

文章编号: 1001-3806(2016)03-0413-04

a-SiN_x:H 薄膜的热丝化学气相沉积及微结构研究

张 娜, 周炳卿*, 张林睿, 路晓翠

(内蒙古师范大学 物理与电子信息学院 功能材料物理与化学自治区重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘要: 为了研究热丝温度对 a-SiN_x:H 薄膜性能的影响, 采用热丝化学气相沉积法, 以 SiH₄, NH₃, H₂ 为反应气源, 改变热丝温度沉积薄膜。通过紫外-可见光吸收谱、傅里叶红外透射光谱、光致发光光谱等测试手段对薄膜发光特性、微观结构及键合情况进行表征与分析。从测试情况可知, 当热丝温度为 1645℃ 时, H 含量最大, N 含量最小, 同时其折射率最高, 薄膜材料的有序度增大; 当热丝温度为 1713℃ 时, H 含量减少, N 含量达到最大, 且随着热丝温度增大, 薄膜中 N 含量又开始下降, 内部缺陷态密度增加。结果表明, 热丝法制备 a-SiN_x:H 薄膜的热丝温度最佳值在 1596℃ ~ 1680℃ 之间, 此时所制备的薄膜折射率为 2.0, 适合应用于硅基太阳能电池减反射膜层, 且具有较充分的氮、氢含量, 薄膜结构、性能稳定。

关键词: 薄膜; SiN_x:H; 光致发光光谱; 键合结构; 热丝化学气相沉积

中图分类号: O484.4⁺1 文献标志码: A doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.03.024

Research of hot wire chemical vapor deposition and micro-structure of a-SiN_x:H thin film

ZHANG Na, ZHOU Bingqing, ZHANG Linrui, LU Xiaocui

(Key Laboratory of Physics and Chemistry for Functional Material, College of Physics and Electron Information, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

Abstract: In order to study the effect of hot wire temperature on the properties of a-SiN_x:H thin films, by using hot wire chemical vapor deposition method and using SiH₄, NH₃, H₂ as reaction gas source, a-SiN_x:H films were deposited by changing the temperature of hot wire. Film luminescent properties, microstructure and bonding characteristics were gotten and analyzed in detail by means of measurement methods such as ultraviolet-visible optical absorption spectroscopy, Fourier transform infrared transmission spectroscopy, and photoluminescence spectrum. The results show that, when wire temperature is at 1645℃, H content reaches greatest, N content is extremely small, film has high refractive index and a large degree of order. When the wire temperature is at 1713℃, H content decreases, N content reaches extremes. And then, with the increase of hot wire temperature, N content decreases and internal defect intensity increases. The results show that the best value of hot filament temperature is between 1596℃ to 1680℃ and the refractive index of film is 2.0. The film, with full nitrogen and hydrogen contents and stable structure and characteristics, is suit to choose as silicon-based solar cell antireflection film.

Key words: thin films; SiN_x:H; photoluminescence spectra; bonding structure; hot wire chemical vapor deposition

引 言

太阳能电池表面减反射薄膜制备已成为提高太阳能电池转换效率的重要技术之一^[1], 在太阳能电池的发展中起着相当重要的作用。氢化非晶氮化硅(a-SiN_x:H)

薄膜具有较好的光学性能($\lambda = 632.8\text{nm}$ 时, 折射率在 1.8 ~ 2.5 之间, 最理想的封装太阳能电池减反射膜折射率在 2.1 ~ 2.25 之间)和化学稳定性, 其折射率在可见波段与硅材料非常接近^[1]。因此, 采用氢化非晶氮化硅薄膜作为晶体硅太阳能电池的减反射膜已经成为光伏界的研究热点。

氢化非晶氮化硅薄膜的制备方法很多, 人们多数采用低压化学气相沉积法(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)、等离子化学气相沉积法(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)^[2]等方法制备。热丝化学气相沉积法的沉积速率高, 并且不具有对薄膜的离子轰击作用等特点, 使得该技术被广泛

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51262022); 内蒙古师范大学“十百千”人才工程资助项目(RCPY-2-2012-K-041)

作者简介: 张 娜(1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光电薄膜材料与太阳能电池。

* 通讯联系人。E-mail: zhoubq@imnu.edu.cn

收稿日期: 2015-03-26; 收到修改稿日期: 2015-05-11

用于其它硅基薄膜的研究。但用热丝化学气相沉积技术(hot wire chemical vapor deposition, HWCVD)制备氮化硅薄膜却鲜有报道。热丝化学气相沉积技术中,热丝温度是一个十分重要的参量,它可以使气体充分的分解,也能通过高温辐射使成膜原子具有较高活性,使晶格能够更加充分地弛豫有序。同时,由于热丝温度对薄膜表面的烘烤作用,能够更加直接地控制薄膜中的氢含量,因而对于非晶氮化硅薄膜质量的优化影响很大。本实验中,通过热丝化学气相沉积技术,改变热丝温度,借助红外傅里叶吸收光谱、紫外可见光透射光谱,以及荧光光谱的测试,对薄膜的结构、化学键含量、光学特性,以及内部的缺陷进行了表征,并得出了本沉积系统的最佳参量。

1 实 验

本实验通过 HWCVD 技术制备 a-SiN_x:H 薄膜,实验背景真空度为 4.0 × 10⁻⁵ Pa,以 P 型(100)的单晶硅片和 Corning7059 玻璃片作为衬底,4 根直径 0.5mm、长 160mm 的热丝钨丝周围热丝,其间距为 350mm,热丝平行布置在距气口 350mm、衬底 550mm 的位置,热丝温度由红外测温仪测定。实验中以 SiH₄, NH₃, H₂ 作为反应气源,气流量分别为 0.8cm³/min, 7cm³/min, 40cm³/min;衬底温度为 250℃,沉积时间为 30min。在保证以上条件不变的情况下,调节热丝温度(1596℃, 1645℃, 1680℃, 1713℃, 1741℃)制备一系列 a-SiN_x:H 薄膜样品。SiN_x 薄膜的沉积实验参量如表 1 所示。

Table 1 Preparation parameters of SiN_x thin films

preparation parameters	value
SiH ₄ flow rate	0.8cm ³ /min
NH ₃ flow rate	7cm ³ /min
H ₂ flow rate	40cm ³ /min
deposition pressure	35Pa
substrate temperature T _s	250℃
filament temperature T _f	1596℃ ~ 1741℃

通过(Lambda 750 型紫外-可见分光光度计)透射光谱、(Nicolet 6700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪)红外吸收光谱、(岛津 F4600 荧光光谱仪)光致发光光谱(photoluminescence, PL)对系列 a-SiN_x:H 薄膜样品进行表征和特性研究。

2 结果与分析

2.1 薄膜的键合特性

图 1 为样品在不同热丝温度下的傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FTIR)吸收光谱,所有样品均

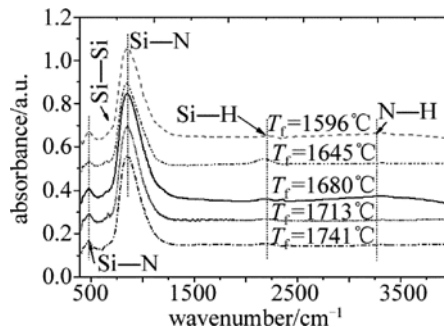


Fig. 1 FTIR spectra of silicon nitride film at different hot wire temperatures in 475cm⁻¹, 650cm⁻¹, 830cm⁻¹, 1160cm⁻¹, 2200cm⁻¹, 3300cm⁻¹处出现峰值。480cm⁻¹附近的吸收峰对应 Si—N 键对称伸展模式, 840cm⁻¹附近的吸收峰对应 Si—N 键的非对称伸展模式, 1160cm⁻¹处吸收峰对应 N—H 摇摆模式, 3300cm⁻¹附近的吸收峰对应 N—H 键的伸展模式。样品中观测到的 Si—H 键全部在大于 2100cm⁻¹的位置, 而 Si—H 键的伸缩模式在 2000cm⁻¹处, 这种偏移归因于氮化硅薄膜中 Si—H 键的电负性不同所造成的^[3]。处在 650cm⁻¹处的谱峰为 Si—Si 键的特征吸收频带, 因其振动强度随热丝温度增加几乎保持不变, 所以该 Si—Si 键来源于硅衬底而非沉积薄膜内的键合结构^[4]。

SiN:H 薄膜作为太阳能电池的减反层, 其重要优势在于对硅材料表面及体缺陷态的钝化作用^[1,5-6], 这一效应与薄膜中键合结构、整体键合密度和 H 含量等密切相关^[1,7]。通过对薄膜的傅里叶红外吸收谱中各吸收峰值的分析和计算, 可以系统化研究薄膜中各键的键合结构特性及相对键合密度的变化。根据 LANFORD 和 RAND 的方法^[8], 计算薄膜中的键密度。薄膜中各种键合结构的密度 C_x 可由对应伸展振动模式的积分强度 I(ω) 进行确定^[3,9], 计算公式如下:

$$C_x = A \int [\alpha(w)/w] dw \quad (1)$$

式中, C_x 为 Si—N, Si—H 或 N—H 键等不同键合密度, x 为键合模式, A 为校正因子, α(w) 为吸收系数, w 为波数。

Si—N 键和 N—H 键的键密度校正因子分别取 6.3 × 10¹⁸ cm⁻² 和 2.8 × 10²⁰ cm⁻², 而 Si—H 键的峰位多样化, 对应的键合模式有 HSiN₂Si, H₂SiN₂Si, H₂SiN₂ 和 HSiN₃, 考虑到所有的薄膜 Si—H 键均处于 2170cm⁻¹附近, 故校正因子采用 4.0 × 10²⁰ cm⁻²^[10]。计算得到热丝温度对氮化硅薄膜的化学键密度的影响, 如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 随热丝温度的升高, Si—H 键和 Si—N 键都非单调性变化。Si—H 键键密度在热丝温度为 1645℃ 时出现了极大值, 而后随着热丝温度的

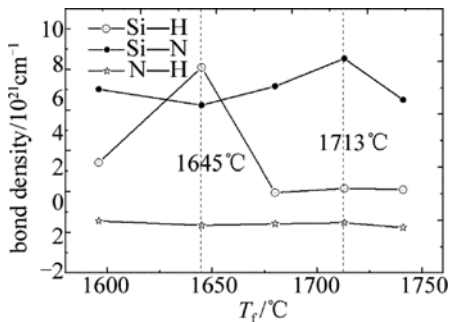
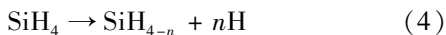


Fig. 2 Influence of hot wire temperature on chemical bond density of silicon nitride film

升高迅速减小,最后几乎保持不变。Si—N 键在 1645°C 时出现了极小值,这刚好与 Si—H 键变化相反。反应气体的分解过程可以表示为:



在热丝温度 1645°C 时,氢气分解得较为充分,从而使整个反应产物中氢原子的浓度增大, Si—H 键合机率增大,抑制硅氮键的形成。热丝温度超过 1645°C 时, Si—N 键表现为增长趋势, Si—H 键为下降趋势,该现象源于高温下氢原子与硅原子形成的键合容易断裂,即氢原子的脱吸附过程。而氮原子具有较高的电负性, Si—N 键键合能量较高;当热丝温度超过 1713°C 时, Si—N 键呈下降趋势,表明在此温度下 Si—N 键键合不稳定,薄膜中 N 原子容易与腔体中或薄膜表面的 N 原子结合生成 N₂,此温度可以认为是氮原子的脱吸附临界温度;计算 N—H 键键密度结果显示, N—H 键含量较低且变化幅度小,分析原因可能是高温下 NH₃ 分解较为充分,少量的 N—H 被保留。

2.2 薄膜的光学特性

图 3 为在玻璃衬底上不同热丝温度样品的紫外-可见透射光谱。实验中通过对应光谱的干涉效应计算了薄膜在 633nm 附近的折射率 *n*。如图 3 中的插图所示,随热丝温度的升高,薄膜的折率先增大后减小,反映出其致密性先升高后降低,薄膜的折射率在温度为 1645°C 时出现最大值后逐渐减小,最后所制备的样

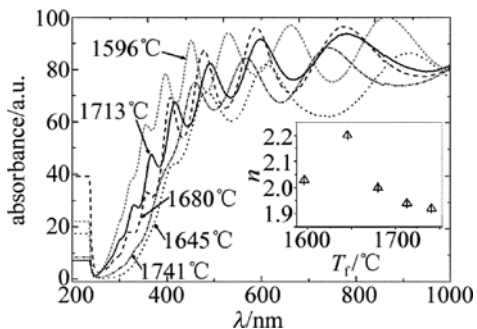


Fig. 3 UV-visible light transmittance spectra of the sample with different hot wire temperatures

品折射率集中在 2.0 附近,非常接近于理想折射率,故非常适合太阳能电池减反射薄膜的应用^[1]。

为了进一步了解薄膜的光学特性,实验还计算了光学带隙 *E_g* 和 Urbach 能 *E_U*。光学带隙 *E_g* 满足于 Tauc 公式^[11-13]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_g) \quad (5)$$

式中, α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, *B* 为与材料特性密切相关的常数。

通过薄膜吸收数据获得 $[\alpha(\lambda)h\nu]^{\frac{1}{2}}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线,做曲线切线,其在横坐标上的截距就对应于光学带隙 *E_g* 值。不同热丝温度下样品的带隙宽度 *E_g* 对应图 4 左侧纵坐标。从图 4 可以看出,所有样品的带隙都大于 2.4eV、小于 2.8eV,小于理想化学计量比的 Si₃N₄ 的带隙(4.6eV ~ 5.4eV)^[14],且由红外所计算的 N/Si 都接近 1.1,薄膜呈现微弱的富硅态。对比不同热丝温度下的沉积样品,薄膜带隙随热丝温度的变化为先降低后升高再降低,与红外谱中计算的 Si—N 键键密度变化相似,表明薄膜带隙的展宽与掺入高能硅氮键有关。

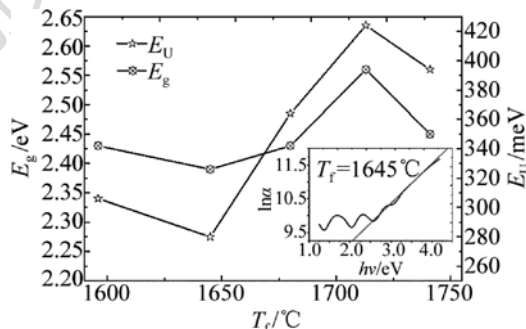


Fig. 4 Effects of different hot wire temperatures on *E_g* and *E_U*

薄膜微观结构无序引起光学吸收的指数吸收边,对应的 Urbach 能参量 *E_U* 和光学吸收系数关系表示为^[13]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp[(h\nu - E_0)/E_U] \quad (6)$$

式中, α_0 为薄膜光学带边处的吸收系数, *E₀* 为光子能量。

图 4 插图中所做切线斜率的倒数为对应该样品的 *E_U* 值,不同热丝温度下样品薄膜的 *E_U* 值对应图 4 右侧纵坐标。从图 4 可以看出, *E_U* 值与 *E_g* 值变化趋势相同,热丝温度较低时,薄膜含氢量较高,伴随氢原子的弛豫作用,薄膜更易有序;热丝温度由 1645°C 升高到 1713°C 时,薄膜中的 N 逐渐升高,有序度随之降低;热丝温度为 1741°C 时, N 含量再次减小,薄膜向富硅态转变,有序度增加。就一般情况而言,有序度越高,其带尾态分布就越窄,光学带隙均应有所提高,但是由于本批样品所掺入氮原子变化明显,故样品呈现出与带隙相一致的变化规律,这一规律也在参考文献^[1]

中得到了验证。

2.3 PL 谱

图5为样品在室温条件下,以氙灯为光源,在325nm波长的光波激发下的光致发光谱,其发光范围为390nm~600nm。可以看到,在热丝温度为1596℃时,薄膜出现了与硅氮缺陷有关的发光带,这是因为较低的热丝温度不能够使硅氮原子充分的迁移,从而使薄膜中产生了缺陷,一般这些缺陷能级存在于带隙之中。1645℃和1680℃时,均未出现荧光峰值。表明热丝高温的辐射,能够使薄膜中硅氮原子充分的弛豫,成键率提高,有利于硅氮网络的有序。热丝温度达到1741℃时,出现了与硅氮缺陷有关的发光带,并随着温度的升高,其发光强度有所增大。其中荧光峰中存在着以420nm,435nm和520nm为中心的缺陷发光,它们存在于带隙之中,与氮悬键和硅悬键辐射复合有关, $\equiv\text{Si}$ 是两性复合中心,可以在能隙中形成两能级,较低能量的 $\equiv\text{Si}^0$ 施主能级(俘获了空穴),较高能量的 $\equiv\text{Si}$ -受主能级(俘获了电子)^[15],并且在470nm处(约2.7eV)峰,归因于电子从 $\equiv\text{Si}\rightarrow=\text{N}$ 跃迁产生^[13]。这表明在热丝温度超过1741℃之后,薄膜内部结构变差,这种情况反应为较多的氮原子掺入使得薄膜中出现了更多的硅、氮悬键,同时得不到氢原子的钝化,使得薄膜的缺陷较多。

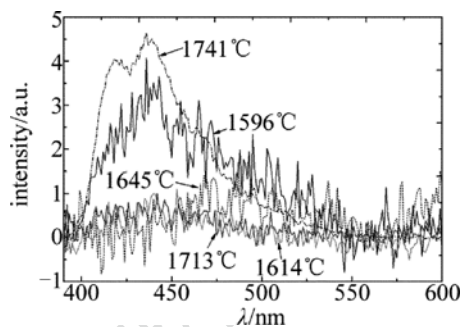


Fig. 5 Room temperature PL spectra of silicon nitride films with different hot wire temperatures

3 结 论

采用热丝化学气相沉积技术制备 a-SiN_x:H 薄膜,研究热丝温度对薄膜性能的影响。实验中热丝温度在1596℃和1680℃附近时,所制备的薄膜折射率为2.0,接近硅基太阳能电池的减反射薄膜层的应用,并且带隙较大,具有较充分的氮、氢含量,薄膜特性稳定。同时由实验结果可知,随热丝温度的升高,氮含量先降低后升高再降低,氢含量先升高后降低随后保持不变。其中热丝温度为1645℃与1713℃时分别为氢含量与氮含量的两个拐点,这是Si—H与Si—N键能差异所致。氮含量的两次变化分别归咎于氢原子浓度对氨气

分解的抑制作用与热丝温度对Si—N键成键的直接影响;而氢原子的变化主要受到氢原子最佳分解温度与脱吸附两个过程的影响。因而用热丝化学气相沉积法制备氮化硅薄膜,氮原子与氢原子的分解与结合温度的差异需要重视。

参 考 文 献

- [1] YU W, MENG L H, GENG Ch L, *et al.* Structural properties of hydrogenated amorphous silicon nitride films deposited by facing targets sputtering[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(18): 1799-1804 (in Chinese).
- [2] WANG Y, SHEN D Zh, ZHANG J Y, *et al.* Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of Si-rich silicon nitride films[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2005, 20(1): 18-21 (in Chinese).
- [3] LIU F Zh, SCOTT W, LYNN G, *et al.* Amorphous silicon nitride deposited by hot-wire chemical vapor deposition [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(5): 2973-2979.
- [4] LIAO W G, ZENG X B, WEN G Zh, *et al.* Photoluminescences and structure performances of Si-rich silicon nitride thin films containing Si quantum dots[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(12): 126801-126805 (in Chinese).
- [5] DUERINCKX F, SZLUFCHIK J. Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride[J]. Solar Energy Mater & Solar Cells, 2002, 72(1): 231-246.
- [6] PALOURA E, NAUKA K, LAGOWSKI J. Silicon nitride films grown on silicon below 300°C in low power nitrogen plasma [J]. Applied Physics Letters, 1986, 49(2): 97-99.
- [7] LUO Z, LIN X Y, YU C Y, *et al.* Infrared analysis on hydrogen content and Si-H bonding configurations of hydrogenated amorphous silicon films[J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(1): 169-174 (in Chinese).
- [8] LANFORD W A, RAND M J. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(4): 2473-2477.
- [9] MOLINARI M, RINNERT H, VERGNAT M. Improvement of the photoluminescence properties in a-SiN_x films by introduction of hydrogen [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(14): 2172-2174.
- [10] WANG M H, LI D Sh, YUAN Zh Zh. Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: defect-related states and silicon nanoclusters [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(13): 131901-131903.
- [11] LI T, JERZY K, KONG W, *et al.* Interference fringe-free transmission spectroscopy of amorphous thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(10): 5764-5771.
- [12] YU W, HOU H H, WANG B Zh, *et al.* Microstructure and optical properties of hydrogenated amorphous silicon nitride films[J]. Journal of Hebei University, 2003, 23(3): 253-256 (in Chinese).
- [13] MATEINEZ F L, del PRADO A, MATIL I, *et al.* Thermally induced changes in the optical properties of SiN_x:H films deposited by the electron cyclotron resonance plasma method[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(4): 2055-2061.
- [14] SUN K F, LI Z Q, LI X. Influence of substrate temperature on SiN thin film deposited by RF magnetron reaction sputtering [J]. Process Technique and Materials, 2007, 32(6): 516-519 (in Chinese).
- [15] LIAO W G, ZENG X B, WEN G Zh, *et al.* Photoluminescences and structure performances of Si-rich silicon nitride thin films containing Si quantum dot [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(12): 126801-126805 (in Chinese).