

对氢化非晶硅薄膜 Raman 谱 TA 模的观测*

何 宇 亮

(南京大学物理系,南京,210008)

程 光 煦

(南京大学现代分析中心及固体微结构国家实验室,南京,210008)

1990年7月10日收到,1991年4月4日修改定稿

对 $a\text{-Si:H}$ 及 $\mu\text{C-Si:H}$ 膜的 Raman 散射谱的观测中, 出现了类 TA 模强度高于类 TO 模的情况。在非晶硅薄膜晶化过程中, 类 TA 模同样呈现出规则性的变化, 并可同 C-Si 一级声子谱的 TA 模精细结构对应起来。说明通过分析类 TA 模精细结构的变化, 同样可用来分析研究 $a\text{-Si:H}$ 膜中结构变化及其晶化过程的规律。

一、引言

在非晶态材料中, 由于波矢 k 概念的失效, 使其光跃迁的选择性不再像晶态材料中那样受到动量守恒定则的限制。所以, 非晶固态材料中所有的声子都可能参与 Raman 散射, 从而使非晶材料的 Raman 散射谱实际上可当成是其声子态密度谱。因而, 使用 Raman 散射技术可以获取非晶固体材料中有关振动谱的大量讯息。由于缺少长程有序性, 非晶固体中的有关振动模式可以看成是局域化了的, 然而这些局域化了的振动模式同样(如同晶态材料)能区分成键伸缩振动(称类 TA 局域模)和键弯曲振动(称类 TO 局域模)^[1]。所以, 非晶半导体的红外吸收谱及 Raman 散射谱能更直观的对应于其相应模式的振动态密度。

对于氢化非晶硅样品($a\text{-Si:H}$), 氢填充在无序网络中起了饱和悬挂键的重要作用。这不仅大大地改善了 $a\text{-Si:H}$ 膜的质量提高了它的光电性能, 还导致无序网络中键角畸变应力的松弛, 使其相应的振动吸收受到抑制。对 Raman 散射谱而言, 无序网络中氢的存在诱发了一些杂质吸收带, 它尤其对 TA 模作用最甚^[2]。通常惯用 Raman 散射谱中类 TO 模强度及其主峰位置的变化来研究非晶硅薄膜的结构特性及其在晶化过程中的变化规律^[3,4] ($a\text{-Si:H}$ 膜 TO 模峰位于 480cm^{-1} 处而 C-Si 为 521.5cm^{-1} 处)。这是由于 TO 模对应着光学声子的散射模式, 在 Raman 散射谱中理应 TO 模强度最甚。然而, 我们发现, 对某些非晶硅及微晶硅薄膜曾出现类 TA 模强度大于类 TO 模的反常

* 本课题为国家自然科学基金重大课题资助项目。

情况。此时,我们通过对类 TA 模强度及其主峰位置变化的分析同样可以得出薄膜的结构讯息及其在晶化过程中的变化情况。同时,它还能更敏感地反映出在网络结构中氢的键合性质的变化。

二、实验结果

使用我们惯用的方法,用改变在 PECVD 沉积系统中 r·f 射频功率的办法来促使薄膜由 $a\text{-Si:H} \rightarrow \mu\text{C-Si:H} \rightarrow p\text{C-Si:H}$ 转化^[5]。早期的工作,我们已研究了在 $a\text{-Si:H}$ 样品晶化过程中,膜中氢含量及 Si-H 键合形式的变化^[6]。本文我们使用 SPEX 1403 双单色 Raman 谱仪测量了系列硅薄膜样品的类 TA 模的规则变化。入射样品的 4880\AA 入射光功率不大于 50mW 。样品采用典型的室温背向散射几何配置,散射光讯号由制冷的 RCAC 31034 光电倍增管检测。整个扫描、步进、采集过程均由 DM1B 计算机控制,且暗计数在 10CPS 以下,杂散光在小于 20cm^{-1} 处其 $\Delta I/I < 10^{-11}$ 。实验结果经多次反复测量是重复可信的,其结果绘于图 2 中。

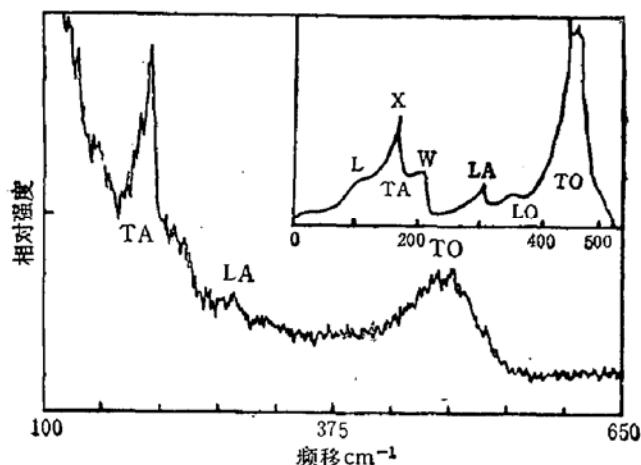


图 1 一个典型的 $a\text{-Si:H}$ 膜 Raman 谱图
插图为 C-Si 一级声子态密度谱(2)

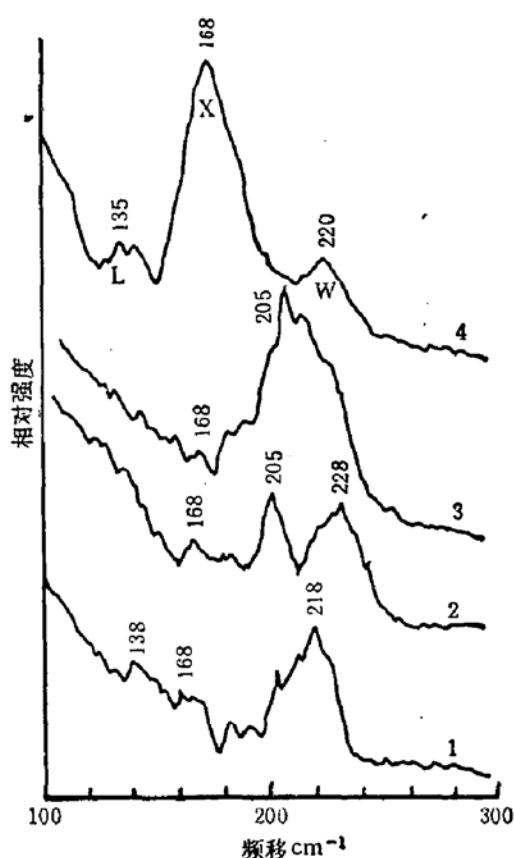


图 2 具有不同晶化程度的 $a\text{-Si:H}$ 膜中 Raman 谱 TA 模式的细致变化
曲线 1 $a\text{-Si:H}$ 膜 阳极电流 60mA
2 $\mu\text{C-Si:H}$ 膜 阳极电流 120mA
3 $\mu\text{C-Si:H}$ 膜 阳极电流 150mA
4 $p\text{C-Si:H}$ 膜 阳极电流 180mA

图 1 为一个典型的 $a\text{-Si:H}$ 膜 Raman 散射全谱,图中右上角插图为 C-Si 一级声子密度分布图。相比之下可以看出;在 $a\text{-Si:H}$ 膜的 Raman 谱中具有模糊变型的类 TA 模、LA 模和 TO 模。由于在非晶材料中动量守恒条件失效,在 $a\text{-Si:H}$ 膜的 Raman 谱和红外吸收谱中相应的 LO 模难以出现,只有当达到一定晶化程度后才能显示出 LO 模来^[7]。

图 2 是一组由改变工艺条件制备出的 $a\text{-Si:H}$ (曲线 1)→ $\mu\text{C-Si:H}$ (曲线 2 和 3)→

PC-Si:H(曲线4)薄膜 Raman 谱中类 TA 模的精细变化,如图1所示,对这一系列样品呈现出 TA 模强度高于 TO 模情况。由图2可清楚的看出;对非晶态的 a-Si:H 样品,其 Raman 谱 TA 模的主峰在 $\sim 220\text{cm}^{-1}$ 处,这个位置对应于 C-Si 声子态密度的 TA(W) 次峰。随着沉积时射频功率源的增大(通过输出功率源的阳极电流来控制),使硅膜无序网络逐步向有序化方向进展,这时 220cm^{-1} 峰位的强度下降且主峰位向低波数方向转移。对 $\mu\text{C-Si:H}$ 膜(曲线2和3)主峰位置已由 220cm^{-1} 移到 205cm^{-1} 处。令人感兴趣的是,对于已出现大晶粒的 PC-Si:H 膜(曲线4),其 TA 模的精细结构已完全同

C-Si 的一级声子态密度峰的分布(图1插图)对应了起来。即,最强的主峰位于 168cm^{-1} 处,TA(X) 模,两个次散射峰分别位于 220cm^{-1} , TA(W) 模,和 135cm^{-1} , TA(L) 模。在整个硅薄膜晶化过程中,相应于 TA(L) 模的位置及其强度无明显变化。

图3示出了相应于图2中曲线2和3($\mu\text{C-Si:H}$ 膜)的两种样品的 X 射线衍射谱。它们皆已在 $2\theta = 28.44^\circ$ 处呈

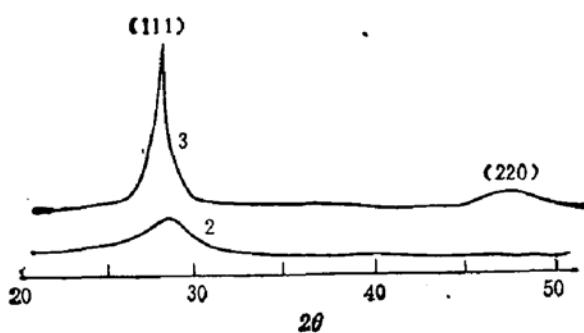


图3 相应于图2中曲线2,3样品的X射线衍射谱,样品已微晶化

现出强度不同的(111)峰,由其半高峰宽度(FHMW)利用 Scherrer 公式估算出对应于样品2和3的平均晶粒大小分别为 34\AA 和 110\AA ,该样品已微晶化。

三、 讨 论

对非晶态固体材料结构的研究中,Raman 散射谱是一重要而细致的检测手段。通常,在研究非晶硅薄膜结构及其晶化过程,主要是通过测量 Raman 谱中 TO 模式的变化来实现的。a-Si:H 膜的类 TO 模主峰位于 480cm^{-1} 处,C-Si 位于 521.5cm^{-1} 处,对具有中程有序的 $\mu\text{C-Si:H}$ 膜处于二者之间或两个峰位都有所呈现^[3]。这样,我们就可以利用这二个峰强度之比来确定材料中非晶态/晶态占有的体积比^[8],利用 TO 模峰位偏离 521.5cm^{-1} 的程度可估算出键角的偏离程度和晶粒大小^[9,10]。

在我们的工作中已明显地测量出非晶硅薄膜中有呈现出较强的类 TA 模的情况,甚至比 TO 模更强。由其精细结构的变化清楚地反映出当 a-Si:H 膜向 $\mu\text{C-Si:H}$ 膜转化时,TA 模的主峰由 TA(W) 峰位移向 TA(X)。这类似于在 TO 模中由 $480\text{cm}^{-1} \rightarrow 521.5\text{cm}^{-1}$ 的转化,见图2。在非晶硅薄膜中,认为 TA 局域模的出现主要是由于氢原子或某些缺陷态的诱发作用造成的^[2],在薄膜晶化过程中氢的存在及其键合形式的变化能对 TA 模造成明显的影响^[6]。因而,通过分析类 TA 模各子峰峰位及其强度的变化除了可获得有关 a-Si:H 薄膜结构信息及其晶化过程的规律外,还能灵敏地反映出膜中氢的键合形式的变化及其对声子互作用的影响。我们的工作表明:非晶网络中晶态成分(微晶部分)的出现,能改变键伸缩振动模式的性质,使其四面体结构中键角和键长的起伏受到影晌,从而出现如图2 所显示的变化。

对于这些样品中 TA 模强度明显大于 TO 模的原因和机理仍在研究中。

参 考 文 献

- [1] M. Cardona 主编, *Light Scattering in Solids 2nd* (1983). 中译本, 1986 年科学出版社.
- [2] 沈学础, «物理学进展» 4 卷 4 期 (1984) 514 页.
- [3] Z. Iqbal et. al; *Solid State Commun.*, 37, 993 (1981)
- [4] 何宇亮, 陈光华, 张仿清编著, 非晶态半导体物理学, 第二章; (1989) 高等教育出版社出版.
- [5] 何宇亮, 周衡南等, 物理学报, 39(11)1798(1990).
- [6] 何宇亮, 颜永红, 物理学报, 33(10)1472(1984).
- [7] 冯小梅; 南京大学物理系毕业论文 (1984).
- [8] S. Vepřek; Proc. Mat. Res. Soc., Europe (strasbourg) pp. 425 (1984).
- [9] 程光煦等, 半导体学报 9(3)321(1988).
- [10] D. Beeman, R. Tsu and M.F. Torpe, *Phys. Rev.*, B32, 874 (1985).

Observation on TA Mode of Raman Scattering for a-Si:H Films

He Yuliang

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Cheng Guangxu

(Centre of Modern Analysis and National Lab. of Solid State Microstructure Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract

From the observation of Raman scattering for a-Si:H and μ c-Si:H films, there appears that the intensity of TA-like mode is higher than TO-like mode. During the crystallization process of a-Si:H films, the TA-like mode also reveals a regular variation and could correspond to the fine structure of the first order phonon spectrum of TA mode in c-Si Raman spectrum. It demonstrates that the variation of fine structure of TA-like mode may also be used to analyse the structure features and regularity of the crystallization process of a-Si:H films.