

# 纳米晶硅薄膜中氢含量及键合模式的红外分析<sup>\*</sup>

陈城钊<sup>1)†</sup> 邱胜桦<sup>1)</sup> 刘翠青<sup>1)</sup> 吴燕丹<sup>1)</sup> 李平<sup>1)</sup> 余楚迎<sup>2)</sup> 林璇英<sup>1)‡</sup>

1) 韩山师范学院物理与电子工程系, 潮州 521041)

2) 汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2008 年 6 月 16 日收到, 2008 年 9 月 24 日收到修改稿)

采用传统射频等离子体化学气相沉积技术在 100—350℃ 的衬底温度下高速沉积氢化硅薄膜. 傅里叶变换红外光谱和 Raman 谱的研究表明, 纳米晶硅薄膜中的氢含量和硅氢键合模式与薄膜的晶化特性有密切关系, 当薄膜从非晶相向晶相转变时, 氢的含量减少了一半以上, 硅氢键合模式以 SiH<sub>2</sub> 为主. 随着衬底温度的升高和晶化率的增加, 纳米晶硅薄膜中氢的含量以及其结构因子逐渐减少.

关键词: 氢化纳米晶硅薄膜, 红外透射谱, 氢含量, 硅氢键合模式

PACC: 6146, 6150, 7830

## 1. 引言

氢化纳米晶硅薄膜是由大量硅纳米晶粒镶嵌在氢化非晶硅网络组成的. 与氢化非晶硅薄膜相比, 纳米晶硅薄膜结构更加稳定, 具有较高的迁移率和无明显光致衰退现象, 在薄膜太阳能电池和光电器件中具有诱人的应用前景. 因此, 该材料的制备技术探索和材料微结构及其光电特性分析是受人关注的一个课题. 近年来, 高氢稀释硅烷作为一种非常有效的技术途径, 用于实现低温制备纳米晶硅薄膜. 氢的作用在于调整氢化纳米晶硅薄膜的微观结构及其键合特征. 一方面, 大量的活性氢与沉积到表面的活性基团 SiH<sub>n</sub> (n = 1—3) 发生的放热反应提高了表面的有效温度, 增强了化学退火效应, 从而极大地促进低温晶化. 同时, 活性氢能钝化纳米硅的表面悬挂键, 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. 另一方面, 薄膜中氢的含量和键合模式与薄膜的能带结构及其相关的光电特性(如光电导、光致发光等)紧密相关. 我们用常规的 13.56 MHz 的射频等离子体增强化学气相沉积(PECVD)系统, 以高氢稀释 SiH<sub>4</sub> 为源气体, 在衬底温度低于 300℃, 反应气压大于 133 Pa 条件下, 制备出沉积速

率达 0.8 nm/s 且晶化率大于 70% 的优质纳米晶硅薄膜<sup>[1,2]</sup>. 实验结果表明, 氢对纳米晶硅薄膜的低温生长和晶化特性有决定性作用, 而薄膜中氢的含量和键合模式与 PECVD 工艺参量有密切关系. 因此, 分析薄膜中氢含量、硅氢的键合特征及其与纳米晶硅薄膜制备工艺参量和微观结构之间的关系, 对深入探索纳米晶硅薄膜晶化特性和光电性能具有重要意义.

目前, 已有很多方法测定氢含量, 如红外透射谱法、核反应技术、粒子散射、二次离子质谱法、氢演化和核弹性散射等. 用红外谱研究薄膜氢含量及硅氢的键合模式, 由于该方法对样品无损伤, 因而被广泛采用<sup>[3]</sup>. 本文用红外光谱分析薄膜中氢的含量和硅氢键合特征对衬底温度的依赖关系, 并用 Raman 散射谱研究薄膜晶化率与衬底温度之间的关系, 从而探讨氢在低温生长纳米晶硅薄膜中的作用.

## 2. 实 验

用射频 PECVD 法制备纳米晶硅薄膜. 衬底是双面抛光的高阻硅片. SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 为反应气体, 沉积时保持氢稀释率  $R = [H_2] / [SiH_4 + H_2]$  为 99%, 沉积时间为 60 min, 反应压强和源气体总流量分别为 133 Pa 和 50 cm<sup>3</sup>/min, 射频功率密度为 0.7 W/cm<sup>2</sup>, 在衬底

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(批准号: G2000028208)和韩山师范学院青年科研基金(批准号: 0503)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: ccz@hstc.edu.cn

温度分别为 100、150、200、250、300、350℃ 下制备了 6 批样品, 标记为样品 1—6. 样品进行傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和 Raman 光谱测试, 测试仪器分别为 Nicolet Magna IR 750 型红外光谱仪和 Labram I 型共焦显微 Raman 光谱仪.

### 3. 薄膜的红外谱及氢含量的计算

#### 3.1. 红外吸收谱

薄膜中存在的某些特征基团或化学键在红外透射谱中产生不同频率下的特征吸收, 由吸收峰强度可以对各基团的含量进行定性或定量分析. 根据 Maley 理论<sup>[4]</sup>, 如果不考虑入射光在衬底及界面连续多次反射或透射, 则透射率  $T$  可表示为

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

式中  $d$  为薄膜厚度,  $\omega$  是红外光频率,  $\alpha(\omega)$  为薄膜的吸收系数,  $T_{NA}$  为薄膜无吸收时的透射率.

薄膜的吸收系数可由下式给出:

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{d} \left( \ln \frac{T}{T_{NA}} \right). \quad (2)$$

由 (2) 式可求出吸收系数. 图 1 和图 2 分别给出不同衬底温度制备得到样品的红外透射光谱和红外吸收光谱.

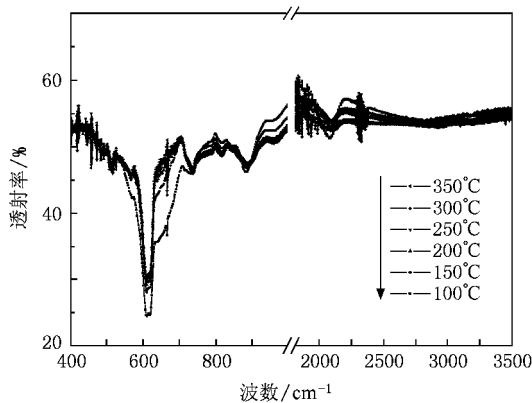


图 1 不同衬底温度制备样品的红外透射光谱

根据薄膜中硅氢键合模式所对应的红外吸收特征, 在红外吸收谱中划出 3 个区域: I 区为 500—800  $\text{cm}^{-1}$  的摇摆模式区 (如图 3(a)); II 区为 800—1000  $\text{cm}^{-1}$  的弯曲模式区 (如图 3(b)); III 区为 1850—2250  $\text{cm}^{-1}$  的伸缩模式区 (如图 3(c)), 并对各个区域用高斯函数进行拟合. 图 3 是对样品的红外吸收谱进行

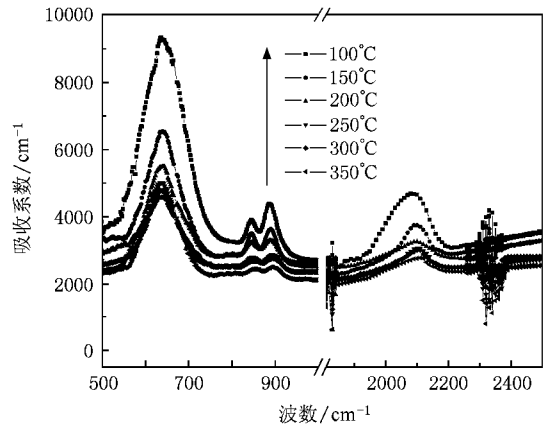


图 2 不同衬底温度制备样品的红外吸收光谱

分区表示的结果. 从图 3 可以看出: 各种振动模式对应的吸收强度随衬底温度升高显著降低. I 区只有一个明显的高斯峰, 中心在 640  $\text{cm}^{-1}$  附近, 对应硅氢所有键合模式的摇摆振动模的红外吸收. II 区的拟合曲线分别是由两个高斯峰叠加而成, 中心分别位于 845 和 880  $\text{cm}^{-1}$  附近, 分别对应着  $(\text{SiH}_2)_n$  摇摆振动模和  $\text{SiH}_2$  弯曲振动模的吸收, 但主要高斯峰在 880  $\text{cm}^{-1}$  附近, 只有少量的  $(\text{SiH}_2)_n$  摇摆振动模的键合模式存在. 而在 III 区可以看出, 随着衬底温度的升高, 强度逐渐减弱, 吸收峰逐渐向 2100  $\text{cm}^{-1}$  移动, 以  $\text{SiH}_2$  键合为主.

#### 3.2. 氢含量的计算

氢含量可由摇摆模算法求得. 摇摆模算法是在红外吸收谱峰 640  $\text{cm}^{-1}$  位置进行高斯拟合, 由拟合函数的积分面积来确定薄膜中的氢含量  $C_H$ , 即<sup>[5]</sup>

$$C_H = A_{640} I_{640} / N, \quad (3)$$

$$I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (4)$$

式中  $A_{640} = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , 硅原子与氢原子的密度之和  $N = 5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . 根据图 3(a) 不同衬底温度下制备样品在 500—800  $\text{cm}^{-1}$  区域内的红外吸收谱, 可由 (3) 式求出样品中总的氢含量, 结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 当衬底温度从 100℃ 增加到 150℃ 时, 氢含量从 21% 骤减到 9%, 减少了一半多. 随着衬底温度的进一步增加, 氢含量逐渐减少, 但变化缓慢. 由下面的 Raman 光谱分析可知, 在衬底温度为 100℃ 时, 样品属于非晶态. 150℃ 以后, 样品开始晶化, 晶化率随衬底温度的升高而增加. 实验结

果表明, 氢化非晶硅薄膜中氢含量比氢化纳米晶硅薄膜的氢含量高<sup>[6]</sup>.

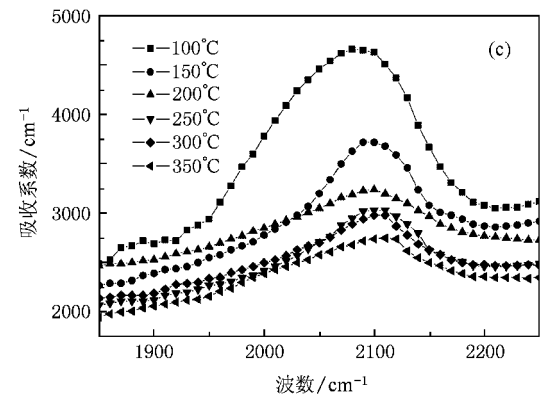
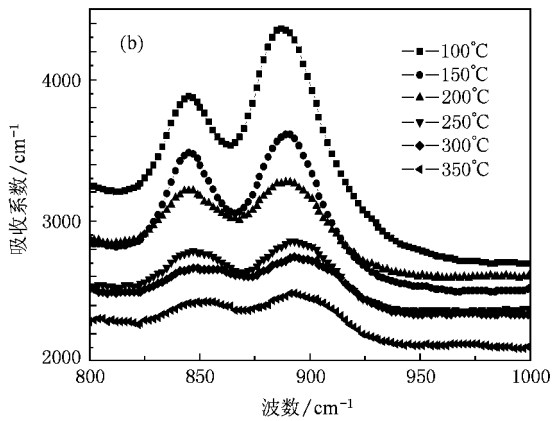
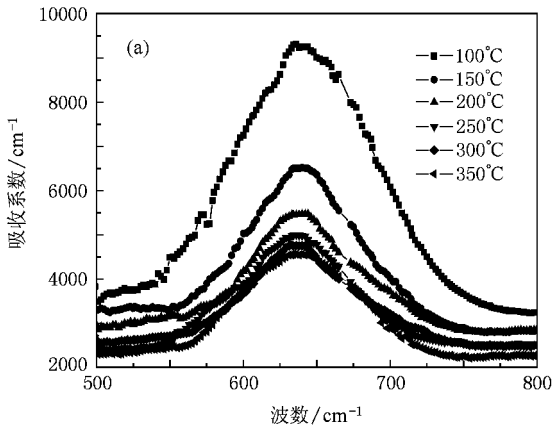


图3 薄膜在3个区域中的红外吸收谱 (a)样品在I区的红外吸收谱,(b)样品在II区的红外吸收谱,(c)样品在III区的红外吸收谱

### 3.3. 纳米晶硅薄膜中硅氢键合模式

图5给出样品1和样品6在800—1000 cm<sup>-1</sup>区域内的红外吸收谱高斯拟合曲线. 从图5可以看出, 曲线中有两个峰位, 峰的中心分别在845和880

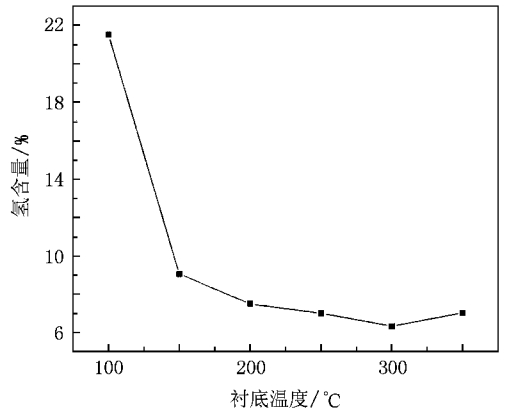


图4 氢含量随衬底温度的变化关系

cm<sup>-1</sup>附近, 分别对应着(SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 摇摆振动模和 SiH<sub>2</sub> 弯曲振动模, 其中880 cm<sup>-1</sup>峰的积分强度要大于845 cm<sup>-1</sup>峰的积分强度. 从图5还可以看出, 这两种振动模的强度随衬底温度变化的规律很相似, 随衬底温度的上升, 振动模的振动峰强度减小了3/4—5/6.

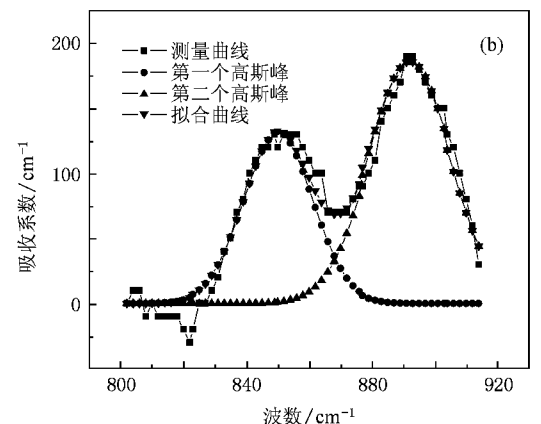
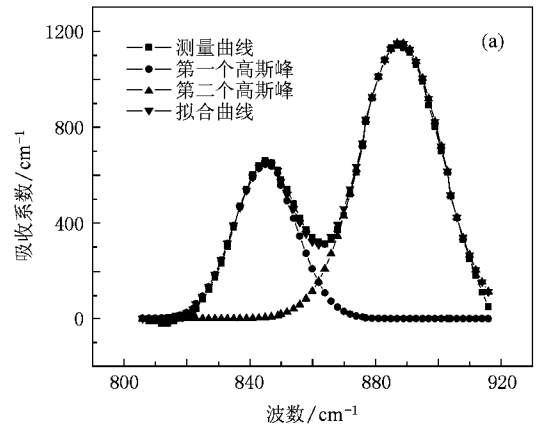


图5 样品在800—1000 cm<sup>-1</sup>红外吸收谱的高斯拟合曲线 (a)样品1 (b)样品2

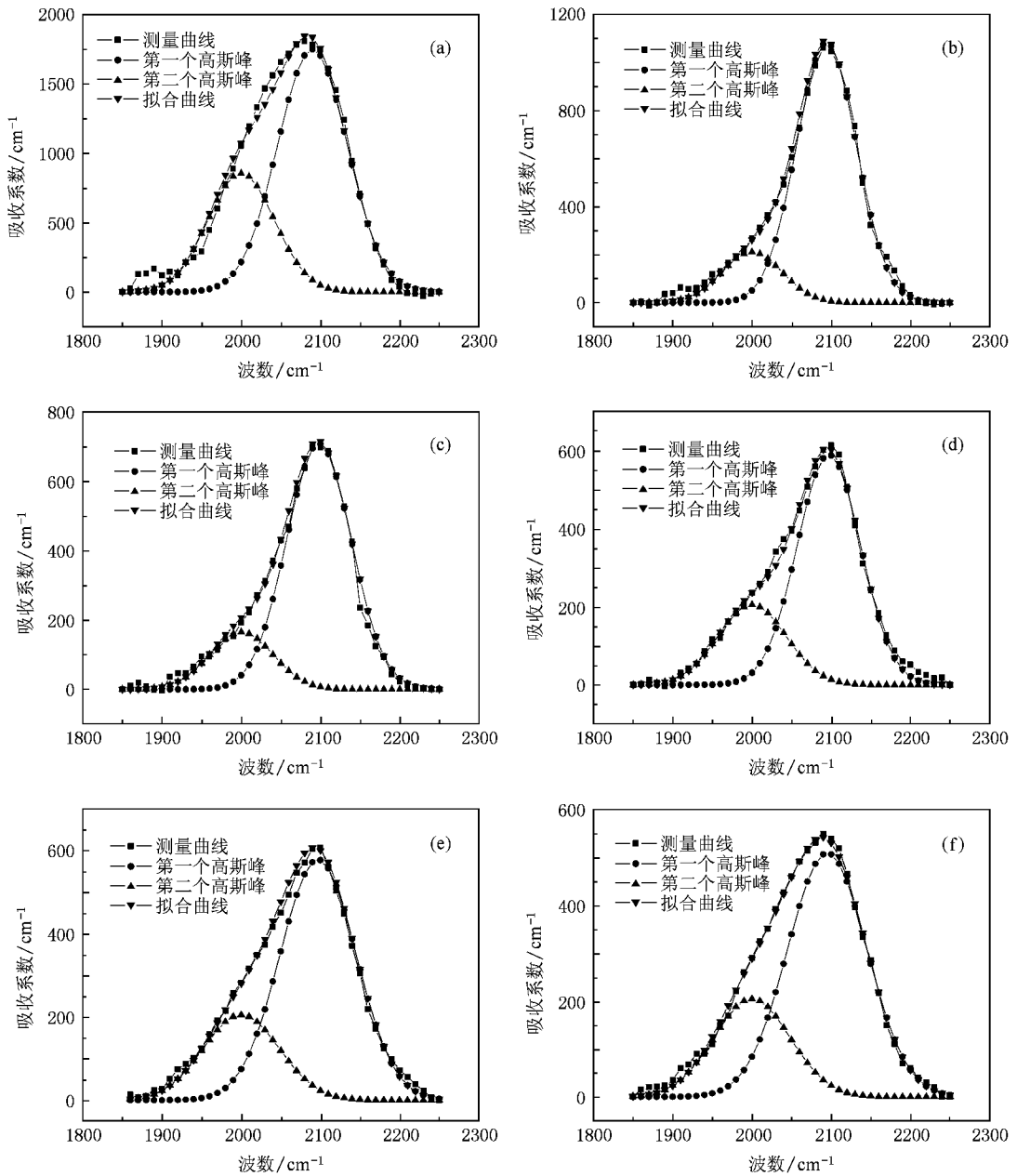


图6 样品在 1850—2250  $\text{cm}^{-1}$  红外吸收谱的高斯拟合曲线 (a) 样品 1 (b) 样品 2 (c) 样品 3 (d) 样品 4 (e) 样品 5 (f) 样品 6

图 6 给出了 6 种样品在 1850—2250  $\text{cm}^{-1}$  区域的红外吸收谱的高斯拟合曲线, 峰位在 2000 和 2090  $\text{cm}^{-1}$  对应着 SiH 和  $\text{SiH}_2$  的伸展振动模. 从图 6 可以看出, 随着衬底温度的升高, SiH 和  $\text{SiH}_2$  的吸收峰强度都逐渐减弱. 当衬底温度从 100°C (图 (a)) 增加到 150°C (图 (b)) 时, SiH 的吸收峰强度减小了近 4/5, 而  $\text{SiH}_2$  的吸收峰强度也减小了近 1/2. 随着衬底温度的进一步增加 (图 (c)—(f)),  $\text{SiH}_2$  的吸收峰强度逐渐减弱, 但变化缓慢, 而 SiH 的吸收峰强度基本不变. 结合图 5 实验结果可知, 随薄膜从非晶

相向晶相的转变, 薄膜中各类硅氢键合模式的吸收峰强度都明显减小, 而在开始晶化以后薄膜中多氢化合物  $\text{SiH}_2$  及  $(\text{SiH}_2)_n$  含量随衬底温度的升高而减少, 而 SiH 含量基本不变. 比较各类硅氢键合模式的吸收峰强度, 可以认为氢化纳米晶硅薄膜的硅氢键合模式主要以  $\text{SiH}_2$  为主<sup>[7,8]</sup>.

### 3.4. 衬底温度对结构因子的影响

结构因子  $F$  可由下式给出:

$$F = I_{2090} / (I_{2090} + I_{2000}), \quad (5)$$

式中  $I_{2000}$  和  $I_{2090}$  为两个高斯峰的积分强度, 而 2000 和 2090  $\text{cm}^{-1}$  处分别对应着 SiH 和 SiH<sub>2</sub> 的伸展振动模.  $I_{2000}$  和  $I_{2090}$  可由 (4) 式求出.

图 7 给出了各衬底温度下薄膜中的结构因子随衬底温度的变化关系. 从图 7 可以看到, 当衬底温度从 100℃ 上升到 150℃ 时, 结构因子从 0.68 激增到 0.84, 说明薄膜中 SiH<sub>2</sub> 模式所占比例有大幅度的增加. 当衬底温度从 150℃ 升高到 350℃, 结构因子逐渐变小, SiH<sub>2</sub> 模式所占比例缓慢减少. 文献 [6] 的研究发现,  $F$  值的大小与薄膜的性能有着直接关系,  $F$  值大的薄膜均匀性较差, 也就是衬底温度越高, 已晶化的纳米晶硅薄膜的均匀性越好.

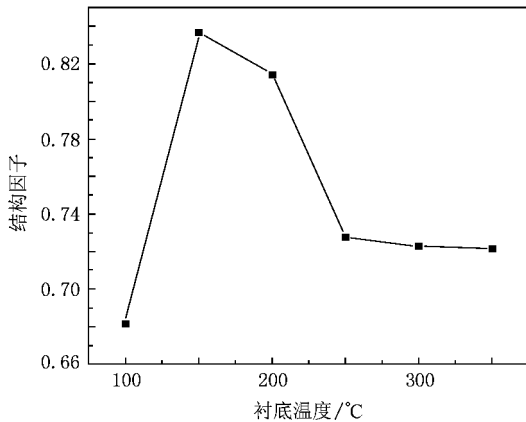


图 7 结构因子随衬底温度的变化关系

## 4. 讨论与分析

图 8 给出了不同衬底温度下制备薄膜的显微 Raman 光谱. 从图 8 可以看出, 当衬底温度为 100℃ 时, 样品的 Raman 散射峰在 480  $\text{cm}^{-1}$  处, 表明样品结构为典型的非晶相, 当衬底温度上升到 150℃ 时, 样品 Raman 谱的 TO 模在 517  $\text{cm}^{-1}$  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. 由图 8 还可以看出, 随着衬底温度的升高, 所制备薄膜的 Raman 散射峰谱线的对称性越好, 表明薄膜的有序度随衬底温度的升高呈增加趋势. 用高斯拟合分解拉曼谱得到 3 个峰, 根据公式

$$X_c = (I_{520} + I_{510}) / (I_{520} + I_{510} + I_{480})$$

计算 Raman 晶化率  $X_c$ , 其中  $I_{520}$ ,  $I_{510}$  和  $I_{480}$  分别表示在 Raman 谱中波数为 520  $\text{cm}^{-1}$  附近的晶态峰、波数为 510  $\text{cm}^{-1}$  附近的小晶粒散射峰和波数为 480  $\text{cm}^{-1}$  附近的非晶峰的积分强度. 根据晶化率计算公式,

得到样品的晶化率从衬底温度为 150℃ 时的 50% 增加到衬底温度为 300℃ 时的 70% 左右. 图 9 是样品 6 的 AFM 像, 从图中可以看到薄膜表面的晶粒团簇排列比较有序, 尺寸大约在 100—200 nm 之间.

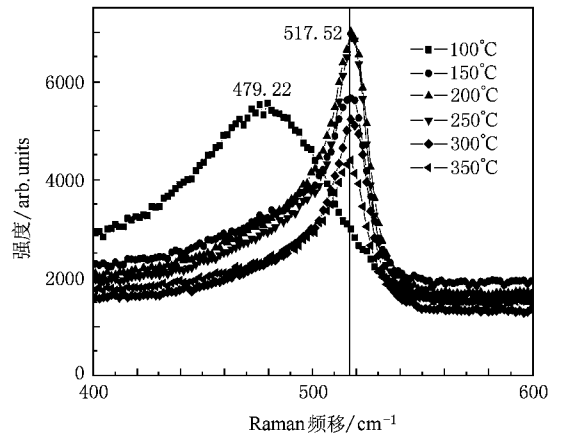


图 8 不同衬底温度下薄膜的显微 Raman 光谱

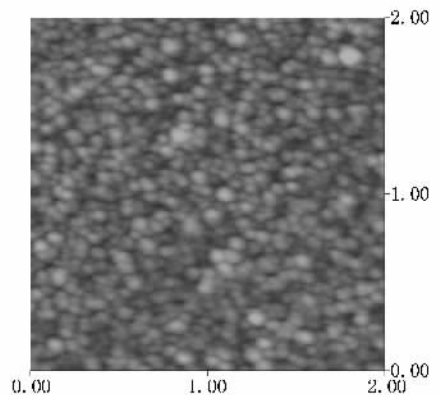


图 9 样品 6 的 AFM 像

Raman 光谱和 FTIR 光谱分析结果已经表明, 在较低的衬底温度(100℃)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. 衬底温度增加到超过某一阈值, 伴随着薄膜晶化的出现, 薄膜中的硅氢键合模式转变为以 SiH<sub>2</sub> 模式为主, 这是薄膜晶化的红外谱特征, 与文献 [9] 的报道一致, 这也是衬底温度从 100℃ 上升到 150℃ 时, 结构因子  $F$  激增的原因. 结合图 4 和图 8 可以看到, 薄膜从非晶相变化到纳米晶相的氢含量急剧减少, 说明高氢稀释条件下氢原子在晶化过程中起到重要的作用. 从已有实验结果看, 氢原子既可夺去生长表面的氢原子形成 H<sub>2</sub> 释放, 又可能补偿硅悬挂键, 有利于晶化. 这是因为具有较高能量的氢原子可刻蚀掉薄膜

中弱的 Si—Si 键,使晶格网络得到弛豫.同时,氢原子与生长表面的反应可释放出能量,提高表面的有效温度,从而提高表面吸附基元的迁移率,有利于晶核的形成,实现化学退火.这也是低温下薄膜能够晶化的原因之一.随着衬底温度的增加,薄膜晶化的有序性的进一步增加,薄膜中将有部分结晶核形成.实际上,薄膜的微观结构决定于薄膜的生长特性.由于低衬底温度对应较低的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.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 SiH<sub>2</sub> 键合形式的氢含量显著减少<sup>[5]</sup>.一般认为,纳米晶硅薄膜中存在着大量晶粒边界和未键合的硅原子,因而氢有可能以填充晶粒间界和饱和表面悬挂键的形式大量存在于晶粒表面附近.随着晶化率的提高,由于在晶粒表面上富余的硅悬挂键,导致表面附近氢主要以 SiH<sub>2</sub> 形式存在,同时晶粒内部的硅氢键合大量减少,从而使红外光谱主要

呈现出 2090 cm<sup>-1</sup> 的吸收带.在本文工作中,随着衬底温度的升高,图 3(c) 中 2090 cm<sup>-1</sup> 处对应着 SiH<sub>2</sub> 模式吸收强度的减小和图 8 中晶化率的提高对应着晶粒间界比例的减少证明了这一点.

## 5. 结 论

研究表明,经高斯曲线拟合处理的红外吸收谱,可以得到纳米晶硅薄膜中氢含量、硅氢键合模式以及结构因子的相关信息;薄膜晶化过程中氢起到了重要的作用.薄膜中总的氢含量和硅氢键合模式随着衬底温度和微结构的变化也发生了明显的变化,氢含量随着衬底温度的升高而减少,而硅氢键合模式以 SiH<sub>2</sub> 为主.结构因子随着衬底温度的升高逐渐减小,薄膜的均匀性随着增加.由于氢含量和硅氢键合模式对薄膜的光学性能及其稳定性影响很大,所以可以通过改变衬底温度来控制薄膜中的氢含量、键合模式和结构因子,制备性能比较稳定的纳米晶硅薄膜.

- [1] Chen C Z, Qiu S H, Liu C Q, Wu Y D, Li P, Yu C Y, Lin X Y 2008 *J. Phys. D* **41** 195413
- [2] Qiu S H, Chen C Z, Liu C Q, Wu Y D, Li P, Lin X Y, Huang C, Yu C Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 555 (in Chinese) [邱胜桦、陈城钊、刘翠青、吴燕丹、李平、林璇英、黄、余楚迎 2009 物理学报 **58** 555]
- [3] Luo Z, Lin X Y, Lin X H, Yu C Y, Lin K X, Yu Y P, Tan W F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 169 (in Chinese) [罗志、林璇英、林舜辉、余楚迎、林揆训、余云鹏、谭伟锋 2003 物理学报 **52** 169]
- [4] Maley N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2078
- [5] Yu W, Zhang L, Wang B Z, Lu W B, Wang L W, Fu G S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1936 (in Chinese) [于威、张立、王保柱、路万兵、王利伟、傅广生 2006 物理学报 **55** 1936]
- [6] Wang Y Q, Chen C Y, Chen W D, Yang F H, Diao H W, Xu Z J, Zhang S B, Kong G L, Liao X B 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2418 (in Chinese) [王永谦、陈长勇、陈维德、杨富华、刁宏伟、许振嘉、张世斌、孔光临、廖显伯 2001 物理学报 **50** 2418]
- [7] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, Zhu F, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3910 (in Chinese) [张晓丹、赵颖、高艳涛、朱锋、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍 2005 物理学报 **54** 3910]
- [8] Hu Y H, Chen G H, Wu Y Y, Yin S Y, Gao Z, Wang Q, Song X M, Deng J X 2004 *Sci. China G* **34** 279 (in Chinese) [胡跃辉、陈光华、吴越颖、阴生毅、高卓、王青、宋雪梅、邓金祥 2004 中国科学 G 辑 **34** 279]
- [9] Itoh T, Yamamoto K, Ushikoshi K, Nonomura S, Nitta S 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **201—205** 266

# Infrared analysis on hydrogen content and Si—H bonding configuration of hydrogenated nanocrystalline silicon thin films \*

Chen Cheng-Zhao<sup>1)†</sup> Qiu Sheng-Hua<sup>1)</sup> Liu Cui-Qing<sup>1)</sup> Wu Yan-Dan<sup>1)</sup>  
Li Ping<sup>1)</sup> Yu Chu-Ying<sup>2)</sup> Lin Xuan-Ying<sup>1)2)</sup>

1) *Department of Physics and Electronic Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China*

2) *Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China*

( Received 16 June 2008 ; revised manuscript received 24 September 2008 )

## Abstract

Hydrogenated silicon films were prepared by conventional radio frequency plasma-enhanced chemical vapor phase deposition technique at a high deposition rate at temperatures from 100 to 350 °C , which were studied by Fourier transform infrared spectrum and Raman scattering spectrum. The results showed that the hydrogen content and the silicon-hydrogen bonding configurations of the films were closely related to their crystallization properties. When the films changed from amorphous to nanocrystalline phase , the hydrogen content decreased by over a half , and the Si—H bonding configuration was mainly SiH<sub>2</sub> . With the increase of substrate temperature and crystallinity , the hydrogen content and the structural factor of the nanocrystalline silicon films was reduced gradually .

**Keywords :** hydrogenated nanocrystalline silicon films , Fourier transform infrared spectra , hydrogen content , silicon-hydrogen bonding configuration

**PACC :** 6146 , 6150 , 7830

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G2000028208 ) and the Scientific Research Foundation for Young Scholars of Hanshan Normal University , China ( Grant No. 0503 ).

† E-mail : ccz@hstc.edu.cn