

# a-Si:H 反常退火效应的红外光谱研究

(详细摘要\*)

沈 学 础

(中国科学院上海技术物理研究所)

方 容 川

(中国科技大学物理系)

**摘要**——本文报道 a-Si:H 样品反常退火效应的红外吸收光谱研究。某些原来仅显示  $880\text{ cm}^{-1}$  的单一的键弯曲振动模吸收带的样品, 经  $400\sim 600^\circ\text{C}$  退火后, 在  $840\text{ cm}^{-1}$  处出现第二个吸收峰, 即转变成通常只有含氢量较高并且存在  $(\text{SiH}_2)_n$  链的样品中才出现的键弯曲模吸收带的双峰行为, 与此相应,  $2100\text{ cm}^{-1}$  吸收带也有异常之处。这一反常实验结果可以从非晶相背底下呈现出微晶晶粒的结构模型出发定性解释。

红外光谱是研究非晶硅中杂质含量及其和主晶格原子键合方式的重要方法。以 a-Si 中的氢为例, 通过观测一个、二个或更多个氢原子和一个硅原子键合而引起的键伸缩振动模、摇摆振动模和键弯曲振动模等对应的吸收带, 可以研究 a-Si:H 中氢的含量, Si 和 H 的结合方式, SiH、SiH<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub> 及  $(\text{SiH}_2)_n$  的相对含量及存在条件等<sup>[1~6]</sup>。

实验上, 在红外波段通常可观察到三组和 Si—H 键振动有关的、分别位于  $2000\sim 2150$ 、 $840\sim 910$  和  $640\text{ cm}^{-1}$  的吸收带。在  $2000\sim 2150\text{ cm}^{-1}$  波段吸收带中,  $2000\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰通常归诸为 SiH 原子团的 Si—H 键伸缩振动模。当氢含量较高时 (例如大于或等于 10 原子比 %), 这一吸收带出现位于  $2100\text{ cm}^{-1}$  左右的分量或峰值。多数情况下, 它被归诸为 SiH<sub>2</sub> 原子团中 Si—H 键伸缩振动模。但近来的研究表明<sup>[7~9]</sup>, 位于较大的空位 ( $R\geq 2\text{ \AA}$ ) 或宏观微孔中的 SiH 原子团以及和氧键合的 SiH 原子团的 Si—H 键伸缩振动也可以对  $2100\text{ cm}^{-1}$  吸收峰有重要的贡献。对含氢量更高的 a-Si:H, 如果存在 SiH<sub>3</sub> 原子团的话, 则通常在这一吸收带的更高频一侧, 波数  $2120\sim 2140\text{ cm}^{-1}$  附近出现一吸收肩胛<sup>[2, 5, 6]</sup>。

对既存在 SiH 原子团, 又存在 SiH<sub>2</sub> 及  $(\text{SiH}_2)_n$  原子团的非晶硅来说,  $640\text{ cm}^{-1}$  吸收带通常是 SiH 原子团的键摇摆振动模, SiH<sub>2</sub> 原子团及  $(\text{SiH}_2)_n$  链的键摇摆 (rocking) 和卷曲 (rolling) 振动模等的叠加, 它的积分面积常常可以用来估计样品中的含氢量。

本文 1984 年 7 月 26 日收到。

\* 全文将发表于《红外研究》英文版 (1985)。

关于  $840\sim 910\text{ cm}^{-1}$  区域的键弯曲振动吸收带的判定要复杂和含糊一些。对一定的含 H 量和一定制备条件下获得的 a-Si:H 样品, 这一区域仅存在一个吸收峰, 并位于  $875\sim 880\text{ cm}^{-1}$  附近, 它通常被判定为  $\text{SiH}_2$  原子团的键弯曲振动模。当含氢量更高时, 通常出现两个峰, 分别位于  $840$  和  $890\text{ cm}^{-1}$ , 在不存在  $\text{SiH}_3$  原子团情况下 (从  $2120\text{ cm}^{-1}$  肩胛或峰判定) 这一双峰通常被解释为  $(\text{SiH}_2)_n$  链, 尤其是  $(\text{SiH}_2)_2$  的键弯曲模间的相互作用<sup>[11,12]</sup>, 虽然它们也曾被类比于聚乙烯和聚丙烯中的双线而分别解释为键弯曲振动模 ( $890\text{ cm}^{-1}$ ) 和键卷曲及扭曲 (twisting) 振动模 ( $840\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5,6]</sup>。但若考虑到和  $(\text{SiH}_2)_5$  及  $(\text{SiH}_2)_6$  链的键弯曲振动模的分裂相比较<sup>[13,14]</sup>, 我们宁愿将  $840\sim 900\text{ cm}^{-1}$  带的分裂解释为连接在最近邻 Si 原子上的两个  $\text{SiH}_2$  原子团键弯曲模之间的相互作用。这些结果综合列于表 1。表中除列出不同原子团可能具有的各种振动模的频率外, 还在括号中用 Mulliken 记号  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $E$  等给出了相应振动模的对称性。

表 1 实验中观察到的 a-Si 中和氢存在有关的振动吸收带  
(不包括  $213\text{ cm}^{-1}$  的准定域模)

	SiH 原子团	$\text{SiH}_2$ 原子团	$(\text{SiH}_2)_n$	$\text{SiH}_3$ 原子团
键伸缩振动模	$2000\text{ cm}^{-1}(A_1)$ $2085\text{ cm}^{-1}(A_1)$	$2100\text{ cm}^{-1}(A_1)$ $2090\text{ cm}^{-1}(B_1)$	同左	$2140\text{ cm}^{-1}(A_1, E)$
键弯曲振动模	—	$875\sim 880\text{ cm}^{-1}(A_1)$	$890\text{ cm}^{-1}$	$910\text{ cm}^{-1}(E)$ $840\text{ cm}^{-1}$ $860\text{ cm}^{-1}(A_1)$
摇摆、卷曲等振动模	$640\text{ cm}^{-1}(E)$	$640\text{ cm}^{-1}(A_2, B_2)$	$640\text{ cm}^{-1}$	—

等时退火过程中, 随着氢的逸出, 上述所有吸收带的强度都随退火温度的升高而下降, 虽然它们的下降速率可以是不一致的。退火过程中不同吸收带具有不同下降速率这一事实有时具有重要意义, 例如有助于判定吸收带的属性以致分辨出某些原来不能分辨的吸收带<sup>[15,16]</sup>。也正是从不同条件下制备的 a-Si:H 样品的  $2100\text{ cm}^{-1}$  峰具有不同的退火行为, 推断出某些情况下 SiH 原子团的键伸缩振动模也可对  $2100\text{ cm}^{-1}$  峰有重要贡献<sup>[7~9]</sup>。这些都是人们目前已经理解的有关 a-Si:H 红外振动光谱的退火行为, 我们姑且叫做正常退火行为。

作者在实验中除观察到大量的这类正常退火行为外<sup>[10]</sup>, 还观察到某些反常的退火行为, 其中曾最使人费解的是如图 1 所示的一个用溅射方法生长的含氢量为 19% 的 a-Si:H 样品键弯曲模振动吸收带的退火行为。有关样品制备方法和样品特征规格的描述已如文献 [10] 给出。红外光谱测量采用 PE-577 红外光谱仪, 测得透射光谱后, 按标准方法从公式  $T = (1-R)^2 e^{-\alpha d}$  计算样品吸收系数。从而获得图 1 所示被研究波段和  $2000\sim 2150\text{ cm}^{-1}$  波段的吸收带随等时退火温度的演变情况。退火前这一样品在 Si:H 键弯曲振动频段显示一个单一的位于  $880\text{ cm}^{-1}$  的吸收带, 线型对称, 以致我们只能认为它属于  $\text{SiH}_2$  原子团的键弯曲模振动吸收带。从而表明, 如果前述关于 a-Si:H 红外吸收带归属的判定正确的话, 样品中含有相当量的  $\text{SiH}_2$  原子团, 但从红外光谱观察不到  $(\text{SiH}_2)_n$  链 ( $n \geq 2$ ) 存在的明显证据。当退火温度高于  $400^\circ\text{C}$  时, 这一吸收带开始减弱, 与此同时, 在低频侧, 波数  $840\text{ cm}^{-1}$  附近生长出另一吸收峰, 当退火温度提高到  $560^\circ\text{C}$  左右时, 随着这一吸收峰的增大和  $880\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的减弱, 两吸收峰的积分强度近乎相等, 其峰值吸收系数均为  $80\text{ cm}^{-1}$  左右, 同时  $880\text{ cm}^{-1}$  吸收峰也向高频方向略有漂移 ( $5\text{ cm}^{-1}$  左右)。实验上  $840\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的出现是如此明显,

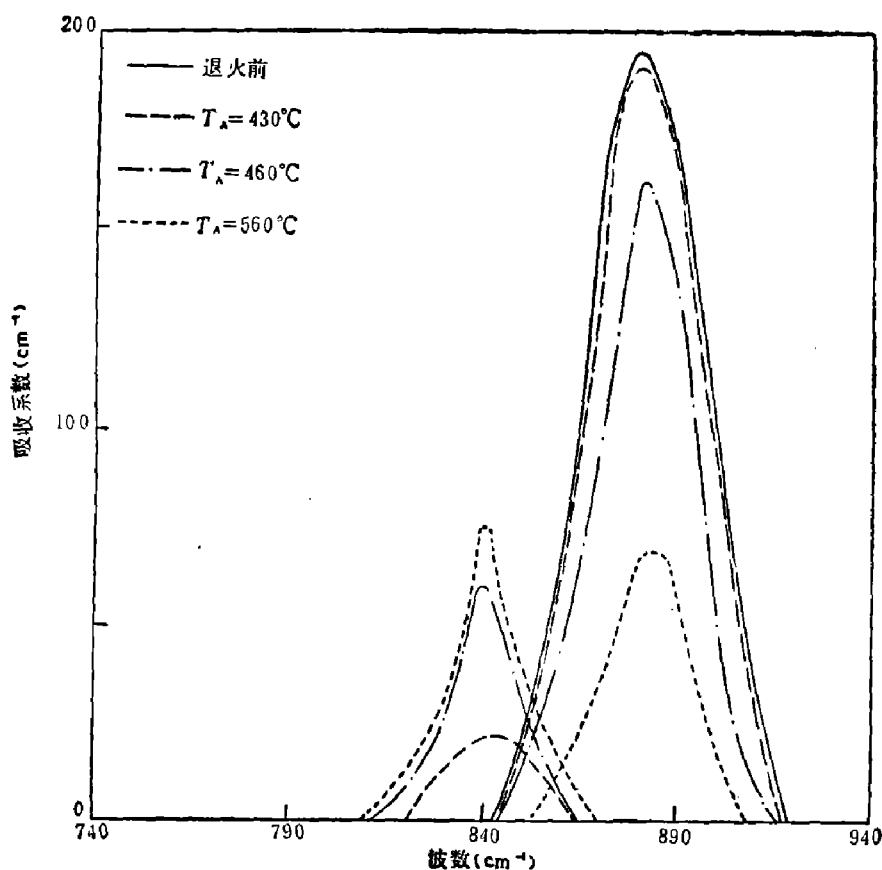


图1 一个具有反常退火效应的 a-Si:H 样品 Si—H 键弯曲振动模吸收峰随退火温度的变化。退火前为单一的位于  $880\text{ cm}^{-1}$  的对称的吸收峰, 退火过程中, 在  $840\text{ cm}^{-1}$  处出现另一吸收峰。

并且完全清楚地和  $880\text{ cm}^{-1}$  吸收峰分辨开来, 以致人们对它的存在无可怀疑, 也不能认为它是原来稳含在  $880\text{ cm}^{-1}$  峰中, 因而是从后者分辨出来的。

图2以吸收带积分面积  $I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$  随退火温度变化的形式给出退火过程中这一样品的  $880\text{ cm}^{-1}$  吸收带强度,  $840\text{ cm}^{-1}$  吸收带的出现、增长及消失、以及 ( $840\text{ cm}^{-1}$  带/ $880\text{ cm}^{-1}$  带) 相对强度随退火温度变化的规律。作为比较, 图2下部还给出这一样品的  $2000\text{ cm}^{-1}$  和  $2100\text{ cm}^{-1}$  吸收带积分强度  $I_s(2100) = \int_{2100}^{2100} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$  和  $I_s(2000) = \int_{2000}^{2000} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$  随退火温度变化的情况。它表明, 和键弯曲振动模吸收带退火行为的反常相呼应, 键伸缩振动模吸收带的行为也有异常之处, 即  $2100\text{ cm}^{-1}$  带的绝对积分强度经较高温退火后有所增加, 并在退火温度为  $400^\circ\text{C}$  左右时达到峰值。自然, 由于分解这一双峰积分强度常常具有某些不确定性, 人们可以争辩,  $2100\text{ cm}^{-1}$  带绝对强度增长这一实验事实不如  $840\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的出现那样令人无容置疑。

上述实验结果表明, 如果关于 a-Si:H 中键弯曲模振动吸收带的判定是正确的话, 我们就导致这样的结论, 即这一样品经  $400^\circ\text{C}$  或更高一些温度退火后, 尽管从  $640\text{ cm}^{-1}$  吸收带的减弱可以判定, 样品中的含氢量已经减少, 并正在继续减少, 但样品中却出现了原来观察不到的  $(\text{SiH}_2)_n$  链结构 ( $n$  至少为 2), 这正是曾经使人费解之处。近来的研究表明, 一定条件下生长的 a-Si:H 样品, 如较高衬底温度或较大射频功率情况下辉光放电法生长的非晶

薄膜<sup>[17,18]</sup>, 以及含氢量较高的 Ar-H<sub>2</sub> 混合气氛中用射频溅射法生长的非晶薄膜<sup>[19]</sup>, 其结

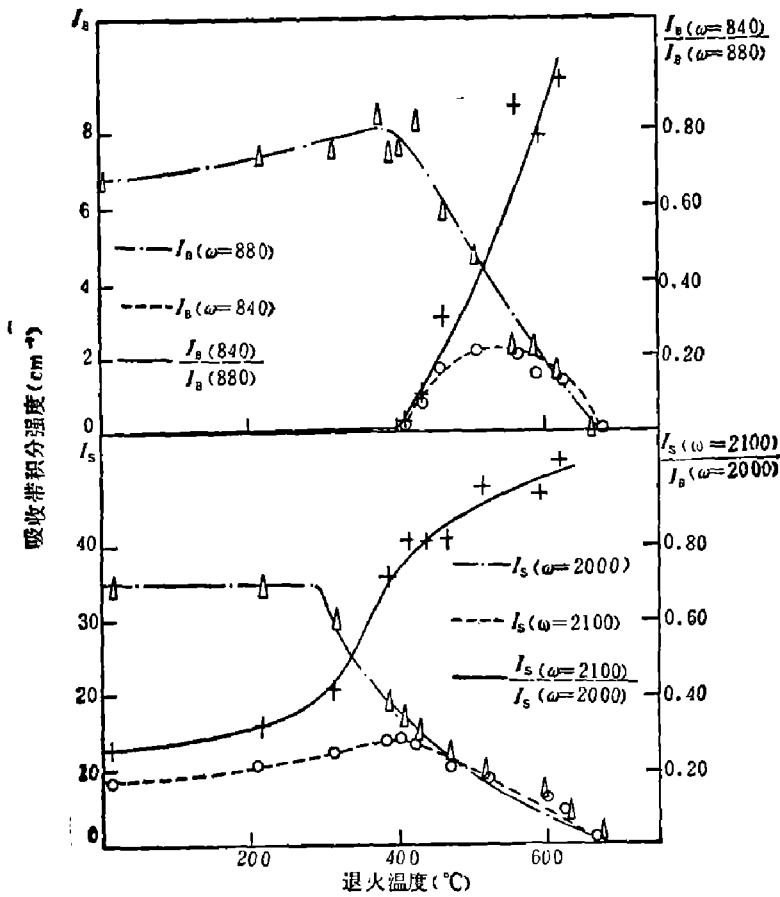


图2 同一样品不同吸收带(或峰)积分强度  $I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$  随退火温度的变化。上图给出 840, 880  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰积分强度及其比值; 下图给出 2100, 2000  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰积分强度及其比值。

构可以描述为在非晶相背底中含有大量微晶晶粒, 晶粒尺寸随制备条件而异, 可以从数十埃到数百埃, 并且这种晶粒具有与基体截面垂直的柱状结构<sup>[17,18]</sup>。同时实验结果还表明<sup>[16,20,21]</sup>, 这些微晶晶粒间的非晶相, 及某些情况下存在的晶粒间界, 是富含氢和硅悬键密集的区域, 正是在这类样品中, 观察到尽管含氢量不高, 但却存在应归诸为 SiH<sub>2</sub> 原子团的振动状态的吸收带。我们的样品是在含 10% H<sub>2</sub> 的 Ar 气氛中在较高射频功率情况下生长的, 对照文献 [17][18] 及 [19] 的结果, 有可能已存在小尺寸的微晶晶粒。此外, 就导致晶粒尺寸增长这一点来说, 较高温度的退火具有增加样品生长时的基体温度或射频功率相似的效应, 我们或许可以推测, 退火过程中氢不是从样品各处均匀地释放出来的, 在晶粒生长的部位和生长过程

中, 氢可能更快更集中地释放出来, 并且在释放过程中部分氢原子可以饱和晶粒间界处的剩余 Si 悬键, 从而在该处形成一定数量的 (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 链状结构, 这正是出现 840~890  $\text{cm}^{-1}$  双峰结构所需要的。自然, 这一关于某些样品红外光谱显示反常退火效应的可能物理原因的推测, 其正确与否的判定需要更多的理论和实验研究。

### 参 考 文 献

- [1] Connell G. A. N. and Pawlik J. R., *Phys. Rev.*, **B13** (1976), 787.
- [2] Brodsky, M. H., et al., *Phys. Rev.*, **B16** (1977), 3556.
- [3] Cardona M., *Phys. Stat. Soli.* **b118** (1983), 463.
- [4] Tsai, C. C. et al., *Amorphous and Liquid Semicond.*, ed by W. E. Spear, Edinburgh, 1978, 339.
- [5] Lucovsky G., et al., *Phys. Rev.*, **B19** (1979), 2064.
- [6] Knights J. C. and Lucovsky G., *Crit. Rev. Solid State Sci.*, **9** (1980), 210.
- [7] Shanks H., et al., *Phys. Stat. Soli.* **b100** (1980) 43; *J. de Physique*, **42** (1981), C4-773.
- [8] John P., et al., *J. Non-Crystal Solid*, **35 & 36** (1980), 237.
- [9] Paul W., *Solid State Commun.*, **34** (1980), 283.
- [10] Shen S. C., et al., *Phys. Rev.*, **B22**, (1980) 2913; *Phys. Stat. Soli.*, **b101** (1980), 451.
- [11] Knights J. C., et al., *Phil. Mag.*, **B37** (1978), 467.
- [12] Knights J. C., et al., *J. Non-Crystal Solid*, **35 & 36** (1980), 279.
- [13] Henggl E. and Banner G., *Angew. Chem. Internat.*, **12**(1973), 318.

- [14] Lucovsky G., *Solid State Commun.*, **29** (1979), 571.  
[15] 沈学础, 居广林, *16th Internat. Conf. on Semicond. Phys., Montpellier, 1982. Physica*, **117 & 118** (1983), 868.  
[16] 何宇亮等, *半导体学报*, **5** (1984), 508.  
[17] 何宇亮等, *科学通报*, **27** (1982), 1037.  
[18] 何宇亮, 颜永红, *物理学报*, **33** (1984).  
[19] Ishida H., et al., *Japan. J. Appl. Phys.*, **22** (1983), L73.  
[20] Hasegawa S., et al., *J. de Phys.*, **42** (1981), C4-675.  
[21] Uchida Y., et al., *J. de Phys.*, **42** (1981), C4-265.

## INFRARED SPECTRAL STUDY OF ABNORMAL ANNEALING EFFECT FOR $\alpha$ -Si:H

SHEN XUECHU (S. C. SHEN)

(*Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica*)

FANG RONGCHUAN (C. J. FANG)

(*University of Science and Technology of China*)

### ABSTRACT

The infrared spectral study of abnormal annealing effect for  $\alpha$ -Si:H is reported. A second absorption peak appears at  $840\text{ cm}^{-1}$  after isochronal annealing at the temperatures of  $400^\circ\text{C}$  to  $600^\circ\text{C}$  for a few samples, which show only a single bending vibrational absorption peak centered at  $880\text{ cm}^{-1}$  before annealing; i. e., a double peak behaviour emerges in Si-H bond bending absorption region which usually appears only for the samples with higher hydrogen concentrations and containing  $(\text{SiH}_2)_n$  chain. At the same time, there is also anomaly for  $2100\text{ cm}^{-1}$  absorption band. The abnormal experimental results can be explained qualitatively from the structural model for  $\alpha$ -Si:H of the microcrystal grains surrounded by amorphous phase background.