

氢化非晶硅薄膜的光谱椭偏研究

何 剑¹ 李 伟² 徐 睿¹ 郭安然¹ 祁康成¹ 蒋亚东²

(¹ 电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054
² 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘要 氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜在微电子和光电子工业中有着重要的应用,而椭偏分析技术是一种重要的薄膜表征手段。利用椭偏测量技术并采用 Tauc-Lorentz(TL)模型和 Forouhi-Bloomer(FB)模型,从不同角度对比研究了 a-Si:H 薄膜的结构和光学特性。分析结果表明,用两种不同模型得到的 a-Si:H 薄膜厚度、粗糙层厚度以及光学常数并不一致,由 TL 模型得到的薄膜厚度更接近扫描电镜(SEM)测量的结果,粗糙层厚度更接近原子力显微镜(AFM)测量结果对应的经验值。结合已发表的文献,分析发现膜厚差异主要来自于模型对薄膜光学参数的不同描述,而光学参数的差异是由于模型推导过程中的不同假设和数学处理产生的。

关键词 薄膜;椭偏分析;Tauc-Lorentz 模型;Forouhi-Bloomer 模型

中图分类号 TB133 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1031001

Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Film

He Jian¹ Li Wei² Xu Rui¹ Guo Anran¹ Qi Kangcheng¹ Jiang Yadong²

¹ School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

² State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

Abstract Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin film is a technologically important material in microelectronic and optoelectronic industry, and ellipsometry is one of the important thin film characterization tools. The effects of different optical models including Tauc-Lorentz (TL) model and Forouhi-Bloomer (FB) model on the structural and optical results of a-Si:H thin film in ellipsometry analysis are investigated. It is indicated that the measured thin film thickness, roughness and optical constants using different models are inconsistent. The thin film thickness from TL model is closer to the one from scanning electron microscopy (SEM) and the roughness is more comparable to the empirical value corresponding to atomic force microscopy (AFM) result. Combining the published references, it's found that the varied thin film thickness and roughness are due to the different optical descriptions. Meanwhile, under the condition of different mathematical processing and assumption, the difference between optical constants from FB model and TL model appears.

Key words thin films; ellipsometry characterization; Tauc-Lorentz model; Forouhi-Bloomer model

OCIS codes 240.2130; 240.0310; 240.6490

1 引 言

氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜是一种重要的半导体材料,它具有光吸收率高、带隙可调、可大面积低温沉积以及制备工艺与半导体技术兼容等突出优点,因而被广泛用于各种光电子器件中,例如太阳

能电池^[1]、红外探测器^[2-3]和平板显示^[4]。由于非晶网络结构的复杂性和氢原子成键模式的多样性,对 a-Si:H 薄膜结构的准确认识和薄膜性质的确切了解,是非晶半导体研究领域的一大难题。同时, a-Si:H 是非晶半导体研究中一个典型的理论模型。a-

收稿日期: 2013-04-08; **收到修改稿日期**: 2013-05-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(ZYGX2012YB024)

作者简介: 何 剑(1985—),男,博士研究生,主要从事半导体薄膜材料方面的研究。E-mail: drhejian@gmail.com

导师简介: 李 伟(1960—),男,博士,教授,主要从事半导体薄膜材料、电子元器件和传感器等方面的研究。

E-mail: wli@uestc.edu.cn (通信作者)

Si:H 薄膜的电导率随着光照时间的增加而衰减到一个恒定值,通过 200 °C 左右的退火处理,电导率又恢复到初始状态,这种光致衰退现象被称为 Staebler-Wronski(SW)效应^[5],是阻碍 a-Si:H 薄膜进一步器件化应用的最大障碍。然而,目前对 SW 效应的解释还存在极大的争议。此外,在 a-Si:H 薄膜的红外吸收谱中,位于 2080 cm⁻¹附近的吸收峰的起源至今还没有统一的认识。Brodsky 等^[6-7]认为它是 SiH₃ 与 SiH₂ 和 SiH₁ 吸收峰的叠加,Pollard 等^[8-9]则分别认为它是 SiH₂ 与链状结构(SiH₂)_n 和簇化 SiH₁ 吸收峰的叠加。由此可见,对 a-Si:H 薄膜结构和性质的深入认识,是一个亟待解决的课题。

众所周知,材料的光学特性与其本身的原子排列、成键特性、光学跃迁、电子结构、声子行为等物理性质直接相关。椭圆测量技术是表征薄膜光学特性的有效手段之一,具有测量精确、非破坏性、简便易行、能实时监控以及分析多层膜结构等优点。对椭圆参数的分析常采用的方法有两种:1) W-by-W (Wavelength-by-wavelength) 方法,物质的光学常数并不依赖于具体的模型,其致命的缺点在于得到的光学常数可能不连续,而且测得的薄膜厚度没有一致性;2)用一定的色散模型描述待测样品的光学常数,通过数据拟合确定色散模型中的拟合参数,进而得到随波长连续变化的光学常数,这也是目前普遍采用的椭圆分析方法,又叫光谱椭圆法。如果采用光谱椭圆法进行椭圆分析,其前提是需要明确薄膜材料所服从的色散关系。为此,针对不同的材料体系,各种色散模型被提出来了。目前,对非晶半导体薄膜而言,使用较广泛的色散模型有两种:Forouhi-Bloomer (FB) 模型^[10] 和 Tauc-Lorentz (TL) 模型^[11]。最近,Laidani 等^[12]在对非晶碳(a-C)薄膜的椭圆分析中发现,由 FB 模型和 TL 模型分别得到的光学常数并不一致。这一实验现象在 a-Si:H 薄膜的椭圆分析中是否也会出现,目前还没有相关报道。因此,本文研究了这两种不同色散模型在椭圆测量过程中对 a-Si:H 薄膜光学特性表征的差异,为光谱椭圆技术在非晶半导体薄膜的深入研究提供参考。

2 椭圆基本理论

一束光线以一定角度入射到某一薄膜表面时,

通过测量反射光或透射光偏振态的变化可确定出薄膜的厚度和光学参数。因此,椭圆光谱可以由 Ψ 和 Δ 两个参数表达出来。考虑反射测量情况时,这两个参数由下式确定:

$$\tan \Psi = |r_p| / |r_s|, \quad \Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}, \quad (1)$$

r_p, r_s 分别代表反射光中 p 和 s 偏振光的菲涅耳反射系数,是薄膜复折射率 $N = n + ik$ 和厚度 d 的函数; δ_{rp}, δ_{rs} 分别代表反射光中 p 和 s 偏振光的相位。由测量到的 Ψ 和 Δ , 薄膜的介电函数可以从下式得到:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_0 \sin^2 \phi_0 \left[1 + \tan^2 \phi_0 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right], \quad (2)$$

其中 ϕ_0 和 ϵ_0 分别为光束入射角和真空介电函数, $\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta)$ 。

在光谱椭圆测量过程中,为了得到精确的测量结果,除了要建立适当的光学模型以外,还要选择适合于被测薄膜材料的色散模型。对于 a-Si:H 薄膜而言,使用较多的是 FB 模型和 TL 模型。FB 模型是 Forouhi 和 Bloomer 于 1986 年针对非晶态半导体薄膜,利用量子力学理论并结合 Kramers-Kronig 关系而提出的^[10]。在此模型中,薄膜的消光系数 $k(E)$ 和折射率 $n(E)$ 分别由下式给出:

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad (3)$$

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C}, \quad (4)$$

其中:

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right),$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right],$$

$$Q = \frac{\sqrt{4C - B^2}}{2}.$$

因此,薄膜的光学参数随光子能量的变化由包括材料光学第一带隙 E_g 在内的 5 个参数 $[A, B, C, E_g, n(\infty)]$ 决定。

1996 年, Jellison 等^[11] 基于 Tauc 联合态密度和洛伦兹振子模型,提出了另一个用于描述非晶态薄膜色散关系的色散模型,即 TL 模型。在此模型中,薄膜的介电函数虚部 ϵ_2 被表达为

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{ACEE_0}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \frac{(E - E_g)^2}{E^2} & \text{for } E > E_g, \\ 0 & \text{for } E \leq E_g \end{cases}, \quad (5)$$

介电函数实部 ϵ_1 可以通过 Kramers-Kronig 关系确定：

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\tau \epsilon_2(\tau)}{\tau^2 - E^2} d\tau, \quad (6)$$

其中 P 表示积分的柯西主值。同样，薄膜的光学参数由 $[A, C, E_0, E_g, \epsilon_1(\infty)]$ 5 个参数决定。

椭偏分析中的最佳拟合程度由均方误差 (MSE) 函数来判定, 其数学表达式为

$$f_{\text{MSE}} = \frac{1}{2N - M} \sum_1^N [(\Psi_m - \Psi_c)^2 + (\Delta_m - \Delta_c)^2], \quad (7)$$

其中 N 为 (Ψ, Δ) 点对的数目, M 为拟合参数个数, Ψ_m, Δ_m 为椭偏参数实测值, Ψ_c, Δ_c 为椭偏参数计算值。当 MSE 的值达到最小时, 拟合就达到最佳程度。

3 实验过程

a-Si:H 薄膜通过等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 分解纯硅烷 (SiH_4) 的方法制备在 K9 玻璃上。放入腔体前, 基片依次用去离子水、丙酮和无水乙醇各超声清洗 15 min, 沉积时基片温度保持 250 °C, 加热源为钨灯, 射频功率为 15 W, 沉积气压为 60 Pa, SiH_4 流速为 40 sccm (sccm 为标准状态下 1 mL/min), 沉积时间为 10 min。

为了确定薄膜样品处于非晶状态, 对 a-Si:H 薄膜样品进行了拉曼分析, 测量仪器为 JY-HR800 型拉曼光谱仪。测量过程中, 为了避免激光诱导薄膜晶化, 激光功率被设定为 2 mW。薄膜表面粗糙度用 SPA400 型原子力显微镜 (AFM) 测量, 断面图像

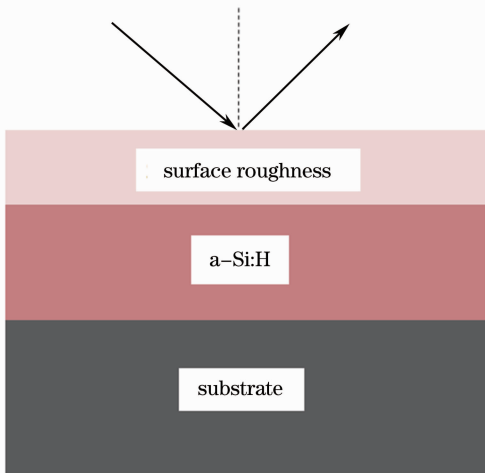


图 1 椭偏测试中光学模型结构示意图

Fig. 1 Schematic view of optical model during the ellipsometry analysis

用 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 测量得到。椭偏测量采用德国 SENTECH 公司 SE850 型光谱椭偏仪, 测量波长范围为 300~760 nm。测量过程中建立的光学模型如图 1 所示, 它由表面粗糙层、体材料层和基片三层组成。表面粗糙层采用 Bruggeman 有效介质近似模型 (EMA), 其中空隙率固定在 50%。

4 结果与讨论

拉曼散射强度对材料中原子排列的有序度很敏感, 因此拉曼光谱是一种分析材料结构的重要手段。图 2 给出了 a-Si:H 薄膜的拉曼光谱。典型的 a-Si:H 薄膜拉曼光谱包含 4 个振动模式: TO (Transverse-optical) 模式, TA (Transverse-acoustic) 模式, LA (Longitudinal-acoustic) 模式, LO (Longitudinal-optical) 模式。在拉曼光谱中, 这 4 个振动模式可以通过高斯分峰处理得到。其中位于 150 cm^{-1} 附近的 TA 模式正比于非晶网络中二面角的波动, 与原子排列的中程有序度有关^[13]; 位于 300 cm^{-1} 和 410 cm^{-1} 附近的 LA 和 LO 模式起源于非晶网络结构中的配位缺陷^[14]; 位于 480 cm^{-1} 附近的 TO 模式是 a-Si:H 薄膜拉曼光谱中最为独特的特征峰, 起源于原子排列的短程序, 即硅原子的四面体结构。在晶体硅中, TO 峰位于 520 cm^{-1} , a-Si:H 薄膜的 TO 峰位置偏离 520 cm^{-1} 越远, 则说明其键角偏离 109°28' 的晶体硅键角越大。从图 2 中可以看到, a-Si:H 薄膜的 TO 峰位 ω_{TO} 为 477 cm^{-1} , 其半峰全宽 Γ_{TO} 为 53.9 cm^{-1} , 这说明采用的薄膜的确属于非晶态, 并没有出现任何晶化迹象。

如图 3 所示, 测量了 a-Si:H 薄膜样品的椭偏谱, 并分别利用 FB 模型和 TL 模型进行数据拟合, 拟合

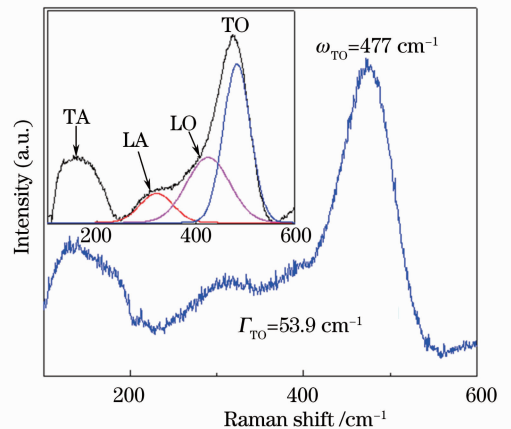


图 2 a-Si:H 薄膜的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of a-Si:H thin film

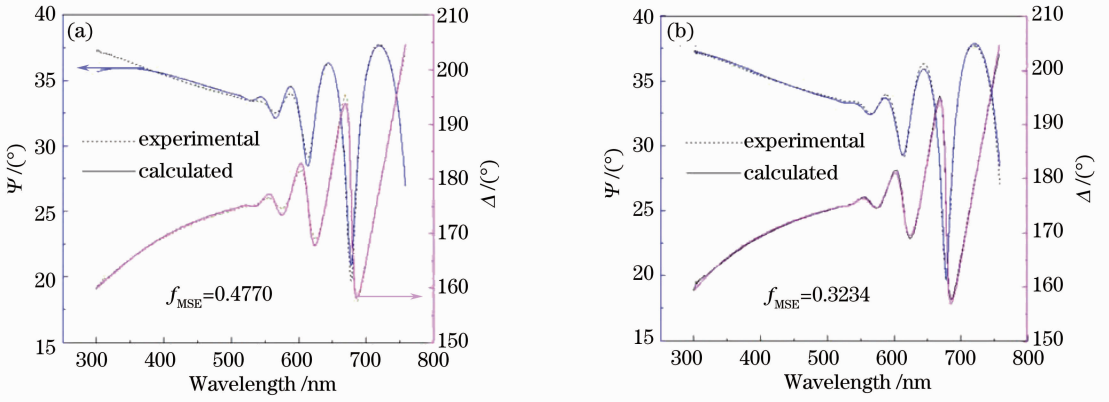


图 3 a-Si:H 薄膜的椭圆光谱以及利用(a) FB模型和(b) TL模型的拟合结果, 虚线是测量值,实线是拟合值

Fig. 3 Calculated (solid line) and experimental (dotted line) ellipsometry spectra of a-Si:H thin film. The calculated spectra are obtained by (a) FB model and (b) TL model, respectively

参数的值如表 1 所示。从图 3 中可以看到,选用 FB 模型时,计算值与测量值 Δ 拟合较好,但在紫外区,计算值与测量值 Ψ 有较大的偏离,其 $f_{MSE} = 0.4770$;选用 TL 模型时, Δ 和 Ψ 计算值与测量值之间的拟合都比较好,其 $f_{MSE} = 0.3234$ 。在很多实际应用的场合,薄膜厚度是一个十分重要的物理量,尤其是在微机电系统(MEMS)工艺中,对薄膜厚度表征的准确性直接影响到器件的性能。在测量结果中,用 FB 模型和 TL 模型测得的膜厚分别为 518.12 nm 和 527.12 nm。然而 SEM 断面测试结果(如图 4 所示)表明薄膜膜厚为 528 nm。考虑到 TL 模型对椭圆参数的拟合优于 FB 模型,可以认为,用 FB 模型得到的 a-Si:H 薄膜厚度误差要大于用 TL 模型时的误差。由椭圆理论可知,薄膜的真实厚度可以表示为

$$d = f(n, d_1) = md_{01} + d_1 = \frac{m\lambda}{2\sqrt{n^2 - n_1^2 \sin^2 \phi_1}} + d_1, \quad (8)$$

式中 n, n_1 分别为薄膜折射率测量值和表面粗糙层折射率测量值; m, d_{01} 分别为周期数和周期厚度; λ, d_1 分别为光波波长和一个周期内的厚度值; ϕ_1 为入射光束经表面粗糙层折射后的入射角。可以看出,薄膜的厚度值与其本身的折射率有很大的关系。另外,采用两种模型得到的 a-Si:H 薄膜表面粗糙度 d_s 分别为 3.73 nm 和 3.25 nm。然而,如图 5 所示,利用 AFM 测得薄膜表面 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 面积范围内的粗糙度 d_{rms} 为 1.98 nm。据 Koh 等^[15]报道,薄膜材料的 d_{rms} 和 d_s 之间存在 $d_s = 1.5d_{rms} + 0.4 \text{ nm}$ 的关系,由此等式计算得到的 d_s 为 3.37 nm,这个值更接近从 TL 模型得到的 3.25 nm。但这并不能说明 TL 模型

对表面粗糙度的表征更准确,因为在 Koh 等^[15]的研究中,其研究对象是 a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜,上述关系对 a-Si:H 薄膜不一定成立。根据(8)式可知,粗糙层的厚度也应与其折射率有关。然而,由 Bruggeman 有效介质理论可知,表面粗糙层的折射率也取决于薄膜体层的折射率。因此,提取了 a-Si:H 薄膜在两种不同情况下的折射率曲线,如图 6 所示。从图中可以发现,采用 FB 模型和 TL 模型得到的 a-Si:H 薄膜折射率曲线并不相同,两个折射率曲线在 3.4 eV 以上的差距相对较小,而在 3.4 eV 以下的差距较大。因此,上述 a-Si:H 薄膜厚度测量值之间的差距可能部分来自于折射率之间的差距。对于折射率之间的差距,可以从 FB 模型和 TL 模型原始的推导过程的角度来考虑。在 FB 模型和 TL 模型的推导过程中,为了简化量子理论分析,分别进行了一些假设,假设之一就是电子跃迁矩阵元看作常数。在 FB 模型中^[10],假设电子在光学跃迁过程中坐标矩阵元的平方 $R^2(E)$ 为常数;然而,在 TL 模型中^[11],则假设平均动量矩阵元的平方 $P^2(E)$ 为常数。这是两个不同的假设,因为 $R^2(E)$ 和 $P^2(E)$ 之间有如下关系:

$$P^2(E) = \frac{m^2 E^2}{\hbar^4} R^2(E), \quad (9)$$

其中, m 为电子质量。Jackson 等^[16]利用测量得到的 a-Si:H 介电函数以及导带态密度和价带态密度,通过解卷积的方法发现, $R^2(E)$ 在 3.4 eV 以下基本保持恒定。不难发现,测量得到的折射率之间的差异,是由于两种模型中对光学跃迁矩阵元不同简化方法而产生的。

表 1 a-Si:H 薄膜的椭圆拟合结果以及介电函数的二次拟合结果

Table 1 Fitting results of a-Si:H thin film in the ellipsometry analysis and the dielectric function

Model	$\epsilon_1(\infty)$	$n(\infty)$	E_g/eV	E_0/eV	A	B	C	d /nm	d_s/nm
FB	/	2.35	1.50	/	0.97	6.30	11.40	518.12	3.73
TL	0.44	/	1.65	3.61	187.34	/	2.10	527.12	3.25
FB _{TL2}	/	0	1.37	/	1.67	6.56	13.11	/	/
FB _{TL1}	/	1.71	0.83	/	0.77	7.01	14.26	/	/
TL _{FB2}	/	/	1.75	3.47	192.09	/	2.08	/	/
TL _{FB1}	1.63	/	1.96	3.42	299.99	/	2.50	/	/

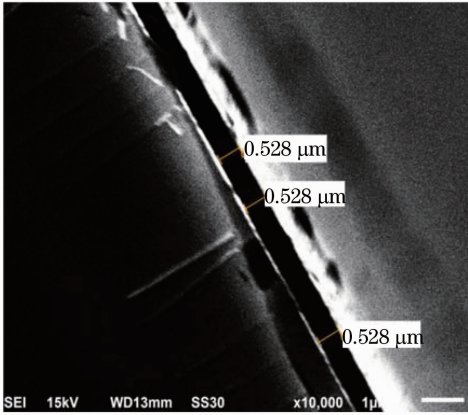


图 4 a-Si:H 薄膜的 SEM 断面图

Fig. 4 SEM cross section of a-Si:H thin film

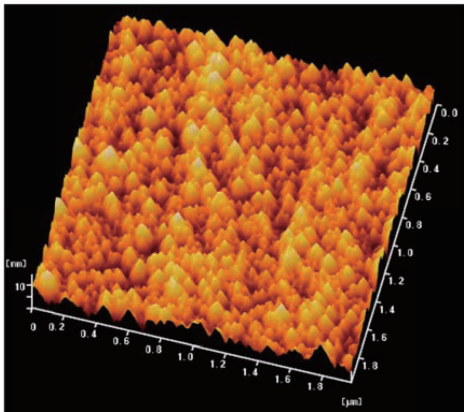


图 5 a-Si:H 薄膜的三维 AFM 表面粗糙度

Fig. 5 Three-dimensional AFM surface roughness of a-Si:H thin film

材料对入射光场的电学线性响应特性取决于其本身的介电函数,因此介电函数是描述材料光电特性的另一个重要物理量。如图 7 所示,提取了 a-Si:H 薄膜的介电函数。从图 7 中可以看出,相对于 c-Si 介电函数谱而言,a-Si:H 薄膜介电函数最显著的变化是 Hove 奇点的消失以及峰宽的增加。这是因为非晶网络不具有平移对称性,波矢 k 的本征量子态不再是晶体场中的 Bloch 态,因此在其中发生的光学跃迁不受动量守恒的限制。图 7 表明,分别由 FB 模型和 TL 模型得到的 a-Si:H 薄膜的介电函数谱

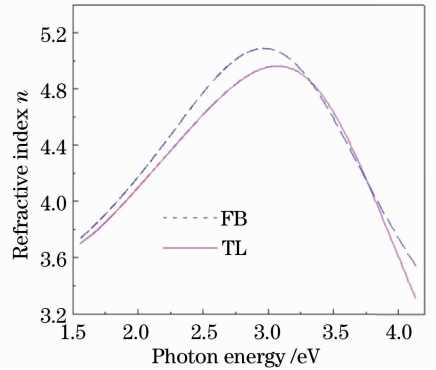


图 6 a-Si:H 薄膜的折射率

Fig. 6 Refractive index of a-Si:H thin film

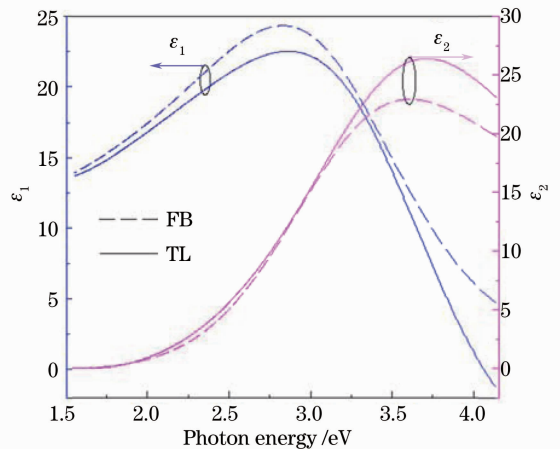


图 7 基于 FB 模型(虚线)和 TL 模型(实线)测得的 a-Si:H 薄膜介电函数

Fig. 7 Dielectric function of a-Si:H thin film based on FB model (dotted line) and TL model (solid line)

并不一致,不论是峰位还是峰高,都有较大的差异,这类似于 Laidani 等^[12]在 a-C 中观察到的结果,相对于 TL 模型得到的结果,由 FB 模型得到的介电函数实部和虚部的峰位都出现了红移。而且,随着能量的增加,两组曲线的差异逐渐加大。这可能源自于 FB 模型和 TL 模型不同的收敛特性,观察这两种模型的表达式,并利用 $\epsilon_2 = n^2 - k^2$ 这一关系可以发现,当 $E \rightarrow \infty$ 时,FB 模型的 $\epsilon_2 \rightarrow n(\infty)^2 - A^2$,而 TL 模型的 $\epsilon_2 \rightarrow 0$ 。另一个值得注意的不同点在于用这

两种模型得到的光学能隙 E_g 的差异,用 FB 模型得到的 a-Si:H 薄膜光学能隙(1.50 eV)小于用 TL 模型得到的数值(1.65 eV)。从 FB 模型的表达式可以看出,当光子能量 $E < E_g$ 时, $k(E) \neq 0$, 而且 Forouhi 等^[10]在推导 FB 模型的表达式时只考虑了带间吸收,并没有考虑非晶半导体的隙态吸收,这就意味着电子的带间跃迁在 $E < E_g$ 时也发生了,并造成了测量到的 a-Si:H 薄膜光学能隙的差异。因此,就这一点而言,FB 模型在物理意义上存在着一定的矛盾。

由于两个色散模型中的参数并不一样,为了有一个统一的比较标准,采用最小二乘法,利用 FB 模型对由 TL 模型得到的介电函数进行二次拟合,对其实部和虚部的拟合分别用 FB_{TL1} 和 FB_{TL2} 表示。在拟合过程中,为了得到全局最优解,采用了 Levenberg-Marquardt 算法,其拟合结果如图 8(a) 和表 1 所示。从图 8 中可以看到,FB 模型对 TL 模型得到的介电函数拟合得近乎完美,其残差平方和

R 为 0.07。然而,从对 ϵ_2 拟合得到的参数值与对 ϵ_1 拟合得到的参数值并不一致。这主要是由于 ϵ 在复平面内的解析特性使得其实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 符合 Kramers-Kronig 关系,但这一关系只有在同一模型得出的数据之间才成立。另一小部分原因可能来自于两种模型在处理 Kramers-Kronig 关系中柯西主值积分时方法的差异。在 FB 模型中 $n(E)$ 值的计算是采用留数定理得到的,而 TL 模型中 $\epsilon_2(E)$ 的值是采用数值计算得到的近似解。单从对 ϵ_2 的拟合结果来看,由 FB 模型和 TL 模型得到的曲线的 B 值分别为 6.30 eV 和 6.56 eV,而 B 值的 1/2 对应于材料的 Penn 能隙 E_{Penn} ^[12]。据相关报道^[17],c-Si 的 E_{Penn} 大约为 4.8 eV,利用 FB 模型和 TL 模型测得的 a-Si:H 薄膜 E_{Penn} 分别为 3.15 eV 和 3.28 eV,均低于 4.8 eV。由于 E_{Penn} 代表成键态和反键态之间的距离,因此 a-Si:H 薄膜 E_{Penn} 的降低应被归因于 Si-Si 键的弱化。

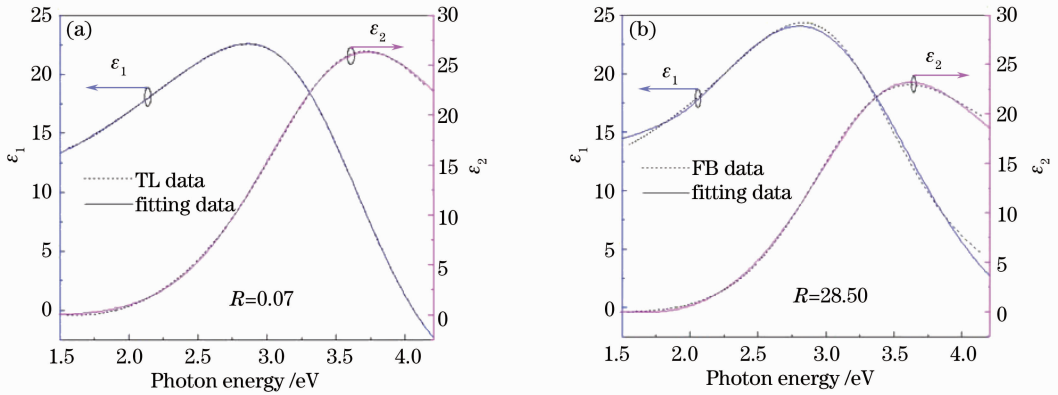


图 8 介电函数的二次拟合结果。(a)利用 FB 模型拟合 TL 数据;(b)利用 TL 模型拟合 FB 数据

Fig. 8 Quadratic fitting results of dielectric function. (a) Use FB model to fit TL data; (b) use TL model to fit FB data

采用上述同样的拟合方法,利用 TL 模型拟合来自 FB 模型中的介电函数。对其实部和虚部的拟合分别用 TL_{FB1} 和 TL_{FB2} 表示,其拟合结果如图 8(b) 和表 1 所示。结果表明,TL 模型并不能很好地拟合来自 FB 模型的介电函数谱,其 $R=28.50$ 。这说明从数学描述的角度,FB 模型对介电函数的拟合能力优于 TL 模型。

FB 模型与 TL 模型的共同点在于,均假设非晶半导体在带边附近的电子能态密度具有抛物能带特性。导带态密度 $N_c(E)$ 和价带态密度 $N_v(E)$ 分别可以表示为

$$N_c(E) = N_{c0}(E - E_c)^{1/2}, \quad (10)$$

$$N_v(E) = N_{v0}(E_v - E)^{1/2}, \quad (11)$$

其中 $N_{c0}(E)$ 和 $N_{v0}(E)$ 分别为系数, E_c 和 E_v 分别为导带边和价带边。由于非晶半导体中的电子跃迁过程只遵循能量守恒,而不服从动量守恒,因此其介电函数虚部可以表示为^[17]

$$\epsilon_2 = \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 a^3 P^2(\omega) \int N_v(E) N_c(E + \hbar\omega) dE, \quad (12)$$

其中 m 和 e 分别为电子质量和电荷, $\hbar\omega$ 和 a^3 分别为光子能量和原子体积, $P(\omega)$ 为上文提到过的动量矩阵元。因此,由得到的介电函数谱,通过数值计算可以得到 a-Si:H 薄膜中带边附近的态密度分布。由于 a-Si:H 网络结构的无序性,无法确定出电子跃迁时初态和末态的波函数,进而无法计算 $P(\omega)$ 的具体值,通常是利用已有的实验数据,通过解卷积的方

法获得经验值。在计算过程中,采用了 Jackson 等^[16]得到的结果。同时,固定 E_v 在 $E=0$ 的位置,使 $E_c = E_v + E_g$ 。如图 9 所示,FB 模型描述的 ϵ_2 所对应的带边能态密度小于 TL 模型描述的 ϵ_2 所对应的带边能态密度,这是由于 TL 模型描述的 ϵ_2 的振幅大于 FB 模型描述的 ϵ_2 的振幅。由于吸收系数 $\alpha = 4k\pi/\lambda$,因此通过测量到的 k 值可以得到 a-Si:H 薄膜吸收曲线。根据 Tauc 理论,抛物能带假设的直接结果是 Tauc 作图时的曲线具有线性特征^[18],从图 10 的内插图中可以看到,由 FB 模型得到的 a-Si:H 薄膜 Tauc 曲线的线性区大于由 TL 模型得到的结果。而且,从图 9 的内插图可以发现,相对于 TL 模型而言,计算的 ϵ_2 值与 FB 模型测量到的 ϵ_2 符合更好。这在一定程度上表明,以抛物能带模型为计算基础,FB 模型更自洽。如图 10 所示,利用 TL 模型测量到的 a-Si:H 薄膜吸收系数 α 大于用 FB 模型测量到的结果,其原因可能在于两个模型对激发态寿命的不同假设。根据含时微扰理论,当材料受到频率为 ω 、强度为 I_0 的光照射时,其在单位时间内吸收的能量 $H = S \times D$, S 和 D 为分别由下式确定:

$$S = \frac{8e^2\pi^2}{3hc}\omega I_0 |\langle b | x | a \rangle|^2, \quad (13)$$

$$D = \frac{\hbar\gamma}{2\pi} \frac{1}{(E_b - E_a - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\gamma^2/4}, \quad (14)$$

其中 e 为电子电荷, $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$ 分别为电子跃迁的初态和末态, E_b 和 E_a 分别为对应的能级, $\gamma = 1/t$, t 为末态 $|b\rangle$ 的寿命。Tauc 在推导过程中假设了末态 $|b\rangle$ 的寿命是无限的,即 $t \rightarrow \infty$, $\gamma \rightarrow 0$, 此时 $D \rightarrow \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$, 而 Forouhi 考虑了衰减项 D 的存

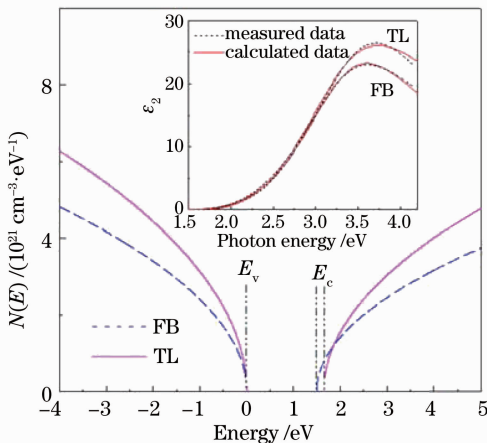


图 9 基于抛物能带模型计算得到的 a-Si:H 薄膜电子态密度分布

Fig. 9 Density of electronic state based on the parabolic band model in a-Si:H thin film

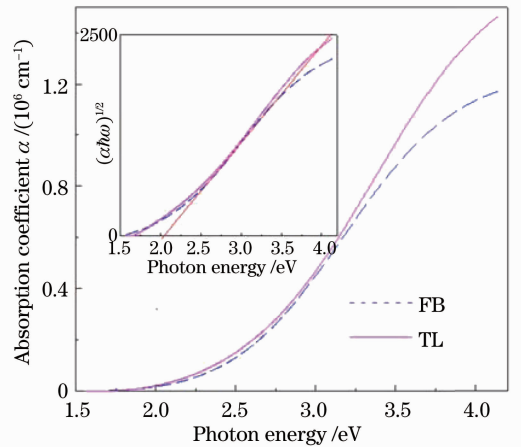


图 10 采用 FB 模型和 TL 模型测量到的 a-Si:H 薄膜光学吸收系数

Fig. 10 Absorption coefficient of a-Si:H thin film using FB model and TL model

在,即 t 为一有限值,这就使得 FB 模型测量到的吸收系数小于 TL 模型得到的结果。

5 结 论

从不同角度对比研究了在 a-Si:H 薄膜光谱椭偏测试与数据拟合、薄膜结构特性和物理厚度以及光学参数提取中 FB 模型和 TL 模型的差异。结果表明,TL 模型对椭偏参数的拟合程度优于 FB 模型,由 FB 模型计算的 Ψ 值在紫外区偏离测量值较大;由 TL 模型测量到的薄膜厚度更接近 SEM 的测量结果,且由其表征的表面粗糙层厚度更接近经验值。两种色散模型对薄膜体层厚度和表面粗糙层厚度表征的差异主要来自于对薄膜体层折射率的不同描述。相对于 TL 模型测得的结果,FB 模型测得的介电函数峰位出现了红移,由其得到的光学能隙更小,这可能是由于 FB 模型本身在 $E < E_g$ 时存在不足。同时,通过最小二乘法对测量得到的介电函数进行二次拟合表明,在数学描述能力上 FB 模型优于 TL 模型。基于抛物能带模型,对 a-Si:H 薄膜电子态密度分布的计算表明,TL 模型产生的电子态密度大于 FB 模型产生的电子态密度;并且对介电系数和吸收系数的分析表明 FB 模型更自洽。由于对电子激发态寿命的不同假设,FB 模型较 TL 模型得到的薄膜光学吸收系数更小。

参 考 文 献

- Zhou Zhou, Zhou Jian, Sun Xiaowei, *et al.*. Design of an irregularly shaped DBR for thin film solar cells [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(7): 0731002.
- 周 舟,周 健,孙晓玮,等. 薄膜太阳能电池异型布拉格背反

- 射结构设计与制作[J]. 光学学报, 2011, 31(7): 0731002.
- 2 D Knipp, R A Street, H Stiebig, *et al.*. Vertically integrated amorphous silicon color sensor arrays [J]. IEEE Trans Electron Dev, 2006, 53(7): 1551—1558.
 - 3 R M Ambrosi, R Street, B Feller, *et al.*. X-ray tests of a microchannel plate detector and amorphous silicon pixel array readout for neutron radiography [J]. Nucl Instrum & Methods Phys Res A, 2007, 572(2): 844—852.
 - 4 A J Flewitt, S Lin, W I Milne, *et al.*. Characterization of defect removal in hydrogenated and deuterated amorphous silicon thin film transistors [J]. J Non-Cryst Solids, 2006, 352(9-20): 1700—1703.
 - 5 X M Deng, H Fritzsche. Light-induced perturbation of the high-temperature equilibrium in phosphorus-doped a-SiH [J]. Phys Rev B, 1988, 36(17): 9378—9380.
 - 6 M H Brodsky, M Cardona, J J Cuomo. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering [J]. Phys Rev B, 1977, 16(8): 3556—3571.
 - 7 M Cardona. Vibrational spectra of hydrogen in silicon and germanium [J]. Phys Status Solidi B, 1983, 118(2): 463—481.
 - 8 W B Pollard, G Lucovsky. Phonons in polysilane alloy [J]. Phys Rev B, 1982, 26(6): 3172—3180.
 - 9 A H M Smets, M C M van de Sanden. Relation of the Si-H stretching frequency to the nanostructural Si-H bulk environment [J]. Phys Rev B, 2007, 76(7): 073202.
 - 10 A R Forouhi, I Bloomer. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics [J]. Phys Rev B, 1986, 34(10): 7018—7026.
 - 11 G E Jellison, F A Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(3): 371—373.
 - 12 N Laidani, R Bartali, G Gottardi, *et al.*. Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz models; a comparative study [J]. J Phys: Condens Matter, 2008, 20(1): 015216.
 - 13 W S Wei, G Y Xu, J L Wang, *et al.*. Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films [J]. Vacuum, 2007, 81(5): 656—662.
 - 14 N Zotov, M Marinov, N Mousseau, *et al.*. Dependence of the vibrational spectra of amorphous silicon on the defect concentration and ring distribution [J]. J Phys: Condens Matter, 1999, 11(48): 9647—9658.
 - 15 J Koh, Y W Lu, C R Wronski, *et al.*. Correlation of real time spectroellipsometry and atomic force microscopy measurements of surface roughness on amorphous semiconductor thin films [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(9): 1297—1299.
 - 16 W B Jackson, S M Kelso, C C Tsai, *et al.*. Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon [J]. Phys Rev B, 1985, 31(8): 5187—5198.
 - 17 J D Joannopoulos, G Lucovsky. The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
 - 18 J Tauc, R Grigorovici, A Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. Phys Stat Sol, 1966, 15(2): 627—637.

栏目编辑: 韩 峰