

ŠTUDIJA OZADJA V RAMANSKIH SPEKTRIH a-Si:H

M. Ivanda^a, D. Gracin^a, S. Lugomer^a, K. Furić^a in O. Gamulin^b

^aInstitut Ruđer Bošković, Odjel FEP, Zagreb, Hrvaška,

^bMedicinski fakultet, Odjel za fiziku i biofiziku, Zagreb, Hrvaška

Investigation of the broad background signal in Raman spectra of a-Si:H

ABSTRACT

The vibrational density of states in glassy materials is considerably larger than the Debye value. The so-called "boson peak" at low energies in the Raman scattering spectra is a manifestation of such "excess" modes. Here we present a systematic study of the broad background signal in Raman spectra of amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H). This signal, which has the properties of the "boson peak", has not been observed up to now in any computer simulation of the phonon density of states and Raman spectra. The obtained depolarisation spectrum and spectral dependence of the signal shows the possibility of the Raman scattering on fractal structure. This is in accordance with existing theoretical consideration of the fractal growth of amorphous silicon. Here, for the explanation of the signal, we have applied the theory of Raman scattering on fractal structure. The theory has been proved consistent with the observed values. Only the small correlation length of the fractal $\sim 0,6$ nm seems confusing. This can be also explained by the fractal force constants, or rather by fractal structure of the energetic states of Si atoms in configuration space. Investigating the dependence on the carbon and the hydrogen concentration, we have shown that the intensity of the broad background signal increases much faster with the carbon than with the hydrogen concentration. In fractal interpretation this can be explained with the higher internal strain that can be caused by the substitutal bonding of the carbon atoms.

POVZETEK

Gostota fononskih stanj v steklastih materialih je veliko večja od vrednosti, ki bi jo pričakovali na osnovi Debyejevega modela. Ena od pojavnih oblik tega presežka vibracijskih stanj je ti. "bozonsko ozadje" v nizkofrekvenčnem delu ramanskega spektra. V tem delu bomo predstavili sistematično študijo ozadja v ramanskem spektru hidrogeniziranega amornega silicija (a-Si:H). To "bozonsko ozadje" ni bilo doslej opaženo še v nobeni računalniški simulaciji fononske gostote stanj in ramanskih spektrov. Dobljeni depolarizacijski spekter in frekvenčna odvisnost signala kažeta na možnost ramanskega sipanja na fraktalni strukturi, kar je v skladu z dosedanjimi teorijskimi raziskavami, ki dopuščajo možnost fraktalne rasti amornega silicija. Za razlago narave signala smo uporabili teorijo ramanskega sipanja na fraktalnih strukturah. Izkazalo se je, da je teorija v skladu z eksperimentalnimi vrednostmi. Le majhno korelacijsko dolžino fraktalov ($\sim 0,6$ nm) je težko pojasniti. Razložimo jo lahko s fraktalnostjo konstante sile oz. s fraktalno strukturo energijskih stanj Si atoma v konfiguracijskem prostoru. S študijem povezave koncentracije vezanega ogljika in vodika, smo ugotovili, da se intenziteta signala ozadja povečuje veliko hitreje s koncentracijo ogljika kot s koncentracijo vodika, kar po fraktalni interpretaciji lahko povežemo z relativno večjimi notranjimi deformacijami, ki jih povzročijo vezava ogljika.

1 Uvod

Termične lastnosti stekla, epoksidnih lepil, kremenca poškodovanega z nevtroni itd., lahko razložimo /1/ s fraktonskimi vzbujenji nad frekvenco prehoda v fraktonsko stanje ω_{col} in fononskimi vzbujenji pod njo. Tudi ti. bozonsko ozadje v ramanskih spektrih številnih nekrista-

liničnih materialov je v tesni zvezi z njihovimi termičnimi lastnostmi /2,3/.

Razlage izvora bozonskega ozadja so si zelo nasprotujoče. Nemanich /4/ je analiziral lastnosti bozonskega ozadja, upoštevajoč model Martina in Breninga /5/, ki predvideva, da je maksimum intenzitete bozonskega ozadja v zvezi z maksimumom ti. konstante vezi $C(\omega)$. Model dobro opisuje nizkofrekvenčni ($\omega < \omega_{col}$), slabo pa visokofrekvenčni del spektra ($\omega > \omega_{col}$). Tudi depolarizacijski spekter močno odstopa od izmerjenega. Interpretacija bozonskega ozadja z maksimumom konstante vezi je vprašljiva zlasti pri merjenjih neelastičnega sipanja nevtronov /6/ in toplotne kapacitete nekaterih stekel. Iz primerjave rezultatov ramanskega in nevtronskega sipanja so Malinovski in sodel. /1/ pokazali, da bozonsko ozadje ne izhaja iz maksimuma konstante vezi $C(\omega)$, ampak iz presežka fononske gostote stanj, glede na Debyejevo fononsko gostoto stanj.

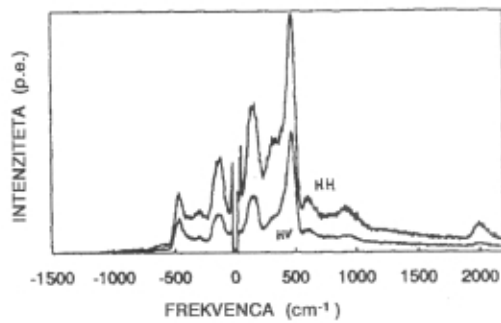
V amornih polprevodnikih ni bilo odkrito bozonsko ozadje v svoji značilni obliki. Zato se pogosto identificira s TA fononskim ozadjem. Pred kratkim smo pokazali /8/, da ima širok signal ozadja v ramanskih spektrih a-Si:H, ki se je sicer pripisoval rekombinaciji netermičnih elektronov na netermičnih vrzelih /9/, lastnosti, ki so značilne za bozonsko ozadje v steklih /2/. Iz temperaturne odvisnosti smo potrdili bozonski karakter ozadja in pokazali, da ga lahko uspešno opišemo z uporabo fraktalnega modela /10/. Obstaja več razlogov za pojav fraktalne strukture znotraj amornega silicija:

- (i) Večina a-Si:H tankih plasti se pripravi z nanašanjem pri nizkih temperaturah. Trdna faza v tem primeru ni v stanju najnižje energije, pa se zato lahko pojavijo fraktalni skupki v obliki polimernih verig ali dendritov /11/.
- (ii) Prisotnost vodika lahko poveča nukleacijo na tistih mestih, kjer se najpogosteje veže vodik (vodikovi skupki, polimerne verige itd.)

V a-Si:H obstajajo tudi eksperimentalno opaženi pojavi, ki jih je teorijsko težko pojasniti z obstoječimi modeli. To so npr. disperzivni transport ali prehodni fototokovi /12/, velik padec "temnega" toka zaradi povečanja koncentracije vezanega vodika in linearna odvisnost energije elektronov od gostote elektronskih stanj /13/. McLeod in Card /14/ sta bila prva, ki sta te pojave pojasnila kvalitativno s fraktalnim modelom.

2 Rezultati merjenj in diskusija

Na sliki 1 sta prikazana Stokesova in anti-Stokesova HH in HV polarizirana in radiometrijsko korigirana Ramanova spektra. Očitno je, da sta vibracijski ozadji superponirani na širok signal ozadja. Nedavno smo pokazali, da ima signal ozadja bozonski karakter /10/. Če ta signal zmanjšamo za temperaturno odvisen bozonski faktor $(n(\omega)+1)$, dobimo spekter, ki je za komponento HV prikazan na sliki 2a. Da bi prilagodili teorijsko krivuljo na širok signal ozadja, predpostavljamo zvezan prehod iz fononskega v fraktonsko področje ramanskega spektra.



Slika 1. Radiometrijsko korigirana HH in HV polarizirana ramanska spektra a-Si:H

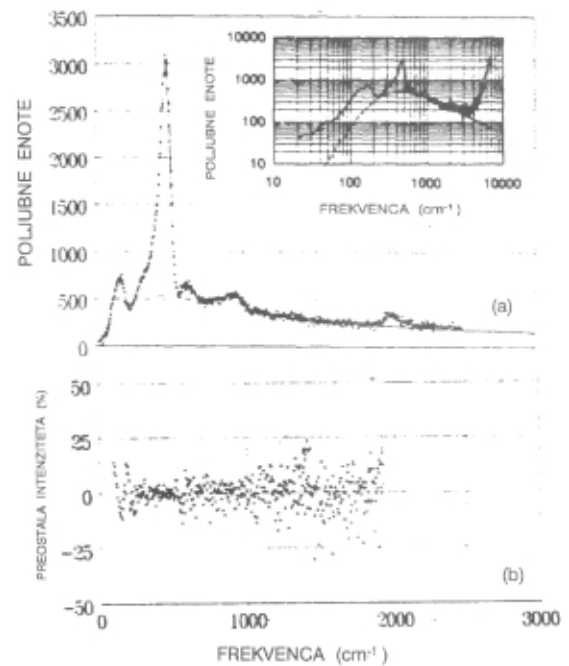
Ta predpostavka je skladna z meritvami Brillouinovega /15/ in nevtronskega /16/ sipanja na silikatnih aerogelih. Po rezultatih nedavnih raziskav Yakuboja in sodel. /17/ bi morala imeti zveza med ramanskim sipanjem na fononih in fraktonih naslednjo obliko:

$$I^h(\omega) \propto \omega^3(\omega^2 + \omega_{col})^d / D(\sigma+d-D) \frac{5}{2} \quad (1)$$

Prilaganje ozadju znotraj ramanskih spektrov je bilo narejeno s PEAKFIT računalniškim programom, pri čemer so bili vsi parametri prilaganja krivulje prosti. Slika 2 prikazuje rezultate prilaganja na reduciranem in HV polariziranem ramanskem spektru. Preostala intenziteta spektra je glede na prilagojeno krivuljo v intervalu 10% (sl. 2b), kar potrjuje, da je bilo prilaganje dobro izvedeno. Vrednosti intenzitete vrhov, frekvenca in širina Gaussovih krivulj, ki pokrivajo posamezna fononska ozadja, so dani nad sliko 2. Dobljeni parametri krivulje širokega ozadja, ki smo jih prilagajali skladno z relacijo (1), so: $\omega_{col}=245$ cm in $\bar{d}/D(\sigma + d + D) = 0,54$. Diagram, ki se nahaja zgoraj desno v sliki 2, prikazuje reduciran, HV polariziran ramanski spekter (polna črta) in prilagojeno krivuljo za signal ozadja (črtkana linija). Odstopanje signala od prilagojene krivulje v področju pod 50 cm je najverjetneje povezano z "kvazi-elastičnim" sipanjem, ki se sicer pojavlja v večini nekristaliničnih materialov.

Korelacijska dolžina, ki ustreza dani frekvenci prehoda, je $\xi = v / (\omega_{col} \cdot c)$, kjer je $v=4,4 \cdot 10^5$ cm/s povprečna hitrost zvoka v a-Si:H /18/, in c hitrost svetlobe. Na ta način je $\xi = 0,6$ mm, kar kaže na majhen prostorski doseg fraktalov v a-Si:H. Fraktalni eksponent je odvisen od faktorja skaliranja ter fraktalne in spektralne dimenzije. Faktor skaliranja je po računski simulaciji Stolla in sodel. $\sigma = 1,1$. Izračunana vrednost za spektralno dimenzijo fraktalov v realnih sistemih, kjer prevladuje tenzorska elastičnost /19/, je $\bar{d} = 0,9$. Iz enačbe za fraktonski eksponent se lahko izračuna vrednost za dimenzijo fraktalov: $D=2,56$, kar je zelo blizu teoretični vrednosti: $D=2,5$ za "filtrsko mrežo" ("percolation network") /20/. Iz znane vrednosti razmerja $D/\bar{d}=2,85$ lahko izračunamo frekvenco prehoda iz fraktonskega stanja v stanje delcev: $\omega_{col}=3300$ cm⁻¹, kar se odlično ujema z opaženim odstopanjem intenzitete ramanskega spektra od prilagojene krivulje, prikazane v diagramu v zgornjem desnem kotu slike 2.

Atomi vodika in ogljika se vežejo v kristalno mrežo amorfne silicija na različne načine. Vodik se v glavnem veže na nezasičene silicijeve vezi, s čimer se zmanjšajo

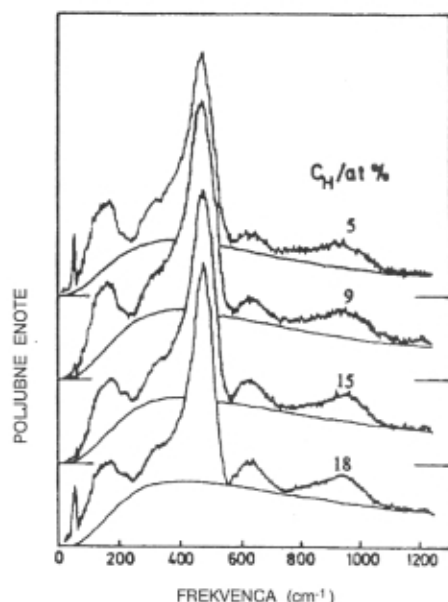


Slika 2. Reducirani, HV polarizirani ramanski spekter in prilagoditvena krivulja, ki ustreza fraktonskemu modelu. (a) Fononsko ozadje je prilagojeno z Gaussovo krivuljo, pri čemer so bili parametri intenzitete, frekvence in širine prosto izbrani. Diagram zgoraj desno pa prikazuje reduciran ramanski spekter (polna črta) in prilagojeno "bozonsko" ozadje (prekinjena črta). (b) Preostala intenziteta glede na prilagojeno krivuljo.

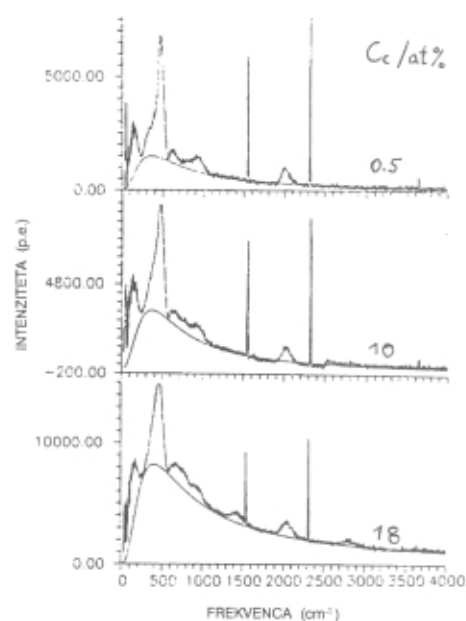
notranje deformacije. Ogljik se veže na substitucijska mrežna mesta, tj. zamenjuje Si atome v mrežnih vozliščih /21/, zaradi česar se notranje deformacije povečajo. Zato pričakujemo, da je vpliv ogljika na bozonsko ozadje nasproten vplivu vodika. To potrujeta sliki 3 in 4, kjer intenziteta bozonskega ozadja dramatično raste z koncentracijo ogljika (slika 4), medtem ko se s koncentracijo vodika ne spreminja (slika 3). Fraktalni skupki v amorfni strukturi so lahko povezani s področji lokalno povečanih notranjih deformacij. V našem primeru je to lahko v področju vrzeli Si atomov ali pa v okolici substitucijskih C atomov. V članku /22/ smo pokazali, da število vrzeli Si atomov raste počasneje s koncentracijo vodika, medtem ko se s koncentracijo ogljika dramatično povečajo, kar se ujema s povečevanjem intenzitete bozonskega ozadja in kar potrjuje našo predpostavko o povezanosti fraktalov s področji lokalnih notranjih deformacij.

3 Literatura

- /1/ S. Alexander, C. Learmans, R. Orbach in H.M. Rosenberg, Phys. Rev. B28, 4615 (1983).
- /2/ V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, P.P. Parshin, A.P. Sokolov in M.G. Zemljanov, Europhys. Lett. 11, 43 (1990).
- /3/ S.R. Elliot, Europhys. Lett. 19, 201 (1992).
- /4/ R.J. Nemanich, Phys. Rev. B16, 1655 (1977).
- /5/ A.J. Martin in W. Brening, Phys. Status Solidi B64, 163 (1974).



Slika 3. Odvisnost "bozonskega" ozadja v odvisnosti od koncentracije atomov vodika



Slika 4. Odvisnost "bozonskega" ozadja v odvisnosti od koncentracije atomov ogljika

- /6/ U. Buchman, M. Prager, N. Nucker, Phys. Rev. B34, 5665 (1986).
- /7/ N. Ahmad, K.W. Hutt in W.A. Phillips, J. Phys. C: Solid State Phys. 19, 3765 (1986).
- /8/ M. Ivanda, K. Furić, O. Gamulin in D. Gracin, J. Non-Crystal. Solids 137-138, 103 (1991).
- /9/ I.H. Campbell, P.M. Fauchet, S.A. Lyon in R.J. Nemanich, Phys. Rev. B41, 9871 (1990).
- /10/ M. Ivanda, Phys. Rev. B46, 14893 (1992).
- /11/ R.F. Voss in M. Tankiewicz, J. Electrochem. Soc. 132, 371 (1985).
- /12/ J. Shirafuji in Y. Inushi, Amorphous Semiconductor Technologies and Devices, ured. Y. Hamakawa, Vol.6 (1983) p.47.
- /13/ W.B. Jackson, S.J. Oh, C.C. Tsai in J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. 53, 1481 (1984).
- /14/ R.D. McLeod in H.C. Card, J. Non. Cryst. Solids 105, 17 (1988).

- /15/ E. Courtens, C. Lartique, F. Mezeli, R. Vachter, G. Coddens, M. Foret, J. Pelous in T. Woignier, Z. Phys. B79, 1 (1990).
- /16/ R. Vacher, E. Courtens, G. Coddens, A. Heidemann, Y. Tsujimi, J. Pelous in M. Foret, Phys. Rev. 65, 1008 (1990).
- /17/ K. Yakubo, E. Courtens in T. Nakayama, Phys. Rev. B42, 1078 (1990).
- /18/ L.R. Testardi in J.J. Hauser, Solid State Commun. 21, 1039 (1977).
- /19/ I. Webmann in G.S. Grest, Phys. Rev. B31, 1689 (1985).
- /20/ S. Alexander in R. Orbach, J. Phys. (Paris) Lett. 43, L625 (1982).
- /21/ S. Lugomer, M. Ivanda, D. Gracin, K.F. urić in A. Maksimović, J. Mol. Struct. 267, 347 (1992).
- /22/ D. Gracin, M. Ivanda, S. Lugomer, U.V. Desnica in N. Radić, Appl. Surf. Science, v tisku.

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije objavlja

RAZPIS

za oblikovanje grafične podobe društva. Predmet razpisa sta oblikovanje emblema društva ter oblikovanje videza društvenih dokumentov. Pogoji razpisa so naslednji:

1. Razpis je anonimen, sodelujejo lahko vsi člani društva.
2. Poslani predlog naj vsebuje tiskani material v dveh izvodih (ne pošiljajte disket ali drugih pomnilniških medijev).
3. Grafična podoba naj bo zaradi nadaljne obdelave oblikovana z računalnikom oz. naj bo na voljo v enem od naslednjih formatov: DXF, EPS, HGL, BMP, DIB, WMF, TIF, JIF, JPG, GIF, PCX.

Predloge, označene s svojo šifro, pošljite na naslov društva do **5. maja 1994**. Najkvalitetnejši predlogi bodo predstavljeni v naslednji številki Vakuumista, da jih bodo ocenili in podali svoja mnenja tudi bralci. Sprejete predloge bo ocenjevala komisija, ki jo imenuje izvršni odbor društva, kriteriji bodo: izvirnost, vsebinska ustreznost in estetski videz.

Izbrani predlog bo nagrajen s 10.000,00 tolarji. Avtor izbranega predloga bo avtorstvo dokazoval z originalom predloga. Komisija si v primeru neustreznosti predlogov pridružuje pravico, da se do njih ne opredeli. Končni rezultati razpisa bodo objavljeni v 3. letošnji številki Vakuumista.