

纳米硅薄膜的 Raman 光谱*

徐刚毅¹ 王天民^{1,2} 李国华³ 王金良² 何宇亮² 马智训⁴ 郑国珍⁴

(1 兰州大学材料科学系, 兰州 730000)
(2 北京航空航天大学材料物理与化学研究中心, 北京 100083)
(3 中国科学院半导体研究所超晶格与微结构国家重点实验室, 北京 100083)
(4 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 通过等离子增强化学气相沉积法, 制备了本征和掺磷的氢化纳米硅薄膜(nc-Si·H), 研究了晶粒尺寸和掺杂浓度对纳米硅薄膜喇曼谱的影响。结果表明晶粒变小和掺杂浓度增加都使纳米晶粒的TO模峰位逐渐偏离声子限制模型的计算值。X射线衍射和高分辨电镜像的结果表明晶粒变小导致硅晶粒应力增加, 而掺杂使晶粒内部杂质和缺陷增多, 这些因素破坏了晶粒内晶格的平移对称性, 进一步减小声子的平均自由程, 导致实验值偏离理论计算值。晶格平移对称性的破缺还体现在, 随晶粒尺寸减小或掺杂浓度增加, 喇曼谱中TA、LA振动模的相对散射强度增加。

关键词: 纳米硅薄膜; 喇曼谱; 声子限制模型

PACC: 6855; 8115H; 5240; 5225

中图分类号: O433.4; TN304.1^{1,2} **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)12-1170-07

Raman Spectra of Nanocrystalline Silicon Films*

XU Gang-yi¹, WANG Tian-min^{1,2}, LI Guo-hua³, WANG Jin-liang²,
HE Yu-liang², MA Zhi-xun⁴ and ZHENG Guo-zhen⁴

(1 Department of Material Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)
(2 The Amorphous Physical Laboratory, BUAA, Beijing 100083, China)
(3 The National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)
(4 The National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
CAS, Shanghai 200083, China)

* 国家自然科学基金资助项目(59982002)[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59982002].

徐刚毅 1974年出生, 现为兰州大学材料科学系博士生, 主要兴趣是低维半导体的微结构与输运机制的研究[XU Gang-yi was born in 1974, doctor candidate in the Department of Material Science, Lanzhou University. His main interest is in the study of microstructure and electrical transport mechanism in nanomaterials and low-dimensional semiconductors].

1999-11-21收到, 2000-04-05定稿

Received 21 November 1999, revised manuscript received 5 April 2000

Abstract: Using plasma enhanced chemical vapor deposition system, intrinsic hydrogenated nanocrystalline silicon films and P-doped ones have been fabricated. The dependence of Raman shift on the grain size and doping concentration has been systematically studied. The results show that both the decrease in grain size and the increase in doping concentration can make the peak-position of TO band for silicon grains deviate gradually from the value obtained by phonon confinement model. The deviation is attributed to the strain, impurities and defects inside the grains due to the finite grain size or doping. In addition, the relative scattering intensities of TA and LA increase when the grain size decreases or the doping concentration increases. The main reason may be that the finite grain size and doping destroy the lattice translational symmetry, which makes the selection role of the Raman scattering relaxed, and therefore increases the scattering possibility of the TA and LA models.

Key words: nanocrystalline silicon film; Raman spectra; phonon confinement model

PACC: 6855; 8115H; 5240; 5225

Article ID: 0253-4177(2000)12-1170-07

1 引言

三维量子限制效应使得纳米材料的许多物理性质与块体材料有本质区别^[1]. 近年来人们用喇曼散对多孔硅、纳米硅颗粒/线以及其它半导体材料的微结构做了大量研究并取得了显著进展^[2-4]. 晶体中由于平移对称的完整性, 使一级喇曼散射遵守选择定则(包括能量守恒、动量守恒和群论选择定则). 但是在纳米材料中由于平移对称被破坏, 选择定则驰豫, 导致喇曼谱峰红移、展宽, 并使谱线不对称. Cardona 等人最早提出一级 TO 模谱峰频移和晶粒大小之间的经验关系^[5]. 理论上, Richter, Wang(汪兆平) 和 Ley 提出了声子限制模型^[6], 其核心是声子加权函数, 即认为声子的振动被限制在纳米晶粒内. 声子限制模型在对多孔硅、纳米硅颗粒的喇曼的解释中取得了一定的成功^[2-4]. 但是除了晶粒尺寸, 纳米晶粒内的缺陷、显微应力、晶粒的表面与界面, 以及晶化不完全同样会导致喇曼谱线宽化和(或) 频移. 例如, 多孔硅中 10^{-3} 量级的应变将导致喇曼谱线的明显频移^[8]. 而在受离子轰击的 GaAs 中应力和缺陷的影响甚至超过了尺寸效应^[9]. 因此在研究纳米晶粒喇曼谱时不仅要考虑晶粒尺寸的作用, 同时还应考虑晶粒内部微结构, 如应力、缺陷和杂质等因素的影响. 然而由于这些因素同时导致了喇曼谱线的频移, 在实验上区分它们是困难的, 迄今为止这方面的研究还相当缺乏. 此外, 选择定则的驰豫还体现在喇曼谱中各振动模相对强度的变化.

由等离子体增强化学气相沉积法制备的纳米硅(nc-Si·H) 薄膜, 是由纳米尺寸的硅晶粒和晶粒之间的 a-Si·H 无序网络组成, 硅晶粒和 a-Si·H 的体积百分比各占 50% 左右^[10, 11]. nc-Si·H 薄膜已呈现出一系列低维物性, 如电导的小尺寸效应, 稳定的室温可见发光, 以及液氮温区的量子共振隧穿现象等^[10], 正日益引起人们的兴趣. 实验上, 通过优化实验参数可在一定程度上控制薄膜的平均晶粒尺寸 d 、晶态比 X_c 和掺杂浓度, 使其成为喇曼研究的合适对象. 本文系统研究了本征和掺磷纳米硅薄膜的喇曼谱. 对本征薄膜, 我们对比研究了不同 d 值样品的喇曼谱. 对掺磷薄膜, 我们选择了一组 d 值相近但掺杂浓度不同的样品, 对比了它们的喇曼谱图. 由此分析了晶粒尺寸和掺杂浓度对薄膜喇曼谱的影响.

2 实验

纳米硅薄膜在高真空 PECVD 系统中制备. 制备过程中使用了射频源(13.56MHz) 和直流负偏压双重

激励,实验参数包括反应气压、射频源功率密度、衬底温度及直流偏压等^[11].对本征样品,反应气体是以 H₂高度稀释的 SiH₄, SiH₄/SiH₄+ H₂= 1vol.%.磷的掺入是通过在混合气体中通入 PH₃,掺杂浓度由磷烷与硅烷体积比 C_P 表征, C_P= PH₃/SiH₄(vol. %).具体参数在表1中给出.为了避免 PH₃气体污染,本征样品和掺杂样品分别在两个独立的反应室中沉积.薄膜被沉积在玻璃衬底上,薄膜的厚度均在1μm 以上,大于喇曼测试中激光光源在薄膜中的穿透深度.

表1 纳米硅薄膜制备工艺参数

Table 1 Fabrication Parameters of nc-Si·H Films

实验参数	本征样品	掺磷样品
反应气压/Pa	93.33	133.33
反应气体	SiH ₄ + H ₂	SiH ₄ + H ₂ + PH ₃
掺杂浓度 C _P /(vol. %)	0	0—20
射频功率密度/(W·cm ⁻²)	0.6—1.0	0.6
衬底温度/℃	100—250	250

Raman 测试是在室温下进行的,测试系统为 Renishaw PLC, 使用氦氖激光光源(632.8nm),激光功率为5mW,实验光路为背散射设置.薄膜中硅晶粒的平均尺寸由 X 射线衍射(111)面衍射峰的半高宽得出,采用理学 D/max 2200PC 自动 X 射线衍射仪(CukαI),并选用薄膜附件、降低角度扫描步长以提高测量的准确度和信噪比.对部分样品用高分辨电镜直接观察了薄膜的晶粒尺寸,两者符合较好,高分辨电镜像可参考我们近期的文献[10, 11].

3 结果和讨论

3.1 总体性质

图1为一个典型纳米硅薄膜的一级喇曼散射谱图.如图所示,喇曼谱可被分解为 TA、LA、LO 和 TO 模,其中 TO 模可分解为对应 a-Si·H 层的 TO₁和对应纳米晶粒的 TO₂模.我们发现,喇曼谱中 TA、LA、LO 及 TO₁模均可以用 Gauss 曲线近似拟合;而 TO₂模由于尺寸效应是一非对称峰,不能用 Gauss 或 Lorentz 曲线拟合.谱图分解过程中,我们用 Gauss 曲线拟合 TA、LA、LO 及 TO₁模,以上各振动模散射强度的总和与实验曲线之差可近似认为 TO₂模的贡献.拟合过程遵循以下原则:(1) TA、LA 模有明显的峰形,故对应 Gauss 曲线的中心与其峰位一致;由于 LO、TO₁振动模受其它振动模影响,没有体现出明显的峰形,所以与之对应的 Gauss 曲线中心分别取为声子态密度中 LO 模的峰值和非晶硅 TO 模的峰值.(2) 非晶硅

TO 模在高波数方向延伸到约 580cm⁻¹,而对纳米硅晶粒 TO₂模高波数方向延伸到约 530cm⁻¹,则 530—580cm⁻¹波段的散射强度主要来自 a-Si·H 层 TO₁模的贡献.如图1所示,通过优化 Gauss 曲线的高度和半高宽,可以使拟合的各 Gauss 曲线之和

与实验曲线在相应波段吻合得非常好,从而可以认为拟合曲线较好地代表了实际谱图中对应的振动模.分解的结果显示,TA 模峰位 $145 \pm 5\text{cm}^{-1}$,半高宽约 95cm^{-1} ; LA 模峰位 $295 \pm 5\text{cm}^{-1}$,半高宽约 100cm^{-1} ; LO 模峰位约 380cm^{-1} ,半高宽约 70cm^{-1} ; TO₁模峰位约 480cm^{-1} ,半高宽约 80cm^{-1} .值得注意的是,对于纳米晶

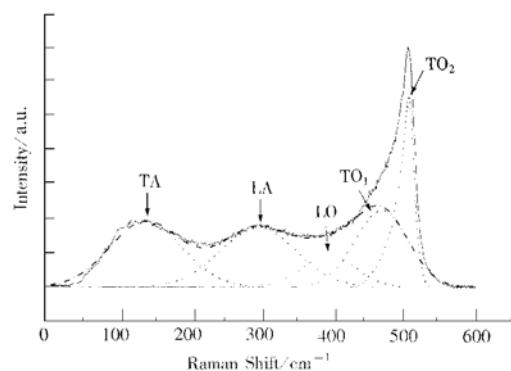


图1 典型纳米硅样品的 Raman 谱

——为实验谱线;——分别为 LA、TA、LO 和 TO₁的拟合曲线并由箭头标出;—·—为上述各拟合曲线的总和;——为 TO₂模.

FIG. 1 Typical Raman Spectrum of nc-Si·H
—— is the experiment spectrum line, —— represent TA,
LA, LO, and TO₁ respectively, —·— is the sum of theses four
scattering modes, and — stands for the TO₂ mode.

粒和 a-Si-H 层, 由于选择定则的弛豫使得它们对 TA 和 LA 模均有贡献, 实验观察到的是对应纳米晶和非晶层振动模散射强度的迭加。此外, 分解得到的 TO₂模的确是一宽化的、非对称峰形, 与单晶硅相比有明显红移; 这与声子限制效应的基本特征符合。从 TO₁峰和 TO₂峰的面积比, 可估算出本文中所有样品的晶态体积百分比 X_c 的变化范围为 40—50%。

3.2 本征薄膜

纳米晶粒声子振动的尺寸效应是目前研究的重点。图2为一组本征纳米硅薄膜喇曼谱。由图可知, TO₂的峰位随 d 值减小逐渐红移; 同时 TO 模宽化, TA 和 LA 模的相对强度依次增加。本文将实验得到的 TO₂峰位随 d 值的变化关系与声子限制模型做了详细对比^[6]。根据声子限制模型晶粒内振动波函数可近似为:

$$\Psi(q, r) = W(r, d)\Phi(q_0, r) \quad (1)$$

其中 $W(r, d)$ 为声子加权函数, $W(r, d) = \exp(-8\pi^2r^2/d^2)$ 。对 $W(r, d)$ 进行 Fourier 展开, Fourier 系数为:

$$|C(q)|^2 = \exp(-q^2d^2/16\pi^2) \quad (2)$$

$|C(q)|^2$ 代表不同波矢 q 声子的散射几率。因此纳米晶粒的一级喇曼散射强度 $I(\omega)$ 可表为:

$$I(\omega) = \int_0^{2\pi/a_0} \frac{|C(q)|^2 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (3)$$

其中 a_0 为单晶硅晶格常数; Γ_0 自然线宽; $\omega(q)$ 为声子色散关系, $\omega(q) = \omega_0 - 120(q/q_0)^2$, 其中 $\omega_0 = 520\text{cm}^{-1}$, $q_0 = 2\pi/a_0$ 。

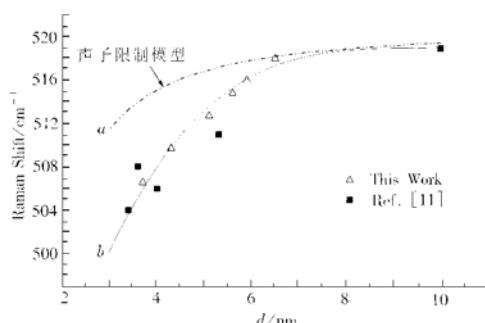


图3 本征薄膜 TO₂模峰位与晶粒大小的关系

■为文献[11]的结果, △为本文结果, 曲线 a 为声子限制模型的计算值, 曲线 b 代表实验值。

FIG. 3 Relationship Between d and Peak Position of TO₂ in Intrinsic Films

Curve a is obtained by phonon confinement model and curve b stands for the experiment data.

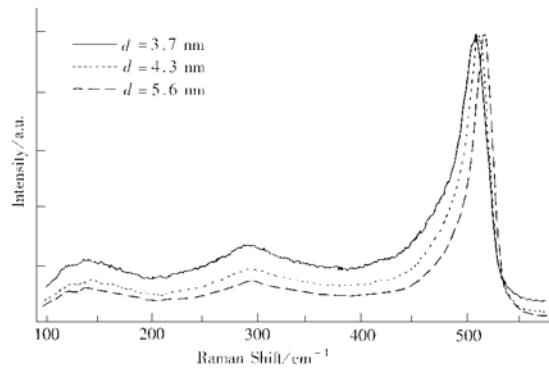


图2 一组本征纳米硅薄膜的 Raman 谱

FIG. 2 Raman Spectra of Intrinsic nc-Si-H Films

图3给出不同晶粒大小时 TO₂模峰位的计算值和实验值, 其中 “△” 为本工作的结果, “■” 为我们以前的结果^[11]。由图可知, 随晶粒尺寸减小, TO₂模峰位确实向低波数方向移动。但对比声子限制模型, 可以发现当 $d \geq 6.5\text{nm}$ 时实验值很好地符合理论模型; 而当 $d \leq 6.5\text{nm}$ 时 TO₂模峰位开始偏离声子限制模型的计算结果, 且随着晶粒变小偏离值 $\Delta\omega$ 逐渐增大, 我们认为这种偏差来自理论模型的简化, 声子限制模型中纳米晶粒的晶格常数等同于体材料值。而 X 射线双晶衍射等测试的结果表明多孔硅和纳米硅薄膜中的硅晶粒都存在张应变^[12, 13], 并且随着空隙率增加或晶粒尺寸减小晶格应变逐渐增大。我们以前的工作也证实^[14], 当 $d = 3.5\text{nm}$ 时, 硅晶粒(111)晶面的面间距为 0.317nm , 大于单晶硅(111)面间距 0.314nm 。晶格的膨胀将使 TO₂喇曼峰位进一步红移, 我们认为 $\Delta\omega$ 主要来自实际晶粒中应变引起的附加红移。王迅等人给出了晶格应变和 $\Delta\omega$ 之间的经验关系^[7],

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -3\gamma \frac{a - a_0}{a_0} \quad (4)$$

其中 $\Delta\omega$ 为图3中曲线 a 和 b 之间的竖直差距; a 为纳米硅晶粒的实际晶格常数; $\gamma \approx 1.0$, 为 Gruneisen 常数. 从(4)式可知, 在我们的样品中当 $d \geq 6.5\text{nm}$ 时, 晶粒的应变可忽略; 但当 d 值从 6.5nm 减小到 3.4nm 时, 晶格应变从 0.03% 增加到 0.6% . 这一结果与我们用高分辨电镜得出的结果在数量级上是一致的^[14], 这说明等式(4)适用于纳米硅薄膜喇曼谱的分析. 值得注意的是, Veprek 等人对用辉光放电法制备的微晶硅薄膜的测试表明, 当硅晶粒尺寸减小到 3nm 时晶格膨胀为 0.6% ^[3], 这与我们的结果吻合得很好.

图2的另一特征是, 随晶粒尺寸减小, TA、LA 模的相对强度 $I_{\text{TA}}/I_{\text{TO}}$ 和 $I_{\text{LA}}/I_{\text{TO}}$ 逐渐增大(TO 模的强度为 TO_1 和 TO_2 模散射强度之和). 其中一个原因是, 由晶粒尺寸减小导致晶粒相对散射体积减小, 使得 TO_2 模散射强度减小. 另一重要原因是, 小尺寸下选择定则的弛豫使得对应硅晶粒的 TA 和 LA 振动模成为喇曼可激活的. 当晶粒尺寸进一步减小、晶格应变增加时, 这两种振动模的散射几率增大, 导致谱图中 TA 和 LA 振动模的相对强度增加.

3.3 掺磷纳米硅薄膜

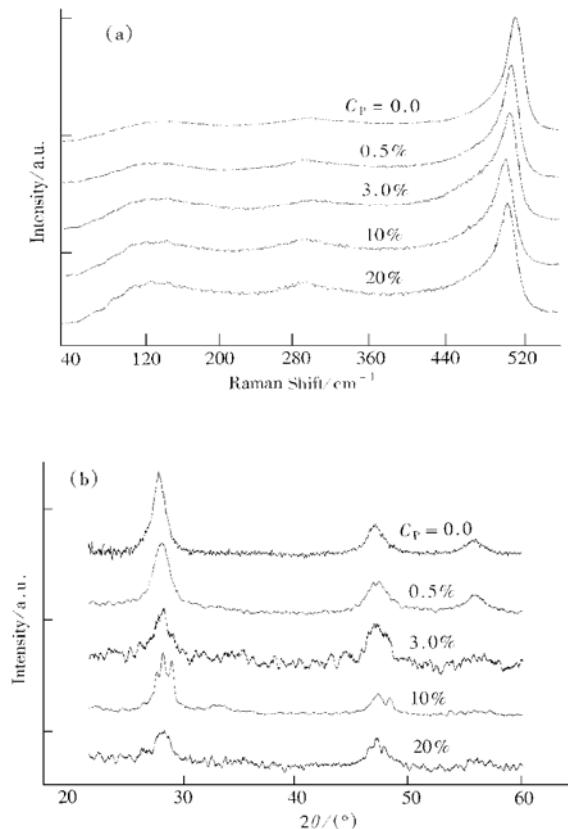


图4 不同掺磷浓度纳米硅薄膜的 Raman 谱(a)和 XRD 谱(b)

FIG. 4 Raman (a) and XRD Spectra (b) of nc-Si·H Films with Different Doping Concentration

晶粒内声子的平均自由程, 从而使喇曼谱 TO_2 模进一步红移. 这些现象证实, 喇曼谱 TO_2 的频移不仅与晶粒尺寸有关, 还与晶粒内部的微结构密切相关. 从图5还可以发现, 掺杂浓度增加使喇曼谱中 TA、LA 模相

目前, 掺杂对纳米硅薄膜喇曼谱图影响的研究还不系统. 为了排除晶粒尺寸的影响, 我们对比了一组平均晶粒尺寸 $d = 5.2 \pm 0.5\text{nm}$, 不同 C_P 值 ($0\text{--}20\%$) 样品的喇曼谱, 如图4(a)所示. 图4(b)为对应样品的 XRD 谱图. 俄歇谱的结果表明, 当 C_P 增加到 20vol. \% 时, 薄膜中磷原子的含量达到 5at. \% . 掺磷薄膜的电导显示, 掺杂效率为约 1% , 即磷原子中只有约 1% 的原子进入硅晶粒内部, 起到有效掺杂的作用. 这说明绝大部分的磷原子处在晶粒表面或 a-Si·H 层中. 图5显示了 TO_2 模峰位随 C_P 的变化. 实验发现虽然薄膜的 d 值变化很小, 但 TO_2 模峰位随掺磷浓度增加明显红移, 这与声子限制模型不符. 由于晶粒的应变主要由晶粒大小及界面处晶格错配程度决定, 而掺杂样品晶粒尺寸变化很小, 因此图5中 TO_2 模峰位规则明显的红移可能来自晶粒大小和应变以外的原因.

从这组样品的 XRD 谱图中可以发现, 本征样品的(111)、(220) 和 (331) 衍射峰均为对称的尖峰, 说明本征样品中晶粒的晶格完整性较好. 随掺杂浓度增加, (331) 衍射峰逐渐消失, (111) 和 (220) 衍射峰变化得钝化、不对称, 在重掺杂时峰形甚至发生了分裂. 这些特征说明随掺杂浓度增加, 纳米硅晶粒的晶格完整性下降, 这可能是因为掺杂使晶粒产生了大量的杂质原子和缺陷. 正如前文所述, 磷原子中约有 1% 的原子进入硅晶粒, 形成杂质. 此外, 掺磷纳米硅薄膜的高分辨电镜像显示在晶粒内部确实存在各种缺陷, 图6列举了其中典型的缺陷形貌. 我们认为, 这些杂质原子和缺陷减小了

对散射强度增加。在薄膜晶态比和平均晶粒尺寸无明显变化的情况下,我们认为由杂质和缺陷引起的晶粒内晶格平移对称性破缺,选择定则弛豫是TA、LA模相对强度增加的主要原因。

4 结论

本文对本征和掺磷纳米硅薄膜的 Raman 谱进行了系统的分析。对本征样品着重分析了晶粒尺寸的影响;对掺磷样品我们固定晶粒尺寸,分析了掺杂浓度的影响。结果表明:

1. 本征样品,当晶粒尺寸大于6.5nm时对应纳米晶粒的TO₂模峰位与声子限制模型符合较好;而当晶粒小于6.5nm时,由于晶格膨胀使得

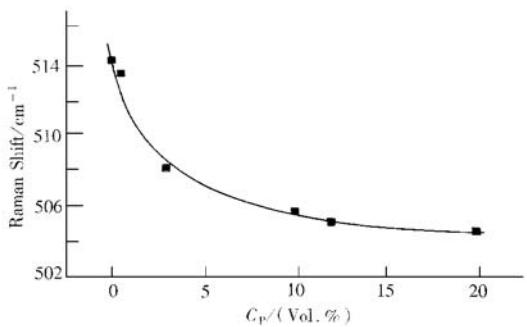


图5 掺磷样品 TO₂模峰位与 C_P 的关系

FIG. 5 Relationship Between C_P and Peak Position of TO₂ in P-Doped Samples

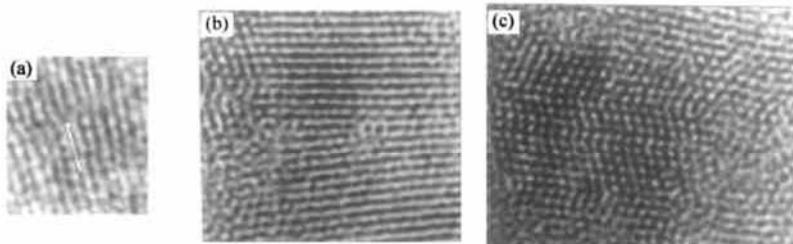


图6 掺磷纳米硅薄膜中晶粒内部缺陷形貌

(a)、(b) 分别为刃型位错和混合位错,(c) 显示了晶粒内的孪晶和晶格的不完整性。

FIG. 6 Defects Images Inside Silicon Grains in P-Doped Samples

(a) and (b) are the edge dislocation and the mixed dislocation respectively,
(c) shows the twin crystal and the lattice imperfection inside one grain.

TO₂模峰位偏离上述模型的计算值。掺磷样品 TO₂模峰位随掺杂浓度增加而红移,可能的原因是由掺杂引起晶粒内杂质原子和缺陷的增多。这些结果证实,纳米晶 TO 模峰位的频移不仅与晶粒大小有关,而且与晶粒内应变、杂质和缺陷等因素密切相关。

2. 晶粒尺寸减小和掺杂浓度增加都使得 TA、LA 的相对散射强度增加,其主要原因是由晶粒变小和掺杂引起晶粒内晶格平移对称性破缺,喇曼选择定则弛豫,造成 TA、LA 振动模的散射几率增大。

本文的研究表明,喇曼谱可以与 XRD、电镜分析配合,成为研究纳米尺度下晶粒大小和晶粒内部微结构的有力工具。

致谢 作者感谢中国科学院上海技术物理研究所袁先漳博士和中国科学院物理研究所刘维研究员在喇曼谱和电镜测试中给予的支持和有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, Phys. Rev., 1987, **B35**: 9085—9089.
- [2] J. S. Lannin, Semiconductors and Semimetals, Academic, Orlando, 1984, **21**(B) : 159.
- [3] Jian Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, Kaiming Zhang and Xide Xie, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 200—202.
- [4] Bibo Li, Dapeng Yu and Shu-Lin Zhang, Phys. Rev., 1999, **B59**, 1645—1648.
- [5] Cardona and M. & Guntherodt, Light Scattering in Solid II, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982, 80.
- [6] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, Solid State Commun., 1986, **39**: 625—628.
- [7] Min Yang, Daming Huang, Pinghai Hao, Fulong Zhang, Xiaoyuan Hou and Xun Wang, J. Appl. Phys., 1994, **75**: 651—653.
- [8] G. Burns, F. H. Dacol, C. R. Wie, E. Burstein and M. Cardona, Solid State Commun., 1987, **62**: 449—453.
- [9] Y. L. He, G. Y. Hu, M. B. Yu, M. Liu, J. L. Wang and G. Y. Xu, Phys. Rev., 1999, **B59**: 15352—15357.
- [10] Yuliang He, Chengzhong Yin, Guangzu Cheng, Luchun Wang, Xiangna Liu and G. Y. Hu, J. Appl. Phys., 1994, **75**: 797—803.
- [11] Hua Xia, Y. L. He, L. C. Wang, W. Zhang, X. N. Liu, X. K. Zhang, D. Feng and Howard E. Jackson, J. Appl. Phys., 1995, **78**: 6705—6708.
- [12] I. M. Young, M. I. J. Beale and J. D. Benjamin, Appl. Phys. Lett., 1985, **46**: 1133—1135.
- [13] S. Veprek, F. -A. Sarott and Z. Iqbal, Phys. Rev., 1987, **B36**: 3344—3348.
- [14] L. C. Wang, D. Feng, Q. Li, Y. L. He and Y. M. Chu, J. Phys.: Condens. Matter., 1992, **4**: L509—512.