

# GD a-Si:(Cl, H) 薄膜的光学性质

廖显伯 杨喜荣 徐学敏 刘昌灵 孔光临

(中国科学院半导体研究所)

1982年10月23日收到

## 提 要

本文报道用分光光度仪对 GD a-Si:(Cl, H) 薄膜的光学性质进行测量的结果，并采用较严格的两层膜透射公式进行处理。发现掺 Cl 以后，材料的光学能隙( $E_g$ )增大，热学稳定性增加，同 Si-Cl 键有较强的键合能的结果一致。

## 一、测 量 方 法

复数折射率  $\tilde{n} = n(E) + ik(E)$  是决定材料光学性质的重要参数。常用的测量方法之一，是采用近红外到紫外的分光光度计来测量薄膜的透射率  $R(E)$  或反射率  $T(E)$ ，从而计算出复数折射率的实部  $n(E)$  和虚部  $k(E)$ （或吸收系数  $\alpha(E) = 4\pi k/\lambda$ ）。

对于 GD 或 CVD a-Si 薄膜，常用接近正入射的透射测量，根据 Connell 等<sup>[1]</sup>导出的公式进行计算。但这一公式没有考虑光线透过薄膜时的相干效应。Kühl 等<sup>[2]</sup>曾发展了一种反射测量，计人了相干效应，却未计及衬底层的影响。

我们采用日立 340 型 UV-VIS-NIR 分光光度仪对 GD a-Si:(Cl, H) 薄膜进行了透射和反射测量，并根据薄膜光学多层膜的正入射公式，导出在  $n > k$  的情况下的结果为：

$$R = \frac{r_1^2(1 + r_2^2r_3^2) + (2r_1r_2\cos 2\delta)e^{-ad} + (r_2^2 + r_3^2)e^{-2ad}}{1 + r_2^2r_3^2 + (2r_1r_2\cos 2\delta)e^{-ad} + r_1^2(r_2^2 + r_3^2)e^{-2ad}} \quad (1)$$

$$T = \frac{r_1^2r_2^2r_3^2e^{-ad}}{1 + r_2^2r_3^2 + (2r_1r_2\cos 2\delta)e^{-ad} + r_1^2(r_2^2 + r_3^2)e^{-2ad}} \quad (2)$$

式中  $r_1, r_1, r_2, r_1$  和  $r_3, r_3$  分别是空气-薄膜界面，薄膜-衬底界面和衬底-空气界面的透射系数和反射系数。 $d$  为薄膜厚度， $\delta$  为光线每次穿过薄膜时的相位变化。在导出以上两式时，我们略去了石英衬底片的吸收和相干效应。由于  $R(E)$  的值测量不够准确，我们主要利用  $T(E)$  之值来计算。但  $R(E)$  的干涉效应伸延到更高的能量范围，在此波长范围我们也用它来确定  $n(E)$ 。

## 二、样 品 制 备

我们采用辉光放电分解  $\text{SiH}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  混合气体的方法淀积样品。样品分三组：

一组是在350℃衬底温度下改变SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>气体(含SiCl<sub>4</sub>约10%)的相对流量;另一组是在同样SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>气体流量(0.25l/min)下改变衬底温度(150℃—450℃);第三组进行了等温(500℃)真空( $5 \times 10^{-5}$ 托)退火(一小时)实验,观察退火的影响。

俄歇谱的测量结果表明(图1),这样制备的薄膜中确有Cl存在。当SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>的流速达到0.5l/min时,膜中Cl的含量高达7.5at.%。

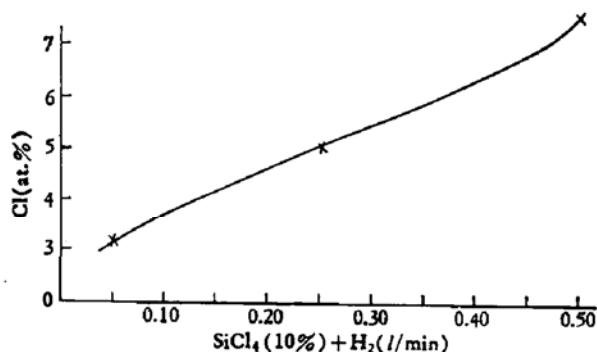


图1 SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>的流速与GD a-Si:(Cl,H)薄膜中Cl含量的关系

### 三、实验结果和讨论

**1. 氯含量的影响** 图2示出样品G<sub>11</sub>、G<sub>31</sub>和G<sub>51</sub>的吸收系数与能量关系。这些样品都是在T<sub>s</sub>=350℃下生长的,但Cl含量分别为0、5、7.5at.%。从图2可见,掺Cl样品的吸收系数在低能端(0.5—1.5eV)偏小,在高能端变化不大。如按Tauis表示式( $\alpha h\nu$ )<sup>1/2</sup>

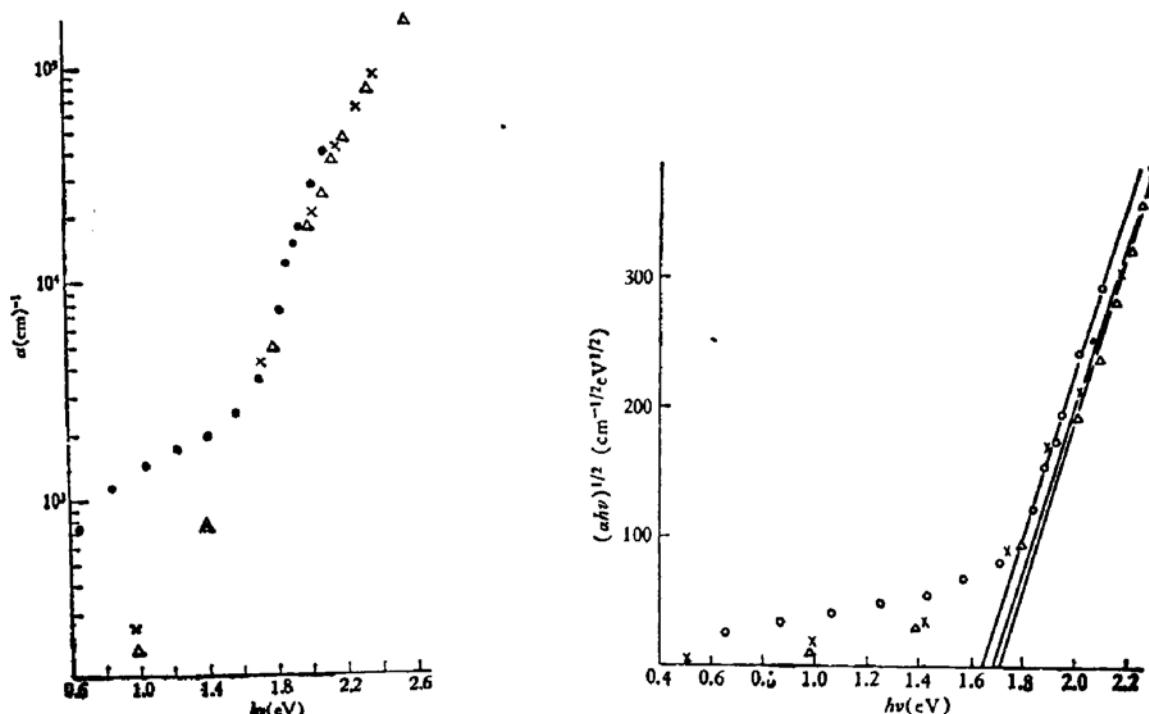


图2 不同Cl含量的样品吸收系数与能量的关系  
样品: ●G<sub>11</sub>, ✕G<sub>31</sub>, ▲G<sub>51</sub>

图3 不同Cl含量样品( $\alpha h\nu$ )<sup>1/2</sup>~ $h\nu$ 的关系  
样品: ●G<sub>11</sub>, ✕G<sub>31</sub>, ▲G<sub>51</sub>, Cl(at.%)=0 5 7.5

$-B(h\nu - E_0)$  将  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  对  $h\nu$  作图 (图 3), 则曲线的截距就是光学能隙  $E_0$ . 从图 3 得到的数据列于表 1:

表 1

样 品	Cl 含量(at.%)	$E_0(\text{eV})$	$B(\text{eV}\mu\text{m})^{-1/2}$
$G_{11}$	0	1.64	6.04
$G_{32}$	5	1.68	6.40
$G_{33}$	7.5	1.72	6.90

从上表中可知, 掺 Cl 以后光学吸收边  $E_0$  似有向高能端移动的趋势. 而  $B$  的变化规律与折射率实部  $n$  随 Cl 的变化趋势(图 4)相反, 同理论预计的结果定性结合.

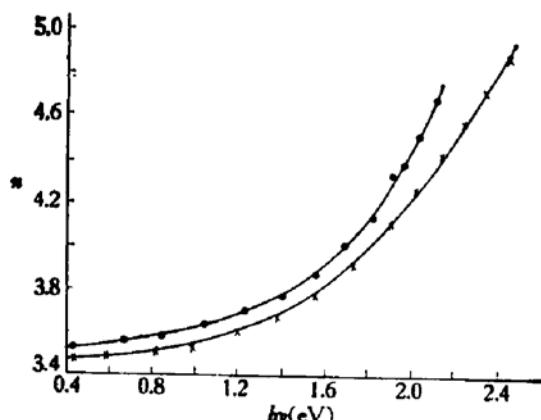


图 4 不同 Cl 含量的样品折射率实部  $n$  的能量关系  
样品: ●  $G_{11}$ , ×  $G_{33}$

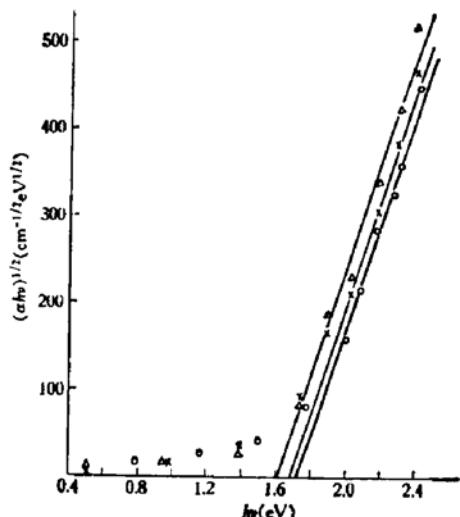


图 5 不同衬底温度的 GD a-Si:(Cl,H) 样品的  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  曲线  
样品: ●  $G_{34}$ (250°C), ×  $G_{32}$ (350°C), △  $G_{33}$ (450°C)

**2. 衬底温度的影响** 光学特性与成膜工艺有关. 固定含  $\text{SiCl}_4$  气流的流量 (0.251/min) 而改变衬底温度  $T_s$ , 所制备的样品的  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  曲线见图 5. 由此得到的数据示于表 2:

表 2

样 品	衬底温度 $T_s$ (°C)	$E_0(\text{eV})$	$B(\text{eV}\mu\text{m})^{-1/2}$
$G_{34}$	250	1.72	6.5
$G_{32}$	350	1.68	6.4
$G_{33}$	450	1.61	6.3

从上表可知, 吸收边  $E_0$  随衬底温度的升高向低能端移动. 比之衬底温度对 GD a-Si:H 薄膜的影响要小些. 折射率实部和吸收系数的变化在高能端也不明显.

**3. 退火的影响** 用两个样品  $G_{13}$ ,  $G_{32}$  在 500°C 下进行真空 ( $5 \times 10^{-5}$  托) 热处理一小

时。样品 G<sub>13</sub> 不含氯, 而样品 G<sub>32</sub> 含氯为 5at.%。其光学特性见图 6(a) 和图 6(b)。从图 6(a) 可见, 含氯样品 G<sub>32</sub> 在退火前后光学吸收边  $E_0$  变化很小。从图 6(b) 可见, 不含 Cl 样品 G<sub>13</sub> 却发生了明显变化: 退火后吸收系数增大, 吸收边  $E_0$  红移(退火前  $E_0 = 1.85\text{eV}$ , 退火后  $E_0 = 1.58\text{eV}$ )。这说明薄膜光学性质的变化主要是由于退火过程中氢的热释放造成的, 含 Cl 的薄膜具有更好的热稳定性。

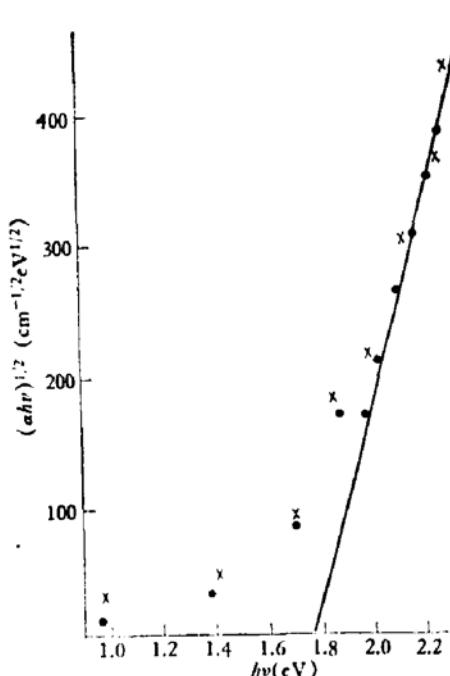


图 6(a) 样品 G<sub>32</sub> (含 Cl 5 at.%) 退火前后光学特性的变化 ● 退火前, × 退火后

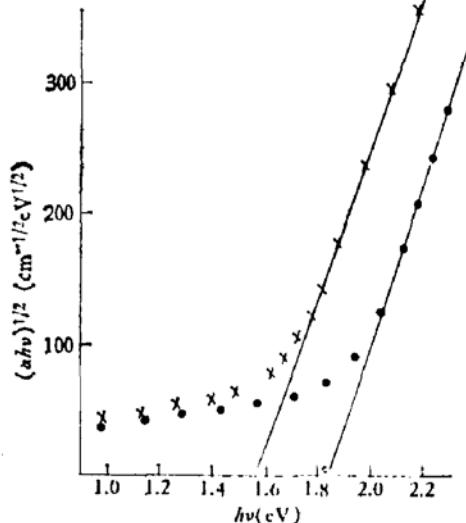


图 6(b) 样品 G<sub>13</sub> (不含 Cl) 退火前后光学特性的变化 ● 退火前, × 退火后

## 参 考 文 献

- [1] G. A. N. Connell, W. Paul and R. J. Temkin, *Adv. Phys.*, **22**, 634(1973).
- [2] Kühl, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1496(1974).
- [3] 半导体光学性质小组, 半导体学报, **1**, 286(1980).

## Optical Properties of a-Si: (Cl, H) Films

Liao Xianbo, Yang Xirong, Xu Xuemin, Liu Changling and Kong Guanglin  
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

The optical properties of GD a-Si: (Cl, H) films have been measured. The formulae for transmission and reflection coefficients for two layer films with regard to the interference effect are deduced and used to analyse the measured data. The results show that with introduction of chlorine, the optical gap increases and the thermal stability is improved. This can be attributed to the formation of rather strong Si-Cl bonds.

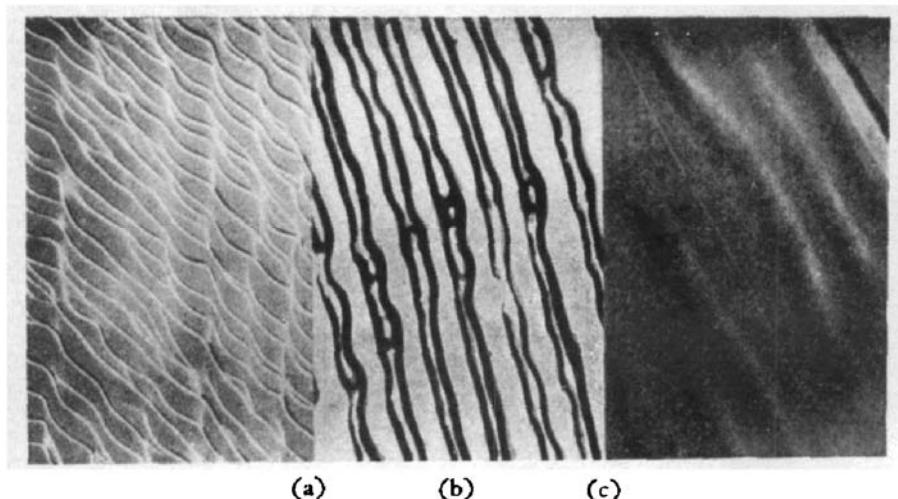


图 1 明显程度及粗细不同的弯月线

- (a) 由阶梯的“曲折”排列成的粗而不明显的弯月线( $\times 35$ )
  - (b) 由沟道组成的粗而明显的弯月线( $\times 73$ )
  - (c) 宽度仅  $0.2\mu\text{m}$  的细弯月线,照片右上角为未外延的衬底面( $\times 1000$ )
- 上述片子都是从左往右推离生长液的

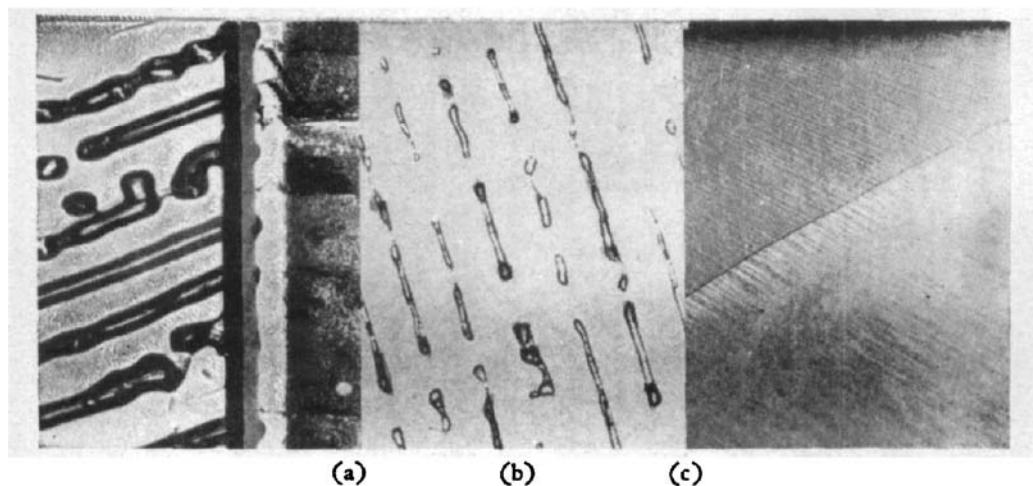


图 2 弯月线是凹线的图例

- (a) 由相对应的解理面(照片右侧)证明粗弯月线为凹线( $\times 71$ )
- (b) 在平整光亮的外延层上出现不连续的凹弯月线( $\times 130$ )
- (c) 弯月线同时出现在外延层和未外延的衬底区(照片左上方),片子由左往右推离生长液( $\times 74$ )