

掺钇 α -Si:H 膜的光性研究

张淑芝

(山东大学光学系, 山东, 济南, 250100)

程兴奎

(山东大学物理系, 山东, 济南, 250100)

用反射消光式椭圆偏振光谱研究了射频溅射法制备的不同衬底温度和不同掺钇浓度下的 α -Si:H(Y)膜在可见光区的光学性质, 结果与透射谱一致。由红外吸收谱判断膜中氢含量和存在形式随生长条件和掺钇浓度变化。

关键词: 椭圆偏振光谱, 掺钇 α -Si:H, 光学带隙。

1 引言

用射频溅射法将稀土元素钇(Y)掺入非晶硅制成的N型 α -Si:H(Y)膜, 其电导率达 $2 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [1]。为进一步了解其光学性质, 本文用反射消光式椭圆偏振光谱法 [2] 和透射光谱法, 在可见光范围研究相同制备条件不同掺钇浓度及掺钇浓度相近不同衬底温度的膜的光学性质变化情况。为了解其性能变化的根本原因, 还分析研究了红外吸收谱。

2 实验

2.1 样品的制备

由射频溅射法将掺钇 α -Si:H 材料沉积在玻璃, 石英玻璃和单晶硅衬底上, 膜厚一般为 $1 \mu\text{m}$ 左右。溅射前系统的真空度为 10^{-3}Pa , 然后通入含有 H_2 的 Ar 气, 压强为 1Pa , 溅射速率为 0.15nm/s , 溅射过程中衬底温度 T_s 分别为 150 , 250 和 300°C 。

2.2 样品的测量

反射消光式椭圆偏振测量用波长 $\lambda = 632.8 \text{nm}$ 的消光式 TP-77 型椭圆偏振仪和单色仪进行, 测量在不同波长下样品反射后消光时的起偏角 P 和检偏角 A , 计算 TP-77 型椭圆偏振仪中四分之一波片在不同波长下引入的位相差 β , 由 P , A 和 β 值即可计算在某一波长下的椭圆偏角 ψ 和 Δ [2]。

2.3 计算方法

采用 ψ 和 Δ , 由

$$\tan \psi \cdot e^{i\delta} = \frac{R_p}{R_s} \tag{1}$$

经过模拟计算,可得到在某波长下膜的折射率 n , 消光系数 k 及厚度 $d^{[3]}$. 式(1)中的 R_p 和 R_s 分别为膜对入射光的 TE 波和 TM 波的总费涅尔反射系数^[5]. 吸收系数 $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, 光学带隙 E_g 由^[4]

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

求出,先作出 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系,由实验点连成的直线延长线与 $h\nu$ 轴的交点可近似得到光学带隙 E_g .

3 反射椭偏光谱与透射光谱比较

图 1 为不同衬底温度 T_s , 不同掺钇浓度 C 的 α -Si:H(Y) 膜的光学带隙, 掺钇浓度 C 由

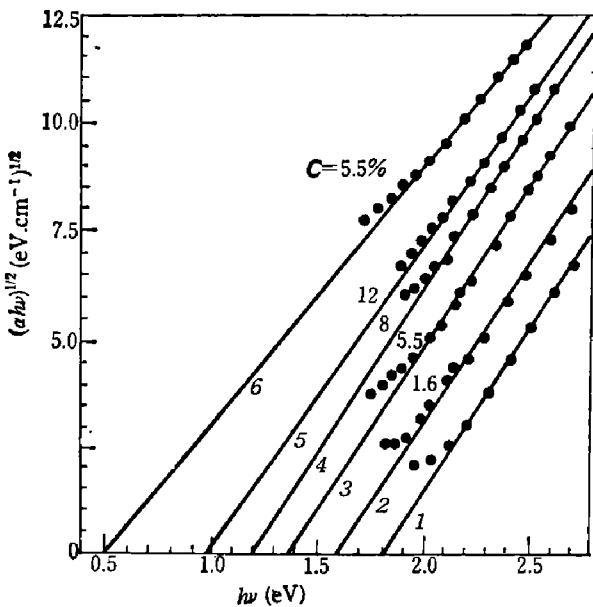


图 1 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系

1: $T_s=250^\circ\text{C}$, 未掺钇 α -Si:H 膜; 2, 3, 4, 5: $T_s=250^\circ\text{C}$, 掺钇浓度 C 分别为 1.6%, 5.5%, 8%, 12%;
6: $T_s=300^\circ\text{C}$, $C=5.5\%$

Fig.1 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ as a function of photon energy $h\nu$

能谱法测得. 样品的光学带隙反映了吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系, 是非晶半导体的重要参量. 由图 1 可知, 稀土元素钇掺入非晶硅使样品的光学带隙变窄, 随掺钇浓度的增加, E_g 线性减少, 对相同掺钇浓度的样品 3 和 6, 随衬底温度的增加, 光学带隙减小. 这一实验结果与采用 UV-365 型分光光度计测得的样品透射谱 (参见图 2) 结果一致.

由图 2 中曲线 1, 2, 3 可知, 随掺钇浓度 C 的增加, 样品的吸收边向长波方向移动, 由曲线 3 和 6 可知, 掺钇浓度相同的样品吸收边随衬底温度的增加向长波方向移动. 这与样品中 H 的含量和存在形式有关, 衬底温度增加使 H 的含量减少. 随掺钇浓度增加, 在 α -Si:H(Y) 禁带中形成杂质带, 使样品的光学带隙变窄. 掺钇也使与 Si 键合的 H 的含量减少, H 存在形式

变化, 其作用如同掺 B 或掺 P 使 α -Si:H 的光学带隙变窄一样.

由图 3 可知, 样品的吸收系数 α 随掺钇浓度的增加而增加, 相同掺钇浓度样品 3 和 6 的 α 值随衬底温度增加而增加, 这与图 2 中透射谱的结果一致. 由于掺钇浓度增加或衬底温度增加都引起吸收边向长波方向移动, 导致在可见光区样品的吸收系数普遍增加, 该吸收属于本征吸收, 当光子能量 $h\nu > E_g$ 时, 电子由价带跃迁到导带, 引起强吸收, 吸收系数高达 $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 比未掺杂的 α -Si:H 膜高 1~2 个数量级. 这对用于太阳能电池的非晶硅材料是很有价值的.

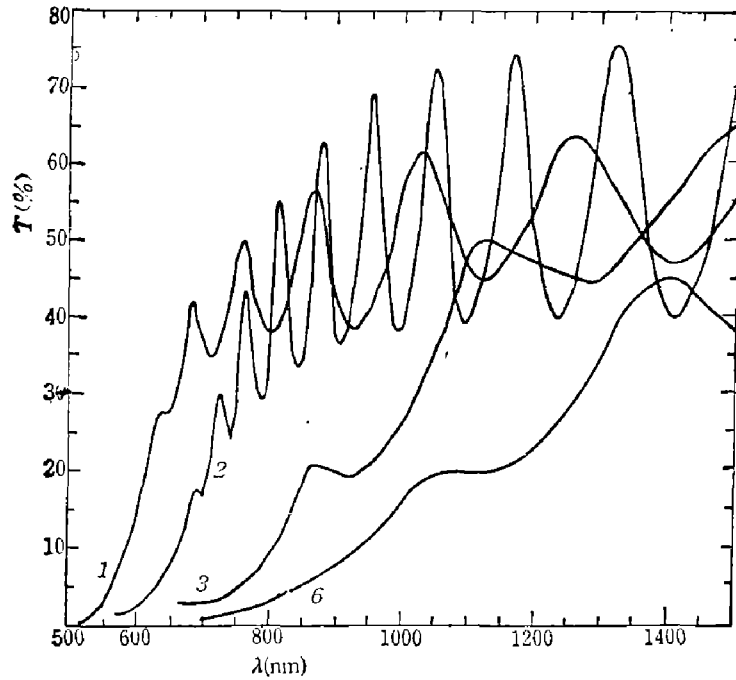


图 2 图 1 中样品 1, 2, 3, 6 的透射谱

Fig. 2 The transmission spectra of the samples 1, 2, 3, 6 shown in Fig. 1

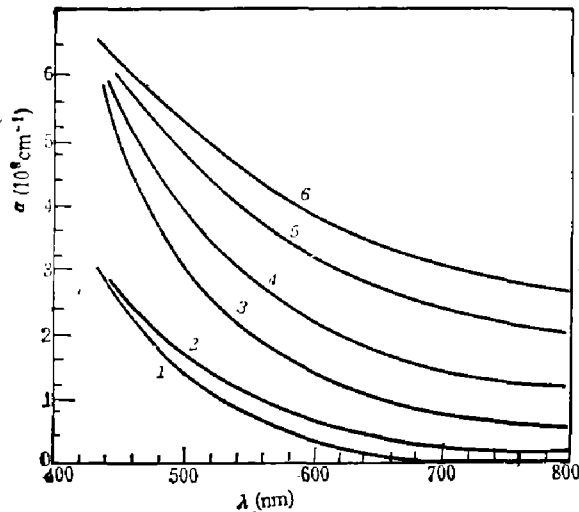


图 3 图 1 中各样品的吸收系数 α 与波长 λ 的关系
 Fig. 3 The wavelength dependence of the absorption coefficient α for the samples shown in Fig. 1

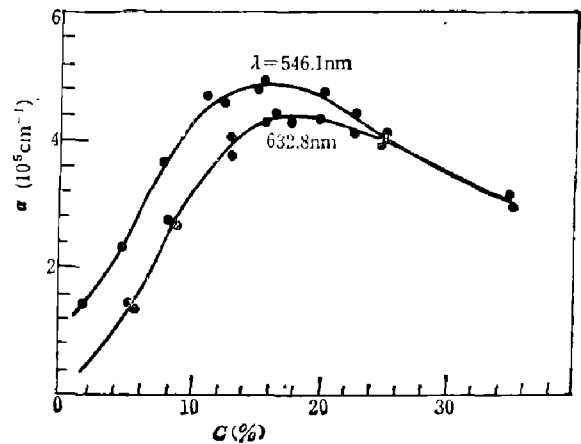


图 4 吸收系数 α 与样品中掺钇浓度 C 的关系
 Fig. 4 The dependence of absorption coefficient α on the concentration C of yttrium in the sample

图 4 中两条曲线的极大值分别在掺钇浓度 C 为 15%~18% 范围, 表明这一范围是最佳掺杂浓度。掺钇浓度高于这一范围, 导致样品的吸收系数减小。由于制膜条件对膜的性能影响很大, 以上的最佳掺杂浓度仅为大致参考范围。根据需要, 适当改变生长条件和掺钇浓度可得到满足要求的 α -Si:H(Y) 膜。由于稀土元素钇的化学性质复杂, α -Si:H(Y) 膜的微观机制尚不清楚, 最佳掺杂范围尚有待于进一步研究。

4 红外吸收谱

由文献 [6] 知 SiH_n 伸展模吸收约在 $2000\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 处, SiH_n 的弯曲模吸收约在 $850\sim 890\text{ cm}^{-1}$ 处, SiH_n 的摇摆模吸收在 640 cm^{-1} 附近.

图 5 是我们制备的部分样品的红外吸收谱, 由图可知, 在 2090 cm^{-1} 处有一吸收峰, 表示 SiH_2 的伸展模吸收; 在 630 cm^{-1} 处有一强的吸收峰, 表示 SiH_n 的摇摆模吸收; 在 $780\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 有一宽的吸收峰, 表示 SiH_n 的弯曲模吸收. 这表明我们的膜中不仅有 SiH , 还存在于 SiH_2 和 SiH_3 , 这与文献 [7] 所报道的一致. 样品 1 和 2 衬底温度相近, 掺钇样品 2 的 2090 cm^{-1} 的吸收峰和 630 cm^{-1} 的吸收峰较样品 1 弱, 表明掺钇使样品中 H 的含量减少. 样品 2 和 3 掺钇浓度相近而衬底温度不同, 样品 3 的 2090 cm^{-1} 和 630 cm^{-1} 吸收峰较样品 2 弱, 表明随衬底温度增加, $\alpha\text{-Si:H(Y)}$ 膜中 H 的含量减少. 由样品 1, 2 和 3 在 $780\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 的弯曲模吸收峰可以看出: 样品 1 和 2 有较明显的双峰, 表明低的衬底温度导致双峰, 这与文献 [7] 一致; 掺钇膜和未掺钇膜双峰高度的相对变化表明掺钇使 H 的存在形式发生变化; 衬底温度高的掺杂样品 3 的双峰消失, 成为较宽的带. 对掺钇浓度高的样品 5 和 6, 没有出现 $2000\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 的伸展模吸收峰, 位于 $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 的弯曲模吸收峰双峰消失, 成为较宽平的单峰, 峰值高于 630 cm^{-1} 吸收峰, 此时弯曲模吸收高于摇摆模吸收, 表明样品中 SiH_2 和 SiH_3 的比例增加.

对所有样品, 在 $420\sim 580\text{ cm}^{-1}$ 处均可观察到一些小的吸收峰, 且随衬底温度和掺钇浓

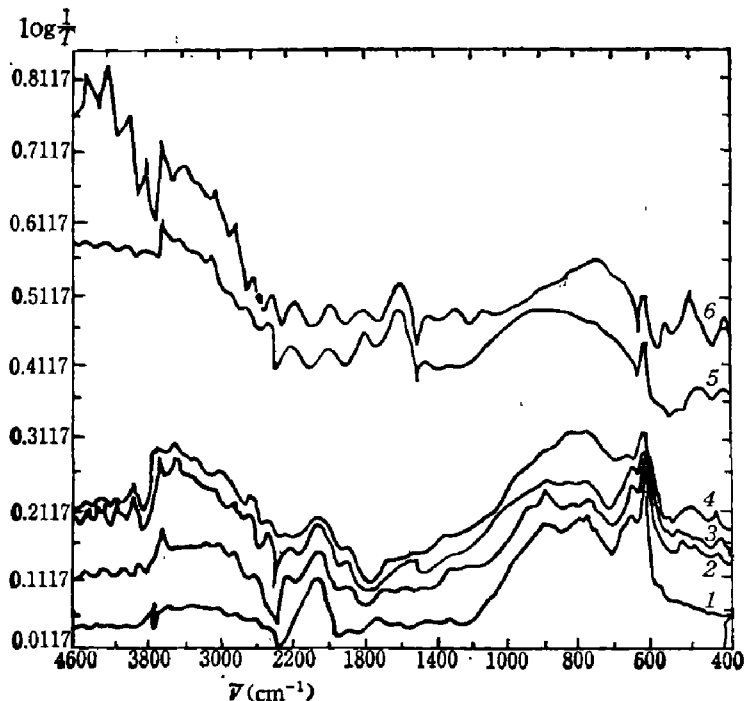


图 5 样品的红外吸收谱

Fig. 5 The infrared absorption spectra of the samples

- 1: $\alpha\text{-Si:H}$, $T_s \approx 150^\circ\text{C}$; 2: $T_s \approx 150^\circ\text{C}$, $C \approx 1\%$; 3: $T_s \approx 310^\circ\text{C}$, $C \approx 1\%$;
 4: $T_s \approx 250^\circ\text{C}$, $C \approx 3\%$; 5: $T_s \approx 250^\circ\text{C}$, $C \approx 13\%$; 6: $T_s \approx 220^\circ\text{C}$, $C \approx 15\%$

增度加而加强. 由文献[6]知 580 cm^{-1} 处的吸收峰是 SiH_2 的摇动振动吸收, 其它吸收峰可能是杂质吸收, 文献[1]报道的在导带 E_c 以下 $0.06\sim 0.07\text{ eV}$ 的杂质带正对应该范围内的吸收.

由图 5 可知随衬底温度和掺钇量增加, 样品在 2500 cm^{-1} 以上的波数范围吸收普遍增强, 直到 4000 cm^{-1} 后才开始下降, 这是能带带隙态内的电子吸收所致, 表明随掺钇量增加, 带隙态内的电子数目增多.

图中样品 5 和 6 在 1600 cm^{-1} 处有一弱吸收峰, 可能是 Y—H 键的伸展振动吸收. 因 Y 较 Si 重得多, Y—H 键的折合质量 $\mu_{\text{Y-H}}$ 较 Si—H 键的 $\mu_{\text{Si-H}}$ 大, 而键力常数 $K_{\text{Y-H}}$ 较 $K_{\text{Si-H}}$ 小, 由波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ 可知 Y—H 键伸展振动吸收峰对应波数较 Si—H 键的小, 所以 1600 cm^{-1} 处的吸收峰可能是 Y—H 键的伸展模吸收. 另外, 将样品 6 在 Ar 气氛中高温 (1060°C) 退火 20 min, 再测量它的红外吸收谱, 发现此峰已消失. 由文献[8]可知, 在 1000°C 时 Y 的氢化物分解, 可能是 Y—H 键破裂所致.

5 结 论

(1) 在 α -Si:H 中掺钇, 随掺钇浓度增加, 样品中氢的含量减少, H 的存在形式也发生变化, 导致样品的吸收边向长波方向移动, 光学带隙变窄, 可见光区的吸收系数普遍增加.

(2) 随衬底温度增加, α -Si:H(Y) 膜中氢的含量减少, 氢的存在形式发生变化, 使样品的吸收边向长波方向移动, 光学带隙变窄, 可见光区样品的吸收系数增加.

(3) 对于掺钇浓度较高的样品, 在 1600 cm^{-1} 处存在 Y—H 键伸展振动吸收峰, 在 $420\sim 520\text{ cm}^{-1}$ 范围可能有杂质吸收.

参 考 文 献

- 1 程兴奎, 赵文瑾, 戴国才. 物理学报, 1988; **37**(3): 481
- 2 张淑芝. 物理, 1989; **18**(2): 112
- 3 张淑芝, 魏爱俭, 邵秀娥 et al. 红外研究, 1988; **7**(4): 301
- 4 Seraphin B O. *Optical properties of Solids New Developments*, North-Holland: publishing company, 1976: 8
- 5 Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and polarized Light*, Amsterdam: North-Holland, 1977: 4
- 6 Brodsky M H, Manuel Cardona, Cuomo J J. *Phys. Rev.*, 1977; **B 16**(8), 3556
- 7 McGill J, Wilson J I B. *Thin Solid Films*, 1979; **58**(2): 397
- 8 Савицкий Е М. 白德忠译, 稀土金属合金. 北京: 国防工业出版社, 1965: 57

STUDY ON OPTICAL PROPERTIES OF α -Si:H FILMS DOPED WITH YTTRIUM

ZHANG SHUZHAI

(Department of Optics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

CHENG XINGKUI

(Department of Physics, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

Optical properties of α -Si:H(Y) films prepared by radio-frequency sputtering at different substrate temperatures and different concentrations of dopant yttrium have been studied by using the reflective null ellipsometric spectrometry in the visible region. The results are in good agreement with the transmission spectra. It can be found from the infrared absorption spectra that the hydrogen content and its existing form in the films depend on the deposition condition and the concentration of yttrium.

Key words: elliptical polarizing spectra, α -Si:H(Y), optical band gap.