

气体压强对n型a-Si:H薄膜光学性能的影响

李伟¹, 陈宇翔², 金鑫², 姜宇鹏², 杨光², 蒋亚东¹

(1. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054; 2. 电子科技大学光电信息学院 成都 610054)

【摘要】用射频等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)制备磷掺杂氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜,研究了辉光放电气体压强(20~80 Pa)对薄膜折射率、消光系数、光学带隙以及氢含量的影响;用激光拉曼光谱研究了气体压强对a-Si:H薄膜微结构的影响,并与薄膜的光学性能进行了综合讨论。结果表明,随着辉光放电气体压强的增加,a-Si:H薄膜的光学带隙和氢含量都有不同程度的增大,但折射率和消光系数却逐步减小;与此同时,薄膜内非晶网络的短程和中程有序程度逐渐恶化。

关键词 傅里叶变换红外光谱; 气体压强; 氢化非晶硅; 光学性能; 拉曼光谱

中图分类号 O484.1

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2009.05.037

Effect of Gas Pressure on the Optical Properties of n-Type a-Si: H Thin Films Deposited by PECVD

LI Wei¹, CHEN Yu-xiang², JIN Xin², JIANG Yu-peng², YANG Guang², and JIANG Ya-dong¹

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054;

2. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Phosphor doped (n-type) hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films were deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). The refractive index, extinction coefficient, optical bandgap and hydrogen content of the testing films were investigated by means of ellipsometry and Fourier transform infrared spectra (FTIR) with gas pressure varied from 20 Pa to 80 Pa. The microstructural changes of a-Si:H thin films caused by different gas pressure were studied and discussed using Raman spectra along with optical property measurement. The results show that the optical bandgap and the hydrogen content of a-Si:H thin films increase with the rise of gas pressure in PECVD system, while the refractive index and the extinction coefficient decrease gradually. In the mean time, the ordering of amorphous network of the testing thin films on the short and intermediate scales is getting worse as the gas pressure goes up.

Key words Fourier transform infrared spectra; gas pressure; hydrogenated amorphous silicon; optical properties; Raman spectra

非制冷红外焦平面由于无需制冷,可以提高红外系统的便携性、大幅度降低成本,而在遥测遥感、目标识别与跟踪、夜视、制导、医学与环境监测等领域具有引人注目的应用前景,是目前研究的热点之一^[1]。在众多红外敏感薄膜材料中,氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜由于具有光吸收率高、电阻温度系数(TCR)相对较大(1.8%~8%/K)、禁带宽度可控、可大面积低温(<400℃)成膜、基片种类不限且与硅半导体工艺兼容等优点,在非制冷红外焦平面器件的研发和应用等方面备受关注^[2-3]。射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)是当前使用最多的a-Si:H薄膜制备方法,通过射频电源可以对硅烷(SiH₄)等反应气体进行辉光放电,从而实现在低温衬底上沉积a-Si:H薄膜。研究表明,a-Si:H薄膜的光学性能强烈

地受RF-PECVD沉积工艺参数的影响,如源气体、射频功率、基片温度、气体温度、气体流量和气体压强等,甚至同一工艺在不同的装置上也会出现不同的结果^[3]。因而,研究气体压强等对薄膜性能的影响及其机理,对深入了解a-Si:H薄膜制备工艺对薄膜结构和性能的影响,进而推动该薄膜材料在非制冷红外探测领域的应用,具有积极的意义。

1 实验方法

a-Si:H薄膜在自制的PECVD装置中制备,制备工艺参数如下:反应室本底真空小于 4×10^{-4} Pa,基片温度250℃,气体温度160℃,射频频率13.56 MHz,射频功率20 W。反应气体为磷烷(PH₃)与SiH₄的混合气体,其中PH₃占混合气体体积比为1%,气体流量

收稿日期: 2009-04-20

基金项目: 部级基金(DZ0241)

作者简介: 李伟(1961-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事光电薄膜与器件、敏感薄膜与传感器方面的研究。

40 sccm。KBr基片用于傅里叶变换红外(FTIR)光谱测试。选用1.1 mm厚的K9玻璃为基片,在沉积薄膜前先经过洗涤剂擦拭,再依次用丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声清洗15 min,用N₂吹干后放入反应室。基片升温至薄膜沉积温度后保温3 h左右开始沉积薄膜。气体进入反应室后,在辉光放电前被迅速加热。基片置于等离子区的上方,以利于减少大颗粒粉末沉积到基片表面。

用德国SENTECH公司SE850型椭偏仪进行薄膜厚度和折射率等测试,本文所用a-Si:H薄膜样品的厚度约为300 nm。使用波长为473 nm的JY-HR800型激光喇曼光谱仪获得a-Si:H薄膜的喇曼散射谱,测试范围为100~1 200 cm⁻¹,为了防止激光加热效应对a-Si:H薄膜喇曼散射谱的影响,测量时入射激光的功率小于0.3 mW。使用Brucker公司的SENSOR27型傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪进行红外测试,测试范围为400~4 000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 薄膜折射率与光学带隙研究

图1给出了椭偏测试波长为630 nm时薄膜的折射率 n 和消光系数 k 随气体压强的变化规律。随着压强的增大,折射率从20 Pa时的4.33减小到80 Pa时的4.05,而且在60~80 Pa之间变化较大。众所周知,折射率反映了物质对光波的阻碍程度,光在真空中的传播速度最快,在其他介质中都略有降低,所以在某种程度上,a-Si:H薄膜的折射率可作为评价材料致密度的一种手段。人们一般认为a-Si:H薄膜的结构特点是微孔洞镶嵌在非晶网络中,因而折射率的下降表明薄膜的孔隙率在增加,密度在减小。这可以从薄膜的生长过程来解释。在等离子增强化学气相沉积(PECVD)条件下,等离子体的运动处于粘滞流状态,粒子在入射到薄膜表面以前,已经过了无数次的散射,此时粒子的入射角度必然是混乱无规且具有一定的分布,这种情况下,阴影效应造成大量微孔洞的出现^[4]。此外,沉积速率加快后,入射到薄膜表面的粒子未经充分表面扩散过程就被后来沉积的原子所掩埋,导致微孔洞现象更加严重^[4]。因此,在一定工艺条件下不能为了单方面提高薄膜沉积速率而过多增大工作压强。

此外,吸收系数 α 与消光系数 k 和与之对应的波长 λ 有如下关系:

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (1)$$

因此,可根据式(1)得到对应的吸收系数。

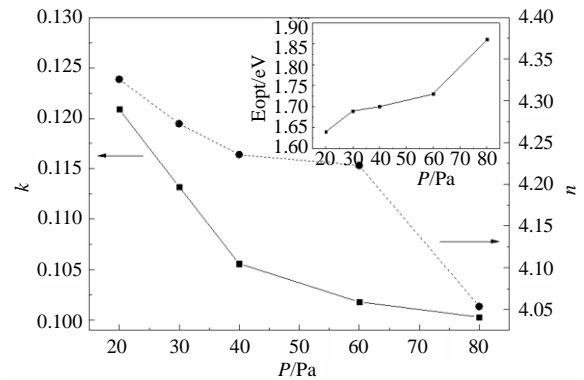


图1 气体压强对a-Si:H薄膜光学参数的影响

文献[5]将非晶半导体材料的吸收谱分为高吸收区、指数吸收区和弱吸收区3个区域。在指数吸收区,吸收系数 α 与光子能量 $\hbar\omega$ 的关系为:

$$\sqrt{\alpha\hbar\omega} = C(\hbar\omega - E_{opt}) \quad (2)$$

式中 C 是与材料性质有关的常数; E_{opt} 为光学带隙。 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 与 $\hbar\omega$ 的关系基本呈线性,把这个直线外推到 $\hbar\omega$ 轴上,其截距就是光学带隙 E_{opt} ,该方法也称为“Tauc作图法”。图1右上角插入的小图给出了气体压强对a-Si:H薄膜光学带隙的影响。可以看出,随着气体压强的增大,磷掺杂a-Si:H薄膜的光学带隙随之增大。

2.2 薄膜Raman光谱研究

图2给出了用RF-PECVD系统沉积的a-Si:H薄膜的拉曼谱图及其高斯拟合结果,基于该计算得到的拉曼散射谱特征参数如表1所示。由图中的小图可以看出,标准的非晶硅薄膜拉曼谱由4个特征峰组成:峰位在150 cm⁻¹附近的类横声学模(类TA模),峰位在300 cm⁻¹附近的类纵声学模(类LA模),峰位在400 cm⁻¹附近的类纵光学模(类LO模)以及峰位在480 cm⁻¹附近的类横光学模(类TO模)。类TO模包含2个Si原子的键拉伸模,对a-Si:H薄膜短程有序度很灵敏,由其半高宽 Γ_{TO} 可以获得a-Si:H薄膜中Si-Si键角的偏差^[6]:

$$\Delta\theta = (\Gamma_{TO} - 15)/6 \quad (3)$$

Γ_{TO} 和 $\Delta\theta$ 值的增加,以及峰位向低波数方向的移动,反映了短程无序程度的增加^[7]。类TA模包含3个Si原子的键弯曲模(bond-bending mode),其强度是中程有序程度的度量。人们常用类TA模的强度和类TO模的强度比值来表征薄膜的中程有序度,比值的降低,反映了非晶硅薄膜中程有序度的提高^[8]。类LA模和类LO模则与非晶硅薄膜材料的缺陷有关,缺陷越多则类LA模的强度和类TO模的强度比值 I_{LA}/I_{TO} 与类LO模的强度和类TO模的强度比值

I_{LA}/I_{TO} 值越大^[9]。

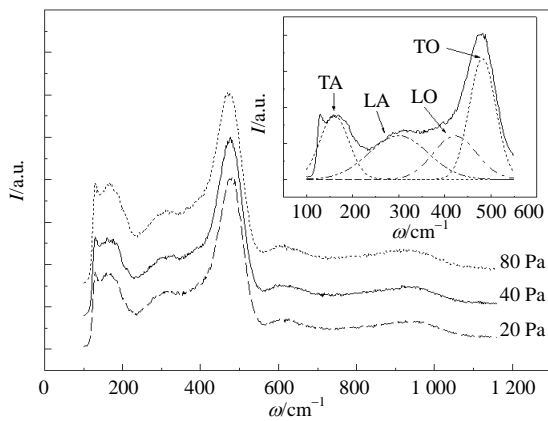


图2 气体压强对a-Si:H薄膜拉曼谱的影响

表1 不同气体压强下a-Si:H薄膜的拉曼谱特征参数

压强 /Pa	ω_{TO} /cm ⁻¹	Γ_{TO} /cm ⁻¹	$\Delta\theta$ /(°)	I_{TA}/I_{TO}	I_{LA}/I_{TO}	I_{LO}/I_{TO}
20	481.6	67.50	8.75	0.576 6	0.806 7	0.588 8
40	479.5	69.90	9.15	0.683 2	0.817 8	0.662 3
80	477.0	70.79	9.30	0.837 5	0.949 0	0.941 0

从图2和表1的结果可知,随着气体压强的升高,a-Si:H薄膜的非晶网络结构逐渐发生变化。当气压从20 Pa上升到80 Pa时, I_{TA}/I_{TO} 比值从0.576 6提高到0.837 5,类TO模向低波数方向偏移了4.6 cm⁻¹,并且类TO模的半高宽 Γ_{TO} 增加了约3.29 cm⁻¹,键角偏差 $\Delta\theta$ 增加了0.55°。这些变化意味着a-Si:H薄膜非晶结构的短程和中程有序程度随着气体压强的升高而降低了。同时,从表1结果还可看出,随着气体压强从20 Pa上升到80 Pa,a-Si:H薄膜拉曼散射谱中类LA模和类LO模与类TO模的相对强度都有不同程度的增加。这意味着,随着气体压强的升高,a-Si:H薄膜非晶网络中的缺陷逐渐增多。拉曼分析表明,随着气体压强从低到高,a-Si:H薄膜的短程有序和中程有序结构逐渐劣化,同时薄膜内的缺陷增多。因而,在设备和其他成膜工艺允许的条件下,采用较低的气体压强可以获得质量较好的a-Si:H薄膜。

2.3 薄膜FTIR光谱研究

a-Si:H薄膜的红外吸收谱可分成吸收峰位于630~640 cm⁻¹的摇摆模、880~890 cm⁻¹的剪切模和2 090~2 100 cm⁻¹的伸展模。图3给出了气体压强对a-Si:H薄膜摇摆模的影响。

a-Si:H薄膜中的氢能降低非晶网络中悬挂键的

数量,对薄膜的性能有显著的影响。氢含量过少,作用较小,氢含量过多,又会产生其他新的缺陷态,影响a-Si:H薄膜的应用^[10]。因而,测定a-Si:H薄膜中的氢含量,对指导制备性能优良的薄膜非常重要。文献[11]发展了用红外吸收谱“硅氢键摇摆模”来计算氢含量的方法(称为BCC方法):

$$C_{H(630)} = \frac{A_{630}}{N} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4)$$

式中 系数 $A_{630}=2.1 \times 10^{19}$ cm⁻²; 硅原子密度 $N=5.0 \times 10^{22}$ cm⁻³。

另外,文献[12]提出了a-Si:H薄膜光学带隙与氢含量之间的经验关系为:

$$E_{opt} = 1.56 + 1.27 \times C_{H(opt)} \quad (5)$$

式中 $C_{H(opt)}$ 为氢含量。可以利用以上两种方法来估计所制备薄膜样品的氢含量,结果如图3所示。

由图可知,通过两种方法得出的薄膜氢含量相差不大,并且氢含量随气体压强的增大而增大, $C_{H(opt)}$ 从20 Pa时的6.3%缓慢上升到60 Pa时的13.4%,再急剧增大到80 Pa时的23.6%。有研究表明,a-Si:H薄膜中的氢大部分覆盖于微孔洞的内表面^[13],氢含量的增大也反映出薄膜中微孔洞的增加,与本文得到的薄膜折射率在20 Pa到60 Pa时缓慢下降,60 Pa到80 Pa时迅速下降的结果相一致。气体压强较低时,SiH₄气体裂解的主要产物是SiH₃基团,SiH₃基团在形成a-Si:H薄膜时,大部分的氢原子会被清除掉,得到含氢量很低的a-Si:H薄膜^[14]。气体压强较高时,不仅产生大量对薄膜生长至关重要的SiH₃基团,提高薄膜生长速率,同时还增加了SiH₂、SiH等基团,它们能与SiH₄反应,形成(SiH₂)_n聚合物颗粒,进而沉积在薄膜上形成缺陷,并引入大量的氢原子^[15]。

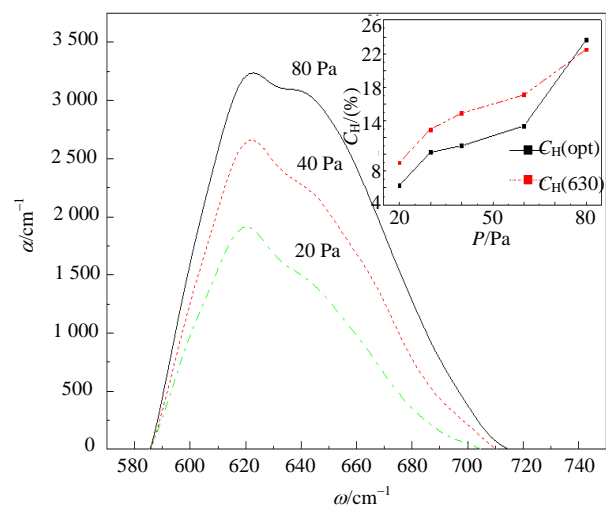


图3 气体压强对a-Si:H薄膜红外吸收谱的影响

3 结 论

本文采用RF-PECVD工艺, 在不同气体压强下制备磷掺杂(n型)a-Si:H薄膜, 通过对薄膜光学参数的测试和计算, 以及对红外光谱性能的特征, 发现在20~80 Pa范围内, 随着辉光放电气体压强的增加, a-Si:H薄膜的折射率和消光系数有所降低, 且光学带隙和含氢量都有不同程度的增加。激光拉曼光谱研究表明, 相对较高的气体压强不利于a-Si:H薄膜短程和中程有序结构的改善, 非晶网络中的缺陷也相对较多。

本文的研究工作得到了电子科技大学学生创新基金的资助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] YON J J, MOTTIN E, TISSOT J L. Latest amorphous silicon microbolometer developments at LETI-LIR[J]. Proc SPIE, 2008, 6940: 69401W-1-69401W-8.
- [2] MINASSIAN C, TISSOT J L, VILAIN M, et al. Uncooled amorphous silicon 1/4 VGA IRFPA with 25 μm pixel-pitch for high-end applications[J]. Proc SPIE, 2008, 7113: 711303-1-711303-6.
- [3] 刘卫国, 金 娜. 集成非制冷热成像探测阵列[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
LIU Wei-guo, JIN Na. Detecting arrays used for integrated uncooled thermal images[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004.
- [4] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
TANG Wei-zhong. Fabrication principle, technique and application of thin films[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.
- [5] 何宇亮, 陈光华, 张仿清, 等. 非晶态半导体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.
HE Yu-liang, CHEN Guang-hua, ZHANG Fang-qing, et al. Physics of amorphous semiconductors[M]. Beijing: Higher Education Press, 1989.
- [6] WU Ke-hui, YAN X Q, CHEN M W. In situ Raman characterization of reversible phase transition in stress-induced amorphous silicon[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 101903-1-101903-3.
- [7] MARINOV M, ZOTOV N. Model investigation of the Raman spectra of amorphous silicon[J]. Phys Rev B, 1997, 55: 2938-2944.
- [8] 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: 656-662.
- [9] ZOTOV N, MARINOV M, MOUSSEAU N, et al. Dependence of the vibrational spectra of amorphous silicon on the defect concentration and ring distribution[J]. J Phys: Condens Matter, 1999, 11: 9647-9658.

- [10] 廖乃钺, 李 伟, 蒋亚东, 等. 氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜稳定性的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(5): 21-24.
LIAO Nai-man, LI Wei, JIANG Ya-dong, et al. Recent progresses on the stability of hydrogenated amorphous silicon thin films[J]. Materials Review, 2007, 21(5): 21-24.
- [11] BRODSKY M H, CARDONA M, CUOMO J J. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering[J]. Phys Rev B, 1977, 16: 3556-3571.
- [12] ROSS R C, JAKLIK J. Plasma polymerization and deposition of amorphous hydrogenated silicon from rf and dc silane plasmas[J]. J Appl Phys, 1984, 55(10): 3785-3794.
- [13] SMETS A H M, KESSELS W M M, SANDEN M C M V D. Vacancies and voids in hydrogenated amorphous silicon [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(10): 1547-1549.
- [14] FLEWITT A J, ROBERTSON J, MILNE W I. Growth mechanism of hydrogenated amorphous silicon studied by in situ scanning tunneling microscopy[J]. J Appl Phys, 1999, 85(12): 8032-8039.
- [15] AKIHISA M, MADOKA T, TOMONONRI N, et al. Control of plasma chemistry for preparing highly stabilized amorphous silicon at high growth rate[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 78: 3-26.

编 辑 漆 蓉



李 伟, 博士, 教授。1978年9月至1982年7月, 四川大学(成都科技大学)金属材料系本科; 1982年8月至2004年3月, 四川大学助教、讲师(1990)、副教授(1994)、教授(2002), 曾任教研室副主任、主任、系主任。1986年9月至1989年7月在四川大学在职攻读“材料加工工程”研究生, 获工学硕士学位; 1998年9月~2003年12月在四川大学在职攻读“材料学”博士研究生, 获工学博士学位。2004.4调入电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室工作。四川省学术和技术带头人后备人选、四川省机械工程学会理事。在四川大学期间, 主要从事金属材料及金属基复合材料的科学研究。进入电子科技大学后, 主要从事光电薄膜材料与器件、敏感薄膜材料与传感器等方面的科研和教学工作。目前的研究兴趣和主攻方向是: 硅基薄膜材料的制备和性能改性研究; 基于硅基薄膜材料的光电探测器件研究。获国家科技进步二等奖1项、省部级科技进步二等奖3项。在国内外学术刊物及国际学术会议上发表论文100余篇, 其中SCI检索10余篇、EI检索30余篇。