

# 微晶硅硼薄膜结构的喇曼研究<sup>1)</sup>

程光煦\*† 陈坤基† 朱育平\* 夏 华† 张杏奎†

(南京大学现代分析中心\*及固体微结构实验室†,南京, 210008)

戚建邦 王 聰 和

(香港中文大学 物理系)

1990年1月5日收到

单晶,多晶,微晶及非晶硅是固态硅材料中几种重要的组建结构。随着非晶硅晶化研究的深入,定量的研究其微观尺度的变化(键角变化  $\Delta\theta$ , 微晶晶粒尺度  $\Delta d$ )已日趋必要,而光散射手段为此提供了可能。非晶硅喇曼谱中类 TO 模的峰位变化 ( $\Delta\omega_R$ ) 为微晶硅晶粒尺度提供了数据  $\Delta d \sim 2\pi\sqrt{B/\Delta\omega_R}$  ( $B$  是材料的结构参数), 类 TO 模峰陡边的半高峰宽, 又为每个键的平均畸变能  $U = 3K(\gamma, \Delta\theta)^2$  提供了一定的信息。文中对与之相关的物理过程亦做了相应的讨论。

主题词 微晶硅, 喇曼谱

## 一、引言

近拾余年来非晶固体已成为固体物理学研究中最活跃的领域之一。由于构成这类材料的原子排列的长程序已不复存在, 昔日那些依赖于长程序而建立起来的理论方法都受到了一定的制约, 乃至失效。因此晶体中波矢守恒条件所强加的权重完全消失, 因而全部声子都可以参与和光的一级相互作用。从微结构变化在喇曼谱中的表现可方便的获得有关微结构的丰富信息。本文就着重报道从喇曼谱中类 TO 模所得到的一系列结果。

## 二、原理和实验

非晶态硅的喇曼谱中, 类 TO 模峰相对于单晶硅 TO 模峰的偏移可以写成<sup>[1]</sup>:

$$\Delta\omega_R = -B(\Delta q)^2 \text{ cm}^{-1} \quad \text{或} \quad \omega_{TO}(q) = \omega_{TO}(0) - B(\Delta q)^2,$$

式中的  $B$  是硅材料的结构参数,  $\Delta q$  是波矢相对于布里渊区中心处的改变。由声子色散曲线<sup>[2]</sup>中心点( $T$ )和边界点( $W$ )的波数值可容易地定出  $B = 224 \text{ cm}^{-1} (\text{\AA})^2$ 。显然, 对不同的结构有不同的  $B$  值, 对不同的非晶材料亦有不同的  $B$  值。再结合到微粒的不确定关系, 亦可方便地得到微晶晶粒的尺度为:  $\Delta d \simeq 2\pi(B/\Delta\omega_R)^{1/2}$  (埃)。

由类 TO 模峰陡边半高峰宽可直接算出非晶硅掺硼后均方根键角变化为<sup>[3]</sup>  $\Delta\theta =$

1) 本课题是固体微结构实验室的专题且获现代分析中心 1989 年度部分资助。

$(\Gamma - 7.5)/3$ , 进而得悉每一键平均键畸变能为:  $U = 3K(r_b \Delta \theta)^2$ ,  $K$ 、 $r_b$  分别是硅原子的力常数和硅-硅键长, 其值分别取为<sup>[4]</sup>  $K = 9.2 \times 10^3$  达因/厘米,  $r_b = 2.4$  (埃). 喇曼谱的测量仍用背向散射配置<sup>[5]</sup>, 在激光器出射孔处 4880 (埃) 蓝线功率不大于 300 毫瓦, 狹缝缝宽  $S_1, S_2, S_3, S_4$  分别为 300, 400, 400, 300 ( $\mu\text{m}$ ), 信号由 SPEX 1403 Ramanlog System 采集, 数据及图谱由 DATA METER Computer System 处理完成.

样品由常规 CVD 法制备, 以不同的杂质浓度和衬底温度获得不同微结构的硅硼样品, 其厚度均大于  $0.7 \mu\text{m}$ .

### 三、结果与讨论

对各种不同条件制备的样品(非晶硅硼薄膜)测得的喇曼类 TO 模峰的偏移, 及由此算出的一系列微结构参数列于下表:

样品编号	SB18	SB14	SB8(2)	SB11(2)	SB12(2)
$R = B_2H_6/SiH_4$	$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
所得各量 衬底温度 $T_s (\text{°C})$	520	540	560	580	600
$\omega_{T_0}$ (波数)	491	508	515	516.5	517
$\Delta\omega_R$ (波数)	30.5	13.5	6.5	5.0	4.5
$\Delta d \approx 2\pi \left( \frac{B}{\Delta\omega_R} \right)^{1/2}$ (埃)	17	25	38	42	44
$\Delta d^* \approx 0.9 \frac{\lambda_{ka}}{B \cdot \cos\theta_b}$ (埃)	—	24	36	40	44
$\Gamma(\text{HWHM})$ (波数)	20	15	10	9	8
$\Delta\theta = \frac{\Gamma - 7.5}{3}$ (度)	6.8	2.5	0.8	0.5	0.2
$U = 3K(\gamma_b \Delta\theta)^2$ (毫电伏)	135.8	19	2.0	0.8	0.1
$C = \frac{\Delta\omega_R}{\Gamma^2} \left( \frac{1}{\text{波数}} \right)$	$7.6 \times 10^{-2}$	$6.0 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-2}$

\* 该结果是由 X-射线衍射测得相应晶面衍射角后, 由 Scherrer 公式算出的.

图 1 是我们对不同沉积条件下制备的样品测得的喇曼谱. 由表中的数据和图 1 不难看出: 随衬底温度和掺杂(硼)浓度的提高, 喇曼谱中类 TO 模峰的位置明显地移向单晶硅峰(520 波数). 且峰的半高峰宽逐渐变小, 峰渐趋对称. 样品 SB18 是典型的非晶态, 其中波矢  $k$  守恒所强加的权重完全消失, 喇曼谱包含了全部振动态密度的贡献, 故峰很宽(为各种振动模式的包络). 而 SB14, SB8(2), SB11(2) 和 SB12(2) 四条谱线展示了材料微结构随不同沉积条件而逐渐变化的情况. 在非晶硅中引入杂质(硼)后, 硼原子在无序网络结构中引起局部的低势垒区, 这将在能隙中排除掉电激活能级, 在网络中形成“凝聚中心”, 沉积的硅原子将以这些“中心”为核堆砌成原子团. 因而硼不再是以替代方式掺

入非晶硅中,而是以一种“non-doping”或合金化形式掺入非晶硅硼薄膜中,硼将是  $B^0$  或 3 中心键合组态,对于一个 3c-2e 键合(3 中心-两电子)的组态中将涉及原子团束。由 Lipscomb's Styx 数<sup>[6]</sup>可确定随机网络结构如图 2 所示的组态配置。

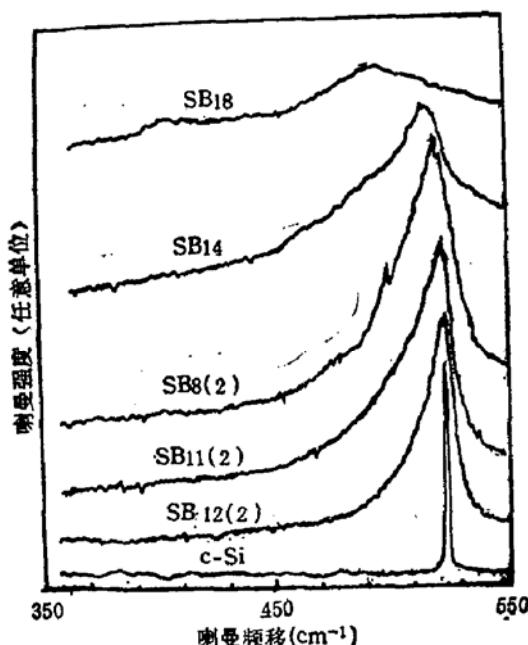


图 1 不同淀积条件下制备的非晶硅硼薄膜样品的喇曼谱

若从该网络结构中切割出 2c-2e 键,就形成子硼硅分子团(图 2 右边及其虚线范围)、即现出子硼化物的结构,它们在非晶硅薄膜中降低了无序程度,使微晶晶粒趋于形成且变大。明

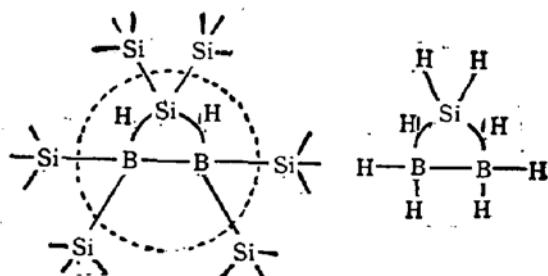


图 2 网络中的硼原子团(左)及等效硅-硼分子的结构(右)

确的是: 随衬底温度及掺硼浓度的提高,除晶粒增大外,每个键平均畸变能则迅速减少,且出现一陡变区、在微晶晶粒变大到 40 埃后,该能量已相当小了(图 3),这正反映了晶化过程中晶粒增大能量降低的物理过程。非晶硅硼薄膜中的硼原子是以替代合金方式存在于无序网络结构基质中,因此 Si-B 基质原子允许 B-Si 松弛到相对基质晶体原子配位的最小总能量。Si-B 结晶核对不同的制备条件( $T_s$  和  $R$ )。反映在键角,粒度等一些微结构参数的表现也不一样。硼原子的增加,四个硅近邻硼原予以“呼吸式”的松弛向硼原子延展,使硼原子展现出将要变成三配位的趋势,即向三个最近邻硅原子所在平面靠拢。中性的硼原予( $B^0$ )和负性硼原予( $B^-$ )相对近邻硅松弛了,因而使 Si-Si 键距离改变了百分之几的键长,键角的变化以谱线半高峰宽和每个键平均畸变能的改变而反映出来了:这相当于图 3 中  $T_s = 530 \sim 550^\circ\text{C}$  区域。掺硼后的非晶硅薄膜,由于微结构上的变化,使之产生了进一步的粗化,我们在确定  $\Delta d \approx 2\pi \sqrt{B/\Delta\omega_R}$  中的结构参数  $B$  时,考虑到布里渊区边界点( $w$  点)发生了  $7 \sim 7.5\%$  的“膨胀”,即硅的平均晶格常数相对变化了  $\Delta a/a \approx -(7.5 \sim 8.1)\%$ ,由 Végar (费伽)定律可知:掺了杂质的材料中  $\Delta a/a = \beta \cdot C_B$ ,  $\beta$  是结构的收缩系数,  $C_B$  是掺入杂质的浓度。这里,  $C_B$  就是掺入硅中硼的浓度,用上述的数据亦可简便的得到结构收缩系数为:  $\beta = -4.1 \times 10^{-24}$  厘米<sup>3</sup>/原子。这与用其它方法测得的实验值<sup>[7]</sup>:  $\beta = -(6 \pm 2) \times 10^{-24}$  厘米<sup>3</sup>/原子颇为吻合。

从无序材料的结构势能表示式<sup>[8]</sup>中的四次幂项和三次幂项的比  $\mathfrak{C}$  可推导出如下的关系:  $\omega_{T_0} = \omega_0 - \mathfrak{C}\Gamma^2$ 。式中  $\omega_{T_0}$  是类 TO 模峰的位置  $\omega_0$  是材料中无内应变时(单晶态)相应的 TO 模峰位置,  $\Gamma$  就是半高峰宽。这样,反映材料微观结构更深层次的参数  $\mathfrak{C}$

又可得知，对硅中掺硼后，描述结构势能的四次方项只有三次方项百分之一。显然，对特定的材料  $C$  值应为一常量。当  $C$  为零(或很小时)，即  $\omega_{T0}$  与  $\omega_0$  相差很小，材料中的应变就很小，反之，应变就很大了。因此，对  $C$  值的估算，可推知材料微结构的情况，为进一步研究其物性提供了新的信息。

此外，表中的数据还显示了 X-射线衍射所测得的结果与之很好的符合，与 G. Ka-

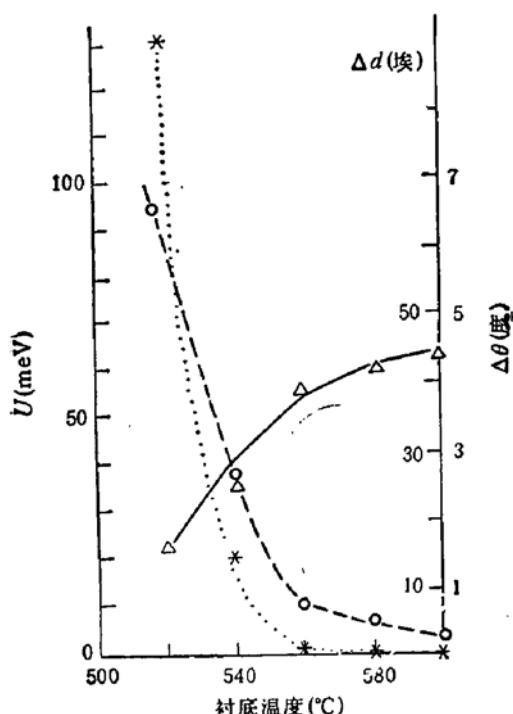


图 3 非晶硅硼薄膜中三个微结构参数与  $T_s$  的关系  
\*— $U$ ,  $\Delta$ — $\Delta d$ ,  $\circ$ — $\Delta \theta$   $\Delta d(\text{Å})$

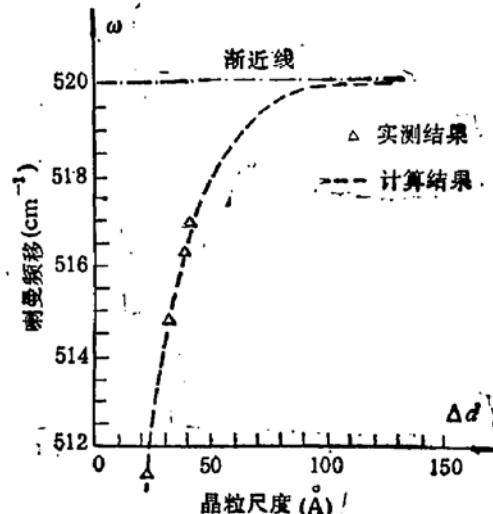


图 4 布里渊区  $k \sim 0$  处 TO 模频率与晶粒尺度的关系  
△—实测结果, - - - 计算结果

nellie 等<sup>[9]</sup>人理论计算结果(虚线)也很好的拟合(图 4)。由  $\Delta d$  的表示式中可以得知：当  $\Delta \omega_R$  减小时， $\Delta d$  迅速地增大且很快的趋于图 4 中理论曲线的水平段，接近  $\omega$ - $\Delta d$  曲线中  $520\text{cm}^{-1}$  处的水平渐近线。对多晶和单晶喇曼谱中 TO 峰的位形几乎已无区别了，应该指出的是： $\Delta d \simeq 2\pi(B/\Delta \omega_R)^{1/2}$  仅适用于微晶硅晶粒尺度的估算，显然，它的尺度为  $10^2$  埃量级。

原则上讲，以上的论述和方法可推广到其它非晶材料晶化过程中微结构参数的估算中；只要能得到相应材料的声子色散曲线，再从  $\Delta \omega_R$  及  $\Gamma$  中分别算出相应的量。

## 参 考 文 献

- [1] M. Cardona and G. Güntherodt Light Scattering in Solids 2, P. 80(Springer-Verlag Berlin Heidelberg, N. Y.) 1980.
- M. Cardona, Superlattices and Microstructures 5, No.1, 34(1989).
- [2] W. Weber, Phys. Rev., B15, 4789(1977).
- [3] D. Beeman, R. Tsu, and M. F. Thorpe, Phys. Rev., B32, 874(1985).
- [4] N. Ishii, M. Kameda and T. Shimizu, Solid State Commun., 50, 367(1984).
- [5] 程光煦 张杏奎 陈坤基 半导体学报, 9, No.3, p321 1988年5月
- [6] W. N. Lipscomb, "Boron Hydrides", Benjamin, New York (1963).

- [ 7 ] M. Stutzmann and J. Harsany, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1667(1988).
- [ 8 ] R. Tsu, in *Disordered Semiconductors*, ed by M. A. Kastner, G. A. Thomas and S. R. Ovshinsky, (Plenum Pub. Corp., p. 479 (1987).  
R. Tsu. *J. Non. Cryst. Solid.*, **97&98** 164(1987).
- [ 9 ] G. Kanellis, J. F. Morhange, and M. Balkanski, *Phys. Rev.*, **B21** 1543(1980).

## Raman Studies of Microstructures in Crystallite Silicon Doped with Boron

Cheng Guangxu, Chen Kunji, Zhu Yuping, Xia Hua and Zhang Xingkui

(Center of Material Analysis and Laboratory of Solid State Microstructures,  
Nanjing University, Nanjing 210008, P. R. C.)

Qi Jianbang and Wang Conghe

(Department of Physics, Chinese University, Hong Kong)

### Abstract

The microsize of silicon material, e.g. the average distortion energy  $U$  per bond, rms bond-angle deviation have been quantitatively studied. Some of the microstructure information of doping boron complex in amorphous silicon have been provided by the change of the TO-like mode relative to the single crystal in Raman spectra. The reliable data and parameters for crystallite silicon can be offered during the process of the crystallization.

**Key words** Crystallite, Raman spectra