

Strukturaufklärung bei Siliziummonoxid

A. Hohl, T. Wieder, H. Fueß

Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
Fachgebiet Strukturforschung, D-64287 Darmstadt
<http://www.tu-darmstadt.de/fb/ms/fg/sf>
achim@tu-darmstadt.de

Darmstadt, 19. September 2001

Zusammenfassung:

Unser Ziel ist eine zumindest qualitative Beschreibung der Struktur und Morphologie der schwarzen, koksartigen Modifikation des amorphen Siliziummonoxids, die in massiver Form kommerziell mit dem Handelsnamen Patinal® erhältlich ist. Die Charakterisierung erfolgt mittels Anwendung von Elektronen-, Neutronen- und Röntgenbeugung, TEM, XPS, NMR und ESR. Neu kombinierte und interpretierte Messergebnisse werden diskutiert. Als Strukturmodell wird das Interface-Clusters-Mixture-Modell vorgeschlagen.

1 Schwarzes, koksartiges Siliziummonoxid

Die untersuchte SiO-Modifikation ist ein schwarzer, koksartiger Festkörper. Jedoch zeigt sich dieses SiO mikroskopisch als braunes Pulver. Die Dichte beträgt $2,19 \text{ g/cm}^3$ und der Porenvolumenanteil liegt unter 2 %.

Bei der Herstellung wird gasförmiges SiO (bestehend aus zweiatomigen SiO-Molekülen) bei ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ an einem Kühlfinger abgeschieden. Durch das Edukt ist die Stöchiometrie der Proben bereits auf SiO_x mit $x \approx 1$ festgelegt.

Die atomare Struktur des amorphen Siliziummonoxids konnte bislang nicht eindeutig aufgeklärt werden. Es gibt unterschiedliche Modelle für die räumliche Verteilung von Bereichen unterschiedlicher vorherrschender Stöchiometrie und den Grad der Disproportionierung. In der Literatur beschrieben sind u. a. Random-Bonding-Modell (RB) (Philipp 1971) [1] (mit 1/16 der Siliziumatome in reinen Si-Bereichen), Random-Mixture-Modell (RM) (Temkin 1975) [2] (1/2 pures Si), Nanometric-Scaled-Mixture-Modell mit unterschiedlichen Clustergrößen [3] (ca. 1/3 pures Si), Matrixmodell (Deneke 2000) [4] (ca. 1/3 pures Si) und das hier vorgeschlagene Modell einer Interface-Clusters-Mixture (ICM) (Hohl 2001) (mit ca. 1/4 des Siliziums in reiner Si-Region).

Die Struktur ist herstellungsabhängig unterschiedlich, denn beispielsweise begünstigt Elektronenstrahlverdampfen RB, und CVD begünstigt RM.

2 Experimentelle Ergebnisse

Mittels des Reverse-Monte-Carlo-Programms MCGR [5] wurden partielle radiale Verteilungsfunktionen von SiO aus drei kombinierten Beugungsexperimenten mit Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstrahlung ermittelt (Abbildungen 1 bis 3). Man erkennt einen Ord-

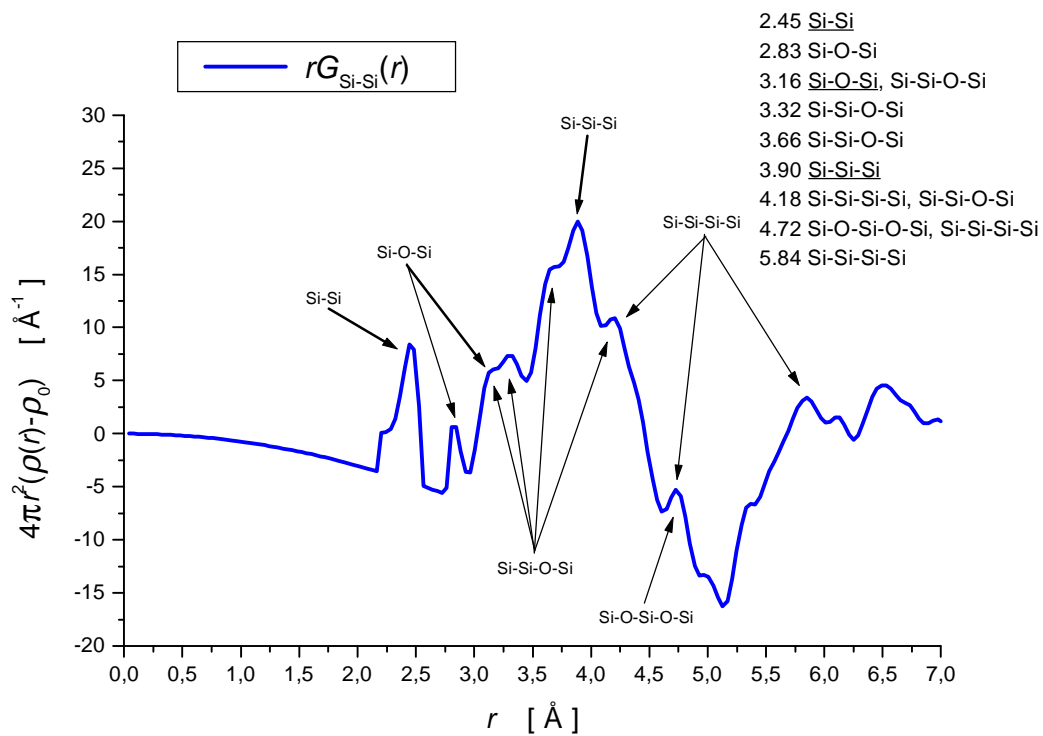


Abbildung 1. Partielle radiale Verteilungsfunktion $rG_{\text{Si-Si}}(r)$ der Si-Si-Abstände im SiO.

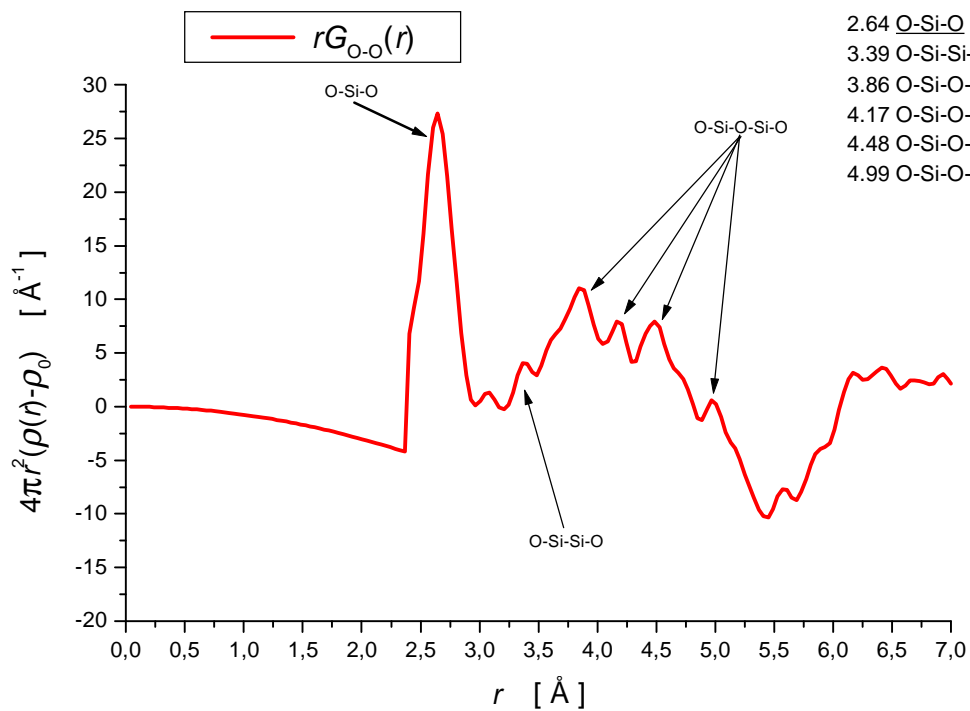


Abbildung 2. Partielle radiale Verteilungsfunktion $rG_{\text{O-O}}(r)$ der O-O-Abstände im SiO.

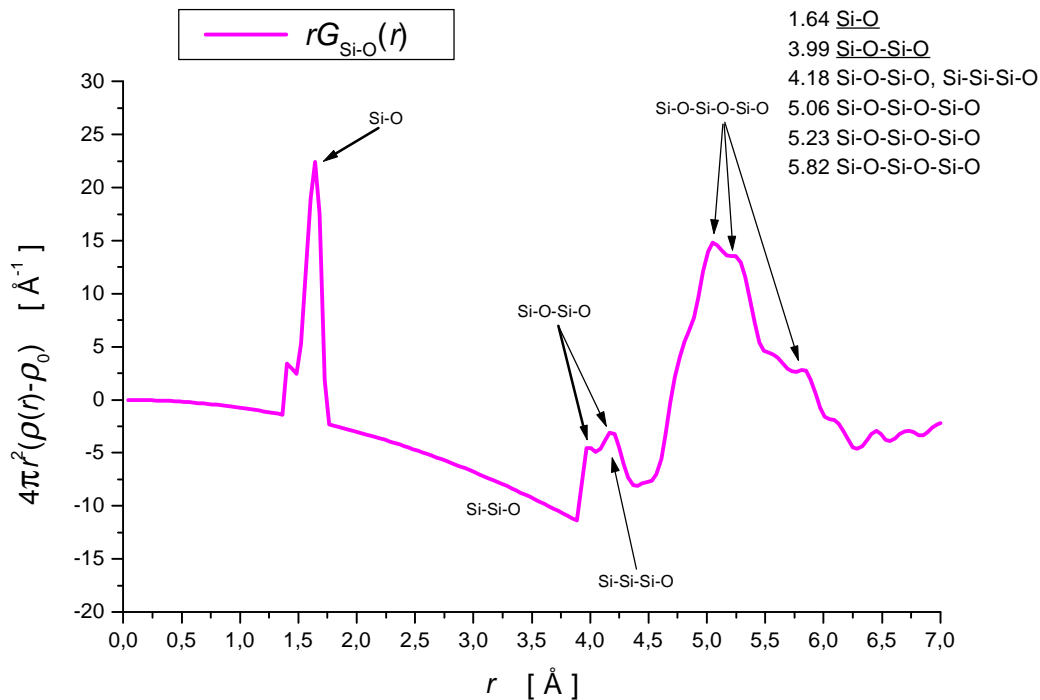


Abbildung 3. Partielle radiale Verteilungsfunktion $rG_{\text{Si-O}}(r)$ der Si-O-Abstände im SiO.

nungsbereich bis maximal ca. 6 bis 8 Ångström. Aus den Abständen für Si-O und O-Si-O bzw. für Si-Si und Si-Si-Si ergibt sich kein Widerspruch zur tetraedrischen Koordination des Siliziums. Der Si-Si-Nächstnachbarabstand scheint im Vergleich zum doppelt so häufig erwarteten Si-O-Abstand etwas unterrepräsentiert. Eindeutig geht die Si-Si-Kette unter. Si-Si-Bindungen und Si-O-Bindungen sind demnach weitgehend separiert. SiO ist offenbar disproportioniert.

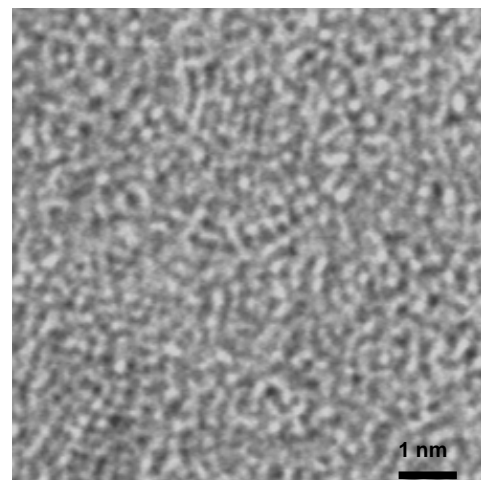
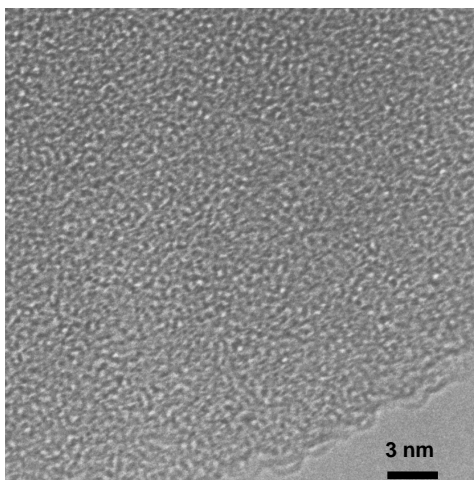


Abbildung 4. Hochauflösungsaufnahme von einer SiO-Probe, die immer bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde (links), und von einer eine Stunde lang bei 950 °C erhitzten Probe (rechts).

ELNES-Untersuchungen (hier nicht gezeigt) bestätigen die Disproportionierung. Elementverteilungsbilder (ebenfalls hier nicht gezeigt) vermitteln ein homogenes Strukturbild bei rund 4 nm Auflösung.

Das homogene Erscheinungsbild der SiO-Struktur im Z-abhängigen Streuabsorptionskontrast bei höchster Auflösung von ungefähr 0,3 Nanometer (Abbildung 4, links) gibt eine Obergrenze für Disproportionierungskluster zwischen 1 bis 2 Nanometer. Durch Kristallisation mittels Temperns geben sich zur ursprünglichen Disproportionierung gehörende Si-Cluster von teilweise unter einem Nanometer Größe (entspricht drei Si(111)-Netzebenen) zu erkennen (Abbildung 4, rechts). SiO ist demnach nanodisproportioniert.

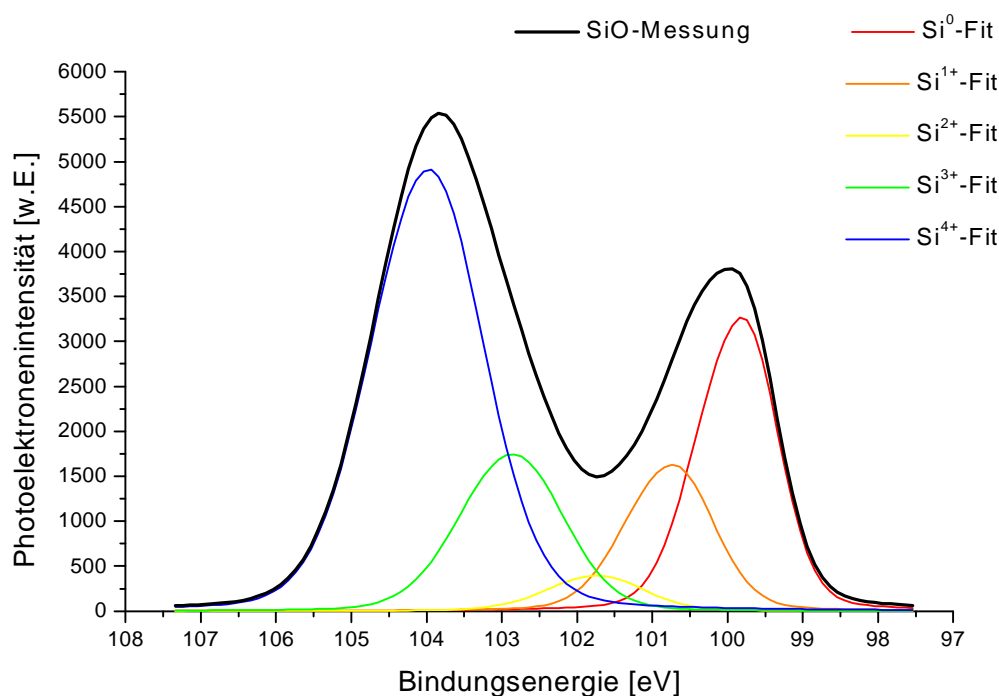


Abbildung 5. XPS-Messung von SiO.

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (Abbildung 5) zeigt die Koordination der Si-Atome, d. h. die Verteilung der den Bindungsenergien entsprechenden Oxidationsstufen. Neben Si⁴⁺ und Si⁰ liegt ein signifikanter Suboxidanteil vor (bis zu 25 %).

Im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von SiO (Abbildung 6) findet man in der Verteilung der den chemischen Verschiebungen entsprechenden Baugruppen unter Einbezug der Seitenbanden ein Defizit im Signal des elementaren Siliziums. Die von Dupree *et al.* [6] aufgestellte gängige Zuordnung der Si-O-Koordination (Si(Si₄) bei -53 ppm, Si(Si₃O) bei -67 ppm, Si(Si₂O₂) bei -81 ppm, Si(SiO₃) bei -95 ppm, Si(O₄) bei -109 ppm) ist hier im Widerspruch zur SiO-Stöchiometrie. Hier lautet das experimentelle Ergebnis Si(Si₄) bei -69 ppm und Si(O₄) bei -110 ppm.

Elektronenspinresonanz-Messungen (Abbildung 7) der ungepaarten Elektronen (freien Bin-

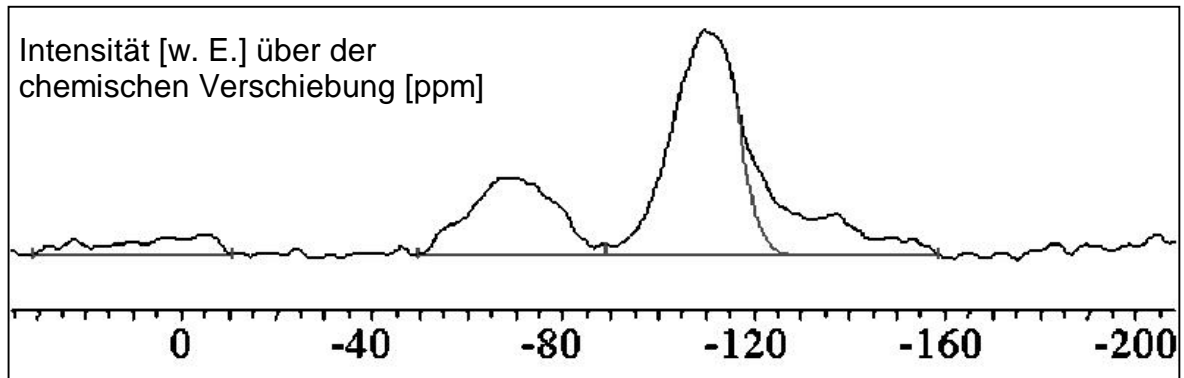


Abbildung 6. NMR-Spektrum von SiO mit Peak- und Seitenbanden-Flächenaufteilung.

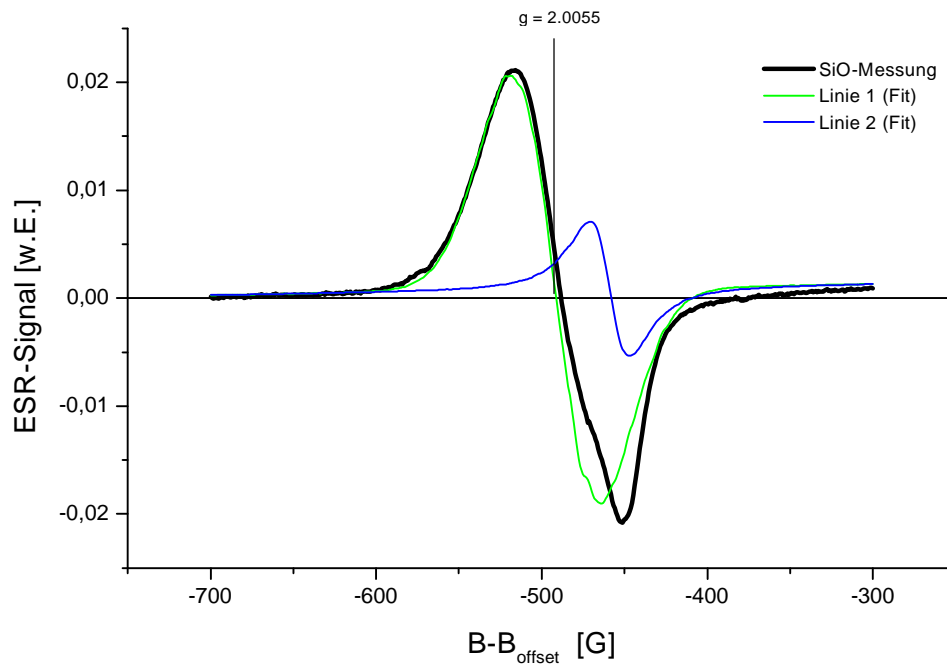


Abbildung 7. Elektronenspinresonanz-Spektrum von SiO.

dungen) weisen auf Leerstellen (d. h. unvollständige Tetraederkoordination des Siliziums) vorwiegend im Bereich des elementaren Siliziums hin (grüne Linie), zeigen aber auch einen deutlichen Anteil der Suboxid-Baugruppen (blaue Linie).

3 Diskussion und Strukturvorschlag

Erstmals wird eine Disproportionierung des SiO in Si- und SiO₂-Cluster aus mittels Beugungsexperimenten ermittelten partiellen radialen Verteilungsfunktionen bestätigt. HRTEM weist darauf hin, dass SiO offenbar nanodisproportioniert ist. Die Cluster sind so klein, dass

das Suboxid einen signifikanten Volumenanteil hat, was durch XPS-Messung belegt werden kann. Anisotropieeffekte im NMR-Signal der Si-Cluster verursachen Seitenbanden, was auf Clustergrößen von unter 1 nm hinweist. Ein Teil (22 %) des Siliziums ist im NMR-Spektrum nicht sichtbar. Dieses ist erklärbar durch den Wipe-out-Effekt. Kerne innerhalb eines Wipe-out-Radius um ein ungepaartes Elektron einer freien Si-Bindung (Leerstelle) tragen nicht zum NMR-Signal bei [6]. Die ESR-Auswertung ergibt für die Dichte der paramagnetischen Spins ca. $2,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Daraus ergibt sich der Wipe-out-Radius zu ca. 1,1 nm. Somit liegt eine signifikante Defektstruktur vor, die speziell die Si-Cluster betrifft und darüber hinaus den signifikanten Suboxidanteil bestätigt.

SiO ist demnach grenzflächenbestimmt, d. h. es besitzt im Volumen signifikanten Grenzflächencharakter. Als Strukturvorschlag für nichtgealtertes koksartiges (Bulk-) Siliziummonoxid folgt das Interface-Clusters-Mixture-Modell: Der eingefrorene Nichtgleichgewichtszustand einer Disproportionierung im Anfangsstadium. SiO₂- und Si-Cluster sind umgeben von einer Suboxidmatrix. Dieser Suboxidbereich besteht jedoch weitgehend nur aus einer verzerrten, ultradünnen Si/SiO₂-Zwischenschicht (Interface). Diese ist jedoch von signifikantem Volumenanteil (ca. 20 %). Disproportionierungskluster verteilen sich auf einen Bereich um 0,5 bis 2,5 Nanometer Größe. Durch Alterung kann dann der Übergang in die Struktur gemäß des Modells von Si-Clustern in SiO₂-Matrix erfolgen.

Die Si-O-Bindungsbildung (und damit das Wachstum der SiO₂-Cluster) ist ein bestimmender Teilprozess der Strukturbildung. Siliziumdioxidcluster bilden sich zu Beginn der Disproportionierung, während Siliziumcluster aufgrund ihrer Kleinheit zunächst nur mit signifikanter Defektkonzentration entstehen können.

Danksagung

Für die Durchführung von TEM-Untersuchungen sei Dr. T. E. Weirich (RWTH Aachen, Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie, D-52074 Aachen) und Dr. G. Miede (TU Darmstadt, FB Material- und Geowissenschaften, D-64287 Darmstadt) gedankt.

Herrn Dr. S. Oswald (IFW Dresden, Institut für Festkörperanalytik und Strukturforchung, D-01171 Dresden) gilt der Dank für XPS-Experimente.

Wir danken Dr. I. Wolf (Ruhr-Uni Bochum, Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, D-44780 Bochum) für NMR-Spektroskopie und Prof. G. Denninger und M. Vidal (Uni Stuttgart, 2. Physikalisches Institut, D-70550 Stuttgart) für ESR-Spektroskopie.

Literatur

- [1] H. R. Philipp, Optical Properties of Non-Crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂, Journal of Physics and Chemistry of Solids 32 (1971) 1935-1945.
- [2] R. J. Temkin, An Analysis of the Radial Distribution Function of SiO_x, Journal of Non-Crystalline Solids 17 (1975) 215-230.
- [3] E. Füglein und U. Schubert, Formation of Mg₂Si from Solid Silicon Monoxide, and Solid State Comproportionation between Mg₂Si and SiO, Chemistry of Materials 11 (1999) 865-866.
- [4] C. Deneke, Strukturuntersuchung an nicht-kristallinem Siliziummonoxid, Diplomarbeit, Technische Universität, Darmstadt (2000)
- [5] P. Zetterström und R. L. McGreevy, Improved Monte Carlo program MCGR, for determining $G(r)$, Physica B: Condensed Matter 276-278 (2000) 187-188.
- [6] R. Dupree, D. Holland und D. S. Williams, An assessment of the structural models for amorphous SiO using MAS NMR, Philosophical Magazine B 50, 3 (1984) L13-L18.