

# 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。研究结果表明, 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  $\alpha$  有较大的变化, Cr 组分变化也影响到  $\alpha$  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<sup>[1]</sup>, 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, 使材料的热稳定性能得以改善<sup>[2]</sup>。F. Beeler 等人对半导体硅中过渡金属杂质的研究表明<sup>[3]</sup>, 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  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ,  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ , 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。 $\text{Cr}^{3+}$ 是很著名的激活离子, 将它掺入 a-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, 村底温度为 300°C, 真空度均为  $2 \times 10^{-4}$  Pa, 淀积速率控制在 0.2 nm/s 左右, 样品厚度约 1 μm。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 LiF: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 1 500 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,  $\alpha$  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

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

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,  $\alpha$  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  $\alpha$  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:

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

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,

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

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

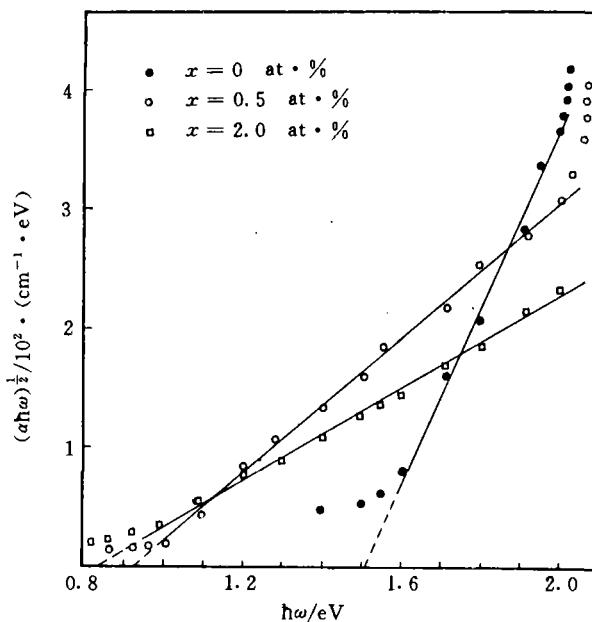


图 1  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Cr}_x$  薄膜的  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  与  $\hbar\omega$  的关系曲线

取 a-Si<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 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  $\Delta E$ , 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 at. % <  $x$  < 2.00 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 at. % <  $x$  < 1.0 at. % 的范围内,  $\alpha$  变小, 在  $x = 0.50$  at. % 附近,  $\alpha$  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  $E_{\text{opt}}$  和  $N_s$  随组分  $x$  变化的关系. 掺入 Cr 使  $E_{\text{opt}}$  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 a-Si 膜中的悬挂键的作用. 微量掺入 Cr 时 ( $x < 0.50$  at. %),  $N_s$  随掺 Cr 量增大而减小,  $0.50$  at. % <  $x$  <  $2.00$  at. % 区段,  $N_s$  随掺 Cr 量增大而增大,  $x > 2.00$  at. % 后,  $N_s$  一直变小. 研究表明<sup>[3]</sup>, 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, 两种状态的原子的比例不同, 而以替位方式进入网格的杂质原子, 对基质的特性影响

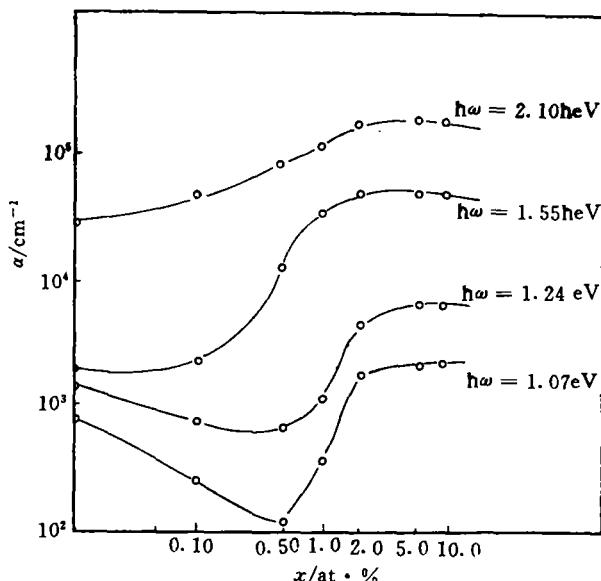


图2 a-Si<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 薄膜对不同能量入射光的吸收系数随组分变化的关系曲线

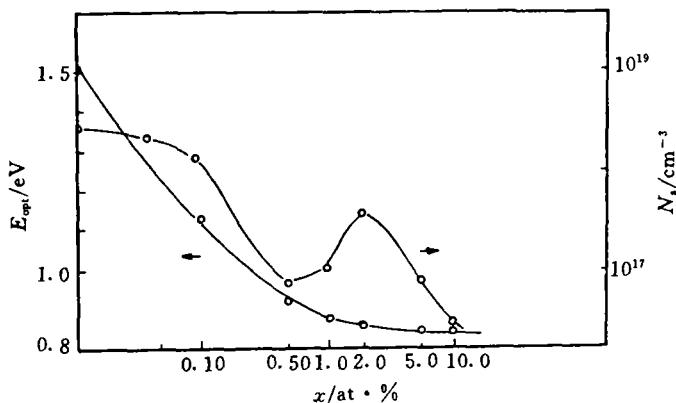


图3 a-Si<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 薄膜的  $E_{\text{opt}}$ ,  $N_s$  随组分  $x$  变化的关系曲线

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。 $0.50$  at. %  $< x < 2.00$  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。 $x > 2.00$  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  $\Delta E$  随组分  $x$  的变化关系, 在  $x = 1.0$  at. %附近,  $B$  取得最大值  $7.50 \times 10^5$ ,  $\Delta E$  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<sup>[4]</sup>, 失去掺杂作用。

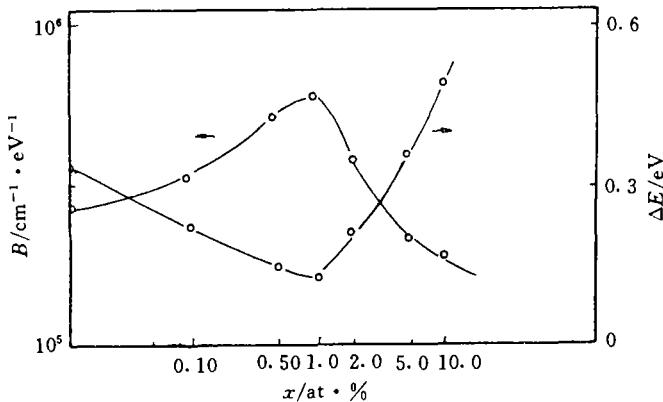


图4 a-Si<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 薄膜的  $B$  值  $\Delta E$  随组分  $x$  变化的关系曲线

## 2 讨 论

实验结果表明, 电子束蒸发法制备的 a-Si<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 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:

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

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:

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

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  $\Delta E$  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。

ΔE, B, N, 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.,ΔE 减小,B 值增大。0.50 at. %<x<2.00 at. % 范围,N, 增大,B 值和 ΔE 出现转折,在 x=1.0 at. %附近,B 为最大值  $7.5 \times 10^5$ ,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<sup>[5]</sup>,Cr 原子的最外层电子  $3d^54s^1$ ,Cr<sup>3+</sup>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  $d^2sp^2$  杂化形成一五配位的 Cr(v) 原子。当 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 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。

a-Si<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 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<sup>3+</sup>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  $10D_g$  约在  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  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<sub>g</sub> 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<sub>opt</sub> 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,ΔE, E<sub>opt</sub> 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 Ediaburgh, 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 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  $\alpha$  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