

Der Debye-Sears-Effekt zur Bestimmung der elastischen Konstanten von Silicium

H. METZGER und F. R. KESSLER

Institut B für Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **25 a**, 904–908 [1970]; eingegangen am 23. März 1970)

Der Debye-Sears-Effekt (Lichtbeugung an Ultraschallwellen) wird als Methode zur Bestimmung der elastischen Konstanten auf den nahen ultraroten Spektralbereich ausgedehnt und auf Silicium angewendet. Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Gaslaser mit einer Wellenlänge von $1,1523\ \mu\text{m}$. Die Ultraschallfrequenz liegt bei 57 MHz.

Für die Intensitätsverhältnisse des gebeugten Lichtes läßt sich die Raman-Nathsche Theorie des Phasengitters benutzen; hieraus können die vorliegenden Brechungsindexschwankungen bestimmt werden.

Die 7 kristallographisch verschiedenen Schallgeschwindigkeiten bzw. die 3 elastischen Konstanten des Siliciums werden angegeben und den aus Impulsmeßverfahren bekannten Literaturwerten vergleichend gegenübergestellt.

Aus der Resonanzverstimmung bei optisch gemessener Temperaturerhöhung gelingt es, die Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeiten zu messen und daraus die Temperaturkoeffizienten der elastischen Konstanten zu berechnen.

Die elastischen Eigenschaften der Halbleiter sind in jüngster Zeit Gegenstand intensiver Forschung. Das Interesse geht dabei einmal von der Klärung der Dispersionseigenschaften der Phononen, zum anderen in Verbindung mit photoelastischen Eigenschaften von der Möglichkeit der Lichtmodulation insbesondere von Laser-Strahlung aus.

Ultraschallmethoden erfassen in diesem Sinn den Spektralbereich der Phononen bei kleinem Ausbreitungsvektor bzw. den hochfrequenten Modulationsbereich.

In zwischenzeitlich erschienenen Arbeiten^{1, 2} werden die photoelastischen Konstanten des Siliciums angegeben bzw. umgekehrt auch mittels Bragg-Reflexion von Infrarotstrahlung die Intensitätsverteilung eines Schallfeldes untersucht³. Die elastischen Konstanten des Siliciums sind in einer Reihe von Arbeiten^{4–9} mit Impulsmethoden bestimmt worden. Keine der bekannt gewordenen Arbeiten bedient sich hierzu des Debye-Sears-Effektes, d. h. der Beugungserscheinung von Licht an ebenen stehenden Ultraschallwellen¹⁰.

In der vorliegenden Arbeit möchten wir über die Realisierung dieses Verfahrens am Silicium berichten. Der erst oberhalb von $1,1\ \mu\text{m}$ liegenden spektralen Durchlässigkeit entsprechend, wird im infraroten Spektralbereich gearbeitet.

Besonderes Interesse scheint die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten zu verdienen; denn sie muß im Zusammenhang mit der von K abhängigen Temperaturabhängigkeit der Phasengeschwindigkeit der Phononen in der ganzen Brillouin-Zone gesehen werden. Zu anderen Autoren ergeben sich Übereinstimmungen bzw. Unterschiede, die der Klärung bedürfen.

Theoretische Grundlagen

Auf Grund seines Diamantgitters besitzt das Silicium 3 unabhängige elastische Konstanten: c_{11} , c_{12} und c_{44} . Die Schallgeschwindigkeiten im Ultraschallbereich lassen sich mittels der Kontinuumstheorie errechnen, da die akustischen Phononen im Frequenzbereich bis zu einigen GHz praktisch noch keine Dispersion zeigen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. R. KESSLER, Institut B für Physik der Technischen Universität, D-3300 Braunschweig, Abt.-Jerusalem-Straße 4.

- ¹ M. E. PEDINOFF u. H. A. SEGUIN, IEEE J. Quantum Electronics **QE-3**, 31 [1967].
- ² H. R. CARLETON u. R. A. SOREF, Appl. Phys. Letters **9**, 110 [1966].
- ³ M. G. COHEN, J. Appl. Phys. **38**, 3821 [1967].
- ⁴ H. J. MCSKIMIN, W. L. BOND, E. BUEHLER u. G. K. TEAL, Phys. Rev. **83**, 1080 [1951].
- ⁵ H. J. MCSKIMIN, J. Appl. Phys. **24**, 988 [1953].
- ⁶ H. J. MCSKIMIN u. P. ANDREATCH JR., J. Appl. Phys. **35**, 2161 [1964].
- ⁷ J. J. HALL, Phys. Rev. **161**, 756 [1967].

- ⁸ M. EZZ-EL-ARAB u. B. VODAR, C. R. Acad. Sci. Paris **266**, Série B, 92 [1968].
- ⁹ M. EZZ-EL-ARAB, B. GALPARIN, J. BRIELLES u. B. VODAR, Solid State Commun. **6**, 387 [1968].
- ¹⁰ Dieser Effekt wurde bekanntlich von SCHAEFER und BERGMANN¹¹ dahingehend ausgebaut, daß der Festkörper in einer Vielzahl von Schwingungsmoden zugleich angeregt wird. Ein einziges photographisches Beugungsbild gestattet dann die Bestimmung aller elastischen Konstanten. Von HAUSSÜHL¹² wurde das Schaefer-Bergmann-Verfahren verbessert insbesondere durch eine spezifische Formgebung der Kristalle.
- ¹¹ CL. SCHAEFER u. L. BERGMANN, Ann. Phys. (6) **3**, 72 [1948].
- ¹² S. HAUSSÜHL, Dissertation, Tübingen 1956; Phys. kondens. Materie **3**, 139 [1964].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Schallgeschwindigkeiten und den elastischen Konstanten eines kubischen Kristalls ist in Tab. 1 dargestellt. Für die drei ausgezeichneten Ausbreitungsrichtungen existieren eine longitudinale Schallgeschwindigkeit v_L und zwei transversale Schallgeschwindigkeiten v_{T1} und v_{T2} verschiedener Polarisation; \mathbf{u} stellt den Verschiebungsvektor bzw. die Teilchenauslenkung dar, ρ bedeutet die Dichte. Nur für die Ausbreitung der Welle in [110]-Richtung existieren jedoch drei im Betrag verschiedene Schallgeschwindigkeiten, so daß deren Messung für die Bestimmung der drei elastischen Konstanten genügen würde.

Ausbreitungsrichtung \mathbf{K}	$\rho \cdot v_L^2$ long. $\mathbf{u} \parallel \mathbf{K}$	$\rho \cdot v_{T1}^2$ transv. $\mathbf{u} \parallel [001]$	$\rho \cdot v_{T2}^2$ transv. $\mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$
[100]	c_{11}	$c_{44} = \rho \cdot v_{T2}^2$	—
[110]	$\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2}$	c_{44}	$\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$
[111]	$\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3}$	—	$\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3}$ $= \rho \cdot v_{T1}^2$

Tab. 1. Elastische Wellen in einem kubischen Kristall.

Es sei darauf hingewiesen, daß Lichtbeugung an transversalen Ultraschallwellen nur dann auftritt, wenn die Teilchenauslenkung im beschallten Medium senkrecht zur Lichtrichtung erfolgt.

Wie Betrachtungen nach KLEIN und COOK¹³ ergeben, kann hier für die Intensität des abgebeugten Lichtes die Phasengittertheorie von RAMAN und NATH¹⁴ benutzt werden.

Danach ergibt sich für die Intensität der n -ten Ordnung in bezug auf die einfallende Intensität I bei Beugung an einer stehenden Welle:

$$\frac{I_n}{I} = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} J_{n-s}^2\left(\frac{\bar{a}}{2}\right) \cdot J_s^2\left(\frac{\bar{a}}{2}\right) \quad (1)$$

mit $J_s(\bar{a}/2)$ = Bessel-Funktion der Ordnung s von $\bar{a}/2$. Die Lichtintensität in den einzelnen Ordnungen hängt also nur von dem Phasenfaktor \bar{a} ab:

$$\bar{a} = 2 \pi L \Delta n / \lambda$$

(Δn = Brechungsindexvariation, L = Tiefe des vom Licht durchsetzten Schallfeldes, λ = Lichtwellenlänge), der mit der Wellenlänge der Ultraschallwelle längs deren Ausbreitungsrichtung moduliert ist auch dann, wenn wie im vorliegenden Fall mit stehenden Wellen gearbeitet wird.

Eine exakte Lösung des Raman-Nathschen Differentialgleichungssystems gelang KULIASKO, MERTENS und LEROY^{15, 16}.

Die Schallgeschwindigkeit und damit die Resonanzfrequenzen der experimentellen Probenanordnung sind temperaturabhängig. Bei kleinen Temperaturdifferenzen ΔT kann man annehmen, daß sich die Ankoppelbedingung zwischen Probe und Schallgeber nicht ändert; aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta \nu = \nu_1 - \nu_0$ und dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α folgt für die relative Geschwindigkeitsänderung $\Delta v/v_0$

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} + \alpha \Delta T \quad (2)$$

und damit aus $v = v_0(1 + \beta \Delta T)$ für den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit

$$\beta = \frac{\Delta v}{v_0 \Delta T} = \frac{\Delta \nu}{\nu_0 \Delta T} + \alpha. \quad (3)$$

Experimentelle Anordnung

Als Lichtquelle für die in Abb. 1 dargestellte Anordnung dient ein He-Ne-Gaslaser mit der Wellenlänge $\lambda = 1,1523 \mu\text{m}$ ¹⁷. Um schärfere Interferenzpunkte zu erhalten, wird das schmale Laserbündel ($\Phi = 2 \text{ mm}$) durch ein teleskopisches System aufgeweitet. Der durch die Linse L ($f_1 = 10 \text{ mm}$) erzeugte Lichtpunkt dient als Gegenstand und wird von dem Objektiv O ($f_2 = 50 \text{ mm}$) schwach konvergent durch die Probe auf die im Abstand b befindliche Photoplatte Ph abgebildet (maximaler Wert für b : 1,43 m).

Der Spalt S in der Brennebene von L sorgt für die Erfüllung der Kohärenzbedingung. Die rechteckige Blende Bl bewirkt, daß nur Licht die Photoplatte erreicht, das die Probe durchsetzt hat. Dabei wird kurzwelligere Untergrundstrahlung durch die Filterwirkung des Siliciums ferngehalten. Die Plattenkamera K ohne Objektiv dient der photographischen Aufnahme der Beugungsbilder.

Als ultrarotempfindliche Photoplaten finden die spektroskopischen Platten Type I-Z der Fa. Kodak Ver-

¹³ W. R. KLEIN u. B. D. COOK, IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics **SU-14**, 123 [1967].

¹⁴ N. S. NAGENDRA NATH, Akust. Z. **4**, 263 [1939].

¹⁵ F. KULIASKO, R. MERTENS u. O. LEROY, Proc. Indian Acad. Sci. **67 A**, 295 [1968].

¹⁶ R. MERTENS u. F. KULIASKO, Proc. Indian Acad. Sci. **67 A**, 303 [1968].

¹⁷ Es soll erwähnt werden, daß von uns Beugungsbilder auch mit der ultraroten Linie $\lambda = 1,128 \mu\text{m}$ einer 200 W-Quecksilberhöchstdrucklampe bei etwa 30-mal längerer Belichtungszeit aufgenommen worden sind.

Der Meßfehler für l' beträgt rund 1 mm, der Fehler bei der Frequenzmessung kann vernachlässigt werden. Die Größe d bzw. $2d$ wird photometrisch ermittelt²⁶; die Meßgenauigkeit beträgt rund $\pm 0,03$ mm. Diese Werte ergeben, wie schon erwähnt, eine Meßgenauigkeit von $\Delta v/v = 5 \cdot 10^{-3}$.

Die sich für die Schallgeschwindigkeiten bei Ankopplung der Proben an den Quarz mit Salol ergebenden Schallgeschwindigkeiten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bei der Berechnung der Ergebnisse sind die nach dem angegebenen Verfahren gewonnenen Temperaturkoeffizienten für die Schallgeschwindigkeiten verwendet worden. Die wegen der Probengeometrie nicht ermittelte 7. Schallgeschwindigkeit der Tab. 1 ergibt sich rechnerisch aus den elastischen Konstanten (vgl. unten) zu $v_{T2 [110]} = 4662$ m/sec.

$v_{L[100]} = 8396 \pm 39$ m/sec	$v_{T[100]} = 5808 \pm 21$ m/sec
$v_{L[110]} = 9101 \pm 45$ m/sec	$v_{T[110]} = 5824 \pm 21$ m/sec
$v_{L[111]} = 9316 \pm 47$ m/sec	$v_{T[111]} = 5078 \pm 20$ m/sec

Tab. 2. Schallgeschwindigkeiten in Silicium bei 25 °C nach der Methode der Lichtbeugung mit Meßfehlern.

Bei Ankopplung mit Siliconöl lassen sich nur die longitudinalen Schallgeschwindigkeiten messen; in-

nerhalb der Meßgenauigkeit erhält man übereinstimmende Ergebnisse.

Es lassen sich verschiedene Kombinationen der 6 gemessenen Schallgeschwindigkeiten zusammenstellen, um die elastischen Konstanten zu errechnen. Nach Durchführung dieses Verfahrens kann man sagen, daß die 6 Schallgeschwindigkeitswerte in sich konsistent sind. Die Mittelwerte der elastischen Konstanten werden in Tab. 3 mitgeteilt.

$$\begin{aligned} c_{11} &= (164,8 \pm 1,6) \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \\ c_{12} &= (63,5 \pm 3,0) \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \\ c_{44} &= (79,0 \pm 0,6) \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \end{aligned}$$

Tab. 3. Elastische Konstanten von Silicium bei 25 °C nach der Methode der Lichtbeugung mit Fehlergrenzen.

Die eigenen Meßergebnisse sind in Tab. 4 sämtlichen Resultaten für die elastischen Konstanten gegenübergestellt, die seit 1951 an Silicium-Einkristallen von verschiedenem Reinheitsgrad veröffentlicht wurden. Die hier nach der Methode der Lichtbeugung gefundenen Werte stimmen innerhalb der angegebenen Fehlerschranken mit den Literaturwerten überein, die jedoch alle mittels Impulsverfahren gemessen worden sind.

Verfasser	c_{11}	c_{12}	c_{44}	Methode	Material
McSKIMIN, BOND, BUEHLER, TEAL 1951 ⁴	167,40 $\pm 0,26\%$	65,23 $\pm 0,26\%$	79,57 $\pm 0,26\%$	Impulsinterferenzen 8–12 MHz	keine Angaben
McSKIMIN, 1953 ⁵	165,7	63,9	79,55	Impulsinterferenzen 10–30 MHz	dieselben Proben wie in (1)
McSKIMIN, ANDREATCH, P. Jr. 1964 ⁶	165,755 $\pm 0,10\%$ 165,779 $\pm 0,05\%$	63,9365 $\pm 0,20\%$ 63,9121 $\pm 0,25\%$	79,6246 $\pm 0,05\%$ 79,6134 $\pm 0,05\%$	Impulsinterferenzen 20 u. 40 MHz	p 410 $\Omega \cdot \text{cm}$
HALL, 1967 ⁷	165,64 $\pm 0,02\%$ 163,94 $\pm 0,02\%$	63,94 $\pm 0,02\%$ 64,77 $\pm 0,02\%$	79,51 $\pm 0,02\%$ 79,19 $\pm 0,02\%$	Impulsinterferenzen 12, 36, 60 MHz	n 150 $\Omega \cdot \text{cm}$ n 3,26 m $\Omega \cdot \text{cm}$
EZZ-EL-ARAB, VODAR, 1968 ⁸	164,14	64,67	78,38	Impulsinterferenzen 30 MHz	p 0,22 $\Omega \cdot \text{cm}$
EZZ-EL-ARAB, GALPARIN, BRIELLES, VODAR, 1968 ⁹	165,25 $\pm 0,8\%$	63,89 $\pm 2,7\%$ [aus c_{11} und $1/2(c_{11} - c_{12})$ errechnet]	79,02 $\pm 0,4\%$	1. Impuls-Echoverfahren 2. Impulsinterferenzen 30 MHz	p 0,22 $\Omega \cdot \text{cm}$
eigene Messung	164,8 $\pm 1\%$	63,5 $\pm 4,7\%$	79,0 $\pm 0,8\%$	Lichtbeugung (Debye-Sears) 57 MHz	p 160 $\Omega \cdot \text{cm}$

Tab. 4. Gegenüberstellung der eigenen Werte mit den bisherigen Ergebnissen bei $T=25$ °C für die elastischen Konstanten [in 10^{10} dyn/cm²].

²⁶ Wir danken Herrn Dr. H. J. HÜBNER für sein Entgegenkommen, diese Messungen im Labor für Spektroskopie der PTB durchführen zu können.

Hinsichtlich der Genauigkeit sind die Impulsverfahren dem lichtoptischen z. Zt. noch überlegen. Eine gewisse experimentelle Erschwernis liegt bei der Methode nach Debye-Sears darin, an den Kristallen optisch polierte Flächen für die Durchstrahlung anbringen zu müssen.

Der wesentliche Vorteil, die Schallgeschwindigkeiten mit Hilfe des Debye-Sears-Effektes zu bestimmen, kann darin gesehen werden, daß mit einer einzigen Anordnung mehrere Schallgeschwindigkeiten ermittelt werden, während man bei Impulsmethoden immer mit zwei Quarzen zur longitudinalen und transversalen Schallanregung arbeiten muß. Es ergeben sich zudem die den elastischen Konstanten zugehörigen Phasengeschwindigkeiten, während Impulsmethoden die Gruppengeschwindigkeit liefern; der Unterschied zwischen beiden ist jedoch bei den technisch realisierbaren Ultraschallfrequenzen vernachlässigbar.

Nach der beschriebenen Methode der Resonanzfrequenzverschiebung verbunden mit optischer Temperaturmessung wurden die Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeiten gemessen. Die sich daraus rechnerisch ergebenden Temperaturkoeffizienten der elastischen Konstanten sind

$$\Delta c_{11}/\Delta T \cdot c_{11} = -122 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1},$$

$$\Delta c_{12}/\Delta T \cdot c_{12} = -162 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1},$$

$$\Delta c_{44}/\Delta T \cdot c_{44} = -97 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1}.$$

Diese Werte liegen um 34, 39 und 46% höher als die entsprechenden Werte (vgl. Tab. 4) nach EZZ-EL-ARAB und VODAR⁸ (ermittelt aus den dort publizierten Kurven), die gut mit denen von MCSKIMIN⁹ übereinstimmen.

Aus den von CORBEAU²⁷ veröffentlichten Phonondispersionskurven für 2 Temperaturen lassen sich Temperaturkoeffizienten der Phasengeschwindigkeit berechnen, die dort von kleinen Werten der Phononenwellenzahl ($K/K_{\max} = 1/3$) bis zum Rand der Brillouin-Zone ($K/K_{\max} = 1$) stetig ansteigen. Eine Extrapolation auf den Wellenzahlbereich der hier vorliegenden Ultraschallphononen ($K/K_{\max} \approx 3 \cdot 10^{-6}$) steht nicht im Widerspruch zu den mitgeteilten eigenen Meßwerten. Unter diesem Aspekt erscheint die Diskrepanz zu den Meßwerten von Ezz-el-Arab und Vodar bzw. McSkimin bei $K/K_{\max} \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$ als gering; sie bedarf jedoch einer experimentellen Klärung.

²⁷ J. CORBEAU, J. Physique **25**, 925 [1964].