

氯化 and 氢化的无定形硅的 拉曼谱和红外谱

汪兆平 韩和相 李国华 赵学恕

(中国科学院半导体研究所)
1983年10月26日收到

本文报道氯化 and 氢化的无定形硅 ($a\text{-Si:H:Cl}$) 样品的拉曼谱和红外谱的测量结果。样品是在 H_2 和 SiCl_4 混合气体中用辉光放电方法淀积在晶体硅 ($c\text{-Si}$) 衬底上的。实验上观察到无序激活的诸声子模式和氢感应的各 Si-H 键的振动带。此外,还观察到 Si-Cl 键和 Si-O 键的振动带。我们识别,在 600cm^{-1} 处的峰是 SiCl_4 键的反对称的拉伸振动; 540cm^{-1} 处的峰是 SiCl_4 键的拉伸振动和 SiCl_4 键的对称拉伸振动模式的叠加。在 795cm^{-1} 处的峰与氧的沾污有关,与氯的引入无关。

一、引 言

继 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-Si:H:F}$ 材料之后, $a\text{-Si:H:Cl}$ 材料的研究也逐渐引起了人们的兴趣。最近,中国科技大学物理系的一个小组^[1,2]和法国国家科研中心固体物理所的一个小组^[3-5]报道了关于这种材料的红外振动谱研究的详细结果。除了熟知的 Si-H 键的振动带外,他们还观察到一些 Si-Cl 键的振动带。尽管在这些振动带的识别上还存在不同的看法,但他们的研究结果一致表明,氯也可以和氢、氟一样,在 $a\text{-Si}$ 网络中起饱和悬键的作用。并且证明, $a\text{-Si:H:Cl}$ 材料的热稳定性比 $a\text{-Si:H}$ 材料要好。加之,容易获得高纯、价廉的 SiCl_4 原材料,使得 $a\text{-Si:H:Cl}$ 有可能成为制作太阳能电池的一种新材料。

从振动谱的研究,我们可以识别各种 Si-Cl 键的组态。但到目前为止,所发表的关于 $a\text{-Si:H:Cl}$ 材料振动谱的研究资料都是红外谱的。本文首次报道了关于 $a\text{-Si:H:Cl}$ 材料的拉曼谱的实验结果。观察到了无序激活的诸声子模式,以及 Si-H 键和 Si-Cl 键的振动带。并与红外谱的测量结果比较,给出了各个振动带的识别。

二、实验和结果

$a\text{-Si:H:Cl}$ 样品是用辉光放电方法在 H_2 和 SiCl_4 混合气体中制备的。材料制备的详细已在别处发表^[6]。衬底用单晶 Si 片。衬底温度为 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 。膜的淀积速率约为 $0.3\mu\text{m}/\text{小时}$,膜厚为 $1\text{--}3\mu\text{m}$ 。根据俄歇电子能谱和 XPS 的测量结果,典型的 Cl 含量约为 $3\text{--}5\text{at.}\%$ 。当衬底温度 $T_s \leq 400^\circ\text{C}$ 时,在拉曼谱中未观测到晶态 Si 的 520cm^{-1} 的

峰,证实膜确是无定形的。

拉曼光谱用 JY-T800 型激光拉曼光谱仪测量,采用 180° 背散射组态。实验测量装置的方框图如图 1 所示。光源是 Ar 离子激光器的 $5145 \text{ \AA}$ 线,激光功率约 $100\text{--}200\text{mW}$ 。为了避免激光辐照的热效应^[7],使用了柱面透镜。红外透射谱是用 PERKIN-ELMER 599B 型双光束红外光谱仪测量的,在参比光束的光路中放置一片未淀积膜的单晶 Si 衬底片作为参比片。

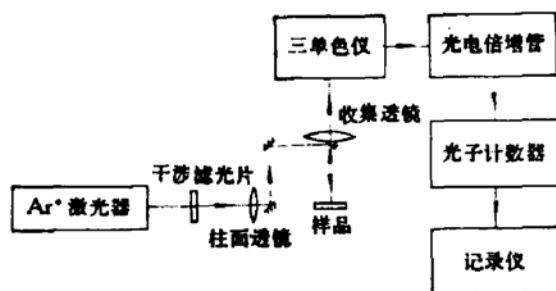


图 1 拉曼光谱测试装置的方框图

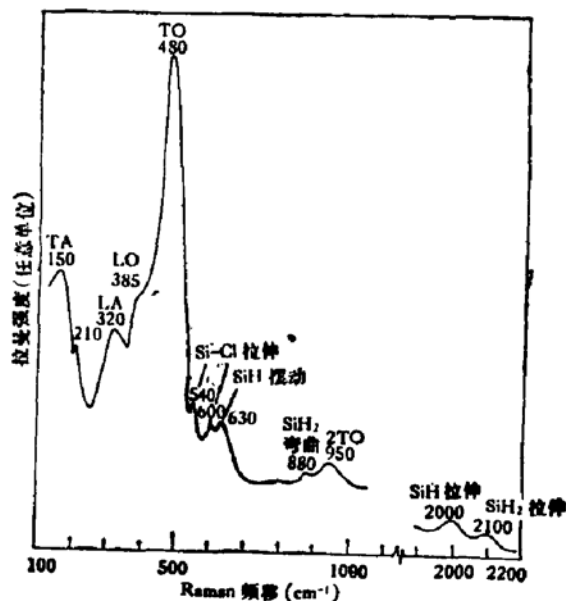


图 2 a-Si:H:Cl 样品的拉曼光谱

图 2 是 a-Si:H:Cl 的拉曼光谱。图中标明了各个峰对应的频率(以 cm^{-1} 为单位)及其识别。对晶体 Si,一级拉曼谱仅仅光学模是拉曼活性的。但在无定形材料中,由于长程无序,动量选择定则弛豫了,其它一级拉曼声子模式也可以观察到。由于四面体配位的短程有序仍然大体上保持,一般认为,其一级拉曼谱反映声子态密度谱,并且无定形材料的声子态密度谱就是相应的晶态材料的声子态密度谱的加宽。因此,除了在 480cm^{-1} 处的 TO 模式和 950cm^{-1} 处的 2TO 模式外,还观察到在 150cm^{-1} 处的 TA 模式,在 320cm^{-1} 处的 LA 模式和在 385cm^{-1} 处的 LO 模式。这些结果类似于 a-Si:H 材料中的结果^[8]。详细情况如图 3 所示。为了比较,在图 3 中也给出了在类似条件下制备的 a-Si:H 膜的拉曼谱以及单晶 Si 的声子态密度谱^[9]。此外,在 210cm^{-1} 处还有一个弱峰。Shen 等^[10]用傅里叶变换红外光谱仪对 a-Si 和 a-Si:H 材料中的这一结构作了详细研究。他们发现这个峰的强度随着 H 的浓度的增加而迅速增强,并且指出,这个峰可能与在 HSi-Si₃ 组态中的 Si-Si 键的振动有关。在图 2 中还出现熟知的 Si-H 键的振动模式:在 2000cm^{-1} 处的 SiH 拉伸振动模式,在 2100cm^{-1} 处的 SiH₂ 拉伸振动模式,在 880cm^{-1} 处的 SiH₂ 弯曲振动模式和在 630cm^{-1} 处的 SiH 摆动模式。除此以外,在 540cm^{-1} 和 600cm^{-1} 处还出现两个弱峰。它们在 a-Si:H 样品中没有出现(见图 3)。我们推断,它们与 Si-Cl 键的振动有关。将在下一节中进一步讨论。

图 4 是相应样品的红外透射谱。图上标明了各个吸收带的频率(以 cm^{-1} 为单位)及

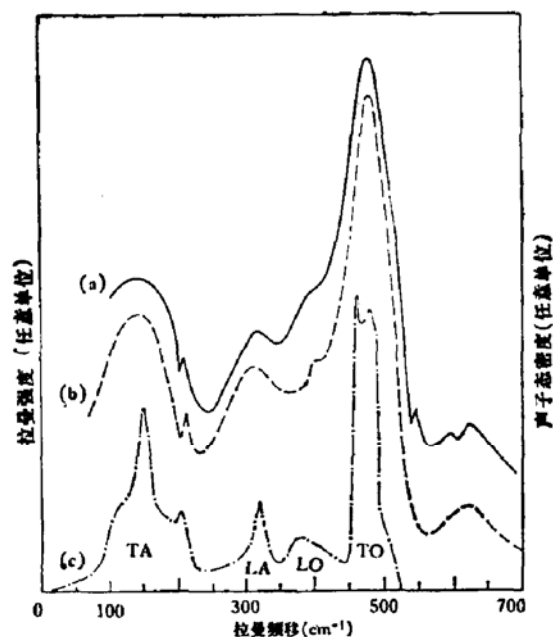


图3 (a) a-Si:H:Cl 样品的拉曼谱 (b) a-Si:H 样品的拉曼谱
(c) c-Si 材料的单声子态密度谱

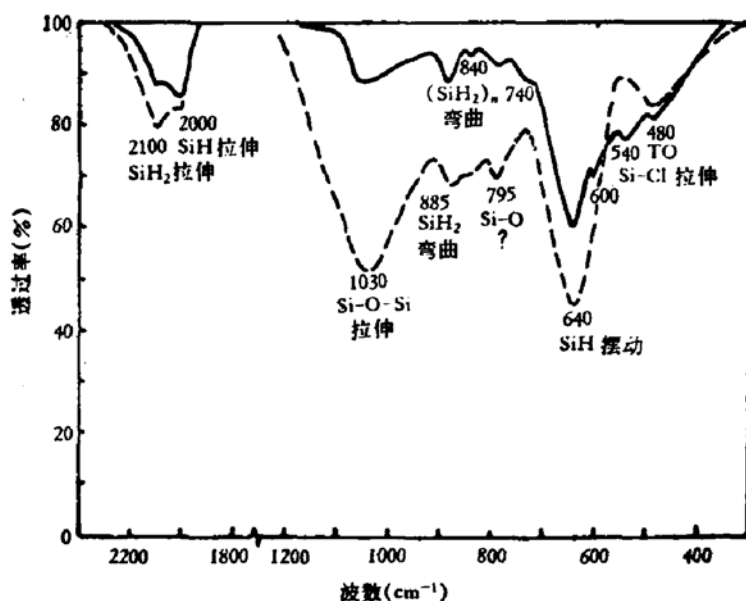


图4 a-Si:H:Cl 和 a-Si:H 样品的红外透射谱

其识别。除了熟知的 Si-H 键的摆动,弯曲和拉伸振动模式外,在拉曼谱中观察到的 Si-Cl 键的拉伸振动模式也出现了。此外,在 480cm^{-1} 处的弱吸收带是在晶体 Si 中红外非活性的 Si-Si 键的 TO 振动模式。在 740cm^{-1} 处有一吸收肩,在相应的 a-Si:H 样品中没有出现,它可能与 Cl 的引入有关。在 1030cm^{-1} 和 795cm^{-1} 处的吸收带可能与 Si-O 键的振动有关。将在下一节中进一步讨论。

三、讨 论

在 $a\text{-Si:H:Cl}$ 样品的拉曼谱和红外谱中, 在 540cm^{-1} 和 600cm^{-1} 处有两个弱峰, 在相应的 $a\text{-Si:H}$ 膜中这两个峰都没有出现. Chevallier 等^[5]用氘代替氢制备的 $a\text{-Si:D:Cl}$ 膜中也观察到了这两个峰, 并且峰的频率不变, 而其它与 Si-H 键振动有关的红外吸收峰的频率都降低到 $1/\sqrt{2}$. 许存义等^[11]对他们的 $a\text{-Si:H:Cl}$ 膜作了在 400°C 下的热退火试验. 退火后, 各 Si-H 键的吸收峰的强度都明显下降, 而这两个峰的强度基本不变. 膜的 Cl 含量在热退火前后也未发现变化. 这些实验结果表明, 这两个吸收峰仅与 Si-Cl 键有关, 而与氢无关. Lucovsky^[12]系统地研究了一系列 $\text{SiH}_i\text{X}_{3-i}$ (X 为氢、卤素等元素) 型分子的 SiH_i ($i = 1, 2, 3$) 键的拉伸振动频率与 Sanderson^[12] 定义的原子的电负性和 $\Sigma\text{SR}(R_i)$ 之间的关系, 发现它们之间有线形关系. 将此经验关系推广到 Si-Cl 键的拉伸振动频率的情况, 我们得到图 5 所示的结果. 由线性关系外插得到的在 $a\text{-Si:Cl}$ 材料中的 SiCl 拉伸振动和 SiCl_2 对称拉伸振动频率接近相等, 而 SiCl_2 键的对称和反对称拉伸振动频率差别较大. 这是由于 Cl 原子的质量比 Si 原子的质量大, 造成 SiCl_2 键的对称和反对称拉伸模式的较大分裂. 理论计算结果^[5,13]也给出与此一致的结论 (参考表 1). 由于 SiCl 键的拉伸振动和 SiCl_2 键的对称的拉伸振动频率接近, 而光谱讯号又较弱, 所以在光谱测量中很难区别开来. 我们识别, 在 600cm^{-1} 处的峰是 SiCl_2 键的反对称拉伸振动模式, 而 540cm^{-1} 处的峰是 SiCl 键的拉伸振动与 SiCl_2 键的对称拉伸振动模式的叠加. Chevallier 等^[5]识别这两个峰分别是 SiCl_2 键的反对称和对称的拉伸振动模式. 其根据是依赖于样品制备条件, 这两个峰总是同时出现或消失, 因而推断它们是同一组态的两种振动模式. 然而, 我们的实验结果, 中国科学技术大学小组的实验结果^[1,11], 甚至 Cherallier 先后发表的实验结果^[3-5], 恰恰说明并非这样的情况. 540cm^{-1} 的峰在所有样品中都观察到了, 而 600cm^{-1} 处的峰在某些样品中^[2-4]并未观察到, 正说明这两个峰并非完全起源于同一组态的两种振动模式.

表 1 Si-Cl 键的拉伸振动频率 (cm^{-1})

SiCl 拉伸	SiCl_2 对称拉伸	SiCl_2 反对称拉伸	数 据 来 源
540	540	600	拉曼和红外谱, 本工作
525	520	571	原子电负性关系, 本工作图 5
508	500	580	集团模型计算, 参考 [13]
565	564	609	硬离子模型计算, 参考 [5]

在图 4 所示的红外透射谱中, 在 740cm^{-1} 和 795cm^{-1} 处分别有一肩或峰结构. 许存义等^[11]认为这两个峰是由于 $(\text{SiH}_2)_n$ 和 SiH_2 键中的一个氢原子被 Cl 原子取代后的弯曲振动模式. 由于 Cl 原子的质量比氢的大, 使吸收峰向低频方向移动. Chevallier 等^[5]也认为它们是与 HSiCl 组态有关的振动模式. 他们把 Si-H 键拉伸振动频率与替代原子的电负性和之间的线性关系推广到 Si-H 键摆动模式的情况下, 确定在 740cm^{-1} 处的峰是在 SiHCl_2Si 组态中的 SiH 键的摆动模式. 在我们的实验中, 发现在类似条件下制备的 $a\text{-Si:H}$ 材料中, 795cm^{-1} 的吸收峰也出现, 甚至比在 $a\text{-Si:H:Cl}$ 样品中的峰还要强

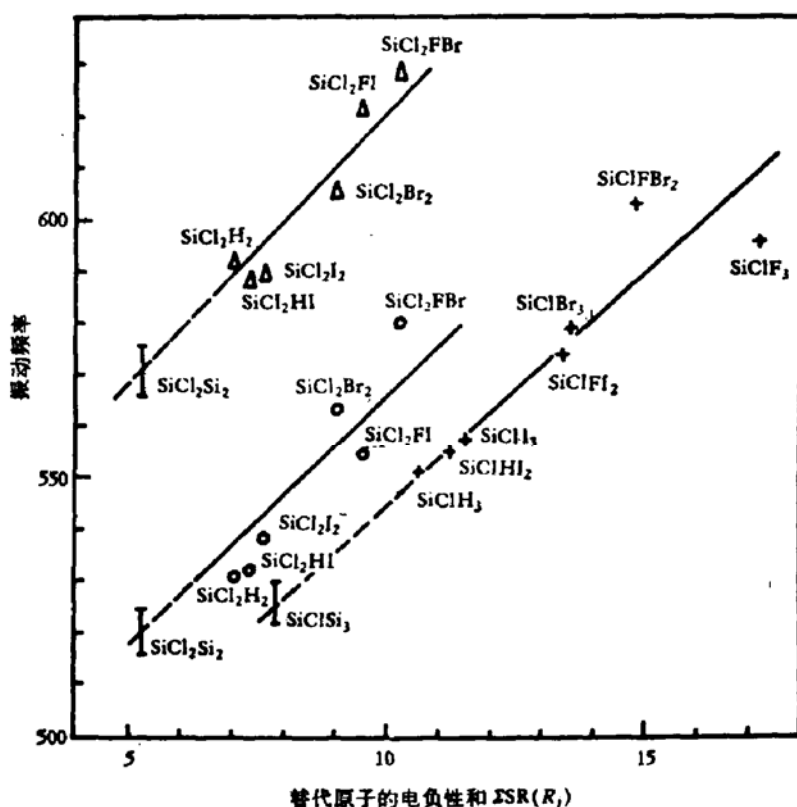


图5 Si-Cl 键的拉伸振动频率与替代原子的电负性之和的关系

(见图4)。因而我们推断, 795cm^{-1} 的峰与Cl的引入无关。在图4中, 在 1030cm^{-1} 处还有一个强而宽的吸收峰。这个峰在 $\alpha\text{-Si}:\text{O}:\text{H}$ 样品中早已观察到了^[14,15], 其强度和峰值位置依赖于氧的含量; 并被识别为 Si-O-Si 桥键的拉伸振动模式。我们发现在不同的样品之间, 795cm^{-1} 处的峰与 1030cm^{-1} 处的峰有相同的强度变化趋势, 说明 795cm^{-1} 的峰与氧的引入有关。最近 Lucovsky 等^[16]识别这个峰是 Si-O-Si 拉伸振动与 SiH_2 弯曲振动的强耦合模式。我们的样品制备系统是低真空系统(真空度 $\sim 1 \times 10^{-2}$ 托)。虽然在样品制备过程中没有故意引入氧, 但难免氧的沾污。根据俄歇谱的测量结果, 样品中常常含有 $\sim 1\text{at.}\%$ 的氧。在样品的红外谱中出现 1030cm^{-1} 处的强而宽的峰是另一证据。因此, 我们推断在 795cm^{-1} 处的峰与Cl的引入无关, 而与氧的沾污有关。这些作者^[13-15]还指出, 由于氧的引入还引起 Si-H 键的拉伸振动模式频率的位移。在我们的测量精度范围内未观察到这种现象。

孔光临和方容川同志对我们工作热情地给以大力支持, 刘昌灵同志帮助制备样品, 郑怀德同志帮助测量红外谱, 在此我们表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 许存义, 吴志强, 方容川, 金怀诚, 中国科学技术大学学报, 12(4), 50(1982).
- [2] Wu Zhigang, Xu Cunyi, Zhang Weiping and Fang Rongchuan, 10th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Tokyo, (1983).
- [3] S. Kalem, J. Chevallier, S. Al Dallal and J. Bourneix, *J. Physique*, 42, Suppl. 10, C4-361 (1981).
- [4] S. Kalem, J. Chevallier, S. Al Dallal and J. Bourneix, *J. Non-Cryst. Solids*, 51, 277 (1982).

- [5] J. Chevallier, S. Kalem, J. Bourneix and M. Vandevyver, *Physica*, **117B/118B**, 874 (1983).
- [6] Z. M. Chen, X. B. Liao and G. L. Kong, *Solar Energy Materials*, **7**, 149 (1982).
- [7] 汪兆平, 方容川, 梁培辉, 中国科学技术大学学报, **13**(1), 39(1983).
- [8] D. Bermejo and M. Cardona, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 405 (1979).
- [9] W. Weber, *Phys. Rev.*, **B15**, 4789 (1977).
- [10] S. C. Shen, C. J. Fang, M. Cardona and L. Genzel, *Phys. Rev.*, **B22**, 2913 (1980).
- [11] G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **29**, 571 (1979).
- [12] R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold Publ. Corp., New York, p. 15 (1960).
- [13] G. Lucovsky, *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, p. 87 (1980).
- [14] T. Imura, K. Vshita and A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L65 (1980).
- [15] J. C. Knights, R. A. Street and G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **35/36**, 279 (1980).
- [16] G. Lucovsky and W. B. Pollara, *Physica*, **117B/118B**, 865 (1983).

Raman and Infrared Spectra of Chlorinated and Hydrogenated Amorphous Silicon

Wang Zhaoping, Han Hexiang, Li Guohua and Zhao Xueshu
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The measurements and identification of Raman and infrared spectra of a-Si:H:Cl are reported. The samples were deposited on c-Si substrates by glow discharge in H₂ and SiCl₄ mixture. Some disorder activated phonon modes and Hydrogen induced vibrational bands of Si-H bonds have been observed. In addition the vibrational bands of Si-Cl and Si-O bonds have also been observed. We assign the band at 600 cm⁻¹ to the asymmetric stretching mode of SiCl₃ bonds, and the band at 540 cm⁻¹ to the superposition of stretching mode of SiCl bonds and symmetric stretching mode of SiCl₃ bonds. The band at 795 cm⁻¹ is related to the contamination of oxygen rather than the introduction of chlorine.