

# 退火对 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜光学性质的影响

唐文国 王富朝\* 李自元 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海)

**摘要**——研究了退火对  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜红外吸收和光致发光性质的影响。实验结果表明: 低温退火使与氢有关的红外吸收和积分发光强度增加; 而高温退火使与氢有关的红外吸收和积分发光强度减弱; 同时, 随着退火温度升高, 光致发光光谱的峰值能量位置移向低能。文中对退火引起红外吸收和光致发光性质的变化机理进行了讨论。

**关键词**——非晶半导体, 红外吸收, 光致发光。

## 1. 引 言

1977年, Anderson 和 Spear 首次用硅烷( $\text{SiH}_4$ )和乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )混合气体通过辉光放电方法获得  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜<sup>[1]</sup>。由于这种新的非晶态半导体薄膜具有独特的光学和电学性质(例如具有较宽且可变的光学带隙以及其它各种可通过含碳量来改变的性能), 立即引起人们极大的兴趣。1981年, Tawada 等人把  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜用作  $a\text{-Si}:\text{H}$  太阳电池的窗口材料, 获得了当时最高的太阳能电池效率<sup>[2]</sup>; Munekata 等人研究了  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜的电致发光性质<sup>[3]</sup>, 在富碳样品中发现了室温下的可见光发射, 为制造常温非晶态发光器件提供了可能; 张亚非等人把  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜用作硅器件的纯化膜<sup>[4]</sup>, 其效果与  $a\text{-Si}:\text{H}$  薄膜相同, 并且具有致密、坚硬和耐腐蚀等优点。在  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜的基本物理性质研究方面, 也有不少研究结果发表, 如有关红外光学性质<sup>[5,6]</sup>、光吸收<sup>[1,7]</sup>、光学常数<sup>[8]</sup>、光电导<sup>[9,10]</sup>和光致发光<sup>[1,7]</sup>等工作。所有已发表的研究结果均表明, 无论从理论研究还是从应用目的出发, 都有必要对  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜进行较深入的研究。

非晶半导体材料的一个重要特征是在导带边和价带边均存在带尾局域态以及在带隙中间存在密度较高的缺陷态, 许多重要的物理性质均与它们密切相关。光致发光光谱对缺陷态和带尾态很敏感, 已成为研究缺陷态和带尾态的一种强有力的手段。氢在非晶硅系半导体材料中起着重要作用, 它能饱和非晶网络中的悬挂键, 从而使带隙中的缺陷态密度大大降

本文 1988 年 4 月 19 日收到, 修改稿 1988 年 9 月 12 日收到。

\* 现在地址: 浙江农业大学。

低,可通过红外吸收光谱研究氢的含量、键合状态及其变化等。

本文研究了退火对  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜红外吸收光谱(IR)和光致发光光谱(PL)的影响,进一步探讨了薄膜中缺陷态和带尾的退火行为。在室温下测量了红外吸收光谱,研究了三个主要吸收带( $2100\text{ cm}^{-1}$ 、 $770\text{ cm}^{-1}$ 和  $650\text{ cm}^{-1}$ )的退火行为。在  $77\text{ K}$  测量了光致发光光谱,研究了积分发光强度和发光光谱峰值能量位置随退火温度的变化。结果表明,低温退火使缺陷密度减少;而高温退火使缺陷密度增加,同时使光学带隙减小。

## 2. 实 验

用于红外吸收光谱和光致发光光谱测量的  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  样品是用射频辉光放电法制备的。气体源为高纯甲烷(99.99%)和硅烷(用氢气稀释到 10% 浓度)混合气体,薄膜中的碳含量通过改变混合气体中甲烷的比例来控制。制备样品时,衬底温度为  $230^\circ\text{C}$ ,射频功率为  $30\text{ W}$ ,耦合频率为  $13.6\text{ MHz}$ 。衬底为两面抛光的单晶硅片和表面打毛的石英片,以分别满足红外吸收光谱和光致发光光谱测量的需要。 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜厚度约为  $1\mu\text{ m}$ 。

将样品放入一根通有氮气的石英管中进行退火,退火时间为半小时,从  $100^\circ\text{C}$  开始,以  $50^\circ\text{C}$  为间隔依次对同一样品进行退火处理,一直到  $600^\circ\text{C}$ 。退火温度控制精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

在室温下,用 PERKIN-ELMER 983 红外分光光度计测量了不同温度退火后的样品的红外透射光谱。测量光致发光光谱时,用  $\text{Ar}^+$  激光器  $514.5\text{ nm}$  谱线作为激发光源,照射到样品表面的激光功率密度约为  $35\text{ mWcm}^{-2}$ 。从样品表面发射出来的光由  $f=600\text{ mm}$  的光栅单色仪(Jobin-Yvon HRS-2)、具有 S1 型光谱响应的致冷光电倍增管(EMI 9684)、电流前置放大器(PAR5002)和锁相放大器(Ithaco393)组成的系统检测,然后由计算机系统进行检测,然后由计算机系统进行处理,所获得的发光光谱已对检测系统的光谱响应进行了修正。测量波长范围为  $700\sim 1100\text{ nm}$ ,分辨率约为  $1\text{ nm}$ 。测量时,样品置于 Oxford CF1104 光学社瓦瓶内,温度为  $77\text{ K}$ 。

## 3. 结果与讨论

在红外吸收光谱中,我们研究了三个主要吸收带的吸收系数与退火温度的关系,这三个吸收带是  $2100\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带(a)、 $770\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带(b)以及  $650\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带(c)。 $2100\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带是 Si—H 键的伸缩振动模,在  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  样品中,通常认为它是  $\text{SiH}_2$ 、 $(\text{SiH}_2)_n$  和 SiH 中的 Si—H 键伸展振动的迭加。 $650\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带为 SiH 摇摆振动模、 $\text{SiH}_2$  和  $(\text{SiH}_2)_n$  弯曲振动模的迭加。a 和 b 两吸收带的变化反映出 SiH 键随退火温度变化的情况。 $770\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带,根据早些时候的研究结果<sup>[12]</sup>,无论样品中是否掺有氢,它始终存在,但是不少实验工作发现该吸收带的强弱与氢有关。因此,一般认为  $770\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带来自 Si—C 键的伸缩振动和  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$  的摇摆振动的迭加。图 1 示出  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  薄膜( $x=0.70$ )三个主要吸收带归一化吸收系数  $\alpha(T_a)/\alpha(0)$  与退火温度的关系,其中  $\alpha(0)$  和  $\alpha(T_a)$  分别表示原态和退火温度为  $T_a$  时的吸收系数。

从图 1 可以看到,当退火温度低于  $250^\circ\text{C}$  时, Si—H 键的吸收不仅没有减弱,反而增强。

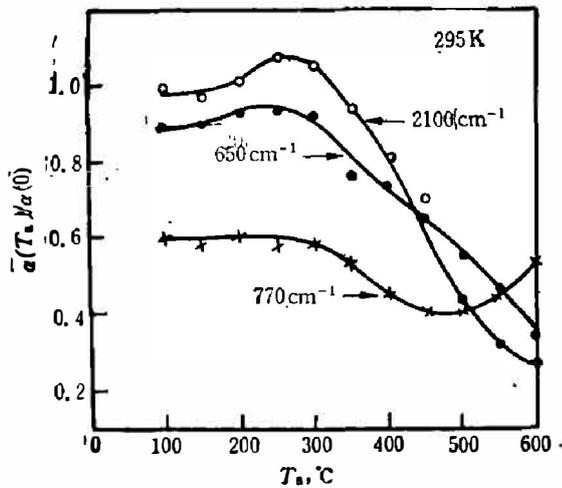


图 1  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  薄膜中各振动模的红外吸收系数与退火温度  $T_a$  的关系 ( $x=0.70$ )

Fig. 1 IR absorption coefficients of different vibration modes vs annealing temperature  $T_a$  for  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  films ( $x=0.70$ ).

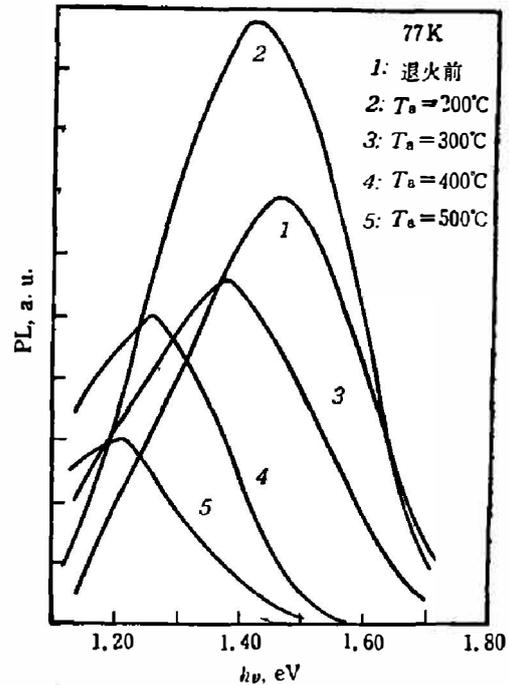


图 2 经不同温度退火的  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  薄膜的光致发光光谱 ( $x=0.70$ )

Fig. 2 PL spectra of  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  films after annealing at different temperatures ( $x=0.70$ ).

这与沈学础等人在  $a\text{-Si:H}$  中发现的反常退火效应相类似<sup>[15]</sup>。这是因为在原始的  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  薄膜中,总存在一定数量的未成键的氢,在低温退火过程中,这些氢开始扩散,被硅悬键俘获而形成  $\text{Si-H}$  键,导致  $\text{Si-H}$  键红外吸收增强。总之,低温退火使悬键密度下降。当退火温度高于  $250^\circ\text{C}$  以后,  $\text{Si-H}$  键的吸收急剧下降,这表明此时  $\text{Si-H}$  键开始断裂,氢溢出体外,而在薄膜内部留下大量硅悬键,引起缺陷密度增加。这个结论还可以从本文的光致发光实验结果和  $a\text{-Si:H}$  的实验结果中得到证实<sup>[14~16]</sup>。

$770\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带的退火行为稍微复杂一些。从图 1 可以看到,在退火温度低于  $300^\circ\text{C}$  时,这个吸收带的吸收系数没有明显的变化。与  $\text{Si}$  相比较,  $a\text{-Si}_{0.70}\text{C}_{0.30}\text{:H}$  样品中碳的含量相对较少,同时  $\text{C-H}$  键的结合能比  $\text{Si-H}$  键的结合能大,因此,在原始的  $a\text{-Si}_{0.70}\text{C}_{0.30}\text{:H}$  样品中碳悬键的数目是比较少的。在低温退火中,氢在扩散过程中大部分被硅悬键所俘获,新形成的  $\text{C-H}$  的数目是很少的。所以在经过低温退火的  $a\text{-Si}_{0.7}\text{C}_{0.3}\text{:H}$  样品中,实验上未发现  $770\text{ cm}^{-1}$  吸收带的吸收强度增加。当退火温度在  $300\sim 500^\circ\text{C}$  之间时,  $770\text{ cm}^{-1}$  吸收带的吸收强度下降,表明  $\text{C-H}$  键开始断裂。当退火温度高于  $500^\circ\text{C}$  以后,这个吸收带的吸收强度又开始增加,其原因可能是:  $\text{C-H}$  键和  $\text{Si-H}$  键经高温退火后大量断裂,形成大量碳悬键和硅悬键;在高温退火过程中,这些悬键有可能组合形成  $\text{Si-O}$  键,从而使  $\text{Si-O}$  键的伸缩振动加强,导致该吸收带的吸收强度回升。

在液氮温度下测量了经不同温度退火的  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x=0.70$ ) 薄膜的光致发光光谱,其结果示于图 2。从图 2 可以看到,  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  薄膜的发光光谱是很强的单一发光带,峰值能量在  $1.20\sim 1.50\text{ eV}$  范围,半宽度约为  $0.3\text{ eV}$ 。这个发光带归因于带尾态之间的辐射复

合。图 3 和图 4 分别画出了积分发光强度和发光光谱峰值能量位置与退火温度之间的关系。

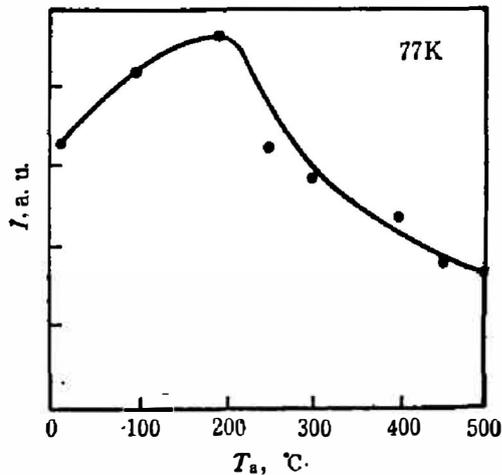


图 3 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜积分发光强度  $I$  与退火温度  $T_a$  的关系 ( $x=0.70$ )

Fig. 3 Integrated PL intensities  $I$  vs annealing temperature  $T_a$  for a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H films ( $x=0.70$ ).

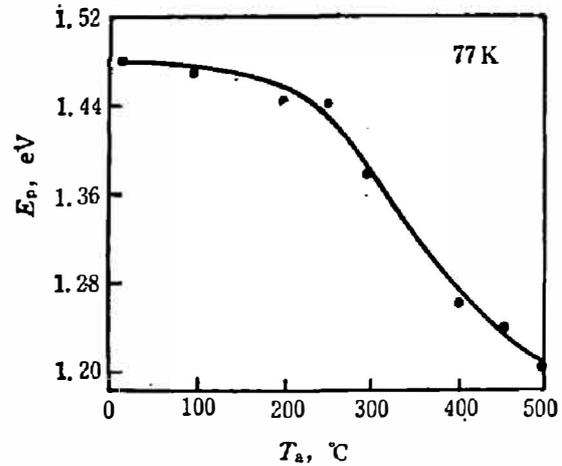


图 4 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜的光致发光光谱峰值能量位置  $E_p$  与退火温度  $T_a$  之间的关系 ( $x=0.70$ )

Fig. 4 PL peak energy positions  $E_p$  vs annealing temperature  $T_a$  for a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H films ( $x=0.70$ ).

从图 3 和图 4 可以看到, 当退火温度低于 200°C 时, 积分发光强度随退火温度的升高而增强, 而峰值能量位置向低能方向有少许移动。当退火温度高于 200°C 以后, 积分发光强度随退火温度的提高而大大下降, 同时发光峰值能量位置也明显地移向低能。当退火温度高于 450°C 以后, 积分发光强度下降的趋势变缓, 峰值能量位置向低能方向移动的速度也变慢。

当光生载流子被激发以后, 它们首先通过发射声子热化弛豫到带尾局域态, 然后通过带尾-带尾辐射复合过程或带尾-缺陷非辐射复合过程回到基态。R. A. Street 等人<sup>[17]</sup>研究了悬键密度与发光强度之间的关系, 发现悬键密度越高, 相应样品的发光效率越低, 反之亦然。对带尾态发光而言, 悬键是一种非辐射复合中心, 是非晶硅系半导体中的主要缺陷。因此, 带尾发光强度的强弱与悬键密度密切相关, 本文的实验结果证实, a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜经过低温退火以后, 其 Si-H 键的红外吸收增强, 即低温退火使 Si 悬键数目减少, 这导致带尾态发光强度增大。a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜经过高温退火以后, 与 Si-H 键和 C-H 键有关的红外吸收减弱, 表明 Si-H 键和 C-H 键断裂, 样品中的硅悬键和碳悬键密度增加, 这导致带尾态发光强度减弱。当退火温度高于 450°C 以后, Si-H 键和 C-H 键仍在继续断裂, 形成大量硅悬键和碳悬键, 但高温退火使这些悬键结合成 Si-O 键, 从而减少了悬键数目, 正是这两个相反的过程使积分发光强度随退火温度升高而下降的趋势变缓。经过退火以后, a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜光致发光峰值能量位置移向低能, 意味着带尾之间的距离在变小, 即光学带隙缩小<sup>[18, 19]</sup>。值得注意的是, a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜积分发光强度开始下降时的退火温度比红外吸收开始减弱时的退火温度提前了 50°C, 其原因可能是光致发光性质不仅与悬键密度有关, 还与带尾的宽度有关, 我们的研究结果表明<sup>[20]</sup>, a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜经过退火以后, 带尾缩小。

## 4. 结 论

(1)  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x=0.70$ ) 薄膜经过低温退火以后, Si—H 键的红外吸收 ( $2100\text{ cm}^{-1}$  和  $650\text{ cm}^{-1}$ ) 增强, 光致发光强度也增加, 这表明  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x=0.70$ ) 薄膜经低温退火后悬键密度下降.

(2) 经过高温退火以后, Si—H 键和 C—H 键 ( $770\text{ cm}^{-1}$ ) 的红外吸收减弱, 而光致发光强度也下降. 这表明高温退火使氢键大量断裂、悬键密度增加, 同时, 退火还使  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x=0.70$ ) 薄膜的光学带隙减小.

致谢——作者衷心感谢本所陈诗伟和季华美等在红外光谱测量中提供的帮助, 以及兰州大学张仿清和张亚非等在制备样品过程中提供的帮助.

## 参 考 文 献

- [1] Anderson D. A. et al., *Phil. Mag.*, **35**(1977), 1.
- [2] 浜川圭弘, 应用物理, **50**(1981), 342.
- [3] Munekata H. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **42**(1983), 432.
- [4] 张仿清等, 兰州大学学报, **19**(1981), 61.
- [5] Wieder H. et al., *phys. stat. sol.*, **B92**(1979), 99.
- [6] Katayama Y. et al., *Phil. Mag.*, **B44**(1981), 288.
- [7] Sussmann R. S. et al., *Phil. Mag.*, **B44**(1981), 137.
- [8] Zhang F. G. et al., *J. Non-cryst. Sol.*, **59/60**(1983), 565.
- [9] Chen O. H. et al., *Sol. Energy Mat.*, **7**(1983), 413.
- [10] Ichimara T. et al., *J. Non-cryst. Sol.*, **59/60**(1983), 557.
- [11] Engmann D. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32**(1978), 567.
- [12] 张仿清等, 兰州大学学报, **20**(1984), 19.
- [13] 沈学础等, 红外研究, **4**(1985), 209.
- [14] Biegelsen D. K. et al., *Phys. Rev.* **B20**(1979), 4839.
- [15] Pankove J. I. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 450.
- [16] 方容川等, 第四届全国发光学术会议, 上海, 1986.
- [17] Street R. A., *J. Phys.*, **C4**(1981), 283.
- [18] Yamasaki S. et al., *J. Phys.*, **C4**(1981), 297.
- [19] Yamasaki S. et al., *Jpa. Appl. Phys.*, **20**(1981), L665.
- [20] 王富朝等, 物理学报, **38** (1989), 76.

## EFFECT OF ANNEALING ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ FILMS

TANG WENGUO, WANG FUCHAO\*, LI ZHIYUAN, SHEN XUECHU

(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, China)

### ABSTRACT

The effect of annealing on the properties of infrared absorption (IR) and photoluminescence (PL) for  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  films has been investigated. The experimental results show that the IR related to hydrogen and the integrated PL intensities increase after annealing at low temperatures, and decrease rapidly after annealing at high temperatures. At the same time, the peak energy positions of PL spectra shift toward lower energies with the increase of the annealing temperature. The mechanism of the changes of IR and PL properties caused by annealing has been discussed.

---

\*Present address: Zhejiang Agricultural University, Hangzhou, Zhejiang, China.