

高光敏性高稳定性氢化非晶硅薄膜的研制*

盛殊然 廖显伯 孔光临 刁宏伟

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083; 中国科学院表面物理国家重点实验室,
中国科学院凝聚态物理中心, 北京 100080)

摘要 采用“不间断生长/退火”技术, 并配之以微量硼补偿, 制备出了高性能的氢化非晶硅薄膜(a-Si:H), 其光敏性(σ_{ph}/σ_d)达到 10^6 量级, 并且稳定性得以显著提高, 在 100 mW/cm^2 的白光长时间照射后没有观察到衰退现象. 分析指出: 高的光敏性及稳定性可归因于带隙缺陷态的显著减少和微结构的明显改善. 在诸多因素中, 大量原子态氢的退火处理和微量的硼补偿起到了重要作用.

关键词 氢化非晶硅薄膜 不间断生长/退火 硼补偿 高光敏性 高稳定性

氢化非晶硅薄膜(a-Si:H)是近十几年发展起来的一种新型功能材料, 在大面积薄膜太阳能电池和液晶平面显示薄膜晶体管阵列等方面得到了广泛的应用, 并在此基础上逐渐发展成为一种新型的产业, 即宏电子学(Macroelectronics)或巨微电子学(Giant Microelectronics)工业, 在新能源和信息显示等高新技术领域起着日益重要的作用. 然而 a-Si:H 薄膜存在不稳定性问题, 严重限制了它的进一步发展和应用. 这种不稳定性一般认为是由 a-Si:H 薄膜的光致退化效应引起的. 自从 Staebler 和 Wronski 于 1977 年首次发现这一效应以来^[1], 人们做了大量的工作, 试图弄清其微观机制^[2-4], 但在一些问题上, 还有争议. 与此同时, 在制备优质稳定的 a-Si:H 的技术方面也取得一定进展. Shirai 等采用“化学退火”的方法, 形成了比较刚性的硅网络结构, 从而明显地提高了材料的稳定性^[5]. Dalal 等则使用电子回旋共振(ECR)激发氢等离子体技术, 并掺入了微量的杂质硼, 也明显减小了材料的不稳定性^[6]. 此外, Williams 等使用分区(Remote)PECVD 技术, 制备出具有较高光敏性($\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^3$)的掺硼补偿的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜, 在强光长时间照射下, 没有观察到光致退化效应^[7]. 我们曾采用类似“化学退火”的 Layer by Layer 淀积法, 也取得了明显改善 a-Si:H 薄膜稳定性的效果^[8]. 然而这些方法中存在工艺复杂, 生长速率太低或光敏性, 稳定性还不够高等问题. 本文在上述方法的基础上, 发展了一种“不间断生长/退火”技术, 在沉积过程中, 用大量原子态的氢不间断地对生长表面进行所谓“化学退火”处理, 并掺入了微量的硼进行补偿, 以控制 Fermi 能级的位置, 显著改善了材料的光电性质和稳定性, 同时也增大了生长速率.

1 实验

本文采用的 a-Si:H 样品是在高真空三室 PECVD 系统中生长的, 沉积系统在生长前抽到

1996-11-15 收稿, 1997-03-28 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

$\leq 1 \times 10^{-4} \text{ N/cm}^2$ 的高真空,并用氢等离子体进行辉光放电,以减少杂质浓度. 衬底温度: $200 \sim 350^\circ\text{C}$, 射频(13.56 MHz)功率密度: $100 \sim 300 \text{ mW/cm}^2$, 反应气压: $40 \sim 110 \text{ N/cm}^2$. 生长时用大流量的 H_2 稀释 SiH_4 (100%), 稀释度约为 4% ~ 8%. 对有的样品通入极少量的 B_2H_6 , B_2H_6 的 H_2 稀释度约为 10^{-4} , 对不掺杂和硼补偿掺杂的样品, 等离子体沉积条件相同. 在上述沉积条件下, 生长速率约为 $0.04 \sim 0.30 \text{ nm/s}$, 薄膜样品的厚度均在 $0.7 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 之间, 光学带隙在 $1.55 \sim 1.75 \text{ eV}$ 之间.

室温光, 暗电导率 $\sigma_{\text{ph}}, \sigma_{\text{d}}$ 及其光致变化和暗电导激活能 E_a 是在一个真空度约为 10^{-1} N/cm^2 的样品室中测量的, 测量 σ_{ph} 时, 采用 100 mW/cm^2 的白光(滤去长波部分), 测量时温度保持在 300 K . 样品在 $0.7 \sim 2.1 \text{ eV}$ 范围内的吸收光谱用恒定光电导法技术(CPM)来确定^[9], Urbach 能量 E_0 则通过拟合吸收光谱的指数吸收区的数据来得到.

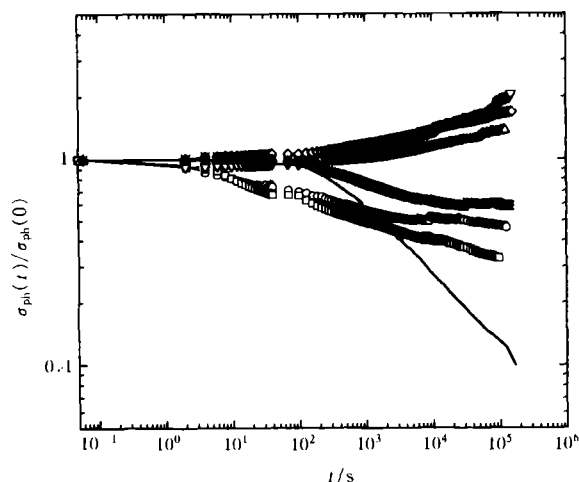


图 1 在 $T_s = 225^\circ\text{C}$ 下沉积的一系列不掺杂, 微量硼补偿掺杂 a-Si:H 薄膜样品的 σ_{ph} 在 100 mW/cm^2 的白光照射下的光致变化的结果

为了比较, 图中也给出了一个典型的器件质量的 G.D. a-Si:H 薄膜的结果

□ 为 $0.0 \text{ cm}^3/\text{s}$; ○ 为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$; △ 为 $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$; ▽ 为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$; ◇ 为 $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$; * 为 $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s}$; — 为 G.D. a-Si:H

2 结果与讨论

图 1 给出了在 $T_s = 225^\circ\text{C}$ 下沉积的一系列不掺杂, 微量硼补偿掺杂 a-Si:H 薄膜样品的 σ_{ph} 在 100 mW/cm^2 的白光照射下的光致变化的结果. 为了比较, 图中也示出了一个典型的具有器件质量的 G.D. a-Si:H 薄膜的结果. 可以看出, 与 G.D. a-Si:H 薄膜相比, 我们新制备的所有样品的稳定性都得到了显著提高. G.D. a-Si:H 薄膜在长时间光照后, 其 σ_{ph} 要衰退一个量级, 而新制备的未掺硼样品的 σ_{ph} 只衰退了约半个量级. 随着微量硼的掺入, 样品的稳定性得到了进一步的改善. 尤其是适量硼补偿的样品 ($[\text{B}_2\text{H}_6] = 3.3 \times 10^{-3} \sim 8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$), 其 σ_{ph} 没有观察到衰退, 反而还有些上升.

图 2 给出了上述样品的 $\sigma_{\text{ph}}, \sigma_{\text{d}}$ 和 E_a 随不同 B_2H_6 掺入量及 $\sigma_{\text{ph}}, \sigma_{\text{d}}$ 随 E_a 的变化关系. 从图 2(a) 看出, 在 $[\text{B}_2\text{H}_6] = 0 \text{ cm}^3/\text{s}$ 时(即不掺硼), 退火态的 $E_a \sim 0.6 \text{ eV}$, $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}} \sim 10^4$, Raman 散射光谱的测量结果表明^[10], 此时样品已部分微晶化(晶相比约为 30%). 随着 B_2H_6 掺入量的增多, E_a 增大, $\sigma_{\text{ph}}, \sigma_{\text{d}}$ 都下降, 在 $[\text{B}_2\text{H}_6] = 3.3 \times 10^{-3} \sim 8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ 时, E_a 达到最大, $\sigma_{\text{ph}}, \sigma_{\text{d}}$ 均下降到最低值, 这时 $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$ 最大. 例如对 $[\text{B}_2\text{H}_6] = 8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ 的样品, 其 $\sigma_{\text{ph}}, \sigma_{\text{d}}$ 分别为 $2.06 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, $1.91 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$, 光敏性 ($\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$) 达到 10^6 的数量级. B_2H_6 掺入量再进一步增多, 则又导致 E_a 减小, $\sigma_{\text{ph}}, \sigma_{\text{d}}$ 上升, 但 $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$ 减少. 对于不掺杂的 a-Si:H 薄膜, 可能由于存在原生类施主缺陷或杂质而导致偏 N 型. 因此, 随着 B_2H_6 的掺入, 由于硼的补偿, Fermi 能级 E_F 向带隙中央移动, E_a 增大, 导致 $\sigma_{\text{d}}, \sigma_{\text{ph}}$ 减小, 若进一步增大

B_2H_6 的掺入量(如 $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s}$),以至过补偿,则样品变成 P 型, E_a 又减小, σ_d , σ_{ph} 则增大. 这一点可以从图 2(b)(图中没有给出 P 型样品的数据)明显看出,随 E_a 的增加, σ_{ph} , σ_d 都减小,但 σ_{ph} 减小的程度比 σ_d 小,即 σ_{ph} 对 E_F 位置的依赖程度比 σ_d 弱,从而导致 σ_{ph}/σ_d 增大. 此外,从图 2(a)可以看到,对于适量硼补偿($[B_2H_6] = 3.3 \sim 8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$)样品,光照后 σ_d , σ_{ph} 均略有增加,而其他样品的 σ_d , σ_{ph} 都减小(Staebler-Wronski 效应). 这表明至少存在两种光致变化效应. 可见,要得到较高光敏性的材料,精确控制 B_2H_6 的掺入量(即掺入硼的浓度)是至关重要的,很明显,它的变化范围很窄($3.3 \times 10^{-3} \sim 8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$)(见图 2(a)).

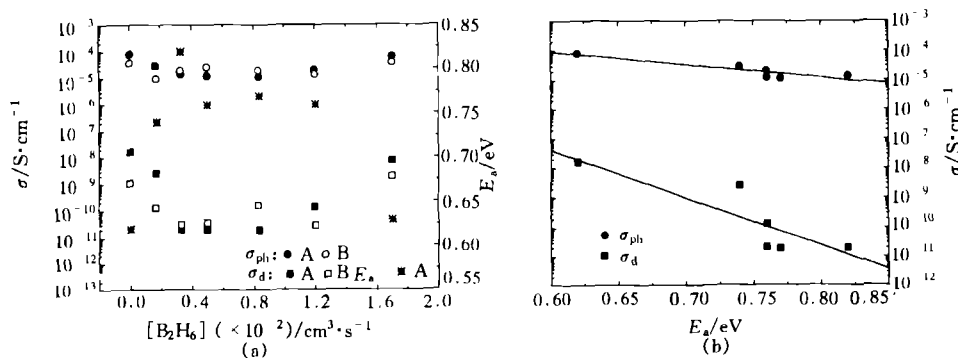


图2 图1所示样品的 σ_d , σ_{ph} 和 E_a 随不同 B_2H_6 掺入量(a)及 σ_d , σ_{ph} 随 E_a (b)的变化关系

A 为退火态, B 为曝光态

为了进一步阐明上述现象,我们研究了上述样品以及一个典型 G.D. a-Si:H 薄膜在 0.7~2.1 eV 范围的吸收光谱(图 3(a)),光照对吸收光谱的影响(图 3(b))以及 Urbach 能量 E_0 的光致变化的结果(图 4). 为方便起见,图 3(b)中只给出了一个适量硼补偿样品($[B_2H_6] = 8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$)和一个典型 G.D. a-Si:H 薄膜的吸收光谱的光致变化的结果,其他样品的吸收光谱的光致变化情况与此类似. 从图 3(a)和图 4 可以明显看出,掺入适量的 B_2H_6 (如 $8.3 \times$

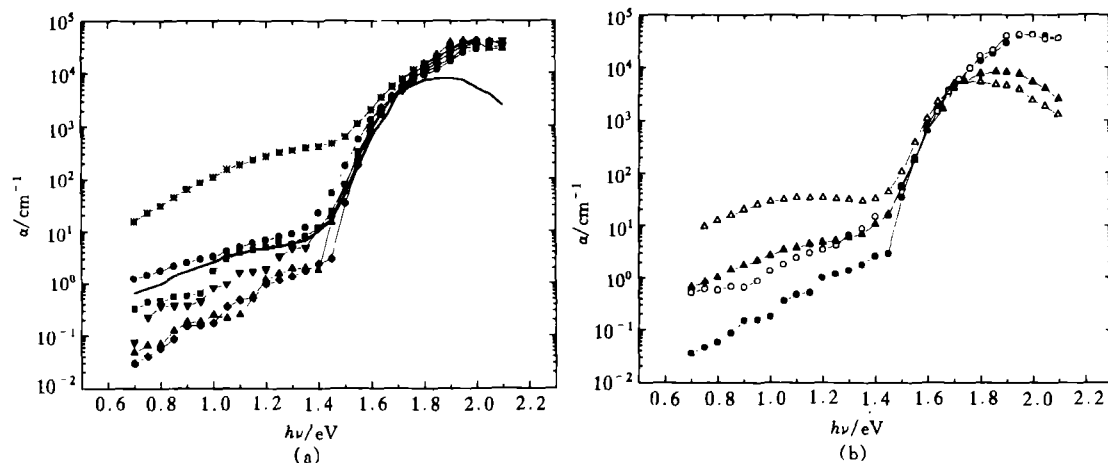


图3 图1所示样品的吸收光谱(a)及光照对吸收光谱的影响(b)

(a)中■为 $0.0 \text{ cm}^3/\text{s}$, ●为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$, ▲为 $3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$, ▼为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$, ◆为 $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$, * 为 $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s}$, 一为 G.D. a-Si:H; (b)中●为 A, ○为 B $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$ B_2H_6 , ▲为 A, △为 B G.D. a-Si:H

$10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$), 显著减小了退火态的次带吸收系数 α 和 Urbach 能量 E_0 , 这表明隙态密度减小,

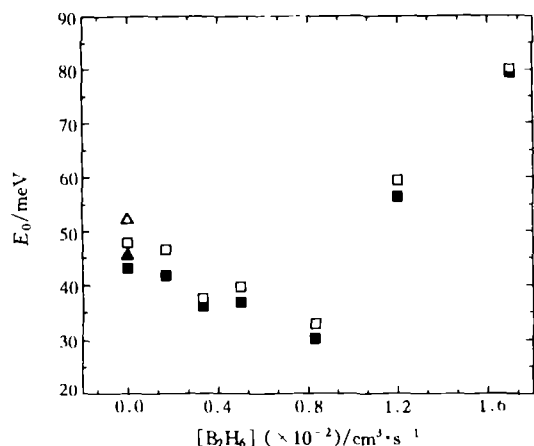
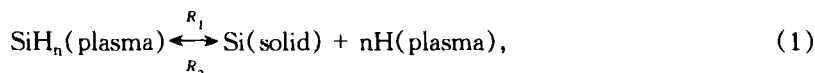


图 4 图 1 所示样品的 Urbach 能量 E_0 的光致变化

■ 为 A, □ 为 B; ▲ 为 A, △ 为 B (G.D. a-Si:H)

硅网络结构得以明显改善. 与典型 G.D. a-Si:H 薄膜相比, 次带吸收系数 α 减小了约一个量级, E_0 也从 45.42 meV 减小到 30.12 meV, 这些数值也明显低于以前报道的结果^[6, 11, 12]. 但是继续增加 B_2H_6 的掺入量时 (如 $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s}$), α 和 E_0 又明显增大. 可见适量的硼补偿可以显著减小带隙缺陷态密度, 并使硅网络处于更加刚性有序的状态. 此外, 光照后次带吸收系数 α 和 Urbach 能量 E_0 都增大 (图 3(b) 和图 4), 表明硅悬挂键及弱局域键缺陷都增加. 但适量硼补偿样品的曝光态的 α 和 E_0 值却比 G.D. a-Si:H 薄膜的相应值低得多.

基于以上结果, 我们认为采用“不间断生长/退火”技术制备的 a-Si:H 薄膜的高光敏性和高稳定性可归因于带隙缺陷态的显著减少和微结构的明显改善. 此项技术与常规 G.D. 沉积条件不同的是, 适当提高了射频功率和氢稀释度. a-Si:H 薄膜的生长可认为是沉积与氢对生长表面的腐蚀之间的一种动态平衡, 其净反应可以表示为下述过程^[13]:



式中 R_1, R_2 分别表示沉积和腐蚀速率, 一般 $R_1 \gg R_2$. 当引入大量化学活性强的原子态氢, 则可以增大腐蚀速率 R_2 . 通过对生长表面的有选择的腐蚀作用, 优先消除高能缺陷构型而留下了稳定的构型, 同时也降低了消除弱键或应变键所需的温度, 从而使硅网络充分弛豫, 导致了更加刚性的微结构, 甚至形成微晶晶粒 (如前文未掺硼补偿的样品). 此外, 氢也补偿了体内及晶粒界面大量的 Si 悬挂键, 显著减少了缺陷态密度. 这时材料的稳定性虽得以显著提高, 但其光敏性仍不够高 ($\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}} \leq 10^4$). 因此为了得到更高的光敏性及更为理想的微结构, 应使 E_{F} 尽可能靠近带隙中央, 适当减少微晶成分, 并进一步减少带隙缺陷态和结构缺陷. 而适量的硼正是起到了这种作用. 在器件质量的 a-Si:H 薄膜中, 硼的掺杂效率是很低的 ($< 10\%$)^[14], 硼原子主要是以三配位的构型进入硅网络的. 而含有微晶成分的 a-Si:H, 其掺杂效率可以大大提高, 所以微量的硼就可以引起 E_{F} 向带隙中央移动, 使 E_{a} 增大以至变成 P 型. 硼的掺入还可以降低晶相比, 使晶粒略有增大, 故而提高了材料的光电性质. 另一方面, 适量三配位的硼原子不但可以使硅网络产生弛豫, 减小应力, 补偿结构缺陷, 减小 Urbach 带尾宽度^[14]; 而且还可以补偿材料中原生施主杂质 (如 O, N 等), 可能通过形成施主-受主对来减少相关的缺陷态密度^[6, 15]. 当掺入的硼过量时, 会产生新的受主诱导缺陷态, 导致材料的光电性质和稳定性变坏.

最后值得指出的是从图 1 和图 2(a) 中我们看出, 适量硼补偿样品的 $\sigma_{\text{d}}, \sigma_{\text{ph}}$ 在光照后均略有增大, 而其他样品的 $\sigma_{\text{d}}, \sigma_{\text{ph}}$ 都减小. 但图 3(b) 和图 4 的结果表明光照后所有样品的硅悬挂键及弱局域键缺陷都增加. 之所以发生上述反常现象, 我们认为与硼原子及 E_{F} 的位置有关.

根据“掺杂剂换价对(DAVP)”模型^[16],当 a-Si:H 薄膜中掺入硼原子的时候,发生了下述反应:



所以在掺硼的 a-Si:H 薄膜中可能减少了中性悬键 Si_3^0 ,而增加了荷电悬键缺陷.最近有实验证实后者与前者的比率约为 3~7,而光照后使其减少到 ~ 1 ^[4].因此我们认为当光照时会发生(2)式的逆反应,即使硼受主 B_4^- 退激活,变成三配位构型 B_3^0 ,不再起 P 型补偿杂质的作用,从而导致 E_F 向 E_c 移动,并增加了中性悬键 Si_3^0 , E_F 的移动量可表示成:

$$\Delta E_F(t) \propto \frac{\Delta N_B(t)}{N(E_F)}, \quad (3)$$

式中 $N(E_F)$ 为 E_F 处的态密度, ΔN_B 是光照下变成三配位的硼原子数目.于是导致 E_g 减小,使 σ_d 增大.同时 E_F 上移也减少了影响光生载流子 $\mu\tau$ 积的有效复合中心的数目,从而使 σ_{ph} 增大.此外,当退火态的 E_F 在带隙中央附近或稍高一些,也会发生类似的反常现象^[17].另一方面,如果退火态的 E_F 不在带隙中央附近,孤立悬键缺陷态的增加,将引起 E_F 向带隙中央移动,导致 σ_d , σ_{ph} 减小.据此对于适量硼补偿的样品,其 $N(E_F)$ 相当低,且 E_F 在带隙中央附近,所以 E_F 上移较明显,表现为 σ_d , σ_{ph} 在光照后略有增加,而对于不掺杂或硼过补偿的样品, $N(E_F)$ 较高,且 E_F 离带隙中央较远,因而只能观察到通常的 Staebler-Wronski 效应.关于这种反常现象的物理机制还有待进一步的研究.

3 结束语

总之,采用“不间断生长/退火”新技术,并配之以微量硼补偿,显著减小了 a-Si:H 薄膜的带隙态密度,形成了更加刚性有序的微结构,并控制 Fermi 能级的位置于带隙中央附近,从而导致了高的光敏性及稳定性.这种优质而稳定的 a-Si:H 薄膜材料有望在 P-i-N 结构的太阳能电池中用作 i 层,致使非晶硅太阳能电池的效率及稳定性得以显著改善.

参 考 文 献

- 1 Staebler D L, Wronski C R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. Appl Phys Lett, 1977, 31: 292
- 2 Stutzmann M, Jackson W B, Tsai C C. Kinetic of the staebler-wronski effect in hydrogenated amorphous silicon. Appl Phys Lett, 1984, 45: 1075
- 3 Alder D. Defects in amorphous chalcogenides and silicon. J de Phys (Paris) Colloq, 1981, 42: C4-3
- 4 Gerhard Schumm. The defect-pool model and charged defects in amorphous silicon. J Non-Cryst Solids, 1993, 164~166: 317
- 5 Shirai H, Hanna J, Shimizu I. Very stable a-Si:H prepared by 'Chemical Annealing'. Jpn J Appl Phys, 1991, 30: L881
- 6 Dalal V L, Ping E X, Kaushal S, et al. Growth of high quality amorphous silicon films with significantly improved stability. Appl Phys Lett, 1994, 64: 1862
- 7 Williams M J, Wang C, Lucovsky G. Photoconductivity and optical stability of intrinsic $\mu\text{c-Si}$ films formed by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition, remote PECVD. J Non-Cryst Solids, 1991, 137-138: 737
- 8 Pan G Q, Liao X B, Wang Y, et al. A-Si:H thin films prepared by layer-by-layer deposition. Chinese Journal of Electronics, 1994, 3(3): 77
- 9 Kurnia D, Barclay R P, Boud J M. Investigation of a-Si:H thin films using the constant photocurrent method. J Non-Cryst

- Solids, 1991, 137-138; 375
- 10 Wang Y, Liao X B, Pan G Q, et al. ICMPC. Kunming, China; Asia-Pacific Microanalysis Association, 1994. 89
 - 11 Kocka J, Vanecek M, Triska A. Amorphous Silicon and Related Materials. Fritzsche H. ed. Singapore: World Scientific, Vol A, 1988. 297~327
 - 12 Xi J, Macneil J, Liu T, et al. Observation of stable room-temperature photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon following long term light soaking. Appl Phys Lett, 1992, 60: 1 975
 - 13 Tsai C C, Anderson G B, Thompson R, et al. Control of silicon network structure in plasma deposition. J Non-Cryst Solids, 1989, 114: 151
 - 14 Toshio Nakashita, Masataka Hirose, Yukio Osaka. Gap states and ESR of B-doped CVD a-Si:H. Jpn J Appl Phys, 1981, 20: 471
 - 15 Masao Isomura, Toshihiro Kinoshita, Shinya Tsuda. Boron-compensation effect on hydrogenated amorphous silicon with oxygen and nitrogen impurities. Appl Phys Lett, 1996, 68: 1 201
 - 16 Street R A, Doping and the Fermi energy in amorphous silicon. Phys Rev Lett, 1982, 49: 1 187
 - 17 Tanielian M H, Goodman N B, Fritzsche H. Photo-creation of defects in plasma-deposited a-Si:H. J de Phys (Paris) Colloq, 1981, 42: C4-375