

a-Si:H 薄膜的磁场诱导红外光谱变化的研究

王 晓 航

(山东大学晶体材料研究所, 济南)

罗文秀 李建华

(山东大学化学系)

戴 国 才

(山东大学物理系)

1989年4月10日收到

本文研究了在磁场作用下 a-Si:H 薄膜的红外光谱的变化,发现了 2000cm^{-1} 硅氢振动模向 2100cm^{-1} 硅氢振动模的直接转变,并且在这种变化中键合氢的含量不变. 提出了 Si-H..... Si 弱耦合模型.

主题词 非晶硅 红外光谱 磁效应

一、引 言

由于氢在 a-Si:H 薄膜中的行为对材料的电学、光学性能很敏感,因此,氢在 a-Si:H 中的结合方式一直是人们十分关注的课题. 利用红外吸收技术研究硅氢结合形式已经积累了丰富资料. 从红外光谱中人们发现有三组频率范围相近的吸收带,相应为伸张振动、弯曲振动和摇摆振动,对这些吸收带和氢在材料中的结合方式或局域结构间的关系已经提出了多种解释^[1-7],然而各解释间尚存在分歧,特别是对于硅氢伸缩带的解释,至今没有公认合理的结论^[1-3,12]. 通过外场作用红外光谱的变化来研究 a-Si:H 薄膜,不仅发现了新的效应和现象^[3,7-9],为认识结构或建立模型提供了帮助,同时也有助于理解外界作用的机理. 然而所有的红外光谱测量均是在外界条件作用之后进行的,是一种亚稳态的测量^[7,8],而对于弛豫时间极短的非稳态的红外光谱情况则无法观察到. 至今尚未见这方面的报道.

本文首次将磁场引入 a-Si:H 薄膜样品的红外光谱测量. 在对样品施加磁场的同时测量红外光谱,发现了磁场诱导的非稳态硅氢伸缩振动带的变化,这对于伸缩带的重新认识、a-Si:H 的局域环境以及非稳态研究无异会有很大帮助.

二、实 验

实验用样品是由辉光放电法制备的^[10]。衬底温度 $T_s = 135^\circ\text{C}$ ，衬底材料为单晶硅片，膜厚为 $2\mu\text{m}$ 。

磁场是由通电线圈产生的交变磁场。磁场强度用高斯计测量。样品在加磁场的同时用 IR-408 型红外分光光度计测量红外光谱的变化。

图 1 为实验原理图。图 2 为不同磁场作用下样品红外光谱硅氢伸缩带的变化。

在样品测量过程中我们发现两个现象：① 磁场强度超过一定值(阈值) $\bar{B}_{\min} = 130\text{GS}$ 将引起红外谱变化,随着磁场强度增加变化逐渐增大,当变化到最大值时,磁场再增加,红外谱不再变化,此时磁场强度为 800GS (饱和值);② 在测量过程中如果突然切断磁场,则红外谱立刻回到初态 ($\bar{B} = 0$ 态) 即未加磁场的红外光谱状态。

我们也做了稳恒磁场下的实验,得到了与交流磁场作用后相同的结果,只是磁场强度的阈值和最大值不同,分别为 $\bar{B}_{\min} = 140\text{GS}$, $\bar{B}_{\max} = 260\text{GS}$ 。

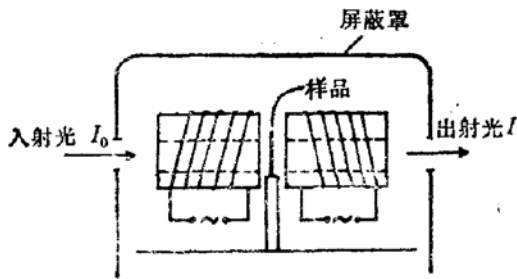


图 1 实验原理图

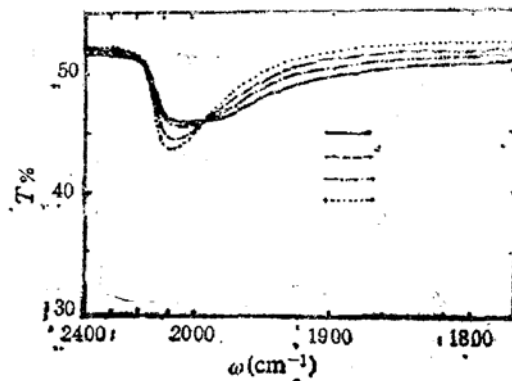


图 2 不同磁场作用下硅氢伸缩带变化的红外光谱图

— A: $B = 0\text{GS}$ - · - · - B: $B = 130\text{GS}$
 - - - C: $B = 320\text{GS}$ · · · · · D: $B = 800\text{GS}$

三、讨 论

从图 2 曲线 A 我们看到所测样品的初态在硅氢伸缩带中包含两个峰, 约在 2000cm^{-1} 和 2100cm^{-1} 。比较曲线 A 和 B 可看出谱线变化是一种跃变。随着磁场强度的增加, 曲线由 B 变到 D, 从变化趋势来看 2000cm^{-1} 峰逐渐变小的同时 2100cm^{-1} 峰逐渐增加, 而与 2000cm^{-1} 吸收峰相联系的基准线也在不断提高, 另外, 由于变化的最终位置是 2100cm^{-1} , 曲线 D 所示, 这说明谱带变化不是由于 2000cm^{-1} 峰向高波数平移的结果。从上分析我们推断出: 磁场诱导硅氢伸缩带的变化是由于位于 2000cm^{-1} 的硅氢振动模直接向 2100cm^{-1} 的硅氢振动模转变而导致的。

为分析变化过程中成键氢的含量, 我们将图 2 换算成键合氢的含量图 ($\alpha/\omega \sim \omega$)^[2]。如图 3。

从图 3 看出 2100cm^{-1} 峰的增加是以 2000cm^{-1} 峰减小为代价的, 变化过程中整个吸收带的面积保持不变, 亦即键合氢的含量不变。

从现象②可以说明磁诱导态是一种弛豫时间极短的非稳态, 当外场撤掉后极易恢复到稳态。

为解释磁诱导现象, 作以下定性分析。

我们注意到 Wagner 和 Beyer 有分析地指出^[12], a-Si:H 的 2000cm^{-1} 和 2100cm^{-1} 模分别对应于 SiH_x 在连续无规网络中和空洞内表面, 而不论 x 是几, 主要由环境区分。我们也认为 a-Si:H 中硅氢键合中心有两种不同的环境, 一种是硅氢键周围有硅悬挂键, 并与之耦合, 另一种是硅氢键周围无悬挂键。前者称为耦合态硅氢键, 后者称为无耦合硅氢键, 由于悬挂键的作用更耦合态的硅氢键长要比未耦合的硅氢键长较长, 这样, 耦合态的硅氢振动频率比无耦合态低。这里的耦合态硅氢键形式不同于三中心模型^[4], 是一种弱耦合作用, 实际上硅氢键与悬挂键的这种弱耦合作用已采用 ENDOR 技术观测到^[13], 从以上分析我们认为 2100cm^{-1} 对应无耦合态的硅氢振动模, 2000cm^{-1} 对应耦合态的硅氢振动模。

将具有自旋磁矩, 与硅氢键相耦合的悬挂键在磁场中的行为理解为小的磁针。实验中, 悬挂键由于磁场的作用偏向磁场方向, 磁场越大, 偏转越大, 当悬挂键脱离耦合区后硅氢键成为无耦合态, 此时磁场强度对应实验中的磁场阈值。当磁场强度再增加时, 更多数量的耦合态的硅氢键脱离耦合态, 这样无耦合硅氢键增多, 耦合态减少, 即 2000cm^{-1} 吸收峰减少的同时, 2100cm^{-1} 增大, 直到所有的耦合态的硅氢键全部去耦, 2000cm^{-1} 消失, 而 2100cm^{-1} 增为极大, 再增加磁场则不会有变化。若突然使 $B = 0$ 则悬挂键即刻回到耦合状态, 红外谱也回到初态。

用此模型还可以进一步认识硅氢键的局域环境。上面已经谈到了两种硅氢环境, 一种是周围无悬挂键, 另一种是有悬挂键, 还可以有其它形式的硅氢键环境^[2,4,5]。但在耦合态硅氢键的环境不应有未键合的氢存在, 因为, 从上面的分析, 若环境中存在未键合氢, 磁场作用下, 那些脱离耦合态的悬挂键就有可能与附近的未键合氢相结合, 成为新的硅氢键, 这样, 势必导致键合氢数目的增加, 而我们的实验中未观察到此现象。未键合氢则可能存在于 $\text{Si}\cdots\text{Si}$ 弱键空洞区域^[7,9]。

由于硅悬挂键对硅氢键的耦合作用比氢键^[6]中的耦合强, 因此, 耦合态硅氢振动频率要低于氢键中的硅氢频率, 若将氢键作用的硅氢键认为 2100cm^{-1} 振动模, 则我们提出的模型, 从以上分析来看不与解释 S-W 效应^[6]和光诱导效应^[7]模型相矛盾。

磁诱导机理和硅氢耦合态模型的定量计算有待进一步研究。

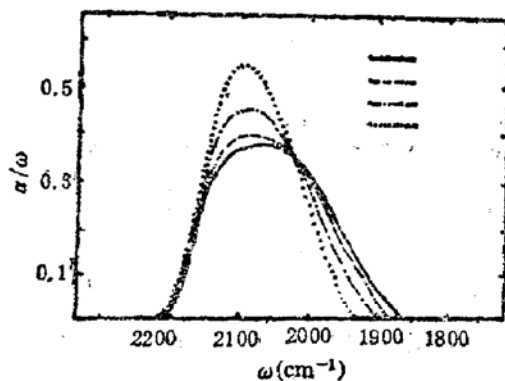


图 3 不同磁场下的 Si-H 含量图
 —— $B = 0\text{GS}$ --- $B = 130\text{GS}$
 $B = 320\text{GS}$ - · - · - $B = 800\text{GS}$

参 考 文 献

[1] M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, *Phys Rev.*, B16, 3556(1977).

- [2] H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kalbitzer, *Phys. Stat., Solid (B)*, **100**, 43(1980).
- [3] W. Paul, *Solid State Commun.*, **34**, 283(1980).
- [4] R. Fisch and B. C. Licciardello, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 889(1978).
- [5] M. E. Eberhart, K. H. Johnson and D. Adler, *Phys. Rev.*, **B26**, 3138(1982).
- [6] 秦国刚,孔光临,半导体学报,**9**,103(1988).
- [7] 章佩娴,谭翠玲,朱琼瑞,彭少猷,半导体学报,**4**,586(1983).
- [8] C. S. Hong and H. L. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 645(1986).
- [9] 罗文秀,戴国才,王小林,高勤,山东大学学报,**21**,118(1986).
- [10] 戴国才等,半导体学报,**6**,218(1985).
- [11] S. Yamasaky, *Solid State Commun.*, **50**, 9(1984).
- [12] H. Wagner and W. Beyer, *Solid State Commun.*, **48**, 7(1983).

Magnetic-Field-Induced IR Spectrum Change in GD a-Si:H Film

Wang Xiaolin

(*Institute of Crystal Materials, Shandong University*)

Luo Wenxiu, Li Jianhua

(*Department of Chemistry, Shandong University*)

Dai Guo Cai

(*Department of Physics, Shandong University*)

Abstract

The magnetic-field-induced IR spectrum change in GD a-Si:H is reported. The IR spectra of a-Si:H film were measured in alternating magnetic field. We found a shift from 2000cm^{-1} to 2100cm^{-1} depend upon the increase of the magnetic field strength. The threshold value of the magnetic field strength of the shift is 130GS, and the maximum value corresponding to the maximum shift 800GS. The magnetic-field-induced state is a non-steady-state with very short relaxation time, in which IR spectra changes is not dependent on the bonded hydrogen content. A simple model, Si-H...Si weak couple, is suggested.

Key words a-Si:H, IR spectra, Magnetic effect