

晶粒尺寸分布对纳米晶硅薄膜 喇曼散射谱的影响*

许怀哲 朱美芳 韩一琴 侯伯元

(中国科学技术大学研究生院 北京 100039)

摘要 用热丝助化学汽相反应法沉积了 nc-Si:H 薄膜,测量了它的喇曼散射谱,由透射电子显微镜直接测量了晶粒的大小和分布.应用声子强限制模型和球形粒子假设,并考虑到纳米晶粒的分布对样品的喇曼散射谱进行了拟合.结果表明,在考虑到纳米粒子的尺寸分布后,采用指数权重函数比采用高斯型权重函数更接近于实验测量的喇曼谱.

PACC: 7830, 7360F, 7820

1 引言

在纳米晶硅材料中,由于光学声子的空间限制效应,喇曼谱相对于单晶体材料发生红移,同时伴随着谱线的非对称展宽,晶粒尺寸越小,这种效应越明显.在理论上,Richter^[1]等提出了联系喇曼谱的红移和展宽与纳米晶粒体平均尺寸之间关系的经验模型.Campbell^[2]等发展了这一模型,他们假设晶粒的形状为球状,柱状或板状,采用三种权重函数, $\sin ar/\alpha$, $\exp(-ar/L)$ 及 $\exp(-ar^2/L^2)$ 计算了样品的喇曼谱,并与 X 射线衍射实验结果进行了比较,发现采用高斯权重函数(即波函数振幅在晶粒的边界为 $e^{(-4\pi^2)} \cong 0$)和球状假设计算的结果与实验数据符合的较好.这一模型后来被称为声子强限制模型,并被广泛地用于研究纳米晶硅^[3,4]薄膜,多孔硅^[5~7]及纳米锗^[8,9]薄膜的喇曼谱和计算纳米晶粒的大小.然而,在 Campbell^[2]等人的模型中,晶粒尺寸的分布对喇曼谱的影响被忽略了.实验表明,纳米晶薄膜构成中并非只有一种晶粒尺寸,纳米晶粒尺寸不均匀,具有一定的分布.

本文用热丝助化学汽相反应法沉积了 nc-Si:H 薄膜,测量了它们的喇曼散射谱,并由透射电子显微镜观察法测量了晶粒的大小分布.应用声子强限制模型和球形粒子假设,并考虑到纳米晶粒的分布对样品的喇曼散射谱进行了拟合.结果表明,在考虑到纳米粒子的尺寸分布后,采用高斯型权重函数拟合的喇曼谱比实验测量的喇曼谱窄很多,而且峰位的移动也小很多.在保持近刚性边界条件不变的条件下,用指数权重函数拟合的结果与实验符合的非常好.

* 本工作得到国家博士后科学基金、中国科学技术大学研究生院院长基金的部分资助

许怀哲 男,1963年生,博士后,主要从事半导体薄膜的制备和特性研究及低维半导体结构中的电子输运特性研究

朱美芳 女,1940年生,教授,长期从事半导体物理的教学和非晶半导体薄膜低温输运特性的研究

1996年8月12日收到初稿,1996年12月18日收到修改稿

2 实验

nc-Si:H 薄膜是采用热丝化学汽相沉积 (Hot Wire Chemical Vapor Deposition, HWCVD) 方法制备的, SiH_4 和 H_2 的混合气体被高温热丝分解后扩散到衬底表面反应生成硅薄膜. 实验中采用 $\text{SiH}_4 : \text{H}_2 = 1 : 1$ 的混合气体, 钨丝和衬底温度分别为 2000°C 和 300°C , 衬底钨丝间的距离为 $4 \sim 6\text{cm}$, 沉积气压变化范围为 $1 \sim 65\text{Pa}$. 衬底采用 $\text{Si}(100)$ 片和 1059 玻璃片, 热丝采用直径为 0.4mm 的钨丝, 沉积系统的背景真空度为 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 样品厚度为 $0.7\mu\text{m}$. 用于 TEM 观察的样品是用利器将薄膜从衬底上直接刮下经减薄处理而成. Raman 散射谱是采用 45° 角背散射结构, 用 Ar^+ 激光的 457.9nm 线在 spex1403 喇曼谱仪上获得的.

3 理论分析

对于理想的单晶材料, 声子的波函数是平面波, 由动量选择定则规定只有 Γ 点附近的光学声子参与喇曼散射. 当晶粒尺寸减小或晶体中存在缺陷时, 由于光学声子的局域化而导致的动量弛豫将使其它声子参与散射过程. 根据 Richter^[1] 等人的模型, 在无限大晶体中, 波矢为 q_0 的声子的波函数可以表述为:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r})e^{-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \quad (1)$$

其中 $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ 具有晶格的周期性. 而在直径为 L 的微晶中, 声子的波函数被部分地限制在微晶粒中, 声子的波函数为:

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{r}, L)\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})u(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (2)$$

其中 $W(\vec{r}, L)$ 为声子的权重函数.

为了计算晶粒的有限大小对喇曼谱的影响, 对 Ψ' 进行 Fourier 展开.

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3q C(\vec{q}_0, \vec{q})e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (3)$$

Fourier 系数 $C(\vec{q}_0, \vec{r})$ 给出了散射过程中具有不同 q 的声子的参与几率.

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}_0) \cong \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

微晶的波函数为中心在 $\vec{q}_0$ 的波矢为 $\vec{q}$ 的波函数的叠加. 对于单声子喇曼谱, 假设 $\vec{q}_0 = 0$, 则一级喇曼散射谱强度 $I(\omega)$ 为:

$$I_w \cong \int \rho(L) \int \frac{d^3q |C(0, q)|^2}{(\omega_0 - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} dL \quad (5)$$

其中 $\rho(L)$ 为纳米晶粒的分布函数; Γ_0 为体材料喇曼峰的展宽与测量仪器展宽的和. $\omega(q)$ 为布里渊区中心附近声子的色散关系^[10]. 由于晶粒的尺寸大于晶格常数很多, 采用 $\omega^2(q) = A + B\cos(\pi q/2)$, 其中 $A = 1.714 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 和 $B = 1.000 \times 10^5\text{cm}^{-2}$, $\omega_0 = 520.5\text{cm}^{-1}$, q 以 $2\pi/2$ 为单位. 为了简化计算, 采用球形 Brillouin 区近似并假设声子色散关系各向同性. 这一假设是合理的, 因为只有 Brillouin 区中以 Γ 点为中心的一小部分对散射有贡献.

4 结果与讨论

纳米晶粒的分布是由透射电子显微镜观察法获得. 用电镜测量粒径的方法是首先尽量多拍有代表性的纳米颗粒形貌像, 然后由这些电镜照片来测量粒径, 求出纳米晶粒的粒径或

等当粒径,画出粒径与不同粒径下的颗粒数的分布图,图 1 是 HW053 样品的晶粒尺寸分布.我们对晶粒的分布进行了理论拟合,发现晶粒的大小遵从下列 Log-Normal 分布函数^[11]:

$$d\rho(L) = \frac{1}{L \sqrt{2\pi \ln^2 \delta}} \exp\left[-\frac{(\ln L - \ln L_0)^2}{2 \ln^2 \delta}\right] dL \quad (6)$$

其中

$$\ln L_0 = \sum_i n_i \ln L_i / \sum_i n_i, \quad \ln \delta = \left[\sum_i n_i (\ln L_i - \ln L_0)^2 / \sum_i n_i \right]^{1/2} \quad (7)$$

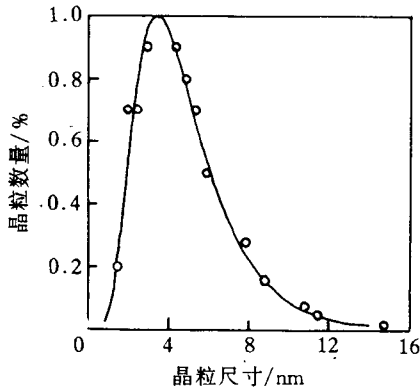


图 1 nc-Si:H 样品中纳米晶粒的分布图
实线为 Log-Normal 函数拟合的曲线.

L_0 和 δ 分别称为统计中值 (statistical median) 和几何标准偏差 (the geometric standard deviation). 当 $\ln \delta \rightarrow 0$ 时, 方程 (8) 趋近于高斯分布函数. 图 1 中实线为理论拟合结果, 拟合中取 $\Gamma_0 = 4.0 \text{ cm}^{-1}$, 最佳拟合给出 $L_0 = 8 \times a_0$, $\delta = 3 \times a_0$, 其中 $a_0 = 0.5438 \text{ nm}$ 为硅金刚石结构晶格常数. 对于 Log-Normal 分布, 晶粒的算数平均值 $\bar{L}_a$ 为^[11]:

$$\bar{L}_a = \exp(\ln L_0 + \frac{1}{2} \ln^2 \delta) \quad (8)$$

而分布曲线中峰值对应的颗粒尺寸 $\bar{L}_{\text{mode}}$ 为^[11]:

$$\bar{L}_{\text{mode}} = \exp(\ln L_0 - \ln^2 \delta) \quad (9)$$

通常人们将分布曲线中峰值对应的颗粒作为平均粒径^[12], 对 Log-Normal 分布, $\bar{L}_a$ 和 $\bar{L}_{\text{mode}}$ 二者是十分不同的.

不同的.

我们用了三个参数描述喇曼谱的线型, 中心频率相对于 c-Si 的移动 $\Delta\omega$, 半高宽 Γ , 和不对称系数 Γ_a/Γ_b , Γ_a 和 Γ_b 分别为喇曼谱峰的低能边和高能边半高宽. 首先采用高斯权重函数和算术平均晶粒尺寸及分布曲线中峰值对应的颗粒尺寸对实验测量的喇曼谱进行了拟合, 结果如图 2 中的虚线和点画线所示. 图 2 中实线为实验测量的样品的喇曼散射谱扣除非晶成分后的剩余部分. 非晶成分的峰位取在 480 cm^{-1} 附近, 采用 Gaussian 线型并扣除本底的贡献. 拟合中选用的权重函数及其傅里叶变换系数分别为:

$$W(r, L) = \exp(-8\pi^2 r^2 / L^2), \quad |C(0, q)| \propto L^3 \exp(-L^2 q^2 / 32\pi^2) \quad (10)$$

可以看出, 采用算术平均晶粒尺寸比采用分布曲线中峰值对应的颗粒尺寸更接近实验结果. 因此, 喇曼谱的拟合中应使用算术平均值, 而不是分布曲线中峰值对应的颗粒尺寸. 换句话说就是由喇曼谱求的平均晶粒尺寸为算术平均晶粒尺寸, 而不是分布曲线中峰值对应的颗粒尺寸.

采用高斯权重函数和晶粒分布对样品的喇曼谱拟合如图 3 所示, 图中实线为实验测量的样品的喇曼散射谱扣除非晶成分后的剩余部分, 虚线为拟合的结果. 由图 3 可以清楚的看出, 考虑晶粒的大小分布后, 采用高斯权重函数拟合的喇曼谱比实验测量的喇曼谱窄很多, 而且峰位的移动也小很多. 表明在考虑晶粒的大小分布后仍选用高斯权重函数是不合理的. 在保持近刚性边界条件不变的条件下, 尝试用指数权重函数重新对实验结果进行了拟合. 拟合中选用的权重函数及其傅里叶变换系数分别为:

$$W(r, L) = \exp(-4\pi^2 r/L), \quad |C(0, q)| \cong L^3/(16\pi^4 + q^2 L^2)^2 \quad (11)$$

用指数权重函数拟合结果如图 3 中点划线所示. 可以明显的看出, 对于氢化纳米晶硅薄膜, 采用指数权重函数拟合的结果与实验符合的非常好. 表明在考虑晶粒的大小分布后, 指数权重函数是合理的.

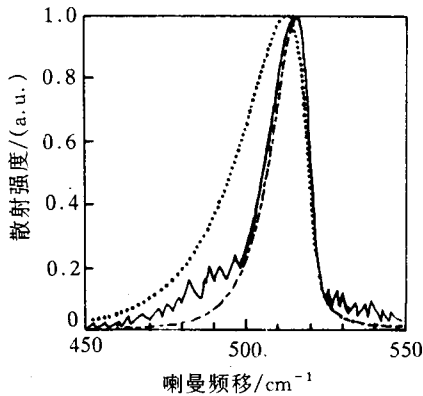


图 2 nc-Si:H 样品喇曼光谱

实线为测量谱线,

虚线为用晶粒的算术平均尺寸拟合的谱线,

点划线为用晶粒分布峰位对应尺寸拟合的谱线.

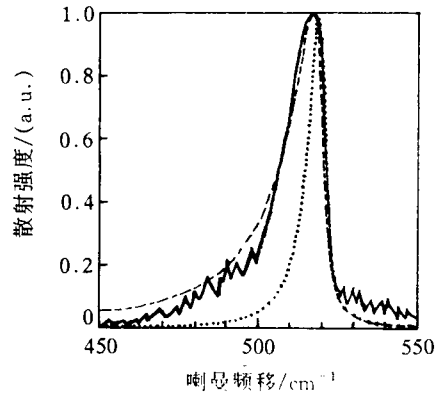


图 3 nc-Si:H 样品喇曼光谱

实线为测量谱线,

虚线为用高斯函数权重函数拟合的谱线,

点划线为用指数函数权重函数拟合的谱线.

前人^[13,14]的研究表明, 在氢化纳米晶硅薄膜中, 晶粒尺寸的减少伴随着晶格的膨胀, 即平均晶格常数随晶粒尺寸的减小而增大, 所以相对于单晶硅材料, 这些微晶中存在着应变. 在分析喇曼谱时, 除了考虑由晶粒变小引起的声子空间限制效应外, 还应计及由晶格膨胀引起的应变效应. 前者导致光学声子能量的红移和非对称展宽, 后者则主要表现在喇曼峰的移动. 最近, Xia^[3]等人将 nc-Si:H 的喇曼谱分解为三个峰的叠加, 分别来自于非晶成分 ($\sim 480.0\text{cm}^{-1}$), 近表面原子的贡献 ($505\sim 509\text{cm}^{-1}$) 和纳米晶核的贡献 ($512\sim 517\text{cm}^{-1}$), 表面原子的贡献由声子强限制模型和弹性应力决定. 在 Xia 等人的工作中, 晶粒分布对喇曼谱的影响同样没有考虑, 他们采用晶粒的平均尺寸和高斯权重函数对喇曼谱进行了拟合. 我们用指数权重函数和 Log-Normal 晶粒分布函数, 在保持平均尺寸不变的情况下, 通过不断的调节晶粒分布的宽度, 我们同样可以得到了与实验符合较好的拟合. 由于文献[3]中没有给出晶粒的分布, 我们无法判断拟合的晶粒分布的正确性. 但是, 我们认为要正确的拟合实验测量的喇曼谱, 必须考虑晶粒的分布和选择合适的权重函数.

5 结论

本文用热丝助化学汽相反应法沉积了 nc-Si:H 薄膜, 测量了它的喇曼散射谱, 并由透射电子显微镜观察法测量了晶粒的大小分布. 应用声子强限制模型和球形粒子假设, 并考虑到纳米晶粒的分布对样品的喇曼散射谱进行了拟合. 发现 (1) 不考虑晶粒的分布, 采用高斯权重函数对实验所得喇曼谱进行拟合得到的晶粒尺寸为晶粒的算术平均尺寸, 而不是人们通常所使用的平均尺寸, 即电镜测量的尺寸分布图中峰值对应的颗粒尺寸. (2) 在考虑了

晶粒的尺寸分布后,与高斯函数型权重函数拟合相比,指数型权重函数拟合更符合实验结果.

参 考 文 献

- [1] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.*, 1981, **39**: 625.
- [2] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, 1986, **58**: 739.
- [3] H. Xia, Y. L. He, L. C. Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 6705.
- [4] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto *et al.*, *Phys. Rev.* 1993, **B48**: 2827.
- [5] 王晓平,赵特秀,刘磁辉,等,发光学报, 1995, **16**: 113.
- [6] Z. Sui, P. P. Leong, L. P. Herman *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **60**: 2086.
- [7] M. Yang, D. M. Huang, P. H. Hao *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 651.
- [8] T. Kanata, H. Murai and K. Kubota, *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**: 969.
- [9] M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 2692.
- [10] R. Tubino, L. Piseri and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**: 1022.
- [11] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**: 2200.
- [12] 张立德,牟季美,《纳米材料科学》,辽宁科学技术出版社,1994, 94.
- [13] L. C. Wang, D. Feng, Q. Li *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, 1992, **4**: L509.
- [14] S. Veprek, F. A. Sarott and Z. Iqbal, *Phys. Rev.*, 1987, **B36**: 3344.

Large Effects of Nanocrystal Size Distribution on Raman Scattering Spectra of nc-Si : H Films

Xu Huaizhe, Zhu Meifang, Han Yiqin and Hou Boyuan

(*The Graduate School at Beijing, University of Science and Technology of China,*
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Received 12 August 1996, revised manuscript received 18 December 1996

Abstract nc-Si : H films have been deposited by hot wire chemical vapor deposition (HWCVD) technique. The nanocrystal size distribution in these films have been directly measured by transmission electron microscopy (TEM) observation. By using the strong phonon confinement model and assuming the nanocrystals have spherical shape, the Raman spectra of these films have been fitted with different phonon weighting functions after considering the size distribution. It is shown that the calculated spectra with the exponential function are in better agreement with experimental data than those with Gaussian weighting function.

PACC: 7830, 7360F, 7820