

Ramanspektroskopische Untersuchung der Siliziumkristallisation in Siliziummonoxid

A. Hohl, T. Wieder, H. Fueß

Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften,
Fachgebiet Strukturforchung, D-64287 Darmstadt

<http://www.tu-darmstadt.de/fb/ms/fg/sf>

achim@tu-darmstadt.de

Darmstadt, 10. September 2003

Zusammenfassung:

Mittels Ramanspektroskopie lassen sich Aussagen erhalten über den temperaturabhängigen Auf- und Abbau von Spannungen in den Siliziumkristalliten des partiellkristallisierten Siliziummonoxids (SiO). Es wurden verschiedene, zuvor mittels Temperns bei unterschiedlichen Temperaturen partiellkristallisierte Proben untersucht. Zum Vergleich wurden bei unterschiedlich hoher Laserleistung weitere Proben während der Laserkristallisation *in situ* im Ramanspektrometer gemessen. Für das Auftreten von Zug- und Druckspannungen zeigen sich Unterschiede, die zurückgeführt werden können auf die Geschwindigkeit der Temperaturänderung bzw. auf lokale Temperaturgradienten.

1 Zusammenhang zwischen Ramanspektren und Siliziumkristalliteigenschaften

Die Ramanverschiebung (Wellenzahl) ν der LO-TO-Phononenlinie des kristallinen Siliziums (für spannungsfreien Einkristall bei 521 cm^{-1}) ist abhängig sowohl von der Kristallitgröße als auch vom Spannungszustand. Aus Hochdruckmessungen von kristallinem Silizium lässt sich nach Weinstein und Piermarini [1] die Ramanverschiebung aus Druck p bzw. Druckspannung grob abschätzen gemäß $\nu = 519,5 \text{ cm}^{-1} + (0,52 \text{ cm}^{-1}\text{kbar}^{-1})p - (0,0007 \text{ cm}^{-1}\text{kbar}^{-2})p^2$. Diese Relation lässt sich in den Bereich der Zugspannung extrapolieren. Die Kristallitgröße d geht in die Ramanverschiebung gemäß $\nu = 521,01 \text{ cm}^{-1} \times d/(0,0337 \text{ nm} + d)$ ein, wenn die von Ossadnik *et al.* [2] präsentierte Anpassung der Daten von Iqbal und Vepřek [3] zugrunde gelegt wird. Die Kristallitgröße kann dabei aus der Halbwertsbreite der Ramanlinie abgeschätzt werden (Abbildung 1). Für Proben, die eine eindeutig vom Kristallisationsgrad bzw. von der Temperatur abhängige Photolumineszenz (PL) zeigen, könnte nach Kahler und Hofmeister [4] die Kristallitgröße auch aus der jeweiligen Position des Intensitätsmaximums bei der Wellenlänge λ im zugleich gemessenen Photolumineszenzspektrum grob abgeschätzt werden. Ihre Daten (von SiO-Dünnschichten) lassen sich anpassen mit $d = (0,01155\lambda) - 6,05323 \text{ nm}$.

2 Experimentelles

Massive SiO-Proben (hergestellt mit ca. 200 nm/s Depositionsrate bei 600 °C Temperatur) wurden getempert unter Stickstoff-Gasfluss bei verschiedenen Temperaturen im Bereich und oberhalb der Kristallisationstemperatur des Siliziums im SiO (liegt bei ca. 900 bis 950 °C).

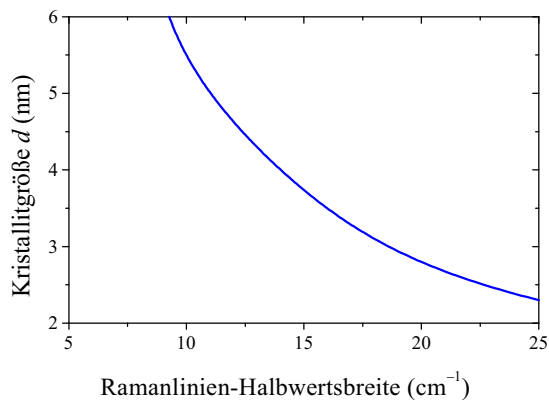


Abbildung 1. Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Halbwertsbreite der Ramanlinien. Die Daten von Iqbal und Vepřek [3] wurden hierfür mittels eines Polynoms 6. Grades angepasst.

Ramanspektren und PL-Spektren wurden an Luft bei Raumtemperatur mit einem LabRam-Einfachmonochromatorsystem bei einer Anregungswellenlänge (engl.: excitation wavelength) von $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ aufgenommen. Für die Laserkristallisation wurde die Laserleistung entsprechend schrittweise erhöht. Während der Messungen wurden keine die späteren Folgerungen beeinträchtigenden Oxidationseinflüsse festgestellt.

3 Ergebnisse

Die Peakpositionen in Ramanspektren für zuvor getemperte SiO-Proben (Abbildung 2) zeigen keine einheitliche Temperaturabhängigkeit, es ist kein eindeutiger Trend einer Verschiebung mit der Temperatur erkennbar. Die Halbwertsbreiten nehmen mit steigender Temperatur ab.

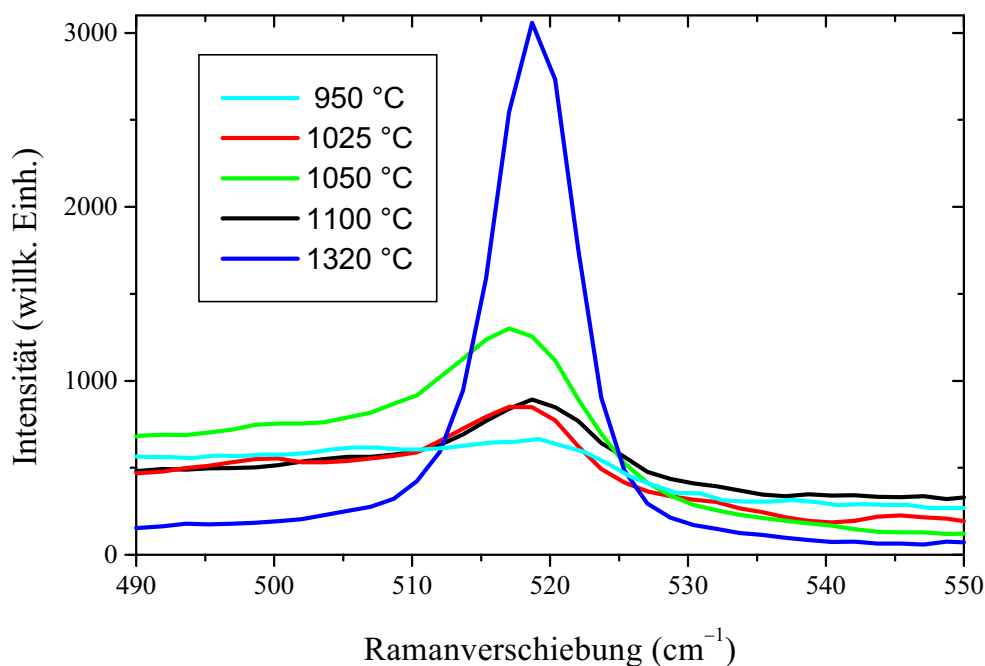


Abbildung 2. Ramanspektren (Ausschnitte, nichtnormierte Rohdaten) für zuvor getemperte SiO-Proben.

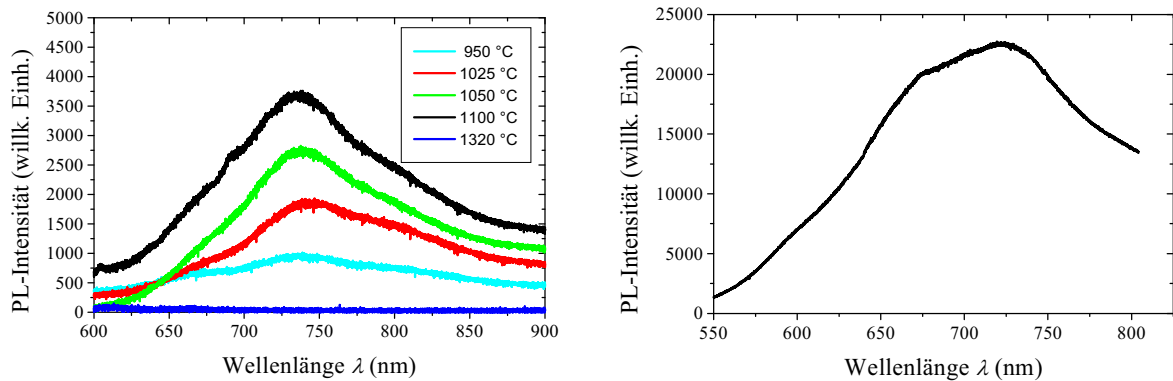


Abbildung 3. PL-Spektren für SiO-Proben, getempert oberhalb der Si-Kristallisationstemperatur (links) oder bei 600 °C (rechts).

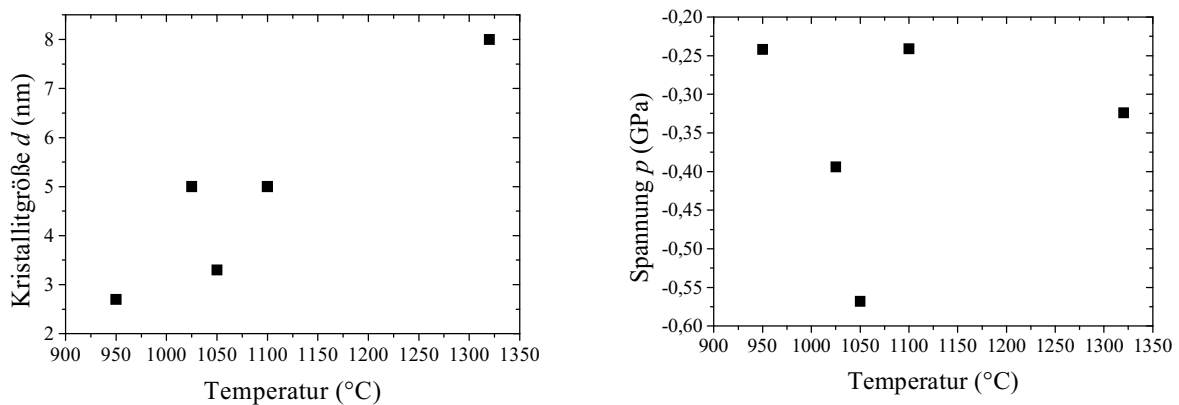


Abbildung 4. Aus den Halbwertsbreiten (Abbildungen 1 und 2) ermittelte Kristallitgrößen sowie daraus zusammen mit der Peakposition (Ramanverschiebung) ermittelte Spannungen (negative Werte für Zugspannungen).

Die PL-Spektren der massiven SiO-Proben sind offenbar dominiert von Signalen aus dem amorphen Volumenanteil, wie der Vergleich mit dem typischen Spektrum einer bei 600 °C getemperten Probe zeigt (Abbildung 3). Das PL-Signal könnte von einer mit der Temperatur steigenden Anzahl von kristallinen Clustern am Kristallisations-Größenlimit dominiert sein, wodurch ein temperaturabhängiger Beitrag steigender Kristallitgröße überlagert wird. Im Einklang mit der ICM-Modellvorstellung für die Struktur des massiven SiO [5] behindert das schon vorhandene massivkörperartige SiO₂ die Si-Kristallisation. Im Unterschied dazu ist bei SiO-Dünnschichten [4] das Oxid noch flexibel umstrukturierbar, nachdem die Kristallisation schon eingesetzt hat. Die Kristallitgrößen können somit nur aus dem Halbwertsbreiten abgeschätzt werden. Sie nehmen mit steigender Tempertemperatur zu (Abbildung 4). Das Spannungsverhalten zeigt in zeitlichem Abstand zum Tempern keine deutliche Abhängigkeit von der Tempertemperatur mehr.

Bei der Laserkristallisation von SiO-Proben zeigt sich mit (in alphabetischer Reihenfolge der Messkurven in Abbildung 5) steigender Laserleistung (also Temperatur im bestrahlten Probenbereich) *in situ* eine Peakverschiebung, die zum Teil durch die Temperatur und zum Teil durch Zugspannungen bedingt sein kann. Ab einer gewissen Temperatur stagniert *in situ* der Verschiebungstrend, wenn offenbar der Anteil der Zugspannungen abnimmt. Nach Abkühlung (Kurve F, *ex situ*) ist die Struktur relaxiert, neu entstandene Kristallite bleiben übrig.

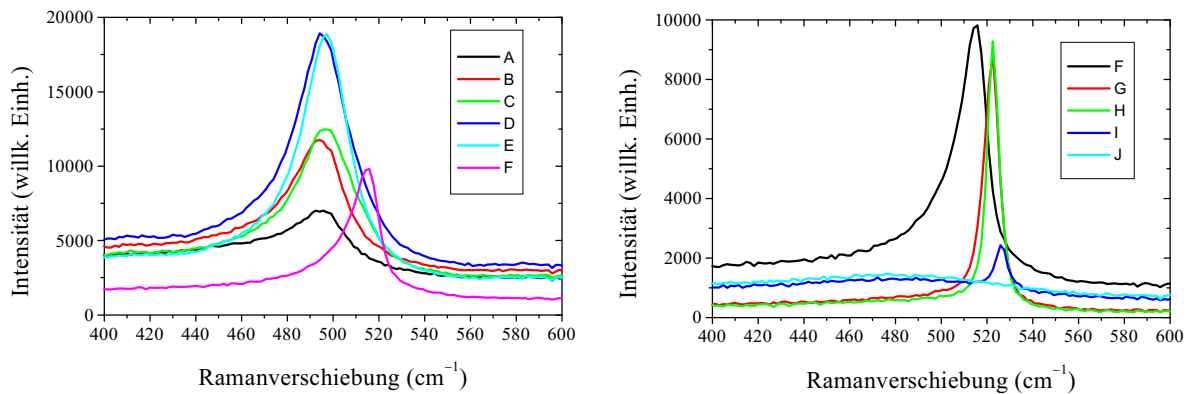


Abbildung 5. Ramanmessung der Laserkristallisation des SiO *in situ* mit schrittweise gesteigerter Laserleistung (A - E) sowie *ex situ* an der Stelle des Laserspots auf der Probe (F) und in Schrittweiten eines Spotdurchmessers aus dem Spot heraus (G - J).

Mit zunehmendem Abstand vom Zentrum des Laserspots durchläuft die Struktur für etwa den dreifachen Spotdurchmesser einen Bereich mit Druckspannungen ($\nu > 521 \text{ cm}^{-1}$). Kristallite werden bei sehr hoher Temperatur wieder amorphisiert (geschmolzen) (Abbildung 6). Nach der Rekrystallisation sind die Kristallite bei gleicher Temperatur gegenüber vorher deutlich gewachsen und zeigen Druckspannung. Das Kristallitwachstum ist nun also ohne Zugspannung erleichtert.

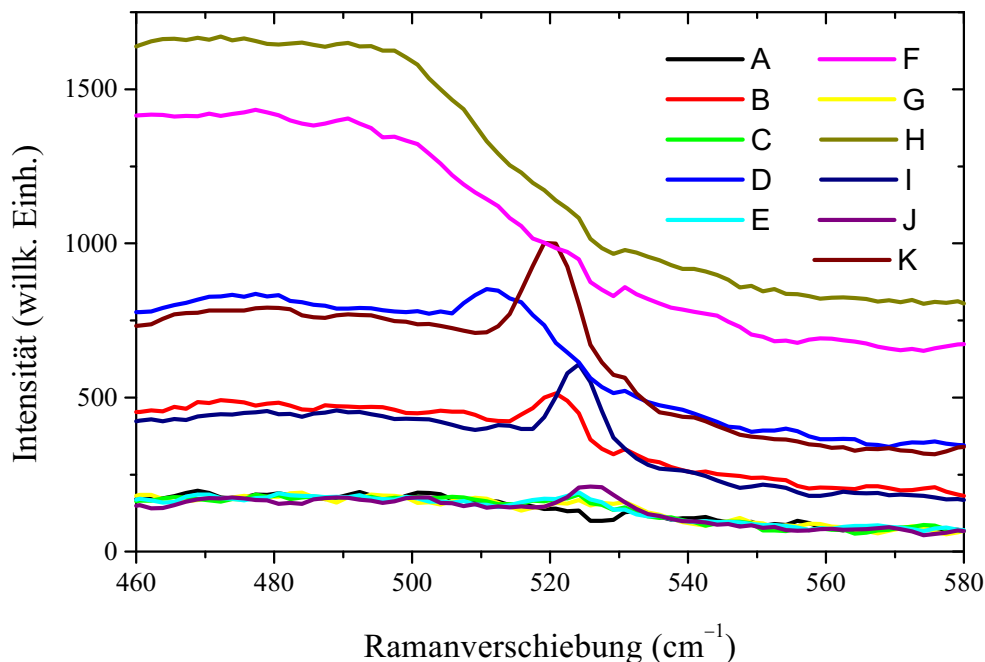


Abbildung 6. Ramanmessungen der Laserkristallisation des SiO in zeitlicher Abfolge A - K. Die (gleiche) relative Intensität der Kurven entspricht der (gleichen) relativen Laserleistung und Temperatur.

4 Folgerungen und Ausblick

Tempern erzeugt eine homogene, partiellkristalline Struktur, deren Spannungszustände eine breite Verteilung im Bereich von Zugspannungen haben können. Laserkristallisation geht einher mit großen Temperaturgradienten (einige hundert Grad im Mikrometer-Bereich) und schnellen Temperaturänderungen. In der Größenordnung von einigen Nanometern (Kristallitgrößen) können damit auch lokal gewisse Temperaturunterschiede wirken. Amorphisierung von Kleinstkristalliten könnte durch einen erniedrigten Schmelzpunkt begünstigt sein. Die Kristallitgrößen können im Bereich des Laserspots stark unterschiedlich sein. Die Struktur hat im Vergleich zum Tempern ein starkes Bestreben nach Relaxation.

Beim Erhitzen von SiO erwartet man mit der beginnenden Disproportionierung, bei der sich Suboxid lokal in die insgesamt etwas dichteren Phasen Si plus SiO₂ umwandelt, starke Zugspannungen. Bis zu einem gewissen Grad bauen sich solche Zugspannungen offenbar auf. Einer stärkeren Zunahme kann das Material durch strukturelle Umordnungsprozesse ausweichen. Kahler und Hofmeister [6] zeigen, dass zwischen 600 °C und 900 °C Spannungen im SiO leichter relaxieren können. In diesen Temperaturbereich des Wachstums amorpher Cluster und der Vernichtung von innerer Suboxid-Grenzfläche kann der Abbau von Zugspannungen das Voranschreiten der Disproportionierung bis zum Kristallitwachstum begünstigen, da bei der Phasenseparation eine Verdichtung des Materials angestrebt wird. Nach der Abkühlung können in der unmittelbar benachbarten Region Druckspannungen verbleiben, die den Temperaturgradient abbilden. Die Vorstellung, der Abbau von Spannungen ist Antriebskraft bei der Strukturbildung bzw. beim Disproportionierungsprozess im Festkörper [5] wird durch eine weitere experimentelle Methode bestätigt.

Spannungsuntersuchungen *in situ* mit exakter Bestimmung des Messvolumens sind für massives SiO schwierig aufgrund der Oberflächenrauigkeit und Porosität. Weitere temperaturbehandlungsabhängige Untersuchungen mittels Raman- und PL-Spektroskopie werden durchgeführt, um die Möglichkeiten zur quantitativen Spannungsauswertung für SiO auszuloten.

Danksagung

Dr. M. Friz (Merck KGaA, D-64574 Gernsheim) stellte uns Probenmaterial zur Verfügung. Wir danken N. Tarcea (Uni Würzburg, Institut für Physikalische Chemie, D-97074 Würzburg) für Ramanspektroskopie.

Literatur

- [1] B.A. Weinstein und G.J. Piermarini, Raman scattering and phonon dispersion in Si and GaP at very high pressure, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 1172.
- [2] Z. Iqbal, S. Vepřek, Raman scattering from hydrogenated microcrystalline and amorphous silicon, *J. Phys. C* 15 (1982) 377.
- [3] C. Ossadnik, S. Vepřek, I. Gregora, Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon, *Thin Solid Films* 337 (1999) 148.
- [4] U. Kahler und H. Hofmeister, Visible light emission from Si nanocrystalline composites via reactive evaporation of SiO, *Opt. Mater.* 17 (2001) 83.
- [5] A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer und H. Fueß, An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO), *J. Non-Cryst. Solids* 320 (2003) 255-280.
- [6] U. Kahler und H. Hofmeister, Synthesis of Si Nanoparticles within Buried Layers of SiO_x, *Mat. Sci. Forum* 343-346 (2000) 488.