

引言

氢化非晶硅(a-Si:H)材料由于其特殊的性能,可以用来制作低成本太阳能电池,光电摄像管的摄像靶,具有极高信息密度的光贮存盘,开关器件,整流器件,光电探测器等,经过近十年的研究开发,它已显示出作为一种新的电子材料应用的广阔前景,受到人们愈来愈广泛的研究。

激光由于具有高的输出功率,高度的单色性,高度的相干性和良好的方向性,使得它在现代科技领域中的应用日益广泛。激光化学气相沉积a-Si:H薄膜就是近些年来发展起来的新技术^[1]。

激光化学气相沉积法与传统的化学气相沉积法或辉光放电等离子方法沉积相比具有很多优点。它避免了辉光放电等离子沉积法对薄膜造成的高能粒子辐射损伤,以及由于等离子体本身的复杂性带来的各种有害作用;避免了传统的化学气相沉积法需要基片温度很高^[2]的缺点。

目前,对a-Si:H的研究还不够成熟,人们发现a-Si:H材料的各种性质极大地取决于制备工艺、热学过程、微观结构等。用不同方法制备出来的样品,或用同一种方法在不同实验室制造出来的样品,其性质可以有很大差别,这完全是由于非晶硅材料本身在微观结构上的复杂性以及人们还没有完全把握其本质所造成的。因此,研究用激光化学气相沉积的方法制备a-Si:H薄膜是很有意义的。随着激光器种类和性能及非晶硅半导体理论和制备工艺的不断发展,预计激光化学气相沉积法,将给a-Si:H薄膜的制备在辉光放电等离子法的基础上迈出一大步。

实验方法

我们采用的是激光平行于基片入射的实验方法(图1),其实验系统框图如图2所示。

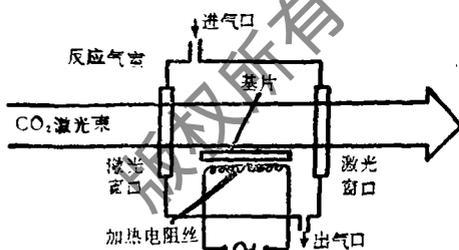


图1 激光束平行基片入射的实验装置示意图

实验中用的CO₂激光器最大输出功率54W,光束直径约6mm,基片为微晶玻璃片,尺寸是20×15×1mm³,激光窗口材料选用的是NaCl单晶片,尺寸为φ35mm×5mm,透过率大于90%,基片用电阻丝加热,温度用热电偶测量,反应气体是高纯甲硅烷SiH₄。实验步骤如下:

首先预抽真空达到10⁻²Torr,同时加热基片。然后在反应气室中通入适量SiH₄气体,

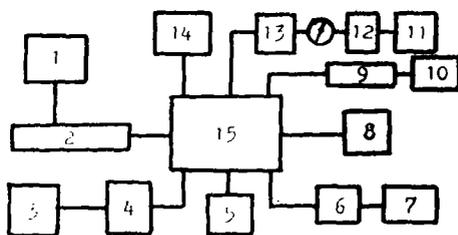


图2 实验系统框图

- 1—激光电源 2—CO₂激光器 3—机械泵
- 4—排气装置 5—“U”形气压计
- 6—加热偶 7—毫伏计 8—激光功率计
- 9—热耦规 10—真空计 11—自耦变压器
- 12—变压器 13—加热灯丝 14—硅烷储气瓶
- 15—反应气室

再用激光照射SiH₄，在基片附近区域发生热分解反应进而生成硅薄膜。

实验的典型条件为：激光功率50W，SiH₄气压8~9Torr，基片温度310~380℃，激光束中心离基片的距离为4mm。

用透射电镜测定了薄膜的结构形态。薄膜厚度用干涉显微镜测量。用紫外、可见透射光谱研究薄膜的光学性质。薄膜的光电导率、暗电导率是用2C36型10¹⁷Ω超高电阻10⁻¹⁴A微电流测试仪测量的，照明光源用的是500W的碘钨灯。

通过对实验装置的改进，在不使用窗口保护气的情况下，避免了激光窗口的污染问题。

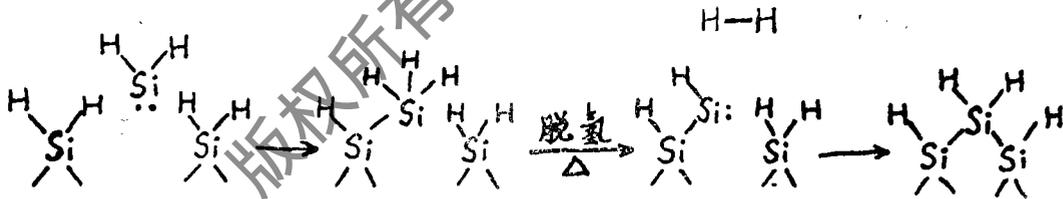
实 验 原 理

在激光化学气相沉积法中，激光有两种主要的作用机制，这就是热效应和光效应。在本文的实验中，CO₂激光的作用主要是热效应。因为SiH₄的不同R支平移振动的谱线（波数为944.213cm⁻¹）接近于CO₂激光P（20）线（波数为944.19cm⁻¹），所以SiH₄气体对CO₂激光有强烈的吸收，例如在本文实验条件下，SiH₄气体对CO₂激光的吸收为100W/m。但CO₂激光光子的能量不能直接打断SiH₄分子的化学键，所以CO₂激光照射SiH₄气体只是使SiH₄气体的平动能增加，使气体温度升高到一定程度而发生热分解反应。热分解反应的主要形式为



在激光照射处的气体温度最高，这里的SiH₄首先分解产生高浓度的SiH₂，接着便向四周扩散，同时也不断复合成SiH₄。由于基片离激光束很近，所以基片处的SiH₂浓度较大易于被基片吸附而成膜，同时由于逆反应的存在，使得膜层中结合不牢固的原子也容易被“吃掉”重新成为SiH₄气体，所以控制正逆反应的速度对膜的沉积速度及其质量有很大影响。过去人们只注意了正反应的影响而忽略了逆反应的作用。

本文实验中薄膜的生长过程作者认为是按如下的模型：



SiH₂首先物理吸附在基片上，然后通过Si—H键而插入，接着吸收加热了的基片所提供的活化能发生脱氢反应而成膜。由此还得出两点推论：

1. 基片温度必须大于或等于活化温度时，才能沉积出薄膜；
2. SiH₄气体必须达到一定的浓度值，才可能沉积出薄膜。

结 果 与 分 析

1. 电子衍射图形判定薄膜的结构是非晶态的。图3是沉积在NaCl晶片上膜的电子衍射图形，呈明显的弥散环。这是非晶态的标志^[3]。此外我们早期的工作^[4]对薄膜还做了激光Raman谱分析，在480cm⁻¹处出现了一弥散峰，这是非晶硅的特征^[5]。这些证明了本文实验所得的薄膜是非晶态硅。

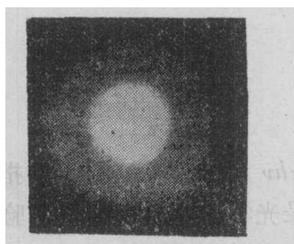


图3 沉积在NaCl基片上薄膜的电子衍射图

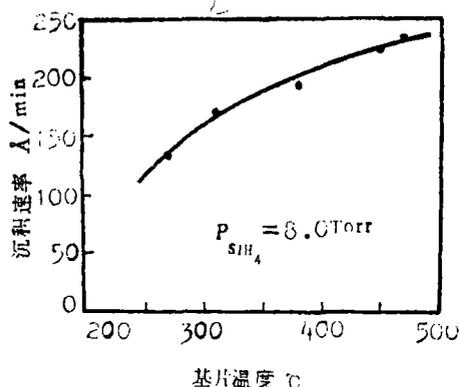


图4 沉积速率与基片温度的关系

2. 本文所得的沉积速率为平均沉积速率, 是膜的厚度与所需时间的比值。制备的薄膜厚度为 2000~10000 Å。随着基片温度的升高, 沉积速率增大, 在最佳基片温度340~380℃范围内, 沉积速率为175~200 Å/min。如图4所示。

3. 随着 SiH₄ 气体气压的升高, 沉积速率增大。如图5所示。本实验中SiH₄ 气体的气压变化范围是6~12Torr, 当气压低于 6Torr

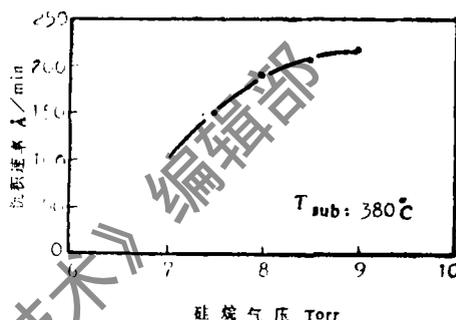


图5 沉积速率与硅烷气压的关系

时, 没有膜沉积, 当气压高于12Torr时, 出现气相结晶粉末使膜层质量变坏。

从图4、图5可以看出, 基片温度必须大于220℃, SiH₄气压必须大于 6 Torr 才能沉积出硅薄膜。因而从实验上证实了本文原理部分的两点推论。

4. 通过紫外、可见光透射光谱的测定, 我们得出了不同基片温度下沉积的 a-Si:H薄膜的光学吸收系数与入射光子能量的关系。如图6所示。从图6中可见a-Si:H薄膜的吸收光谱有明显的吸收边。很多非晶态材料(包括a-Si:H)中, 高于指数吸收边的吸收都遵守

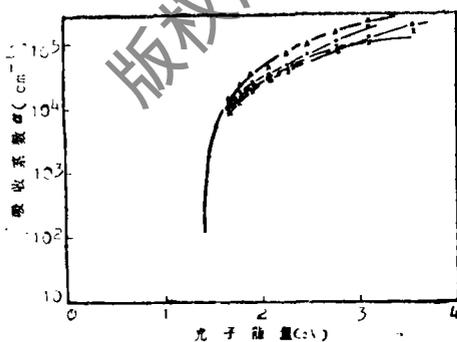


图6 不同基片温度时沉积的a-Si:H薄膜的光学吸收系数与入射光子能量的关系

○—310℃ ·—340℃ △—400℃ ×—47℃

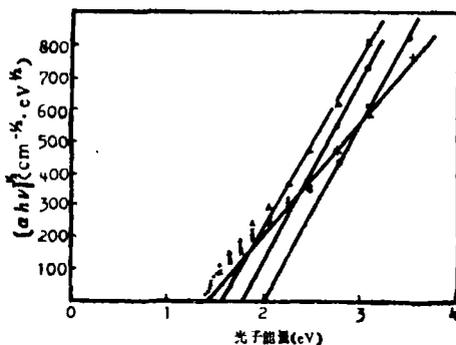


图7 不同基片温度时沉积的a-Si:H薄膜光学能隙的确定

○—310℃ ·—340℃ △—400℃ ×—470℃

下式^[6]所表示的规律

$$\alpha(\nu) = \text{const} \frac{(h\nu - E_0)^2}{h\nu} \quad (2)$$

式中, E_0 即为光学能隙。本文实验就是根据 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ (如图7) 在高于指数边时的直线关系作图求出直线在 $h\nu$ 坐标上的截距, 此截距的值就是光学能隙 E_0 , 本文实验求得的光学能隙为 $1.44 \sim 2.0 \text{eV}$ 。由此也得出 a-Si:H 薄膜光学能隙与基片温度的关系曲线。如图8所示。因为基片温度升高时, a-Si:H 薄膜中氢含量降低, 因 Si—Si 键的键能为 2.3eV 比 Si—H 键的键能 3.3eV 小, 所以 a-Si:H 的光能隙随温度升高而变小。

6. 不同基片温度 T_{sub} 时, 在微晶玻璃基片上沉积的 a-Si:H 薄膜的光电导率与暗电导率如图9所示。

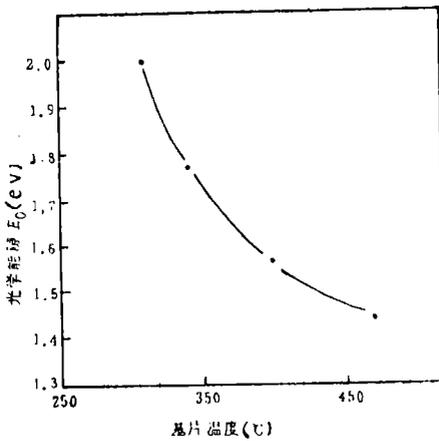


图8 光学能隙与基片温度的关系

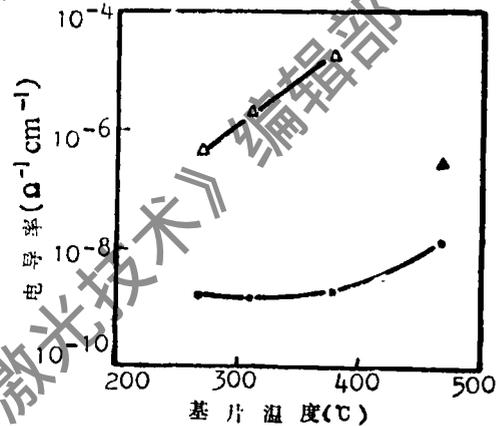


图9 a-Si:H 薄膜电导率与基片温度的关系
△—光电导率 •—暗电导率

由图9可见, 在 $T_{\text{sub}} = 380^\circ$ 时, 光电导率与暗电导率的比值已超过了 10^4 量级。这表明用 CO_2 激光化学气相沉积法制备的 a-Si:H 薄膜的光电性能已达到了用辉光放电法制备的薄膜水平, 表明 CO_2 激光化学气相沉积 a-Si:H 薄膜是大有前途的。

结 论

1. 在微晶玻璃、普通玻璃、NaCl、单晶硅等不同材料的基片上, 用 CO_2 激光分解纯 SiH_4 得到了 a-Si:H 薄膜, 电子衍射证实是非晶态。
2. 得到了比较高的沉积速率—— $r \approx 200 \text{Å}/\text{min}$, 并得出了沉积速率与基片温度、 SiH_4 气压的关系曲线。
3. 用紫外、可见光谱分析了薄膜的光学性质, 求出光能隙为 $1.44 \sim 2.0 \text{eV}$ 及其随基片温度变化的关系曲线。
4. 测得 a-Si:H 薄膜的光电导率、暗电导率, 两者的比值达 10^4 量级。

在薄膜制备中, 得到了本系赵方毅、冯海法、何友生、周初阳等同志的帮助, 在薄膜的分析测试上得到了浙江大学电机系潘航文、陈辉明, 材料系沈耘、许宇庆等同志的大力支持。在此一并表示感谢。

光辐射探测器中用的一种高灵敏度温度传感器

王瑞华

(中国科学院上海光学精密机械所, 上海)

摘要: 在光辐射探测器中, 采用了一种高灵敏度的半导体热电组件探测灵敏元的温度变化。每对元件的温差电动势率达 $380\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 比金属丝热电偶的灵敏度提高10倍。这种热电组件已成功地应用在激光能量计中。

A high sensitivity temperature transducer used in a optical radiation detector

Wang Ruihua

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: A high sensitivity semiconductor thermoelectric module is used in a optical radiation detector to detect temperature changes of the sensor. The module has a sensitivity near $380\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ per pair of thermoelements, being ten times as high as the voltage output per pair of thermoelements of the metal-wire thermopiles. The thermoelectric module has been applied successfully in all types of laser energy metres.

一、前 言

在光热型光辐射探测器中, 通常都采用金属丝热电偶, 如铜-康铜、镍-铬、镍铬-康铜、

参 考 文 献

- [1] Bilenchi R, Gianinoni I, Musci M. J A P, 1982; 53 (9); 6479
- [2] Taniguchi M, Hirose M, Osaka Y. J Grystal Growth, 1988; 45; 126
- [3] Barna A *et al.* Phys Stat Sol (A), 1977; 41; 81
- [4] 陈钰清, 袁加勇, 赵方毅 *et al.* 激光与红外, 1987; 17 (12); 29
- [5] Smith Jr J E, Brodsky M H, Crowder B L. Phys Rev Lett, 1971; 26 (11); 642
- [6] 毛友德. 非晶态半导体. 上海: 上海交通大学出版社, 1986

作者简介: 袁加勇, 男, 1940年5月出生。副教授, 教务处副处长。从事激光技术研究。

收稿日期: 1990年6月5日。 收到修改稿日期: 1991年1月29日。