenen SiO_2 ist die Reduktionsreaktion in der Grenzfläche zwischen Siliziumtropfen und Siliziumdioxidsubstrat. Wird der Temperaturgradient aufgehoben, ist also $\Delta T = 0$, kommt auch die Reduktionsreaktion unter dem Tropfen zum Erliegen. Es sollte somit prinzipiell möglich sein die Siliziumtropfen erst spreiten zu lassen und sie anschließend im gespreiteten Zustand, stabilisiert über den SiO Partialdruck, erstarren zu lassen. Das Benetzungsverhalten der Tröpfchen ließe sich damit indirekt über die Gasphase steuern, ohne die Zugabe von Additiven, die die Benetzbarkeit verbessern.

4.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Hochtemperatur-Auger-Elektronenspektrometer, sowie eine Hochtemperatur-Reaktionszelle entworfen und gebaut. Mit Hilfe der entwickelten experimentellen Methoden wurden reaktive Benetzungsphänomene von Silizium auf Siliziumdioxid untersucht.

Als Ursache für die beobachteten Benetzungsphänomene wurden Reaktionen in der flüssig/fest-Grenzfläche identifiziert. Dazu wurde ein einfaches physikalisch-chemisches Modell entwickelt, das die Bildung von Suboxiden in der Grenzfläche beschreibt. Dabei wird der Kontaktwinkel des Siliziumtropfens zur Bestimmung der Grenzflächenzusammensetzung genutzt. Es konnte eine grobe Abschätzung über die Dicke der entstandenen Suboxidschicht gemacht werden.

4 Diskussion

Eine in der Reaktionszelle auftretende chemische Transportreaktion kann prinzipiell dazu genutzt werden die Benetzung von Oxidsubstraten gezielt zu steuern.

Literaturverzeichnis

- [Alphei et al., 2015a] Alphei, L. D., Dobbe, C., Becker, V., and Becker, J. A. (2015a). A high-temperature Auger electron spectrometer setup and its application to reactive wetting experiments at 1700 K. *Journal of Materials Science*, 50(8):3175–3182.
- [Alphei et al., 2013] Alphei, L. D., Grotjahn, R., Becker, V., Janhsen, R., Douvidzon, M., and Becker, J. A. (2013). Reaction enhanced wetting of quartz by silicon droplets and its instabilities. *Journal of Materials Science*, 48(21):7350–7359.
- [Alphei et al., 2015b] Alphei, L. D., Grotjahn, R., Dobbe, C., Douvidzon, M., Janhsen, R., Gebensleben, T., Alznauer, T., Becker, V., and Becker, J. A. (2015b). Relating wetting and reduction processes in the si-liquid/SiO₂-solid interface. *Journal of Crystal Growth*.
- [Bas and Bänninger, 1974] Bas, E. B. and Bänninger, U. (1974). High temperature Auger-electron spectroscopy. *Surface Science*, 41(1):1–10.
- [Blake and Coninck, 2011] Blake, T. D. and Coninck, J. (2011). Dynamics of wetting and Kramers’ theory. *The European Physical Journal Special Topics*, 197(1):249–264.
- [Champion et al., 1969] Champion, J. A., Keene, B. J., and Sillwood, J. M. (1969). Wetting of aluminium oxide by molten aluminium and other metals. *Journal of Materials Science*, 4(1):39–49.
- [Chang, 1971] Chang, C. C. (1971). Auger electron spectroscopy. *Surface Science*, 25(1):53–79.
- [Chao et al., 1986] Chao, S. S., Tyler, J. E., Takagi, Y., Pai, P. G., Lucovsky, G., Lin, S. Y., Wong, C. K., and Mantini, M. J. (1986). A study of chemical bonding in suboxides of silicon using Auger electron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4(3):1574–1579.
- [Chibowski and Perea-Carpio, 2002] Chibowski, E. and Perea-Carpio, R. (2002). Problems of contact angle and solid surface free energy determination. *Advances in Colloid and Interface Science*, 98(2):245–264.
- [de Gennes, 1985] de Gennes, P.-G. (1985). Wetting statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3):827–863.
- [de Gennes et al., 2004] de Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., and Quéré, D. (2004). *Capillarity and Wetting Phenomena*. Springer New York, New York, NY.

- [Dobbe, 2015] Dobbe, C. (2015). private Kommunikation.
- [Douvidzon, 2012] Douvidzon, M. (2012). *Reaktive Benetzung von Siliziumtröpfchen auf mechanisch belasteten Quarzsubstraten*. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover.
- [Eustathopoulos et al., 1999] Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G., and Drevet, B. (1999). *Wettability at High Temperatures*. Elsevier.
- [Evers et al., 2003] Evers, J., Klüfers, P., Staudigl, R., and Stallhofer, P. (2003). Czochralski’s Creative Mistake: A Milestone on the Way to the Gigabit Era. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(46):5684–5698.
- [Fujii et al., 1999] Fujii, H., Yamamoto, M., Hara, S., and Nogi, K. (1999). Effect of gas evolution at solid-liquid interface on contact angle between liquid Si and SiO₂. *Journal of Materials Science*, 34(13):3165–3168.
- [Gebensleben, 2014] Gebensleben, T. (2014). *Simulation des Sauerstofftransports an Si(l)/SiO₂(s)-Grenzflächen mit einem Markov-Ketten-Algorithmus*. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover.
- [Goumiri and Joud, 1982] Goumiri, L. and Joud, J. C. (1982). Auger electron spectroscopy study of aluminium-tin liquid system. *Acta Metallurgica*, 30(7):1397–1405.
- [Greenhut and Chapman, 2006] Greenhut, V. A. and Chapman, T. R. (2006). Engineering High-Quality Ceramic-Metal Bonds. In Lewinsohn, C. A., Singh, M., and Loehman, R., editors, *Advances in Joining of Ceramics*, pages 61–100. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [Grotjahn, 2014] Grotjahn, R. (2014). *Reaktive Benetzung im Temperaturgradienten*. Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover.
- [Haverlag, 1989] Haverlag, M. (1989). In situ ellipsometry during plasma etching of SiO₂ films on Si. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 7(3):529.
- [Helms et al., 1978] Helms, C. R., Strausser, Y. E., and Spicer, W. E. (1978). Observation of an intermediate chemical state of silicon in the Si/SiO₂ interface by Auger sputter profiling. *Applied Physics Letters*, 33(8):767–769.
- [Hinds et al., 1998] Hinds, B. J., Wang, F., Wolfe, D. M., Hinkle, C. L., and Lucovsky, G. (1998). Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/SiO₂ interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 16(4):2171–2176.
- [Hopper et al., 1975] Hopper, M. A., Clarke, R. A., and Young, L. (1975). Thermal Oxidation of Silicon In Situ Measurement of the Growth Rate Using Ellipsometry. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(9):1216–1222.

- [Johannessen et al., 1976] Johannessen, J. S., Spicer, W. E., and Strausser, Y. E. (1976). An Auger analysis of the SiO₂/Si interface. *Journal of Applied Physics*, 47(7):3028–3037.
- [Kim and Weil, 2006] Kim, J. Y. and Weil, K. S. (2006). Development of a Copper Oxide-Silver Braze for Ceramic Joining. In Lewinsohn, C. A., Singh, M., and Loehman, R., editors, *Advances in Joining of Ceramics*, pages 119–132. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [Kramer and Weissmüller, 2007] Kramer, D. and Weissmüller, J. (2007). A note on surface stress and surface tension and their interrelation via Shuttleworth’s equation and the Lippmann equation. *Surface Science*, 601(14):3042–3051.
- [Lewinsohn et al., 2006] Lewinsohn, C., Singh, M., and Henager, C. (2006). Brazeless Approaches to Joining Silicon Carbide-Based Ceramics for High Temperature Applications. In Lewinsohn, C. A., Singh, M., and Loehman, R., editors, *Advances in Joining of Ceramics*, pages 201–208. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [Li, 1994] Li, J.-G. (1994). Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements: A review. *Ceramics International*, 20(6):391–412.
- [Marmur, 2004] Marmur, A. (2004). The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. *Langmuir*, 20(9):3517–3519.
- [Müller et al., 1999] Müller, G., Mühe, A., Backofen, R., Tomzig, E., and Ammon, W. (1999). Study of oxygen transport in Czochralski growth of silicon. *Microelectronic Engineering*, 45(2–3):135–147.
- [Mueller et al., 2010] Mueller, T., Schwertheim, S., and Fahrner, W. R. (2010). 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.
- [Mukai et al., 2000] Mukai, K., Sako, T., Yuan, Z., and Su, Z. (2000). Local corrosion of solid silica at the surface of molten silicon. *Materials Transactions, JIM*, 41(5):639–645.
- [Nagamori et al., 1995] Nagamori, M., Boivin, J.-A., and Claveau, A. (1995). Gibbs free energies of formation of amorphous Si₂O₃, SiO and Si₂O. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189(3):270–276.
- [Oh et al., 2009] Oh, C. Y., Roh, H.-R., Kim, Y. M., Lee, J. S., Cho, H. Y., and Kim, Y.-H. (2009). A new solder wetting layer for Pb-free solders. *Journal of Materials Research*, 24(02):297–300.
- [Schnurre et al., 2004] Schnurre, S., Gröbner, J., and Schmid-Fetzer, R. (2004). Thermodynamics and phase stability in the Si–O system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336(1):1–25.

- [Shcherbakov et al., 1995] Shcherbakov, L. M., Samsonov, V. M., and Shilovskaya, N. A. (1995). *Proc. Int. Conf. High Temperature Capillarity*. Reprint, Bratislava, Smolenice Castle.
- [Shchipalov, 2000] Shchipalov, Y. K. (2000). Surface Energy of Crystalline and Vitreous Silica. *Glass and Ceramics*, 57(11-12):374–377.
- [Shin et al., 2006] Shin, H. W., Case, E. D., Brooks, B., Kwon, P., and Kok, C. (2006). Joining Zirconia and Alumina Bioceramics. In Lewinsohn, C. A., Singh, M., and Loehman, R., editors, *Advances in Joining of Ceramics*, pages 149–158. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [Shishkin and Basin, 2004] Shishkin, A. V. and Basin, A. S. (2004). Surface tension of liquid silicon. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 38(6):660–668.
- [Shuttleworth, 1950] Shuttleworth, R. (1950). The Surface Tension of Solids. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63(5):444.
- [Smirnov and Kalaev, 2008] Smirnov, A. D. and Kalaev, V. V. (2008). Development of oxygen transport model in Czochralski growth of silicon crystals. *Journal of Crystal Growth*, 310(12):2970–2976.
- [Smith, 1948] Smith, C. (1948). Grains, Phases and Interfaces - an Interpretation of Microstructure. *Trans. AIME*, pages 15–51.
- [Somorjai and Li, 2010] Somorjai, G. A. and Li, Y. (2010). Major Successes of Theory-and-Experiment-Combined Studies in Surface Chemistry and Heterogeneous Catalysis. *Topics in Catalysis*, 53(5-6):311–325.
- [Stojilovic et al., 2005] Stojilovic, N., Bender, E. T., and Ramsier, R. D. (2005). High-temperature Auger electron spectroscopy of Zircaloy-4. *Applied Surface Science*, 252(5):1806–1811.
- [Tang et al., 2006] Tang, Y. W., Wang, J., and Zeng, X. C. (2006). Molecular simulations of solid-liquid interfacial tension of silicon. *The Journal of Chemical Physics*, 124(23):236103.
- [Tillmann et al., 1997] Tillmann, W., Lugscheider, E., Schlimbach, K., Manter, C., and Indacochea, J. E. (1997). Heat-resistant active brazing of silicon nitride part 1: mechanical evaluation of braze joints. *Welding Journal-Including Welding Research Supplement*, 76(8):300–304.
- [Tomozeiu, 2011] Tomozeiu, N. (2011). Silicon Oxide (SiO_x , $0 < x < 2$): a Challenging Material for Optoelectronics. In Predeep, P., editor, *Optoelectronics - Materials and Techniques*. InTech.
- [Wachsmuth et al., 2012] Wachsmuth, D., Gebensleben, T., Weiß, D., Becker, V., Alphei, L. D., and Becker, J. A. (2012). SiO gas emission and triple line dynamics of small silicon droplets on quartz. *Journal of Crystal Growth*, 355(1):122–128.

- [Weiß et al., 2011] Weiß, D., Gebensleben, T., Diestel, L., Alpei, L., Becker, V., and Becker, J. A. (2011). The influence of crystallographic orientation on the wetting of silicon on quartz single crystals. *Journal of Materials Science*, 46(10):3436–3444.
- [Werth, 2014] Werth, V. (2014). *Quantenchemische Untersuchungen an Siliciumoxidoberflächen*. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover.
- [Yuan et al., 2004] Yuan, Z., Huang, W., and Mukai, K. (2004). Wettability and reactivity of molten silicon with various substrates. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 78(4):617–622.
- [Zhang et al., 2001] Zhang, Y., Wang, N., He, R., Liu, J., Zhang, X., and Zhu, J. (2001). A simple method to synthesize Si₃N₄ and SiO₂ nanowires from Si or Si/SiO₂ mixture. *Journal of Crystal Growth*, 233(4):803–808.
- [Zhou et al., 2003] Zhou, Z., Mukherjee, S., and Rhim, W.-K. (2003). Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator. *Journal of Crystal Growth*, 257(3–4):350–358.

Lebenslauf

Person

Name Lukas-David Alpei
Geburtsdatum 31. Oktober 1983
Geburtsort Hildesheim
Staatsangehörigkeit Deutsch

Schulbildung

08.1990 - 07.1994 Grundschule am Papenberg, Bad Salzdetfurth
08.1994 - 06.1996 Orientierungsstufe, Bad Salzdetfurth
08.1996 - 07.2000 Sekundarstufe I: Scharnhorstgymnasium, Hildesheim
Abschluss: erweiterter Sekundarabschluss
08.2000 - 06.2003 Sekundarstufe II: Scharnhorstgymnasium, Hildesheim
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Studium

10.2004 - 09.2010 Studium der Chemie (Diplom):
Leibniz Universität Hannover
03.2010 Diplom Hauptprüfungen
03.2010 - 09.2010 Diplomarbeit
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover
Thema: *Elektronen- und Kern-Spinkopplungen im
Rotationsspektrum des $^2\Pi_{1/2}$ -Zustands von Bleifluorid*
09.2010 Abschluss: Diplom Chemiker (Dipl.-Chem.)
01.2011 - 07.2015 Promotion Chemie:
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover
Thema: *Reaktive Benetzungssphänomene am Beispiel
der $Si(l)/SiO_2(s)$ Grenzfläche*
seit 01.2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jörg August Becker für die Möglichkeit unter seiner Betreuung meine Doktorarbeit anfertigen zu können. Sein fortwährendes Interesse an meiner Arbeit, die erleuchtenden und offenen Diskussionen, die Freiheit Projekte selbstständig bearbeiten zu können, sowie bei schwierigen Fragen jederzeit Unterstützung zu bekommen, haben diese Arbeit sehr erleichtert.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Ronald Imbihl für seine Unterstützung bei Fragen zur Auger-Elektronenspektroskopie sowie die Übernahme des Koreferates danken.

Danke auch an Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Bereitschaft das zweite Koreferat zu übernehmen.

Bei Herrn Professor Dr. Scheper möchte ich mich für seine Bereitschaft als Prüfer zur Verfügung zu stehen und die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission bedanken.

Für die Unterstützung bei den Problemen des Arbeitsalltages, das Korrekturlesen, die allgemeine Hilfsbereitschaft und die ungezählten Gespräche möchte ich mich bei Verena Becker, Michaela Jahn, Tobias Alznauer, Tim Gebensleben und Dennis Wachsmuth bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Wilfried Becker, Peter Mühr, Markus Köhler aus der feinmechanischen Werkstatt. Ohne deren Unterstützung bei der Entwicklung und dem Bau der Versuchsanlage wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Für die Unterstützung bei allen elektronischen Problemen möchte ich Wolfgang Rogge und Jan Kuckuck danken.

Vielen Dank an Kerstin Battermann und Yvonne Gabbey-Uebe und alle anderen Angehörigen des Instituts.

Ich danke meiner Familie für die Hilfe und Unterstützung. Meiner Schwester für alle kurzweiligen Stunden. Und natürlich meinen Eltern, ich kann mir keine Besseren vorstellen.

Mein besonderer dank gilt Jessica Reimann, für deine Unterstützung, deine Geduld, für einfach Alles! Ohne Dich würde etwas fehlen in meinem Leben.