

非晶半导体多层调制结构的喇曼研究*

程光煦 张杏奎 陈坤基

(南京大学现代分析中心南京) (南京大学固体所)

1987年2月18日收到

本文报道了用喇曼背散射对非晶半导体调制结构材料的研究。从TO峰的展宽和位移可得到相应材料的键角偏移及微晶晶粒尺度的计算,并着重研究了调制结构的喇曼谱,得到了一些明确的、有意义的结论,为进一步研究这类材料的结构提供了信息。

主题词: 喇曼谱研究,非晶半导体调制结构

一、引言

近16年来,人们花费了巨额从事非晶态硅(a-Si)的研制,但对它们的真正了解仍很少^[1],特别是近几年研制成的多层调制结构更为陌生。半导体材料对可见光是不透明的,光与物质的相互作用体积很小,因而使散射光很微弱,给研究这类物质带来了一定的困难,但采用背散射法进行研究可得到一些明确的有意义的结果。

二、实验

1. 样品的制备, a-Si:H/a-Si:N_x:H 多层调制结构由 r·f 辉光放电法,在反应室中周期性地改变 SiH₄ 和 NH₃ 反应气氛而获得。衬底采用 Corning 7059 玻璃,淀积速率约 1 Å/秒。在一组多层调制结构样品中保持 a-SiN_x:H 子层厚度为 60 Å,改变 a-Si:H 子层厚度由 10 Å—200 Å,样品总厚度保持 0.7 μm 不变。

2. 高反射率的非晶硅材料只能用背向散射,使产生的瑞利散射按原光路返回,以抑制瑞利线对喇曼线的干扰一般采用的光路配置如图1。样品由 5145 Å 或 4880 Å 波长的 Ar⁺ 激光照射。样品处的功率为 35—50 mW。背散射光由 SPEX 1403 Ramanlog System 采集,狭缝带通为 5 cm⁻¹,数据及谱图由 DATAM ETER Computer system 处理及显示。

三、实验结果与讨论

为了便于对 a-Si:H/a-SiN_x:H 调制结构膜的喇曼谱对照分析,我们首先分别对 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 的原膜(厚度~1 μm)进行了测量,它们的喇曼谱连同晶态硅的谱

* 为固体所微结构实验室的专题。

线一并表示于图 2 中。

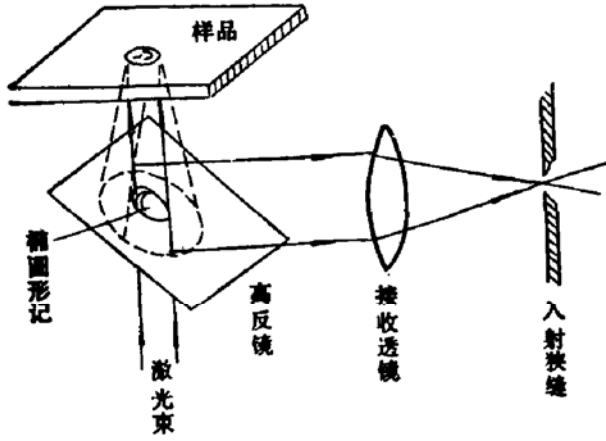
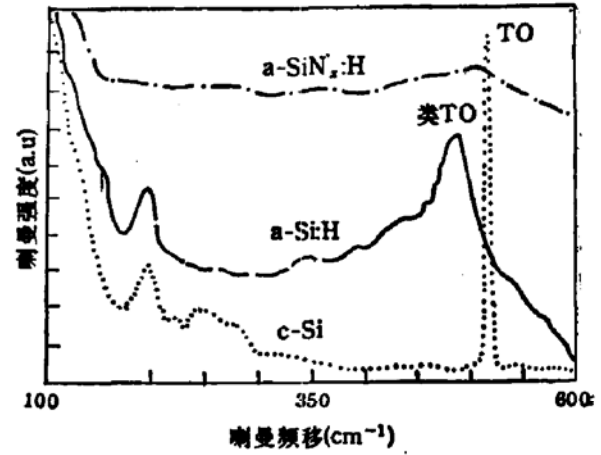


图 1 背散射光路配置图



(q)

图 2 a-Si:H, a-SiN_x:H 及 C-Si 的喇曼谱

由于非晶态硅膜不再具有长程有序，在所得喇曼谱中可明显看到，晶态硅中尖锐的 TO 峰不复存在，在 a-SiN_x:H 膜中在原来 TO 峰位置附近仅略有些隆起，在很宽的波数范围内基本上是平坦的，而在 a-Si:H 厚膜中 TO 峰附近呈现一个较宽的类 TO 峰。这个类 TO 峰的存在反映了无序网络结构中区保持了一定程度四面体的短程序的存在，不过键角和键长都有了一定的偏离，该材料中类 TO 峰向低波数偏移。根据 Beeman 等人的

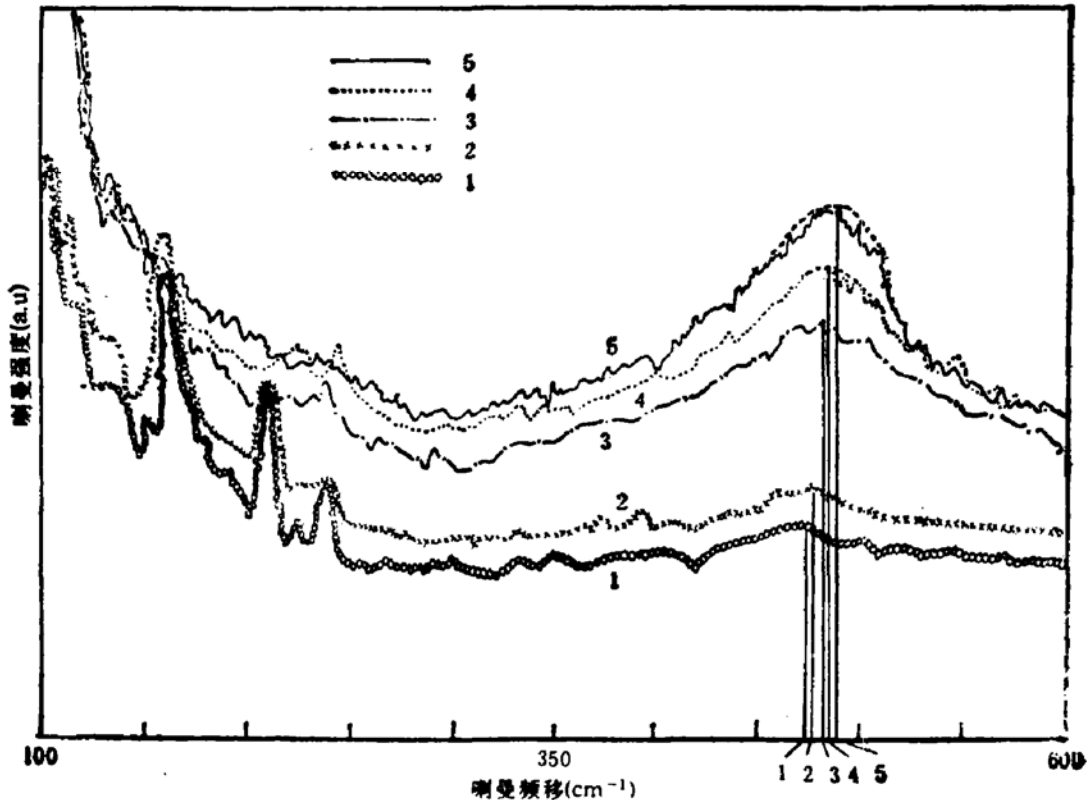


图 3 一组不同 a-Si:H 厚度的多层调制结构的喇曼谱

工作, a-Si:H 膜的类 TO 峰的峰宽 Γ 和均方键角偏离 $\Delta\theta_d$ 之间可有如下关系^[1]:

$$\Gamma = 15 + 6\Delta\theta_d \quad (\text{cm}^{-1})$$

Γ 的定义是类 TO 峰陡峭边(即图右边)半峰值宽的二倍。由图 2 中 a-Si:H 厚膜的喇曼谱可测得 $\Gamma \sim 56 \text{cm}^{-1}$, 相应的 $\Delta\theta_d \sim 6.8^\circ$ 。

我们又着重地测了一组不同 a-Si:H 单层厚度的 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层调制结构样品, 它们的喇曼谱示于图 3 之中, 其中编号 1—5 的谱线分别对应于 a-Si:H 单层厚度为 10 Å, 20 Å, 40 Å, 60 Å 及 100 Å, 而 a-SiN_x:H 层厚均为 60 Å 不变多层膜总厚度均为 0.7 μm 左右。从图 3 可以明显看到喇曼谱的形状结构和 a-Si:H 厚膜的谱线一致, 如前所述, a-SiN_x:H 厚膜的喇曼谱在类 TO 峰的波数范围内则是平坦的。因此, 有理由认为多层调制膜中的类 TO 峰将主要是 a-Si:H 层的贡献。根据图 3 测出的各个试样对应的类 TO 峰 2 位置, 峰宽 Γ 以及由此而计算所得的 $\Delta\theta_d$ 值列于表 1。

表 1

样品编号	谱线号	a-Si:H/a-SiN _x :H(Å)	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	类 TO 峰位置 (cm^{-1})	相对 520 cm^{-1} 位移	平均键角* 偏移 $\Delta\theta_d$
NSN-16	1	10/60	135	465	55	20
NSN-12	2	20/60	100	472	48	14.2
NSN-8	3	40/60	71	475	44	9.3
NSN-9	4	60/60	62	483	37	7.8
NSN-10	5	100/60	58	485	35	5.7

* 实际是均方键角偏移 (rms bond-angle deviation)

从这组不同层厚的样品的数据, 可明显看出以下的规律:

(1) 类 TO 峰的峰宽 Γ 随层厚的增加而变窄, 层厚在 100 Å 以上则趋向于厚膜的数值, 峰宽 Γ 和厚度的关系显示于图 4 之中。

(2) 类 TO 峰的峰位置随层厚的减小而向低波数方向有很微小的移动。

上述规律表明 a-Si:H/a-SiN_x:H 的界面对 a-Si:H 层内短程序有所影响。Si-N 的原子间距约为 1.7 Å^[2], 而 a-Si 中 Si-Si 原子间距约为 2.37—2.4 Å^[3], 相差甚大, 因而在界面附近的无序网络结构必将引入额外畸变, 键角的偏离必将比厚膜情况更大, 各个局域声子模的频率进一步弥散, 导致类 TO 峰峰宽变宽, 随着单层膜厚的增加, 这种界面影响自然逐渐减小直至趋向于厚膜极限的情况。类 TO 峰峰值位置的微小移动, 可能反映了界面层的影响不仅仅影响键角的偏离,

同时导致 a-Si:H 层内 Si-Si 原子平均键长的微小改变。此外, 要说明的是由于 a-SiN_x:H 层的贡献很小, 在本文分析多层调制结构喇曼谱时并未扣除, 有多大的影响将在进一步工

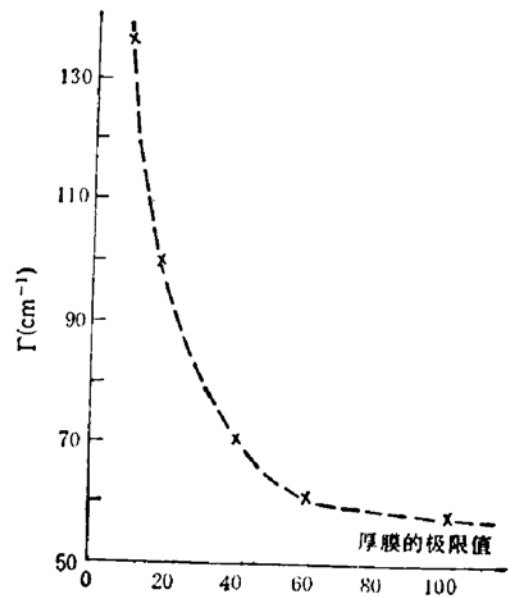


图 4 a-Si:H 层层厚与类 TO 峰峰宽的关系

作中探讨。至于层厚(a-Si:H)为 10 Å 及 20 Å 试样的喇曼谱可明显看到较低波数区域内出现几个峰(可能是对应的 LA 及 TA)为何在其它层厚较大的(样品相应的)谱中不出现,尚待进一步探讨。总之,利用喇曼散射可以方便得到有关多层调制结构中界面附近无序结构方面的重要信息。

测试工作中得到陈强的协助,在样品的研制工作中得到李志峰、杜家方、毛国民的帮助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. Beeman, R. Tsu, M. F. Thorpe. *Phys Rev.*, **B32**, 874 (1985).
- [2] N. Maley, J. S. Lannin, *J. Non-Cryst. Solids*, 75 469 (1985).
- [3] YOSHIO WASEDA The structure of non-crystalline materials liquids and amorphous solids, 161 Table 6-1, McGraw-Hill Inc, 1980.

Raman Research of Amorphous Semiconductor Modulated Structure

Chen Guangxu

(Center of materials Analysis, Nanjing University, Nanjing)

Zhang Xingkui and Chen Kunji

(Institute of Solids state, Nanjing University, Nanjing)

Abstract

Raman research of amorphous semiconductor modulated structure is introduced, which gives a certain quantity of angle disorder and the method of determining the size of crystallite from the frequency shift of TO-like peak. An emphasis is placed on the frequency spectra of modulated structures and some clear and definite conclusions are drawn.

KEY WORDS: Raman spectra research, Amorphous semiconductors, Modulated structure