

薄膜硅的变隙问题及隙态分布*

张治国†

(泉州师范学院功能材料研究所, 泉州 362000)

(2013年2月6日收到; 2013年3月22日收到修改稿)

用电子束蒸发的方法制备可变光学带隙薄膜硅材料, 给出了研究结果. 介绍了一种做透过率曲线切线确定薄膜光学带隙的简易方法, 给出了制备工艺和条件, 以及各种材料的隙态分布图. 实验发现, 材料的光学带隙宽度不但与量子尺度效应有关, 而且与缺陷形成的势垒高度和宽度以及有序短程 (原子串) 长度有关; 给出了常规硅材料的光学带隙与原子串长度的关系. 计算表明, 随着原子串长度的加大, 势阱中的电子液面升高, 载流子受缺陷势垒的散射减弱; 在原子串长度较低的情况下, 电子液面不总是随着原子串长度升高, 而是有较大的涨落, 形成锯齿状波动. 计算还发现, 在势垒宽度与原子串长度之比不变的情况下, 电子液面还与势垒高度有关.

关键词: 薄膜硅, 可变光学带隙, 隙态分布, 电子液面涨落

PACS: 73.20.At, 73.21.Fg, 73.50.Bk, 73.61.Jc

DOI: 10.7498/aps.62.147301

1 引言

对光伏器件的研究主要是为了提高效率和降低成本两大目标. 提高效率是降低成本的捷径. 对于目前的硅基太阳能电池, 效率不可能做得很高, 其瓶颈是晶体硅的光学带隙只有 1.12 eV, 它对光子的最大利用率是相同能量的光子, 但是, 太阳的光辐射能量分布大多数高于这个值, 剩余部分转换成热量. 提高电池对光子的利用率是解决问题的关键. 目前许多研究者利用宽带隙化合物半导体制成了效率更高的样品. Huynh 等^[1] 制备的混合纳米棒聚合物太阳能电池的外量子效率超过 54%, 许多研究人员^[2-16] 都致力于化合物半导体材料的研究, 除了利用材料的宽带隙特点外, 还应用量子尺度效应, 把量子点阵列、纳米棒等形式用于太阳能电池. 硅材料是最廉价的半导体材料, 如果能够制成宽带隙的薄膜硅材料, 则是降低成本提高效率的最佳方法. 比如, 可以制成宽带隙的顶层材料、次宽带隙的中间层材料. 在最低带隙的晶体硅片上, 最宽带隙材料做第二层和第三层的波导, 第二层做第三层的波导的结构, 即可以利用太阳光的大部分高能光子

进而提高效率. 也有不少研究者^[17-22] 把硅量子点阵用于太阳电池, 取得了一定成绩, 但是其转换效率远小于理论值的下限 60%. 对硅基材料的兴趣往往在于它的廉价性, 对改变硅材料光学带隙的研究就显得有意义. 本文介绍改变硅材料光学带隙的实验结果和理论.

2 变隙硅材料的制备及测量

2.1 材料制备

将 2 mm 厚的石英玻璃用洁净粉加洗涤剂加水清洗干净, 再用乙醇 - 丙酮 - 乙醇超声清洗各 5 min, 再用冷热纯净水冲洗烘干后装入电子束蒸发系统载片盘; 衬底温度 200—1000 °C 连续可调, 真空度 4×10^{-5} Pa, 束流 120 mA, 高压 6 kV. 用 UV-4501 型紫外可见双光束分光光度计测量薄膜透过率; 用 WGY-10 型荧光光度计测量隙态分布; 用 XP-100alphastep 台阶仪测量薄膜厚度; 用 Y-2000 型 X 射线衍射仪测试薄膜结晶度. 拓宽材料光学带隙的理论基础是量子限制 (尺度) 效应. 对于某种材料的光学带隙应该有排序: 零维量子点阵 > 非晶材料 > 纳晶材料 > 微晶材料 > 多晶材料 > 单晶材料. 材

* 福建省高校服务海西建设重点项目 (批准号: A100) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qzzzg@yahoo.com.cn

料光学带隙的大小对电池的设计及制备有重要影响. 其次, 材料制备工艺的不同其光学带隙也不同.

2.2 光学带隙测量与结果

非晶半导体中光跃迁不存在准动量守恒的选择定则, 跃迁过程只需要满足能量守恒. 在计算跃迁概率时积分应该包含所有能够满足能量守恒的能态

$$\alpha = AP_{if} \int g_1(E)g_2(h\nu + E)dE, \quad (1)$$

式中 g_1 和 g_2 分别为初态和终态的态密度, $h\nu$ 激发光能量. 经过处理可以得到

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{\gamma_1 + \gamma_2 + 1}, \quad (2)$$

如果能带是抛物线形的, 则 $\gamma_1 = \gamma_2 = 1/2$. (2) 式可以写成

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g^{\text{opt}})^2. \quad (3)$$

改写 (3) 式可以有 $(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g^{\text{opt}})$, 可见光学带隙与吸收系数 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 成线性关系, 只要测出 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 ν 的关系即可得出光学带隙 E_g^{opt} . 一般情况下, 不同工艺与不同方法制备的材料, 两个指数因子 γ_1, γ_2 不一定相等, 而且也不一定等于 $1/2$, 即非抛物线型. 在实际测试了几个样品后发现多数 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 ν 的关系非线性, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 多数与 ν 的关系为折线或者曲线而不是一直线, 在能量轴上截距为两个或多个值, 这就给确定 E_g^{opt} 带来不便, 所测值不确定度较大. 在实践中发现^[23], 如果先测量材料的透过率谱, 从透过率曲线确定光学带隙 E_g^{opt} 要简单些和准确些. 按常理, 当光子能量大于材料光学带隙 $h\nu \geq E_g^{\text{opt}}$ 时, 光子会被材料吸收, 当 $h\nu < E_g^{\text{opt}}$ 时光子不会被材料吸收, 或者说这样的光子会透过材料. 至于透过率的大小还取决于材料对光子的散射系数. 由此可见, 当 $h\nu = E_g^{\text{opt}}$ 时对应 ν 的相应波长即为材料对光子的吸收边^[24]. 其实对于薄膜硅材料肉眼都可以观察到它对光的通透性,

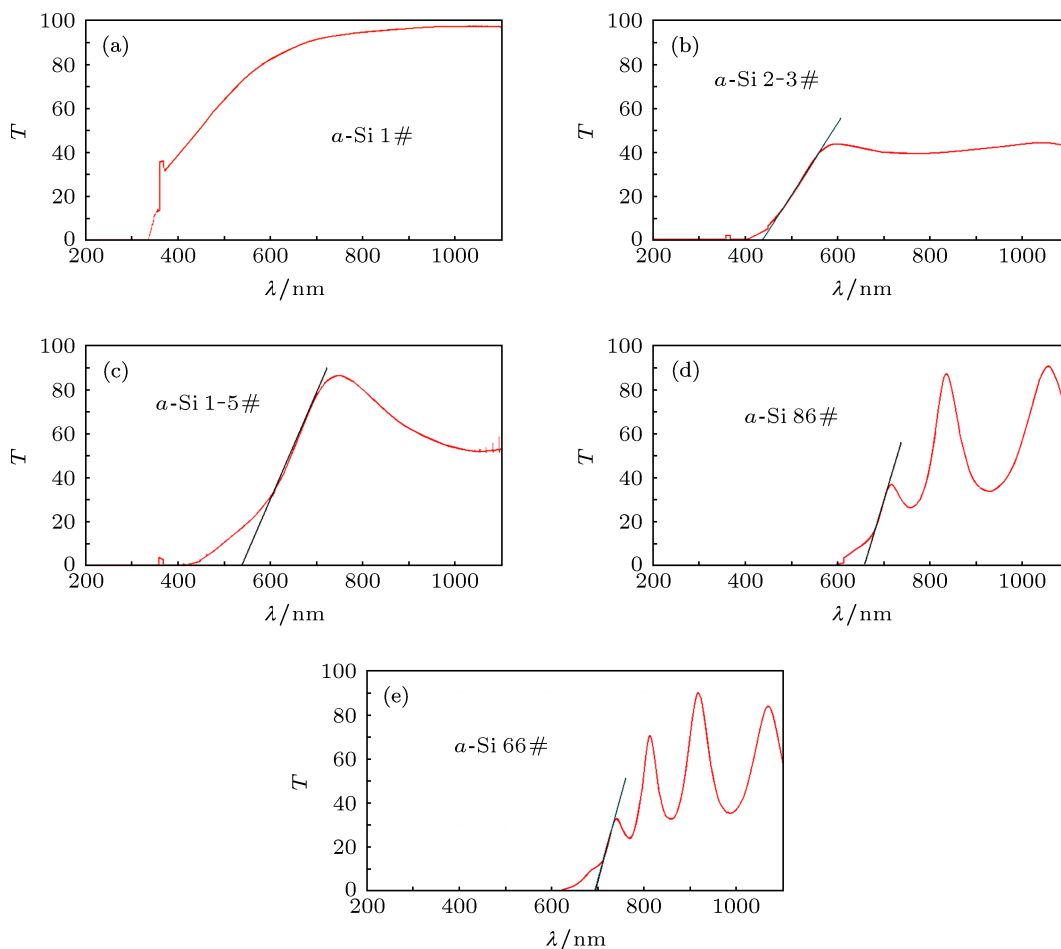


图1 材料的透过率及对应带隙宽度

越薄透过光子的波长越小. 比如 $1\ \mu\text{m}$ 厚的材料只能看见它透过红光, 在 $25\ \text{nm}$ 时就可以看见蓝光, 材料越薄透过的光谱越丰富. 由此则正好利用透过率曲线确定材料的光学带隙. 例如, 图 1(a) 是某个非晶硅薄膜的透过率曲线, 可以根据其竖直台阶确定其透过率边应该是 $337\ \text{nm}$, 用关系式 $E = hc/\lambda$ 可以算得对应的光学隙是 $3.638\ \text{eV}$. 对于其他没有竖直台阶的样品可以寻找曲线的最长直线部分, 并且做它的切线, 该切线与横轴的交点就是该样品的光学隙. 这样, 依次可以认定其他样品的光学隙.

由图 1 中的五个样品可以看出, 它们的透光截止波长分别为 $337, 441, 540, 656$ 和 $695\ \text{nm}$; 对应的带隙宽度分别为 $3.638, 2.298, 2.815, 1.892$ 和 $1.764\ \text{eV}$. 由图 1 可以看到, 用这种方法确定的带隙宽度值小于读数值, 如果考虑到 Burstein-Moss 效应, 则读数值较为精确. 这些结果说明, 薄膜硅的光学带隙是可以改变的, 不是通常了解的 $1.62\ \text{eV}$ 的固定宽度. 还有一个有趣的现象是随着光学带隙的减小, 透过率曲线的形状有显著变化, 从图 1(a) 的隆起曲线到图 1(b) 的平台, 再到单峰、双峰乃至三

峰等. 这与光透过材料时所遇到的空位缺陷的数目有直接关系. 此外, 由光透过率曲线的特点得知, 薄膜可以用于滤光片, 比如某发光体有对应三个峰值的谱线, 这种滤光片就可以构成“与”逻辑甄别体系.

3 隙态问题

依据传统的光荧光法^[25–27], 可以测得样品的隙态分布. 在 E_g^{opt} 的能量范围内的态分布应该是隙态. 为了较好地说明问题, 选了 4 个具有代表性的隙态分布的测量结果. 1#样品的隙态分布见图 2(a). 由图 2 可见, 它的隙态分布和经常见到的不一样. 其一, 它的光学隙非常宽, 是我们概念中的 2 倍多; 其次在隙态中还出现了两个峰, 带尾态相互延伸, 由对称性, 费米能级位于 $0.5E_g^{\text{opt}}$ 处. 由此可见, 非晶硅的光学带隙不是固定的 $1.62\ \text{eV}$, 而是出现了远大于这个值的情况. 隙态的形状也不一样, 有两个极大值出现在迁移率边附近的带隙之中. 其实, 对

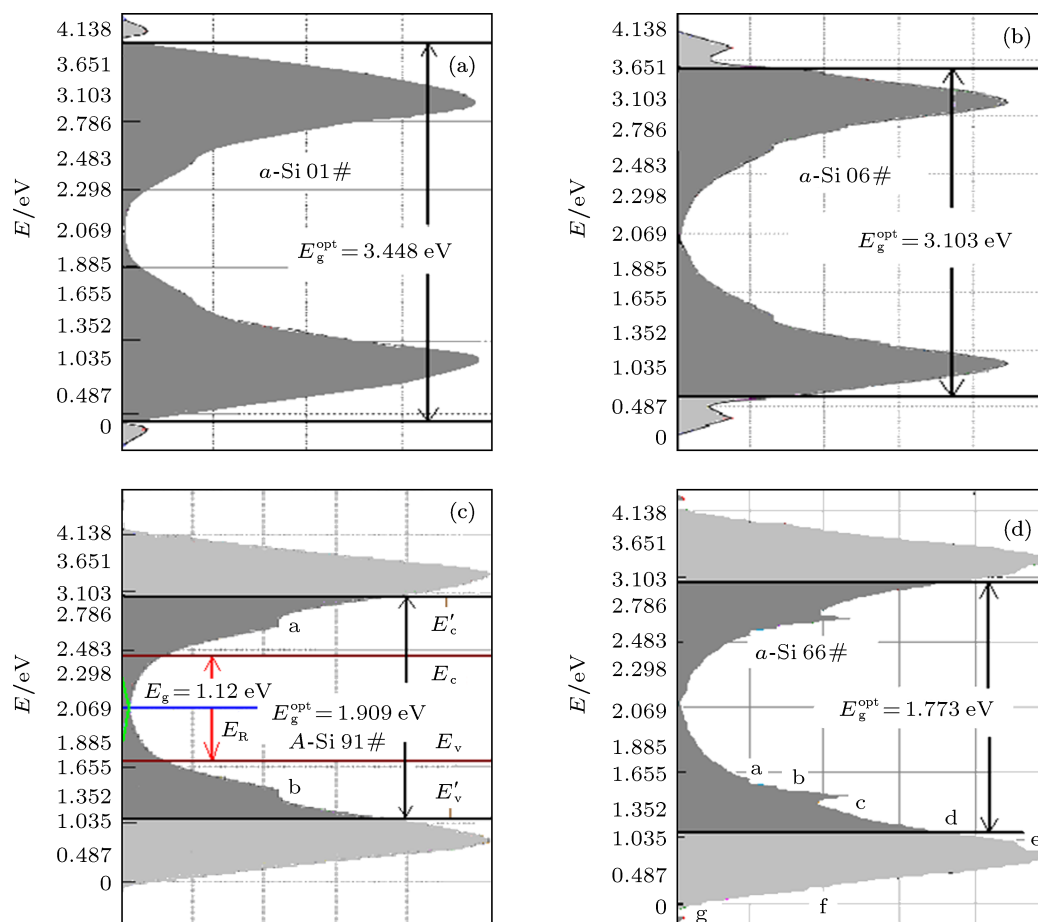


图 2 材料的隙态分布

于纳晶薄膜已经有类似的测量结果^[28]. 为了考察出现如此大的光学隙的原因, 合成了不同厚度的非晶硅薄膜, 并且测定了它们的光学隙宽度 E_g^{opt} , 给出了和 3.103 eV 带隙对应的 α -Si 6#样品的隙态分布, 见图 2(b). 态分布应该是光学带隙之间电子的能量分布, 是图中较深的阴影部分. 由图 2(c) 和图 2(d) 可以看出它的隙态分布已经趋于常见的形状, 在带隙中有两个峰消失. 进一步加大薄膜厚度到 1 μm 左右, 重新测量其光学带隙分布及带隙宽度, 带隙宽度在 1.62 eV 左右, 隙态分布类似于 91#和 66#样品.

以上测量结果说明, 薄膜硅的带隙宽度是可以改变的, 隙态的形状也各异. 为了简单和对应关系, 在图 2(c) 中给出了各种物理量, E'_c 和 E'_v 分别对应着迁移率边, E_c 和 E_v 对应着晶体的导带底和价带顶, 它们之间的距离是晶体的光学带隙 E_g , E_F 为费米能级.

4 带隙扩展与势垒

4.1 光学带隙的展宽

带隙宽度与薄膜的厚度有关, 用 XP-100alphastep 台阶仪测得各样品的厚度分别为: 1#样品 6 nm, 6#样品 25 nm, 91#样品 209 nm, 66#样品 797 nm, 这说明带隙宽度受量子限制效应的制约. 当然这和传统意义上的量子限制效应有所不同, 前者一切从结晶体出发, 不论是块材料还是薄膜材料. 这里, 对于非晶或纳晶材料, 由于它们的短程有序和长程无序的特点, 可以把这种薄膜看作是晶胞或纳晶晶粒的无序堆砌构成, 这与结晶体的情况有

较大的差异, 因此必须从一个新的角度去解释它. 此外, 带隙宽度还与晶粒间界的宽度以及一维原子串 (短程有序的有序短程长度) 的长度有关. 为此, 根据导电的一维性, 可以设定非晶硅的短程有序长度、纳晶的晶粒线度、或零维点阵的线度、晶粒间界或非晶的格点空位缺陷为散射势垒. 格点势远小于散射势垒, 为了简单, 把晶粒的大小假设为一维, 即可以构造薄膜硅的简能带图, 见图 3.

由图 3 可知, 原子串与原子串之间的空位或晶间即为散射势垒, 其高度为 U_0 , 宽度为 c , 原子串长度为 b , 两迁移率边的宽度约等于两相对势垒间的距离 E_g^{opt} , 费米能级 E_F 位于能带中心, E_g 是晶体硅的带隙宽度. 光学带隙宽度可以由下式表示^[29]:

$$E_g^{\text{opt}} = E_g + 2 \sum_{i=1}^n \frac{c_i U_0}{x_1 - x_0}, \quad (4)$$

这里, E_g^{opt} 为薄膜硅的带隙宽度, E_g 是晶体硅的带隙宽度, c 晶粒间界宽度, U_0 晶间势垒高度, $x_1 - x_0$ 为类狄拉克梳的 n 个周期距离. 用 (4) 式可以计算各种材料的光学带隙宽度, 或者由已知带隙宽度算出材料的其他参量. 由图 3 可以看出, 载流子要成为扩展态, 其能量必须 $\geq$ 迁移率边, 或者说基本不受势垒限制, 因此, 可以假定势垒高度 $U_0 \cong (E_g^{\text{opt}} - E_g)/2$. 由此, 即可得出图 1 五个样品的晶间势垒高度 U_0 为 1.259, 0.848, 0.589, 0.386, 0.322 eV.

由图 3 可以看出, 单位长度的势垒越多、势垒高度越高, 对载流子的散射就越强; 反之, 原子串长度越大、势垒高度越低, 对载流子的散射就越弱. 由 (4) 式可以看出, 光学带隙的宽窄取决于晶粒间界或者空位格点形成的势垒高度与势垒宽度.

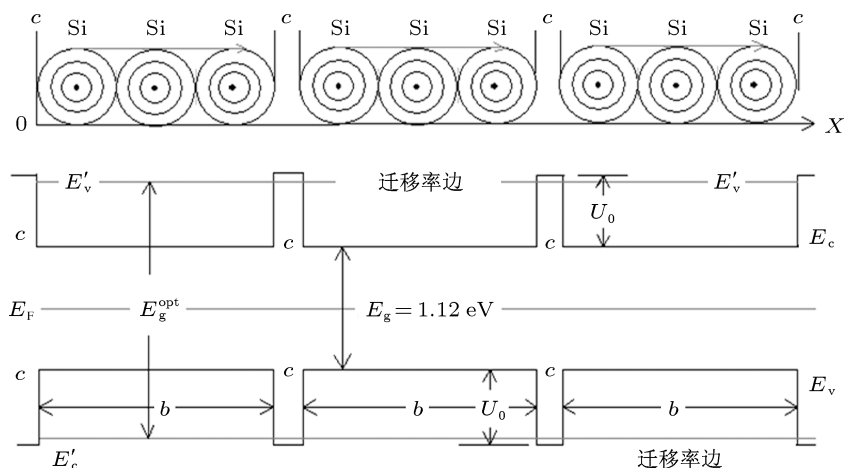


图 3 一维原子串及其能带图

4.2 晶粒间界的宽度决定势垒高度 U_0

由以上的分析可以看出,材料膜越薄 U_0 越大. 这可以从材料的生长过程和生长终止时间说明这一点 (见图 4).

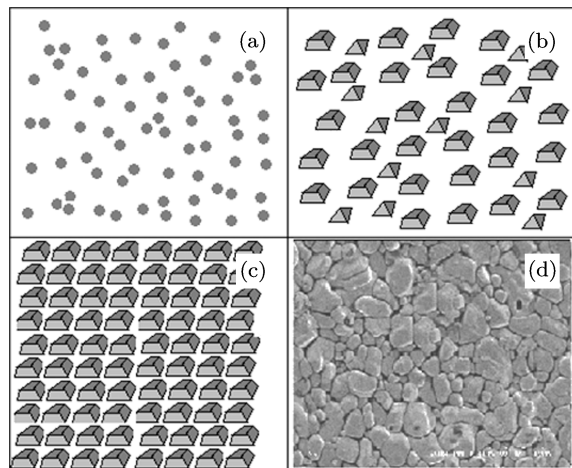


图4 薄膜生长形成晶粒间界构成 U_0

1) 当第一批原子飞向衬底时,其动能被衬底吸收,并且被“冻结”在衬底的某个位置,形成如图 4(a) 那样的情况,或称为量子点阵,这对应着最薄材料. 结合图 3 所对应的势垒来看,原子与原子之间的距离很大,某些原子的电子若向邻近原子运动,就必须跨越它们之间的距离,亦即要克服由这些距离产生的大势垒,距离越大势垒高度和宽度就越大. 2) 当后来的原子到达衬底,加大了衬底表面的原子密度,这使得原子间距离减小,势垒高度和宽度随之降低;由于原子的微扩散运动,与有足够能量的后续原子结合成核,或者说成核长大的驱动力来自固相自由能低于气相自由能^[30],形成正四面体结构,即小晶粒. 这时晶粒之间的距离 c 进一步减小,或晶间势垒变薄,势垒高度降低;厚度进一步增大,这对应着图 4(b). 3) 随着后继的原子到达,一些晶粒继续长大 (或正四面体的砌堆),另一些在空隙处生成新的小晶粒,这使得晶粒密度增大, c 变得更小,势垒高度和宽度随之变得更小,如图 4(c) 所示. 对于图 4(b) 和图 4(c) 所示的单层膜仍然可以看作量子点阵. 4) 当薄膜进一步生长,使得 c 进一步变小,或者薄膜变厚,如图 4(c) 薄膜构成两层以上时,下层的晶粒间界 c 会被上面一层的晶粒短路,形成“bridge action”^[31],这使得单位长度的晶粒间界数目减小,可以认为一些 c 值小到 0,如图 4(d) 所示. 对于 c 值的大小,可以通过电子显微镜测量,也可以

通过 (5) 式的内禀条件 b/c , 和 (4) 式对实验值的拟合而得到,也可以从另外一个角度来诠释这一现象,同时也可以进一步了解带尾态的分布.

5 带尾态的分布

5.1 带尾态

由图 3 可以利用 Kronig-Penney 模型计算带尾态分布 (从 E_c-U_0 或 E_v-U_0 间见图 3).

$$F(E) = \frac{(U_0 - 2E)}{2\sqrt{(U_0 - E)E}} \sinh(\beta c) \sin(\alpha b) + \cosh(\beta c) \cos(\alpha b),$$

$$\beta c = \sqrt{\frac{2m_0(U_0 - E)c^2}{\hbar^2}},$$

$$\alpha b = \sqrt{\frac{2m_0Eb^2}{\hbar^2}}, \quad (5)$$

式中 $F(E) = \cos 2\pi ka$, 即 $-1 \leq F(E) \leq 1$, E 为能量, m_0 为电子质量, $\hbar$ 为普朗克常数, $k = n/2a$, $n = 1, 2, \dots$, 步长 $\Delta E = 0.001U_0$. 计算发现,一旦势垒高度被确定之后,带尾态的分布与势垒宽度和原子串长度之比密切相关. 在 U_0 的值确定之后,带尾态最高一条允带的最高能量 (姑且称之为“电子液面”) 随着原子串长度 b 值的增加,液面越接近 U_0 , 允带的数目也越多 (见图 5(b) 和 5(c)), 载流子受到势垒散射的影响就越低,这对应着扩展态;原子串长度 b 值越小,电子液面就越低 (见图 5(a)), 允带数只有一条,载流子被拘禁在势阱之中不得自由,这对应着局域态或低电导,这也是 α -Si 掺杂失效的主要原因,杂质提供的载流子在室温下最多能够到达那条允带之中,距迁移率边的距离尚远;由图 5 (a) 可知,当 b/c 等于 2 时,电子液面高度只能够达到 $0.72U_0$, 当 b/c 的值达到 4.5 时,电子液面高度较高是 $0.835U_0$; 而当 b/c 的值达到 11.7 的时候,电子液面高度已达到 $0.975U_0$, 成为扩展态. 随着 b/c 值的逐渐增加,直到它们之间的允带连续起来,转换为晶体的导带. 把理想模型下 (图 3)、理论计算值 (图 5) 和实际测量值 (图 2) 进行对应比较,由图 5 可以看出,带尾态不是连续的,除非 b/c 的值很大;至于在图 2 中带尾态的测量中没有出现明显的间隔,却也出现了小谷、平台之类的表象,如图 2(c) 中的 a, b 两点,图 2(d) 中的 a, b, c, d, e, f 和 g 点等,这可能说明允带也并不意味着被相应的电子态占

满,而禁带也并不意味着全部是空态,也有可能被P型尾巴态所补偿^[32],形成那些平台与凹陷.毕竟真实的材料和理想化的原子串模型不完全一致,特别地,模型中的原子串长度相等本来就是假设.另外,在图3的 E_g 中没有电子态存在(晶体无掺杂),在图2中的 E_g 中却存在隙态,导带的尾巴态和价带的尾巴态相互向 E_F 的下方和上方延伸.然而这正是薄膜硅和晶体硅的不同之处:由晶粒间界和空位缺陷等构成的隙态.

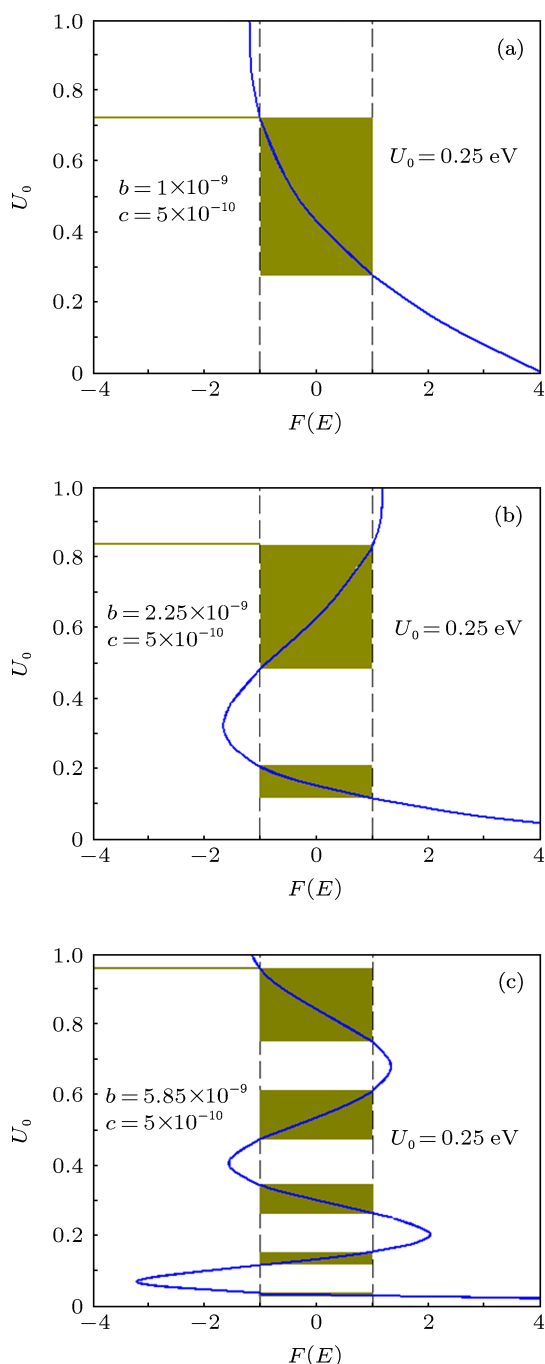


图5 一维原子串模型的带尾态分布图

为了详细说明光学带隙被展宽的情况,图6给出了势垒高度为0.25 eV的薄膜硅光学带隙的伸展情况.由图6可以看出,当 $b/c = 5$ 时,光学带隙最宽,为1.62 eV;当 $b/c = 80$ 时,光学带隙接近单晶硅的值,约1.12 eV,其余居中.这说明当原子串长度逐渐变长时非晶硅向纳晶、微晶、多晶及单晶硅特性转化; b/c 的值决定了材料的带隙宽度,或者说 b/c 的值是非晶、纳晶、微晶、多晶或晶体的特征值.

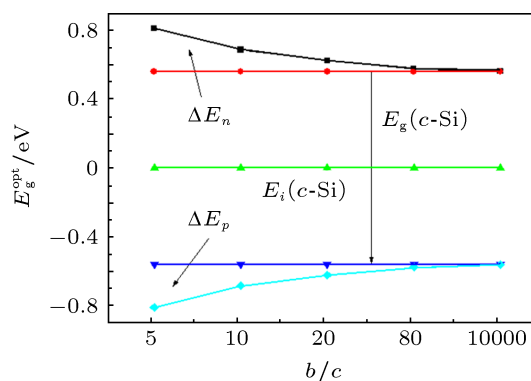


图6 带隙宽度的伸展情况

在图6中,红线和蓝线之间是晶体硅的光学带隙,正三角组成的绿色线是费米能级, ΔE_n 和 ΔE_p 分别是导带带尾和价带带尾逐渐展宽的情况,展宽趋势由方块和棱形连接的两条曲线构成.对于微晶的情况, b/c 的值应当在10—80之间,大于80是多晶的情况.

对于 U_0 大于1.62 eV的材料,利用(4)式可以给出上述5种材料在不同 b/c 值下的光学带隙宽度,如表1—3所示.

由表1—3可以看出:1)无论晶间势垒高度取什么值,材料的光学带隙都是由原子串长度(晶粒线度)决定的;2)当晶间势垒宽度和原子串长度相等时 $b/c = 1$,有最宽的光学带隙,要制备宽带隙薄膜材料,必须使得晶粒线度(原子串长度)和晶粒间界的比值接近于1;3)对于能带问题可以这样理解:当 $b/c = 3$ 时,对于单个成核的晶粒而言,原则上能带不复存在,因为它构成的导带底附近和价带顶附近的态密度极低,只能形成几个能级,不能构成能带;对于整个材料而言,由(5)式算出的那些能带都已归结为带尾态;4)当 $b/c > 200$ 时,无论哪一种材料,它们的光学带隙都收敛于多晶或晶体的带隙宽度1.12 eV左右.

表 1 $U_0 = 0.322, 0.386$ eV 时在不同 b/c 值下的带隙宽度

U_0/eV	0.322	0.322	0.322	0.322	0.386	0.386	0.386	0.386
c/nm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
b/c	1	2.5	10	200	1	2.5	10	200
$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$	1.764	1.378	1.184	1.123	1.892	1.429	1.197	1.124

表 2 $U_0 = 0.589, 0.848$ eV 时在不同 b/c 值下的带隙宽度

U_0/eV	0.589	0.589	0.589	0.589	0.848	0.848	0.848	0.848
c/nm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
b/c	1	2.5	10	200	1	2.5	10	200
$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$	2.298	1.591	1.238	1.126	2.815	1.798	1.290	1.128

表 3 $U_0 = 1.259$ eV 时在不同 b/c 值下的带隙宽度

U_0/eV	1.259	1.259	1.259	1.259	1.259	1.259	1.259	1.259
c/nm	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
b/c	1	1.5	2.5	5.0	7.5	10	20	200
$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$	3.638	2.800	2.127	1.624	1.456	1.372	1.246	1.132

5.2 带尾态电子液面的涨落

由以上给出的结果可以看出,当原子串长度变长的时候,光学带隙变窄,这并不是希望的,感兴趣的是在非晶或纳晶区的宽带隙现象.通过更加仔细的计算(步长 $\Delta E = 0.0001U_0$,进一步减小 b/c 的取值间隔)发现,在 $b/c > 1$ 的情况下,电子液面不总是向高的方向发展,有忽高忽低的涨落现象,见图 7.随着 b 值的增加,电子液面的平均值向 U_0 ($U_0 = 0.326$ eV 特定值)靠拢,但是在 b 值较小的情况下有较大的涨落,比如在 $b/c \approx 3$ 时电子液面有最低值约 $0.3U_0$,在 b/c 增大到 3.2 的时候,电子液面有最高值 $0.99U_0$;在 b/c 进一步增加到 5 的时候,电子液面的值下降到 $0.47U_0$,这个值小于 $0.99U_0$,其余类似;这是宽带隙区小 b 值情况下的特殊情形.这种涨落情况给材料的制备带来一定的难度,在制备工艺上必须设法避开液面谷值,寻找较高液面的比值.这也给制备宽带隙高电导材料带来希望,比如若能够制备出 $b/c = 3.2$ 或附近的材料,就可以得到 $E_g^{\text{opt}} = 1.772$ eV 的高电导材料.然而,要制备出精确 $b/c = 3.2$ 的材料是困难的.

5.3 U_0 影响电子液面

计算还发现, b/c 值相同的情况下 U_0 值不同,电子液面的高度亦不同.图 8 给出了两对 U_0 值情

况下电子液面的比较, U_0 越高电子液面就越低.图 8(a) 中高度为 $0.65U_0$ 和 $0.78U_0$ 的电子液面分别对应着势垒高度 0.394 eV 和 0.326 eV; 图 8(b) 是在 $b/c = 6.5$ 时,对应着势垒高度 0.394 eV 和 0.326 eV 的液面高度分别为 $0.635U_0$ 和 $0.770U_0$.这是可以理解的,散射势垒越高,意味着对载流子的散射越强,穿越势垒的概率就越低,代表着载流子有较低的能量;反之在较低势垒的情况下电子液面的相对能量就越高,载流子就越容易越过势垒.由局域态转化为扩展态.其实,局域态或扩展态只是个相对的概念,只是依赖于 b 值和 U_0 的相对大小.比如原子串长度为 3 和原子串长度为 9 的两种材料相比较,前者是个局域态,后者可以看作扩展态;但是它们和另外一个原子串长度为 80 的材料相比较,前两种只能看作局域态,而后者才是扩展态.

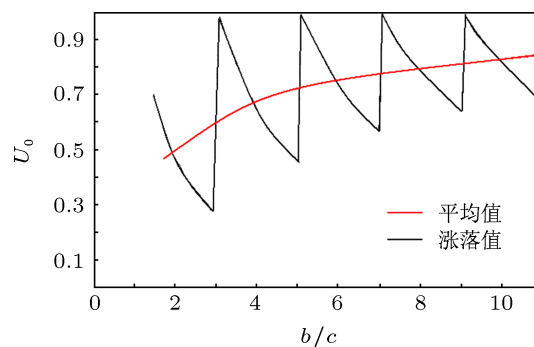
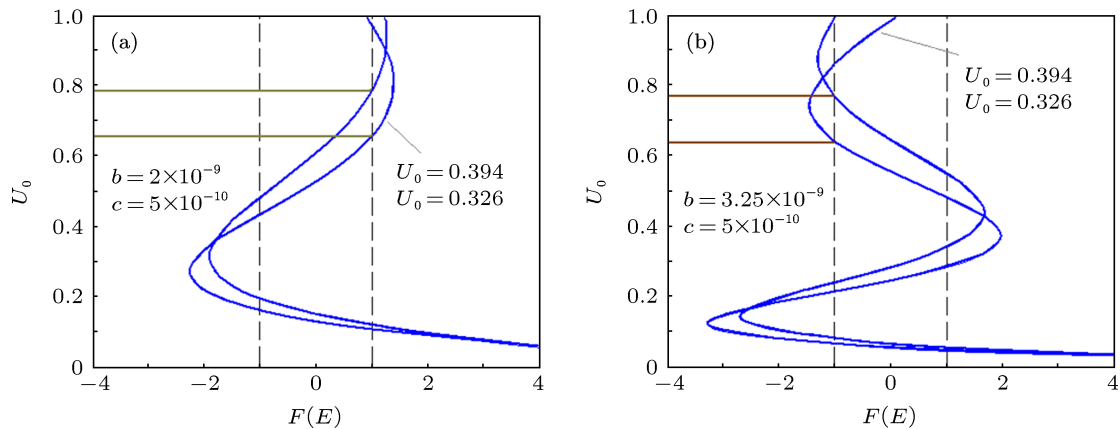


图 7 电子液面的涨落

图 8 在不同 U_0 下的电子液面

6 结 论

由以上的实验和理论分析可知, 硅材料的光学带隙是可以改变的, 光学带隙的测定也可以采用更简易的办法, 材料的透过率曲线显示了光学带隙; 带尾态也不连续, 在允带与允带之间有一定的间隙. 采用电子束蒸发技术可以制备变隙硅, 有序短程值

或成核晶粒不大的时候电子液面有较大的涨落, 直接影响到材料的电导率; 晶粒间界形成散射势垒, 晶粒间界越宽势垒高度和宽度就越大, 反之越小. 在 b/c 值相同的情况下, 不同的势垒高度, 有不同的电子液面. 特别地, 理论分析较好地解释了实验结果, 实验结果也反过来给理论分析以很好的支持.

- [1] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P 2002 *Science* **295** 2425
- [2] Liu W S, Wu H M, Tsao F H, Hsu T L, Chyi J I 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105** 237
- [3] Müller J, Rech B, Springer J 2004 *Sol. Energy* **77** 917
- [4] Razykov T M, Ferekides C S, Morel D, Stefanakos E, Ullal H S, Upadhyaya H M 2011 *Sol. Energy* **85** 1580
- [5] Hegedus S S, McCandless B E 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **88** 75
- [6] Tvrdy K, Kamat P V 2010 *Comprehensive Nanoscience and Technology* **4** 257
- [7] Poulouse A C, Veerananarayanan S, Varghese S H, Yoshida Y, Maekawa T, Kumar D S 2012 *Chem. Phys. Lett.* **539–540** 197
- [8] Dorfs D, Krahne R, Falqui A, Manna L, Giannini C, Zanchet D 2010 *Comprehensive Nanoscience and Technology* **1** 219
- [9] Shi G H, Shang Z B, Wang Y, Jin W J, Zhang T C 2008 *Spectrochim. Acta Part A* **70** 247
- [10] Shen Q, Sato T, Hashimoto M, Chenc C, Toyoda T 2006 *Thin Solid Films* **499** 299
- [11] Mora-Seró I, Ditttrich T, Susa A S, Rogach A L, Bisquert J 2008 *Thin Solid Films* **516** 6994
- [12] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L, Asher S, Hasoon F S, Keane J, Young D, Romero M, Metzger W, Noufi R, Ward J, Duda A 2003 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **11** 225
- [13] Baskoutas S, Terzis A F 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 013708
- [14] Schaller R D, Klimov V I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186601
- [15] Mocatta D, Cohen G, Schattner J, Millo O, Rabani E, Banin U 2011 *Science* **332** 77
- [16] Cao Y C 2011 *Science* **332** 48
- [17] Kulakci M, Serincan U, Turan R, Finstad T G 2008 *Nanotechnology* **45** 455403
- [18] Conibeer G, Green M, Corkish R, Cho Y, Cho E C, Jiang C W, Fangsuwannarak T, Pink E, Huang Y D, Puzzer T, Trupke T, Richards B, Shalav A, Lin K L 2006 *Thin Solid Films* **511–512** 654
- [19] Park S, Cho E, Song D Y, Conibeer G, Green M A 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 684
- [20] Timmerman D, Izeddin I, Stallinga P, Yassievich I N, Gregorkiewicz T 2008 *Nature Photon.* **2** 61
- [21] Di D, Perez-Wurfl I, Conibeer G, Green M A 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 2238
- [22] Wurfl P, Ma L, Lin D, Hao X, Green M A, Conibeer G 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100** 65
- [23] Zhang Z G 2008 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **57** 5823 [张治国 2008 物理学报 **57** 5823]
- [24] Ji Z G 2005 *Physics of Semiconductor* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p130 (in Chinese) [季振国 2005 半导体物理学 (杭州: 浙江大学出版社) 第 130 页]
- [25] Guo Y C, Wang Z X 1984 *Amorphous Solid Physics* (Beijing: Science Press) p246 (in Chinese) [郭贻诚, 王震西 1984 非晶态物理学 (北京: 科学出版社) 第 246 页]
- [26] Chen K J 1987 *Amorphous Semiconductor Physics* (Beijing: China Academic Press) p91 (in Chinese) [陈坤基 1987 非晶态半导体物理引论 (北京: 中国学术出版社) 第 91 页]
- [27] Luo J S, Rong A L 1986 *Amorphous Semiconductor* (Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press) p101 (in Chinese) [罗晋生, 戎霭伦 1986 非晶半导体 (西安: 西安交通大学出版社) 第 101 页]
- [28] Ji Z G 2005 *Physics of Semiconductor* (Zhejiang: Zhejiang University Press) p139 (in Chinese) [季振国 2005 半导体物理学 (浙江: 浙江大学出版社) 第 139 页]
- [29] Zhang Z G 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 2133 (in Chinese) [张治国 2011

科学通报 56 2133]

[30] Wu Z Q, Wang B 2001 *Film Growing* (Beijing: Science Press) p170
(in Chinese) [吴自勤, 王兵 2001 薄膜生长 (北京: 科学出版社) 第

170 页]

[31] Zhang Z G 2012 *Appl. Mech. Mater.* **217–219** 1038

[32] Zhang Z G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127802

Variable gap and gap state distribution of film silicon*

Zhang Zhi-Guo[†]

(*Institute of Functional Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China*)

(Received 6 February 2013; revised manuscript received 22 March 2013)

Abstract

A method of preparing film silicon with variable optical gap is introduced, and the relevant results are given. An easy way to determine the film optical gap by transmittivity curve tangent is shown, and the preparation craftwork and conditions are given. The gap state distribution maps of various materials are presented. In experiment, it is found that the optical gap width of material is related not only to the quantum size effect, but also to the height and width of the barrier formed by lacuna, and to the length of short range order (atom cluster length) as well. A relationship between optical gap of silicon film and atom cluster length is given. Computations show that electron liquid level lifts in potential well with atom cluster length increasing, and the scattering of carrier is weakened by defect barrier. When the atom cluster length is shorter, the electron liquid level does not always lift with atom cluster length increasing, but fluctuates heavily and forms an indentation wave. The computations also show that in the case of a constant ratio of the barrier width to the length of the atomic string, the electronic liquid level is also related to the barrier height.

Keywords: film silicon, variable optical gap, gap states distribution, electronic liquid level fluctuating

PACS: 73.20.At, 73.21.Fg, 73.50.Bk, 73.61.Jc

DOI: 10.7498/aps.62.147301

* Project supported by the Importance Item of Fujian Province University Serving HaiXi, China (Grant No. A100).

[†] Corresponding author. E-mail: qzzzg@yahoo.com.cn