

用透射光谱确定非晶硅薄膜 的厚度和光学参数

李国光 杨恒青 黄家明 陈骏逸 宗祥福

(复旦大学材料科学研究所)

摘要——介绍了用透射光谱同时确定透明衬底上非晶硅薄膜折射率 n 、消光系数 k 和膜厚 d 的一种方法, 给出了严格的计算公式和详细的处理步骤, 并研究了硅烷辉光放电法生长的非晶硅薄膜的光学性质。

一、引 言

近年来, 国内外对非晶硅光学性质的研究十分重视, 为了获得准确、完整的光学参数, 人们尝试了多种方法。Pierce 和 Spicer^[1]在很宽的波长范围内(0.1~3.1 μm)测量了电子束蒸发制备的无定形硅样品的反射率, 然后按 Kramers-kronig 关系计算折射率 n 和消光系数 k 。陈树光等^[2]用椭圆偏振光谱法研究了溅射无定形硅的光学性质, 这种方法可在所测波长范围内独立地直接测出 n 值和 k 值, 但表面自然氧化层对 k 值有明显影响。此外, 上述两种方法都不希望反射光出现干涉现象, 因此往往要求样品做得比较厚($\sim 1.2 \mu\text{m}$ 以上)。更多的报道是用薄膜的反射和透射光谱来研究其光学性质^[3~5], 在这些文献计算中, 都必须先测得样品的厚度 d , 当样品较薄时, 测量的相对误差往往较大, 直接影响到 n 值、 k 值的精度。

本文研究了透明衬底上非晶硅薄膜的光学性质, 导出了该系统严格的透射和反射率公式, 利用透射谱测定了非晶硅薄膜的折射率 n 、消光系数 k 和膜厚 d 。文中详细地说明了计算原理和计算实例, 并作了误差估算。利用本方法, 我们对不同衬底温度下硅烷辉光放电生长得到的非晶硅薄膜作了初步研究。结果表明: 随衬底温度升高, 非晶硅的折射率增大, 光学带隙宽度、带隙和带尾态密度减小, 与理论预期结果一致; 对掺锂非晶硅, 我们发现其带隙态密度明显增加, 与单晶硅的情形相似。

二、计算原理

1. 计算公式

本文 1986 年 11 月 26 日收到。修改稿 1987 年 2 月 17 日收到。

在非晶硅表面通常有一层自然氧化膜,因此我们考虑如图 1 所示的多层介质系统(这里仅考虑正入射的情形,很容易将以下公式推广到斜入射的情形)。各界面的菲涅耳系数列于表 1,容易写出从介质 0 经介质 1、2 到介质 3 的透射系数。

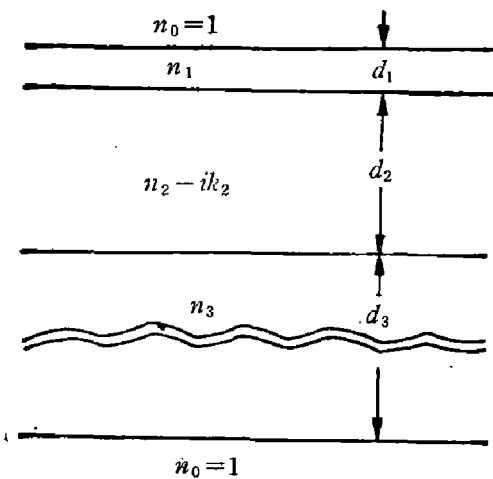


图 1 带有氧化层和透明衬底的薄膜吸收系统

Fig. 1 Thin film absorbing system with an oxide layer on a thick finite transparent substrate.

表 1,容易写出从介质 0 经介质 1、2 到介质 3 的透射系数。

$$t'_{03} = \frac{t_{01}t_{12}t_{23}e^{-i(\delta_1+\delta_2)/2}e^{-\alpha_2 d_2/2}}{(1+\gamma_{01}\gamma_{12}e^{-i\delta_1}) + (\gamma_{01}e^{-i\delta_1} + \gamma_{12})\gamma_{23}e^{-i\delta_2}e^{-\alpha_2 d_2}} \quad (1)$$

从介质 3 经介质 2、1 到介质 0 的反射系数,

$$\gamma'_{30} = -\frac{\gamma_{23}(1+\gamma_{01}\gamma_{12}e^{-i\delta_1}) + (\gamma_{01}e^{-i\delta_1} + \gamma_{12})e^{-i\delta_2}e^{-\alpha_2 d_2}}{(1+\gamma_{01}\gamma_{12}e^{-i\delta_1}) + (\gamma_{01}e^{-i\delta_1} + \gamma_{12})\gamma_{23}e^{-i\delta_2}e^{-\alpha_2 d_2}} \quad (2)$$

从介质 0 经介质 1、2 到介质 3 的反射系数

$$\gamma'_{03} = \frac{\gamma_{01}(1+\gamma_{12}\gamma_{23}e^{-i\delta_2-\alpha_2 d_2}) + (\gamma_{12} + \gamma_{23}e^{-i\delta_2-\alpha_2 d_2})e^{-i\delta_1}}{(1+\gamma_{01}\gamma_{12}e^{-i\delta_1}) + (\gamma_{01}e^{-i\delta_1} + \gamma_{12})\gamma_{23}e^{-i\delta_2-\alpha_2 d_2}} \quad (3)$$

其中 $\delta_1 = (4\pi n_1 d_1)/\lambda$, $\delta_2 = (4\pi n_2 d_2)/\lambda$, $\alpha_2 = (4\pi k_2)/\lambda$, 这里, λ 为入射光波长。这样,整个系统的透射系数 t 和反射系数 γ 可写成

$$t = \frac{t'_{03}t_{30}e^{-i\delta_3/2}}{1 - \gamma'_{30}\gamma_{30}e^{-i\delta_3}} \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{\gamma'_{03} + (t'_{03}t_{30} - \gamma'_{03}\gamma_{30})\gamma_{30}e^{-i\delta_3}}{1 - \gamma'_{30}\gamma_{30}e^{-i\delta_3}} \quad (5)$$

式中 $\delta_3 = (4\pi n_3 d_3)/\lambda$, $t'_{30} = (n_3/n_0)t'_{03}$ 。通常情况下,玻璃的厚度远大于入射光波的相干长度,因此透射率 T 和反射率 R 应为

$$T = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} tt^* d\delta_3 = \frac{|t'_{03}t_{30}|^2}{1 - |\gamma'_{30}\gamma_{30}|^2} \quad (6)$$

$$R = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \gamma\gamma^* d\delta_3 = \frac{|\gamma'_{03}|^2 + |\gamma_{30}|^2 [|t'_{03}t_{30}|^2 - |\gamma'_{03}\gamma_{30}|^2]}{1 - |\gamma'_{30}\gamma_{30}|^2} \quad (7)$$

至此,我们得到了严格的透射率和反射率公式。对于放置在空气中的折射率为 n_3 的厚透明膜,公式(6)、(7)可简化为

$$T = \frac{(1 - \gamma_{30}^2)^2}{1 - \gamma_{30}^4},$$

$$R = \frac{2(\gamma_{30}^2 - \gamma_{30}^4)}{1 - \gamma_{30}^4}.$$

这就是单层厚透明膜的透射率和反射率公式。

表 1 各界面的菲涅耳系数

Table 1 Fresnel coefficients of all interfaces.

界 面	空气-氧化层	氧化层-非晶硅	非晶硅-玻璃	玻璃-空气
反射系数	$\gamma_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$	$\gamma_{12} = \frac{n_1 - n_2 + ik_2}{n_1 + n_2 - ik_2}$	$\gamma_{23} = \frac{n_2 - ik_2 - n_3}{n_2 - ik_2 + n_3}$	$\gamma_{30} = \frac{n_3 - n_0}{n_3 + n_0}$
透射系数	$t_{01} = \frac{2n_0}{n_0 + n_1}$	$t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2 - ik_2}$	$t_{23} = \frac{2(n_2 - ik_2)}{n_2 - ik_2 + n_3}$	$t_{30} = \frac{2n_3}{n_3 + n_0}$

由于透射率 T 的测量通常比反射率 R 的测量更为方便和精确, 所以在以下的计算中, 我们只采用公式(6)。

2. 计算方法

我们来研究一下式(6)的行为, 取典型值

$$n_0=1.00, n_1=1.46, d_1=1.5 \text{ nm}, n_2=3.08+\frac{0.10}{\lambda^2}+\frac{0.04}{\lambda^4},$$

$$\alpha_2=25.3\left(\frac{1.24}{\lambda}-1.73\right)^2 \lambda \quad (\lambda < 0.64 \mu\text{m})$$

或 $\alpha_2=4.65 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{4.68}{\lambda}\right) \quad (\lambda > 0.64 \mu\text{m}), d_2=0.686 \mu\text{m}, n_3=1.51。$

按式(6)计算出的透射谱如图 2(a) 所示, 图中的透射曲线包含了非晶硅薄膜层内多次反射和吸收的信息, 这些都直接与其 n_2, k_2, d_2 有关。图 2(b) 是透射率与非晶硅层内干涉相位 δ_2 (以度为单位) 的关系曲线, 除了两个极值位置(对应的波长 $\lambda < 0.65 \mu\text{m}$) 外, 其余极值点的位相均相当好地与 180° 的整数倍对应, 从数学上看, 当 $d_1=0, k_2=0, \alpha_2=0$ 时, 此种对应关系严格成立。这样, 在弱吸收区, 对透射谱的极值点, 下列方程近似成立:

$$\frac{4n_2d_2}{\lambda} = m + l_0$$

$$(m \text{ 为正整数}, l=0, 1, 2, \dots) \quad (8)$$

因此在式(6)中, 我们分别取 $\cos \delta_2 = \pm 1$, 得到有关 T_{\max} 和 T_{\min} 的方程组(因 $k_2^2 \ll n_2^2$, 故将表 1 菲涅耳系数中的 k_2 略去, 否则下列方程组有三个未知数, 无法求解):

$$\left. \begin{aligned} T_{\max} - T_{\max}(n_0, n_1, d_1, n_2, \alpha_2 d_2, n_3) &= 0, \\ T_{\min} - T_{\min}(n_0, n_1, d_1, n_2, \alpha_2 d_2, n_3) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

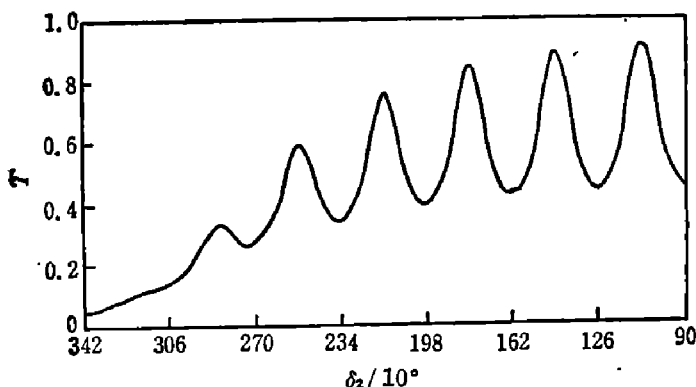


图 2(b) 按公式(6)计算的透射率与相位角 δ_2 的关系曲线

Fig. 2(b) Calculated transmittance as a function of the phase angle δ_2 according to Eq. (6).

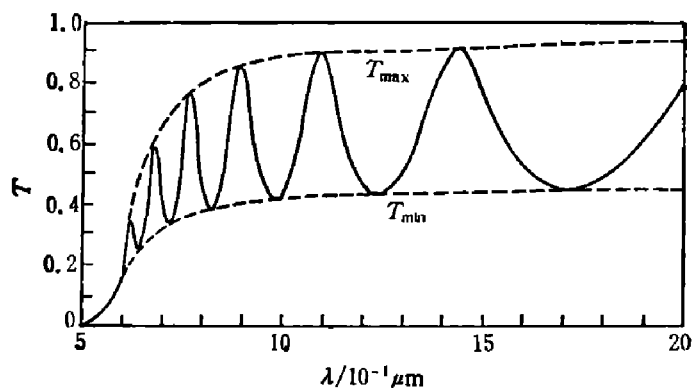


图 2(a) 按公式(6)计算的透射光谱

Fig. 2(a) Calculated transmission spectrum according to Eq. (6).

由式(9)解出各极值点的 n_2 和 $\alpha_2 d_2$, 再利用式(8)作图即可求得 d_2 和 m 。为减小由式(9)求得的 n_2 的误差(尤其是 $T_{\max} - T_{\min}$ 较小时), 我们反过来再由式(8)求解 n_2 。

对于通常制备的非晶硅, 入射波长大于 $0.5 \mu\text{m}$ 后, 是正常色散^[2]。因此, 我们可用柯西公式

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad (10)$$

来拟合式(8)计算出的 n_2 , 确定出 a, b, c 值, 然后将此式推广到整个透射谱区

域, 由式(6)或 T_{\max} (此时可计入菲涅耳系数中的 k_2), 求得吸收系数 α_2 。

现在来估计用上述方法计算光学常数时, 测量值 T 对误差的影响。为方便起见, 我们略去表面自然氧化层和玻璃层内干涉对透射率 T 的影响, 仅考虑单层非晶硅膜的情况。经演算可得^[6]:

$$\Delta n_2 = n_2 \left| \frac{(n_2^2 - 1)(n_2^2 - n_3^2)}{2(n_2^4 - n_3^2)} \right| \left(\frac{T_{\max} + T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \frac{\Delta T}{T} \quad (11)$$

推导上式时假定 $k_2^2 \ll n_2^2$, $\frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max}} = \frac{\Delta T_{\min}}{T_{\min}} = \frac{\Delta T}{T}$ 。由式(11)可知, 利用式(9)求得的 n_2 , 在强吸收区误差较大。类似地, 经近似、化简, 我们得到利用 T_{\max} 求吸收系数 α_2 的误差估计:

$$\Delta \alpha_2 = \left[1 + \frac{2(1 - n_2)(n_2 - n_3)}{(1 + n_2)(n_2 + n_3)} \exp(-\alpha_2 d_2) \right] \frac{\Delta T}{T d_2} + \alpha_2 \frac{\Delta d_2}{d_2} \quad (12)$$

式(12)中最后一项是 d_2 对 α_2 的误差影响, 在下面的计算中, 我们取

$$\Delta T = 0.02T + 0.003. \quad (13)$$

在以上的分析推导中, 我们假定各界面都是平行和光滑的。

3. 实例分析

我们以衬底温度 $T_s = 330^\circ\text{C}$ 条件下 SiH_4 辉光放电生长的非晶硅样品为例。玻璃基片的折射率 $n_3 = 1.51$, 片厚 $d_3 \approx 1 \text{ mm}$, 氧化层膜厚取 $d_1 = 1.5 \text{ nm}$ ^[7], 折射率 $n_1 = 1.46$ 。透射谱是在日立 330 型分光光度计上测量的, 计算结果列于表 2。 n_A 、 Δn_A 、 n_B 、 n_C 分别由式(9)、(11)、(8)、(10)求得。 Δn_B 由式(8)的微分得到:

$$\Delta n_B = n_B \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta d_2}{d_2} \right), \quad (14)$$

在计算中, 我们取 $\Delta \lambda = 5 \text{ nm}$, $\Delta d_2 = 4 \text{ nm}$ 。由表 2 可知, n_A 、 n_B 在误差范围内是一致的, 但 n_B 要比 n_A 精确得多。 n_C 与 n_B 相差甚小, 看来用式(10)表达非晶硅的色散关系是很好的近似。用最小二乘法拟合出的参数 a 、 b 、 c 见表 5 中 2 号样品。经式(10)平滑后的 n_C 又进一

表 2 非晶硅样品折射率
Table 2 Refractive index of an a-Si film.

$\lambda (\mu\text{m})$	n_A	Δn_A	n_B	Δn_B	n_C	$ n_B - n_C $
1.710	3.14	0.13	3.11	0.03	3.11	0.00
1.435	3.16	0.13	3.14	0.03	3.13	0.01
1.235	3.14	0.13	3.15	0.03	3.16	0.01
1.095	3.15	0.13	3.19	0.03	3.19	0.00
0.985	3.20	0.14	3.23	0.04	3.22	0.01
0.895	3.27	0.14	3.26	0.04	3.26	0.00
0.825	3.40	0.16	3.31	0.04	3.31	0.00
0.770	3.30	0.16	3.37	0.04	3.36	0.01
0.720	3.28	0.17	3.41	0.04	3.42	0.01
0.684	3.34	0.20	3.49	0.05	3.48	0.01
0.648	3.35	0.27	3.54	0.05	3.55	0.01
0.620	3.30	0.51	3.61	0.05	3.61	0.00

步消除了 n_B 中的偶然误差。

表 2 中, 随波长减小, n_A 的误差增大, 甚至出现数值振荡现象, 同时 n_A 较之 n_B 更加偏小。作者认为, 这可能是由于两方面的原因导致: 其一是波长短时吸收强, ($T_{\max} - T_{\min}$) 较小, 由式(11)确定的 Δn_A 增大; 其二是这里考虑的是理想界面, 而真实界面总是不平整的。这样实验曲线上的 T_{\max} 、 T_{\min} 就分别小于和大于理论值(设 n_2 、 k_2 、 d_2 不变), 从而用实验曲线上的 T_{\max} 、 T_{\min} 按公式(9)计算时, 得到的 n_A 就会偏小。仔细的分析表明, 在短波范围影响更加明显。

根据 $\frac{4n_A}{\lambda} - l$ 关系得到图 3。前 8 个点 ($\lambda > 0.77 \mu\text{m}$) 形成很好的直线, 后 4 个点都在直线上方。这表明, 当 $\lambda < 0.77 \mu\text{m}$ 时, 表面不平整对 n_A 计算结果影响明显, 使 n_A 偏小。利用前 8 个点的结果, 由直线斜率和截距用最小二乘法直线拟合求得: $m = 5.01$, $d_2 = 0.687 \mu\text{m}$ 。在实验测出的透射谱图上, $l = 0$ 对应的是极小值, 故取 $m = 5$, 再由式(8)求得 $d_2 = 0.686 \mu\text{m}$, $\Delta d_2 = 0.004 \mu\text{m}$ 。 Δd_2 是由式(8)得到的均方偏差。

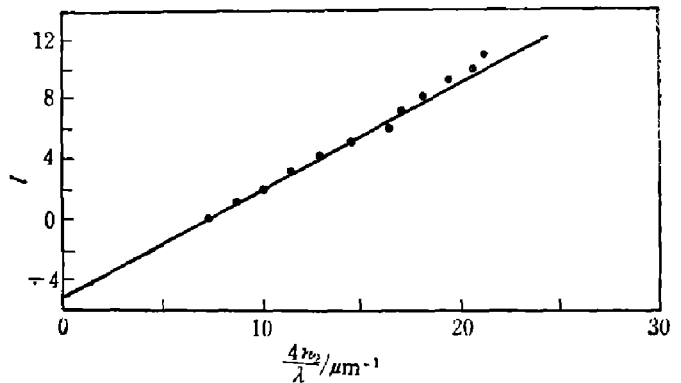


图 3 $4n_2/\lambda \sim l$ 关系图
Fig. 3 Plot of l versus $4n_2/\lambda$.

获得 n_2 、 d_2 后, 就可以利用 T_{\max} 来计算 k_2 及对应的 α_2 , 部分计算结果列于表 3。 $\Delta \alpha_2$ 是按式(12)计算的。虽然 $\Delta \alpha_2$ 在弱吸收区较小, 但其相对精度远低于强吸收区。看来要获得精确的弱吸收区的 α 值是较困难的。

在本文的计算中, 氧化层厚度对计算结果影响甚小。厚度从 0 增大到 3 nm 时, n_2 的变化小于 0.001, α_2 的相对变化小于 0.1%。

表 3 非晶硅样品的消光系数和吸收系数
Table 3 Extinction and absorption coefficients of an a-Si film.

$\lambda (\mu\text{m})$	k_2	$\alpha_2 (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \alpha_2 (\text{cm}^{-1})$
1.435	0.0059	510	220
1.095	0.0075	860	220
0.800	0.0101	1590	220
0.700	0.0157	2820	230
0.600	0.0804	16830	440
0.540	0.1797	41810	1720

我们编制了完整的计算程序, 以上所有的计算都由微机实现, 只需输入实验值 T_{\max} 、 T_{\min} 、 λ , 计算机即可给出 n_2 、 k_2 、 d_2 值。

三、非晶硅光学性质研究

我们用前述的计算方法及由实验测得的透射光谱, 计算得到了淀积于玻璃衬底基片上

的、不同衬底温度条件下 SiH₄ 辉光放电生长的非晶硅薄膜的光学参数。样品的生长条件、厚度、掺杂情况列于表 4。图 4 是计算得到的色散曲线。柯西公式中的参数列于表 5。这些结果表明, 折射率 n 是衬底温度的单调函数, 温度越高, 样品越致密, 折射率也越大。这和 Webman 等^[8]关于微空洞会降低折射率的理论是一致的。

表 4 非晶硅样品参数
Table 4 Parameters of a-Si films.

样品编号	衬底温度 (°C)	掺杂情况	膜厚 (μm)
1	440	不掺	0.628
2	330	不掺	0.686
3	300	掺锂	0.850
4	240	不掺	0.456

表 5 不同衬底温度下生长的非晶硅样品光学参数(样品同表 4)
Table 5 Optical parameters of the a-Si films grown at different substrate temperatures (sample numbers are the same as in Table 4).

样品编号	a	$b(\mu\text{m}^2)$	$c(\mu\text{m}^4)$	$E_0(\text{eV})$	$B(\text{eV}\mu\text{m})^{-\frac{1}{2}}$
1	3.44	0.067	0.061	1.72	6.2
2	3.08	0.099	0.041	1.73	5.6
3	3.06	0.097	0.036	1.76	5.1
4	2.81	0.029	0.036	1.89	6.4

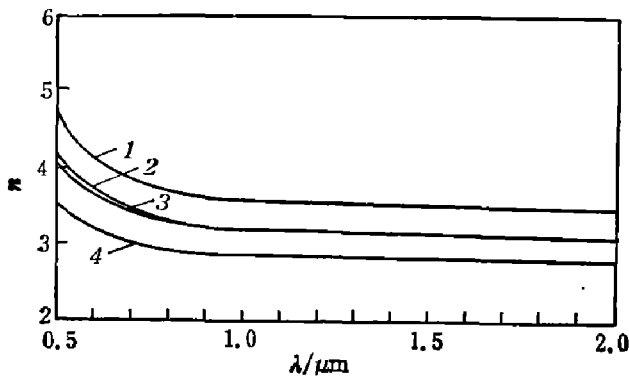


图 4 非晶硅样品色散曲线(样品同表 4)
Fig. 4 Curves of chromatic dispersion of the a-Si films(sample numbers are the same as in Table 4).

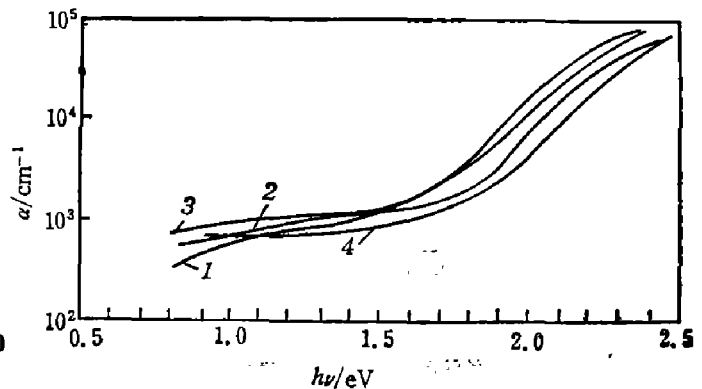


图 5 不同衬底温度下生长的非晶硅样品吸收系数与入射光子能量的关系(样品同表 4)
Fig.5 Absorption coefficients as a function of incident photon energy for the a-Si films grown at different substrate temperatures (sample numbers are the same as in Table 4).

非晶硅样品的吸收系数随入射光子能量的变化关系如图 5 所示。在 高能端, 温度越高吸收系数越大, 而在低能端却正好相反, 这同文献[3]中报道的现象有类似之处。根据通常采用的近似公式

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_0), \quad (15)$$

($h\nu$ 为入射光子能量, E_0 为光学能隙宽度, B 为常数), 作 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 直线如图 6 所示, 求得的 E_0 、 B 值列于表 5。在所测量的样品中, 衬底温度越高, 光学能隙越小, 同文献 [3]、[4] 的结论一致。

按照 Mott^[9] 的非晶态半导体电子态理论, 畸变了的键和悬挂键在 a-Si 中引入跨越禁带的态密度。衬底温度越高, 悬挂键的数量和键合键的畸变程度就越小, 带隙和带尾态密度也就越小。在 a-Si:H 中, 氢可饱和部分悬挂键, 形成 Si-H 键, 将一部分带隙态和带尾态移至带内, 这样测得的光学能隙由于氢的掺入而增大。在我们的样品中, 不可避免地会含有氢原子, 我们认为, 当衬底温度由 240°C 升到 440°C 时, 一方面使生长的非晶硅薄膜变得致密, 键的畸变程度和悬挂键的数目减少, 一部分带尾态转化为扩展态, 一部分带隙态消失而进入扩展态和带尾态; 另一方面, 从样品中逸出的氢原子也增多, 即样品中的氢含量减少, 也就是说, 在悬挂键减少的同时, Si-H 键的数目也在减少。这样温度升高, 光学带隙和低能端的吸收系数减小。样品掺锂后, 其带隙态增多, 低能端的吸收系数也就增大。这些都与实验结果相符。

以上结果表明, 本文透射光谱方法是研究非晶硅薄膜光学性质的有效手段之一。

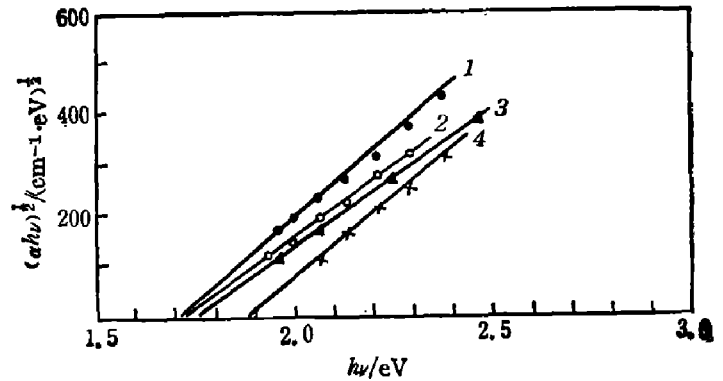


图 6 不同衬底温度下生长的非晶硅样品的光学带隙(样品同表 4)

Fig. 6 Optical bandgaps of the a-Si films grown at different substrate temperatures (sample numbers are the same as in Table 4).

参 考 文 献

- [1] Pierce D. T. and Spicer W. E., *Phys. Rev.*, **B5** (1972), 3017.
- [2] 陈树光、叶贤京、莫党, *半导体学报*, **3**(1982), 23.
- [3] Zanzucchi P. J, Wronski C. R. and Carlson D. E., *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 5227.
- [4] Freeman Eva. C. and Paul William, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 716.
- [5] 廖显伯等, *半导体学报*, **4**(1983), 410.
- [6] Manificier J. C. Gasiot J. and Fillard J. P., *J. Phys.*, **E9**(1976), 1002.
- [7] 林鸿溢, 李映雪, *真空科学与技术*, **5**(1984), 9.
- [8] Webman I. Jortner J. and Cohen M. H., *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 5712.
- [9] Mott N. F. and Daris E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Second Edition, Clarendon Press Oxford, 1979.

DETERMINATION OF THE THICKNESS AND OPTICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICON FILM BY TRANSMISSION SPECTRA

LI GUOGUANG, YANG HENQING,
HUANG JIAMING, CHEN JUNYI, ZONG XIANGFU
(Institute of Material Science, Fudan University)

ABSTRACT

The thickness d and optical constants n , k of amorphous silicon film have been determined simultaneously by transmission spectra. The accurate formulae for transmittance and reflectance as well as the detailed processes are given. The optical properties of GD-grown amorphous silicon films are studied.