

靶电流密度对射频溅射制备无掺杂 a-Si:H薄膜特性的影响

朱琼瑞 章佩娴 张世宏

(物理学系)

一、引言

在(Ar + H₂)气氛中溅射制备的a-Si:H薄膜已具有与SiH₄辉光放电制备的薄膜相近的性能,可以用于制造太阳能电池等器件。但a-Si:H薄膜的性质对制备条件非常敏感。为获得性能优良稳定的薄膜,各实验室已对制备条件进行了许多研究⁽¹⁻⁶⁾。但关于射频电流或功率的影响之报道尚比较少。Jeffrey等曾报道⁽⁷⁾,增加溅射功率可以减少a-Si:H薄膜中的SiH₂键密度,而得到几乎只含SiH键的薄膜。Martin和Pawlewice⁽⁸⁾也报道了溅射时靶的功率密度对a-Si:H薄膜的氢含量和氢的键合形式有显著的影响。本工作选择通过靶的射频放电电流密度 J_T (相应于靶的功率密度)作为变化的溅射条件,考察它对射频溅射制备的无掺杂a-Si:H薄膜的性质(包括光电导,光致发光)的影响以及它们与薄膜中键合氢含量的关系。结果表明, J_T 的大小会显著地改变薄膜的性质。这种改变可以主要归因于键合氢含量随 J_T 而变化,从而非辐射复合中心密度也随 J_T 的不同而不同。实验还观察到一个低能量的发光带,它可能表明, J_T 对薄膜中作为辐射复合中心的缺陷之密度也有影响。

二、实验

使用频率为13MHz的JS-450型射频溅射系统来制备薄膜,靶电流密度的变化范围是0.10~0.30A/cm²。放电气体为(Ar + H₂)混合气体,氢的分压比 $x_H = P_H / (P_{Ar} + P_H)$ 分别采用30%和25%作为参变量。其它溅射条件保持不变:(Ar + H₂)总气压 $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr,衬底温度 $\sim 200^\circ\text{C}$ 。衬底-靶距 $\sim 3\text{cm}$ 。

每次制备薄膜样品时使用的衬底材料都包括高纯硅单晶片、熔融石英片和磨砂玻璃片,分别用于薄膜的厚度和红外吸收光谱测量、暗电导和光电导测量以及光致发光光谱测量。红外吸收光谱中的640cm⁻¹吸收峰被用来估算薄膜中与Si键合的H的相对含量。暗电导和光电导是把样品放置在真空容器中用超高阻计测量的,光源用He-Ne激光。光致发光光谱则是在77K温度下以Ar⁺激光激发测得的。

三、实验结果与讨论

1. 淀积速率 R_D : 图1给出了淀积速率 R_D 随靶电流密度 J_T 变化的关系。在两种氢分压比下, R_D 都随着 J_T 的增加而线性地增加,两条直线几乎平行;氢分压比 x_H 较小时, R_D 要大一些。这样的结果是完全在意料之中的。

本文于1982年11月收到。

2. 光暗电导比 σ_T/σ_D : 为排除几何因素的影响, 我们采用光电导与暗电导之比 σ_L/σ_D 来表征薄膜的光电导性能。从图2可看到, 溅射时的靶电流密度 J_T 对薄膜的光电性能有显著的影响, 但 σ_L/σ_D 与 J_T 的关系并不是单调变化的。 σ_L/σ_D 最佳值对应的靶电流密度约在 $0.20\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。不同 x_H 的曲线之间, 其变化趋势的快慢不同, 两者在 $J_T \sim 0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 附近发生交叉。这个结果说明, 为了获得光电性能最优的薄膜, 必须恰当地控制溅射时的靶电流密度。

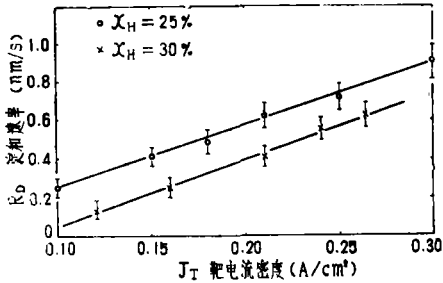


图1. 淀积速率随靶电流密度的变化

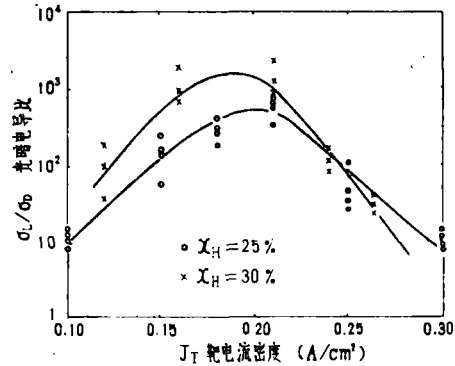


图2. 光暗电导比与靶电流密度的关系

3. 键合氢含量 C_H : 虽然用红外吸收光谱来测量a-Si:H薄膜的氢含量这种方法的准确性尚存在一些问题⁽⁹⁾, 但是, 对于同一系统中制备的材料, 应用各种硅氢键都有贡献的摇摆模 640cm^{-1} 吸收峰来估计薄膜中与硅键合的氢的相对含量还是比较可靠的。测量和计算的结果表示在图3上。可以看到, 键合氢的相对含量 C_H 随靶电流密度 J_T 变化的趋势几乎与图2的 σ_L/σ_D 完全一样。 C_H 也出现最大值, 而且最大值的位置也是在 $J_T \sim 0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 处。此外, 两条曲线也是在 $J_T \sim 0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 附近交叉。从这样的结果, 我们可以推断, 影响薄膜光电性能 σ_L/σ_D 的主要因素是它的键合氢含量 C_H , C_H 高则 σ_L/σ_D 也高。这再次表明, 键合的氢起着饱和悬空键, 减少复合中心的密度, 提高光生载流子寿命的作用。溅射时的靶电流密度不同对薄膜光电性能的影响, 主要是由于改变了薄膜的键合氢含量。至于薄膜的键合氢含量只在中等的靶电流时才有最大值, 这可以认为是由于: 靶电流密度的增大虽有利于 H_2 的电离和Si-H键的形成, 但过大的电流则又反会使已形成的Si-H重新分解; 而且由于淀积速率过快, 薄膜的键合氢含量反而下降的缘故。

在Martin和Pawlewice⁽⁸⁾的实验中, 随着淀积速率 R_D 的提高, 薄膜中单氢键Si-H的含量增加, 而总氢含量减少。我们的结果则与此有些不同。在我们的实验中, 由于淀积速率 R_D 与靶电流密度 J_T 成线性关系, 所以 C_H 随 R_D 的变化与 $C_H \sim J_T$ 相一致, 即随着 R_D 的提高, 键合氢的含量 C_H 是首先增加, 达到一个最大值之后又下降。同时, 我们没有发现靶电流密度的变化对薄膜中硅氢键合类型的明显影响。

4. 光致发光光谱: 氢分压比为30%, 靶电流密度相差较大的三个样品的光致发光光谱表示在图4上。另外, 在表1上给出了最高能量发光带和最低能量发光带的峰值位置、半宽度和峰的高度。

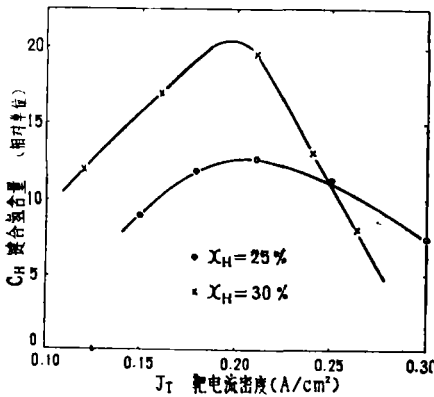


图3 薄膜中的键合氢含量与靶电流密度的关系

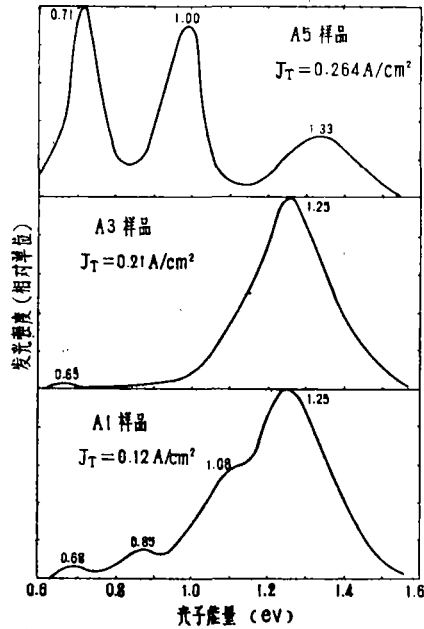


图4 三个不同靶电流溅射的a-Si:H样品的光致发光光谱(77K)

表1. 三个不同样品的光致发光光谱峰的位置、半宽度和高度

样品	靶电流密度	最高能量的发光带			最低能量的发光带		
		峰值位置	半宽度	相对峰高	峰值位置	半宽度	相对峰高
A 1	0.12A/cm ²	1.25eV	0.23eV	13.9	0.68eV	0.10eV	1.02
A 3	0.21A/cm ²	1.25eV	0.23eV	100	0.66eV	0.08eV	3.73
A 5	0.264A/cm ²	1.33eV	0.23eV	1.24	0.71eV	0.11eV	4.32

从三个不同样品的最高能量发光带的峰值能量位置(1.25~1.33eV)和半宽度(0.23 eV)来看,这个发光带显然就是导带尾和价带尾之间的跃迁引起的本征发光带^[10]。这种跃迁要受到非辐射复合的旁路,因此,材料中的非辐射复合中心密度越低,则这个带的发光强度就越高。这个发光带的峰值高度随靶电流密度 J_T 的变化与光电导的变化非常一致,与A3样品相比,A1样品的光暗电导比 σ_L/σ_D 和本征发光带峰值强度都低了一个数量级,而A5样品的 σ_L/σ_D 和发光峰高都低了两个数量级。它们的变化规律又与样品的键合氢含量相一致,这就再次表明了靶电流密度的变化使薄膜中的键合氢含量改变,而键合氢在a-Si:H中是起着饱和悬空键、减少非辐射复合中心密度的作用的。由于非辐射复合中心密度的降低,

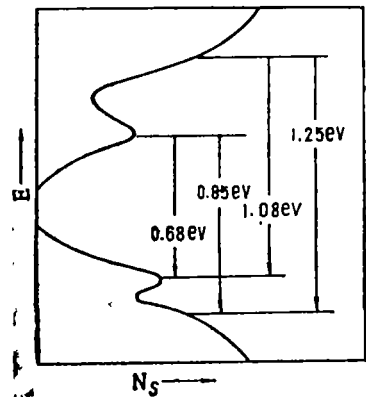


图5 参照Engemann 等的模型从A1样品的光致发光光谱得到的辐射跃迁图

一方面提高了光生载流子的寿命,使光电导提高,另一方面减少了对辐射跃迁的旁路,使本征发光带的强度增加。

特别值得注意的是在三个样品中都观察到了一个能量很低的(0.66~0.71eV)发光带,它的半宽度很窄,只有0.08~0.11eV,不及本征发光带半宽度的一半,而且它的峰高变化不大,只是随着靶电流增加而稍为增强。根据它的峰高与键合氢含量的变化趋势不一样,而且它的半宽度很窄,我们认为这可能是两个起辐射复合中心作用的缺陷态之间的跃迁引起的发光。Anderson等人^[11]曾指出,引起能量较低的、半宽度窄的发光带的态,应该是与导带尾和价带尾分离开的、态密度分布比较窄的能隙态,这些态的起源可能是a-Si网络的自然缺陷或Si:H络合物。在A1样品中,还同时观察到四个发光带,这在以前是未见有报导过的。按照Engemann和Fischer^[12]在辉光放电a-Si中提出的态密度模型,A1样品的四个发光带可以归因于图5所示的四个辐射跃迁过程。按照通常的看法,能量差最小的两个缺陷态之间的跃迁几乎是不可能的,因为这样两个态的波函数之间没有充分的交叠。但是,在我们的实验中,这个最低能量的发光带的峰值能量,与从另外三个常见的发光带的峰值推得的两个缺陷态之间的能量差是如此地一致,而且在其它的样品中也都观察到了这个发光带,这不能不使我们认为这样的两个缺陷态之间的辐射跃迁是可能的。因为只要这两个缺陷态的密度足够高,它们之间跃迁的几率就不会太低。溅射制备的a-Si:H薄膜一般都比辉光放电制备的薄膜含有较多的自然缺陷,而在高靶电流密度条件下溅射的薄膜将有更多的缺陷。这样,在实验中观察到低能量的缺陷发光带的强度随着靶电流密度的增大而增强,以及在最高靶电流密度的A5样品中超过高能量的本征发光带而成为最强的发光带的结果就完全合理的了。因此,在溅射时改变靶电流密度除了使薄膜中键合氢的含量改变,从而影响非辐射复合过程之外,还会使薄膜中作为辐射复合中心的缺陷的密度发生改变,影响薄膜的发光特性。

参 考 文 献

- [1] W. T. Pawlewice, *J. Appl. Phys.*, 49(1978)5595.
- [2] T. D. Moustakas, *J. Electr. Mater.*, 8(1979), 391.
- [3] 中川克己等, 固体物理(日), 15(1980), 7, 42.
- [4] 彭少麒等, 贵金属, 2(1981)4, 54页.
- [5] Peng Shaoqi, et al., *J. de Physique*, 1981, C4-791.
- [6] 费庆宇等, 中山大学学报(自然科学版), 1982, 3, 82页.
- [7] F. R. Jeffrey, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 35-36(1980), 261.
- [8] P. M. Martin, W. T. Pawlewice, *J. Non-Cryst. Solids*, 45(1981), 15.
- [9] W. Paul, *Phys. Rev., B* 22(1980), 880.
- [10] R. Fischer, *Amorphous Semiconductors*, ed. by M. H. Brodsky, Springer-Verlag (1979), 170.
- [11] D. A. Anderson, et al., *Solid State Communications* 31(1979), 677.
- [12] D. Engemann, R. Fischer, in *Proc. 12th Int. Conf. Physics of Semiconductors*, ed. by M. H. Pilkuhn, Teubner, stuttgart (1974), 1042.