

无定形锗硅合金的光电特性

李长健 徐温元

(南开大学电子科学系)

1984年11月21日收到

用射频溅射方法制备了无定形锗硅合金 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 膜的光学带隙随 x 值的增加而单调下降。用最小二乘法将光学带隙数据作线性拟合得到 $E_g(\text{eV}) = 1.79 - 0.98x$ 。当膜中锗的原子百分比从 0 增加到 66% 时, 合金膜室温暗电导率从 $10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 单调上升到 $10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; 电导激活能却从 0.84 eV 单调下降到 0.40 eV。

用 XPS 谱测量合金组分证明锗的溅射速率是硅的 1.5 倍。测量了光子能量为 1.2 eV 时的吸收系数, 结果表明, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 比 $a\text{-Si:H}$ 有较多的悬挂键。这些悬挂键在较高氢分压下可部分被饱和。

作为最有希望作成低成本太阳能电池的材料, 无定形硅氢合金对可见光的最大能量密度波长范围有很高的吸收系数。但由于它的带隙较大(大约为 1.7 eV)对于大于 7000 Å 的长波长光能的吸收系数却显著降低。为了改善电池的长波响应, 人们想到利用较窄带隙的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 制作太阳能电池, 并把它与 $a\text{-Si:H}$ 太阳能电池串联起来作成所谓串联型太阳能电池^[1]。制造 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 有辉光放电方法^[2]和溅射方法^[3,4]等等。我们用射频溅射方法制备了不同组分的无定形锗硅合金, 分别测其光学带隙、暗电导和电导激活能。测量了合金膜的 X 射线光电子谱, 确定了膜中锗和硅的实际含量之比从而确定了它们溅射速率之比。

一、实验方法

锗硅合金用射频溅射方法制备。所用射频频率是 13.56 MHz, 功率密度是 $2\text{W}/\text{cm}^2$ 。溅射气体为含有 10% 氢的氩氢混合气体。衬底温度为 250°C。溅射靶是直径 7 cm 的单晶硅片上仔细地沾上若干小锗片组成的复合靶。对复合靶进行共溅射便可得到无定形锗硅合金。合金组分可由硅靶上锗片数目的不同来控制。由于得不到大直径锗片作靶, 大于 66% 含锗量的合金未能作出。有关文献表明, 大于 66% 含锗量的合金的光学带隙仍然线性下降^[4]。衬底选用玻璃和不锈钢片, 前者用于光学带隙和光电导的测量, 后者用于 XPS 谱的测量。合金膜的生长速率为 1.6 Å/s 到 3.0 Å/s 之间。溅射实验设备和工艺条件与我们制备 $a\text{-Si(Al):H}$ 和 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 时一样^[5]。

二、实验结果和讨论

首先用 XPS 谱测量了合金膜中锗硅原子百分比。图 1 给出膜中锗的原子百分比与它在靶上所占面积比的关系。为了对比, 对锗硅靶面积比为 49.7% 的样品进行了俄歇分析, 其结果在图中用 $\times$ 标志。由图可见, 在我们所用的溅射条件下, 锗的溅射速率大约是硅的 1.5 倍。已知 Si-Si 键强度为 78.1 kcal/mol 而 Ge-Ge 键强度为 65.4 kcal/mol^[6]。硅的键强度是锗的 1.2 倍, 由此可对它们溅射速率的差别给出合理的解释。

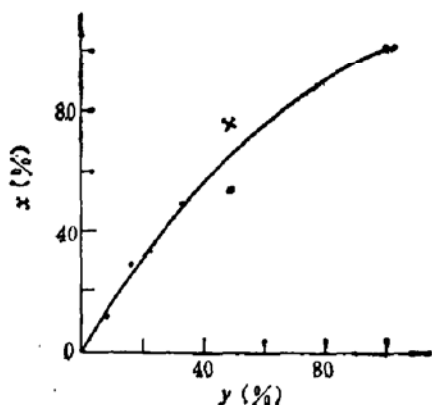


图 1 膜中锗原子百分比与它在靶上面积比的关系

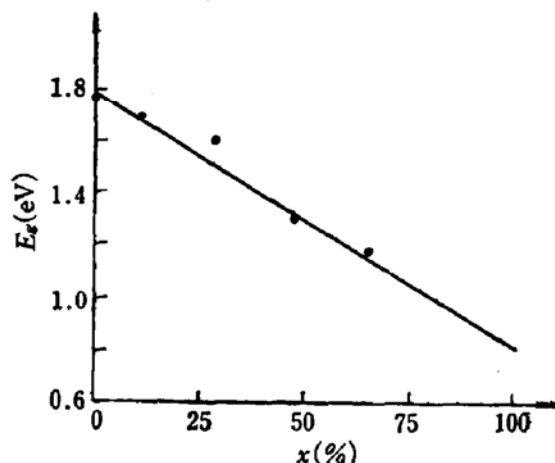


图 2 无定形锗硅合金的光学带隙

我们测量不同组分的锗硅合金膜的光学带隙发现随着锗含量的增加光学带隙宽度单调下降如图 2 所示。利用最小二乘法进行线性拟合得到如下的线性方程

$$E_g(\text{eV}) = 1.79 - 0.98x \quad (1)$$

式中 x 为膜中锗的原子百分比。图 2 直线外推到 $x = 1$ 处, 可得纯无定形锗氢合金的光学带隙为 0.81 eV。考虑到 a-Si:H 的光学带隙为 1.79 eV, 膜中硅含量为 $(1 - x)$, 上式可改写为

$$E_g(\text{eV}) = 1.79(1 - x) + 0.81x \quad (2)$$

此式表明, 无定形锗硅合金膜的光学带隙可以看成是组成此合金的 a-Si:H 和 a-Ge:H 的光学带隙的一种平均值。从此可以认为, 在合金膜中在各种不同配比下, 其中硅和锗均是四配位键合。光学带隙是根据

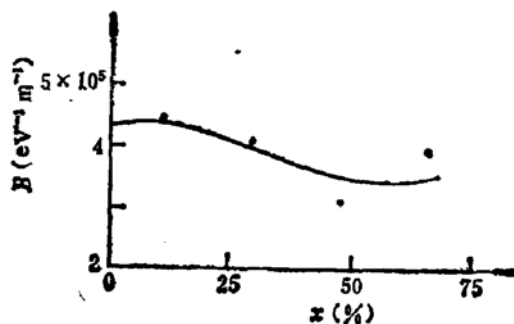


图 3 B 值与锗含量的关系

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_g)^2 \quad (3)$$

由 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2} \sim \hbar \omega$ 曲线的高吸收区外推到 $\hbar \omega$ 轴上而得到。B 值为上述直线斜率的平方。B 值的大小比例于导带和价带边缘附近的状态密度和带间跃迁矩阵元的均方值^[4]。图 3 给出不同 x 值所对应的 B 值。可以看出, x 等于 50% 附近的 B 值最小。这可以认为是由于组分无序影响了带间跃迁的结果。也就是说;这时合金材料两近邻原子(锗和硅)杂化轨道的混合权重对成键态(价带)和反键态(导带)变得不等价,从而使跃迁矩阵元的数值下降。

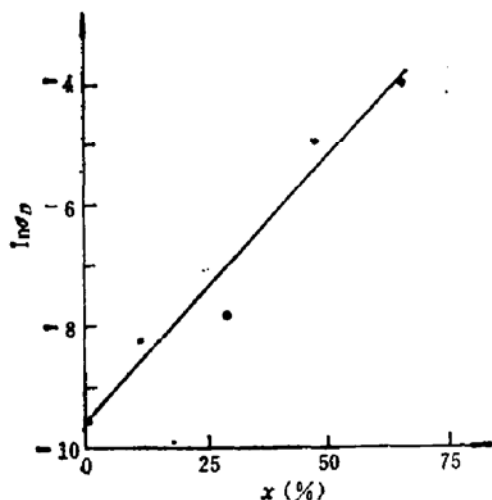


图 4 室温暗电导率与锗含量的关系

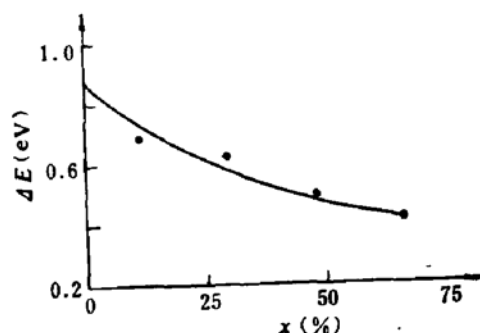


图 5 电导激活能与锗含量的关系

图 4 给出合金膜暗电导率随锗含量增加而上升的关系曲线。可以看出, x 从 0 增加到 66% 其暗电导率从 $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 上升到 $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 变化六个数量级。与此同时, 电导激活能却从 0.84 eV 单调下降到 0.40 eV, 如图 5 所示。由于溅射无定形材料基本上无 S-W 效应, 所以测激活能时未作专门退火处理。从扩展态电导公式

$$\sigma_D = \sigma_0 e^{-\Delta E/KT} \quad (4)$$

可知, 暗电导率的上升一方面是由于电导激活能的单调下降, 同时也与 σ_0 的变化有关。 σ_0 值可从 $\sigma_D - \frac{1}{T}$ 曲线在 $\frac{1}{T} = 0$ 处的截距得到, 也可从测量的 σ_D 与 ΔE 的数据由(4)式计算出来。我们计算的结果示于图 6。可以看出, a-Si:H 的 σ_0 值为 $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 掺入锗后很快下降到 $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 的数量级。

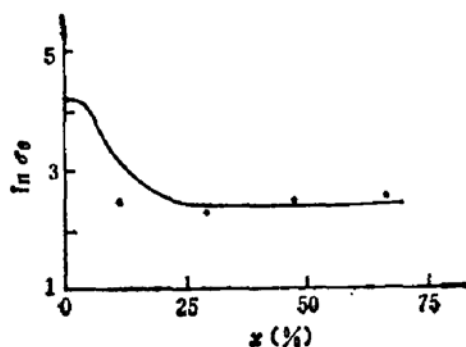


图 6 σ_0 值与锗含量的关系

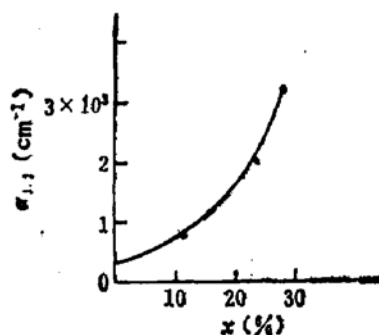


图 7 $\alpha_{1,2}$ 与锗含量的关系

由于样品对低能光子的吸收系数反映材料带隙中状态密度的多少^[7]。我们测量不同组分的合金膜对 $E = 1.2\text{eV}$ 的光子的吸收系数。考虑到合金膜光学带隙随 x 的增加而减小, 我们只测出 $x < 28\%$ 的 $\alpha_{1.2}$ 值, 如图 7 所示。这时对应的带隙在 1.5eV 以上。从图看出, 在此范围内, $\alpha_{1.2}$ 值从 300cm^{-1} 单调上升到 3200cm^{-1} , 表明随着锗含量的增加膜中缺陷态在增加。由于这种缺陷态以悬挂键为主, 我们认为在同样条件下锗的悬挂键比硅的多。我们对 $x = 28\%$ 的样品作判别性试验, 当衬底温度从 200°C 上升到 350°C 其他条件不变, $\alpha_{1.2}$ 无明显变化。保持衬底温度为 250°C 不变只将溅射气体中氢分压从 2×10^{-4} 托上升到 10^{-3} 托 (氢在溅射气体中的原子比从 5% 升到 20%) 时, $\alpha_{1.2}$ 却从 3200cm^{-1} 下降到 1800cm^{-1} 。这可能是因为部分锗的悬挂键被氢饱和所致。上述结果表明, 用一般工艺方法使氢饱和锗的悬挂键远不如对硅有效。因此为制备性能优良的无定形锗硅合金有必要研究更为有效的消除锗的悬挂键的方法。

图 8 为合金膜的 X 射线光电子谱 (XPS) 图。图中给出不同组分时 Ge_{3d} 和 Si_{2s} 的光电子谱。可以看出, 随着样品中锗含量的增加, Si_{2s} 峰逐渐降低而 Ge_{3d} 峰却逐渐升高。这反映着它们相对含量的变化。由 XPS 谱精细分析可得到 Ge_{3d} 键合能的峰值位置随 x 的增加向高能方向产生化学位移, 其 XPS 谱的半宽度亦随 x 值的增加而增加。这表明锗原子周围的键合情况在连续变化。但由于锗 AES 谱峰的影响, Si_{2s} 峰的化学位移和半宽度未能测准, 所以对合金中的键合状态尚不能给出清晰的图象。

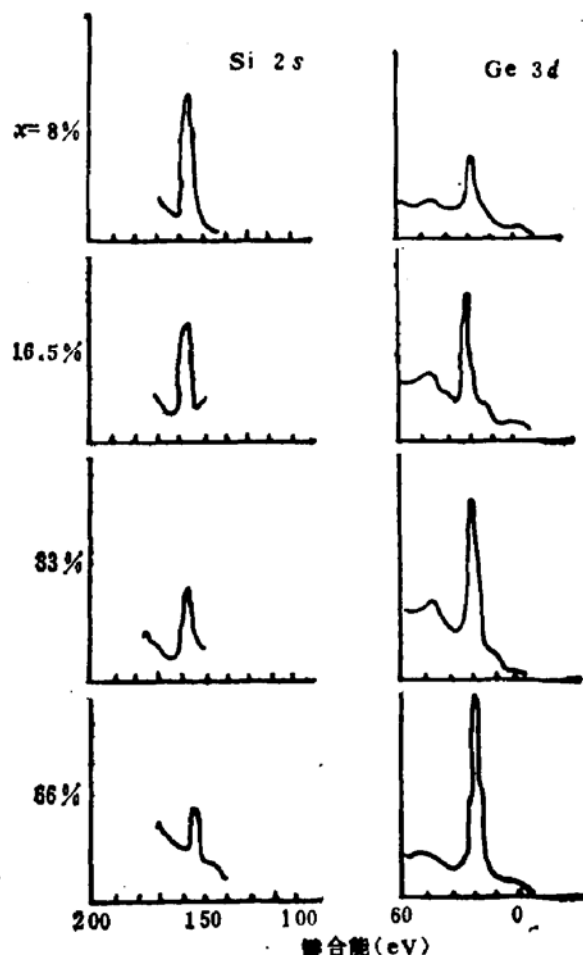


图 8 Si_{2s} 和 Ge_{3d} 的 XPS 图

三、结 论

1. 通过改变溅射靶上锗硅面积比可改变合金膜的光学带隙; 合金膜的光学带隙与其锗含量 x 有线性关系: $E_g(\text{eV}) = 1.79 - 0.98x$ 。可以认为合金膜的光学带隙为两组元光学带隙的平均值。

2. 光学带隙随锗含量的增加而单调下降的事实表明, 在各种配比下合金膜中的锗和硅均是以四配位形式结合的。

3. 由 XPS 和 AES 谱测量膜中锗和硅的相对含量证明锗的溅射速率是硅的 1.5 倍。

4. 由低能光吸收特性估计出合金膜的隙态密度比纯无定形硅氢合金要高。

郑学宁同志在样品制备和实验测量中作了大量工作。大连化学物理研究所的张卫民和盛世善同志为我们作了 XPS 分析,在此作者向他们表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Y. Marfaing, 2nd E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf., 287 (1979).
- [2] Genshiro Nakamura, Kazuhiko Sato, Yoshinori Yukimoto, Kiyoshi Shirahata, Toshiaki Murahashi and Kenzo Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 Sup 20-1, 291 (1981). Proc. of the 12th Conference on Solid State Devices, Tokyo (1980).
- [3] Nguyen Van Dong, Tran Huu Danh and J. Y. Leny, *J. Appl. Phys.*, 52, 338 (1981).
- [4] Yoshiki Takano, Nobuyasu Kitaoka and Hajime Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 150 (1984).
- [5] 李长健、马 龙、徐温元, 稀有金属, 2, 141(1983). 李长健、郭良、邢路, 电源技术, 4期, 23(1984).
- [6] Handbook of Chemistry and Physics, 60th edition (1980).
- [7] R. S. Crandall, *J. Non-cryst. Solids*, 35 and 36, 381 (1980).

Optical and Electrical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon-Germanium Alloy

Li Changjian and Xu Wenyan

(Department of Electronic Science, Nankai University)

Abstract

Amorphous Si-Ge alloys have been prepared by RF sputtering. The optical band gap of a-Si_{1-x}Ge_x:H films have been measured. The results indicate that the optical band gap decreases monotonically with the increase in x . A linear fit to the experimental data of optical band gap has been made, obtaining composition dependence expressed by the relation $E_g(\text{eV})=1.79-0.98x$. The dark conductivity of a-Si_{1-x}Ge_x:H film at room temperature increases monotonically from 10^{-10} to 10^{-4} cm^{-1} , as the increase in atomic percentage of Ge from 0 to 66%, whereas the dark conductivity activation energy decreases monotonically from 0.84 eV to 0.40 eV.

The alloy composition was determined by the analysis of XPS data. The results indicate that the sputtering rate of Ge is 1.5 times that of Si. The absorption constant $\alpha_{1.2}$ of a-Si:H film and a-Si_{0.72}Ge_{0.28}:H films has been measured at a photon energy of 1.2 eV. The results indicate that a-Si_{1-x}Ge_x:H films have more dangling bonds than a-Si:H films. These dangling bonds can be saturated by H.