

doi: 10. 3788/gzxb20124103. 0307

氢稀释对 FTS 沉积 a-Si : H 薄膜结构特性的影响

于威, 李彬, 郭少刚, 詹小舟, 丁文革, 傅广生

(河北大学 物理科学与技术学院 河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002)

摘 要:采用对靶磁控反应溅射技术,以氢气作为反应气体在不同的氢稀释比条件下制备了氢化非晶硅薄膜.利用台阶仪、傅里叶红外透射光谱、Raman 谱和紫外-可见光透射谱测量研究了不同氢稀释比对氢化非晶硅薄膜生长速率和结构特性的影响.分析结果发现,利用对靶磁控溅射技术能够实现低温快速沉积高质量氢化非晶硅薄膜的制备.随着氢稀释比不断增加,薄膜沉积速率呈现先减小后增大的趋势.傅里叶红外透射光谱表明,氢化非晶硅薄膜中氢含量先增大后变小.而 Raman 谱和紫外-可见光透射谱分析发现,氢稀释比的增加使氢化非晶硅薄膜有序度和光学带隙均先增大后减小.可见,此技术通过改变氢稀释比 R 能够实现氢化非晶硅薄膜结构的有效控制.

关键词:对靶磁控溅射;非晶硅;氢含量;有序度;光学带隙

中图分类号:M23

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2012)03-0307-4

0 引言

由于氢化非晶硅 (Hydrogenated amorphous silicon, a-Si : H) 在可见光范围内有较高的吸收系数,特别是在 $0.3 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 的可见光波段,它的吸收系数比单晶硅要高出几个数量级;可实现低成本的大面积薄膜沉积,因而氢化非晶硅作为一种制作太阳能电池的新型材料受到广泛的重视^[1-3]. 但非晶硅薄膜光致衰退效应的存在,使得非晶硅薄膜太阳能电池的性能很不稳定,从而制约了非晶硅薄膜太阳能电池的发展.为了减少一直以来影响非晶硅太阳能电池应用的光致衰退效应,近年来人们致力于研究这种效应产生的原因和如何消除或降低此效应的工艺措施,从而获得高质量的非晶硅薄膜.目前已有多种技术用于制备氢化非晶硅薄膜,如磁控反应溅射技术、射频等离子体增强化学气相沉积法、甚高频法、溅射法、光-化学气相沉积法、微波电子回旋共振法以及热丝 CVD 法等.相对于其他技术,对靶磁控反应溅射 (Facing Target Sputtering Method, FTS) 采用两靶相对的特殊构造,使高能粒子 (如 Ar^+) 在电场和磁场的共同作用下,束缚在两靶之间的等离子体区域中,提高了电子对工作气体的电离几率和有效利用了电子的能量,并减小了高能粒子 (Ar^+) 对薄膜表面的轰击,实现了薄膜无损伤沉积,大大提高了薄膜质量. FTS 已作为一种新技术应用于多种

薄膜制备,如 SiO_xNy 膜、 Ni-CNx 复合膜^[4-5].

本文采用对靶磁控反应溅射技术制备 a-Si : H 薄膜,并对不同氢稀释比 $R(\text{H}_2/\text{Ar})$ 条件下 a-Si : H 薄膜生长速率、氢含量、有序度和光学带隙等的变化进行了分析,寻求利用此技术有效改善 a-Si : H 薄膜结构特性的方法.

1 实验

本文利用对靶磁控反应溅射技术制备了 a-Si : H 薄膜.溅射采用两个 2 英寸的 99.99% 硅靶作为对靶,样品位于距溅射靶底 2cm 位置处,以 p 型单晶双抛 Si(100) 和石英玻璃作为衬底.每次溅射前在 Ar 环境中进行预溅射半小时,以达到除去 Si 靶表面氧化层及其他杂质的作用.仪器本底真空度为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,实验时气压控制在 $6.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$. 在 150°C 条件下,采用 H_2 作为反应气体源,氩气流量恒为 15 Sccm,溅射功率为 24 W,沉积时间 90 min. 实验中,为了研究不同微观结构的薄膜沉积情况,在保证以上实验条件不变的前提下,以不同的氢稀释比 $R(0.75, 1, 2, 2.75)$ 来制备 a-Si : H 薄膜样品 a、b、c、d. 采用通过 a-200 型台阶仪来测量薄膜厚度,计算薄膜的沉积速率; TENSOR 27 型傅里叶变换红外透射光谱仪测量 Si 衬底上所沉积薄膜的 FTIR 光谱,通过红外吸收谱分析薄膜中氢含量;采用 HR800 Raman 光谱仪测量衬底上所沉积薄膜的

基金项目:国家自然科学基金(No. 60878040)和河北省自然科学基金(No. E2009000208)资助

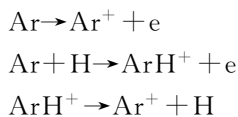
第一作者:于威(1965-),男,教授,主要研究方向为硅薄膜材料及新型光电功能材料与器件的研究. Email: yuwei@hbu. cn

收稿日期:2011-09-26;修回日期:2011-11-15

Raman 谱,通过对 Raman 谱的拟合分析薄膜的有序度;通过 ZolixSBP300 型紫外-可见透射光谱仪(扫描范围为 200~1 000 nm)对薄膜能带结构进行分析.

2 结果与讨论

在 a-Si:H 薄膜的生长过程中,薄膜的沉积速率是重要参量之一,薄膜的所有性质都与薄膜的沉积速率有关^[6].在本实验条件下,以不同氢稀释比制备的样品沉积速率分别为 5.7 nm/min、4.6 nm/min、3.4 nm/min 和 5.5 nm/min.分析结果发现,样品 c 沉积速率最低.在对靶磁控溅射过程中,产生的高能氢粒子很好地限制在两个靶之间,可刻蚀已经沉积在基片上的薄膜,并随着氢稀释比 R 的增加,高能氢粒子越多,其刻蚀薄膜越厉害,表现为薄膜沉积速率降低.但当氢稀释比 R 为 2.75 时,薄膜沉积速率又增大了,对靶的等离子区域中存在大量的高能氢粒子,这可能是大量的氢与 Ar 发生如下反应



使 Ar 离子增加^[7].相对于 Ar,氢很少能使 Si 脱离靶表面. Ar 离子的增加,使得撞击硅靶表面的高能粒子增多,硅被溅射出靶表面的几率增加,表现为沉积速率加快.可以看出,随着氢稀释比 R 的增加,FTS 制备的薄膜厚度发生明显地变化,薄膜结构将发生相应变化.

为了进一步了解氢稀释在薄膜生长中的作用,本文给出了单晶 Si 衬底上制备薄膜样品的 FTIR 谱(图1).氢含量的伸缩模计算法^[8]是在吸收谱峰

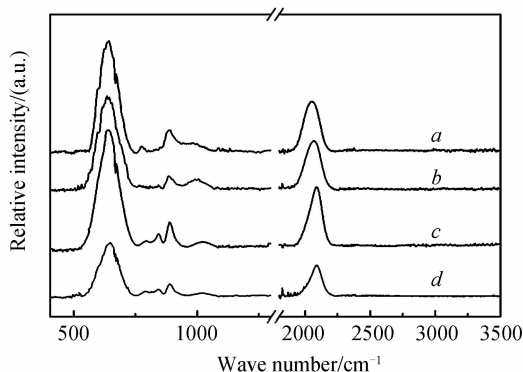


图1 a-Si:H 薄膜的 FTIR 谱

Fig. 1 FTIR spectra of a-Si:H film

2 000 cm^{-1} 和 2 090 cm^{-1} 位置进行 Gauss 双峰拟合,由拟合函数的积分强度得到氢含量,即

$$C = A \int \frac{a(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1)$$

式中, $A = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, $N = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $C_H = \frac{C}{N} \times 100\%$ 为氢含量百分比.

表 1 给出了通过伸缩模计算法得到的氢含量(C_H).当氢稀释比 R 从 0.75 增加到 2 时,a : Si-H 薄膜中氢含量(C_H)逐渐增加.对于非晶硅薄膜来说,它本身存在大量的结构缺陷,这些缺陷主要是悬挂键,而 H 能够打破弱的 Si-Si 键,降低薄膜的悬挂键密度.随着氢稀释比 R 的增加,等离子体区域内电离的高能氢粒子会增多,这大大增加了 H 与 Si 悬挂键的键合几率,薄膜中氢含量增加,从而使得 Si 悬挂键密度减小.当 R=2 时,氢含量出现最大值,说明氢的刻蚀作用已经很明显成为影响薄膜生长的主要因素,等离子区域中的氢已能够刻蚀薄膜表面大部分弱的 Si-Si 键.而当氢稀释比进一步增加至 R=2.7 时,a : Si-H 薄膜中氢含量(C_H)减少.大量的氢既能刻蚀薄膜表面的悬挂键,又会打断已与 Si 悬挂键键合的 H,从而使得已经键合的 H 重新回到等离子体中,使高能氢粒子增加,此时可能会增加与 Ar 的反应,这也是沉积速率变大的原因.经过不断的循环,薄膜中的氢含量会减少.因而,合理控制薄膜中的氢含量,能够实现薄膜性能的改善.

表 1 a-Si:H 薄膜中氢含量(C_H)

Table 1 Hydrogen content (C_H) in a-Si:H film

Sample	R	C_H
a	0.75	9.40
b	1	11.59
c	2	14.08
d	2.75	6.44

图 2 给出了对靶磁控溅射在不同氢稀释比 R 条件下制备 a-Si:H 薄膜的 Raman 谱.非晶硅薄膜的喇曼散射谱由四个特征峰组成:峰位在 480 cm^{-1} 附近的类横光学模式(类 TO 模),与 a-Si:H 薄膜的短程有序有关^[9];峰位在 150 cm^{-1} 附近的类横声学模式(类 TA 模),对 a-Si:H 薄膜的中程有序较为敏感^[10];峰位在 300 cm^{-1} 和 410 cm^{-1} 附近的类纵声学模式(类 LA 模)和类纵光学模式(类 LO 模),均与 a-Si:H 薄膜材料中的缺陷有关^[11].从图 2 看出随着氢稀释比 R 的增加,谱峰并未移动,薄膜峰位均在 480 cm^{-1} 附近,为典型的非晶硅特征.如图 3 所示,当氢稀释比 R 从 0.75 到 2 时, I_{TA}/I_{TO} 的比值从 0.30 减小到 0.22,这说明薄膜的中程有序度得到提高.而当 R 继续增加到 2.7 时, I_{TA}/I_{TO} 的比值为 0.26,这时薄膜的中程有序度变差,薄膜结构特性变差.图 3 还显示,随着氢稀释比 R 的增加, Γ_{TO} 值先减小后变大,其半高宽的大小反映了短程有序的程度.在氢稀释比 R 为 2 时 Γ_{TO} 最小,即此

时薄膜的短程有序度最好. 一定量的氢可以引起成膜硅原子有序度的增加,但大量高能氢离子的轰击又会导致硅原子有序度的降低. 我们认为少量的氢能够与薄膜中悬挂键键合,降低薄膜中悬挂键密度,使得薄膜结构变的更加有序;但随着氢稀释比 R 的增大,氢离子轰击效应增加,在薄膜内部区域可能会产生更多的微孔,产生更大面积的带有悬挂键或弱 Si-Si 键的微孔内表面,降低薄膜的致密度,使得薄膜有序度变差. 薄膜中氢含量的变化,会使薄膜的中短程有序度发生相应变化. 进一步说明选择合适的氢稀释比 R ,可以改善薄膜的有序度,得到性能较好的薄膜.

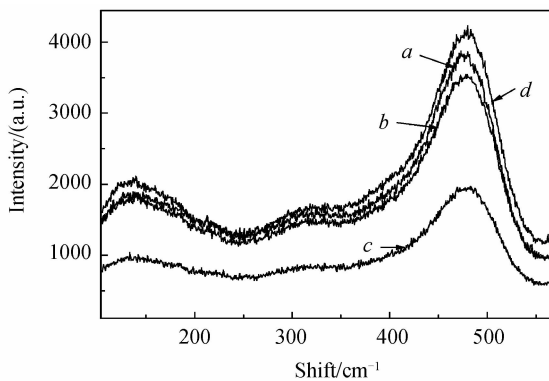


图 2 a-Si:H 薄膜的 Raman 谱
Fig. 2 Raman spectra of a-Si:H film

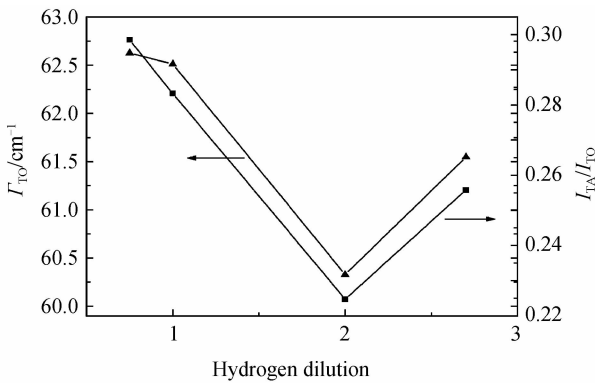


图 3 a-Si:H 薄膜的 I_{TA}/I_{TO} 和 Γ_{TO}
Fig. 3 I_{TA}/I_{TO} and Γ_{TO} of a-Si:H film

薄膜的光学带隙 E_g 和入射光子能量 $h\nu$ 满足 Tauc 方程^[12],其表达式为

$$\alpha(\lambda)h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

式中 B 为与材料特性相关的常量, $h\nu$ 为光子能量, α 为光学吸收系数. 通过式(2)可以得到在不同氢稀释比 R 条件下的 $\alpha[(\lambda)h\nu]^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线,如图 4 所示. 由式(2)可知, $\alpha[(\lambda)h\nu]^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线的切线在 $\alpha[(\lambda)h\nu]^{1/2} = 0$ 处的横坐标,即为对应薄膜的光学带隙 E_g . 图 5 给出样品的光学带隙变化趋势. 当氢稀释比 R 分别为 0.75、1、2 时,薄膜光学带隙逐渐变大,最大值为 2.05 eV. 一方面少量的氢掺入可以引起薄膜的价带发生化学位移,使价带向更

低的能量状态移动,使薄膜的光学带隙加宽;另一方面,一定量的氢有利于薄膜结构有序性的提高,减小带尾态密度也会使薄膜带隙展宽. 当 R 为 2.75 时,光学带隙降到了 2.01 eV. 这是因为大量的氢又会引起弱 Si-Si 键的断裂和 H 的聚集,而导致悬挂键的移动和薄膜局部悬挂键密度重新增加,表现为薄膜有序度变差,使得薄膜带隙变窄.

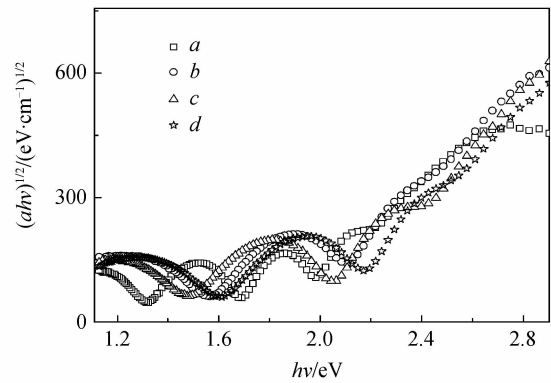


图 4 a-Si:H 薄膜的 $\alpha[(\lambda)h\nu]^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线
Fig. 4 The curve of $\alpha[(\lambda)h\nu]^{1/2}$ and $h\nu$ for a-Si:H film

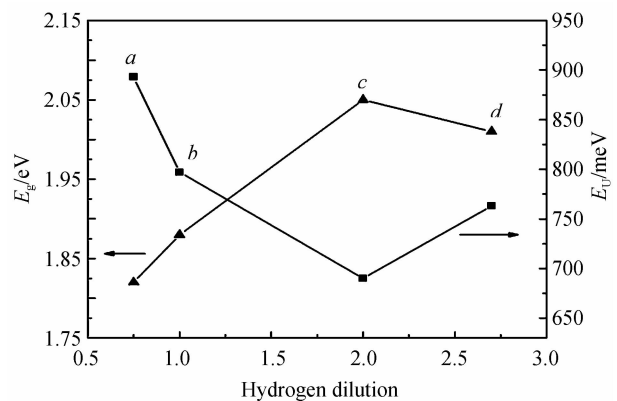


图 5 a-Si:H 薄膜的光学带隙和 E_U 能
Fig. 5 Optical band gap and E_U of a-Si:H film

由于非晶硅的结构具有短程有序性,所以其中电子的能量状态仍然具有类似于晶体的能带形式,称为 Urbach 能,其与薄膜的悬挂键密度有关. 因此 Urbach 能也是非晶硅薄膜有序度的一种参量^[13]. 薄膜微观结构有序引起光学吸收的指数吸收边,对应的 Urbach 能参量和光学吸收系数关系表示为

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp [(h\nu - E_U)/E_U] \quad (3)$$

式中 α_0 和 E_U 对应薄膜光学带边处的光学吸收系数和光子能量. 从图 5 中可以看出, E_U 能与 E_g 变化趋势正好相反. 薄膜中氢含量增加时,会使薄膜结构的有序度提高,价带和导带远离趋势增加,这将导致薄膜带尾吸收边变窄, Urbach 能减小,而光学带隙增大. 而氢稀释比 $R=2.7$,薄膜中氢含量降低,薄膜结构的有序度降低, Urbach 能变大. 此变化规律与 Raman 谱的分析结果相一致.

3 结论

利用对靶磁控反应溅射技术制备了 a-Si:H 薄膜,研究了在不同氢稀释比 R 条件下,a-Si:H 薄膜沉积速率和结构性能的变化.分析实验结果发现,在对靶磁控溅射过程中,少量的氢使得 a-Si:H 薄膜中沉积速率提高,氢含量增加,薄膜的有序度提高,光学带隙展宽,Urbach 能减小,使薄膜结构得到有效改善;但过多的氢又会破坏薄膜的生长,使悬挂键密度增加,薄膜结构变差.合理的控制薄膜中氢含量是改善薄膜结构的有效途径.

参考文献

- [1] LEE J M, YUN S J, KIM J K, *et al.* Texturing of Ga-doped ZnO transparent electrode for a-Si:H thin film solar cells[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, **14** (11): B124-B126.
- [2] TU W C, CHANG Y T, YANG C H, *et al.* Hydrogenated amorphous silicon solar cell on glass substrate patterned by hexagonal nanocylinder array[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(19): 193109-1931011.
- [3] SODERSTROMA T, HAUG F J, BALLIF C, *et al.* Optimization of amorphous silicon thin film solar cells for flexible photovoltaics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(11): 114509-114516.
- [4] KIM H M, HONG W P. Preparation of SiO₂N_y films by facing-target sputtering system for thin-film passivation layers of OLEDs[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2008, **53**(3): 1665-1670.
- [5] WANG X C, MI W B, YIANG Y, *et al.* Enhanced low-temperature magnetoresistance in facing-target reactive sputtered Ni-CN_x composite films [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(24): 242502-24254.
- [6] DING Yan-li, ZHU Zhi-li. Effect of deposition rate on the scaling behavior of microcrystalline silicon fulms prepared by very high frequency-plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59** (02): 1190-1195.
- [7] HOSSAIN M, ABU-SAFE H H, NASEEM H. Characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(1): 18-23.
- [8] HU Yue-hui, CHEN Guang-hua, WU Yue-ying, *et al.* Infrared transmission spectra and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon thin film [J]. *Science in China*, 2004, **34**(3): 279-289.
- [9] KAIL F, FARJAS J, ROURA P, *et al.* Relaxation and derelaxation of pure and hydrogenated amorphous silicon during thermal annealing experiments[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(3): 031918-031920.
- [10] WEI W S, XU G Y, WANG J L, *et al.* Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films [J]. *Vacuum*, 2007, **81**(5): 656-662.
- [11] WU Ke-hui, YAN X Q, CHEN M W. In situ Raman characterization of reversible phase transition in stress-induced amorphous silicon [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(10): 101903-101905.
- [12] LIU Yu-fen, GAO Xiao-yong, LIU Xu-wei, *et al.* Microstructures and optical properties of P-doped hydrogenated silicon microcrystalline films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008, **28**(4): 365-369.
- [13] ORAPUNT F, LEARY S K O. The urbach focus and hydrogented amorphous silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(4): 523-525.

Hydrogen Dilution Affect on Growth And Optical Properties of Amorphous Silicon (a-Si:H) Film with FTS

YU Wei, LI Bin, GUO Shao-gang, ZHAN Xiao-zhou, DENG Wen-ge, FU Guang-sheng

(Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: Hydrogenated amorphous silicon films were deposited by facing target sputtering with different hydrogen dilution ratio with H₂ as reaction gas. The growth rate and the optical properties of a-Si:H films with different hydrogen dilution ratio were characterized by surface profiler, Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman scattering and ultraviolet-visible transmittance spectrum. It was found that, the low temperature and high deposition of a-Si:H films can be deposited by facing target sputtering method. With increasing hydrogen dilution, a trend that the deposition rate of a-Si:H films first decreases and then increases is showed. Fourier transform infrared transmission spectra show that hydrogen content of a-Si:H films increases first and then becomes smaller. While, through analysing the Raman spectra and UV-visible light transmission spectrum, the degree of order and the optical band gap also first increase and then decrease. Obviously, the film structure can be effectively controlled by the change of the hydrogen dilution with this technology.

Key words: FTS; Amorphous silicon; Hydrogen dilution; Order; Optical band gap