

GDa-Si 的光性研究*

江任荣 项颂光 王晓 冀党 李惠珍

(中山大学)

(南开大学)

无定形硅(a-Si)在制造大面积的廉价太阳能电池方面有着光明的前景。特别是用硅烷分解的辉光放电工艺(GD),由于在工艺过程中引入了氢而降低了局域态密度,使得所制备的GDa-Si更具有实用意义,而成为廉价太阳能电池商品生产的主要工艺。为了提高GDa-Si太阳能电池的转换效率和降低生产成本,对其光学性质进行深入的研究是很有意义的。

对于溅射工艺制备的a-Si,前人曾分别用椭圆偏振光谱法^[1]、吸收光谱法^[2]及透射、反射光谱法^[3]进行过研究。本工作采用椭圆偏振光谱法^[4-6],在紫外-可见光区测量GDa-Si的折射率 $n(\lambda)$ 、消光系数 $\alpha(\lambda)$ 、介电常数虚部 $\epsilon_2(\lambda)$ 、吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 等,以及它们与衬底材料和衬底温度的关系。同时还测定了单晶硅和溅射的无定形硅以作比较。

1. 实验装置与样品的制备

实验装置是采用我们设计生产的TPP-1型椭圆偏振光谱仪^[7-9]。仪器的工作波长范围是2600~8600 Å, 椭圆参数的测量精密密度是 $\phi_{n-1} \leq 0.05^\circ$ 、 $\Delta\sigma_{n-1} \leq 0.1^\circ$ 、准确度误差 $\leq \pm 3\%$, 起偏器和检偏器的读数精度为 0.01° , 入射角的读数精度为 0.1° 。仪器采用旋转检偏器的光度法工作,起偏器固定在 45° 的方位角上。测量时,对应某一波长,测出光电流的极大值 I_{\max} , 极小值 I_{\min} 以及对应检偏器方位角 Q_{\min} 。计算出椭圆参数 ϕ 、 Δ 。当被测样品的膜厚度远大于光的透入深度时,根据菲涅尔公式和椭圆参数的定义式导出 ϕ 、 Δ 与 n 、 k 的关系式:

$$n^2 = k^2 + \sin^2\varphi_1 \left[1 + \frac{\tan^2\varphi_1 (\cos^2 2\phi - \sin^2 2\phi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin^2 \phi \cos \Delta)^2} \right] \quad (1)$$

$$k^2 = \frac{\sin^2\varphi_1 \tan\varphi_1 \sin 4\phi \sin \Delta}{2n(1 + \sin^2 \phi \cos \Delta)^2} \quad (2)$$

式中的 φ_1 为入射角。不断改变工作波长,可测得 $n-\lambda$ 、 $k-\lambda$ 关系。因为介电常数虚部 ϵ_2 和吸收系数 α 与 n 、 k 有如下的关系:

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4)$$

也可同时获得 $\epsilon_2-\lambda$ 、 $\alpha-\lambda$ 关系。

* 本文1984年11月收到。本工作得到中国科学院科学基金的资助。

主要的样品是采用分解硅烷的辉光放电工艺制备。有N型单晶硅、K₉玻璃和不锈钢三种不同衬底，选用200℃和270℃二种不同的衬底温度。制备前预抽真空 8×10^{-2} 托，原料配比为10%的硅烷 + 90%的氩，原料流量10ml/分，射频功率为10W，反应室的气压1托左右，最后所得到的无定型硅膜的厚度约1.5 μ m。为了进行比较，我们还测量了溅射工艺制备的a-Si，它的制备条件是：N型单晶硅衬底，用高纯氩气做工作气体，工作室压强 5×10^{-2} 托，阳极电压3.5kV。所得的无定型硅膜厚约1.5 μ m。

2. 结果与讨论

测量时的入射角 ϕ_1 选用70°。测量前样品都用有机溶剂与去离子水清洗、烘干。

图1是实验得到的 ϵ_2 - λ 关系曲线，图中列出N型单晶硅、溅射工艺制备的无定形硅和辉光放电工艺制备的无定形硅三种样品的测量结果。单晶硅的 ϵ_2 - λ 曲线出现双峰，主峰在2900Å附近，次峰在3600Å附近，与前人^[9]的工作相符（峰值的高度略有差别，这是由于我们的样品带有天然氧化硅膜引起的）。而两种不同工艺制备的无定形硅样品的 ϵ_2 - λ 曲线都只出现一个扁平的峰值，在3600Å附近，与单晶硅的次峰位置相近。两曲线的形状相似，变化平缓，远没有单晶硅那样陡变。我们在测量高剂量（形成非晶的剂量）的离子注入硅时，同样出现这种结果。

可以认为这种扁平单峰是无定形硅的基本特征之一，这种特征在实际工艺生产上可能存在着一定的实用意义，它对非晶硅结构质量的鉴别检测方面有一定的参考价值，比电子衍射方法简便。

图2是K₉玻璃衬底的GDa-Si的n- λ 图。从图中可看到，在小于3500Å的短波区，两种不同温度衬底的样品的曲线很相近。随着波长的增加就逐步分开，衬底温度高的向上移动，衬底温度低的向下面移动。衬底温度200℃的样品曲线峰值在4800Å附近，高度为4.00。270℃的样品峰值位置在5000Å附近，高度为4.27。两者的曲线形状平缓，峰值远没有象单晶硅那么明显。

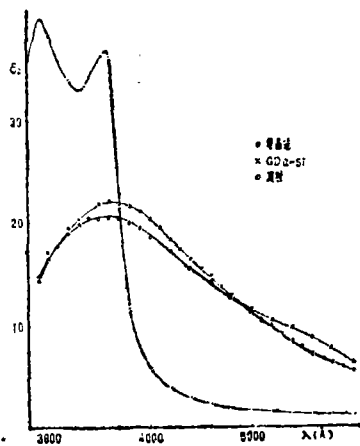


图1 单晶硅和无定形硅的 ϵ_2 - λ 关系曲线

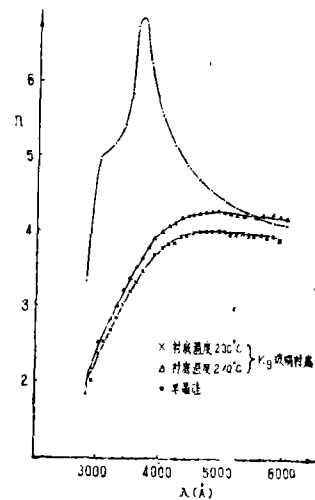


图2 K₉玻璃衬底的GDa-Si和单晶硅的n- λ 图

图3是N型单晶硅衬底上的GDa-Si的 $n-\lambda$ 图。图中也列出了两种不同衬底温度样品的测量结果。从图中可看到它与图2的变化规律相似，衬底温度低的样品的峰值位置略有向短波方向移动的倾向。

可以认为 $n-\lambda$ 曲线随着样品的衬底温度升高而向上移动是与GDa-Si膜中的氢的含量有关的。唐樑^[10]在用热释放法测定GDa-Si中的氢含量的工作中已经明确地指出：GDa-Si中的氢的总含量随淀积时衬底温度的升高而单调下降。可见在我们的样品中，270℃衬底的样品比200℃衬底的样品其无定形硅膜的含氢量要低，在红外吸收光谱实验中也说明了这一点。文献[1]指出溅射a-Si的 $n-\lambda$ 曲线，随着工作气体中氢气压力比的增加（即氢含量的增加）而向下移动，其峰值位置也略向短波方向移动。这恰好与图2、图3的结论吻合。

图4是三种不同衬底的GDa-Si的 $n-\lambda$ 图，除衬底材料外，其它条件保持一样。显然，衬底材料对GDa-Si的膜的结构等方面的性质是会有影响的，而光学常数又是一个相当敏感的参数，在 $n-\lambda$ 关系曲线中也应该有所反映。至于其物理内容，有待进一步研究。

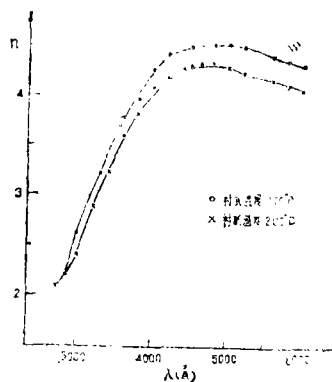


图3 N型单晶硅衬底GDa-Si的 $n-\lambda$ 图

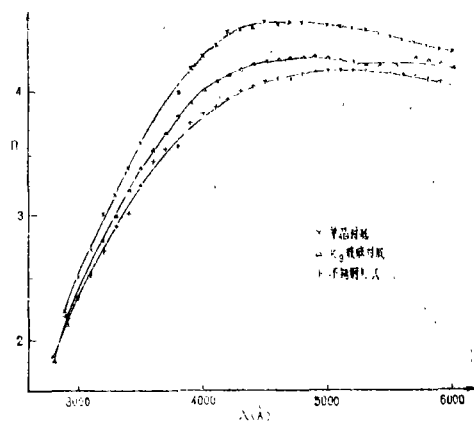


图4 不同衬底的GDa-Si的 $n-\lambda$ 关系曲线

图5是N型单晶硅衬底GDa-Si的 $\alpha-\lambda$ 关系曲线。可看到衬底温度高的样品的曲线向上移动，这也与无定形硅膜的含氢量有关。

图6是K₉玻璃衬底GDa-Si的 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系图。在a-Si的高吸收区(波段)，它有以下关系^[11]：

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2 \quad (5)$$

这里B是常数， E_0 称为光学能隙。从 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线线性部分的延长线与 $h\nu$ 轴的交点可求得 E_0 。我们由图6中得到衬底温度为200℃和270℃的样品的光学能隙分别是1.65eV和1.59eV，即光学能隙 E_0 随衬底温度升高而下降，这与文献[3]中的结论是一致的。光学能隙的这种变化是和无定形硅中氢含量有关的。

由于适量的氢的存在，可使a-Si的悬挂键得到饱和，导致了局域态密度降低，从而提高了光电导。下面我们将讨论由于衬底温度变化导致了无定形硅膜中氢含量的变

化, 进而引起局域态密度变化的情况。

在a-Si的指数关系吸收区(波段)中, 带尾和扩展带中, 由于局域态之间载流子跃迁引起的光子吸收有如下的关系^[11]:

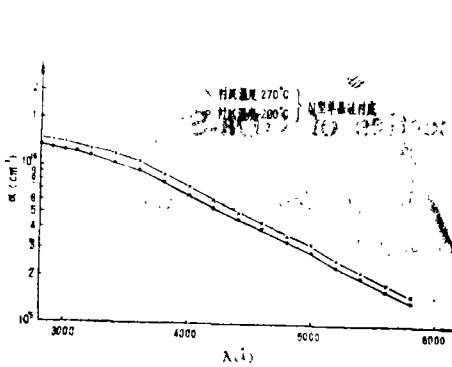


图5 N型单晶硅衬底GDa-Si的 α - λ 曲线

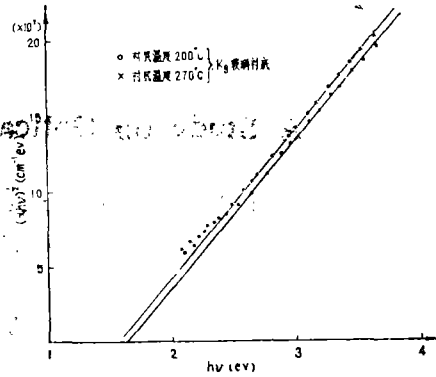


图6 K₉玻璃衬底GDa-Si的 $(ahv)^{1/2} \sim hv$ 关系曲线

$$\alpha(h\nu) = \frac{\pi^{5/2} \cdot e^2 \cdot h \cdot g_c(E_f) \cdot V_{\text{cell}} \cdot N_s \cdot \exp(h\nu/E_f)}{m^2 \cdot c \cdot n \cdot h\nu} \cdot P_a^2 \quad (6)$$

上式中 $g_c(E_f) = 4\pi(2m/n^2)^{3/2} \cdot E_f^{1/2}$ 代表自由电子密度。 P_a 是无定形硅中载流子的动量, 用Davis和Mott^[12]的假设, 可以近似地表示为: $P_a^2 = V_{\text{cell}} / V(E) \cdot P_c^2 \approx P_c^2 \approx (h/a)^2$, a 是晶格常数(令 $a \approx 5.43 \text{ \AA}$)。 E_f 是一个常数, 与材料本身的性质有关, 可由 $\ln(\alpha) \sim hv$ 关系曲线的斜率来求得。 n 是折射率, V_{cell} 是晶体原胞的体积。 N_s 是代表光学禁带中全部局域态浓度。只要我们把实验中获得 $\alpha(h\nu)$ 、 n 和 E_f 与其它有关参量值代入(6)式, 便可求得 N_s 。

我们对K₉玻璃衬底的GDa-Si样品的 N_s 进行估算, 得到衬底温度200°C和270°C的样品分别为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。这结果表明, 衬底温度高的样品的局域态密度 N_s 比较高, 这也与氢的含量有关。

参 考 文 献

- [1] 陈树光、江任荣、莫党, 光学学报, 4(1984), 2, 149.
- [2] J.T.LUE, et al., *Solid-State Electronics*, 25(1982), 10, 1011.
- [3] 廖显伯等, 第三届全国非晶态材料和物理学术讨论会文摘, 1982, 176.
- [4] 莫党、叶贤京, 物理学报, 30(1981), 10, 1287.
- [5] 莫党、陈树光、林树汉、叶贤京、江任荣, 中山大学学报(自然科学版), 1982, 1, 35.
- [6] D.E.Aspnes, *Optical Properties of Solids New Development*, Amsterdam, North-Holland Pub.Co., 1976, 801.
- [7] 江任荣、陈树光、莫党, 分析仪器, 1982, No6, 28.
- [8] 江任荣、陈树光、叶贤京、莫党, 仪器仪表学报, 4(1983), 4, 440.

- [9] G.E.Jellison et al., *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 5, 3745.
[10] 唐標, 第三屆全國非晶態材料和物理學術討論會文摘, 1982, 108.
[11] J.Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, London, Plenum, 1974, 159.
[12] E.A.Davis et al., *Phil. Mag.*, 22(1970), 903.

A Study on Optical Properties of GDa-Si

Jiang Renrong Xiang Songguang Wang Xiao Mo Dang
(Zhongshan University)
Li Huizhen
(Nankai University)

Abstract

The optical properties of GDa-Si have been measured with TPP-1 spectroscopic ellipsometer. The relations for $n-\lambda$, $\alpha-\lambda$, $\epsilon_2-\lambda$, and the optical band gap E_0 , the gap state density N_s of GDa-Si have been obtained. The results are as follows: 1) In a wavelength range from 2800Å to 6000Å, there is only a peak in the $\epsilon_2-\lambda$ curve for amorphous silicon, but there are two peaks in the $\epsilon_2-\lambda$ curve for single crystalline silicon. 2) The $n-\lambda$ curve and the $\alpha-\lambda$ curve for GDa-Si shift upward with the substrate temperature increasing. 3) The optical band gap E_0 for GDa-Si decreases and the gap state density N_s for GDa-Si increases with the substrate temperature increasing.