

# 氢化纳米硅薄膜中氢的键合特征及其能带结构分析<sup>\*</sup>

于 威<sup>†</sup> 张 立 王保柱 路万兵 王利伟 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院,保定 071002)

(2005 年 5 月 27 日收到,2005 年 12 月 12 日收到修改稿)

对氢化纳米硅薄膜中氢的键合特征和薄膜能带结构之间的关系进行了研究.所用样品采用螺旋波等离子体化学气相沉积技术制备.利用 Raman 散射、红外吸收和光学吸收技术对薄膜的微观结构、氢的键合特征以及能带结构特性进行了分析.Raman 结果显示不同衬底温度下所生长薄膜的微观结构存在显著差异,从非晶硅到纳米晶硅转化的衬底温度阈值为 200 °C.薄膜中氢的键合特征与薄膜的能带结构密切相关.氢化非晶硅薄膜具有较高的氢含量,因键合氢引起的价带化学位移和低衬底温度决定的结构无序性,使薄膜呈现较大的光学带隙和带尾宽度.升高衬底温度主要导致氢化纳米硅薄膜中纳米硅界面的键合氢含量增加,使薄膜光学带隙和带尾宽度呈减小趋势,该结果主要关于键合氢对纳米晶粒表面悬键的中止作用.对应更高的衬底温度,因薄膜中的氢不能完全中止纳米晶粒界面的悬键,使薄膜能带带尾加宽.

关键词:氢化纳米硅,螺旋波等离子体,能带结构

PACC:6146,5275R,7865

## 1. 引 言

氢化纳米硅(nc-Si:H)薄膜是一种由纳米量级晶粒构成的新型功能材料,其晶粒大小约为 3—7 nm,各相邻界面之间构成界面组织.由于量子尺寸效应,该薄膜的有效带隙接近甚至高于非晶硅的光学带隙,与氢化非晶硅(a-Si:H)相比,nc-Si:H 结构更加稳定,具有较高的电导率以及带隙可剪裁等优点,容易实现规模生产,在大面积显示、太阳能电池及光电器件等领域具有诱人的应用前景.因此,该材料的制备技术探索和材料结构及其光电特性分析一直是近年来受人关注的课题<sup>[1-3]</sup>.射频溅射、等离子体化学气相沉积、热丝化学气相沉积等技术已应用于 nc-Si:H 薄膜的制备,在各种技术中纳米薄膜的生长通常处于非晶到微晶过渡区.为提高薄膜晶化度及实现低衬底温度生长,在反应气体内添加氢活性成分是薄膜制备中的主要技术手段之一<sup>[4,5]</sup>.氢加入的另一方面作用还在于调整所制备 nc-Si:H 薄膜的微观结构及其键合特征,活性氢能钝化纳米硅的表面悬键,显著降低薄膜中的缺陷态密度,抑制带隙中非辐射复合中心的形成,使薄膜器件的稳定性和光电

性能显著增强<sup>[6,7]</sup>.然而,实验结果也已表明,薄膜中氢的键合结构与薄膜的制备技术紧密相关,薄膜的能带结构及其相关的薄膜的光电特性如光电导、光致发光等随制备条件发生显著变化<sup>[4]</sup>.因此,分析与薄膜生长过程相关的薄膜中氢的键合特征、薄膜的微观结构和能带结构之间的关系对深入探索其光电性能具有重要意义.

利用螺旋波等离子体(HWP)高等离子体密度特性,采用螺旋波等离子体化学气相沉积(HWP-CVD)技术在较低工作气压下可以实现高晶化度 nc-Si:H 薄膜的低温沉积<sup>[8]</sup>.本工作在采用 HWP-CVD 技术制备 nc-Si:H 薄膜基础上,通过对薄膜的 Raman 散射谱、傅里叶变换红外(FTIR)谱和紫外-可见吸收特性分析,重点探讨了衬底温度变化导致的薄膜微观结构变化以及薄膜中氢的键合特征与能带结构之间的关系.

## 2. 实 验

实验所用样品采用 HWP-CVD 技术制备,该设备主要包括 HWP 产生室和薄膜沉积室<sup>[8,9]</sup>,30 MHz 的射频源功率通过 Nagaya III 型天线馈入 HWP 产生

<sup>\*</sup> 河北省自然科学基金(批准号 503129)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: w\_yu\_hbu@yahoo.com.cn

室, 激发  $H_2$  等离子体,  $SiH_4$  从薄膜沉积腔体通过环形喷口引入. 本实验中, 为实现不同结构特点的薄膜沉积, 衬底温度在  $50\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$  之间调整, 采用单晶  $Si(100)$  和康宁 7059 玻璃为衬底, 源反应气体  $H_2$  和  $SiH_4$  的流量比控制在  $40:1$ , 反应气压在整个实验过程中保持在  $1.3\text{ Pa}$ , 射频功率为  $400\text{ W}$ , 沉积时间为  $30\text{ min}$ . 样品的 Raman 光谱分析采用 JYT64000 型显微 Raman 光谱仪, 激光光源为氩离子激光器 ( $532\text{ nm}$ ) 功率小于  $1\text{ mW}$ . FTIR 谱由 Bio-Rad 60V 型傅里叶变换红外透射光谱仪测量 (波数范围为  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ ), 薄膜的透射率  $T$  和反射率  $R$  由 Zolix 紫外透射分光仪测量 (波长范围为  $350\text{--}900\text{ nm}$ ), 由  $T/(1-R)$  消干涉法给出薄膜的光学吸收谱.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 薄膜的微观结构

为分析生长温度对薄膜微观结构的影响, 图 1 给出了不同衬底温度下制备的氢化硅薄膜的显微 Raman 光谱. 从图 1 可以看出, 在较低衬底温度 ( $T_s < 150\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下, 所沉积的薄膜为非晶结构特征, Raman 谱表现出对应非晶 Si 的 4 个典型特征散射模: 类 TA 模、类 LA 模、类 LO 模和类 TO 模<sup>[10]</sup>. 在较高衬底温度 ( $T_s > 150\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下, 样品 Raman 谱的 TO 模在  $510\text{--}515\text{ cm}^{-1}$  处出现了对应晶态硅的较强散射峰, 此结果说明所沉积薄膜已呈现晶态结构特征. 晶体 Si 的 Raman 散射峰位于  $520\text{ cm}^{-1}$ , 半高宽为  $3\text{ cm}^{-1}$  左右, 近似为洛伦兹分布. Raman 散射各谱峰的相对强度和薄膜的微观结构密切相关, 类 TO 模的强度反映了薄膜微结构的短程有序性, 而类 TA 模的强度反映了薄膜的中程有序性, 薄膜结构的中程有序度通常由类 TA 模的散射强度和类 TO 模的散射强度比值的大小来表征<sup>[10]</sup>. 由图 1 还可以看出, 随衬底温度的升高, 所制备薄膜的类 TA 模与类 TO 模的散射强度比逐渐减小, 该结果表明薄膜的中程有序度随生长温度呈增加趋势.

图 1 中样品的晶态硅散射峰位相对于晶体 Si 向低波数方向移动, 且峰的半高宽展宽, 根据 TO 模晶态成分相对于体硅的红移可以判断出所生长晶粒的尺寸在纳米量级<sup>[11]</sup>, 且随着衬底温度的升高晶粒逐渐变大.

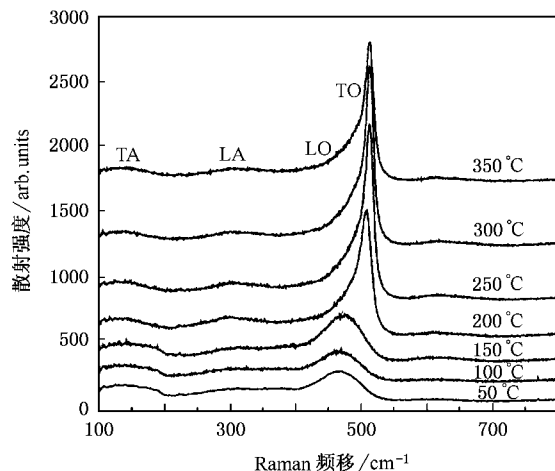


图 1 不同衬底温度下薄膜的显微 Raman 光谱

#### 3.2. 薄膜的 FTIR 特性

薄膜中存在的某些特征基团或化学键在 FTIR 谱中产生不同频率下的特征吸收, 由吸收谱峰强度可以对各基团的含量进行定性或定量分析. 氢化硅薄膜的红外吸收主要包括硅氢键的三个振动区域:  $630\text{ cm}^{-1}$  左右的摇摆模式区,  $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  的弯曲模式区和  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  的伸缩模式区, 图 2 给出了不同衬底温度下所沉积氢化硅薄膜的红外吸收谱. 样品的摇摆模式吸收表现为不对称结构, 均可采用峰位为  $620$  和  $650\text{ cm}^{-1}$  的双高斯曲线拟合, 图 2 (a) 的内插图给出了衬底温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$  样品的拟合结果. 位于  $620\text{ cm}^{-1}$  的高斯峰对应  $SiH$  振动吸收,  $650\text{ cm}^{-1}$  处高斯峰对应  $SiH_2$  振动吸收<sup>[12]</sup>, 相应的振动吸收强度随衬底温度变化如图 3 所示, 结合图 2 (a) 可以看出, 薄膜中以  $SiH_2$  键合的氢含量在低温段呈显著减小趋势. 由于此吸收峰包含了所有的 Si-H 键合模式吸收, 薄膜总的氢含量可以由其积分强度得出<sup>[13]</sup>,

$$C_H = A_\omega \mathcal{K}(\omega) N, \quad (1)$$

$$\mathcal{K}(\omega) = \int [\alpha(\omega) \omega] d\omega. \quad (2)$$

式中,  $\mathcal{K}(\omega)$  表示此吸收带的积分强度,  $N$  是薄膜中硅原子与氢原子的密度之和,  $A_\omega$  为对应振子强度的比例系数, 取  $N = 5.0 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ ,  $A_\omega = 1.6 \times 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ . 不同衬底温度下样品中氢含量的计算结果如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 样品氢含量随着衬底温度的升高而下降, 从  $50\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ , 氢含量随衬底温度上升急剧下降, 薄膜中氢原子含量从  $23.2\%$  下降到

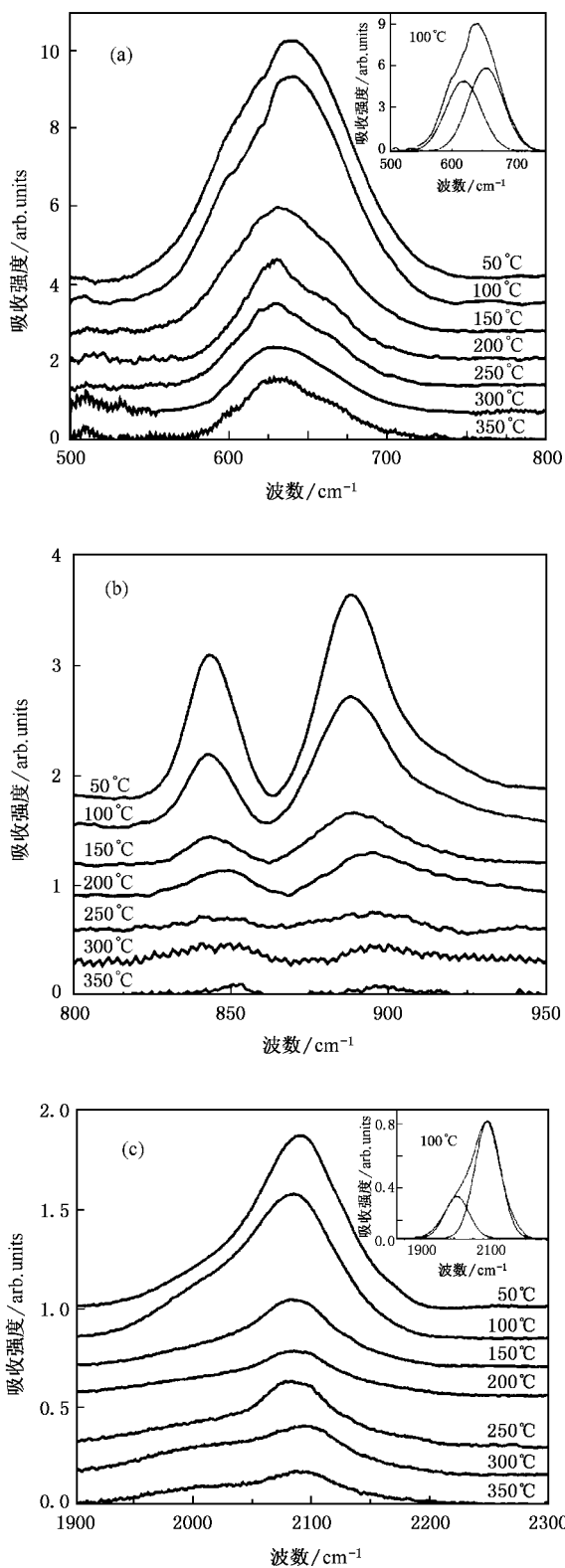


图 2 不同衬底温度下样品的红外吸收谱 (a) 摇摆模 (b) 弯曲模 (c) 伸缩模. (a) 和 (c) 的内插图分别为衬底温度为 100 °C 样品的摇摆模和伸缩模的拟合结果

$\alpha$  b) 800—1000  $\text{cm}^{-1}$  的吸收带 样品吸收表现为两个吸收峰的叠加, 谱峰中心位于 845 和 880  $\text{cm}^{-1}$ , 分别对应硅多氢键合结构  $(\text{SiH})_n$  和  $\text{SiH}_2$  的红外吸收<sup>[4]</sup>. 结果显示, 对应衬底温度在 50—250 °C 的样品, 两种振动对应的吸收强度随衬底温度升高显著降低, 该结果说明衬底温度的升高导致了薄膜中多氢化合物含量的显著减少, 300 °C 后多氢化合物含量已经很低, 两峰强度缓慢变化, 此范围较小的吸收可归结为薄膜中少量微孔洞内部 Si—H 振动的吸收<sup>[4]</sup>.

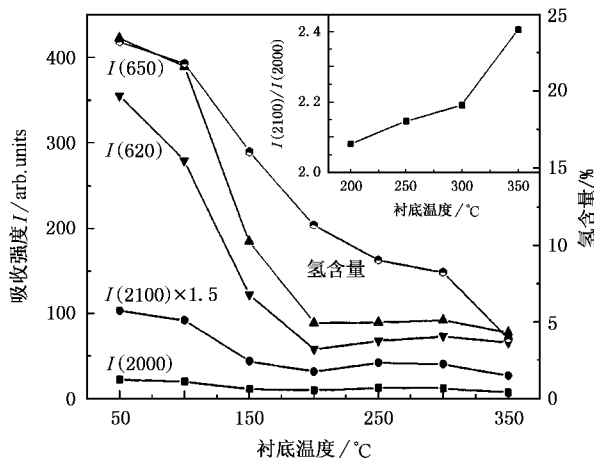


图 3 不同衬底温度下样品的氢含量以及摇摆模和伸缩模的拟合结果 内插图为不同衬底温度下 2100  $\text{cm}^{-1}$  峰与 2000  $\text{cm}^{-1}$  峰的吸收强度比值

为进一步分析薄膜中不同氢键合结构的氢含量变化规律, 对图  $\alpha$  c) 中 1900—2200  $\text{cm}^{-1}$  对应伸缩模式范围的吸收进行了两高斯拟合, 图  $\alpha$  c) 的内插图给出了衬底温度为 100 °C 样品的拟合结果, 两高斯峰的积分强度随衬底温度的变化规律如图 3 所示. 对于 a-Si:H 薄膜, 位于 2000 和 2100  $\text{cm}^{-1}$  的两峰分别归属于  $\text{SiH}$  和  $\text{SiH}_2$  伸缩模式吸收, 可以看出, 随着衬底温度的升高, 两峰强度快速减弱, 且后者减弱速率更大. 此结果表明, 随着衬底温度的升高薄膜中多氢化合物的含量快速减少. 而对于 nc-Si:H 薄膜, 由图 3 可以看出, 2100 和 620  $\text{cm}^{-1}$  高斯峰的积分强度在 200 °C 后随衬底温度变化趋势相同, 因此, 此时 2100  $\text{cm}^{-1}$  峰应来源于纳米硅粒子边界区域的  $\text{SiH}$  团簇吸收<sup>[4,12]</sup>. 2100  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度相对于 2000  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度的比值在 200 °C 后呈上升趋势, 如图 3 的内插图所示. 此结果说明, 随着衬底温度的升高纳米硅颗粒边界的氢含量进一步增加. 而由图 3 可以看出, 薄膜中的整体氢含量在 350 °C 衬底温

9.0%, 250 °C 以后氢含量减少趋势变缓. 对于图

度条件下显著减小. 纳米硅薄膜中的上述氢键合模式变化将进一步影响到薄膜的光学特性.

### 3.3. 薄膜的能带结构特性

图 4 是衬底温度为 100 °C 时所制备样品的透射率、反射率和相应的光学吸收谱. 从图 4 可以看出, 在约 480 nm 以下吸收系数  $\alpha$  大于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 对应薄膜的基本吸收区, 该区的吸收由扩展态引起, 所对应的光学带隙  $E_g$  由 Tauc 方程定义<sup>[14]</sup>,

$$(\alpha E)^2 = B(E - E_g), \quad (3)$$

式中  $B$  为一个常数参量,  $E$  为入射光子能量,  $\alpha$  为相应波长处的吸收系数. 在小于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  区域,  $\alpha$  与  $E$  之间存在如下的指数关系:

$$\alpha = \exp(E/E_u), \quad (4)$$

式中  $E_u$  为关联薄膜带尾宽度和网络无序性的参量, 其值越大无序度就越大<sup>[15]</sup>. 根据方程 (3) 和 (4), 图 5 给出了不同衬底温度下所沉积薄膜的光学带隙  $E_g$  和参量  $E_u$ . 从图 5 可以看出, 随着衬底温度的升高, 薄膜的光学带隙从 2.21 eV 单调减小到 1.75 eV, 而  $E_u$  随着衬底温度的升高在 300 °C 出现最小值.

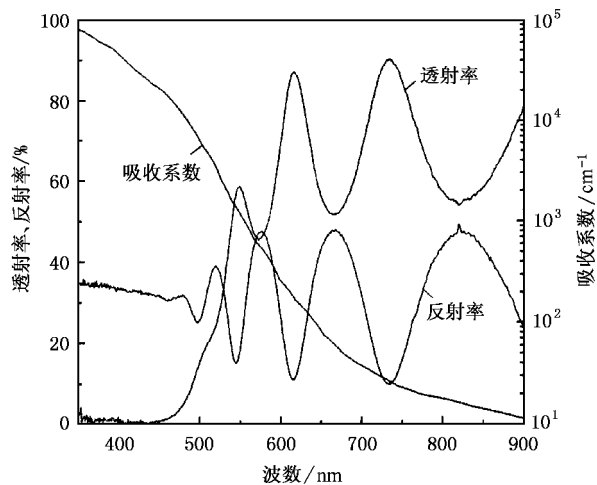


图 4 衬底温度为 100 °C 样品的透射率、反射率和光学吸收谱

薄膜的能带结构特性与其微观结构及氢的键合特征紧密相关. Raman 和 FTIR 分析结果已经表明, 在较低的衬底温度条件下所生长的薄膜为非晶硅形式, 并且具有较高的键合氢含量. 键合氢一般对非晶硅薄膜的能带结构有两种作用, 采用射频等离子体化学气相沉积及热丝辅助化学气相沉积技术制备非晶硅薄膜的实验结果均已表明<sup>[16]</sup>, 氢的掺入将引起薄膜价带产生化学位移, 导致价带移向更低的能量

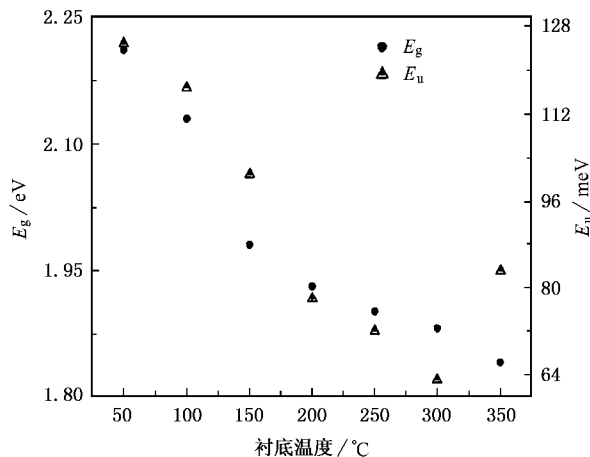


图 5 不同衬底温度下薄膜的光学带隙  $E_g$  和参量  $E_u$

状态, 使薄膜光学带隙加宽. 另一方面, 非晶硅网络中的氢将有利于薄膜的结构有序性的提高, 使带尾态密度减小, 这也有利于薄膜的带隙展宽. 然而, 实验结果显示, 尽管非晶硅薄膜具有较高的氢含量和较大的光学带隙, 光学带隙和薄膜中的氢含量均随衬底温度增加而减小, 但薄膜的微观有序性表现为随衬底温度升高而增加的趋势, 因此, 仅有键合氢的作用很难解释以上实验结果. 实际上, 薄膜的微观结构决定于薄膜的生长特性, 由于 HWP 相对于一般射频等离子体高的电子密度和本实验采用的较低运行气压所引起的反应气体高解离效率将导致薄膜的快速沉积. 由图 4 中薄膜的透射和反射谱的干涉效应给出的薄膜生长速率平均约为 14 nm/min, 100 °C 衬底温度下达 17 nm/min. 由于低衬底温度对应的较低反应粒子表面迁移率将导致薄膜内部微孔洞增加, 薄膜有效密度降低, 平均 Si-Si 原子间距较大, 这种效应和键合氢对带隙态的修饰作用将使薄膜表现为较大的光学带隙. 衬底温度升高以后, 由于活性基团在生长表面活动能力增强, 解吸附反应概率随之增加, 这必将导致薄膜中键合氢的减少. 另一方面, 表面扩散概率的增大将使薄膜内微孔洞密度减小和致密性增加, 在 FTIR 谱中表现为  $\text{SiH}_2$  键合形式的氢含量显著减小. 以上两种效应必然导致光学带隙  $E_g$  和参量  $E_u$  随生长温度的升高同时减小.

衬底温度增加超过某一阈值, 伴随有序性的进一步增加, 薄膜中将有部分结晶核形成, Raman 散射实验结果所给出的薄膜晶化温度阈值为 200 °C. 红外吸收表明, 此时薄膜内存在的氢主要表现为纳米晶粒表面的 SiH 键合结构, 此部分氢主要起到中止

纳米硅晶粒表面悬键的作用,这将使薄膜的带尾态密度减小<sup>[17]</sup>.由此可解释薄膜  $E_u$  随纳米晶粒的出现所呈现的显著减小趋势.此时光学带隙应主要决定于纳米硅粒子的有效态密度,对于较小尺度的纳米粒子,根据量子限制效应,其光学带隙  $E_g$  将会扩展到导带的底部和价带的顶部,使光学带隙  $E_g$  值大于体硅材料的带隙值<sup>[18]</sup>.而从 Raman 散射结果可以看出,此时薄膜内仍有部分非晶硅成分存在.因此升高衬底温度,薄膜的光学带隙  $E_g$  和参量  $E_u$  的减小趋势反映了薄膜内的非晶成分减小、纳米硅晶粒尺寸的增加.

但是,随衬底温度进一步升高,反映薄膜微观结构无序性的参量  $E_u$  又呈增加趋势,此结果反映了纳米硅晶粒表面无序性的增加.由图 3 结果可以看出,薄膜中总的氢含量,尤其是  $2100\text{ cm}^{-1}$  峰的吸收强度显著降低,因此,此时  $E_u$  的增加应归因于中止纳米硅表面悬键的氢含量减少引起的价带带尾扩展<sup>[2]</sup>.从材料生长过程上理解,过高的衬底温度将加速释氢反应的发生,这将导致悬键增多和薄膜的无序度增加.

## 4. 结 论

本工作以  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$  为反应气体在  $50\text{--}350^\circ\text{C}$  的衬底温度范围内采用 HWP-CVD 技术沉积了 nc-Si:H 薄膜,分析了薄膜的微观结构、氢的键合特征和能带结构特性,给出了所沉积薄膜从非晶硅到纳米晶硅转化的衬底温度阈值.在较低衬底温度 ( $T_s < 150^\circ\text{C}$ ) 时,薄膜主要是以非晶硅的形式存在,样品中氢含量较高,薄膜中的氢使其价带处于更低的能量状态.另外,在低衬底温度所对应的较低反应粒子表面迁移率使薄膜有效密度降低,薄膜表现为较大的光学带隙和带尾宽度.在较高衬底温度 ( $T_s > 150^\circ\text{C}$ ) 时,晶态成分增多,样品的总氢含量较低,但是钝化纳米晶粒界面的悬键的键合氢含量增加,因此薄膜表现为较小的光学带隙和带尾宽度.进一步升高衬底温度 ( $350^\circ\text{C}$ ) 时,增强的释氢作用导致薄膜中悬键增多及薄膜的无序度增加,这将不利于薄膜光电性能的提高.

- [ 1 ] Lee H C , Lee H , Ryu J I *et al* 2001 *J. Kore Phys. Soc.* **39** 30
- [ 2 ] Yu M B , Wang Y , Ma A H *et al* 1997 *J. Xi'an Univ. Technol.* **13** 320 ( in Chinese ) [ 余明斌、王 燕、马爱华等 1997 西安理工大学学报 **13** 320 ]
- [ 3 ] He Y L , Hu G Y , Yu M B *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15352
- [ 4 ] Han D , Wang K , Owens J M *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3776
- [ 5 ] Choi W C , Kim C K , Kim E K 2000 *J. Kore Phys. Soc.* **36** 23
- [ 6 ] Xu Y Y , Kong G L , Zhang S B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1465 ( in Chinese ) [ 徐艳月、孔光临、张世斌等 2003 物理学报 **52** 1465 ]
- [ 7 ] Zhu X H , Chen G H , Yin S Y *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 834
- [ 8 ] Yu W , Wang B Z , Lu W B *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1320
- [ 9 ] Yu W , Wang B Z , Yang Y B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2392 ( in Chinese ) [ 于 威、王保柱、杨彦斌等 2005 物理学报 **54** 2392 ]
- [ 10 ] Zhang S B , Liao X B , An L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 ( in Chinese ) [ 张世斌、廖显伯、安 龙等 2002 物理学报 **51** 1811 ]
- [ 11 ] Viera G , Huet S , Boufendi L *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4175
- [ 12 ] Xu Y Y , Liao X B , Kong G L *et al* 2003 *J. Cryst. Growth* **256** 27
- [ 13 ] Luo Z , Lin X Y , Lin S H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 169 ( in Chinese ) [ 罗 志、林璇英、林舜辉等 2003 物理学报 **52** 169 ]
- [ 14 ] Tong L , Jerzy K , Wei K *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5764
- [ 15 ] Orapunt F , Leary S K O 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 523
- [ 16 ] Jadhkar S R , Sali J V , Musal D V *et al* 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71** 153
- [ 17 ] Touir H , Zellama K , Morhange J F *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 10076
- [ 18 ] He Y L , Yin C Z , Cheng G X *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 797

# Hydrogen bonding configurations and energy band structures of hydrogenated nanocrystalline silicon films<sup>\*</sup>

Yu Wei<sup>†</sup> Zhang Li Wang Bao-Zhu Lu Wan-Bing Wang Li-Wei Fu Guang-Sheng

( College of Physical Science and Technology , Hebei University , Baoding 071002 , China )

( Received 27 May 2005 ; revised manuscript received 12 December 2005 )

## Abstract

The correlation between the hydrogen bonding configurations and the energy band structures of hydrogenated nanocrystalline (NC) silicon films has been investigated. The samples were prepared by helicon wave plasma chemical vapor deposition technique. Raman scattering , infrared absorption and optical absorption measurements were used to analyze the microstructure , hydrogen bonding configurations and energy band structures of the deposited films. Raman results indicate that distinct different structures appear in films deposited at various substrate temperatures and there is a threshold at about 200 °C for the amorphous silicon to be transformed to the NC phase. The energy band structures of the films are closely related to their hydrogen bonding configurations. The chemical shift of the valance band to the lower state induced by high hydrogen content and the structural disorder related to low substrate temperature makes the films have wide band gaps and large band tail widths. With increasing the substrate temperature , the decrease trend of optical band and tail width is mainly related to the enrichment of the hydrogen located in the grain boundary , which perform the function of terminating the dangling bonds at NC silicon grain surface. Further increasing the substrate temperature broadens the band tail width of the films because the hydrogen content is too low to passivate the dangling bonds at the NC silicon grain surface.

**Keywords** : hydrogenated nanocrystalline silicon , helicon wave plasma , energy band structures

**PACC** : 6146 , 5275R , 7865

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China ( Grant No. 503129 ).

<sup>†</sup> E-mail : w\_yu\_hbu@yahoo.com.cn