

氢化非晶硅薄膜中氢含量及键合模式的红外分析*

罗 志 林璇英† 林舜辉 余楚迎 林揆训 余云鹏 谭伟锋

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2002 年 2 月 20 日收到, 2002 年 5 月 10 日收到修改稿)

Fourier 红外透射(FTIR)谱技术是研究氢化非晶硅($a\text{-Si:H}$)薄膜中氢的含量(C_H)及硅—氢键合模式(Si-H_n)最有效的手段. 对用等离子体化学气相沉积(PCVD)方法在不同的衬底温度(T_s)下制备出的氢化非晶硅薄膜, 通过红外透射光谱的基线拟合、高斯拟合分析, 得到了薄膜中的氢含量, 硅氢键合模式及其组分, 并分析了这些参量随衬底温度变化的规律.

关键词: 氢化非晶硅薄膜, 红外吸收谱, 氢含量, 硅—氢键合模式

PACC: 6140, 6150L, 7830

1. 引 言

随着传统能源危机和传统能源对环境污染的日趋严重, 为实现人类的可持续发展, 利用太阳能的光发电, 实现无污染、无公害的干净的能源世界, 受到各国的普遍重视. 理论研究和实验都表明, 高效、稳定、低廉的氢化非晶硅薄膜太阳能电池有可能成为 21 世纪被普遍应用于民用的太阳能电池. 目前, 由于 $a\text{-Si:H}$ 本身的光致衰退现象(S-W 效应), 使 $a\text{-Si:H}$ 薄膜太阳能电池性能不稳定、寿命较短, 使其发展受到限制. 一般认为, 用射频辉光放电等离子体化学气相沉积制备的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜, 具有较高的电导, 较长的非平衡载流子寿命, 低的能隙密度, 能够进行可控掺杂等优于其他方法(如溅射、电子束蒸发等方法)制备的膜的特性, 主要原因是氢化非晶硅膜中含有大量的氢. 一方面, 这些氢与悬挂键结合, 消除了大量的局部能级, 改善了膜的结构和光电性能. 另一方面, 大量研究表明, $a\text{-Si:H}$ 薄膜光照引起的光电导衰退现象, 也与薄膜中氢的含量和硅氢键合模式紧密相关^[1-3]. 目前有多种研究 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中氢含量及硅—氢键合模式的技术, 而 Fourier 红外透射(FTIR)谱的测量仍是最有效的技术之一. 但以往只对实验测定的谱线作粗略估算, 得出的结果有一定误差. 本

文对实验测得的整个红外透射谱首先进行基线拟合处理, 然后根据 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中硅—氢键合模式所对应的红外吸收特征, 对波数为 500 cm^{-1} — 2500 cm^{-1} 区域内的红外吸收谱分不同吸收区作高斯曲线拟合处理并进行数值分析, 从而得到较为精确的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中氢的含量及硅—氢键合模式的相对比值, 并研究这些参量随衬底温度的变化规律.

2. 样品制备和测试

用等离子体化学气相沉积法沉积 $a\text{-Si:H}$ 薄膜. 制备 $a\text{-Si:H}$ 薄膜技术以前有过详细报道^[4,5]. 衬底是双面抛光的 p 型硅片, 源气体为纯硅烷, 沉积时固定射频功率密度为 150 mW/cm^2 , 沉积时间 20min, 反应压强和源气体流量分别为 40 Pa 和 15 sccm, 衬底温度分别为 200°C , 240°C , 320°C , 360°C 的 4 批样品 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 和没有沉积薄膜的 p 型晶体硅(c-Si)进行红外透射光谱测试, 测试仪器采用 Nicolet Magna-IR 750 红外光谱仪; 这 4 批样品的膜厚分别为 905.7 nm (1[#]), 898.0 nm (2[#]), 841.9 nm (3[#]), 941.9 nm (4[#]).

3. 吸收谱的拟合分析及对氢含量的计算

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000028200)资助的课题.

† 联系作者: Tel: 0754-2902797, E-mail: Xylin@stu.edu.cn

3.1. 红外吸收谱的基线拟合

分析实验测得的 FTIR 时必须扣除本底, 通常的方法是用试验测得的透射率除去没有镀膜的 c-Si 衬底透射率, 然后乘以 c-Si 的无吸收透射率 T_c , 一般取 T_c 值为 0.54^[6,7]. 但 a-Si:H 的折射率是氢含量的函数, 对 c-Si 的折射率有一定的偏离, 衬底与薄膜的这种折射率的差别会引起红外光的干涉, 因此在进行本底扣除时必须对这种差别加以考虑, 为此我们对样品的红外谱作了基线拟合处理. 图 1 给出光在薄膜两个界面上的多次反射和透射示意图.

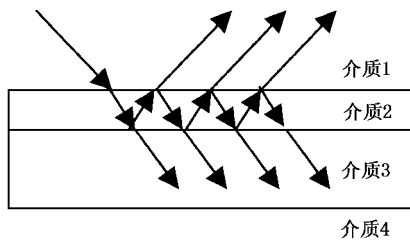


图 1 光在薄膜两个界面上的多次反射和透射示意图

图中介质 1(空气) $N_1 = n_1 + ik_1$ ($n_1 = 1, k_1 = 0$); 介质 2(薄膜) $N_2 = n_2 + ik_2$; 介质 3(衬底) $N_3 = n_3 + ik_3$ ($n_3 = 3.42, k_3 = 0$); 介质 4(空气) $N_4 = n_4 + ik_4$ ($n_4 = 1, k_4 = 0$). N 和 n 分别代表介质的复折射率和复折射率实部, k 代表消光系数.

根据 Maley 理论^[6], 如果不考虑光在薄膜中多次反射或多次透射引起的干涉效应, 而且假设薄膜和基底的折射率的差别可以忽略, 即 $n_2 = n_3$, 透射率 T 表为

$$T = 4T_{NA}^2 e^{-\alpha d} \times [(1 + T_{NA})^2 - (1 - T_{NA})^2 e^{-2\alpha d}]^{-1}, \quad (1)$$

式中 d 为膜厚, $\alpha(\omega)$ 为薄膜的吸收系数, 是光频率 ω 的函数, T_{NA} 为薄膜无吸收时 ($k_2 = 0$) 的基线透射率, T 可以由实验测得.

由 (1) 式可求出 $\alpha(\omega)$ 表达式为

$$\alpha = \left\{ \ln \left[\frac{T(1 - T_{NA})^2}{\sqrt{4T_{NA}^4 + T^2(1 + T_{NA})^2(1 - T_{NA})^2} - 2T_{NA}^2} \right] \right\} / d. \quad (2)$$

若考虑光在薄膜中多次反射或多次透射引起的干涉效应, 可求出薄膜无吸收时的基线透射率 T_{NA} 为

$$T_{NA} = A/B, \quad (3)$$

$$A = 2.394 \{ 4n_2 e^{-2\pi i n_2 d \omega} [(n_2 + 1)(n_2 + 3.42)b]^2 \}^2, \\ B = 1 - 0.2998 [(3.42 - n_2)(3.42 + n_2)] \\ + [13.68n_2(n_2 - 1)e^{-4\pi i n_2 d \omega}] \\ \times [(n_2 + 3.42)(n_2 + 1)b]^{-1} \}^2, \\ b = 1 - e^{-4\pi i n_2 d \omega} [(n_2 - 1)(n_2 - 3.42)] \\ \times [(n_2 + 1)(n_2 + 3.42)]^{-1}.$$

在大多数区域, 尤其在短波区域, 样品对红外光基本是无吸收的, 所以可以在一定 ω 下, 通过优化 n 和 d 的组合, 使由 (3) 式计算所得的 T_{NA} 值与实验测得的在这些区域的 T 值相吻合, 从而确定该样品的红外谱基线, 进而由 (2) 式求出吸收系数 $\alpha(\omega)$, 并作出红外吸收谱. 同时, 由于 T_{NA} 是 n 和 d 的函数, 所以在进行基线拟合的过程中可以得到薄膜的厚度.

图 2(a) 是对 2# 样品的红外透射谱进行基线拟合的结果, 实线代表原始的红外透射谱, 虚线是理论计算的基线拟合曲线. 图 2(b) 是经过基线拟合处理以后所得到的 2# 样品的红外吸收谱.

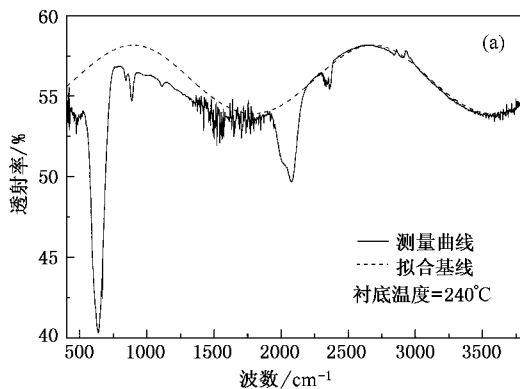


图 2 (a) 2# 样品红外透射谱基线拟合图

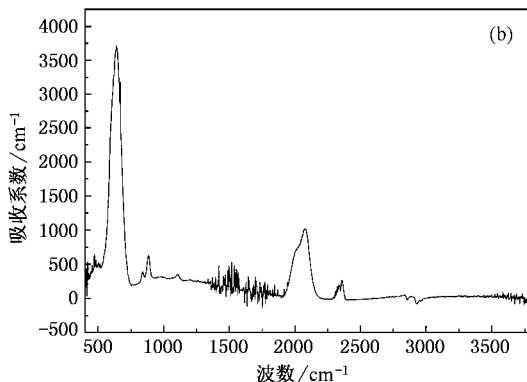


图 2 (b) 2# 样品经基线拟合后的红外吸收谱

3.2. 红外吸收谱的高斯函数拟合

a-Si:H 薄膜中硅—氢键合模式主要有一氢硅(SiH), 二氢硅(SiH₂), 三氢硅(SiH₃)和二氢硅链((SiH₂)_n), 这些键合模式所对应的红外吸收落在 500 cm⁻¹—2500 cm⁻¹ 的区域. 其中 SiH, SiH₂, (SiH₂)_n 和 SiH₃ 的伸展振动模对应红外吸收峰中心分别在 2000 cm⁻¹, 2090 cm⁻¹, 2090—2100 cm⁻¹ 和 2140 cm⁻¹, 它们的摇摆振动模对应红外吸收峰都在 630—640 cm⁻¹ 范围内, SiH₂ 和 (SiH₂)_n 的弯曲振动模分别对应峰位在 880 cm⁻¹ 和 890 cm⁻¹ 的红外吸收, 而 845 cm⁻¹ 处的吸收几乎完全是由 (SiH₂)_n 摇摆振动模引起的^[7-9].

从图 2(b) 可见, 在 ω 为 500—2500 cm⁻¹ 的红外区域, 除了对应上述的硅—氢键合模式的吸收外, 还存在一些由于干扰引起的其他吸收峰. 为了减少这种干扰的影响, 根据 a-Si:H 薄膜中硅—氢键合模式所对应的红外吸收特征, 在红外吸收谱线中划出三个区域: I. 550—800 cm⁻¹; II. 800—1000 cm⁻¹; III. 1850—2250 cm⁻¹, 并对各个区域用高斯函数进行拟合.

图 3 是对图 2(b) 所示的 2# 样品的红外吸收谱分区进行高斯函数拟合结果 (a)(b)(c) 分别给出第 I 区, 第 II 区, 第 III 区高斯函数拟合曲线. 可以看到, 第 I 区只有一个明显的高斯峰, 中心在 640 cm⁻¹, 对应硅—氢所有键合模式的摇摆振动模的红外吸收. 而在第 II 区和第 III 区, 图中的拟合曲线分别由两个高斯峰 peak1 和 peak2 叠加而成. 其中第 II 区有两个中心分别位于 880 cm⁻¹ 和 845 cm⁻¹ 的高斯峰, 分别对应 SiH₂ 弯曲振动模和 (SiH₂)_n 摇摆振动模的吸收. 但主要高斯峰在 880 cm⁻¹, 只有少量 (SiH₂)_n 摇摆振动模的键合模式存在. 在第 III 区, 拟合曲线中有两个很明显的高斯峰, 峰的中心分别位于 2000 cm⁻¹ 和 2090 cm⁻¹, 显然对应 SiH 和 SiH₂ 的伸展振动模. 虽然 (SiH₂)_n 伸展振动模的红外吸收也在 2090 cm⁻¹—2100 cm⁻¹ 之间, 但峰中心应略大于 2090 cm⁻¹, 而图 3 给出的高斯拟合峰中心却略小于 2090 cm⁻¹, 所以可以推测, 2090 cm⁻¹ 处的吸收主要来源于 SiH₂ 的伸展振动模式.

在这个区的红外吸收谱中, 未发现波数为 2140 cm⁻¹ 的吸收峰, 说明不存在 SiH₃ 伸展振动模的键合形式.

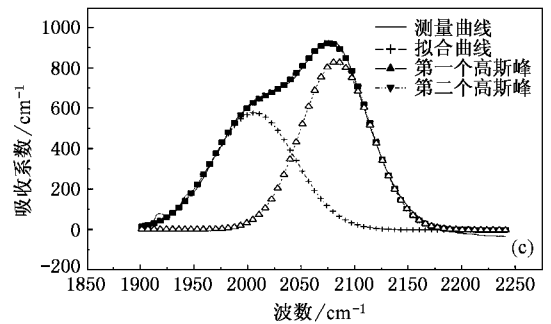
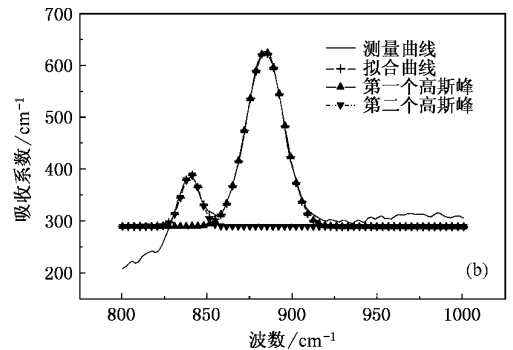
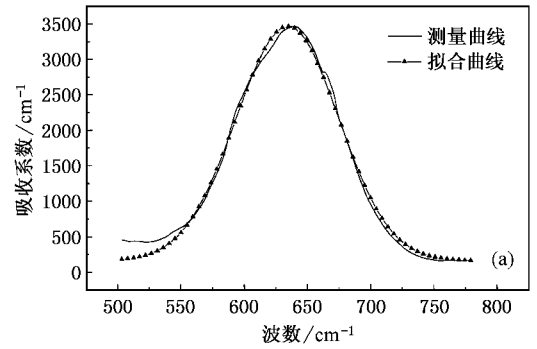


图 3 2# 样品在 (a) 第 I 区 (b) 第 II 区 (c) 第 III 区的红外吸收谱高斯函数拟合曲线

3.3. 氢含量及硅—氢键合模式组分的计算

研究指出, a-Si:H 薄膜红外吸收谱中吸收峰的强度正比于薄膜中 H 的浓度, 可以利用红外谱吸收峰的积分强度来确定薄膜中 H 原子百分比含量 C_H ,

$$C_H = A_{\omega} K(\omega) / N, \quad (4)$$

$$K(\omega) = \int [\alpha(\omega) \omega] d\omega,$$

其中, $K(\omega)$ 是吸收带的积分强度, N 是薄膜中硅原子与氢原子的密度之和, 取 $N = 5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, A_{ω} 为比例系数, 是波数 ω 的函数, 可由测定氢含量的绝对方法来校准, 一般取 $A_{640} = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, A_{2000}

$$=(9.0 \pm 1.0) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}, A_{2090} = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} [10]$$

由 3.2 节分析可知, 640cm^{-1} 附近的吸收峰包括了硅—氢所有键合模式的摇摆振动模,所以一般通过计算该峰的积分强度来计算总的氢含量.

另一方面,通过分析红外吸收谱在 845 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 890 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} , 2090 cm^{-1} 和 2140 cm^{-1} 处高斯峰的相对强度,由(4)式可以得到 a-Si:H 薄膜中各种硅—氢键合模式的原子百分比含量.如 $C_{\text{H}}(\text{SiH}) = A_{2000} I_{2000} / 5.0 \times 10^{22}$, $C_{\text{H}}(\text{SiH}_2) = A_{2090} I_{2090} / 5.0 \times 10^{22}$ 等等,比较各种 $C_{\text{H}}(\text{SiH}_n)$ 值的大小可分析膜中各种硅—氢键合模式的组分.

4. 结果及讨论

4.1. 衬底温度对总的氢含量的影响

图 4 给出不同衬底温度下制备的样品 1#、2#、3#、4# 在第 I 区的红外吸收谱.从图上可以清楚地看到,随着温度的上升,峰高逐渐减小.由(4)式定量求出样品中总的氢含量,计算结果示于图 4(b),可以明显地看到,在 200°C 到 320°C 间,氢含量随温度上升急剧下降,薄膜中氢的原子百分比从 16.9% 下降到 7.5% ,而 320°C 之后,变化非常缓慢,从 320°C 到 360°C ,氢的原子百分比只下降 0.1% .氢含量随温度的变化,反映薄膜中硅—氢键合模式也发生变化,这可以由下一节的分析得到证实.

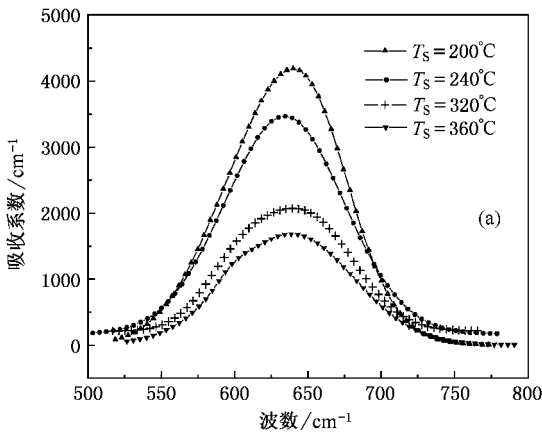


图 4 (a) 样品 1#、2#、3#、4# 在 $550\text{—}800 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外吸收谱

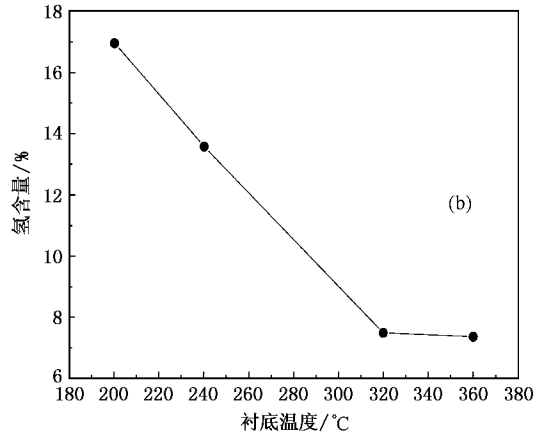


图 4 (b) 氢含量随衬底温度的变化关系

4.2. 衬底温度对 a-Si:H 薄膜中键结构及组分的影响

图 5 显示样品 1#、2#、3#、4# 在 800 cm^{-1} — 1000 cm^{-1} 区域内的吸收谱的高斯函数拟合结果.拟合曲线中有两个明显的高斯峰,峰的中心分别位于 880 cm^{-1} 和 845 cm^{-1} ,显然对应 SiH_2 弯曲振动模和 $(\text{SiH}_2)_n$ 摇摆振动模,但 880 cm^{-1} 峰的积分强度要大于 845 cm^{-1} 峰的积分强度.而且这两种振动模的强度随衬底温度变化规律很相似,随 T_s 的上升,积分强度急剧下降,当 T_s 大于 240°C 时 $(\text{SiH}_2)_n$ 摇摆振动模的吸收峰消失.

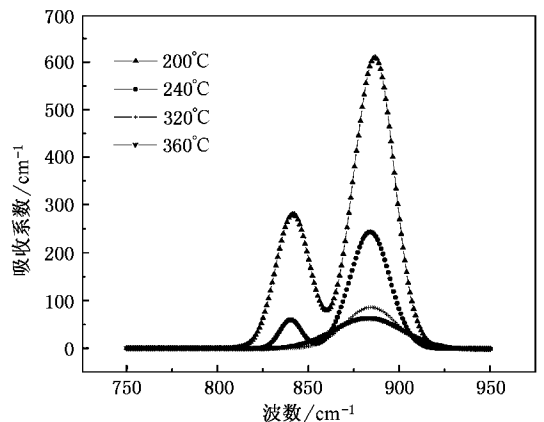


图 5 1#、2#、3#、4# 样品在第 II 区域红外吸收谱的高斯函数拟合曲线

样品 1#、2#、3#、4# 在 1850 cm^{-1} — 2250 cm^{-1} 区域内的红外吸收谱的高斯拟合曲线示于图 6.其中,

对应着高斯峰中心在 2000 cm^{-1} 的 SiH 伸展振动模的红外吸收谱由图 6(a) 表示, 从图中可以看到, 随着衬底温度的上升, 吸收峰的积分强度有一个先升后降的过程. 当 T_s 为 240°C 时, 吸收峰的积分强度有一最大值, 以后随温度上升, 吸收峰的积分强度

明显减少. 图 6(b) 给出的高斯拟合峰中心在 2090 cm^{-1} 处, 显然对应 SiH_2 伸展振动模吸收. 从图中可以看到, 随着衬底温度的上升, SiH_2 的吸收峰迅速减弱. 对于 T_s 为 360°C 的样品, 吸收峰中心已移到 2040 cm^{-1} 处, 更接近 2000 cm^{-1} 所对应的 SiH 伸展振动模, 这说明随着 T_s 上升, 键合形式已发生变化.

综合以上分析, 可以认为, 对我们所制备的 a-Si:H 薄膜, 衬底温度为 200°C 时, 硅氢键合模式主要是 SiH_2 和少量的 $(\text{SiH}_2)_n$, T_s 为 240°C 时, SiH, SiH_2 两种键合模式都存在, 当 T_s 为 320°C 时, 硅氢键合模式以 SiH 为主, 而对于 T_s 为 360°C 的样品, 几乎不存在 SiH_2 这种键合形式.

5. 结 论

研究结果表明, 经基线拟合和高斯曲线拟合处理的红外吸收谱, 可以得到 a-Si:H 薄膜中氢的含量及硅—氢键合模式精确信息. 通过计算对应于不同硅—氢键合模式的高斯峰的积分强度, 得到不同衬底温度下制备的样品总氢含量及不同的硅—氢键合模式对衬底温度的依赖关系. 实验结果表明, C_H 和 $\text{Si}-\text{H}_n$ 对 T_s 很敏感, C_H 随 T_s 增加而减少, 而 $\text{Si}-\text{H}_n$ 也随 T_s 增加从以 SiH_2 为主的键合模式变为以 SiH 为主的键合模式. 由于 C_H 和 $\text{Si}-\text{H}_n$ 的变化直接影响膜的光电性能, 特别是光照稳定性, 所以可以通过改变沉积薄膜的衬底温度来控制膜中氢含量及键合模式, 从而制备具有器件性能的 a-Si:H 薄膜. 在本文的实验条件下, 对 C_H 为 10% 左右, 以 SiH 为主要的键合模式的 a-Si:H 薄膜具有较高的光敏性和光照稳定性.

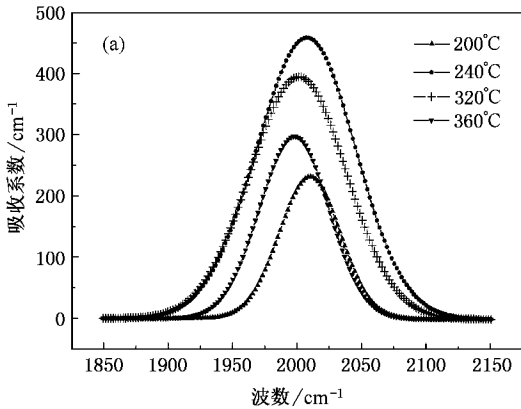


图 6 (a) 样品 1#、2#、3#、4# 的 SiH 伸展振动模的吸收谱的高斯函数拟合曲线

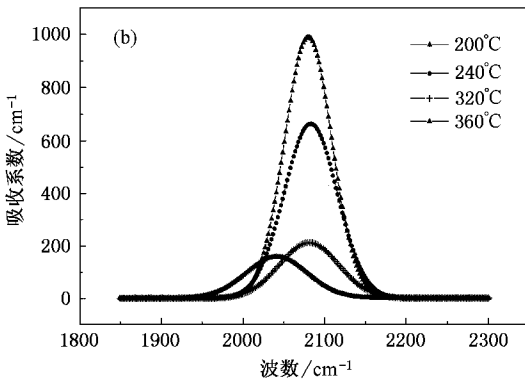


图 6 (b) 样品 1#、2#、3#、4# 的 SiH_2 伸展振动模的吸收谱的高斯函数拟合曲线

[1] Stutzmann M, Jackson W B and Tsai C C 1985 *Phys. Rev. B* **32** 292
 [2] Yiping Z, Dianlin Z, Guangquin K and Xianbo L 1995 *Phys. Rev. Lett.* **78** 558
 [3] Branz H M 1999 *Res. Soc. Symp. Proc.* **557** 377
 [4] Lin X Y, Wang H, Yu Y P and Lin K X 1994 *Chin. Phys. Lett.* **11** 165

[5] Lin X Y, Lin K X, Yu Y P and Wang H 1994 *IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion I* (1994, in USA), 638
 [6] Maley N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2078
 [7] Lucovsky G, Nemanich R J and Knights J C 1978 *Phys. Rev. B* **19** 2064

- [8] He D Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 779 (in Chinese) [贺德衍 2001 物理学报 **50** 779] L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2418 (in Chinese) [王永谦、陈长勇、陈维德、刁宏伟、许振嘉 2001 物理学报 **50** 2418]
- [9] Wang Y X , Chen C Y , Chen D W , Diao H W , Xu Z J and Kong G [10] Manfredotti C , Fizzotti F *et al.* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 18046

Infrared analysis on hydrogen content and Si-H bonding configurations of hydrogenated amorphous silicon films^{*}

Luo Zhi Lin Xuan-Ying[†] Lin Shun-Hui Yu Chu-Ying

Lin Kui-Xun Yu Yun-Peng Tan Wei-Feng

(Department of Physics , Shantou University , Shantou 515063 , China)

(Received 20 February 2002 ; revised manuscript received 10 May 2002)

Abstract

The Fourier transform infrared (FTIR) spectrum is an effective technology for studying the hydrogen content (C_H) and the silicon-hydrogen bonding configuration (Si-H_n) of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films . In this paper , C_H and Si-H_n of a-Si:H films , fabricated at different substrate temperatures (T_s) by plasma enhanced chemical vapor deposition method , have been obtained by analyzing their FTIR spectra that are treated by baseline fitting and Gaussian function fitting . The effects of T_s on C_H and Si-H_n are studied .

Keywords : hydrogenated amorphous silicon film , FTIR spectral , hydrogen content , silicon-hydrogen bonding configuration

PACC : 6140 6150L 7830

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028200).

[†] Contact author : Tel 0754-2902797 , E-mail : Xylin@stu.edu.cn