

用硅烷和乙烯辉光放电法制备的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜及光电性能的研究

陈光华 张仿清 杜宁 徐希翔 黄士生

(兰州大学物理系)

刘智

(甘肃测试中心)

1982年2月2日收到

提 要

本文主要介绍应用辉光放电法制备的, 光电性能优良的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜的最佳工艺条件、红外吸收光谱、光学带隙 E_{opt} 同 x 的关系、ESCA 和 ESR 的测量结果, 并对这些实验结果进行了初步讨论。

一、引 言

自从1977年 Anderson 和 Spear 首次用硅烷和乙烯混合气体的辉光放电法沉积 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜以来^[1], 已有不少人在这方面开展了较为系统的研究工作. Wiede 等人^[2]用硅烷和乙烯混合气体的辉光放电法制备了 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜, 并对它进行了详细的红外分析; Engemann 研究了以同样方法制备的该材料的光致发光谱^[3]; 最近, Bullot 等^[4]用 SiH_4 和 CH_4 (甲烷) 的辉光放电法制备了 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 合金, 并着重研究了它的光电导特性. Katayama 等人^[5]应用溅射法制备了含氢和不含氢的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜, 并用 XPS (或 ESCA) 和 IR 吸收谱研究了该材料的化学成键状态. Shimizu 等人^[6]则研究了该材料的 ESR 特性.

目前, 研究这种材料的一个更为重要的意义是人们发现, 掺杂(掺硼)的 $a\text{-Si}:\text{H}$ 膜其光学带隙 E_{opt} 明显变窄, 使它不宜作为太阳电池的窗口材料. 因为太阳光在到达电池的本征层前, 已被掺硼的 $a\text{-Si}:\text{H}$ 所吸收, 从而会明显地影响太阳能电池的光电转换效率. 而 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜的带隙 E_{opt} 随碳含量 $(1-x)$ 的增大而变宽(从 1.6eV 变至 2.8eV 以上). 若把这种材料用于制作太阳能电池的窗口, 就可以改善 $a\text{-Si}:\text{H}$ 太阳能电池的性能. 最近, 浜川圭弘等人^[7]把 P 型 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜用于太阳能电池已获得了目前公开发表的太阳能电池效率的最佳值.

我们已分别用 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ 、 $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ 混合气体的辉光放电法获得了光电性能优良的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜 ($\sigma_P/\sigma_D \sim 3 \times 10^4$), 并对它的各种性能作了初步分析. 本文主要报道: 应用 C_2H_4 和 SiH_4 制备出具有优良光电性能的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜的最佳工艺条件、红外吸收光谱分析、光学带隙 E_{opt} 同 x 的关系、ESCA 谱分析及 ESR 的测量结果.

二、样品制备

$a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 样品是用 RF 辉光放电法 (CD) 制作的。气体源为硅烷和乙烯混合气体 ($\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$)。辉光放电系统和 GD $a\text{-Si:H}$ 相类似,该系统为一立式石英反应装置,并采用外电容式耦合,耦合频率为 13.6MHz。耦合电容安置于石英反应器的二分之一处,衬底和加热器放在电容两个铜极之间,两电极间的距离为 2~2.5cm。 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的光电性能不仅同衬底温度 T_s 、 SiH_4 和 C_2H_4 的分压力、气体的总压力、气体总流量、RF 耦合功率、通入反应气体以前反应室真空度等参数有关,而且还同辉光放电的系统以及样品的表面状态有密切关系。对我们的系统来说,大量实验结果表明,要获得光电性能优良的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 膜(在 AM_1 光照条件下,光电导 σ_P 和暗电导 σ_D 之比大于 3×10^4 ,通常室温下的 σ_D 为 10^{-10} — $10^{-11}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)、其最佳工艺条件为:辉光放电功率为 13—15 瓦;预抽真空度小于 $2\sim 4 \times 10^{-2}$ 托;总气压为 0.7 托左右; $T_s \sim 220^\circ\text{C}$;沉积速率为 $1\sim 2 \text{ \AA}/\text{秒}$ 。

$a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜中, C 与 Si 原子的比例是通过调节硅烷和乙烯的分压 P_{SiH_4} 和 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 来实现的,定义 Y 为:

$$Y = \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{SiH}_4} + P_{\text{C}_2\text{H}_4}}$$

改变 Y 值,就可以获得含碳量不同的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 膜。对含碳量不同的合金薄膜,其光电特性亦不同(详见下节),样品中 Si 和 C 的含量是用 ESCA 分析给出的。

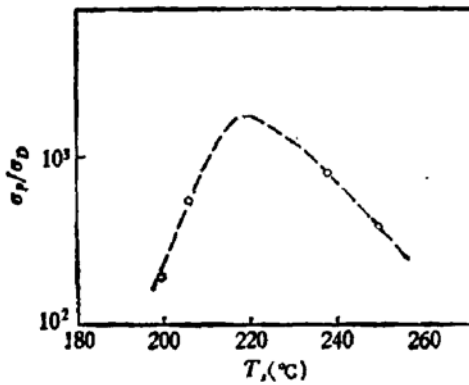
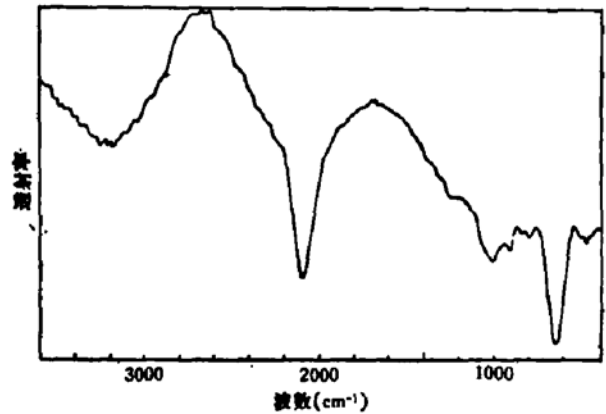
本实验中所用的硅烷是用氩气稀释的,其中 $P_{\text{SiH}_4}/P_{\text{Ar}} = 1/9$,乙烯为高纯气体。对光电性质测量衬底用玻璃,红外和 ESCA 测量衬底用高阻硅单晶,ESR 测量衬底用铝箔或石英片。

三、实验结果与讨论

1. $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 的光电导特性

我们应用高阻仪 (ZC-36 型),在 AM_1 光照下测量了室温下 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 的光电导率 σ_P 和无光照下的暗电导率 σ_D ,并求得 σ_P/σ_D 值。实验结果表明: σ_P/σ_D 值同辉光放电功率、 SiH_4 和 C_2H_4 的分压力、总气压、衬底温度 T_s 以及样品的表面状态有密切的关系。图 1 给出了 σ_P/σ_D 与 T_s 的典型曲线。这些样品是在功率为 13 瓦, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4.5 \times 10^{-2}$ 托, $P_{\text{tot}} = 0.7$ 托的同样工艺条件下而衬底温度取不同值时沉积的。图 1 清楚地表明: σ_P/σ_D 随 T_s 变化时在 $T_s = 220^\circ\text{C}$ 附近有一极大值。当 T_s 大于或小于 220°C 时, σ_P/σ_D 值都要减小。这种规律很类似于 $a\text{-Si:H}$ 的实验结果。不同的工艺条件,特别是衬底温度对 σ_D 影响很大。

另外,在含碳量不大时, σ_P/σ_D 和 $a\text{-Si:H}$ 同数量级 ($\sim 10^4$),随着含碳量的增大, σ_P/σ_D 不断下降,当 $x \rightarrow 0$ 时, $\sigma_P \rightarrow \sigma_D$ 。而适当的退火处理(如在 220°C , 90% 氮气和 10% 氢气的条件下退火半小时)可以改善光电导特性。这说明空气对样品的表面可能有某种程度地影响。也可能是在退火处理过程中,氢原子的掺入松弛了膜中 Si-C 网络的张力和

图1 σ_p/σ_D 与衬底温度 T_s 的关系图2 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 的红外透射曲线 ($x = 0.85$)

强度^[2].

2. 红外吸收光谱

我们对 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 样品进行了红外振动光谱测量, 所测透射曲线见图2. 这条曲线对应的 $x = 0.85$, 即含碳量为15%. 此吸收谱的结构, 基本上同 Wieder 等人^[2]用辉光放电法分解硅烷和乙烯而制备的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 膜的红外吸收谱相一致, 也同 Katayama 等人^[5]用溅射法制备的膜的红外谱相类似. 我们所得的 Si-C 合金膜确实含有 Si-C、Si-H、C-H 等化学键. 从吸收谱上可以看到在 3000cm^{-1} 附近, 2100cm^{-1} 和 650cm^{-1} 处有明显的吸收谱, 在 $700\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ 之间也有不少小的吸收峰. 根据红外吸收原理以及 Wieder 等人对 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 提出的结构模式, 我们认为 3000cm^{-1} 附近的吸收峰为 C-H 的伸张振动, 这些小峰可能对应于 C-H、C-H₂ 和 C-H₃ 吸收峰的叠加. 2100cm^{-1} 处的吸收峰在 Wieder 和 Katayama 等人的实验中都明显地出现了, 他们认为这不是 Si-H₂ 而是 Si-H 键, 而且他们还认为少量碳的掺入会消除 Si-H 键的弯曲振动. 这就是说少量碳的掺入会使两个氢原子或三个氢原子同时同一个 Si 原子成键的可能性变小. 而 650cm^{-1} 处则是 Si-C 键的伸张振动和 Si-CH₃ 的弯曲振动吸收峰 (这同 Wieder 文章中图5含碳量为18%的曲线完全一致). $700\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰可能为 C-H、Si-H 化合物的摇摆与弯曲振动吸收峰.

3. 光学带隙 E_{opt} 随 x 的变化关系

我们对 $T_s \sim 200^\circ\text{C}$ 、辉光放电功率为13瓦的样品进行了光吸收谱测量, 从 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 曲线求得了光学带隙 E_{opt} 值, 测量结果见图3. 由图可见, 我们的结果同 Anderson 等人的结果相一致.

图3表明材料的 E_{opt} 随含碳量的增加而变宽. 在含碳量约为70%附近达到了一个极大值, 此后含碳量再增大 E_{opt} 反而减小. 这一实验结果可能反映出在碳含量比较少的时候, 它们是以金刚石结构配位的(四配位), 此时 E_{opt} 随碳含量的增加而增大, 但当碳含量很大时, 由于在微区出现 C-C-C 的群聚, 而群聚中的碳可能是石墨结构(即为三配位), 因

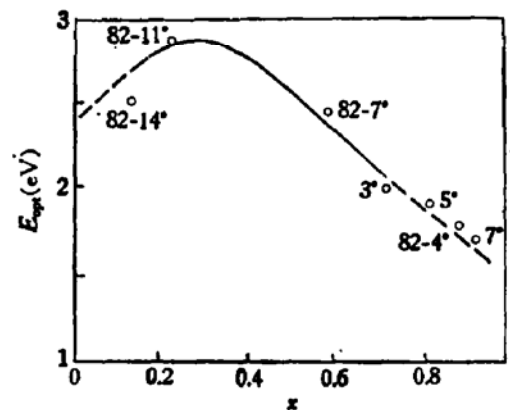


图3 E_{opt} 随 x 的变化关系. 实线为 Anderson 和 Spear 的结果 ($GD \cdot T_s = 227^\circ\text{C}$), 虚线是他们结果的外推. 圆圈为本文的实验结果

此它们的 E_{opt} 必然要减小^[5,8]。

4. $a-Si_xC_{1-x}:H$ 的 ESCA 分析

ESCA 的基本原理是用一束已知频率的 X 射线照射在被测样品上,然后测量激发出来的光电子的动能 ($K. E.$), 再利用关系式 $K. E. = h\nu - E_b$ 算出电子的束缚能 (E_b)。样品中各元素的含量可由它们的 ESCA 谱峰的面积定出。这是一种表面敏感的技术,因此表面污染将对测量结果有很大的影响。为了消除这一影响,所有样品在测量前均进行了 5—15 分钟的溅射,测量结果如图 4、图 5 所示。由实验结果得出,污染对低含碳量的 $C1s$ 结果影响较大,对高含碳量的 $C1s$ 影响较小,对 $Si2p$ 的结果影响也较小。在图 4 中,位于 285eV 附近的峰当含碳量变化时几乎是不移动的,这就是表面污染峰。而在它的低能方向还有一个碳峰,这个峰的位置却随含碳量的变化而变化。当含碳量增加时,它明显地向高能方向移动。在含碳量达 60% 时,这两个峰就明显地合为一个峰了(6* 样品),硅 2p 电子的束缚能也随含碳量的增大而向高能方向移动(见图 5)。因此,样品中硅的 2p 电子和碳的 1s 电子的束缚能随碳含量的增加而增大。

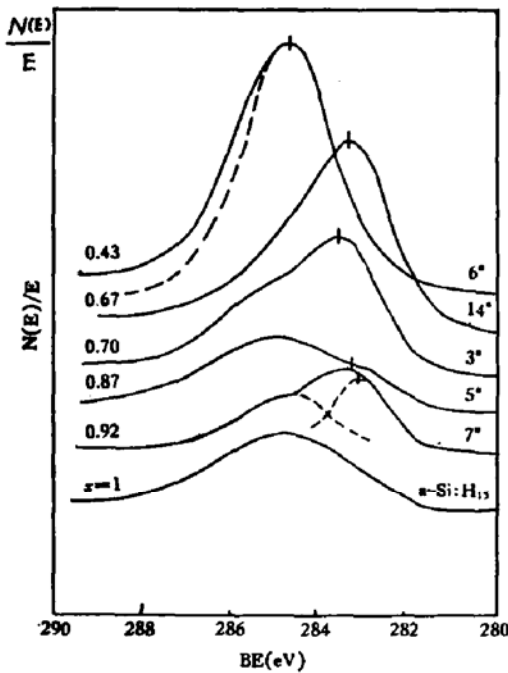


图 4 C 1s 电子束缚能谱随 x 的变化, 14* 样品 $T_s = 250^\circ C$, 其余为 $200^\circ C$

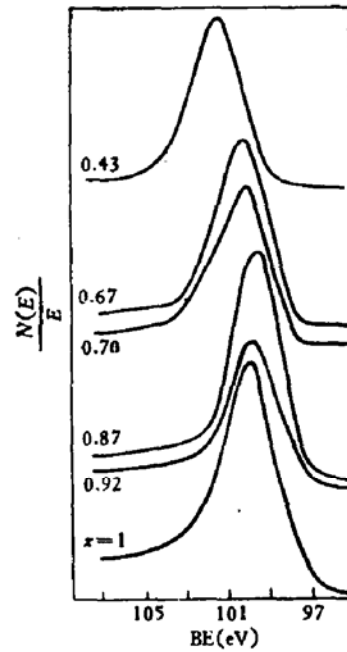


图 5 Si 2p 电子束缚能谱随 x 的变化

图 6(a) 和 (b) 示出了 $Si2p$ 和 $C1s$ 电子的束缚能随 x 的变化关系, 这同 Katayama 等人对溅射 $a-Si_xC_{1-x}:H$ 样品所测的结果基本一致^[5]。Katayama 等人对溅射结果进行了详细的说明, 他们认为原子实电子的束缚能随有效电荷数 q 的增加而几乎成线性的增加。有效电荷数 q 不仅正比于配位数 N , 而且还同原子的电负性大小有关 (Si 原子的电负性为 1.8, 而 C 原子为 2.5)。对 $Si 2p$ 电子, 因 Si 原子的配位数为常数 4, 所以 BE 随碳原子含量的增加而增加。对 $C 1s$ 电子来说, 因 C 在含量较小时主要是四配位结构(金刚石型), 而 C 含量大于某一值时, 三配位结构(石墨型)急剧增多, 因之 BE 随 x 的变化出现一拐点。除此以外, 他们还讨论了其他因素对 BE 的影响。对我们用 GD 法制备的样品, 也可

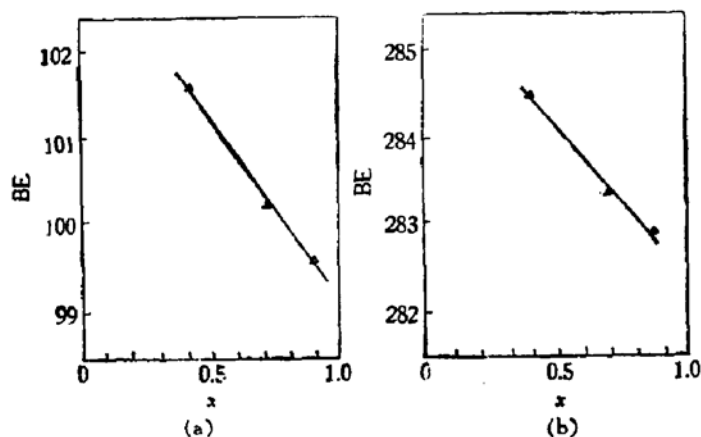


图6 束缚能随 x 的变化
(a) Si 2p 电子, (b) C 1s 电子

以用类似的方法来说明,但因制备工艺上的不同,其曲线与溅射结果有小的差异。

5. ESR 特性

我们对部分样品作了室温下 ESR 的测量,测得的 $g \approx 2.0028$,这同最近文献值^[6]相一致。我们还测量了该样品在 300°C 退火三十分钟和 450°C 退火二十分钟后的 ESR 信号,结果表明,当退火温度高于 300°C 时,随着退火温度的升高, $a\text{-Si-C-H}$ 中的氢就会溢出,未补偿

的悬挂键缺陷态会显著增多,故测出的 ESR 信号强度也显著地增大。

在本文工作过程中,王印月、王会生、梁素兰、宋凤琴等同志进行了光电测量,兰州化物所能谱组帮助我们测量了 ESCA 谱,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. A. Anderson and W. E. Spear, *Phil. Mag.*, **35**, 1 (1977).
- [2] H. Wieder, M. Cardona and C. R. Guarnieri, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **92**, 99 (1979).
- [3] D. Engemann, R. Fischer and J. Knecht, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 567 (1978).
Amorphous Semiconductors, Edited by M. H. Brodsky, p. 175 (1979).
- [4] J. Bullot, Y. Catherine, M. Gauthier and G. Turban, 9th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Grenoble France, 1978.
- [5] Y. Katayama, K. Usami and T. Shimada, *Phil. Mag. (B)*, **43**, 283 (1981).
- [6] N. Ishi, M. Kumeda and Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L673 (1981).
- [7] 浜川圭弘, 应用物理 (日), **50**, 342 (1981).
- [8] T. Shimada, Y. Katayama and F. Komatsubara, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5530 (1979).

Electrical and Optical Properties of $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ Film Prepared by GD SiH_4 and C_2H_4

Chen Guanghua, Zhang Fangqing, Du Ning, Xu Xixiang, Huang Shisheng
(Department of Physics, Lanzhou University)

Liu Zhi
(Test Centre of Gansu)

Abstract

Optimal technology conditions, infrared absorption (IR) spectra, variation of optical gap (E_{opt}) with x , measurement results of ESCA and ESR of $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ films prepared by glow-discharge decomposition of silane-ethene mixture have been studied. Discussions about these experimental results have been made preliminarily in this paper.