

Ramanspektroskopie an Siliziummonoxid zur Untersuchung von Kristallitgrößen und Dynamik

A. Hohl, H. Fueß, T. Wieder

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, 28. September 2004

Zusammenfassung:

Zur Ermittlung von Kristallitgrößenverteilungen in unterschiedlich präparierten, partiellkristallisierten Siliziummonoxidproben, die Siliziumkristallite in einer amorphen Matrix enthalten, eignet sich besonders die Ramanspektroskopie im Bereich niedriger Wellenzahlen. Bei dieser Methode enthält ein einzelnes Spektrum die Schwingungsbeiträge aller Kristallite im Messvolumen. Für Massiv- und Dünnschichtproben werden die Kristallitgrößenverteilung und die aktive Schwingungsmode mit der relativen Kristallinität der Proben diskutiert. Aus der kombinierten Auswertung der Ramanspektren bei niedriger Wellenzahl mit Spektren der inelastischen Neutronenstreuung kann der Raman-Kopplungskoeffizient ermittelt werden.

1 Theoretischer Hintergrund

Die Untersuchung der Dynamik liefert auch Aussagen über die statische Struktur eines Materials. Beispielsweise schwingen Kristallite mit ihrer charakteristischen Eigenfrequenz. Dabei gibt es zwei Raman-aktive Schwingungsmoden, die wie bei den Kugelflächenfunktionen Y_{lm} durch $l = 0$ bzw. $l = 2$ bezeichnet werden. Ihre beiden Frequenzen sind verknüpft mit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit v_l (8433 m/s in kristallinem Silizium) bzw. mit der transversalen Schallgeschwindigkeit v_t (5844 m/s in kristallinem Silizium). Mit der Partikelgröße D und Lichtgeschwindigkeit c gilt für diese Frequenzen

$$\nu_0 = \frac{S_0 v_l}{Dc} \text{ und } \nu_2 = \frac{S_2 v_t}{Dc}.$$

Die Proportionalitätsfaktoren S_0 und S_2 liegen dabei zwischen 0,8 und 1,0.

Nach Shuker und Gammon [1] gilt für die Raman-Intensität $I(\nu)$

$$I(\nu) = \frac{n(\nu)+1}{\nu} C(\nu)g(\nu)$$

mit der generalisierten Phononenzustandsdichte $g(\nu)$, dem Raman-Kopplungskoeffizient $C(\nu)$ und dem Bose-Einstein-Besetzungsfaktor $n(\nu)$ (Abbildung 1).

Für die Vibrationseigenfrequenz gilt $\nu = \beta/D$ mit der Konstanten β . Somit entspricht $g(\nu)$ einer Häufigkeitsverteilung der Kristallite $N(D)$. Damit folgt (für nichtresonante Anregung)

$$I(\nu) \propto \frac{n(\nu)+1}{\nu} \int C(\nu, D)N(D)dD.$$

Somit enthält ein einzelner Peak des Ramanspektrums im Bereich niedriger Wellenzahl (LWRS-Peak (engl.: low-wavenumber Raman scattering)) die Schwingungsbeiträge aller Kristallite im Messvolumen.

Die inhomogene Verbreiterung des LWRS-Peaks ergibt sich aufgrund des Beitrags von Clustern (Kristalliten) unterschiedlicher Größe hier als Lognormalverteilung

$$N(D) \propto e^{-\frac{\left(\ln \frac{D}{D_0}\right)^2}{2\sigma^2}}$$

mit einer mittleren Kristallitgröße D_0 und dem Breitenparameter σ .

Eine homogene Verbreiterung des LWRS-Peaks ergibt sich aufgrund der Wechselwirkung der Kristallite mit der umgebenden Matrix [2]. Nachdem gezeigt worden ist, dass $C(\nu) \propto \nu^{-1}$ im LWRS-Bereich gilt [3], kann nun in einer einfachen Auswertung $N(D)$ an den LWRS-Peak der reduzierten, umgerechneten Raman-Intensität $(I(\nu)/(n(\nu) + 1))\nu^2$ angepasst werden.

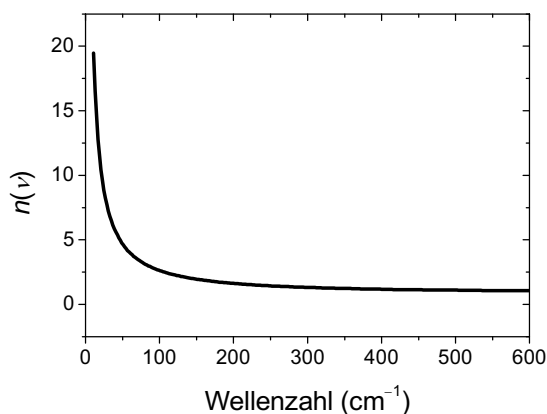


Abbildung 1. Bose-Einstein-Besetzungsfaktor $n(\nu)$.

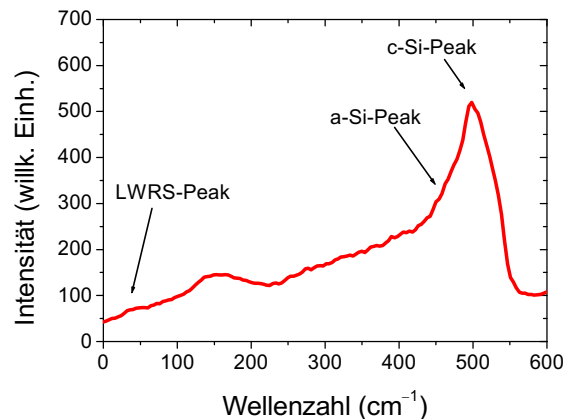


Abbildung 2. Ramanspektrum von SiO mit bezeichneten Peaks für kristallines Si (c-Si), für amorphes Si (a-Si) und im Bereich niedriger Wellenzahl (LWRS).

2 Auswertung der Kristallitgrößen

SiO-Dünnschichtproben (hergestellt mit ca. 2 nm/s Depositionsrate bei 300 °C Temperatur) auf SiO₂-Substrat oder auf Chromschicht auf SiO₂-Substrat sowie SiO-Massivproben (hergestellt mit ca. 200 nm/s bei 600 °C) wurden getempert unter Stickstoff-Gasfluss oder im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen im Bereich und oberhalb der Kristallisationstemperatur des Siliziums im SiO (ca. 900 °C). Die SiO-Struktur ist beispielsweise bei Hohl *et al.* [4] beschrieben.

Ramanspektren wurden an Luft bei Raumtemperatur mit einem Dreifachmonochromatorsystem bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 514,5$ nm aufgenommen.

Die relative Kristallinität im Si-Anteil kann von Ramanspektren (z.B. in Abbildung 2) aus den c-Si-Peaks im Vergleich zu c-Si- und a-Si-Peaks abgeschätzt werden. Die Auswertung der Kristallitgrößenverteilung aus dem LWRS-Peak ist in den Abbildungen 3 bis 8 gezeigt. Dabei ist, wie sich zeigt, auch aus Daten minderer Qualität (Auflösung und Statistik) die Bestimmung der Raman-aktiven Schwingungsmode möglich. Eine Auswahl von Resultaten ist in Abbildung 9 gezeigt.

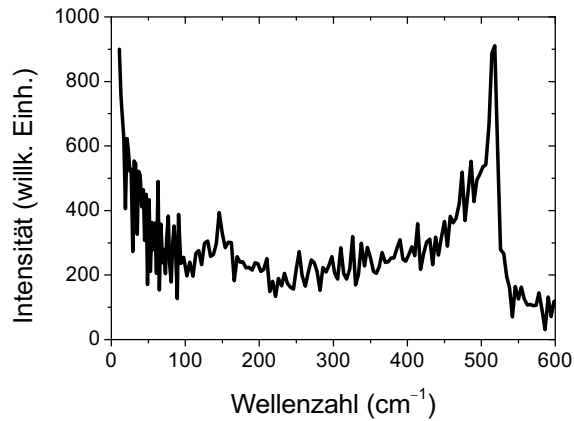


Abbildung 3. Ramanrohspektrum nach Subtraktion des Photolumineszenzuntergrunds.

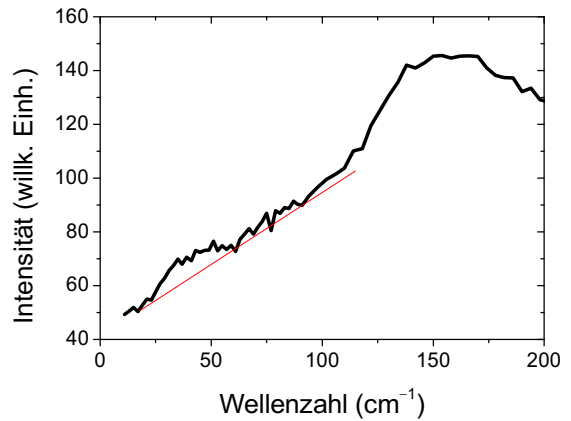


Abbildung 4. Darstellung der reduzierten Ramanintensität $I_R = I(\nu)/(n(\nu) + 1)$ nach Datenglättung. Die Basis des LWRS-Peaks ist gesetzt.

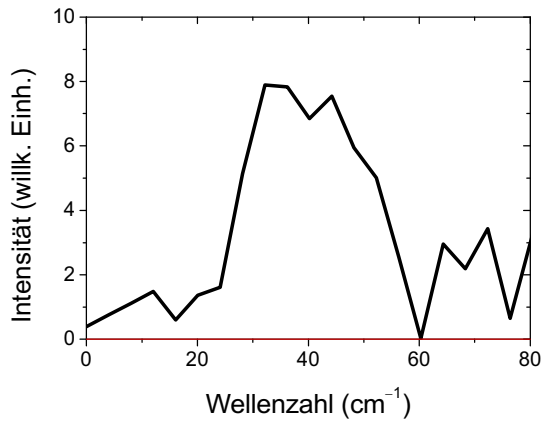


Abbildung 5. LWRS-Peak in der $I_R(\nu)$ -Kurve.

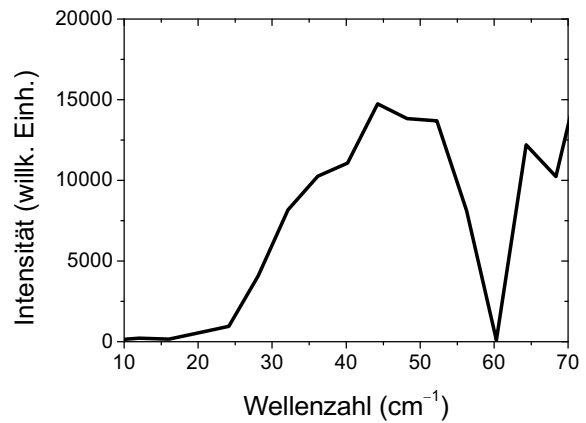


Abbildung 6. Darstellung von $I_R(\nu)^2$.

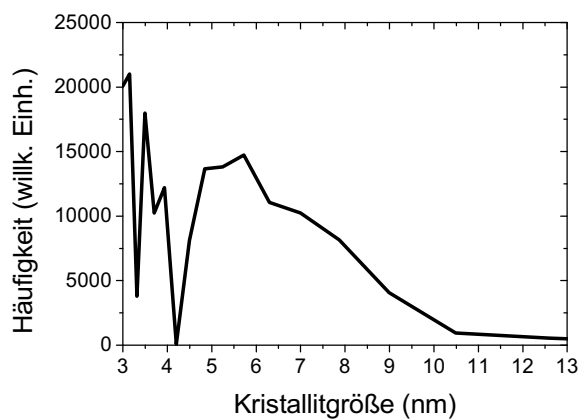


Abbildung 7. Darstellung von $I_R(\beta/\nu)v^2 \propto N(D)$ wegen $C(\nu) \propto \nu^{-1}$ mit $\nu = \beta/D$.

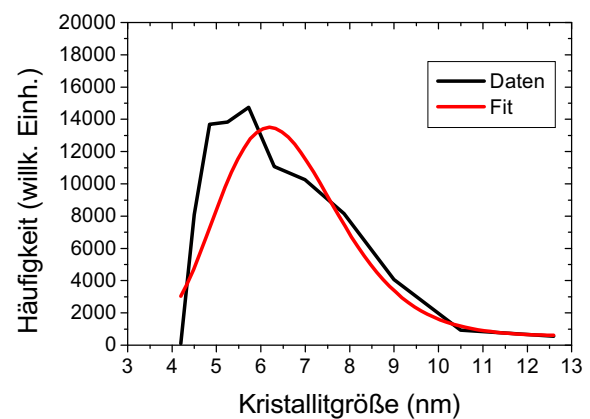


Abbildung 8. Anpassung der Lognormalverteilung an $I_R(\beta/\nu)v^2$.

Die Resultate der Anpassung von Kristallitgrößenverteilungen an LWRS-Peaks und des Abgleichs mit HRTEM-Kristallitgrößenverteilungen sind für verschiedene Proben gemeinsam mit der relativen Kristallinität der Proben (Tabelle 1) interpretierbar.

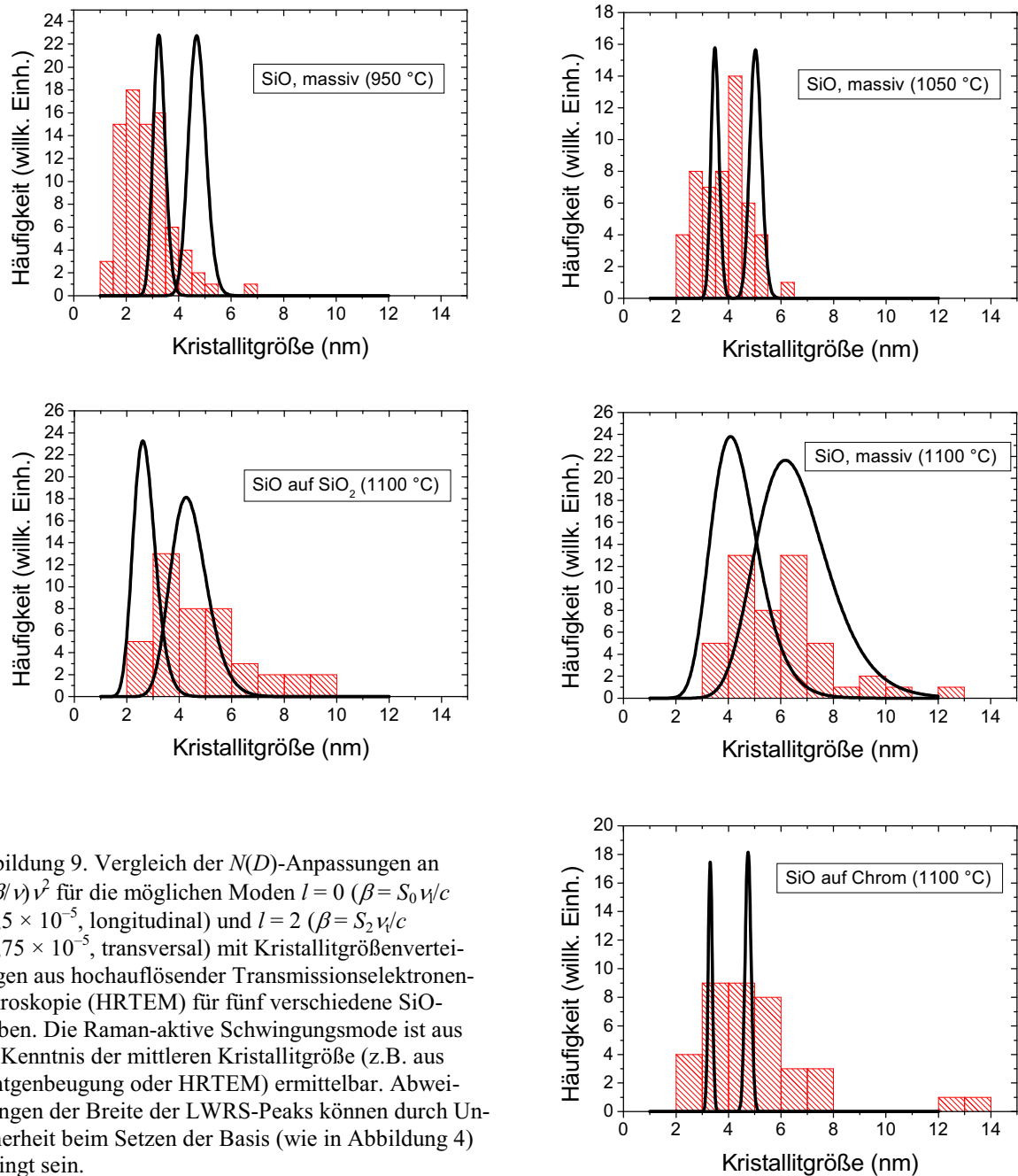


Abbildung 9. Vergleich der $N(D)$ -Anpassungen an $I_R(\beta/\nu) \nu^2$ für die möglichen Moden $l = 0$ ($\beta = S_0 \nu/c = 2,5 \times 10^{-5}$, longitudinal) und $l = 2$ ($\beta = S_2 \nu/c = 1,75 \times 10^{-5}$, transversal) mit Kristallitgrößenverteilungen aus hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) für fünf verschiedene SiO-Proben. Die Raman-aktive Schwingungsmode ist aus der Kenntnis der mittleren Kristallitgröße (z.B. aus Röntgenbeugung oder HRTEM) ermittelbar. Abweichungen der Breite der LWRS-Peaks können durch Unsicherheit beim Setzen der Basis (wie in Abbildung 4) bedingt sein.

Tabelle 1. Die vorwiegend Raman-aktive Schwingungsmode aus der Anpassung des LWRS-Peaks an HRTEM-Kristallitgrößenverteilungen ist offenbar bei kleineren Kristalliten $l = 2$ und bei größeren Kristalliten $l = 0$.

Probe (Tempertemperatur)	Relative Si-Kristallinität	Mittlere Kristallitgröße (HRTEM)	Aktive Mode
SiO, massiv (950 °C)	34 %	2,73 nm	$l = 2$
SiO, massiv (1050 °C)	52 %	3,83 nm	$l = 2$
SiO auf SiO ₂ (1100 °C)	60 %	4,92 nm	$l = 0$
SiO, massiv (1100 °C)	78 %	6,00 nm	$l = 0$
SiO auf Cr (1100 °C)	82 %	5,15 nm	$l = 0$

3 Raman-Kopplungskoeffizient

Spektren der inelastischen Neutronenstreuung (INS) (Abbildung 10) wurden am JINR in Dubna, Russland gemessen. Sie zeigen: Die größeren Cluster (Kristallite) in der getemperten SiO-Massivprobe sind offenbar mit dem relativ häufigeren Auftreten niedrigerer Energien verknüpft.

Aus der kombinierten Auswertung der Ramanspektren (u.a. bei niedriger Wellenzahl) mit den INS-Spektren kann (mittels der erhaltenen generalisierten Phononenzustandsdichte $g(E)$ bzw. $g(\nu)$ aus der Gleichung von Shuker und Gammon) der Raman-Kopplungskoeffizient $C(\nu)$ ermittelt werden. Vergleiche mit bekannten Resultaten für Silizium und Siliziumdioxid zeigen: $C(\nu)$ (Abbildung 11) verläuft unterhalb von 100 cm^{-1} ähnlich linear wie bei SiO_2 [5] und oberhalb von 200 cm^{-1} ähnlich quadratisch wie bei amorphem Silizium [6]. Der Vergleich zwischen unterschiedlich präparierten Siliziummonoxidproben zeigt offenbar eine Abhängigkeit von der Clustergröße (Kristallitgröße, Kristallinität).

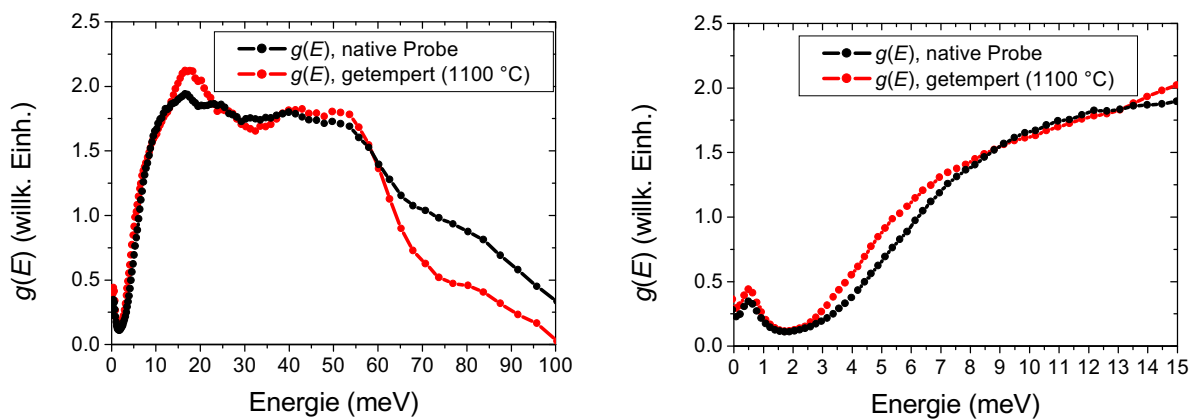


Abbildung 10. Generalisierte Phononenzustandsdichte $g(\nu)$ für natives SiO (schwarz) und für bei 1100 °C getempertes SiO (rot) ermittelt aus inelastischer Neutronenstreuung.

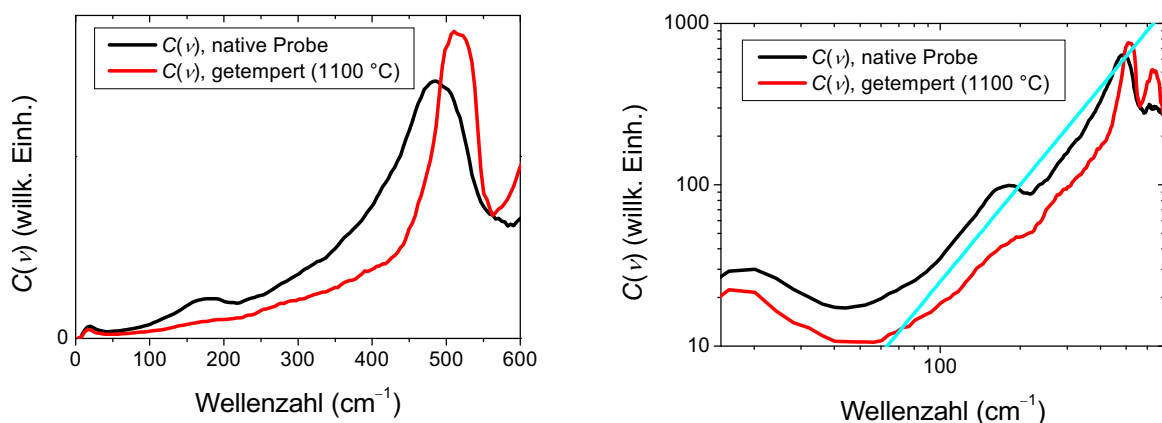


Abbildung 11. Raman-Kopplungskoeffizient $C(\nu)$ für natives SiO (schwarz) und bei 1100 °C getempertes SiO (rot). In der doppellogarithmischen Darstellung ist zum Vergleich eine dem Exponent zwei entsprechende Linie gezeigt.

4 Folgerungen

Bei Low-Wavenumber-Ramanspektroskopie enthält ein einzelnes Spektrum (ein Peak) die (akustischen) Schwingungsbeiträge aller Kristallite im Messvolumen. Zusätzlich zur mittleren Kristallitgröße erhält man Informationen über die Breite der Größenverteilung und über die Dynamik (Schallgeschwindigkeit).

Im Vergleich zur hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie erhält man durch eine zerstörungsfreie Untersuchung mit einer schnellen, einfachen Auswertung eine Größenverteilung für ein größeres Probenvolumen, d.h. mit besserer statistischer Charakteristik. Lediglich die vorherige Kenntnis der mittleren Kristallitgröße ist nötig für den Fall, dass zwischen verschiedenen Raman-aktiven Moden (Schallgeschwindigkeiten) unterschieden werden muss.

Die Methode ist geeignet für Untersuchungen von Materialien mit Nanoclustern („Quantenpunkte“) in einer Matrix, wie z.B. bei Photolumineszenzmaterialien. Nach dem gleichen Prinzip kann auch die Größenverteilung amorpher Cluster untersucht werden.

Im Fall von partiellkristallisiertem SiO ist die rein radiale, sphärische Schwingungsmode ($l = 0$) offenbar erst ab einer gewissen Kristallitgröße vorherrschend, was möglicherweise darauf zurückgeführt werden kann, dass bei den Kleinstkristalliten am Beginn ihres Wachstums eine kugelsymmetrische Form noch nicht die vorherrschende Kristallitform ist und sich erst durch das Wachstum in alle Richtungen die Kristallitform mehr und mehr einer Kugelform annähert. Dieser Kristallisationsprozess soll in weiteren Untersuchungen aufgeklärt werden.

Danksagung

Wir danken Dr. M. Ivanda (Ruđer Bošković Institute, HR-10000 Zagreb) für die Durchführung von Ramanspektroskopie im Bereich niedriger Wellenzahl und die Entwicklung der Auswertungsprozedur für den LWRS-Peak.

Auch Dr. N. Tarcea (Universität Würzburg, Institut für Physikalische Chemie, D-97074 Würzburg) nahm für uns Ramanspektren auf.

Dr. G. Miehe und Dr. R. Theissmann (TU Darmstadt, Institut für Materialwissenschaft, D-64287 Darmstadt) lieferten uns Aufnahmen der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie.

Dr. A. Skomorokhov (Institute for Physics and Power Engineering, RUS-249020 Obninsk) führte die Messungen der inelastischen Neutronenstreuung durch.

Literatur

- [1] R. Shuker, R.W. Gammon, Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 222.
- [2] M. Ivanda, K. Babocsi, C. Dem, M. Schmitt, M. Montagna, W. Kiefer, Low-wave-number Raman scattering from CdS_xSe_{1-x} quantum dots embedded in a glass matrix, Phys. Rev. B 67 (2003) 235329.
- [3] M. Montagna, R. Dusi, Raman scattering from small spherical particles, Phys. Rev. B 52 (1995) 10080.
- [4] 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.
- [5] M. Ivanda, W. Kiefer, G. Mariotto, Raman light-to-vibration coupling coefficient of v-SiO₂ in spectral interval range up to 600 cm⁻¹, Solid State Commun. 117 (2001) 423.
- [6] L. Fang, J.S. Lannin, Raman coupling-parameter variation in amorphous silicon, Phys. Rev. B 39 (1989) 6220.