

利用光声光谱研究掺硫非晶硅 薄膜的吸收特性

周斌和 董绵豫 郭建刚
(浙江大学 物理系, 杭州)

提 要

本文考虑到薄膜样品表面的多次反射, 从理论上推导了光声信号的表达式。对 α -Si:H 薄膜和掺硫 α -Si:H 薄膜随入射光波长变化的吸收系数曲线进行了测定, 并获得了光学带隙与掺硫浓度的关系。

关键词: 掺硫 α -Si:H 薄膜的光声光谱(PAS)。

一、引 言

非晶硅薄膜作为一种新的能源材料近几年来在物理性质的探索和技术发展两个方面又取得了较大的进展。杂质和缺陷的存在直接影响了非晶硅的电学性质和热稳定性, 同时对其结构也有影响。所以随之而来的测试技术的灵敏性和可靠性也就显得很重要了。用荧光、电导率、光电导、电子自旋共振和电容技术来研究缺陷有它们的局限性, 而用通常的透射和反射技术对薄膜($1\mu\text{m}$)样品进行测试时, 可靠的吸收系数最低只能测到 $50\sim 100\text{cm}^{-1}$, 因为非晶硅的局域态电子向导带跃迁的吸收系数比它小得多, 所以用这种方法进行测试就显得很不可靠。而既简单又灵敏的光热偏转法^[1]与光声光谱法^[2]就显示了优越性。本文以 RG 理论^[3]为基础推导了多次反射的光声信号表达式并测试和分析了 α -Si:H 和掺硫 α -Si:H 薄膜($<1\mu\text{m}$)样品的光声光谱。光吸收系数低于 10cm^{-1} 。

二、理 论

利用斩波光周期性地加热气体光声池中的薄膜样品, 使样品表面及表面附近的介质(空气)周期性地发生温度变化从而产生压力波。把 RG 理论推广到薄膜领域, 考虑到样品表面的多次反射可得出光声信号 $Q(\beta)$ 的表达式如下^[2]:

$$Q(\beta) = \frac{E}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s l)} \cdot \{ (b+1)[(r-1) - r_2^2 \exp(-2\beta l)(r+1)]\exp(\sigma_s l) - (b-1)[(r+1) + r_2^2 \exp(-2\beta l)(1-r)]\exp(-\sigma_s l) + 2[(b-r) + (b+r)r_2^2]\exp(-\beta l) \}. \quad (1)$$

$$\text{其中 } E = \frac{\beta I_0 \nu P_0 t_1^2}{2\sqrt{2} K l_0 a_0 T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2) [1 + r_1^2 r_2^2 \exp(-2\beta l) - 2r_1 r_2 \exp(-\beta l) \cos(2\sigma l)]}$$

在高 β 区, 因 $\exp(-\beta l) \neq 0$, 光声信号 Q 趋于饱和值 Q_s 。在低 β 区, 因 $\exp(-\beta l) \approx 1 - \beta l$, 又 $\exp(\pm \sigma_s l) \approx 1$, 故 $Q(\beta)$ 与 β 成正比关系。于是薄膜样品的归一化光声信号可近似取为

$$q(\beta) = \frac{Q(\beta)}{Q_s} = \frac{1 + r_2^2}{1 - r_1^2 r_2^2} \beta l, \quad l \ll \mu_s, \mu_B \quad (2)$$

由上式看出归一化光声信号与样品的热学性质无关。式中 r_1^2 , r_2^2 分别为气体与样品之间, 样品与衬底之间的反射率, β 为样品的吸收系数, μ_s 为热扩散长度, μ_B 为光吸收长度。

三、实验结果与分析

三种非晶硅薄膜样品是用高频辉光放电的方法制成的, 衬底材料是普通的硅酸盐玻璃。样品的成分见表 1。

Table 1 Composition of sample

sample number	atom				
	Si%	O %	S %	H %	H ₂ S/SiH ₄ %
1	85.94	0.40	0.00	13.66	0
2	75.97	1.13	4.00	18.90	14.9
3	80.70	1.18	2.23	15.89	2.5

样品 1, 2, 3 的掺杂量 (H₂S/SiH₄) 分别为 0.0%, 14.9%, 2.5%。其厚度分别为 0.65 μm , 0.65 μm , 0.68 μm 。为便于比较, 三个样品的淀积条件相同: 衬底温度为 235°C, 淀积功率 20 W, 气体流速 3.9 SCCM, 气体压强 2.5 Torr。

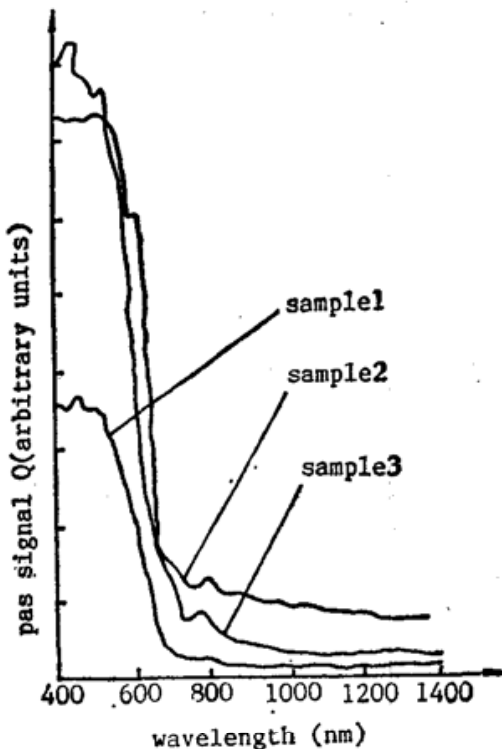


Fig. 1 Photoacoustic spectra both from undoped and s-doped α -Si:H films as a function of wavelength

图 1 的光声信号 Q 随入射光波长的变化曲线是在 PAR Model-6001 光声光谱仪上做的, 选用的斩波频率为 40Hz, 实验结果扣除了玻璃衬底产生的影响。把图 1 中每个波长对应的光声信号 Q 对最大的光声信号归一化得归一化光声信号 q , 利用公式 (2) 求出 β 。画出 $\beta \sim h\nu$ 及 $(\beta h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 的曲线图。公式 (2) 中的 r_1^2 由实验测得, 约 25%, 此处忽略了 r_1^2 随波长的变化, 因为在低吸收区反射率与波长关系很小。

$r_2^2 = (n_{\text{玻}} - n_{\alpha\text{-Si}})^2 / (n_{\text{玻}} + n_{\alpha\text{-Si}})^2$, 玻璃衬底折射率 $n_{\text{玻}} = 1.52$, 高频辉光放电制备的非晶硅样品的折射率 $n_{\alpha\text{-Si}}$ 随衬底温度及波长而变^[4]。

图 2 表明的吸收系数曲线与非晶硅光吸收理论相符, 大致包含三个区域: 高吸收区 (带与带之间的吸收), 中间态吸收区 (带尾态吸收) 和低吸收区 (能隙中

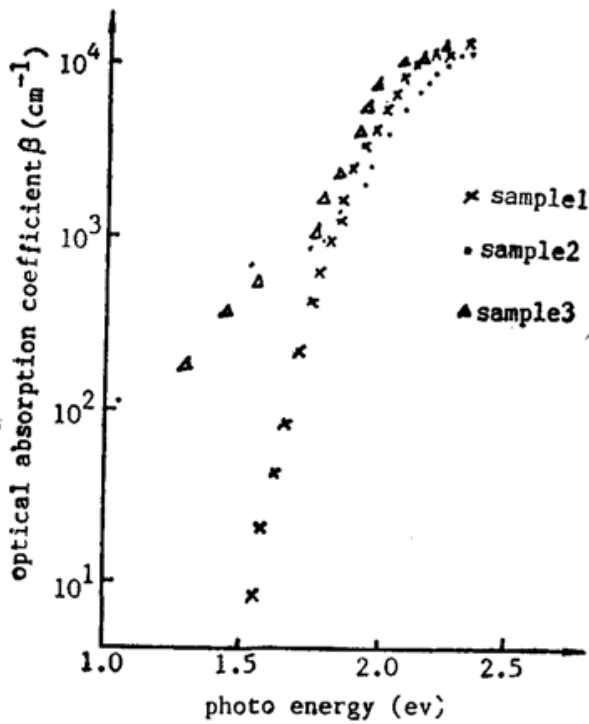


Fig. 2 Optical absorption spectra of undoped and s-doped α -Si:H films

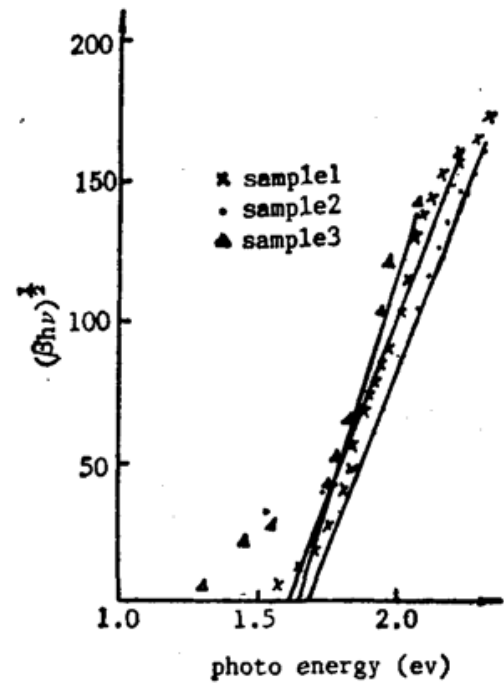


Fig. 3 An influence on band gap when s-doped

局域态电子向导带的跃迁吸收)。在低吸收区,掺硫的浓度越高,吸收曲线尾巴“翘”得越高,这是由于硫的掺杂使得 α -Si:H 中引进了大量的非辐射复合中心的缺陷态所造成的,它们直接影响材料的光电性能。这一点可由我们得到的光电性能测量结果加以证实,即随着硫的掺入薄膜的光电导和暗电导很快减小。另外也可由我们观察到掺硫 α -Si:H 中的荧光峰的消失得到验证。

图 3 表明,在 高能区, $(\beta h\nu)^{1/2} \propto h\nu - E_g^k$ 。曲线的截距就是光学带隙 E_g^k 。样品 1, 2, 3 的光学带隙分别为 1.64 eV, 1.71 eV, 1.67 eV。随着掺硫量的增大,光学带隙也增大,这可能是由于 Si—S 键有较强的键合能的结果。

四、结 论

1. 由归一化光声信号公式求出的光声吸收谱符合非晶硅光吸收理论。在以普通玻璃为衬底的情况下测得的不掺硫非晶硅吸收系数低至 10 cm^{-1} , 若衬底改用石英则本底吸收可更低,测试灵敏度还可以提高。

2. 掺硫非晶硅的光学带隙及带尾吸收随着掺硫量的增加而增大。随着掺杂、退火温度,衬底温度的变化可了解非晶硅薄膜的能态和结构特征。

3. 利用归一化光声信号测试样品吸收特性时不需要了解样品的热特性参数。鉴于测试灵敏度比较高,故光声光谱是一种有效的研究手段。

参 考 文 献

- [1] Waaren B. Jackson, Nabil M. Amer; *Phys. Rev. B*, 1982, **25**, No. 8 (Apr), 5559~5562.
- [2] S. Yamasaki *et al.*; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, **20**, No. 9 (Sep), 1665~1668.
- [3] A. Rsenwaig, A. Gersho; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 1 (Jan), 64~69.
- [4] P. J. Zanzucchi, C. R. Wronski *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, No. 12 (Dec), 5227~5236.

Photoacoustic spectral study on absorption properties of s-doped α -Si:H films

ZHOU BINHE, DOU MIYU AND GUO JIANGANG,
(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

(Received 4 January 1989)

Abstract

We have theoretically derived the photoacoustic signal of thin films taking the multiple reflection effect into account. Photoacoustic absorption spectra of α -Si:H and s-doped α -Si:H films were measured. The relation between the optical band gap and density of the doping sulphur was obtained.

Key words: photoacoustic absorption spectra of s-doped α -Si:H films