

激光法制备纳米 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 的光谱及 键结构研究

李道火 魏 雄

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031

1992 年 3 月 24 日收到

用红外吸收光谱和喇曼光谱对激光法制备的纳米 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 粉末及其加压成形块体的键结构进行研究, 发现在 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 中存在着 $\text{Si}-\text{N}$, $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 及 OH 基团, 讨论了块体及其退火后光谱畸变和键结构变化。

PACC: 6160; 7830

一、引 言

在微电子、机械、化工等方面有广泛应用前景的 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 材料, 其制备、结构、应用都得到了广泛研究。用振动光谱方法研究 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 结构十分有效, 目前已有许多理论和实验研究结果^[1-3]。Lucovsky 等人对 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 体系中 $x/y = 3/4$ 时的振动光谱进行研究时, 采用了 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的短程有序单元 Si_3N 模型, 给出了物理图象清晰而简单的振动模式和键结构^[1]。

我们采用激光汽相沉积法制备的 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 粉末样品, 粒度达到纳米数量级。这种纳米材料有一系列新的物理特性。本文用红外吸收光谱和喇曼光谱对激光法制备的纳米 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 粉末及其加压成形块体的键结构进行研究, 并对经过退火后的块体光谱进行分析, 揭示了 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 纳米粉末在压制成块体和块体退火时的结构变化。发现块体红外吸收光谱严重畸变和分裂, 并出现许多新的特征峰。本文还讨论了光谱畸变与键结构关系。

二、样品与实验

实验采用由 CWCO_2 激光和紫外光源交叉激励 $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{Ar}$ 体系制备的粉末样品, 反应条件是: $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 3.43$, $T = 808^\circ\text{C}$, $P = 0.467 \times 10^4 \text{Pa}$ 。粉末样品粒度为 7nm , N/Si 原子数计量比为 1.29 , 基本接近 $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 组分比 ($\text{N}/\text{Si} = 1.33$)。块体样品由粉末样品加压 150MPa 得到, 直径为 12mm , 厚度为 0.5mm 。对块体样品作 200 , 400 , 600 , 860 , 1000°C 退火处理(非真空条件), 得到退火后的块体样品。

红外吸收光谱是在 FTIR (170SX) 光谱仪上得到的, 喇曼光谱在 DM2B SPEX 光

谱仪上获得。

三、结果与讨论

图 1 是激光法制备的纳米 $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 粉末的红外吸收光谱, 在 500 和 890cm^{-1} 有两个宽吸收带, 在 3340 和 2200cm^{-1} 也出现吸收。对比 Lucovsky^[1] 的研究结果, 我们认为 500cm^{-1} 附近的吸收带是 Si—N 键弯曲振动, 890cm^{-1} 附近的吸收带是 Si—N 键伸缩振动, 3340cm^{-1} 吸收是 N—H 键伸缩振动, 2200cm^{-1} 附近吸收是 Si—H 键伸缩振动。 N—H 键弯曲振动 (1200cm^{-1})^[1], Si—H 键弯曲振动 (850cm^{-1})^[1], Si—O—Si 键伸缩振动 (1080cm^{-1})^[1] 以及 Si—N 键在 890cm^{-1} 的振动, 共同形成一宽带吸收。图 2 是放置时间较长的 $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 粉末的红外吸收光谱, 与图 1 对比发现 890cm^{-1} 附近的宽带吸收变窄, 同时在 1080cm^{-1} 处出现强吸收峰。 $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 在放置过程中, 其中的氢部分被释放或被氧取代生成 Si—O—Si , 使得 $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 中 Si—H 数目减少而 Si—O—Si 数目增多。因此 Si—H 键在 850cm^{-1} 的吸收减弱, Si—O—Si 在 1080cm^{-1} 的吸收增强, 造成宽带吸收 (890cm^{-1}) 变窄和 1080cm^{-1} 处出现强吸收峰。这些结果表明, 激光法 $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 与 CVD $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 的红外吸收光谱和键结构基本相同。图 3 是粉末样品的喇曼光谱, 在 150 和 465cm^{-1} 及 810cm^{-1} 出现喇曼位移峰。其中 150 和 465cm^{-1} 与 $a\text{-Si}$ ($a\text{-Si:H}$) 的类 LO 和 TO 模相同, 与文献中报道略有偏差^[4,5]。 810cm^{-1} 处的喇曼位移峰与 Si—N 键有关。

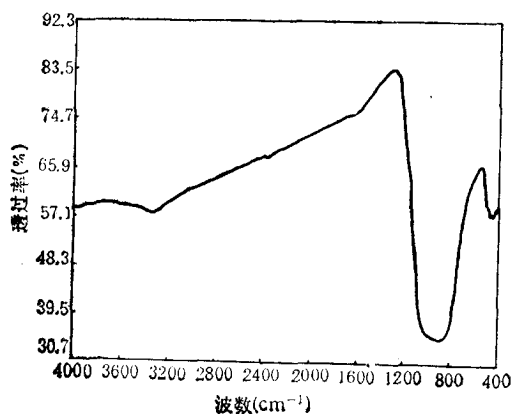


图 1 粉末红外吸收光谱

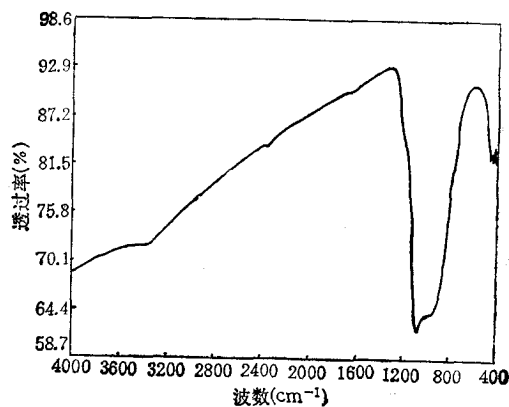


图 2 放置时间较长的粉末红外吸收光谱

图 4 是块体样品的红外吸收光谱。与粉末相比, 不仅整个谱形发生了变化, 而且出现新的吸收峰。 N—H 键在 3340cm^{-1} 的吸收带变得宽而强, Si—H 键在 2200cm^{-1} 的吸收分裂成两个吸收峰, $2158, 2280\text{cm}^{-1}$ 。在 $1463, 1552, 1631, 3691, 3739\text{cm}^{-1}$ 等处出现新的吸收峰, 1200cm^{-1} 以下呈全吸收。一般情况下, 粉末压制成块体做透射光谱时, 由于样品加厚, 会出现吸收峰加宽和在一定波段不透明现象。但是谱形的变化和新的吸收峰出现, 说明样品的结构发生了变化。 Si—N 键振动、 N—H 键弯曲振动、 Si—H 键弯曲振动、 Si—O—Si 键伸缩振动由于样品加厚落入不透明区。对块体样品新的吸收峰和加宽

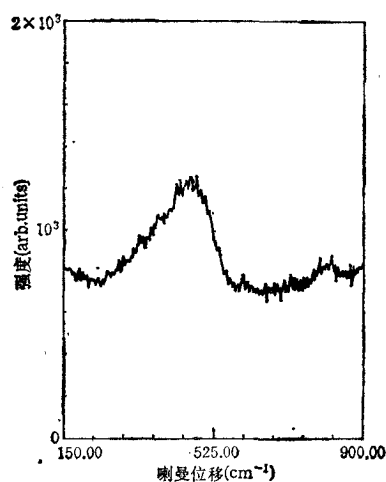


图 3 粉末喇曼光谱

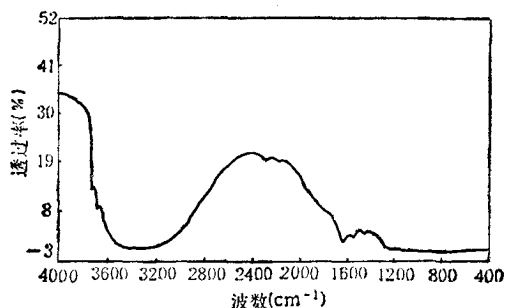


图 4 块体红外吸收光谱

的 N—H 键伸缩振动进行分析,发现与 OH 基团有关。OH 基团伸缩振动在 3700cm^{-1} 附近,键弯曲振动在 $1300\text{—}1500\text{cm}^{-1}$ 范围内^[6,7]。OH 基团以 Si—OH 形式存在时,键伸缩振动在 3600cm^{-1} ,以 H—OH 形式存在时,键伸缩振动在 $3300\text{—}3500\text{cm}^{-1}$ ^[6]。由此可以得到,块体样品新出现的吸收峰是 OH 基团以各种形式存在的振动吸收。同时,块体红外吸收光谱畸变也与 OH 基团有关。粉末被压制时,表面或界面上被吸附或被结合的 H_2O 原子由于极性作用形成 OH 基团,或以 Si—OH, H—OH 形式存在,引起红外吸收光谱的变化。块体的喇曼光谱与粉末相比,没有发生变化。

图 5 是块体样品退火后的红外吸收光谱。可以看到随退火温度升高, 3340cm^{-1} 的吸收带减弱,表明 N—H 键随退火温度升高逐渐消退。当退火到 1000°C 以上时, N—H 键吸收峰完全消失。以 3691cm^{-1} 为代表的 OH 基团吸收峰则随退火温度升高而加强,退火温度达到 860°C 以上时, OH 基团吸收开始减弱,到 1000°C 以上完全消失。块体样品

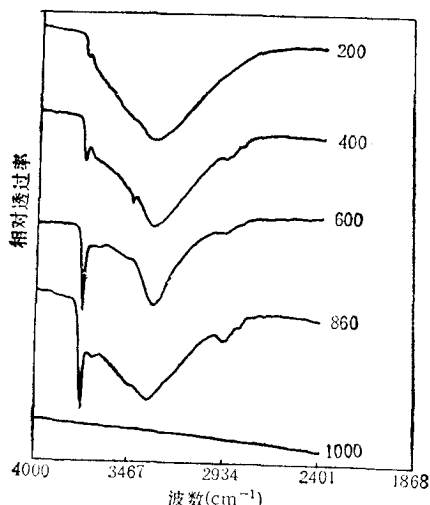
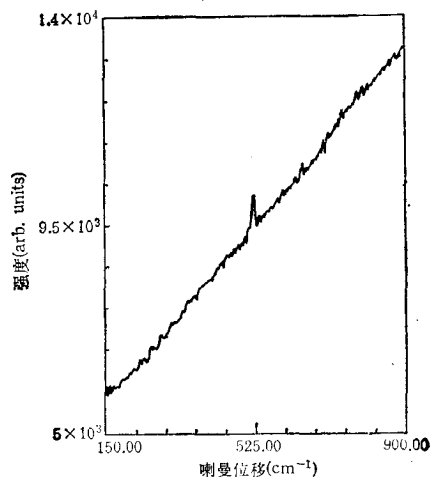


图 5 退火后块体红外吸收光谱

图 6 退火 1000°C 块体喇曼光谱

退火后的喇曼光谱中, 游离态 Si 的类 TO 模蓝移, 当退火温度为 1000℃ 时, 蓝移到 520cm^{-1} (图 6)。上述结果表明, 退火过程中样品结构发生了变化。随着退火温度升高, H 被释放出来, 同时样品中游离态 Si 也逐渐晶化。当退火达到 1000℃ 以上, H 完全被释放, 游离态 Si 形成晶态 Si, 其 TO 模为 520cm^{-1} 。在这一过程中还存在着 N 的部分释放或被氧取代的反应。光电子能谱实验进一步证实在退火过程中 N 被释放出来或被氧取代: 未退火时, N/Si 原子数比为 1.29, 同时含有少量氧 (~1%)。退火到 600℃ 时, N/Si 原子数比为 0.59, 同时氧含量迅速增大, 其中 Si 约为 44.4(atm)%, N 约为 26(atm)%, O 约为 29.5(atm)%。退火到 1000℃ 时, 表面 N 完全释放或被氧取代, 出现无 N 原子现象, 此时 Si 约为 44(atm)%, O 约为 56(atm)%。这个结果表明, 在退火过程中, N 的释放和氧的结合在样品表面是相当严重的。在退火过程中, 氧被结合以 Si—O—Si 或 OH 基团形式存在, OH 基团又形成 Si—OH 或 H—OH。同时发生 Si—OH 向 Si—O—Si 转变及释放 H—OH 的过程。当退火温度小于 860℃ 时, Si—OH 形成速率比 Si—OH 转变为 Si—O—Si 速率快, 因此 3691cm^{-1} 吸收峰增加。当退火温度大于 860℃ 时, 主要是 Si—OH 向 Si—O—Si 的转变, 因此 3691cm^{-1} 吸收峰减弱, 达到 1000℃ 时, Si—OH 完全被 Si—O—Si 取代, 水分子完全被释放, 因此 3691cm^{-1} 吸收峰完全消失。

四、结 论

我们用红外吸收光谱和喇曼光谱研究了激光法制备的纳米 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 的光谱特性和键结构, 证明 $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ 中主要形成了 Si—N 键, 同时还存在着 Si—Si, Si—H, N—H, Si—O—Si 等键。将粉末压成块体时, 结构发生了变化, 形成 Si—OH 与 H—OH, 同时 Si—H 键伸缩振动分裂成两个吸收峰 (2158cm^{-1} , 2280cm^{-1})。块体退火时, 发生了 N, H 的释放和氧的结合以及游离态 Si 的晶化。

- [1] G. Lucovsky *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3234.
- [2] N. Wada, S. A. Solin, *J. Non-cryst. Solids*, **43**(1981), 7.
- [3] S. Hasegawa, H. Anbutsu and Y. Kurata, *Phil. Mag.*, **B59**(1989), 365.
- [4] Z. Iqbal, S. Veprak, *et al.*, *Solid State Commun.*, **37**(1981), 993.
- [5] 何宇亮、陈光华、张仿清编著, 非晶态半导体物理(北京, 高等教育出版社, 1989), 第二章
- [6] T. Uchino, T. Sakka, and M. Twasaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1981), 306.
- [7] 童勤义、徐晓莉等, 电子学报, **19**(2)(1991), 27.

STRUCTURE OF THE SPECTRA AND BONDING STRUCTURE OF LASER-PREPARED NANOMETER $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ MATERIAL

LI DAO-HUO WEI XIONG

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031

(Received 24 March 1992)

ABSTRACT

The bonding structure of laser-prepared nanometer $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ powder and the bulk body prepared by pressing of powder are studied by IR and Raman spectroscopy. It is found that there are Si—N Si—Si, Si—H, N—H, Si—O—Si bonds and OH group in $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$. The distortion of the spectra and the change of bonding structure of the bulk body before and after annealing are discussed.

PACC: 6160; 7830