

$a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格薄膜的光学性质

王志超 刘湘娜 冯小梅 耿晰昇

(南京大学物理系)

1987 年 3 月 30 日收到

提 要

本文介绍,当 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层的厚度一定, $a\text{-Si:H}$ 层的厚度不同时, $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格薄膜的光吸收系数、光学禁带宽度以及折射率随之变化的规律。

一、引 言

自从 1983 年 Abeles 和 Tiedje 发表了关于“非晶半导体超晶格薄膜”^[1]的文献以来,引起各国科学工作者极大的关注。由于非晶半导体具有短程有序长程无序的结构,采用非晶半导体材料制备超晶格薄膜时,无需像制备单晶半导体超晶格薄膜那样,严格要求子层与子层以及子层与衬底之间晶格匹配,因此在制备时无需采用像分子束外延那种价格昂贵的高级设备,只需普通的等离子体化学汽相沉积 (PCVD) 装置即可。所以制备非晶半导体超晶格薄膜,设备投资少,工艺简单,成本低,而且制备的这种薄膜和单晶半导体超晶格薄膜相似,具有许多特异的物理性能,因而赢得了人们高度的重视。本文介绍当 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层的厚度一定、 $a\text{-Si:H}$ 层的厚度不同时, $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格薄膜的光吸收系数、光学禁带宽度以及折射率随之变化的规律。

二、样品的结构

以盖玻片为衬底、 SiH_4 和 NH_3 气体为原料,应用普通的单室 PCVD 装置^[12],制成以下系列样品: $a\text{-Si:H}(16\text{ \AA})/a\text{-SiN}_x\text{:H}(80\text{ \AA})$, $a\text{-Si:H}(32\text{ \AA})/a\text{-SiN}_x\text{:H}(80\text{ \AA})$, $a\text{-Si:H}(48\text{ \AA})/a\text{-SiN}_x\text{:H}(80\text{ \AA})$, $a\text{-Si:H}(100\text{ \AA})/a\text{-SiN}_x\text{:H}(80\text{ \AA})$, $a\text{-Si:H}(300\text{ \AA})/a\text{-SiN}_x\text{:H}(80\text{ \AA})$ 多层膜样品,以及 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 单层膜样品。所有样品的膜厚都在 $1\mu\text{m}$ 左右。为了了解其中 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜的结构,我们先后应用透射电子显微镜和 X 射线衍射仪对样品进行了观测,结果如图 1 所示,表明这些多层膜样品,具有明显的周期性结构。在图 1(a)中可以看到, $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 的界面非常清晰,说明异质结界面两边的成分分布陡峭。由于沉积膜和衬底材料的结构不同,所以接近衬底表面的那部分沉积膜,在生长过程中受到衬底表面的影响。和衬底表面接触的第一个周期,受到的影响比较显著,从第二个周期开始,便有按照沉积膜本身固有的结构生长的趋势。图 1(b)为 X 射线小角度衍射图形^[12],从图中较宽的衍射峰可以得知,该样品在制备过程中,

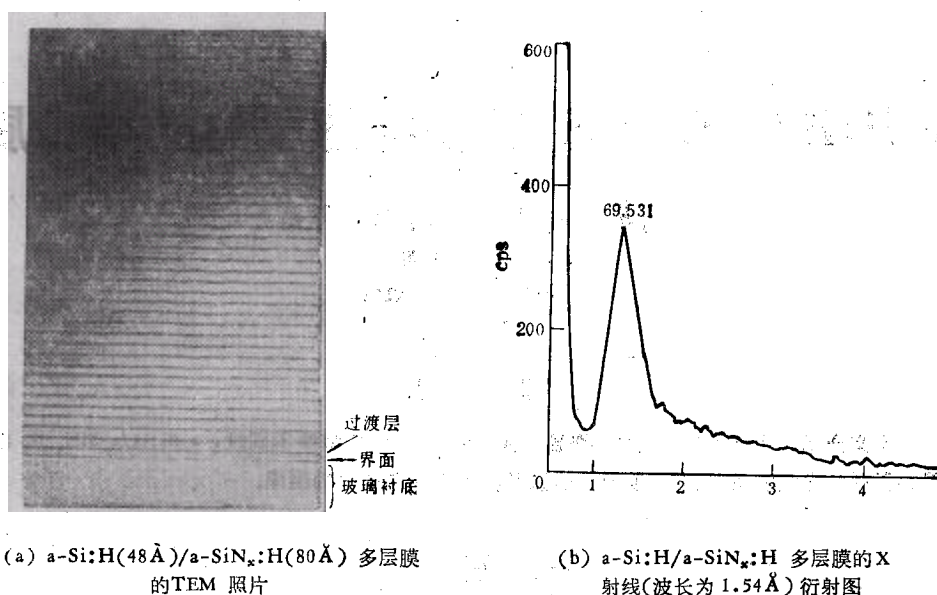


图 1

控制膜层厚度尚不够准确,以至多层膜中结构周期的尺寸不太一致。该样品的平均周期为 $69.5 \text{ \AA}$, 估计约有 $\pm 7.5 \text{ \AA}$ 的偏差。像这样的样品,如果用图 1(a) 的照片来表示时,其结构周期的起伏,是难以察觉的,说明应用 X 射线小角度衍射法测量多层膜的结构周期,具有很大的优点。

三、测量结果

应用 BECKMAN DU-8B 紫外、可见分光光度计分别对上述系列样品进行测量,在测量过程中,采用和样品的衬底材料完全一样的盖玻片做参考片,以便抵销衬底材料对测量结果的影响。把所测得的各个样品的吸收光谱,迭加起来,构成图 2 所示的曲线。从图 2 中可以看出,随着多层膜中 a-Si:H 层的厚度减小,吸收边逐渐向短波长区域移动,即光吸收边的“蓝移”^[1,2,4]。根据图 2,可求得各个样品的吸收系数和入射光的光子能量之间的关系,如图 3 所示。在图 3 中也可看到类似图 2 中的那种光吸收边的“蓝移”。通过图 2 或图 3,利用 Tauc 公式^[9,10]

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g^{\text{opt}}), \quad (1)$$

式中 B 为常数 E_g^{opt} 为光学禁带宽度,还可求得 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 之间的关系,如图 4 所示。图中虚线和横轴的交点位置,就是各个样品相应的光学禁带宽度 E_g^{opt} 数值^[9,10]。可以看到,随着多层膜中势阱宽度逐渐减小,其 E_g^{opt} 数值相应地增大。

在图 2 中各吸收谱线的吸收边右边,都有一组规则的前密后疏的波动曲线,这是光通过薄膜产生干涉的结果。根据这些曲线,应用以下的关系式,可以近似求得各个样品在某一波长附近的折射率 $n^{[11]}$

$$n = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2l(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (2)$$

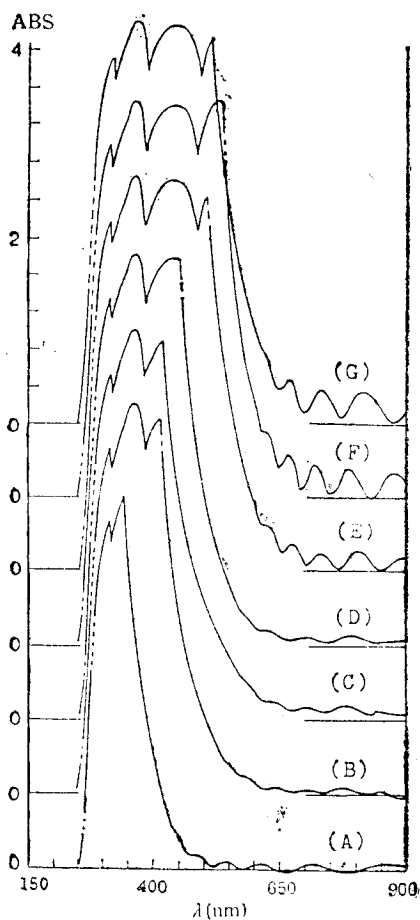


图2 各个样品的吸收光谱

(A) = a-SiN_x:H (B) = a-Si:H(16 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) (C) = a-Si:H(32 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) (D) = a-Si:H(48 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) (E) = a-Si:H(100 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) (F) = a-Si:H(300 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) (G) = a-SiN_x:H

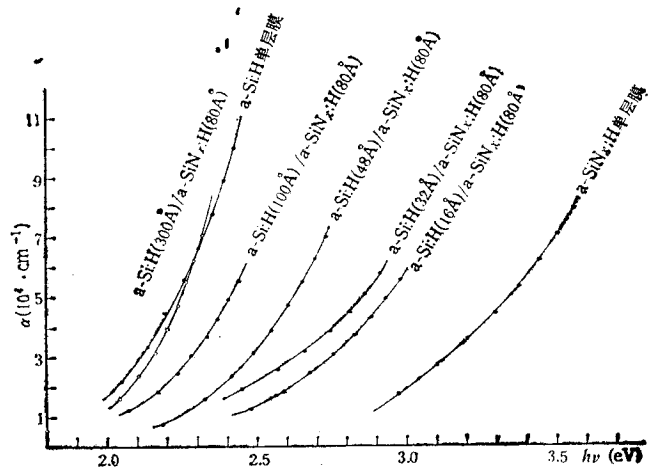


图3 各个样品的光吸收系数和入射光光子能量之间的关系

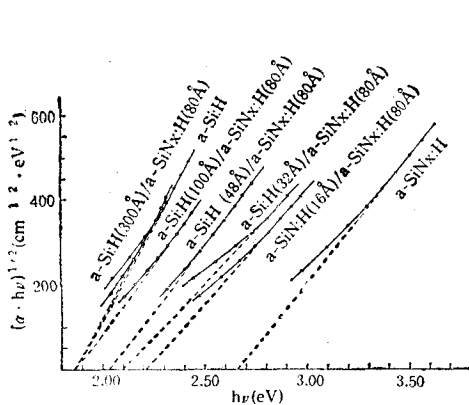
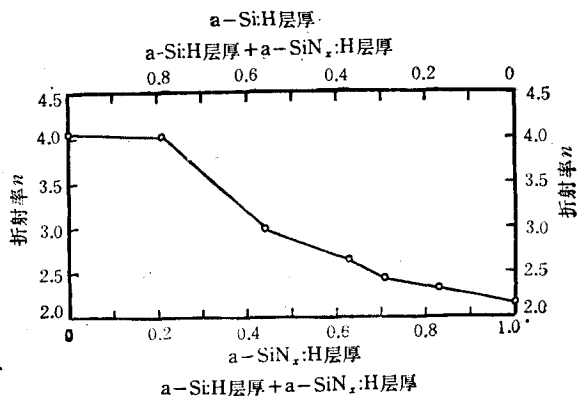
图 4 各个样品 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 之间的关系

图 5 在波长为 650nm 附近各个样品的折射率

式中 λ_1 和 λ_2 为干涉谱线中两相邻波峰(或波谷)处的波长, 且 $\lambda_1 < \lambda_2$; l 为样品中薄膜的厚度, 其值应用 α 台阶仪 (alpha step 200) 测得。现把各个样品的折射率 n 和 a-Si:H (a-SiNx:H) 在各个样品中所占的百分比, 用图 5 的曲线表示它们之间的关系。从图 5 中可以看到, 随着多层膜中 a-SiNx:H 成分相对地增加(也就是多层膜中势阱宽度减小), 多层膜的折射率逐渐减小, 最后趋近于 a-SiNx:H 单层膜的折射率; 同样, 随着多层膜中 a-Si:H 成分相对地增加(也就是多层膜中势阱宽度增大), 多层膜的折射率则逐渐增大, 最后趋近于 a-Si:H 单层膜的折射率。从曲线的走向来看, 没有看出多层膜中的量子尺寸效应对折射率有明显的影响。

四、讨 论

当禁带宽度不同的 A, B 两种半导体薄膜材料相互交替地生长在一起时, 则构成一

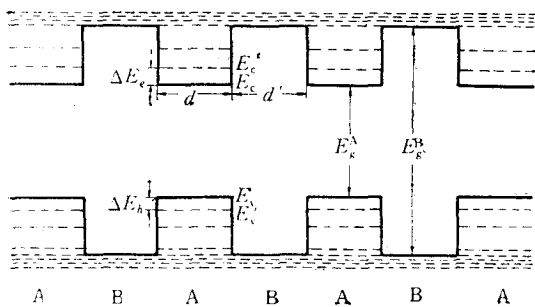


图 6 A/B 超晶格薄膜的能带结构

种多层结构的薄膜, 即所谓半导体超晶格薄膜, 也称多层膜, 其能带结构如图 6 所示。其中 A 层为势阱, B 层为势垒。根据量子理论可知, 当势阱宽度 d 较小时, 处于势阱中的载流子, 不论是电子还是空穴, 它们所处的能态不再是连续的, 而是分裂成许多能级。这时在导带中, 电子最低的能态已不是原来的导带底 E_c , 而是在 E'_c 和导带底相距 ΔE_c ; 在价带中, 空穴最低的能态也不是原来的

价带顶 E_v , 而是在 E'_v 和价带顶相距 ΔE_h 。结果 A/B 多层膜的能隙发生变化, 这时势阱层的能隙已不是等于 A 薄膜固有的禁带宽度 E_g^A , 而是增大成为 $E_g^A + \Delta E_c + \Delta E_h$, 当 d 不断减小时, 这个值也随之增大。这就是半导体超晶格薄膜中的所谓量子尺寸效应。它告诉人们, 当用不同的半导体材料做成超晶格薄膜时, 其能隙大小, 可以通过改变势阱

的宽度人为地进行调制,这是块状半导体材料根本办不到的。当然,制备半导体超晶格薄膜可以用单晶半导体材料、多晶半导体材料,同样也可用非晶半导体材料,只要其多层结构中势阱宽度相当小,都会产生明显的量子尺寸效应^[2],通过光吸收实验可以证实这一点。

众所周知, a-Si:H 薄膜材料受到光的照射,当光子能量 $h\nu$ 满足下面的关系时:

$$h\nu \geq E_g, \quad (3)$$

(式中 E_g 为 a-Si:H 薄膜材料的禁带宽度)。电子便可能从价带跃迁到导带,产生本征吸收。但是当 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜受到光的照射时,情况就不同了,由于多层膜中存在量子尺寸效应,这时光子能量必需满足以下的关系:

$$h\nu \geq E_g + \Delta E_c + \Delta E_v, \quad (4)$$

电子才可能从价带跃迁到导带(在图 6 中相当于从 E'_v 跃迁到 E'_c),产生本征吸收。所以在图 2 中可以看到,随着多层膜中势阱宽度的减小,吸收光谱的吸收边逐渐向短波长方向移动,这说明多层膜的禁带宽度在不断地增大。在图 3 和图 4 (实线所示的曲线)中,也有类似的情况,随着多层膜中势阱宽度的减小,吸收谱线逐渐向高能区迁移。这些现象,都说明在多层膜样品中存在量子尺寸效应。因此不少学者,常把吸收光谱的吸收边的“蓝移”,作为表明在多层膜样品中存在量子尺寸效应的依据。当然,用这种方法来定性地描述多层膜中的量子尺寸效应是非常简便的,但必需看到有其不足之处。例如在图 2 中,由于吸收光谱是表示样品的吸收度和波长之间的关系,所以吸收谱线的形状当然也和样品中的薄膜厚度有关。在同一测量条件下,当薄膜较厚时,不但吸收度较大,而且吸收边的坡度也较大;当薄膜较薄时,则吸收度较小,吸收边的坡度也较小,如果在系列样品中各个样品的膜厚不同,用“蓝移”来判断它们是否存在量子尺寸效应,就容易发生差错。在图 2 中 (E), (F) 和 (G) 三个样品,虽然它们的弱吸收区位置比较接近,但是它们的强吸收区位置却有不同,因此从表面上看去, (E) 样品的吸收边在 (G) 样品的左边, (F) 样品的吸收边则在 (G) 样品的右边,好象是由于量子尺寸效应引起了吸收边的移动。其实不然,在这三个样品中都不存在量子尺寸效应。在图 3 和图 4 (实线所示的曲线)中,我们也看到类似的现象,尽管在 a-Si:H(100 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) 样品中不存在量子尺寸效应,但是它的吸收线却明显地在 a-Si:H 曲线的右边。遇到上述情况,如果还是应用吸收边“蓝移”的概念来判断多层膜中是否存在量子尺寸效应时,就容易出错,因此我们认为,根据图 4 中各个样品的 E_g^{opt} 数值的大小,判断多层膜样品中是否存在量子尺寸效应,是较为妥当的。

在图 4 中,虚线和横轴的交点位置,对应于各个样品的光学禁带宽度 E_g^{opt} ,可以看到,随着多层膜中势阱宽度不断地减小,多层膜的 E_g^{opt} 数值逐渐地增大。这里特别值得指出的是, a-Si:H(100 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) 和 a-Si:H(300 Å)/a-SiN_x:H(80 Å) 虽然同样是多层膜样品,但是由于它们的势阱很宽,所以它们的 E_g^{opt} 值几乎和 a-Si:H 单层膜样品的 E_g^{opt} 值完全相等,说明它们和 a-Si:H 单层膜样品一样,不存在量子尺寸效应。由此可见,在光吸收实验中,不是任何 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜样品都能观测到量子尺寸效应的,只有当多层膜样品中势阱宽度足够小时,才能明显地看到光学禁带宽度增大的现象。

为了估价由图 4 求得的光学禁带宽度 E_g^{opt} 数值,我们应用量子理论对多层膜样品的 E_g^{opt} 进行了计算,并把计算值和测量值作了比较. 在本实验中,通过测量得知, a-Si:H 和 a-SiN_x:H 薄膜的 E_g^{opt} 值,分别为 1.87 eV 和 2.67 eV (见图 4); 它们的费密能级和导带迁移率边之间的距离分别为 0.73 eV 和 1.04 eV. 根据这些数据,可以估计在本实验中所制备的 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜的能带结构,如图 7 所示. 假设在势阱中的电子有效质量为 $0.2 m_e$ (m_e 为电子质量),空穴有效质量为 $1 m_e^{[4]}$,如果把多层膜中的势阱当作有限深势阱,且势阱的深度采用图 7 中的数值,则可利用量子理论中有限深方阱的概念^[3,8],计算电子和空穴在势阱中基态的位置,然后求出各个 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜样品的 E_g^{opt} . 根据 E_g^{opt} 和势阱宽度 d 之间的关系,作曲线,如图 8 中的曲线 2 所示. 曲线 1 为通过测量所得的曲线. 在图 8 中可以看到,不但其计算值和测量值比较接近,而且两条曲线的外形也相似;如果把多层膜中的势阱近似地当作无限深势阱,则通过计算可得到图 8 中的曲线 3. 应用无限深势阱的概念计算多层膜的 E_g^{opt} ,虽然计算简便,但在 d 较小时,计算值和测量值相差很大. 由此看来,应用有限深势阱概念和应用无限深势阱概念计算多层膜的 E_g^{opt} ,不是等价的. 当 d 较大时,由于在势阱中载流子所处的能级之间的距离和势阱深度相比是很小的,可以把多层膜中的势阱近似当作无限深势阱,这时无无论用有限深势阱还是用无限深势阱的概念计算, E_g^{opt} 的计算值和测量值是不会相差很大的;但是当 d 较小时,载流子在势阱中所处的能级之间的距离和势阱深度相差不大时,如果还是把多层膜中的势阱当作无限深势阱,则 E_g^{opt} 的计算值和测量值便会相差很大,这时应该当作有限深势阱看待. 由此可见,人们在实验过程中,如果不分场合地应用量子理论中无限深势阱的概念计算多层膜的禁带宽度,是欠妥的.

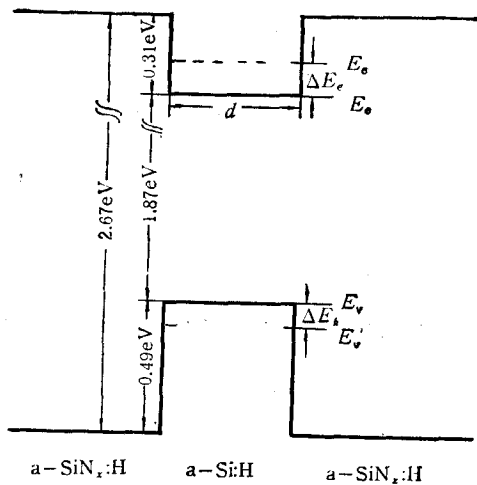


图 7 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜的能带结构

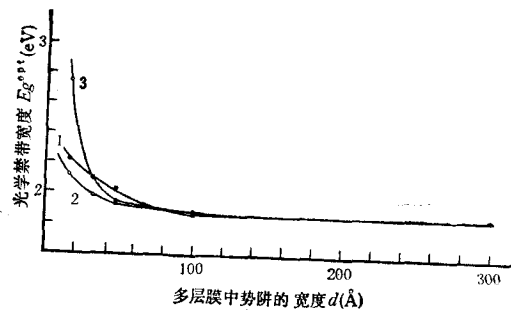


图 8 多层膜的 E_g^{opt} 和 d 的关系曲线

1 为实验曲线; 2 为有限深势阱计算曲线;
3 为无限深势阱计算曲线

图 5 中的曲线,是通过图 2 中各吸收光谱右边的干涉线求得. 在实验过程中,由于入射光频率的连续改变和薄膜样品的色散作用^[5-7],使干涉线成为一种规则的左密右疏的波动曲线,根据这些曲线,利用 (2) 式,可求出各个样品的折射率 n . 考虑到样品具有色散性,在本实验中所求得的 n ,都是样品在波长为 650 nm 附近的折射率. 在图 5 中看到,随

着多层膜样品中 a-SiN_x:H 成分相对地增加(也就是 d 减小),其 n 逐渐减小,最后趋近于 a-SiN_x:H 单层膜样品的 n ;当多层膜样品中 a-Si:H 的成分相对地增加(也就是 d 增大)时,其 n 则随之增大,最后趋近于 a-Si:H 单层膜样品的 n ,可见在多层膜结构中, a-Si:H 和 a-SiN_x:H 所占比例的多少,对多层膜样品折射率大小的影响是很大的。但是必需注意,物体的折射率 n 和物体的介电常数 ϵ 与磁导率 μ 之间,有如下的关系^[6]:

$$n = \sqrt{\epsilon \cdot \mu}. \quad (5)$$

对于光透明膜,若设 $\mu=1$,则 $n^2 = \epsilon$,说明折射率和物体的结构以及物体在光照下极化性能的大小有关。在多层膜样品中,当势阱宽度较小时,由于量子尺寸效应,处于势阱中的载流子具有较大的束缚能,所以多层膜样品在光照下不易极化,即 ϵ 变小,则在一定程度上减小了其折射率的数值。但是另一方面,在多层膜样品中,存在大量的各种形式的缺陷(包括界面缺陷),位于缺陷处的 Si 原子,束缚电子的能力较差,在光照下易于极化;同时在多层膜样品中,还存在大量的 Si-H 键和 Si-N 键,由于 Si, H, N 的电负性各不相同,所以它们都具有一定大小的固有电偶极矩。这些因素都会使 ϵ 变大,因此增大了多层膜的折射率。在测量过程中,多层膜样品的折射率到底是增大还是减小,需看哪些因素占有优势。根据图 5 中各个多层膜样品的 n 数值以及曲线的走向来看,量子尺寸效应对折射率没有显著的影响,然而多层膜样品中的各种缺陷以及 Si-H 键, Si-N 键,对折射率的影响倒是较大的。在图 5 中,得知 a-Si:H 单层膜样品的 $n = 4.05$,和参考文献 [5] 中所给出的 a-Si:H 的 $n = 4.17$ ($\lambda = 0.65 \mu\text{m}$) 相近,比 C-Si 的 $n = 3.85$ ($\lambda = 0.65 \mu\text{m}$)^[5] 小。对于 a-SiN_x:H 单层膜样品,应当有相似的情况。不过 a-SiN_x:H 的性能(包括折射率),比 a-Si:H 更依赖于生长条件,在生长过程中,和所用气体 NH₃/SiH₄ 的比率有很大的关系^[13]。

五、结 语

a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜的能带模型是比较复杂的,为了讨论方便起见,本文和其他文献一样,借用了晶态半导体多层膜的能带模型来示意表示,同时能带中势阱和势垒处的禁带宽度,分别采用了 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 单层膜样品的光学禁带宽度。众所周知,载流子在多层膜势阱中的运动,当 d 较大时,是三维的;当 d 较小时,则是二维的,且所讨论的实际体系亦为多粒子体系。在本文中,我们是采用了量子力学中一维方阱理论来讨论 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜中的量子尺寸效应的,也没有考虑载流子之间的相互作用,以及载流子的隧道效应等等的的影响。本文虽然作了诸如此类不少近似处理,但是用它来定性地解释多层膜中的一些物理现象还是可取的。

本文在撰写过程中,得到我校化学系戴安邦教授、本教研室郑祥钦同志、现代分析中心江善根、朱卫、沈二平三同志,以及中国科学院电子显微镜实验室褚一鸣同志的大力帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] B. Abeles, T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, (1983), 2003.

- [2] 官崎誠一・広瀬全孝, 固体物理, **19**(1984), 541.
- [3] 周世勋, 量子力学, 上海科学技术出版社, (1961), 37 页.
- [4] T. Tiedje, B. Abeles, P. D. Persans, B. G. Brocoks, G. D. Cody, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **66**, (1984), 345.
- [5] Edward D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Inc. Oriando, part II, Subpart 2, (1985).
- [6] С. Э. 福里斯 А. В. 季莫列娃, 普通物理(修订本), 第2版, 人民教育出版社, 北京, (1963), 第三卷, 第一分册, 第二十四章.
- [7] R. E. 纽纳姆, 结构与性能的关系, 科学出版社, 北京, (1983), 第五章.
- [8] Masataka Hirose and Seiichi Miyazaki, *J. Non-Crystalline Solids*, **66**(1984), 327.
- [9] 米沢 富美子, 固体物理, **20**(1985), 521.
- [10] 森垣和夫等, *アモルファス半導体の基礎*, オーム社, 東京, (1982), 第五章.
- [11] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, (1971), p. 95.
- [12] 王志超、刘湘娜、何宇亮、吴汝麟, 半导体学报, **8**(1987), 94.
- [13] Vikram J. Kapoor. Herman J. Stein, *Proceedings of The Symposium on Silican Nitride Thin Insulation Films, Dielectrics and Insulation and Electronics Divisions*, *Proceedings Volume 83-8*, (1983), chap. I.

OPTICAL PROPERTIES OF THE a-Si:H/a-SiN_x:H SUPERLATTICE FILMS

WANG ZHI-CHAO LIU XIANG-NA FENG XIAO-MIE GENG XI-SHENG

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

In this paper, the optical absorption coefficient, optical gap and the index of refraction of a-Si:H/a-SiN_x:H superlattice films were studied as a function of a-Si:H sublayer thickness with a-SiN_x:H sublayer thickness being kept constant.