

用消光式椭圆偏振光谱法测量掺 钇 a-Si:H 膜的光学性质

张淑芝 魏爱俭 邵秀娥 程兴奎

(山东大学光学系、物理系, 山东, 济南)

摘要——用消光式椭圆偏振光谱法测量了不同掺杂浓度下, 掺钇 a-Si:H 膜的光学性质随波长的变化关系。利用有效介质近似理论计算了样品中钇的体积百分比, 并与能谱法测量结果加以比较, 两者相符。

关键词——椭圆偏振光谱, 掺钇 a-Si:H 膜, 有效介质近似理论。

1. 引 言

椭圆偏振光谱法是研究不同波长下薄膜和表面特性的有效方法。目前已被采用的有固定波长下的消光椭偏仪和连续改变波长(去掉补偿器)的光度式椭圆偏振光谱法^[1], 这两种方法各有优缺点。我们用单色仪和固定波长的消光椭偏仪相结合, 测量不同波长下的消光起偏器和检偏器的方位角。利用补偿器材料的色散曲线计算不同波长下对 o 光和 e 光产生的位相差与 $\pi/2$ 的差值, 对椭偏参量 ψ 、 Δ 加以修正, 我们称此方法为消光式椭圆偏振光谱法。利用这种方法测量用溅射法制备的不同掺杂浓度下掺钇 a-Si:H 膜的 optical 性质随波长 λ 的变化关系, 并与相同条件下制备的未掺杂 a-Si:H 膜进行了比较。利用有效介质近似理论计算了样品中钇的体积百分比, 并与能谱法测量结果加以比较。

2. 实 验 方 法

在相同条件下, 用溅射法制备未掺杂 a-Si:H 膜和不同浓度掺钇 a-Si:H 膜, 衬底用玻璃($\lambda=632.8\text{ nm}$ 时, 折射率 $n=1.5$)。溅射条件: 真空度为 $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$, 衬底温度为 250°C , 溅射时间为 35 min, 估计膜厚为 300~500 nm。测量前样品用 1:10 的 HF 酸清洗 5 min, 除去膜表面的氧化层, 冲洗晾干后进行测量。

使用 TP-77 型椭偏仪, He-Ne 激光波长 $\lambda=632.8\text{ nm}$, 入射角 φ 分别取 60° 和 70° , 测量未掺杂 a-Si:H 膜两组椭偏参量 (ψ_1, Δ_1) 和 (ψ_2, Δ_2) 。再取 ψ 为 70° 改变波长, 测量未掺杂

和不同掺杂浓度的 a-Si:H 膜, 在不同波长下的消光的起偏器和检偏器的方位角 P 和 A 。

3. 计算方法

TP-77 型椭偏仪中的补偿器 ($\frac{1}{4}$ 波片) 是用白云母制成的, 在可见光范围内, 双折射率之差 ($n_o - n_e$) 为常数, $\frac{1}{4}$ 波片在 $\lambda = 6328 \text{ nm}$ 的 He-Ne 激光照射下对 o 光和 e 光产生 $\frac{\pi}{2}$ 的位相差, 即

$$2\pi D(n_o - n_e)/\lambda = \frac{\pi}{2},$$

这里 D 为补偿器的几何厚度。补偿器对某一波长 λ_1 产生的位相差

$$u = 6328 \text{ nm} \cdot \frac{\pi}{2} / \lambda_2,$$

u 值偏离 $\frac{\pi}{2}$ 时引进的修正量为^[2]:

$$\beta = \tan^{-1} \frac{(\sin u - 1) \cot 2P}{1 + \sin u \cdot \cot^2 2P}.$$

由实验测得的 P 和 A 值计算 β 、 Δ 、 ψ 值, 在 $0 \leq A \leq \frac{\pi}{2}$ 时, 得

$$\Delta = \beta - 2P - \frac{\pi}{2} + 2l\pi, \quad (l \text{ 为整数时})$$

$$\psi = \arctan A \frac{\sin 2P}{\sin(2P - \beta)} \cdot \frac{1}{1 + \cos u \cdot \cos 2P}.$$

在 $\frac{\pi}{2} \leq A \leq \pi$ 时, 得

$$\Delta = \beta - 2P + \frac{\pi}{2} + 2l\pi,$$

$$\psi = \arctan \left(|\tan A| \cdot \frac{\sin 2P}{\sin(2P - \beta)} \cdot \frac{1}{1 + \cos u \cdot \cos 2P} \right).$$

将两种情况下的 $\Delta\psi$ 取平均得最终测量值, 改变波长重复测量可得 $\Delta(\lambda)$ 和 $\psi(\lambda)$ 。

掺钪 a-Si:H 膜对光的吸收较大, 即 k 较大, 而光的透入深度较浅, 一般为几十个 nm, 将厚度为 300~500 nm 的膜看成是厚膜, 可以忽略反射光的干涉效应, 由以上算得的 $\Delta(\lambda)$ 和 $\psi(\lambda)$, 通过公式^[5]

$$n^2 = k^2 + \sin \varphi \left[1 + \frac{\tan^2 \varphi (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \cdot \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cdot \cos \Delta)^2} \right] \quad (1)$$

和

$$k^2 = \frac{\sin^2 \varphi + \tan^2 \varphi \cdot \sin 4\psi \cdot \sin \Delta}{2n(1 + \sin 2\psi \cdot \cos \Delta)^2} \quad (2)$$

求出 $n(\lambda)$ 、 $k(\lambda)$ 。而未掺杂的 a-SiH 膜在可见光波段的 k 较小, 不能将厚度为 300~500 nm 的膜看成厚膜, 只能作为薄膜处理, 计算时应考虑反射光的干涉效应。应用椭偏公式^[3]计算:

$$\tan \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} \cdot r_{2p} e^{-2i\delta}} \cdot \frac{1 + r_{1s} \cdot r_{2s} e^{-2i\delta}}{r_{1s} + r_{2s} e^{-2i\delta}}, \quad (3)$$

式中 r_{1s} 、 r_{2s} 、 r_{1p} 、 r_{2p} 分别为 s 波和 p 波在第一分界面和第二分界面的菲涅尔反射系数, δ 为相邻两束光的位相差。采用双射角法, 在模拟计算中选出最佳的 n 、 k 、 d 值, 使算得的 Δ 、

ψ 值尽可能与测量值一致^[7], 则可得到 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$ 。

由算得的 $n(\lambda)$ 、 $k(\lambda)$, 利用以下公式求其他光电参数:

复折射率

$$\hat{n} = n - ik, \quad (4)$$

吸收系数

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k, \quad (5)$$

复介电常数

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = \hat{n}^2, \quad (6)$$

介电常数实部

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (7)$$

介电常数虚部

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (8)$$

利用公式^[6]

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B(\hbar\omega - E_0) \quad (9)$$

计算膜的光学能隙 E_0 , 式中 $\hbar\omega$ 为光子能量, B 为比例系数。根据式(9)作 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ 图象(参看图 5), 通过实验点作直线使之与 $\hbar\omega$ 轴相交, 交点的 $\hbar\omega$ 值便是所求的 E_0 , 直线的斜率为 B 。

4. 实验结果

本文各图中均用 1、2、3 分别表示厚度 $k=490.0 \text{ nm}$ 的未掺杂膜以及钇原子浓度为 9% 和 15% 的掺杂膜。

图 1 表示折射率 n 与波长 λ 的关系, 在测量波长范围内, 曲线出现平坦的单峰, 掺杂膜的折射率 n 较未掺杂膜的低, 随掺杂浓度的增加而减少。未掺杂膜的 n 随 λ 的增加而减小。对于掺杂膜, 随掺杂浓度的增加, n 由随 λ 的增加而减少变为随 λ 的增加而增加。当钇的原子浓度达 15% 时, n 在 λ 为 500~760 nm 范围基本不变。这与杂质材料钇的 n 值较低和 n 值

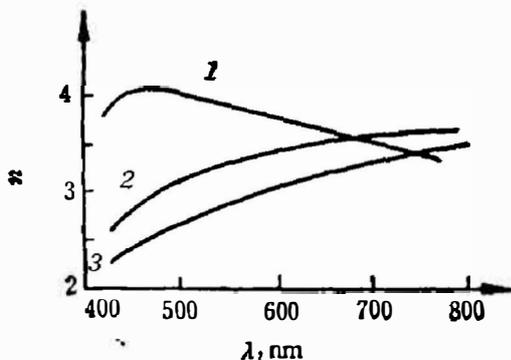


图 1 折射率 n 与波长 λ 的关系

Fig. 1 Refractive index n as a function of wavelength λ .

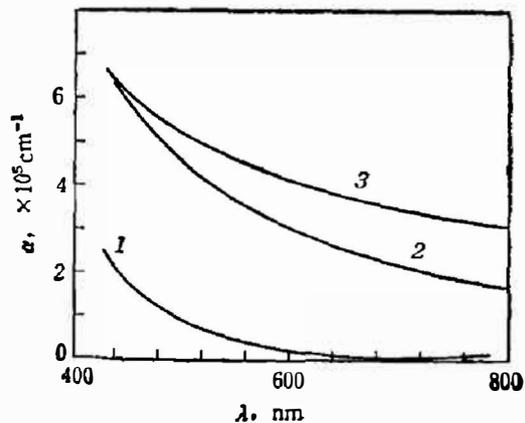


图 2 吸收系数 α 与波长 λ 的关系

Fig. 2 Absorption coefficient α as a function of wavelength λ .

随 λ 的增加而增加(参看表 2)有关。图 2 表示样品的吸收系数 α 与 λ 的关系, 掺杂膜的 α 在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 比未掺杂膜大 1~2 个数量级, 并随掺杂浓度的增加而增加。当掺杂的钇原子浓度达 15% 时, 膜的吸收系数已达到钇本身的吸收系数值, 这种现象说明杂质的掺入不仅显示出杂质与基质的性能, 还使膜系产生质的改变, 由于这种特性, 使掺杂膜有可能应用于光电转换器件。

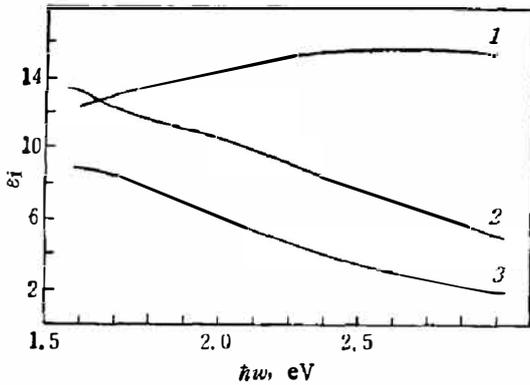


图 3 复介电常数的实部 ϵ_1 与光子能量 $\hbar\omega$ 的关系
Fig. 3 The real part ϵ_1 of the dielectric constant as a function of photon energy $\hbar\omega$.

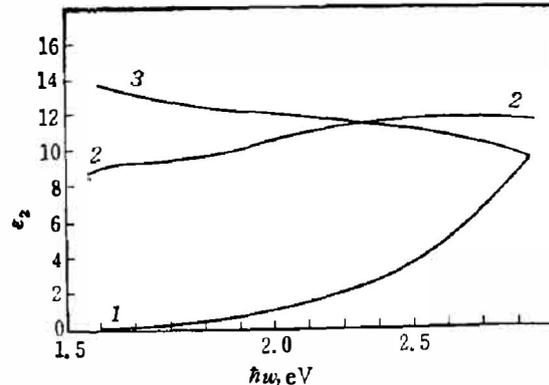


图 4 复介电常数的虚部 ϵ_2 与光子能量 $\hbar\omega$ 的关系
Fig. 4 The imaginary part ϵ_2 of the dielectric constant as a function of photon energy $\hbar\omega$.

图 3、图 4 分别表示复介电常数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 与光子能量 $\hbar\omega$ 的关系。由图 3 看出掺杂膜的 ϵ_1 较未掺杂膜小, 且随掺杂浓度的增加而减少, 随着光子能量的增加, 这种减少加快, 这是由于钇的 ϵ_1 为负值、且随光子能量的增加而减少。由图 4 可知, 掺杂膜较未掺杂膜的 ϵ_2 大, 随掺杂浓度的增加, 曲线在低能端增加很快, 在高能端变化不大, 甚至减少。这是由于在低能端钇的 ϵ_2 较 a-Si:H 膜大得多, 且随光子能量的增加有减少的趋势(参见表 2)。

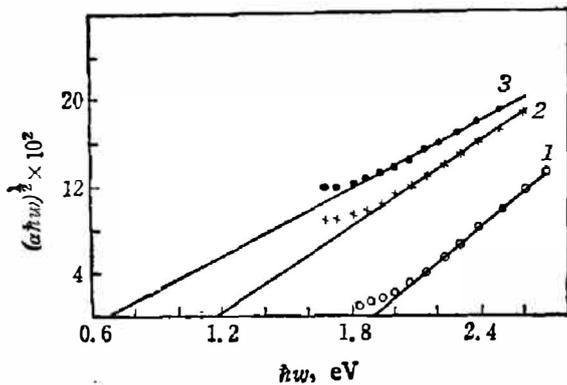


图 5 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 与光子能量 $\hbar\omega$ 的关系
Fig. 5 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ as a function of photon energy $\hbar\omega$.

由于非晶半导体材料存在明显的吸收尾, 利用吸收曲线确定其能隙有困难, 所以引进光学能隙 E_0 描述禁带宽度。图 5 表示 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 与 $\hbar\omega$ 的关系。由 1、2、3 号样品的直线与 $\hbar\omega$ 轴的交点求得 E_0 值和 B 值列于表 1, 可知随掺杂浓度的增加, 样品的禁带宽度变窄, B 值变小。对于样品 3, 尽管禁带宽度较小, 但 B 值仍在半导体的数量级范围, 只是数值较小。在 $\lambda=0.7 \mu\text{m}$ 时, 交流电导率为 10^{14} s^{-1} , 这个数值在半导体和金属的交界范围, 由此可知,

由于非晶半导体材料存在明显的吸收尾, 利用吸收曲线确定其能隙有困难, 所以引进光学能隙 E_0 描述禁带宽度。图 5 表示 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 与 $\hbar\omega$ 的关系。由 1、2、3 号样品的直线与 $\hbar\omega$ 轴的交点求得 E_0 值和 B 值列于表 1, 可知随掺杂浓度的增加, 样品的禁带宽度变窄, B 值变小。对于样品 3, 尽管禁带宽度较小, 但 B 值仍在半导体的数量级范围, 只是数值较小。在 $\lambda=0.7 \mu\text{m}$ 时, 交流电导率为 10^{14} s^{-1} , 这个数值在半导体和金属的交界范围, 由此可知,

表 1 由图 5 算得的 E_0 和 B 值

Table 1 values of E_0 and B calculated from fig.5

样 品	$E_0(\text{eV})$	$B \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$
1	1.90	6.1
2	1.17	4.3
3	0.68	2.7

进一步增加杂质浓度可使材料由半导体型向合金型转变。实验发现,对同一掺杂浓度,制膜条件变化对膜的光学性质影响较大,使折射率 n 、吸收系数 α 和禁带宽度 E_0 等都有不同程度的改变,因此可以通过变化制膜条件,制出满足要求的膜。

5. 有效介质近似理论的应用

在保证制膜条件不变的情况下,制得未掺杂 a-Si:H 膜和不同掺钇浓度 a-Si:H 膜,利用本文的方法求得它们和钇箔的复介电常数列于表 2。利用有效介质近似理论^[4](EMA)

$$\begin{cases} \sum_j f_j \frac{\hat{\epsilon}_j - (\hat{\epsilon})}{\hat{\epsilon}_j + 2(\hat{\epsilon})} = 0, \\ \sum_j f_j = 1, \end{cases} \quad (10)$$

把 a-Si:H 作为一种组分来计算不同样品中杂质钇的体积百分比。设 f_1 为钇的体积百分比, $\hat{\epsilon}$ 为钇的复介电常数, $1-f_1$ 和 $\hat{\epsilon}_2$ 分别为 a-Si:H 的体积百分比和复介电常数, $(\hat{\epsilon})$ 为样品的复介电常数。式(10)可改写为

$$f_1 \frac{\hat{\epsilon}_1 - (\hat{\epsilon})}{\hat{\epsilon}_1 + 2(\hat{\epsilon})} + (1-f_1) \frac{\hat{\epsilon}_2 - (\hat{\epsilon})}{\hat{\epsilon}_2 + 2(\hat{\epsilon})} = 0。$$

在不同波长下,算得钇的体积百分比列于表 3。为了与能谱法的测量结果比较,表 3 还列出利用样品的特征谱(能谱法)测得样品中含钇的原子百分比。

表 2 钇箔的光学参量

Table 2 Optical parameters of yttrium foil.

λ mm	n	k	$\alpha \times 10^6 \text{cm}^{-1}$	e_1	e_2	$\hat{\epsilon}$
54.61	1.41	2.11	4.86	-2.4	6.03	6.50
57.80	1.59	2.11	4.59	-1.93	6.72	6.99
632.8	1.98	2.18	4.30	-0.84	8.66	8.70

表 3 用不同方法测得样品中钇的含量

Table 3 Contents of yttrium in the samples measured by different methods.

样品编号	λ (nm) 546.1	λ (nm) 578.0	λ (nm) 632.8	平均体积 百分比	能谱法原 子百分比
2	7.0%	6.4%	6.6%	6.7%	9%
3	16.6%	16%	16%	16.2%	15.2%

硅原子和钇原子的有效半径分别为 0.15 nm 和 0.18 nm,但由于它们与氢的键链形式不同,原子间隔也有差别, Si—Si 键的原子间隔为 0.25 nm, Si—H 键的原子间隔为 0.148 nm,由于膜材料的结构情况不清,只能粗略地认为掺杂膜中各种原子的大小基本相近,所以利用有效介质近似理论算得杂质钇的体积百分比可以和能谱法测得的原子百分比相比较。结果表明,在杂质浓度高时,两者符合得较好,而在浓度较低时,两者有一定的差异。这主要是由于几次制膜过程中除掺杂浓度以外,其它的条件很难保证完全相同。

制膜条件对膜的性能影响较大,特别是因为掺钇必须掺氢,氢的含量及存在形式对膜的 光学性质影响较大,而制膜过程中氢的含量又不易准确控制与测定。利用有效介质近似理

论计算钇的含量必须将 a-Si:H 当作组分来处理, 由此引入了较大的误差, 在杂质浓度低时, 对计算结果影响较大。另外体积百分比和原子百分比有差别。不过从我们的实验结果来看, 主要误差来源于前者。

6. 结 论

1. 利用消光式椭圆偏振光谱法研究薄膜光学性质随波长变化, 是行之有效的办法。
2. 随掺杂浓度的增加, 掺钇 a-Si:H 膜的吸收系数增加, 当掺杂浓度达 15% 时膜的吸收系数已达到杂质的吸收系数, 因此, 掺杂膜有可能在光电转换器件中得到应用。
3. 可以应用有效介质近似理论计算膜中各种组分的体积百分比。

参 考 文 献

- [1] 莫党, 陈树光, 余玉贞, 黄炳忠, 物理学报, **29**(1980), 5: 673.
- [2] 王志刚, 冯书文, 严汉章, 山东大学学报, **22**(1987), 1: 86.
- [3] Azzam R. M. A., Bashara N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam: North-Holland, 1977, Chap. 4.
- [4] Aspnes D. E., Theeten J. B., *Physical Rev. B. Condensed matter*, **20**(1979), 8.
- [5] Kin Q., Park Y. S., *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 2024.
- [6] Seraphin B. O., *Optical Properties of Solids New Developments*, North-Holland Publishing Company, 1976, 387.
- [7] 魏志渊, 严章根, 周帮伟, 殷志强, 清华大学学报, 1986, 26(6): 67.

MEASUREMENTS OF OPTICAL PROPERTIES OF YTTRIUM-DOPED a-Si:H FILMS BY USING NULL ELLIPSOMETRIC SPECTRUM METHOD

ZHANG SHUZHI, WEI AIJIAN, SHAO XUE, CHENG XINGKUI
(Shandong University, Jinan, Shandong, P. R. C.)

ABSTRACT

The dependences of the optical properties on the wavelength λ for yttrium-doped a-Si:H films with different doping concentrations have been measured. The volume fraction of dopant yttrium in the sample has been calculated in terms of the effective medium approximate theory, and the result is compared with that by the energy spectrum method. Both results are consistent with each other.