

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 衬底温度对用 RF-PECVD 法制备的非晶硅薄膜光学性能影响

李世彬<sup>1,2</sup> 吴志明<sup>1,2,\*</sup> 朱魁鹏<sup>1</sup> 蒋亚东<sup>2</sup> 李伟<sup>2</sup> 廖乃钺<sup>2</sup><sup>1</sup>电子科技大学光电信息学院, 成都 610054; <sup>2</sup>电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054

**摘要:** 采用射频等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)工艺制备非晶硅(a-Si:H)薄膜, KBr 衬底在 175–275 °C 范围内变化, 用傅立叶红外光谱仪(FTIR)测试 KBr 衬底上的薄膜红外光谱峰随衬底温度的变化情况, 结合红外光谱峰的理论分析确定薄膜中氢含量随衬底温度的变化规律. 光谱式椭圆偏振仪中用 Forouhi Bloomer (FB) 模型拟合得到薄膜的折射率( $n$ ), 消光系数( $k$ ), 膜厚及光学禁带宽度( $E_g$ ), 并用扫描电镜(SEM)断面分析对椭偏仪测试结果的准确性进行验证. 根据 Tauc 公式推出薄膜的  $E_g$  和截止波长, 并和 FB 模型得到的结果进行了比较,  $E_{g(\text{FB})}$  和  $E_{g(\text{Tauc})}$  的差值在 0.015 eV 内.

**关键词:** 非晶硅; 光学常数; 光学禁带; 傅立叶红外光谱; 薄膜

**中图分类号:** O649

## Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of a-Si:H Films by RF-PECVD

LI Shi-Bin<sup>1,2</sup> WU Zhi-Ming<sup>1,2,\*</sup> ZHU Kui-Peng<sup>1</sup> JIANG Ya-Dong<sup>2</sup> LI Wei<sup>2</sup> LIAO Nai-Man<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu 610054, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu 610054, P. R. China

**Abstract:** Hydrogenated amorphous silicon films were grown by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) and the substrate temperature of samples changed in the range of 175–275 °C. Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) was used to characterize the infrared spectral feature of films deposited on KBr substrate. The hydrogen content of films was influenced by substrate temperature according to the FTIR spectra and theoretic analysis. The refractive index ( $n$ ), extinction coefficient ( $k$ ), thickness of films and optical band gap ( $E_{g(\text{FB})}$ ) were obtained through Forouhi Bloomer (FB) model in spectrum ellipsomet (SE). Appearance of fracture was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) to make sure the result of film thickness. The optical band gap ( $E_{g(\text{Tauc})}$ ) and cutoff wavelength were also deduced by Tauc formula, and the difference between  $E_{g(\text{FB})}$  and  $E_{g(\text{Tauc})}$  was within 0.015 eV.

**Key Words:** Amorphous silicon; Optical constant; Optical band gap; FTIR, Thin film

氢化非晶硅(a-Si:H)在太阳能电池上的应用一直是人们研究的热点, 近年来其在成像技术中的应用也受到关注, 特别是在非致冷红外焦平面阵列上的应用. a-Si:H 的性能在很大程度上取决于氢含量, 用化学气相沉积(CVD)法制备的 a-Si:H 薄膜, 影响其氢含量的主要因素有衬底温度<sup>[1-5]</sup>、射频功率<sup>[6]</sup>、工

作气体压强<sup>[7]</sup>、气体流量等. 这些因素对薄膜特性的影响是相互的, 因此在讨论某一因素对薄膜性能的影响时, 需固定其它因素. 准确地了解用射频等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)法制备 a-Si:H 薄膜的光学特性对其应用于成像技术非常重要<sup>[8,9]</sup>. 很多研究者提出了不同的方法描述非晶硅薄膜的折射率

Received: January 18, 2007; Revised: April 24, 2007; Published on Web: June 12, 2007.

\*Corresponding author. Email: zmwu@uest.edu.cn; Tel: +8628-83201831.

教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0896)资助

( $n$ )和消光系数( $k$ )的频谱分布, Forouhi Bloomer (FB)<sup>[10]</sup>模型和 Tauc 公式<sup>[11]</sup>(式(1))是两种广为采用的理论模型.

$$\alpha(\lambda)h\nu=B(h\nu-E_g)^2 \quad (1)$$

式(1)中  $\alpha(\lambda)$ 是吸收系数,  $h\nu$  为光子能量,  $B$  是 Tauc 物质特性系数,  $E_g$  为光学禁带宽度. 吸收系数、消光系数与波长的关系为(2)式.

$$\alpha=4\pi k/\lambda \quad (2)$$

由式(1)可知,  $[\alpha(\lambda)h\nu]^{1/2}$  和  $h\nu$  的关系是一条直线, 将这一直线外推到  $h\nu$  轴上, 其截距就是光学禁带宽度  $E_g$ , 而这条直线与轴的夹角  $\theta$  与 Tauc 物质特性系数  $B$  存在如下关系<sup>[12]</sup>:

$$B=\tan^2\theta \quad (3)$$

氢在 a-Si:H 中的含量和结合状态是影响材料的微结构、光学和电学特性的主要因素, 比如平均无序度的变化、光学禁带宽度、Si和H原子键合方式变化, 以及氢和硅结合的热稳定性和亚稳定(S-W)现象都受氢原子含量的影响, 因此研究氢在 a-Si:H 薄膜中的含量及其和硅原子的结合方式是非常重要的. 傅立叶红外光谱分析(FTIR)、拉曼光谱<sup>[13]</sup>、核磁共振(NMR)<sup>[14]</sup>、小角度X射线散射(SAXS)<sup>[15]</sup>和X射线衍射(XRD)<sup>[16]</sup>都可以作为分析手段. FTIR被认为是表征氢在 a-Si:H 薄膜中含量和结合特征的主要方法.

本文采用 RF-PECVD 工艺在不同衬底温度下制备 a-Si:H 薄膜样品, 考察了衬底温度对薄膜光学特性的影响. 在椭圆偏振仪中采用 FB 模型拟合得到薄膜的  $n$ 、 $k$  和  $E_g$ , 并用所测得值与 Tauc 公式推出的  $E_g$  值比较. 采用 FTIR 测定薄膜中硅氢成键方式的变化, 由此得到衬底温度对薄膜红外光谱特性的影响规律.

## 1 实验

采用 PECVD-350 型 RF-PECVD 装置 (中科院沈阳科学仪器研制中心有限公司), 射频频率为 13.56 MHz. 以纯硅烷为反应气体, 流量为 10 mL·min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> 为尾气稀释气体. 由于 a-Si:H 的热膨胀系数与硅的热膨胀系数(3.0×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>)大致一样, 普通玻璃热膨胀系数一般在 9.0×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> 以上, 沉积在普通玻璃上的 a-Si:H 容易脱落, 因此实验使用和 a-Si:H 热膨胀系数相近的 1.1mm 厚的石英玻璃衬底(热膨胀系数在 4.0×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> 左右). 在 KBr 压片的衬底上沉积 a-Si:H 薄膜, 用 FTIR 测试 KBr 衬底上薄膜红外光谱峰随衬底温度的变化情况. 缓慢加热 KBr 衬底,

防止片子破裂. 玻璃衬底先用丙酮、乙醇、去离子水清洗后用丙酮超声清洗 0.5 h, 再用去离子水洗净, N<sub>2</sub> 吹干后放入反应室, 衬底升温至反应温度, 保温加热 3 h 后系统真空度达到 1.0×10<sup>-4</sup> Pa, 以 30 W 射频功率开始沉积薄膜, 反应时真空室内气体压强保持 60 Pa, 反应时间为 15 min. 样品 SA、SB、SC、SD、SE 的衬底温度( $T_s$ )分别为 175、200、225、250、275 °C. 光谱式椭圆偏振仪波长扩展到 2.3 μm, 用德国 SENTECH Instruments, GmH 公司生产的 SE850 型椭圆偏振仪, 日本电子株式会社所生产的 JSM-5900LV 型 SEM 仪, 美国尼高力生产的 Nicolet-560 型光谱仪测试.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 傅立叶红外光谱分析

氢在 a-Si:H 薄膜中的含量及硅氢原子的键合方式与光的吸收强度有关, 具体计算公式为(4)式<sup>[15]</sup>.

$$N_H=A\int(\alpha/\omega)d\omega \quad (4)$$

其中  $N_H$  是氢含量, 即氢原子占薄膜原子总数的百分比,  $A$  是对应振子强度的比例系数,  $\alpha$  是吸收系数,  $\omega$  为波的频率, 积分项的值和红外光谱峰的面积成正比, 比例系数  $A$  的确定方式如(5)式.

$$A=cn\mu\omega_0/2\pi^2e^{*2} \quad (5)$$

其中  $c$  为光速,  $n$  是折射率,  $\mu$  为振动原子的约化质量,  $\omega_0$  是化学键红外测试峰的峰值频率,  $e^*$  为比例常数, 其值随硅氢原子键合方式变化<sup>[15]</sup>. 在无干涉条件下透射率与吸收系数之间存在如下关系:

$$T=(1-R)^2e^{-\alpha d}/(1-R^2e^{-2\alpha d}), \\ 1/T=[e^{\alpha d}-(R^2/e^{\alpha d})]/(1-R)^2 \quad (6)$$

其中  $T$  为透射率,  $\alpha$  是吸收系数,  $d$  为薄膜厚度,  $R$  为多层膜界面反射损失系数, 对相同的膜层其值为常数. 在样品厚度变化很小的前提下(如图4所示, 样品厚度变化在 15 nm 以内, 其对吸收的影响可以忽略), 吸收系数与透射率的变化趋势相反. 对相同的原子团而言, 吸收系数值越大, 特征峰就越强, 吸收带积分强度越大. 氢对 a-Si 悬挂键的饱和和能够改变薄膜的物理性能, 氢在 a-Si:H 薄膜中的含量是影响薄膜质量的关键因素. a-Si:H 薄膜中仍保留有部分需要被饱和的悬挂键及其它缺陷, 不同衬底温度下悬挂键保留程度不同. a-Si:H 薄膜中 H 原子主要以 SiH 和 SiH<sub>2</sub> 原子团存在, 两种原子团不同键合方式如图 1 所示<sup>[17]</sup>, SiH 的伸缩模(stretch)红外光谱峰

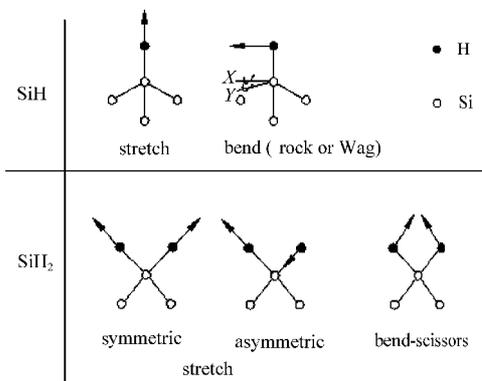


图1 SiH 和 SiH<sub>2</sub> 原子团的键合示意图<sup>[17]</sup>  
Fig.1 The crosslink of SiH and SiH<sub>2</sub> groups<sup>[17]</sup>

频率为 2000 cm<sup>-1</sup>, 弯曲模(bend)红外光谱峰频率出现在 630 cm<sup>-1</sup> 处, 两种键合的氢含量比例系数 A<sup>[18]</sup> 分别为 2.2×10<sup>19</sup> 和 1.6×10<sup>19</sup> cm<sup>-2</sup>. SiH<sub>2</sub> 的伸缩模和弯曲剪切模(bend-scissors)的红外光谱峰频率分别为 2090 和 880 cm<sup>-1</sup>, 对应的比例系数 A<sup>[18]</sup> 值为 9.1×10<sup>19</sup> 和 2.0×10<sup>19</sup> cm<sup>-2</sup>, 根据不同原子团的比例系数 A 和红外光谱峰的积分强度面积, 可以比较样品中氢含量的多少. 由图 2 所示的 FTIR 分析结果可以看出, 在较高衬底温度(如 SE、SD)下, 红外光谱在 630 和 2000 cm<sup>-1</sup> 处分别出现 SiH 原子团的弯曲模和伸缩模, 样品 SD 的两处特征峰的吸收带的积分强度都大于 SE, 所以 SD 的氢含量高于 SE. 样品 SC 在频率为 880 cm<sup>-1</sup> 处有微弱的特征峰, 而在 630 和 2000 cm<sup>-1</sup> 的红外光谱峰的吸收带积分强度较 SD 更大. 因此可以断定, 其氢含量在增加. 样品 SB 不仅在频率 2000 cm<sup>-1</sup> 处出现红外光谱峰, 在频率 2090 cm<sup>-1</sup> 处还出现了 SiH<sub>2</sub> 的伸缩键模的红外光谱峰, 在频率 880 cm<sup>-1</sup> 和 630 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰也进一步增强, 因此样品 SB 的氢含量比 SC 更高. 样品 SA 在频率

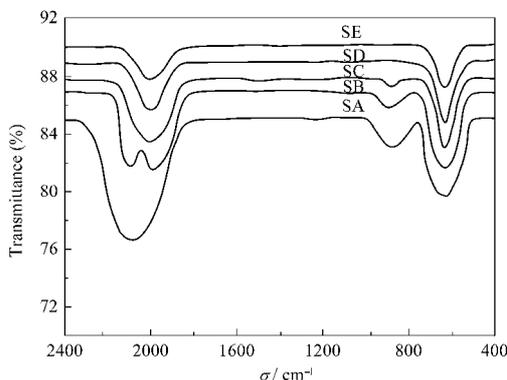


图2 不同样品的红外光谱特征  
Fig.2 Infrared spectral feature of different samples  
T<sub>s</sub>/°C: SA) 175; SB) 200; SC) 225; SD) 250; SE) 275

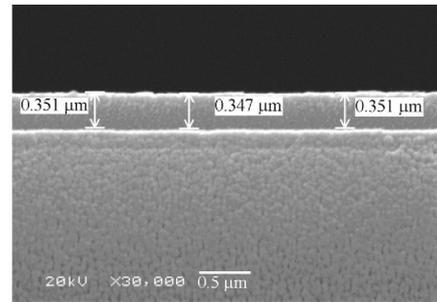


图3 250 °C衬底温度样品的 SEM 断面分析图  
Fig.3 Appearance of fracture of sample at 250 °C substrate temperature

2090、880、630 cm<sup>-1</sup> 处的红外光谱峰明显强于 SB, 其氢含量随衬底温度的降低而增加.

### 2.2 衬底温度对折射率和膜厚的影响

在椭圆偏振仪中选择 FB 数值分析模型, 根据 a-Si:H 薄膜沉积条件, 在 SE850 光谱式椭圆偏振仪上建立衬底温度 250 °C, 沉积薄膜样品的测试模型, 测得膜厚(d)值与 SEM 断面分析(结果如图 3)相吻合, 膜厚平均值为 0.350 μm, 因此可以认为椭圆偏振测试具有很高的精度, 其它样品也采用相同方法测试. 通过椭圆偏振测试得到在波长 500–700 nm 范围内, 折射率随薄膜衬底温度的变化规律如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 随着衬底温度的增加, 折射率也在增加, 这是由于薄膜中的含氢量随衬底温度增加而降低<sup>[2]</sup>, 导致薄膜的致密度增加所致. 从图 4 的插图中还可以看出, 相同时间条件下, 沉积薄膜厚度先是随衬底温度增加而增加, 在 250 °C 时膜最厚, 薄膜沉积速率最快; 然后随温度升高薄膜厚度减小, 沉积速率反而降低, 这与林璇英等<sup>[19]</sup>得出结论相同. 这是由于随衬底温度升高, 膜表面对等离子体产生的中性产物(如 SiH、SiH<sub>2</sub>、H 等)的吸附能力和成键

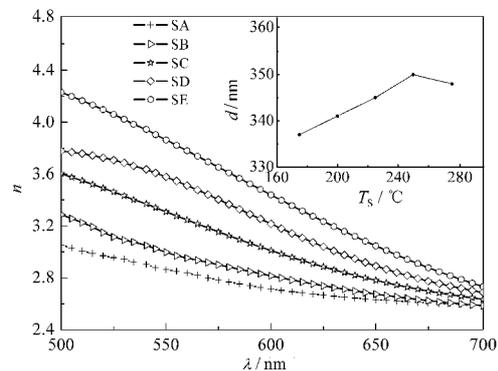


图4 不同波长下折射率(n)和膜厚(d)与衬底温度的关系  
Fig.4 Dependence of refractive index (n) and thickness (d) of films on substrate temperatures

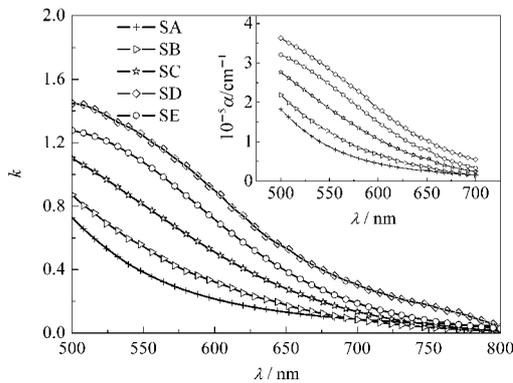


图5 不同波长下消光系数( $k$ )和吸收系数( $a$ )与衬底温度的关系

Fig.5 Dependence of extinction coefficient ( $k$ ) and absorbing coefficient ( $a$ ) on substrate temperature

能力增强,造成表面反应的速率加快,因此随衬底温度的升高,沉积速率先是加快.当温度进一步升高时,原子、离子团在新生膜表面的运动能力增强,使薄膜的结构缺陷减小,薄膜致密度提高,沉积速率有下降趋势.同时衬底温度的升高也造成新生膜表面的分子物的再释放(包括  $H_2$  的释放)加剧,这也使薄膜的沉积速率下降,相同时间内沉积薄膜厚度减小.

### 2.3 衬底温度对光学禁带宽度的影响

在椭圆偏振仪中选择 FB 模型不仅可以拟合得到膜厚和光学常数,同时还可以得到光学禁带宽度.消光系数随衬底温度的变化如图 5 所示,并根据式(2)求出 500–700 nm 范围内吸收系数随衬底温度的变化曲线.根据 Tauc 公式((1)式)的  $[\alpha(\lambda)h\nu]^{1/2}$  和  $h\nu$  的关系曲线也可以求得  $E_g$ (文献[10]中有详细求解过程).采用这两种方法求得的  $E_g$  列于表 1.可以看出两种方法求得的光学禁带宽度随衬底温度变化的趋势相同,相差值基本在 0.015 eV 内,准确度较高.随着衬底温度的升高,  $E_g$  先是减小,达到一最小值后,随温度的升高  $E_g$  反而增加.由于  $E_g$  和定域态密度变化成正比<sup>[9]</sup>,所以衬底温度升高会造成原子(团)的热运动加剧,运动范围增大,可在一定程度内减少 a-Si:H 中无规则网络结构缺陷.同时 a-Si:H 中  $SiH_2$

原子团的相对含量急剧地随衬底温度上升而下降, a-Si:H 中的氢更多的以  $SiH$  原子团的形式存在,而定域态变化与  $SiH/SiH_2$  的变化成反比<sup>[20]</sup>,所以衬底温度升高,定域态密度先降低,即  $E_g$  先是降低,但随着衬底温度的进一步升高,氢的总含量减少,有造成更多悬挂键的趋势,在温度不太高时这种效果不太显著.当衬底温度上升到一定程度后,则会使氢的总含量下降很多, a-Si:H 中的  $SiH$ 、 $SiH_2$  原子团都减少的很多.当  $SiH$  下降的太多时,定域态密度反而上升,  $E_g$  也随之增大.表 1 中还给出了根据 Tauc 公式求得的 Tauc 物质特性系数  $B$ ,该系数是和非晶半导体的无序结构相关的特征参数<sup>[21]</sup>,当  $B$  值增大,物质的无序度降低,膜的质量变好.根据  $B$  值随温度变化的关系可以看出,250 °C 时制备的薄膜质量最好,类似结果见文献[7].可以认为在较高温度下,被吸附在薄膜表面的硅原子具有较大的迁移率,使得 a-Si:H 的无序网络中的 Si 原子间的交联更好,氢含量减小,降低了薄膜的无序度.对应于  $E_g$  的截止波长也可以由 Tauc 公式得出,波长大于截止波长的光不会被吸收.因此可以认为,在此工艺条件下,制备非晶硅在可见光范围内有吸收,在大于吸收波长的红外波段内无吸收.截止波长所对应的  $k$  值在椭圆仪中近红外波段(1–2  $\mu m$ )拟合得到,具体值见表 1.测试结果表明,截止吸收波长对应的消光系数都趋近于零,即此波长下薄膜对光几乎无吸收.

### 3 结论

采用 RF-PECVD 工艺,以 KBr 粉末压片为衬底制备了用于 FTIR 分析的非晶硅(a-Si:H)薄膜,得到了 a-Si:H 薄膜红外吸收光谱,结合红外光谱峰的理论分析,确定了薄膜中氢含量随衬底温度的变化规律. FTIR 分析表明,用 RF-PECVD 工艺制备的 a-Si:H 薄膜中的氢含量随 KBr 衬底温度降低而增加,分析结果为进一步研究 a-Si:H 薄膜的电学特性奠定了基础.对石英玻片为衬底的 a-Si:H 薄膜的光学特性研究表明,折射率、沉积速率、消光系数、吸收系数、Tauc 物质特性系数和光学禁带宽度随衬底温度的变化规律受薄膜中氢含量的影响,与 FTIR 分析所得的氢含量随衬底温度变化规律相符合.

表 1 衬底温度对光学特性的影响

Table 1 Dependence of optical characters on substrate temperature

Sample	$E_{g(FB)}/eV$	$E_{g(Tauc)}/eV$	$B/(\mu m \cdot eV)^{-1/2}$	$\lambda_{cutoff}/\mu m$	$k$
SA	1.640	1.625	1.979	0.764	$6.413 \times 10^{-6}$
SB	1.618	1.600	2.312	0.776	$8.425 \times 10^{-6}$
SC	1.586	1.574	2.825	0.789	$2.561 \times 10^{-5}$
SD	1.561	1.548	3.786	0.802	$3.504 \times 10^{-5}$
SE	1.571	1.560	3.309	0.796	$2.923 \times 10^{-5}$

### References

- Gutierrez, M. T.; Carabe, J.; Gandia, J. J. Solonko, A. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1992**, *26*: 259

- 2 Meunier, M.; Flint, J. H.; Hoggerty, J. S.; Adler, D. *J. Appl. Phys.*, **1987**, **62**: 2812
- 3 Reynolds, S.; Smirnov, V.; Finger, F.; Main, C.; Carius, R. *Journal of Optoelectron Advanced Material*, **2005**, **7**: 91
- 4 Vingoli, S.; Butte, R.; Meaudre, R.; Meaudre, M.; Brenier, R. *Journal of Physical Condensate Matter*, **2003**, **15**: 7185
- 5 Elzakker, G. V.; Tichelaar, F. D.; Metselaar, J. W.; Zeman, M. *Thin Solid Film*, **2006**, **253**: 511
- 6 Hishikawa, Y.; Nakamura, N.; Tsuda, S. *Proc. Jpn. Plasma Chem.*, **1991**, **4**: 221
- 7 Shirafuji, T.; Yashimoto, M.; Fuyuki, T.; Matsunami, H. *Solar Energy Materials*, **1991**, **23**: 256
- 8 Repmann, T.; Sehrbrock, B.; Zahren, C.; Siekmann, H.; Rech, B. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2006**, **90**: 3047
- 9 Goldie, D. M. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2007**, **353**: 130
- 10 Forouhi, A. R.; Bloomer, I. *Physical Review B*, **1986**, **34**(10): 70
- 11 Jiao, L.; Chen, I.; Collins, R. W. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**(9): 1057
- 12 Sakata, I.; Hayashi, Y.; Yamanaka, M.; Karasawa, H. *J. Appl. Phys.*, **1981**, **52**(6): 4334
- 13 Beeman, D.; Tsu, R.; Thorpe, M. F. *Physical Review B*, **1985**, **32**(2): 874
- 14 Carlos, W. E.; Taylor, P. C. *Physical Review B*, **1982**, **26**(7): 3605
- 15 Langford, A. A.; Fleet, M. L.; Nelson, B. P. *Physical Review B*, **1992**, **45**(23): 1367
- 16 Solomon, I.; Schmidt, M. P. *Physical Review B*, **1988**, **38**(18): 13263
- 17 Lucovsky, G.; Nemanich, R. J.; Knights, J. C. *Physical Review B*, **1979**, **19**(4): 2064
- 18 Cardona, M. *Physical State Solid B*, **1983**, **118**: 463
- 19 Lin, X. Y.; Lin, K. X.; Xu, Y. P. *Journal of Functional Materials*, **1992**, **23** (5): 280 [林璇英, 林揆训, 徐云鹏. 功能材料, **1992**, **23**(5): 280]
- 20 Mishima, Y.; Miyazaki, S.; Hirose, M. *Physical Magazine B*, **1982**, **46**(1): 1
- 21 Mott, N. F.; Devis, E. A. *Electronic process in non-crystalline materials*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1979:289