

等离子体工艺参数对非晶硅氢合金中氢的键合性质的影响及氢的释放机理

王 澄 何克伦 程如光

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

祁 明 维

(中国科学院上海冶金研究所)

摘要——研究了等离子体工艺参数对射频辉光放电沉积的 a-Si:H 膜中氢的键合状态的影响及氢在退火时的释放机理。结果表明：可以通过不同的制备条件(特别是等离子体压力)控制 a-Si:H 膜中氢的键合状态。提出了以空间氢聚团模型解释在 a-Si:H 膜的退火过程中氢的释放机理。

一、引 言

非晶硅氢合金(a-Si:H)中的氢的键合形式及其含量对材料的性能有很大的影响。以往的研究发现：当氢以 SiH 单键的形式存在于膜中时，材料具有比较好的光电性能，是制备太阳能电池的优良材料。当膜中的一份分氢以 $\text{SiH}_n (n \geq 2)$ 的形式键合时，材料的暗电导率下降，同时光性能也有所下降。若其光性能下降得不很多，则比较适用于静电复印、摄象靶等绝缘光敏元件^[1]。因而，研究氢在 a-Si:H 膜中的键合形式受工艺条件的影响及氢在 a-Si:H 膜退火过程中的释放机理具有一定的实际意义。

我们研究了等离子体压力对射频辉光放电法制备的 a-Si:H 膜的红外光谱及氢释放速率的影响，同时研究了经过不同退火温度的 a-Si:H 膜红外光谱的变化，探讨了等离子体压力对 a-Si:H 膜中氢的键合性质的影响及氢的释放机理。

二、实 验

实验采用电容式射频辉光放电等离子体分解法沉积 a-Si:H 样品^[2]。用 NIO7199C 型傅里叶变换红外分光光度计测定非晶硅的红外光谱。以 20°C/min 速度加热 a-Si:H 样品、并以氩气作载体将膜中释放的氢带入气相色谱仪、用热导检测器测试释氢速率随温度的变化^[3]。

三、实验结果

1. 红外光谱

图1是在250°C的衬底温度条件下,用不同等离子体压力制备的一组a-Si:H样品的红外吸收光谱。从中我们发现这组样品可分为两类:一类是仅在 $\tilde{\nu}=2000\text{cm}^{-1}$ 及 $\tilde{\nu}=620\text{cm}^{-1}$ 处有由SiH键的伸缩和弯曲振动引起的吸收峰^[4](参看图1中曲线a、b);另一类则是除上述的吸收峰之外,在 $\tilde{\nu}=2090\text{cm}^{-1}$ 和 $\tilde{\nu}=890\text{cm}^{-1}$ 处还有一个由SiH₂键的伸缩及弯曲振动引起的吸收峰^[4](参看图1中曲线c、d、e),该吸收峰的强度随着等离子体压力的增加而加强。这两类样品的制备压力正好分别落在气体辉光放电的帕邢(Paschen)曲线的低压分支和高压分支,即处于帕邢曲线最低点的左侧及右侧。

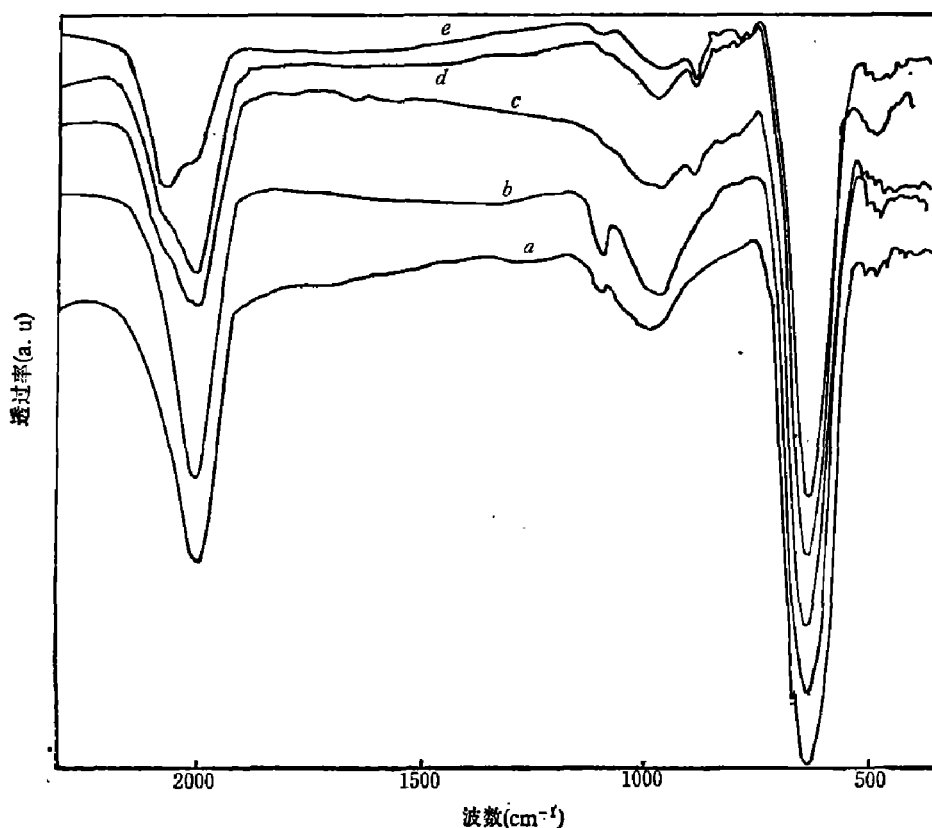


图1 不同等离子体压力下制备的a-Si:H膜的红外光谱

a—0.52Torr, 11.2W; b—0.70Torr, 11.2W; c—0.80Torr, 11.2W; d—0.70Torr, 11.2W; e—1.20Torr, 10.0W

Fig. 1 Infrared transmittance spectra of a-Si:H film deposited at different plasma pressure

a—0.52Torr, 11.2W; b—0.70Torr, 11.2W; c—0.80Torr, 11.2W;
d—0.70Torr, 11.2W; e—1.20Torr, 10.0W

2. 释氢速率

图2是上述样品的释氢速率曲线。该组样品的释氢速率曲线在500~600°C的温度范围内有一释氢速率峰。峰值温度随样品的厚度不同而稍有不同,这是由于氢的释放受扩散限制而引起的^[6]。在高压分支制备的样品与在低压分支制备的样品的释氢速率曲线的差别是:在350~400°C的温度范围内,高压分支制备的样品的释氢速率曲线上有一个重迭在高

温释氢峰上的释氢速率峰，并随等离子体压力的增加而增加。结合图1，我们发现了一个值得注意的现象：低温释氢峰下的面积与高温释氢峰下的面积之比小于红外光谱中由 SiH_2 引起的吸收峰面积($\tilde{\nu}=2090\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰面积)与 SiH 引起的吸收峰面积($\tilde{\nu}=2000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰面积)之比。

3. 退火过程中红外光谱的研究

为了更好地探讨氢的释放机理，我们分别测定了 150°C 衬底温度条件下沉积的 a-Si:H 膜(其中的氢主要以 SiH_2 的键合形式存在)和在 250°C 衬底温度条件下沉积的 a-Si:H 膜(其中的氢主要以 SiH 的键合形式存在)的红外光谱随退火温度的变化关系，以及它们的释氢速率曲线。

图3样品的制备工艺条件是：衬底温度为 150°C 、压力为 0.90 Torr 、功率为 12.0 W 。图4样品的制备工艺条件是：衬底温度为 250°C 、压力为 0.75 Torr 、功率为 12.0 W 。图3(a)和图4(a)中的插图分别是 $\tilde{\nu}=2090\text{ cm}^{-1}$ 处和 $\tilde{\nu}=2000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收系数随退火温度的变化关系。

根据图3、图4，我们发现：(1)当退火温度升至低温释氢峰值温度时， $\tilde{\nu}=890\text{ cm}^{-1}$ 及 $\tilde{\nu}=840\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰大为减小， 2090 cm^{-1} 与 2000 cm^{-1} 处的吸收峰同时相应减小。随着退火温度的升高，这两个吸收峰同时减小，并未发生其中之一先行消失的现象。(2) $\tilde{\nu}=2090\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 $\tilde{\nu}=2000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰的减小速率取决于样品的初始情况，初始较大的吸收峰，其减小的速率也较大。

四、讨 论

根据以上结果，我们对样品(衬底温度为 250°C)中的氢键性质，按照等离子体压力的变化分为两类：一类是制备时等离子体压力落在帕邢曲线的高压分支，样品中的一部分氢以 SiH_2 的键合形式存在，其量随等离子体压力的增加而增加；另一类在制备时等离子体压力落在帕邢曲线的低压分支，样品中的氢以 SiH 的键合形式存在。可见，通过改变工艺条件可以控制样品中氢的存在状态，从而制备具有不同性质的 a-Si:H 材料。至于为何只有当等离子体压力落在帕邢曲线的高压分支时所得到的样品中的氢才会出现 SiH_2 的键合形式，

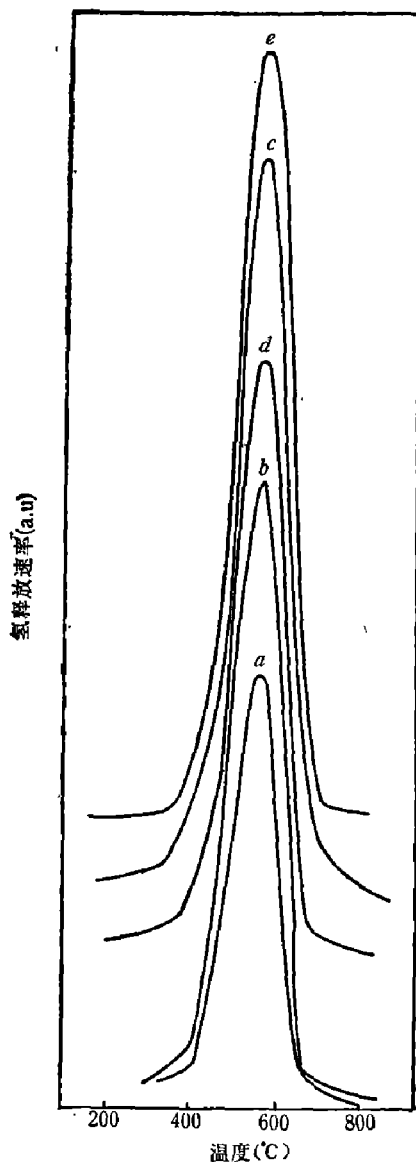


图2 不同等离子体压力条件下制备的 a-Si:H 膜的氢释放速率

Fig. 2 Hydrogen effusion rate of a-Si:H film deposited at different plasma pressure

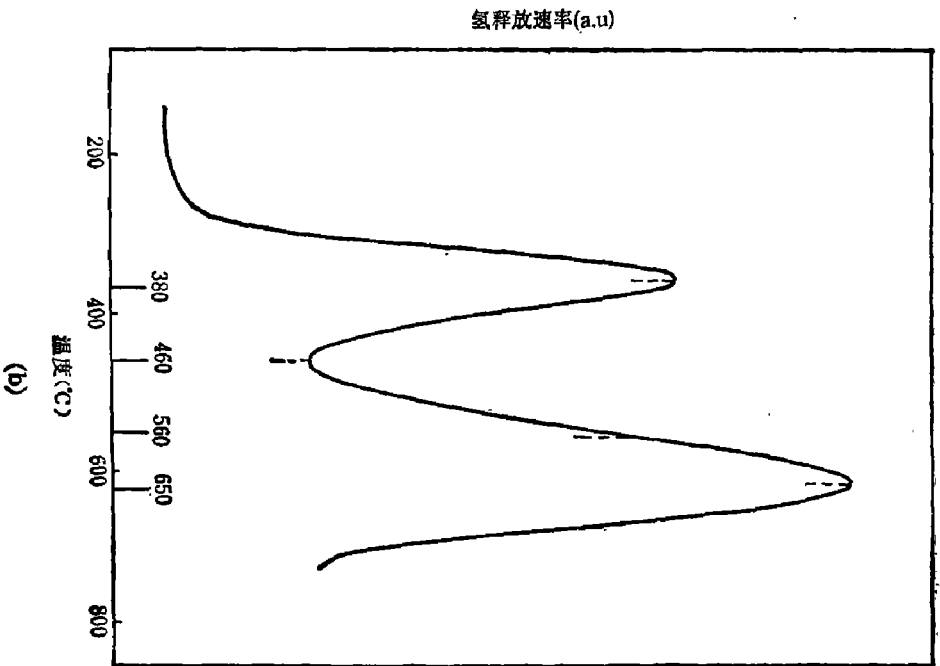
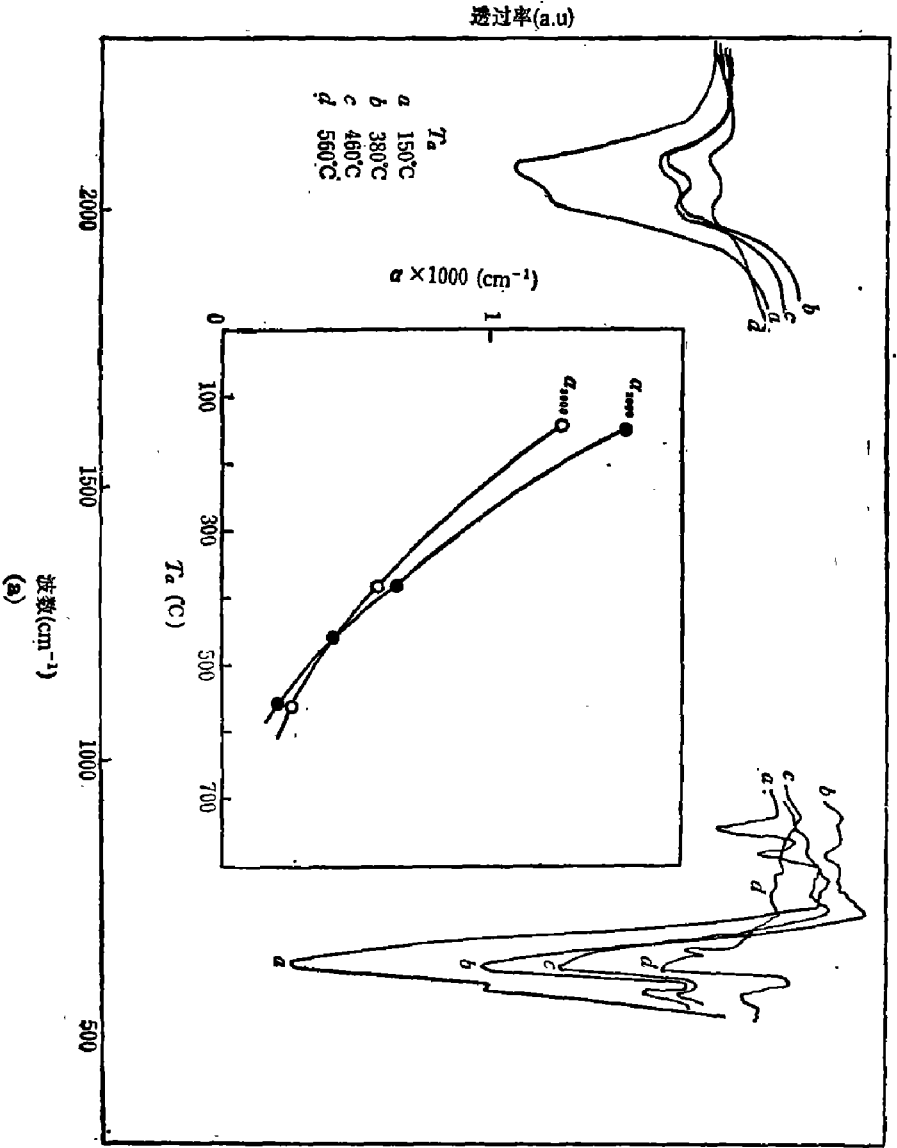


图 3

(a) 不同退火温度下 a-Si:H 膜的红外光谱 (b) a-Si:H 膜的氢释放速率

Fig. 3

(a) The effect of annealing temperature on the IR transmittance spectra of a-Si:H film deposited at 150°C (b) Hydrogen effusion rate of a-Si:H film

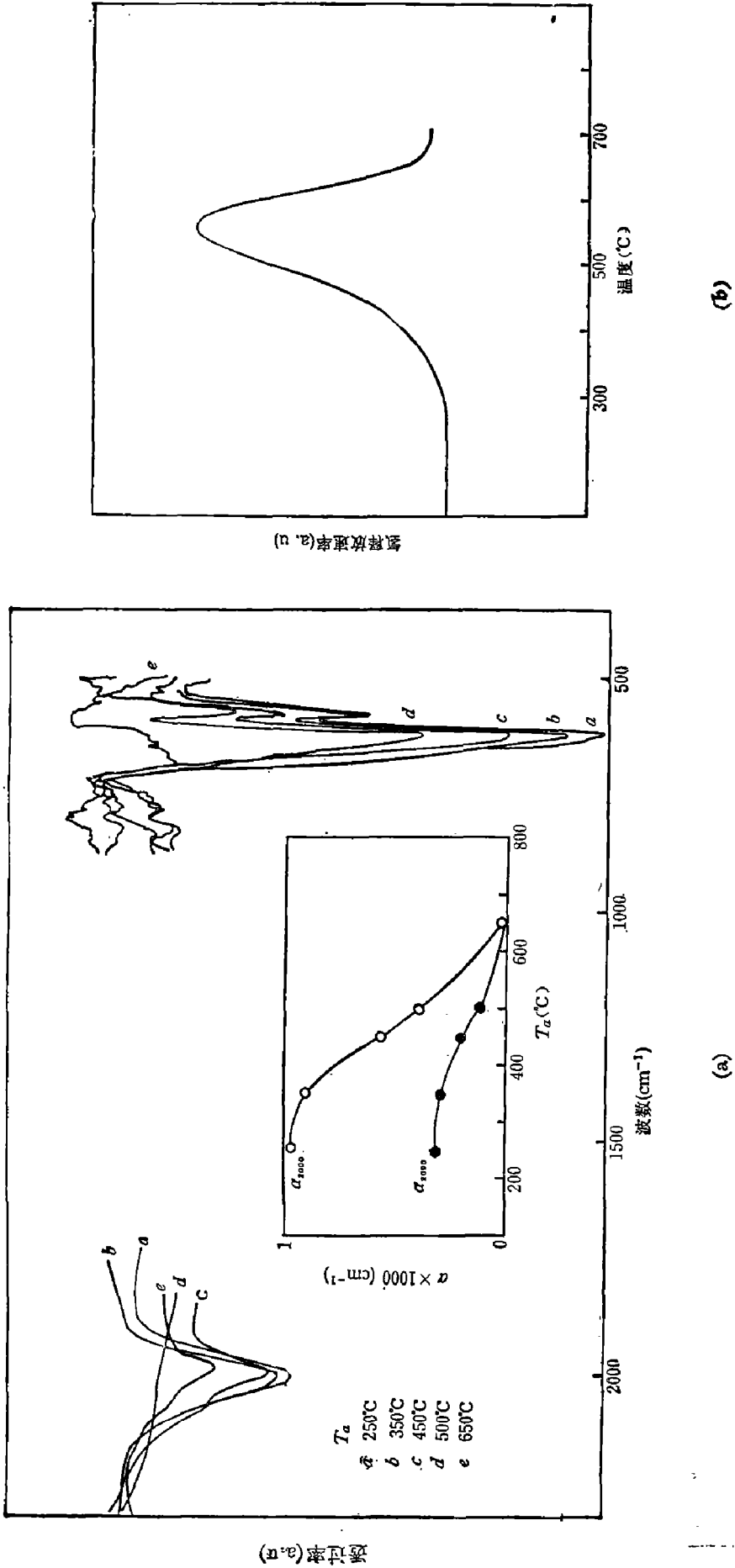


图 4 (a) 不同退火温度时的红外光谱 (b) a-Si:H 膜的氢释放速率
Fig. 4

(a) The effect of annealing temperature on the IR transmittance spectra of a-Si:H film deposited at 250°C (b) Hydrogen effusion rate of a-Si:H film

我们认为:随着等离子体压力从帕邢曲线的低压分支移到高压分支,有可能改变了等离子体中的离子组成,从而影响了 a-Si:H 膜的生长条件^[9]。更确切的原因还有待于进一步的研究。

从前面 a-Si:H 膜的释氢速率曲线中可看出,低温释氢峰的出现与否取决于样品中有无以 SiH₂ 键合形式存在的氢。这说明低温释氢峰与 SiH₂ 键合形式的氢之间有一定的联系。同时,我们看到低温释氢峰下的面积之比要小于 SiH₂ 键合形式的氢与 SiH 键合形式的氢的含量之比。另外,从各个退火阶段的红外光谱中又发现:随退火温度的升高, SiH₂ 键合形式的氢与 SiH 键合形式的氢同时减少,即使当退火温度超过低温释氢峰值温度,两者依然存在,并未发生 SiH₂ 的先行消失。也就是说低温释氢峰并不单纯由 SiH₂ 键合形式的氢所贡献。

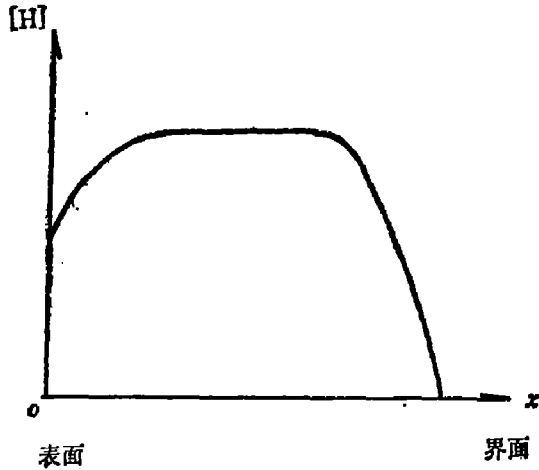


图 5 a-Si:H 中氢的分布

Fig. 5 Variation of hydrogen content in a-Si:H film with the depth of film

1977 年, H. Fritzsche^[7] 发现了 a-Si:H 膜的释氢速率曲线中的两个释氢峰。他认为从 SiH₂ 和 SiH 上消除氢所需要的能量是不同的,因而分别将低温释氢峰与高温释氢峰的出现归因于氢从 SiH₂ 及 SiH 上的消除。但通过进一步的研究,他们又发现^[8]:两个释氢峰并不是与这两种键合形式的氢唯一相关的。D. K. Biegelsem 等人发现^[9]:有两个释氢峰的 a-Si:H 膜具有明显的柱状结构,即有明显的贫氢相与富氢相之分。他们认为低温释氢峰是由于聚集于相界面上(SiH₂)_n 中的氢及样品表面层 SiH₂ 和 SiH 上的氢的消除而引起的,而高温释氢峰则起因于 a-Si:H 膜体内的氢的消除。

我们认为氢在 a-Si:H 膜中的分布应按章敏权、苗华兰等人*的研究结果(如图 5 所示),即表面层的氢含量不同于体内的氢含量。若按 D. K. Biegelsem 等人的解释,表面层的氢在低温时释出,那么,膜中依然存在着 SiH₂ 及 SiH 等键合形式的氢。但是我们认为,在各种条件下制备的 a-Si:H 样品中的氢都应有类似于图 5 的分布,这样,其释氢谱中均应出现低温释氢峰,而并不取决于 a-Si:H 膜中的氢是否以 SiH₂ 键合形式存在。

1980 年, P. John 等人对非晶硅的氢释放机理提出了聚团机理^[10],他们认为低温释氢峰起因于 a-Si:H 膜中在空间上靠得很近的 SiH₂、SiH 中的氢的消除。这些氢在膜中形成如图 6 所示的分子聚团,这些聚团中的氢可直接形成氢分子逸出。而高温释氢峰则起因于膜中孤立的 SiH₂ 及 SiH 键合形式的氢的消除。这些氢的消除需经过氢键的断裂、扩散到膜的表面、形成氢分子逸出表面这样三个过程。

我们认为 a-Si:H 膜结构是由贫氢相和富氢相两相组成的,膜中的一部分氢补偿了贫

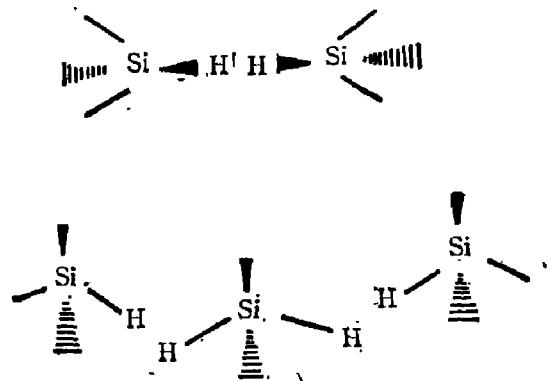


图 6 a-Si:H 中的 H 聚团示意图

Fig. 6 Model of space distribution of hydrogen in a-Si:H film

我们认为 a-Si:H 膜结构是由贫氢相和富氢相两相组成的,膜中的一部分氢补偿了贫

* 中科院上海硅酸盐所。

氢相中大量的悬挂链,而大部分氢则聚集在富氢相中。随着等离子体压力的增加,膜中的氢含量也随之增加。由于贫氢相中补偿悬挂链所需的氢含量是一定的,因而氢含量的增加也就增加了富氢相中的氢,使在富氢相中的氢形成如图6所示的空间聚团的可能性增大。当膜中的氢随着等离子体压力的增加而形成一定量的空间聚团后,就造成了低温释氢峰。由于形成这种空间聚团的氢不仅可来自 SiH_2 键合形式的氢,而且也可以来自 SiH 键合形式的氢,因而在低温下两者是同时减少的。对于低温释氢速率峰与 SiH_2 键合形式的氢之间的关系,我们认为: $\alpha\text{-Si:H}$ 膜中 SiH_2 键合形式的氢存在于富氢相中,这种键合形式的氢在膜中出现与否亦标志着膜中氢含量的多少。当等离子体压力增加到膜中出现了以 SiH_2 键合形式的氢时,则聚集在富氢相中的氢已经达到了一定的量,足以形成引起低温释氢峰的空间聚团,因此这些含有 SiH_2 键合形式的氢的样品,在低温段出现了一个释氢峰。我们已经发现^[5]:含有 SiH_2 键合形式的 $\alpha\text{-Si:H}$ 膜,其暗电导率比只含 SiH 键合形式的 $\alpha\text{-Si:H}$ 膜的暗电导率要低二、三个数量级,而其隙态密度则增加了大约三十倍。也就是说,含有 SiH_2 键合形式的 $\alpha\text{-Si:H}$ 膜,其富氢相成份相应地增加了。

总之,我们的研究表明: $\alpha\text{-Si:H}$ 膜中的氢含量及氢的键合形式是随制备条件不同而不同的。控制膜中氢的键合形式对改善膜的性能是极为重要的。

参 考 文 献

- [1] Nakayama Y., Sugimura A., Nakano M. and Kawamura T., *Photo. Sci. Eng.*, **20**(1982), 188.
- [2] 王澄, 硕士研究生论文, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 1984.
- [3] 蔡仲滔等, 化学通报, 1985, 6:24.
- [4] Lucousky G., Nemanich R. J. and Knights J. C., *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 2064.
- [5] Wang Cheng and Cheng Ruguars, *Philos. Mag.*, to be published.
- [6] Chen K. J. and Fritzsche H., *Solar Energy Mat.*, **8**(1982), 205.
- [7] Tsai C. C., Fritzsche H. et al., *Proc. 7th Intl. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond.*, ed. W. Spear, 1977.
- [8] Tsai C. C. and Fritzsche H., *Solar Energy Mat.*, **1**(1979), 29.
- [9] Biegelsen D. K., Street R. A., Tsai C. C. and Knights J. C., *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 4839.
- [10] John P. et al., *Philos. Mag.*, **B42**(1980), 671.

EFFECT OF PLASMA PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF HYDROGEN IN a-Si:H FILMS AND RELEASE MECHANISM OF HYDROGEN IN a-Si:H FILMS

WANG CHENG, HE KELUN, CHENG RUGUANG

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

QI MINGWEI

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effect of preparation parameters on the nature of hydrogen bond in a-Si:H films prepared by r. f. glow-discharge plasma deposition is studied. Also, the release mechanism of hydrogen from a-Si:H films during annealing is discussed. It is found that the nature of hydrogen bond in a-Si:H films can be controlled by varying the preparation parameters, especially the plasma pressure. Concerted hydrogen model is suggested by the authors to explain the mechanism of release of hydrogen from a-Si:H films during annealing.