

纳米硅薄膜光吸收谱的研究*

刘湘娜 何宇亮¹⁾

南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210008

F. WANG R. SCHWARZ

Physics Department E16, Technical University of Munich, W-8046 Garching, Germany

1993年3月8日收到

用恒定光电导法测量了纳米硅(其晶粒尺寸为 $3-5\text{nm}$, 晶态成分比 X_c 为 $45\%-50\%$)薄膜在 $0.9-2.5\text{eV}$ 范围的光吸收谱. 分析了在不同光子能量范围可能存在的对光电导作主要贡献的几种光跃迁过程, 以及随着 X_c 的增加, 材料由非晶、微晶转变为纳米硅薄膜时光吸收谱的变化. 发现纳米硅晶粒之间的界面区(平均厚度约为 1nm)中载流子的跃迁及传输过程对整个范围的光吸收谱起主导作用. 联系纳米硅的这种特殊结构解释了有关实验结果.

PACC: 7125M; 7390; 7240

一、引 言

自从1984年 Gleiter 等人^[1]首次报道了纳米尺寸固体材料独特的结构及物性以来, 这一领域的研究获得极大进展. 但有关纳米半导体, 特别是纳米硅方面的报道尚很少^[2].

对纳米材料结构的判据, 除了其晶粒尺寸需要在纳米数量级外, 还要求其结晶相在总体中所占比分约为 50% , 另外 50% 的原子则处于晶粒之间的界面区^[1]. 经简单估算可知, 均匀的纳米硅膜, 其界面结构的厚度约为 $2-3$ 个原子距离. 可以想象, 如此大量的界面结构, 必然会对硅膜的物性产生重要的影响.

近年来, 我们使用等离子体增强化学汽相淀积(PECVD)法淀积的纳米硅(nc-Si:H)薄膜, 其室温暗电导率高达 $10^{-1}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 数量级(即比本征非晶硅的高出约7个数量级), 在非晶硅中熟知的 Staebler-Wronski 效应^[3]在纳米硅中趋于消失. 本文使用恒定光电导法(CPM)测量 nc-Si:H 薄膜的光吸收谱并分析随晶态比分 X_c 的增加, 由于薄膜结构改变所引起的光吸收谱的变化, 从而获得有关 nc-Si:H 薄膜中缺陷态以及载流子跃迁和传输的信息.

二、样品制备与实验过程

本文所用样品是用等离子体辉光放电分解硅烷法沉积而成. 使用高氢稀释硅烷以及

* 国家自然科学基金重大课题资助项目.

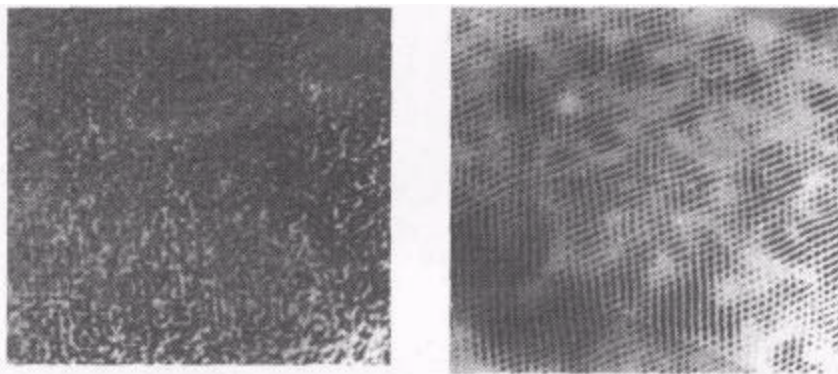
1) 目前通讯地址: 北京航空航天大学非晶态物理研究室, 北京 100083.

在衬底上施加适当的负偏压是沉积纳米硅膜的两个主要工艺手段. 适当调节诸工艺参数能控制晶粒大小和成核密度, 从而可分别淀积出非晶硅(a-Si:H)、微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)和纳米硅(nc-Si:H)样品, 详细过程见文献[4,5].

在样品表面, 蒸发镍铬合金共面电极, 其间隙距离为1mm, 以其 I-V 特性看, 在使用的电压范围内电极为欧姆接触. CPM 的测量原理及技术已为人们熟知^[6]. 经与透射法所测的吸收谱相拟合, 获得在0.9—2.5eV 范围吸收系数的绝对值^[7]. 对样品进行 Raman 散射测量, 以确定其晶粒尺寸 d 以及晶态部分所占之比分 X_c ^[4]. 用电子自旋共振(ESR)测量中性悬挂键密度 N_{dd} . 部分样品使用高分辨率电子显微镜(HREM)进行了显微结构分析.

三、实验结果与分析

表1为实验结果, 除 d , X_c 以及 N_{dd} 外, 符号 σ_0 为室温暗电导率, E_0 为光吸收谱中指数吸收部分的斜率, α_{ref} 为光子能量为1.0eV 处的吸收系数. E 与 α_{ref} 数据中皆有两组, 括号中标有 A 与 B 者分别为样品处于退火态^[3]和曝光态^[3]的情况.



(a) 为 nc-Si:H 膜(No. 7)的 HREM 照片($\times 4,200,000$)

(b) 为图(a)经过图象处理后的显微照片

图 1

图1(a)为样品 No. 7 的 HREM 照片, (b)为图(a)经过图象处理后而得的显微照片, 图中示出明显的有序结构(晶粒), 其尺寸为2—5nm, 还示出明显的界面结构, 其宽度约为2—4个原子间距. 由此可估算出晶态所占比分, 与由 Raman 散射所测得的晶态比分(47 ± 5)%大体相符^[4,6]. 由结构分析并结合电导率测量(参见表1), 可以得知: No. 1 为 a-Si:H, No. 2—No. 6 为 $\mu\text{c-Si:H}$, No. 7 和 No. 8 为 nc-Si:H 样品. 图2为 nc-Si:H(No. 7)的光吸收谱, 同时还示出 a-Si:H(No. 1)以及熟知的晶态硅(c-Si)的光吸收谱以作比较.

通常认为, 未掺杂 a-Si:H 吸收谱中指数式吸收边的斜率(Urbach 边宽度) E_0 反映了由晶格畸变引起的带尾局域态密度^[8], 而处于更低能量范围的弱吸收则直接与深能级缺陷态相联系^[9]. 上述特性在 nc-Si:H 中是否仍然存在, 是本文研究的焦点.

首先必须强调说明, 由 CPM 测得的吸收系数是由光电导值转换而得. 在 a-Si:H 中, 只有那些具有较高迁移率的载流子, 即扩展态中的自由电子, 方对 CPM 谱起主要作用.

因而,吸收系数就取决于电子跃迁的初始态密度.而所有的空穴跃迁,以及终态是局域态的电子跃迁,对 CPM 谱的贡献可忽略不计.下面分析随着结构参数 X_c 的增加,对吸收谱变化带来的影响.

表 1

样品 No.	$\left(\frac{\text{SiH}_4}{\text{SiH}_4+\text{H}_2}\right)/\text{Vol. \%}$	V_b/V	δ/nm	$X_c/\%$	$\sigma_D/(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	E_0/meV	$\alpha_{\text{ref}}/\text{cm}^{-1}$	$N_{\text{ad}}/(\text{cm})^{-1}$
1	2.34	0	2	0	3.5×10^{-7}	71(A) 86(B)	$1.7 \times 10^0(A)$ $4.3 \times 10^0(B)$	1.1×10^{17}
2	0.87	-110	~ 2	6	3.6×10^{-6}	81(A)	$1 \times 10^1(A)$	1.6×10^{18}
3	0.87	0	~ 2.3	17 ± 2	5.7×10^{-5}	104(A) 113(B)	$5.2 \times 10^1(A)$ $1 \times 10^2(B)$	
4	0.87	0	~ 3.1	28 ± 3	3.7×10^{-4}	123(B)	$1.4 \times 10^2(B)$	1.5×10^{18}
5	0.87	-400	~ 2.7	38 ± 4	5.8×10^{-5}	152(B)	$1.5 \times 10^2(B)$	1.6×10^{18}
6	0.87	-380	~ 3.6	41 ± 4	1.7×10^{-4}	175(B)	$2.8 \times 10^1(B)$	6.7×10^{17}
7	0.87	-200	~ 3.8	47 ± 5	1.2×10^{-2}	152(A)	$1 \times 10^1(A)$	2.0×10^{17}
8	0.87	-200	~ 3.6	50 ± 5	3.7×10^{-3}	199(A) 242(B)	4.3×10^1 4.3×10^1	2.1×10^{17}

1. 对图2中 nc-Si:H 的高吸收区($h\nu \geq 2.0 \text{ eV}$),人们不会怀疑它是由无序区中扩展态之间的电子跃迁所贡献.因为结晶区中(c-Si)的带-带之间为间接跃迁,受动量守恒法则所限,其吸收系数不可能如此之高.上述的无序区主要是指晶粒之间的界面区(下面将证明它比一般非晶硅更加无序),其中包括由于成核不均匀而导致的少量残留的非晶成份.

2. 图2中 nc-Si:H 的指数式吸收区($1.4 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1.8 \text{ eV}$)可能来自以下两种跃迁的贡献:第一,结晶区中电子由价带到导带的跃迁[图4(a)中 T_1];第二,界面区中,电子由价带带尾局域态到导带扩展态的跃迁[图4(a)中 T_2].从图2可知,这两部分跃迁的贡献可能为同一数量级,但从以下两条理由看,后一跃迁对吸收谱起主导作用:第一,nc-Si:H 的这一部分吸收随光子能量的变化类似于 a-Si:H 的指数式关系,而 c-Si 的这部分变化很平缓;第二,nc-Si:H 处于退火态(A 态)与处于曝光态(B 态)的 E_0 值不同,这种不同反映了非晶相所独有的亚稳态特性^[10].图3示出 E_0 值随 X_c 单调上升,这是由于在我们的工艺条件下, X_c 的增加主要由晶粒密度增大所致.这就必然引起作为无规取向的晶粒间缓冲层的非晶区变薄,继而使界面处键角畸变增大,所以 nc-Si:H 膜中晶粒密度越高使得界面区更加无序,从而使带尾局域态密度增加, E_0 值单调上升.

3. 对于 CPM 谱中的弱吸收部分($0.9 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1.4 \text{ eV}$),在 a-Si:H 中,有些作者选取谱中某一能量位置(例如 $h\nu = 1.2 \text{ eV}$)为参考点,从理论与实验两方面建立起吸收系数 α_{ref} 与深能级缺陷态密度之间的联系^[9],给出 $N_{\text{ad}} = C \cdot \alpha_{\text{ref}}$,其中 C 是一个对能量不敏感的常数.然而在 nc-Si:H 中,情况要复杂得多.其弱吸收可能来自以下三种跃迁过程:(a)结晶相中,电子由价带跃迁到导带.由于界面区很薄(约为 1nm),带尾局域态密度很高,所以结

晶区导带中的电子有可能进入带尾局域态,并在其中作跳跃传导,如图4(b)中 T_3 所示.

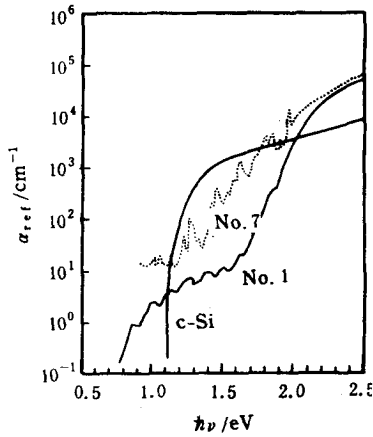


图2 用CPM法测得的nc-Si:H(No. 7)和a-Si:H(No. 1)的光吸收谱以及晶态硅(c-Si)的光吸收谱

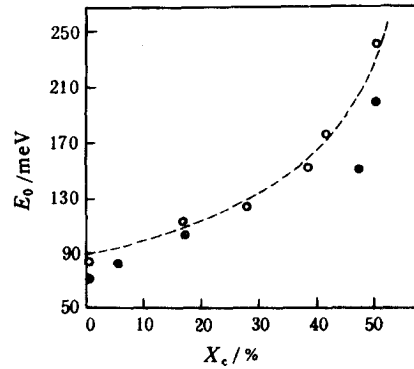
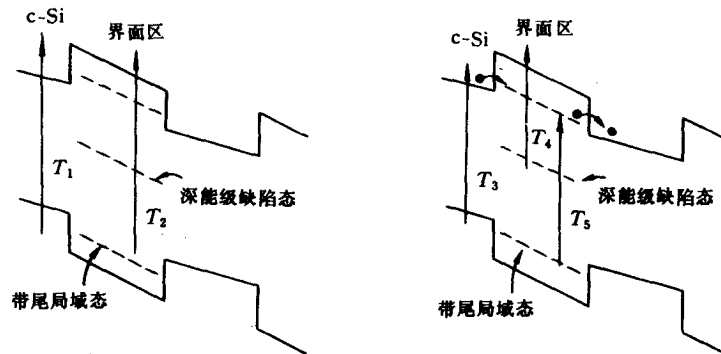


图3 指数吸收边斜率与样品晶态成份比的依赖关系

(b)界面区中,由深能级缺陷态到导带扩展态的跃迁,如图4(b)中 T_4 所示.(c)界面区中,电子由价带带尾局域态跃迁到导带带尾局域态,并在其中作跳跃传导,如图4(b)中 T_5 所示.如此复杂的情况,使得我们不能象在a-Si:H中那样,将nc-Si:H的弱吸收只与深能级缺陷态密度相联系,并在二者之间建立一简单的对应关系.下面从实验结果出发分析在上述三个跃迁过程中,哪一个起主要作用.

T_3 过程无疑应随着 X_c 增大而单调上升,因为结晶相增大了. T_5 也应随 X_c 单调上升,因为如前述,非晶区域变薄,由键角畸变引入的带尾局域态密度增加,使得 T_5 跃迁的始态和终态态密度皆增加,跃迁概率增大.另外,每次跳跃的距离和总的跳跃距离皆变短,所以,电子就有可能很容易地隧穿到相邻的结晶区的扩展态中而进行传导. T_4 是否随 X_c 变化,取决于深能级缺陷态密度的情况.



(a)为nc-Si:H的指数吸收范围可能存在的几种跃迁过程

(b)为nc-Si:H的弱吸收范围可能存在的几种跃迁过程

图4

我们试将光子能量参考点分别选在 $h\nu=1.0$ eV(此时,只存在 T_4 与 T_5 跃迁)和1.2

eV(此时, T_3 , T_4 和 T_5 跃迁都存在)分析 α_{ref} 值的变化. 发现 α_{ref} 先是随 X_c 的增加而上升, 在接近形成 nc-Si 时, 即 $X_c \geq 45\%$ 时, α_{ref} 却转而下降, 如图5所示(并见表1). 由此可以认为, 在 nc-Si 的弱吸收区, T_3 和 T_5 跃迁都不对吸收谱的变化起主导作用, 而是 T_4 跃迁起着主导作用. 这就意味着, 硅膜中界面区的深能级缺陷态密度开始是随着 X_c 的增加而上升的, 但在 $X_c \geq 45\%$ 以后又转而下降. 非常有意思的是, 我们对20块样品的 ESR 测量结果表明, a-Si:H 与 nc-Si:H 的 N_{dd} 值相近, 为同一数量级, 而 $\mu\text{-Si:H}$ 的 N_{dd} 则要比前二者高出 0.5—1 个数量级(见表1), 即 N_{dd} 随 X_c 的变化趋势与弱吸收系数的变化相同. 对样品 No. 7 和 No. 8, 取 $\alpha_{\text{ref}}(h\nu = 1.0\text{eV})$ 和 N_{dd} 值之比, 得出 C 值分

别为 0.5×10^{16} 和 $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 此值与有关文献^[9]对众多 a-Si:H 样品在 $h\nu = 1.2\text{eV}$ 所给出的 C 值, $(1.2-5) \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 在数量级上颇为相近. 但是, 由于我们的系列样品的厚度小于 $1\mu\text{m}$, 其自旋密度小于 10^{17}cm^{-3} , 故而用 ESR 方法很难测量出 N_{dd} 的准确值. 所以我们认为目前还没有充分理由可以在 nc-Si:H 的弱吸收系数与其深能级缺陷态密度之间建立一简单的对应关系. 这方面还需要作进一步的理论研究和更难确的测量. 至此可以得出结论, 在 nc-Si:H 膜的界面区虽然存在着大量的带边(尾)局域态, 但是其能隙中深能级缺陷态反而比微晶硅中的少. 这就是为什么 nc-Si:H 膜中的 α_{ref} 值转而减小的原因. 我们认为这与特定的样品沉积工艺有关. 在 PECVD 沉积工艺中, 等离子体中的高浓度 $[\text{H}]$ 基会腐蚀掉生成膜表面的弱 Si-Si 键, 而保留下强 Si-Si 键, 并且 $[\text{H}]$ 还有填补界面悬挂键的作用. 这就是我们的 nc-Si:H 样品中 N_{dd} 值较低的重要原因之一^[5]. 但是, No. 2—No. 8 样品所用的硅烷稀释度相同, 仅所施加的衬底偏压不同. 由此可见, 适当的负偏压不但可以提高成核密度, 而且也对降低悬挂键密度起到重要作用. 这可能是由于负偏压使 $[\text{SiH}_n]^+$ 以适当的能量到达生成膜的表面, 有助于稳定的 Si-Si 键的形成. 此外, 它也能明显地提高膜中 SiH_2 和 SiH_3 键合成分^[4], 从而使悬挂键更多地被补偿掉.

四、结 论

nc-Si:H 中界面区(包括少量残余非晶成分)对其 CPM 吸收谱有重要影响. CPM 谱中的高能吸收部分主要是由界面区中扩展态之间的电子跃迁所引起, 然而 CPM 谱中的指数式吸收部分则是由界面区中价带局域态与导带扩展态之间的电子跃迁所主导. 随着晶态成分比 X_c 增大, 此指数吸收的斜率变缓, 说明在界面区中由于晶格畸变引入的带尾局域态密度增加. CPM 谱中的弱吸收部分随 X_c 的变化是由界面区中的深能级缺陷态跃迁所主导的. 其 N_{dd} 值并非随 X_c 的增加而单调上升, 在 $\mu\text{-Si:H}$ 范围 N_{dd} 有极大, 而当 X_c 值接近纳米硅范围时, N_{dd} 转而下降.

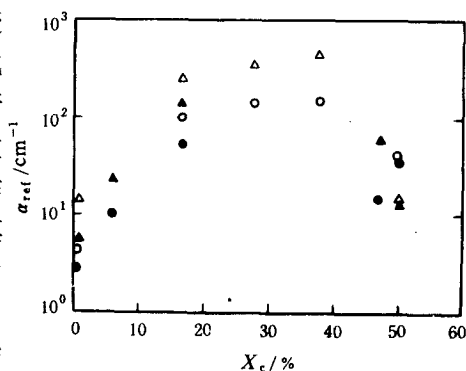


图5 弱吸收系数 α_{ref} 随样品中晶态成分比的变化
三角形和圆形符号分别为参考点选在 $h\nu$ 为 1.2 和 1.0eV 处的 α_{ref} ; 实心和空心符号分别代表样品处于退火态(A 态)和曝光态(B 态)时的数值

感谢冯清海在样品制备方面的大力帮助. 感谢褚一鸣、王路春在 HREM, 程光熙在 Raman 散射以及陆云霞在 ESR 等测量方面给予的合作.

- [1] R. Birringer *et al.*, *Phys. Lett.*, **102A**(1984), 365.
- [2] F. Mattenberger, S. Veprek, *Chemtronics*, **1**(1986), 107.
- [3] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 297; *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 3262.
- [4] 何宇亮、刘湘娜、王志超、程光熙、王路春, 中国科学(A 辑), (9)(1992), 995.
- [5] He Yuliang, Liu Xiangna, Yin Chenzhong, Zhang Yu, *Acta Physica Sinica(Overseas Edition)*, **2**(1993),
- [6] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik and A. Triska, *Solid State Commun.*, **39**(1981), 1199.
- [7] F. Wang, H. N. Liu, Y. L. He, A. Schweiger, R. Schwarz, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**(1991), 511.
- [8] G. D. Cody, B. Ables, B. Brooks, P. Persons, C. Roxlo, A. Ruppert and C. Wronski, *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**(1983), 385.
- [9] N. Wyrsch, F. Finger, T. J. McMahon, M. Vanecek, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**(1991), 347.
- [10] 孔光临、毛自力, 半导体学报, **10**(1989), 479.

A STUDY OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF NANO-CRYSTALLINE SILICON FILMS

LIU XIANG-NA HE YU-LIANG

Department of Physics, Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210008

F. WANG R. SCHWARZ

Physics Department E16, Technical University of Munich, W-8046 Garching, Germany

(Received 8 March 1993)

ABSTRACT

We employed the constant photo-conductivity method (CPM) to measure the optical absorption spectra of nano-crystalline silicon films (nc-Si:H) in the energy range of 0.9—2.5 eV. We analysed some possible major optical transition processes resulting from the photo-conductivity at different photon energy range and the variation of optical absorption spectra while the films were transformed from amorphous silicon into microcrystalline silicon and then nano-crystalline silicon films. We found that the carriers' optical transition and transport process at the interfaces between grains play an important role in the optical absorption spectra in the whole energy range. We make use of the novel structure of nc-Si:H films to explain our experimental results.

PACC: 7125M; 7390; 7240