

# 掺杂(硼和磷) $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜中 氢含量的测量

陈光华 张仿清 徐希翔

(兰州大学物理系)

清水立生

(日本金沢大学工学部)

1985年6月28日收到

本工作用 IR 法研究了  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $x \sim 0.2$ ) 膜中掺杂 (B 和 P) 对 H 键合特性的影响, 并对样品含 H 量作了定量分析。

氢化的非晶态硅-碳 ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ) 膜, 是一种十分重要的非晶态半导体光电材料, 由于它具有宽的且可变的带隙, 用它作 PIN 型非晶硅太阳电池的窗口材料, 不仅减少了入射光的界面反射和表面吸收, 更重要的是大大地改善了电池 P-层的透光性, 使电池的光-电转换效率得到很大的提高, 因而已受到人们极大的关注。据最近报道: 用掺 B 的 P- $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  作 PIN 型非晶硅太阳电池的 P-层, 以及在电池的 P-I 界面的 I-区内也加入了少量的碳后, 已使小面积 ( $1\text{cm}^2$ ) 电池的转换效率为 11.63%, 大面积 ( $69.38\text{cm}^2$ ) 的效率为 9.41%<sup>[1]</sup>。

过去虽然有不少作者研究过未掺杂或某种掺杂的各种碳含量的  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  膜的物理特性, 但系统地研究从掺硼 (B) 到掺磷 (P) 的样品, 特别是对用作太阳电池窗口材料的含碳量约为 20% 的  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $x \sim 0.2$ ) 膜的物理特性却很少有人报道过。我们系统地研究了这种含碳量约为 20% 的非晶硅-碳膜的 ESR、LESR、IR 和其它方面的工作。本文报道我们对这种掺杂样品的 IR 测量结果, 并对样品中含 H 量 (Si-H 和 C-H 键) 作了定量分析。对所得结果, 从物理上作了说明。

(1) 样品制备 红外测量所用的全部样品, 是用 R.F. 辉光放电法制备的, 通入的气体是:  $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$  的混合气体。掺杂是在沉积过程中加入  $\text{B}_2\text{H}_6$  或  $\text{PH}_3$  气体实现的。衬底温度为  $250^\circ\text{C}$ , 系统的真空度为  $2 \times 10^{-5}$  托以下, 气体流量为 70 SCCM, 成膜速度为  $2\text{--}3 \text{ \AA}/\text{秒}$ , 功率密度为  $0.1\text{--}0.4 \text{ W}/\text{cm}^2$ , 膜厚在  $2\text{--}3 \mu\text{m}$ 。衬底是高阻单晶硅片 ( $\rho > 1000 \Omega\text{-cm}$ )。薄膜的组份是用 XPS、EPMA 和 IR 确定的, 碳含量约为 20 at. %。其中 IR 谱是用 5 DX 型傅里叶红外谱仪测量的。数据处理是用计算机作的。

(2) H 含量 (Si-H 和 C-H) 的计算 我们从掺杂样品的 IR 谱的典型吸收峰, 按下式求出 Si-H 和 C-H 中的氢浓度  $N_{\text{H}}$ :

$$N_{\text{H}} = A \int_{\text{str.}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (1)$$

其中  $\alpha(\omega)$  是膜的吸收系数,  $\omega$  为波数,  $A$  是个比例常数。对不同原子的不同振动方式,  $A$  有不同值。例如对 Si-H 和 C-H 的伸展振动模式 (Stretching mode),  $A$  值为:

$$(\text{Si-H})_{\text{str.}}: A = 1.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-1(2)}$$

$$(\text{C-H})_{\text{str.}}: A = 1.7 \times 10^{21} \text{cm}^{-1(3)}$$

$A$  值是由核磁共振 (NMR) 及其它方法确定的。对  $(\text{Si-H})_{\text{str}}$  吸收峰, 是约在  $2010\text{--}2096 \text{cm}^{-1}$  附近(对不同掺杂浓度, 其峰的位置是不同的), 先求出 (1) 中的积分, 再乘  $A$  值即可得到 Si-H 数。若再除以非晶硅的密度  $5.5 \times 10^{22} \text{at./cm}^3$ , 就可得到同 Si 原子相结合的 H 原子浓度  $N_{\text{Si-H}}$ 。对掺杂  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $x \sim 0.2$ ) 膜得到的  $N_{\text{Si-H}}$  值见图 1 (b)。用类似的方法, 从 IR 谱的  $2800\text{--}3000 \text{cm}^{-1}$  处, 可以得到同 C 原子相结合的 H 原子浓度  $N_{\text{C-H}}$  值(见图 1 (c))。

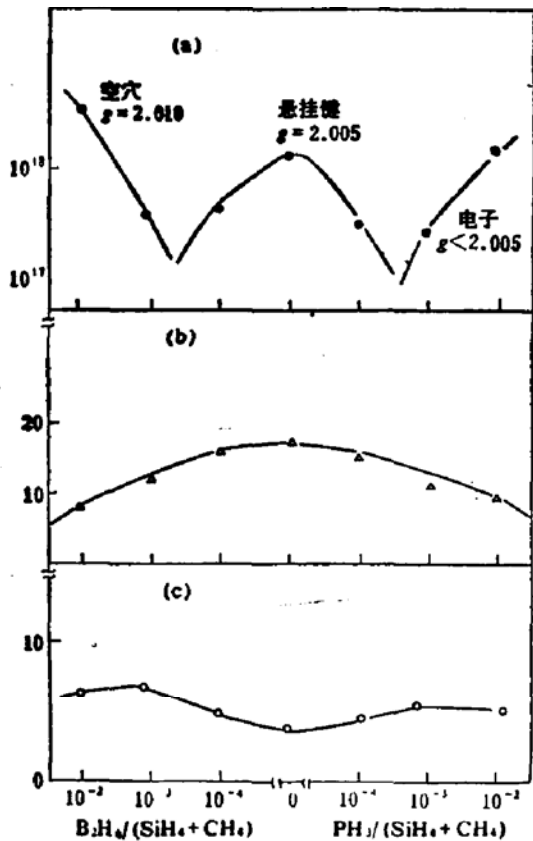


图 1 掺杂  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  的 (a) 电子自旋密度  $N_s(293\text{K})$ ; (b) Si-H 含量  $N_{\text{Si-H}}$  及 (c) C-H 含量  $N_{\text{C-H}}$

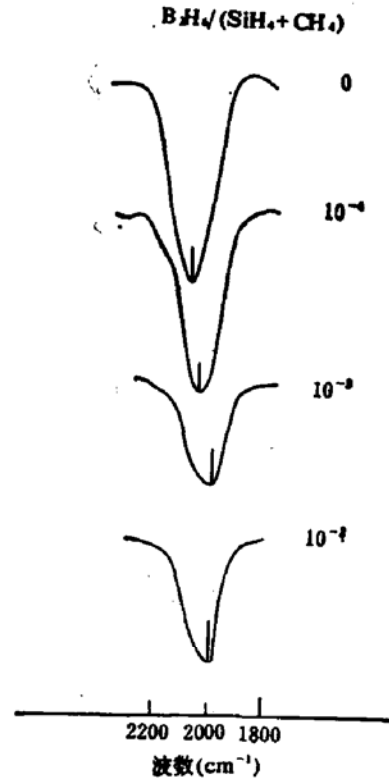


图 2 不同掺 B 量下  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  膜的 Si-H 键吸收峰的位置。

从图 1 的结果可以看出: 随 B 或 P 量的增加, H 的总含量在减少。对于这样的实验结果, 容易给予说明。对于掺 B 的样品来说, 随着掺 B 量的增加, 费米能级  $E_F$  将向价带方向移动, 使部分悬挂键  $D^0$  将转向  $D^+$ , 并使原来饱和悬键的 H 量也随之减少。类似地, 对掺 P 的样品来说, 随着 P 量的增加,  $E_F$  将向导带方向移动, 部分  $D^0$  转向  $D^-$ , 同样也使原来饱和悬键的 H 量减少。随着掺杂量的增加, 使 Si 悬键  $D^0$  减少的事实, 也可由测量室温下 ESR 的自旋密度  $N_s$  随掺 B 和掺 P 量的增加而减少来验证。对该样品的 ESR 测量结果见图 1 (a), 图中悬挂键是  $g = 2.005$  的曲线, 两侧分别为价带尾态空穴 ( $g = 2.010$ ) 和导带尾态电子 ( $g < 2.005$ ) 的 ESR 曲线。

(3) Si-H 和 C-H 吸收峰位置 对掺 B 浓度  $B_2H_6/(SiH_4 + CH_4) = 10^{-4}$ 、 $10^{-3}$  和

$10^{-2}$  样品, Si-H 键伸展振动的吸收峰值分别为: 2070, 2032 和 2010  $\text{cm}^{-1}$  (见图 2); 对掺 P 浓度  $\text{PH}_3/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4) = 10^{-4}, 10^{-3}$  和  $10^{-2}$  的样品, 其 Si-H 键伸展振动吸收峰值分别为: 2020, 2070 和 2035  $\text{cm}^{-1}$ ; 对未掺杂的样品, 其相应峰值为 2096  $\text{cm}^{-1}$ .

对 C-H 键, 伸展振动吸收峰比较复杂, 一般在 2800—3000  $\text{cm}^{-1}$  范围内有三个吸收峰<sup>[4]</sup>, 对不同掺杂也有不同的吸收峰位置和形状. 图 3 示出其中一个样品的 C-H 键三个吸收峰的情况. 图中实线为实际吸收曲线, 虚线是用计算机进行分解后的三个峰的形状. 对其它的样品也作了计算机分解, 其结果见表 1.

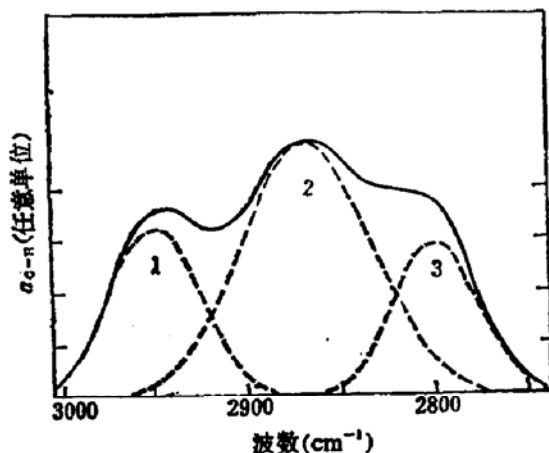


图 3 掺 B 为  $10^{-2}$  样品的 C-H 键 IR 吸收谱 (实线) 和计算机分解曲线 (虚线).

由于 Si-H 和 C-H 吸收峰位置的实验结果较为分散, 目前还难以给予统一解释, 这里只给出我们的结果, 仅供参考.

表 1 掺杂  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  膜的 C-H 吸收峰的位置

样 品	第一峰位置( $\text{cm}^{-1}$ )	第二峰位置( $\text{cm}^{-1}$ )	第三峰位置( $\text{cm}^{-1}$ )
$\frac{\text{B}_2\text{H}_6}{\text{SiH}_4 + \text{CH}_4} = \begin{cases} 10^{-2} \\ 10^{-3} \\ 10^{-4} \end{cases}$	2950	2868	2800
	2983	2922	2828
	2933	2862	2790
未 掺 杂	2960	2920	2872
$\frac{\text{PH}_3}{\text{SiH}_4 + \text{CH}_4} = \begin{cases} 10^{-4} \\ 10^{-3} \\ 10^{-2} \end{cases}$	2940	2873	2790
	2962	2929	2863
	2963	2869	

### 参 考 文 献

- [ 1 ] NIKKEI Electronics, No. 360, 123(1985).
- [ 2 ] H. Shanks, C. J. Fang, *et al.*, *Phys. Status Solidi*, B-100, 43(1980).
- [ 3 ] K. Nakazawa, S. Ueda, M. Kumeda, A. Morimoto and T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, No. 21, L-176 (1982).
- [ 4 ] 董庆年, 红外光谱法, 化学工业出版社, 1979 年, 第 188 页.

## Measurements of H Content in GD $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ Doped with B or P

Chen Guanghua, Zhang Fangqing, Xu Xixiang  
(*Department of Physics, Lanzhou University*)

T. Shimizu  
(*Department of Electronics, Kanazawa University*)

### Abstract

The influence of doping with boron or phosphorus on hydrogen bonding property in GD  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $x=0.2$ ) alloy films is studied by IR spectra. The contents of hydrogen in the films are analysed quantitatively.