第 12 卷 第 7 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 12, No. 7
1991 年 7 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　July, 1991

非晶半导体超晶格喇曼谱中类光学模的研究*

程光煦*　陈坤基†　张杏奎†
(南京大学现代分析中心*及固体微结构物理实验室†南京，210008)

1990 年 8 月 15 日收到，12 月 27 日修改定稿

在非晶半导体超晶格喇曼谱中，从类光学模（TO-Like mode）的半高峰（陡边）宽（HWHM）及峰位置可得到有关微结构的一系列参量：如键角的变化、靠近界面附近处每个键的平均畸变能、层间界面处的张力等物理量、将两组不同调制参数的超晶格情况对比，可更清楚地理解其结构，使人们对非晶硅超晶格的微结构有进一步的了解.

一、引　言

七十年代以来非晶硅的喇曼谱已进行了大量的研究，非晶硅喇曼谱的特征是单晶硅中 520 波数处的强尖峰代之以一个很宽的不对称的弱鼓包，其峰值位置比单晶峰位低数拾个波数，这种展宽和晶体态密度包络很相似. 我们称它为非晶喇曼谱中的类光学模，它的峰位相对于晶态峰位的红移以及其半高宽直接地反映了非晶硅中无序状态的重要信息. D. Beeman 等人[1]用 Bethe 模型推算出无序材料中平均键角偏差 $\overline{\Delta\theta}$ 与类光学横模峰半高宽 Γ 之间的定量关系为：$\overline{\Delta\theta} = (\Gamma - 7.5)/3$ (度)，键角畸变引起的平均键能增量为 $U = 3K(r_b\overline{\Delta\theta})^2$[2]（式中 K，r_b 分别是硅-硅键的力常数和键长，分别取值为 $K = 9.2 \times 10^3$ 达因/厘米，$r_b = 2.40$ 埃）.

人们利用类 TO 模反映无序结构参数的性质，以此研究非晶晶化的过程；不同的制备方法，不同工艺条件对形成非晶结构的影响. 近年来由于非晶多层调制结构，微晶及纳米相材料的出现，非晶喇曼谱中类 TO 模峰的研究又进入了一个新阶段[3-6]. 多层结构中由于存在畸变更为严重的界面层，因而硅子层中的无序结构状态与单层非晶硅膜必有明显差异，这种界面的影响也将在类 TO 模反映的平均无序参数中表现出来. 本文将报道两组参数不同的 a-Si:H/a-SiN_x:H 非晶半导体超晶格的实验结果并讨论界面层对子层无序结构的影响.

二、实验及样品

室温下的喇曼谱测量仍延用背向散射配置，在激光器出射孔处 4880 埃(蓝线)功率不

* 国家自然科学基金资助课题.
第 5 届全国凝聚态光学性质学术会议上的邀请报告.

大于 300 mW，狭峰峰宽 S_1，S_2，S_3，S_4 分别为：300，400，400，300（μm），积分时间为 1 秒的条件下测试，硅单晶 TO 模 520 波数处峰强大于 5×10^3 CPS，而暗计数小于 12 CPS。信号由 SPEX 1403 Ramalog System 采集，数据及图谱由 DATA METER Computer system 处理，完成。

样品的制备与过去的相同[7]，只不过本文中报道的有两组参数不同的非晶硅半导体超晶格样品，即（1）$R(NH_3/SiH_4=4:1)$ 不变，d_s(a-Si:H 子层层厚)变化的样品。(2) d_s 不变，只改变 R 的非晶硅半导体超晶格样品。

三、结果与讨论

1. R 值不变，仅改变 d_s 的 a-Si:H/a-SiN_x:H

一组 R 值不变（$NH_3/SiH_4=4:1$），而 d_s 值（a-Si:H 子层厚）改变的非晶半导体超晶格的喇曼谱和测算结果[7]分别示于图 1，列于表 1 中。由此可明显地看出：类光学模半高峰宽(为避免 LA 和 LO 模式对 TO 模的影响，常采用类光学模的陡边)随 d_s 的

表 1

测算的各量 \ 样品编号	NSN-10	NSN-9	NSN-8	NSN-12	NSN-16
d_s(Å)/d_N(Å)	100/60	60/60	40/60	20/60	10/60
Γ(HWHM)（波数）	27.6	31	36	50	54
ω_{TO}（波数）	485	483	476	472	465
$\Delta\omega_{TO}$（波数）	35	37	44	48	50
$\overline{\Delta\theta}=\frac{\Gamma-7.5}{3}$(度)	6.7	7.8	9.3	14.2	15.5
$U=3K(r_b\overline{\Delta\theta})^2\left(\frac{电伏}{键}\right)$	0.135	0.184	0.262	0.61	0.69
σ（毫焦/厘米^2）	0.04	0.12	0.25	0.8	0.9

减少而增宽，且类光学模峰位相对于单晶硅光学模峰位向低波数偏移约 20 个波数。由 D. Beeman 提出的 $\overline{\Delta\theta}=(\Gamma-7.5)/3$（度）可算出平均键角畸变为 6.7～15 度(式中 Γ 就是半高峰宽)。再由 $U=3K(r_b\cdot\overline{\Delta\theta})^2$ 算出储藏在靠近界面处硅中每个键平均畸变能随 d_s 的减少而迅速的增大。

从两个极限情况看：$d_s\geqslant100$ 埃，$\overline{\Delta\theta}$ 已接近单厚层膜的情况[8]，而当 $d_s\leqslant40$ 埃后则键角畸变陡然增加，这说明非晶超晶格中非晶硅子层和单层的非晶硅之间的差异来自界面的影响，界面将使无序度增加。其起因是硅-硅与硅-氮键长有较大的差异，含有氮原子界面层中网络与硅原子层中的网络存在较大程度的网络“失配”。由于网络之间连缀

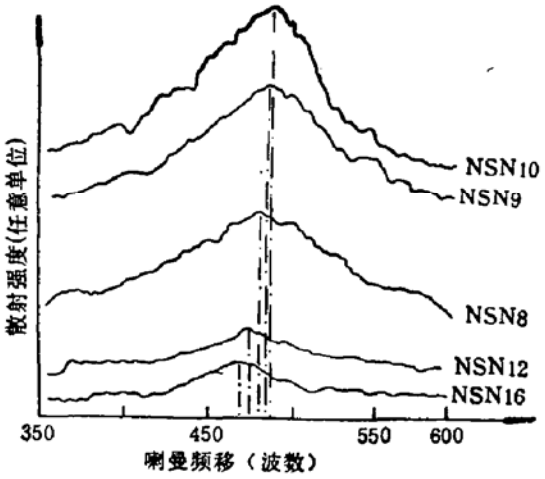

图 1 一组不同 d_i 值的 a-Si:H/a-SiN$_x$:H 类光学模室温喇曼谱

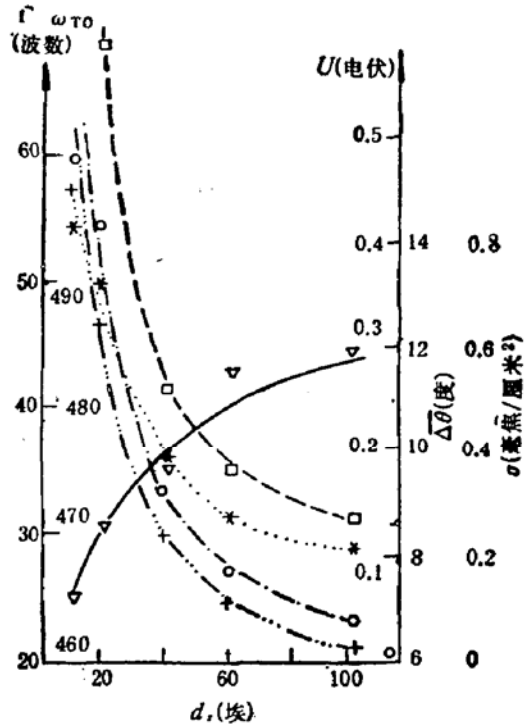

图 2 a-Si:H/a-SiN$_x$:H 微结构参量随调制层厚度变化的情况

*……Γ, ○—·—$\overline{\Delta\theta}$, ▽——ω_{TO}, □———U, +—··—σ

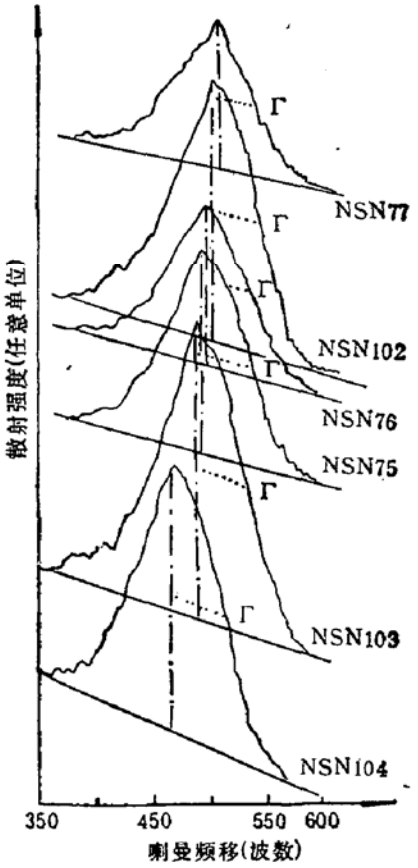

图 3 一组不同 R 值的 a-Si:H/a-SiN$_x$:H 类光学模室温喇曼谱

性，硅子层中靠近界面处必存在非晶网络有额外畸变的过渡层。这种额外畸变在网络自身变形的弛豫作用下，将随离界面的距离增加而减少.因此，只有子层厚度 d_i 足够大时(如 $d_i > 100$ 埃)，类光学模峰宽所反映的平均键角偏差值将接近大块或单层非晶硅膜的数值，当子

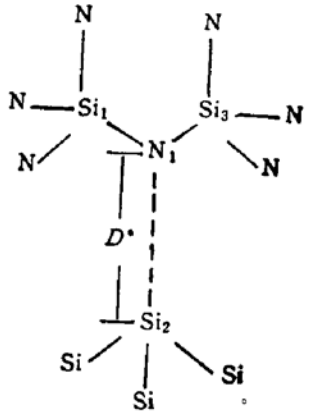

图 4 Pantelides 模型中 $X \geqslant 1$ a-SiN$_x$ 的过配位核

表 2

测算的各量 \ 样品编号	NSN 77	NSN102	NSN76	NSN75	NSN103	NSN104
$R(NH_3/SiH_4)$	2	4	6	8	10	15
$X[2R/(3+R)]$	4/5～0.8	8/7～1.14	12/9～1.33	16/11～1.45	20/13～1.54	30/18～1.6
ω_{TO}（波数）	480	476	473	472	471	464
$\Delta\omega_{TO}$（波数）	40	44	47	48	49	56
Γ(HWHM)（波数）	27	36	36	39	42	42
$\overline{\Delta\theta}=\frac{\Gamma-7.5}{3}$（度）	6.5	9.5	9.5	10.5	11.8	11.8
$U=3K(r_b\overline{\Delta\theta})^2$（电伏/键）	0.128	0.271	0.271	0.334	0.421	0.421
σ（毫焦/厘米^2）	0.02	0.228	0.228	0.329	0.468	0.468

层厚度较小时，子层中无序化程度较高的过渡层将占更多的份额，其平均键角偏离值将显著有别于单层膜的情况，子层厚度 d_s 继续变小，则平均值 $\overline{\Delta\theta}$ 必将陡然增加。因为在 a-Si:H/a-SiN$_x$:H 结构中，层间界面宽约为 8～11 埃[9]，在 a-Si:H 子层中约有半数硅原子与氮化物层键合[10]这将引起 a-Si:H 层中的网络畸变网络自身已不能调节，使每个键平均畸变能超过 0.5 eV（表 I 中 NSN16 样品就是这种情况）。氢和氮在界面处的杂合作用使 Urbach 能边展宽，对未达到过配位的情况仍是因为氮原子的引入感生了局域硅-硅键的无序，而增加了能量。从图 2 可看出：各参量随调制层层厚度变化的情况。在小于 40 埃之后是陡变区，而当 d_s 增至 100 埃后各参量改变亦趋稳定与体材料无多大区别。由于结构的自身特点 a-Si:H 层中硅-硅键间的作用势可用[11] Morse 势近似描述，即 $V(r)=A\exp[-2a(r-r_0)]-2A\cdot\exp[-a(r-r_0)]=D[1-\exp(-a(r-r_0)]^2$，式中 D 是硅-硅键的离解能为 1.83 电子伏特，r_0 是硅-硅键平衡时的键长为 2.35 埃。a 是莫尔斯势的衰减系数为 0.9 埃$^{-1}$。在 a-Si:H 层中应力可以分为以下三种：(1) 硅-氢原子之间产生的排斥力 (F_{Si-H})；(2) 由莫尔斯势引起的力 F_{Si-Si}；(3) 与界面产生的力 F_{Si-I}，而且 $F_{Si-Si}\simeq F_{Si-I}$。因此，我们可以粗略估算一下这种界面感生的额外畸变而引起的界面处的表面张力，设 $\overline{\Delta\theta}=6°$ 作为正常非晶硅键角平均偏离值，对应的每一个硅-硅键的畸变能为 U_0，而实验测算到的超晶格硅子层的 $\overline{\Delta\theta}$ 值对应的每个硅-硅键畸变能为 U，同时假定额外畸变过渡层层厚为 10 埃。这样，可方便地得到交界面上硅-硅键的面密度 $n=5\times10^{22}$ 厘米$^{-3}\times10$ 埃 $=5\times10^{15}$ 厘米$^{-2}$，相应的表面张力 σ 可由 $\sigma=n\cdot(u-u_0)$ 算出(已列于表 1 中)。

2. d_s 不变，仅改变 R 值的 a-Si:H/a-SiN$_x$:H

图 3 是我们测得的另一组(不同 R 值，相同层厚和周期：$d_s/d_N=2/3$，$d_s=40$ 埃，

总厚为 0.72 微米)的室温喇曼谱，表 2 亦列出了由此测算得到的一组微结构参量. 同样明显地可看出：随 $R(X=2R/3+R)$ 值的增加，喇曼谱线类光学模峰位逐渐向低波数偏移，半高峰宽也逐渐地展宽. 而 $X=2R/3+R$ 是每个硅原子包含氮原子的总数，它直接的反映了结构中硅，氮原子间比率，氮原子的引入，使 a-Si:H 结构中出现了氮中心的 Si-N-Si 的硅氮桥键，对 $X\geqslant 1$ 的情况可根据 Pantelides[12] 模型得到如图 4 所示的过配位核 (Over Coordinate Core). 在 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面处氮与硅的键长，配位数，荷电性等都有很大的差异，导致键合时的畸变增大. 近邻硅原子理想的平衡位置是 $D_{Si-Si}\simeq 2.35$ 埃，($\angle$Si-Si-Si = 109°28′). 但是，对过配位中的氮原子将由与 Si_2 原子间距 $D^*_{Si_2-N}$ 来确定，在此情况中将出现 $Si_2N_7H_{13}$ 组态，竟有 13 个氢原子在结构中参与了键合. 这是因为在硅-氮层靠近界面处过量的畸变必须由过量的氢来松弛，且使畸变逐渐地趋于稳定的饱和，反映在图 5 中各量的饱和趋势，这表明在大应变时，非晶网络畸变能的非谐和项发生作用，其次过度畸变导致的缺陷以及硅氢的形成都将弛豫部分的额外畸变，致使变得平缓. 即使如此，仍保留有较大的剩余畸变能；该组态中，每个氮原子 $D^*_{Si_2-N_1}\simeq 1.7$ 埃，而 $\angle Si_1-N_1-Si_2\simeq 142$ (度). 显然，结构的无序度急剧增加，在 a-Si:H/a-SiN_x:H 中贮藏了多余的能量，使之处于比没有过量氮原子掺入时更高的能量状态. 一般说来，$D^*(Si_1-N_1)$ 是要改变的，特别是当氮原子过量引入后，过配位核

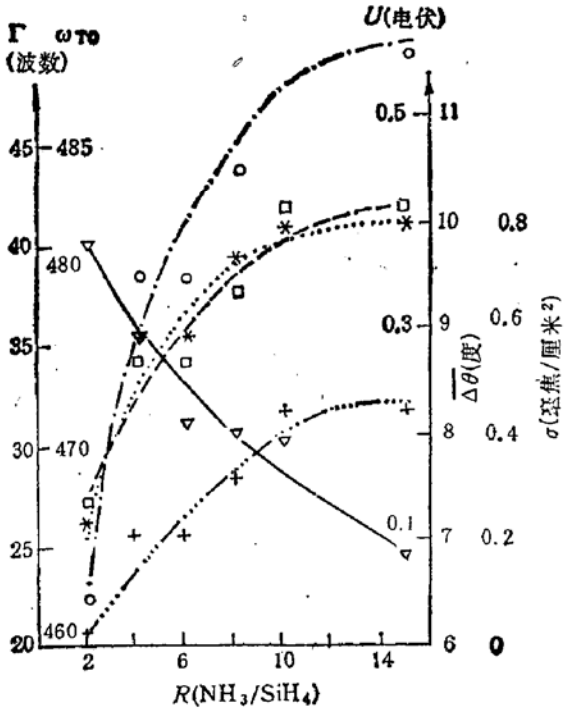

图 5 a-Si:H/a-SiN_x:H 微结构参量随掺氮量 (R) 的变化情况
*……Γ, ○—·—$\overline{\Delta\theta}$, ▽—ω_{TO}
□——U, +……σ

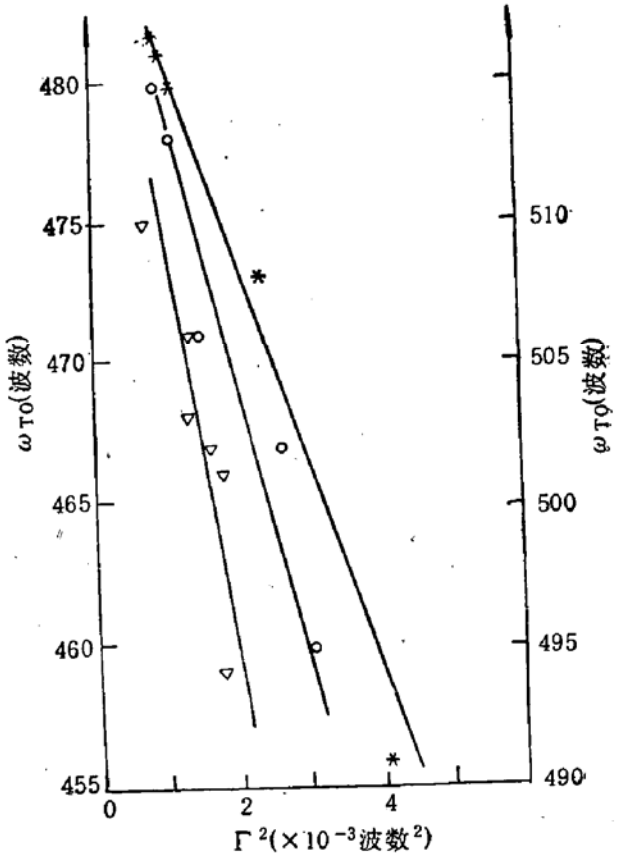

图 6 三种不同材料的 ω_{TO}-Γ^2 斜率
*——μC-Si:B ○——a-Si:H/a-SiN_x:H (d_t 改变) ▽——a-Si:H/a-SiN_x:H (R 改变)

($Si_2N_7H_{13}$) 使硅-硅键电性质发生较大的起伏，而在邻近界面处荷正电三配位的硅与荷负电两配位的氮形成 $T_3^+-N_2^-$ 电荷对，组态中可能出现 $Si_3N_7H_8$ 同样使结构发生急剧地变化，这相当于 $X(=2R/(3+R))$ 由小于 1 变到大于 1 的物理过程.

上述两组不同参数样品结果表明：非晶硅超晶格中 a-Si:H 子层中的无序程度，当 R 不变时随 d_t 减少而增加；当 d_t 不变时随 R 增大而增加，这正好反映了界面的存在影响无序度的两个侧面. 前者是界面上网络失配程度不变，随着 d_t 的减少额外畸变过渡层在硅子层的键角偏差平均值中权重增加，后者则是网络失配程度和过渡层厚度均随 R 增加而增大，此时平均键角偏差值相应变大.

最后，我们来讨论非晶硅类 TO 模峰值红移和半高宽之间的内在联系. 如所周知，a-Si:H 层中应变 (ε) 与喇曼谱类光学模半高峰宽 (Γ) 有如下的正比关系：$\Gamma\propto\varepsilon$，而类光学模峰位位移与应变之间又满足 $\Delta\omega_{TO}\propto\varepsilon^2$，因此 $\Delta\omega_{TO}\propto\Gamma^2$ 不难得到：

$$\omega_{TO}=\omega_0-C\Gamma^2,$$

C 是反映材料物理特性的量——势能表示式中四次方项与三次方项的比[13]，ω_0 是材料中无应变时，单晶结构中类光学模峰位. $\omega_{TO}=\omega_0-C\Gamma^2$ 和 $\omega_{TO}=\omega_0-B(\Delta q)^2$ 是从两不同角度揭示材料微结构与喇曼谱中类光学模的关系. 前者是通过材料的势能特征量与结构联系上了，后者是通过布里渊区声子态密度的色散曲线与结构参数 B 联系起来了. 显然，对单晶材料 C 趋近于零，而无序度较大的材料，C 值也较大. 因而从 ω_{TO}-Γ^2 图线的斜率可直接地比较不同材料结构的无序度，为确定材料的微结构又提供了一参量.

将 μC-Si:B，a-Si:H/a-SiN_x:H(d_t 变，R 变)三种情况下的 $\omega_{TO}=\omega_0-C\Gamma^2$ 关系画出(图 6)，可明显地看出：三条线的斜率不一样，即：$C_*<C_0<C_\nabla$. 三种不同结构材料中反映势能项的 C 不一样 (C 是：$V(r)=\sum_n A_n r^n$，$n=0,1,2,3,4\cdots$ 中四次方项与三次方项之比). 容易判断出：厚膜 μC-Si:B 的无序度较 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层调制结构的无序度小，而 d_t 变，R 不变的 a-Si:H/a-SiN_x:H 无序度又比 R 变，d_t 不变的结构无序度小.

四、结　论

1. 由喇曼谱中类光学模的半高峰宽及相对单晶硅光学模峰的位移，可测算出非晶硅半导体材料的一系列微结构参量 ($\overline{\Delta\theta}$, U, σ, C, Δd).

2. 在非晶硅半导体超晶格中 (a-Si:H/a-SiN_x:H)，在调制层厚 (d_t) 小于 40 埃，组份调制比 $R\geqslant 5$ 时，微结构发生陡变. 而随调制量的增大其变化渐趋饱和.

感谢南京大学半导体专门化教研室非超晶格科研组李志峰，杜家芳，毛国民制备的样品.

参　考　文　献

[1] D. Beeman, R. Tsu and M. F. Tporpe, *Phys. Rev.*, B32, 874(1985).
[2] R. Tsu, J. G. Hernadez and Ferd H. Pollak, *Sol. Stat. Comm.*, 54, 419(1985).

[3] Peter, D. Persans. *Phys. Rev.*, B39, 1797(1989).
[4] S. T. Kshirsagar, R. O. Dusane and V. G. Bhide, *Phys. Rev.*, B40, 8026(1989).
[5] V. Kh. Kudogarova, O. I. Konkov, E. I. Terukov, A P. Sokolov and A P Shebanin, *J. Non-Cryst. Solids*, 114, 205(1989).
[6] G. X. Cheng, H. Xia, K. J. Chen, W. Zhang and X. K. Zhang, *Phys. Stat. Sol.*, (a), 118, K51(1990).
[7] 程光煦,张杏奎,陈坤基,半导体学报,9,321(1988).
[8] 程光煦,陈坤基,朱育平,夏华,张杏奎,戚建邦,王聪和,半导体学报,12,18(1991).
[9] H. Xia, G. X. Cheng, G. G. Liu, K. J. Chen, W. Zhang and X. K. Zhang, *Sol. Stat. Comm.*, 73, 657(1990).
[10] P. D. Persans and A. F. Ruppert, in Semiconductor-Based Heterostructures: Interfacial Structure and Stability, edited by M. L. Green (Materials Research Society, Pittsburgh, 1986).
[11] Y. Hishikawa, K. Watanabe, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi and Y. Kuwano, *J. Non-Cryst. Solids*, 97 &98, 399(1987).
[12] S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 2979(1986).
[13] R. Tsu, in Disordered Semiconductors, ed. by M. A. Kastner, G. A. Thomas and S. R. Ovshinsky, p479 (Plenum Publishing Corp. 1987).

Study of TO-Like Mode in Raman Spectra of Amorphous Semiconductor Superlattices

Cheng Guangxu*+, Chen Kunji+ and Zhang Xingkui+

(Center of Materials Analysis and Laboratory of Solid State Microstructure+, Nanjing University, Nanjing, 210008)*

Abstract

A series of microstructure parameters, such as rms bond angle variation, average distortion energy per bond near the interface, stress nearby the interface and so on, can be obtained from the HWHM (Half Width at Half Maximin) of the TO-like mode and the position of the peaks in Raman spectra of amorphous semiconductor superlattices (a-Si:H/a-SiN_x:H). Comparing two kinds of superlattices with different modulation parameters, one can further appreciate the microstructures of amorphous semiconductor superlattices.