

电子束蒸发 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的光吸收

甘润今 张仿清 张津燕 陈光华

(兰州大学物理学系, 兰州, 730000)

摘 要 本文研究了电子束蒸发的掺过渡金属元素 Cr 的非晶硅基薄膜 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 的光吸收特性. 研究表明, 这类薄膜的组分变化, 对近红外长波的吸收特性影响较大, $0.10 \text{ at. \%} < x < 2.0 \text{ at. \%}$ 的组分变化区, 是薄膜光吸收特性变化的灵敏区. 在研究的组分范围内, 薄膜的光学带隙随 Cr 组分的增大而变窄, 由 $1.50 \text{ eV} (x=0)$ 减小到 $0.84 \text{ eV} (x=10.0 \text{ at. \%})$. 薄膜对不同波长的入射波, 其吸收系数 α 有较大的变化, Cr 组分变化也影响到 α 的变化. 我们利用 Cody 等人的无序理论, 结合这类薄膜的 ESR 实验结果, 对光吸收的实验结果进行了分析讨论.

关键词 光吸收; 过渡金属; 非晶硅薄膜; 光学带隙; 悬挂键

中图法分类号 O472

0 引言

过渡金属元素掺入非晶硅半导体, 能使基质材料的电导率提高几个数量级^[1], 非晶硅中适量地掺入过渡金属, 会对非晶硅中大量存在的悬挂键产生补偿, 使材料的热稳定性得以改善^[2]. F. Beeler 等人对半导体硅中过渡金属杂质的研究表明^[3], 这类杂质起电子和空穴的有效无辐射复合中心作用, 产生很强的电子-声子耦合作用. 过渡金属原子有不满足的 $3d$ 电子壳层, $3d$ 电子极易与非晶硅网格缺陷产生互作用. 研究掺入过渡金属对非晶硅半导体材料的特性的影响, 是很重要的研究课题.

非晶硅半导体材料的光吸收特性是它的基本特性之一, 对于在非晶硅太阳能电池上有重要应用价值的非晶硅基合金薄膜材料, 如 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x\text{:H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$, 人们已进行了广泛而深入的研究. 研究表明, 当薄膜的组分变化, 制备工艺和条件不同时, 薄膜的微结构, 光学特性等会有很大的变化. 因此, 根据不同的应用需要, 可以制备出不同的光学带隙材料, 扩展了它的应用范围.

非晶硅薄膜材料的制备较简便, 易实现大面积, 它是一类很有使用潜力的材料. 在光学特性方面, 人们主要集中在非金属元素 N、C 等的 Si 基合金薄膜的研究. 我们注意到过渡金属离子被有效地用做激光材料的激活离子, 适量地掺入后, 基质材料的物理性能和光谱特性都会变化. Cr^{3+} 是很著名的激活离子, 将它掺入 $a\text{-Si}$ 薄膜中会对薄膜的光谱特性产生什么影响? 本文报导电子束蒸发制备的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的光吸收特性的实验研究结果.

1 样品制备和实验结果

本文1991年9月11日收到.

采用电子束共蒸发法制备各种组分的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜. 基质多晶硅和金属 Cr 粉均为高纯原料, 其纯度均在 99.999% 以上. 为使合金均匀, 先用机械方法将多晶硅碾成粉料, 然后按设计的原子比取用的两种粉料, 均匀混合. 镀膜前, 用缓慢加热方法使混合粉料熔合, 镀膜时, 控制淀积速度, 尽量使合金膜均匀生长. 薄膜淀积在清洁的玻璃片、铝箔及高阻 Si 片上, 分别用于变温电导, ESR, 红外和紫外吸收谱的测量. 薄膜淀积时, 衬底温度为 300°C , 真空度均为 2×10^{-4} Pa, 淀积速率控制在 0.2 nm/s 左右, 样品厚度约 $1 \mu\text{m}$. ESR 谱在 Bruker 200 D-SRC 设备上完成. 自旋密度 N_s , g 因子等 ESR 参数是通过与标样 $\text{LiF} \cdot \text{Li}$ ($g = 2.00229 \pm 0.00001$) 相比较而得到. 红外吸收谱在 500 X-Fourir Infrared Spectrometer 谱仪上完成, 测试波段为 400 nm 至 1500 nm .

我们知道, 当光束射入合金膜, 由于相互作用而交换能量, 光在薄膜内因光吸收而衰减, 光强的衰减遵从 Bouguer-Lambert 定律

$$I = I_0(1 - R)e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

式中 R 是薄膜的反射率, α 是吸收系数, x 是光进入薄膜的入射深度.

光吸收实验采用的样品的光透过率为

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)e^{-\alpha d}}{1 - R_2R_3 - e^{-\alpha d}[R_1R_2 + R_2R_3 - 2R_1R_2R_3]}, \quad (2)$$

式中 $R_1 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2$, $R_2 = \left(\frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}\right)^2$, $R_3 = \left(\frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1}\right)^2$, n_1, n_2, n_3 分别为空气、合金薄膜和普通玻璃的折射率, α 为合金薄膜的吸收系数, d 为膜的厚度. R_i ($i = 1, 2, 3$) 为界面的反射系数. 由薄膜的吸收光谱, 依据公式 (2), 计算出不同组分时的吸收系数 α 和入射光子能量 $\hbar\omega$, 结果表明它们之间符合 Tauc 等人表示出的关系:

$$\alpha(\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{\text{opt}})^2 \quad (3)$$

式中 $\hbar\omega$ 是入射光子的能量, $\alpha(\omega)$ 是薄膜对某一入射光的吸收系数, E_{opt} 是光学带隙, B 是与该合金材料性质有关的参数,

$$B = \frac{4\pi}{C} \frac{\sigma_{\text{min}}}{n_0 \Delta E} \quad (4)$$

式中 σ_{min} 是该材料的最小金属电导率. n_0 是薄膜的平均折射率, ΔE 是非晶材料的导带边和价带边尾态的大小.

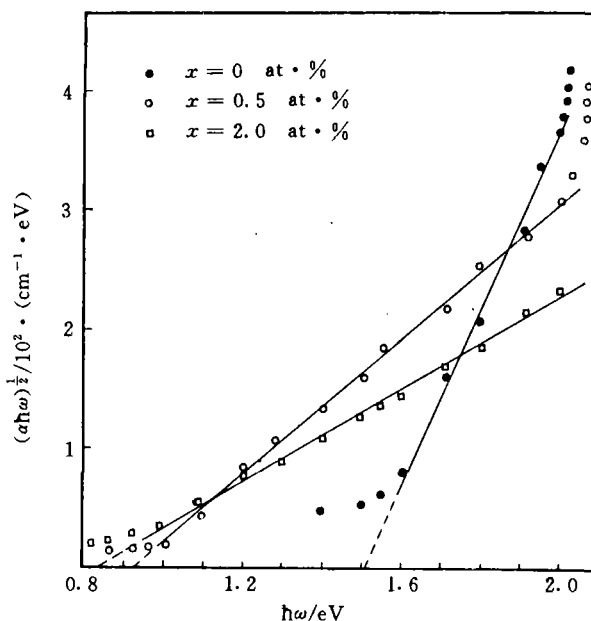


图1 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的 $(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}$ 与 $\hbar\omega$ 的关系曲线

取 a-Si_{1-x}Cr_x 薄膜的平均折射率和最小金属电导率分别为 $n_0 = 4.3$, $\sigma_{\min} = 200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 得到各种组分薄膜的 B 和 ΔE , 分别作为反映薄膜光吸收特性的参数与组分间的关系曲线, 如图1~图4. 从这些实验曲线, 得到以下结果:

(1) 由各实验曲线看出, 化学组分变化对薄膜的光吸收特性影响很大, 在 $0.01 \text{ at. \%} < x < 2.00 \text{ at. \%}$ 范围内, 光吸收参数的变化出现转折, 表明轻重掺杂情况下, 薄膜的微结构变化, 掺入的 Cr 对薄膜的特性影响不一, 掺入 0.50 at. \% 的 Cr 原子, 对膜的光学性能影响最为明显.

(2) 图2所示, 薄膜对不同能量的入射光其吸收系数大小不同, 对能量较大的入射光, 吸收系数较大, 且随组分 x 的变化不显著, 掺 Cr 量增加, 吸收系数增大. 能量小的入射光, 薄膜的吸收系数较小, 组分 x 变化使吸收系数变化明显, 在 $0.10 \text{ at. \%} < x < 1.0 \text{ at. \%}$ 的范围内, α 变小, 在 $x = 0.50 \text{ at. \%}$ 附近, α 出现转折. 实验表明掺入微量的 Cr 能较灵敏地改变薄膜的长波吸收特性, 吸收曲线出现较大的变化.

(3) 图3表示出薄膜的 E_{opt} 和 N_s 随组分 x 变化的关系. 掺入 Cr 使 E_{opt} 变小, 由 a-Si 的 1.50 eV 减小到 0.84 eV . N_s 随 x 变化特性, 反映出 Cr 原子进入非晶硅网格, 确实有饱和和 a-Si 膜中的悬挂键的作用. 微量掺入 Cr 时 ($x < 0.50 \text{ at. \%}$), N_s 随掺 Cr 量增大而减小, $0.50 \text{ at. \%} < x < 2.00 \text{ at. \%}$ 区段, N_s 随掺 Cr 量增大而增大, $x > 2.00 \text{ at. \%}$ 后, N_s 一直变小. 研究表明^[3], 过渡金属杂质在硅中以替位式和填隙式两种状态存在, 掺入杂质质量不同时, 两种状态的原子比例不同, 而以替位方式进入网格的杂质原子, 对基质的特性影响

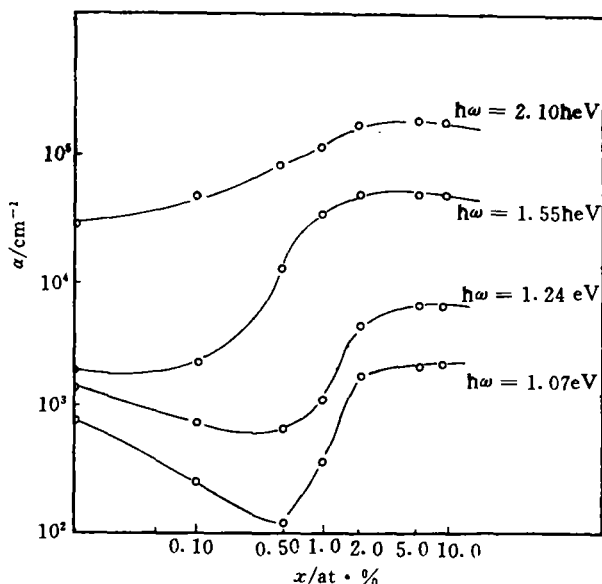


图2 a-Si_{1-x}Cr_x 薄膜对不同能量入射光的吸收系数随组分变化的关系曲线

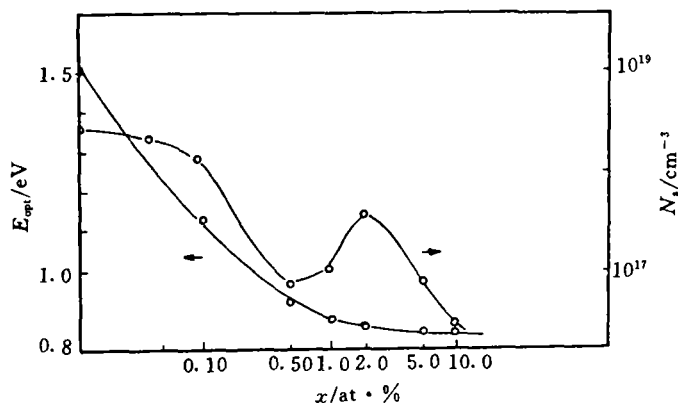


图3 a-Si_{1-x}Cr_x 薄膜的 E_{opt} , N_s 随组分 x 变化的关系曲线

明显. $x < 0.50$ at. % 的微量掺 Cr 的情况, Cr 原子以替位方式进入非晶硅网格是主要的, 在总的掺入 Cr 原子中占的比例大, 它能有效地补偿悬挂键使 N_s 明显减小, E_{opt} 也明显减小. $0.50 \text{ at. \%} < x < 2.00 \text{ at. \%}$ 区段, 掺入的 Cr 原子总量增多, 填隙式 Cr 原子增多, 替位式原子在原子总量中的比例下降, 掺杂作用下降, 填隙式原子开始结团, 表现出 N_s 在这一区段增大, E_{opt} 变化很小. $x > 2.00 \text{ at. \%}$ 后, Cr 原子大量结团, N_s 变小, E_{opt} 几乎不变.

(4) 图4表示出薄膜的 B 值和 ΔE 随组分 x 的变化关系, 在 $x = 1.0$ at. % 附近, B 取得最大值 7.50×10^5 , ΔE 为最小值 170 MeV . 这个实验结果也表明, 在微量掺入杂质的情况下, Cr 原子主要以替位方式进入非晶硅网格, 对薄膜的特性产生影响, 过多地掺入 Cr, 填隙式的 Cr 原子增多而结团, 出现所谓的“离子猝灭”效应^[4], 失去掺杂作用.

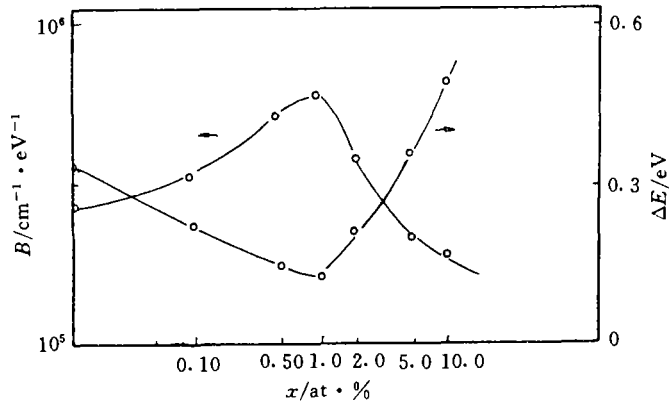


图4 a-Si_{1-x}Cr_x 薄膜的 B 值 ΔE 随组分 x 变化的关系曲线

2 讨论

实验结果表明, 电子束蒸发法制备的 a-Si_{1-x}Cr_x 薄膜的本征光吸收特性, 在一定的组分范围内, 与 Tauc 公式表示的吸收特性符合得很好. 人们对符合 Tauc 公式的非晶态半导体薄膜材料的光吸收边特性的深入研究表明, 非晶态材料中的无序状态是造成带边吸收特性的原因, 即非晶态中的亚带隙状态密度因无序而呈指数形式分布, 它们参与光吸收, 使吸收系数表现为指数变化的吸收特性. Cody 等人研究表明, 非晶半导体材料中的无序可分为热无序、组分无序、结构无序等, 它们可以线性无关地影响到它的光吸收特性, 表示为:

$$\begin{aligned} E_{opt} &= E_{opt}(0) - D(\langle U^2 \rangle_T - \langle U^2 \rangle_0 + \langle U^2 \rangle_x), \\ \Delta E &= K(\langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_x). \end{aligned} \quad (5)$$

Yamasaki 等人进一步得到描述非晶半导体材料光吸收边特性的表达式:

$$\begin{aligned} E_{opt} &= \Delta E(0) - Lq\omega_0 \left[\frac{x}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_0/RT) - 1} \right] \\ \Delta E &= \frac{\hbar\omega_0}{\sigma_0} \left[\frac{1+x}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_0/RT) - 1} \right] \\ x &= \langle U^2 \rangle_x / \langle U^2 \rangle_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Amer 还指出, 非晶态半导体材料中, 由无序引起的晶体场和应力的变化是 ΔE 变化的主要原因, 这种场和应力变化是由材料中的悬挂键缺陷所致, 通过对材料的自旋态密度 N_s 的测试, 可研究无序引起的场和应力变化特性. 对于 a-Si:H 薄膜, 表现出 $N_s \propto \exp(\Delta E/$

10 MeV)的关系,研究还表明,在室温范围内, ΔE 主要由材料的结构无序和组分无序决定。

$\Delta E, B, N_s$ 随组分 x 的变化表明(图3,4),这些参数变化符合 Cody, Yamasaki 等人揭示出的变化规律。 $x < 0.50$ at. % 时, Cr 以替位方式进入网格的几率大,它与 Si 原子键合,且能部分地补偿 Si 悬挂键,在一定程度上减小了材料的结构无序量,减小了因悬挂键缺陷诱导的场和应力, $N_s, \Delta E$ 减小, B 值增大。 $0.50 \text{ at. \%} < x < 2.00 \text{ at. \%}$ 范围, N_s 增大, B 值和 ΔE 出现转折,在 $x = 1.0$ at. % 附近, B 为最大值 7.5×10^5 , ΔE 为最小 170 MeV。这是因为随掺入 Cr 原子增多,填隙式原子增多,且开始结团, Cr 原子引入的组分无序量大大增加,组分无序增大的影响,较它对悬挂键的补偿使结构无序量减小对特性的影响大,总的效果使 B 减小, ΔE 增大。Cr 原子对悬挂键的补偿作用可采用一结构模型来说明^[5], Cr 原子的最外层电子 $3d^5 4s^1$, Cr^{3+} 离子的 3 个 d 电子成高自旋组合,占据 3 个 d 轨道,其余两个 d 轨道与外层的 s 和 p 轨道形成杂化, Cr 原子经 $d^2 sp^2$ 杂化形成一五配位的 $\text{Cr}(v)$ 原子。当 $\text{Cr}(v)$ 原子以替位原子的形式与带有悬挂键的 Si 原子键合,形成带 $\text{Cr}(v)$ 背键的 Si 悬挂键结构时,它的第五个杂化轨道与悬挂键成键,补偿了悬挂键。

$\text{a-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$ 薄膜的另一重要特性是它对不同波长的入射波的吸收系数差异较大,对 2.0 eV 以上的短波,吸收系数很大,组分变化对吸收系数影响较小,对 1.55 eV 以下的近红外长波,吸收系数较小,组分的变化对吸收系数有较灵敏的影响,如对 1.07 eV 的近红外长波, α 可由 $10^2 (\text{cm}^{-1})$ 增大到 $2.5 \times 10^3 (\text{cm}^{-1})$ 。我们认为,这是由于进入网格的替位式 Cr 原子,在近邻晶体场的作用下,自由 Cr^{3+} 离子的能级发生分裂,这些分裂能级间的光吸收,是近红外波段吸收变化灵敏的原因。按晶体场理论,过渡金属离子的电荷系统在配位体所产生的电场作用下,能级发生分裂,能级分裂的大小与配位体的特性有关,分裂值 $10D_q$ 约在 10^4 cm^{-1} 数量级,这此分裂能级参与光吸收,使薄膜的近红外吸收随组分 x 变化较明显。物质结构的理论表明, $10 D_q$ 值的大小与中心原子和配位体的性质有关,预计改善膜的制备方法和淀积条件,调整组分可以改变薄膜的近红外吸收特性。

3 结 论

实验研究表明,过渡金属 Cr 掺入 a-Si 薄膜,除能有效地改变薄膜的电导特性,补偿 a-Si 中的悬挂键,改善它的热稳定性外,另一个重要的作用是能有效地改变薄膜的光吸收特性。掺 Cr 使薄膜的 E_{opt} 变窄,对大于 1.55 eV 的波吸收系数较大,对小于 1.55 eV 的近红外长波,吸收系数小,且随 Cr 的掺入量而变化。Cr 原子以替位和间隙两种方式进入非晶网格,而非晶网格的结构松弛,有大量的缺陷和空洞存在,在淀积过程中,极易形成 Cr 原子团,出现“离子猝灭”,减弱掺杂效应。所以,随掺入条件,方式的不同,同一组分的 Cr 原子引入的结构无序度和组分无序度不尽相同,因而对薄膜的 B 值, $\Delta E, E_{opt}$ 的影响会不一样。应进一步研究提高过渡金属离子掺杂效率的实验方法。

参 考 文 献

- 1 Ovshinsky S R. On amorphous and liquid semiconductors. In Proc. 7th Intern Conf. University of Edinburg, 1977, 519~524
- 2 Dvurechenskii A V, Dravln I A, Ryazantsev I A. Transport phenomena in amorphous silicon doped by ion implantation of 3d metals. Phys Stat Sol (a), 1986, 95: 635~640
- 3 Beeler F, Andersen O K, Scheffler M. Theoretical evidence for low-spin ground states of early interstitial and late substitutional 3d transition-metal ions in silicon. Phys Rev Lett, 1985, 55 (14): 1498~1501
- 4 Sokrates T P. Defect in amorphous silicon. Phys Rev Lett 1986, 57 (23): 2979
- 5 Biegelsen D K. Hyperfine studies of dangling bonds in amorphous silicon. Phys Rev (b), 1986, 33 (5): 3006.

Optical Absorption of Electron Beam Evaporated a-Si_{1-x}Cr_x Films

Gan Runjing Zhang Fangqing Zhang jinyan Chen Guanghua

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730000)

Abstract The optical absorption properties of electron-beam-evaporated a-Si_{1-x}Cr_x films have been studied. The result shows that the variances of the content x in the films affect the optical absorption in the near infrared more sensitively than in the shorter wave. The sensitive region of the optical absorption is in 0.10 at, % < x < 2.0 at. % region. The optical band gap of the films narrows as the content x increases from 1.50 eV ($x=0$) to 0.84 eV ($x=10$ at. %) in investigated contents. The absorption factor α to incident light with different energy $\hbar\omega$ varies and is varied with the variance of the content x in the films obviously. The experimental result was analysed and discussed with Cody's disorder theory about a-Si film.

Key words optical absorption; transition metal; a-Si film; optical band gap; dangling bond