

# 不同退火温度下晶化硅薄膜的电学输运性质<sup>\*</sup>

宋 超 陈谷然 徐 骏<sup>†</sup> 王 涛 孙红程 刘 宇 李 伟 陈坤基

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

(2009 年 2 月 27 日收到, 2009 年 3 月 13 日收到修改稿)

采用等离子体化学气相沉积技术制备氢化非晶硅薄膜, 经过不同温度下的热退火处理, 使薄膜由非晶结构向晶化结构转变, 得到含有纳米晶粒的晶化硅薄膜. 在晶化过程中, 采用 Raman 技术对样品的结构进行表征. 通过变温电导率的测试, 对薄膜的电学输运性质进行了分析. 研究表明, 退火温度为 700 °C 时, 样品中开始有纳米晶形成. 随着退火温度的增加, 样品的晶化比增大, 在 1000 °C 时, 薄膜的晶化比达到 90% 以上. 在 700 °C 退火时, 薄膜中晶化成分较低, 载流子的传输特性主要受到与硅悬挂键有关的缺陷态影响, 表现为带尾定域态的跳跃电导. 随着晶化度的提高, 在 1000 °C 时薄膜的电输运过程主要为晶化硅的扩展态电导, 同时量子隧穿输运对薄膜的电输运过程也有一定的影响.

关键词: 氢化非晶硅, 退火, 纳米硅, 电输运

PACC: 7280C, 7360F, 8140G

## 1. 引 言

氢化非晶硅薄膜是一类重要的功能半导体材料, 已被广泛地应用于许多领域, 特别是用于制作薄膜晶体管以及薄膜太阳能电池. 近年来, 为了提高硅基薄膜太阳能电池的转换效率以及解决非晶硅薄膜太阳能电池的不稳定性问题, 人们提出了利用纳米硅薄膜构建全硅基叠层太阳能电池的构想, 因而, 需要对非晶硅和纳米硅薄膜的制备、结构以及光电性质进行系统而深入地研究.

迄今为止, 对硅基纳米结构的制备及其光电性质的研究已有许多报道<sup>[1-3]</sup>, 特别是对纳米硅基材料的发光性质<sup>[4-8]</sup>以及电荷存储特性<sup>[9-11]</sup>的研究尤为引人注目. 在我们先前的工作中, 对非晶硅以及微晶硅材料的输运性质进行了研究<sup>[12, 13]</sup>. 研究表明, 薄膜的结构以及成分对载流子的输运有很大的影响. 近期对非晶硅和纳米硅薄膜电子性质的研究表明, 在纳米硅系统中, 由于晶化成分的出现, 传输机理会随之改变, 并且在不同的温度段显示出不同的热激活特性<sup>[14]</sup>. 在本文中, 我们对常规等离子体化学气相沉积系统中制备的氢化非晶硅薄膜进行了热退火处理, 在不同的退火温度下获得了晶化比不同

的纳米硅薄膜材料, 并对相应薄膜的电导输运特性进行了研究对比, 讨论了可能的载流子输运机理.

## 2. 实 验

实验中采用等离子体化学气相沉积(PECVD)系统制备氢化非晶硅薄膜. 生长中, 衬底温度控制在 250 °C, 射频功率为 30 W, 反应气体硅烷的流量控制在 5 SCCM. 样品沉积在双抛单晶硅与石英衬底上, 通过控制生长时间, 样品的沉积厚度控制在 360 nm 左右. 样品生长完成后, 在氮气保护下, 首先在 450 °C 对样品进行 1 h 的脱氢处理, 然后进行稳态常规炉温退火处理, 退火温度分别为 600 °C, 700 °C 和 1000 °C, 退火时间均为 1 h.

我们采用 Jobin Yvon Horiba HR800 微区 Raman 散射光谱仪对退火前后薄膜的结构及晶化情况进行了表征. 激发光源为波长 488 nm 的 Ar<sup>+</sup> 激光. 采用 Shimadzu UV-3600 分光光度计测试样品的吸收和透射光谱, 对薄膜的光学性质进行分析. 在薄膜电导率测试中, 采用真空蒸镀法制备共面铝电极, 并采用 Keithley 610C 电流计进行测量, 通过变温电导率的测量, 对样品的激活能进行了分析. 电导率的测试温度范围从室温到 423 K, 测试前, 样品在 150 °C 下加

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB613401), 国家自然科学基金(批准号: 10874070)和高等学校博士学科点专项基金(批准号: 20070284020)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: junxu@nju.edu.cn

热 1 h, 以获得稳定的初始状态并去除表面吸附物所带来的影响.

### 3. 结果与讨论

图 1 给出原始淀积及在不同退火温度下处理的样品的 Raman 图谱. 从图中可以看出, 在退火温度小于 700 °C 时, 样品与原始淀积薄膜一样, 仍保持非晶结构, 薄膜的类横向光学 (TO) 声子模式在 480  $\text{cm}^{-1}$  附近表现为弥散的非晶包. 当退火温度为 700 °C 时, 在 520  $\text{cm}^{-1}$  附近开始出现纳米硅的 TO 声子振动模式, 表明样品开始由非晶向晶化转变. 随着退火温度的增加, 520  $\text{cm}^{-1}$  附近纳米硅的 TO 峰逐渐增强, 非晶峰变弱, 样品的晶化程度增大.

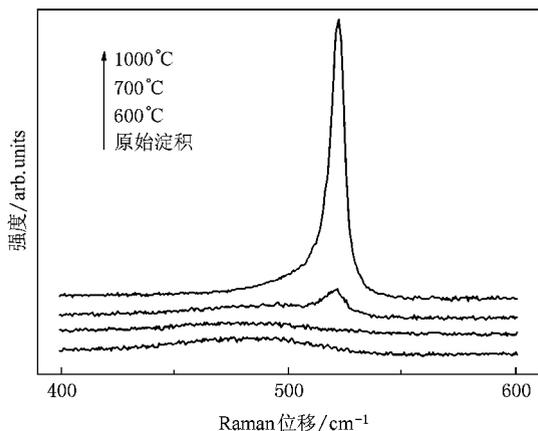


图 1 原始淀积及在不同温度下退火样品的 Raman 图谱

为了进一步研究晶化硅薄膜的结构, 我们对样品的 Raman 谱进行了 Gaussian 分峰拟合. 图 2 中我们给出 700 °C 退火下薄膜的 Gaussian 分峰拟合结果. 峰位分别位于 480  $\text{cm}^{-1}$ , 510  $\text{cm}^{-1}$  和 520  $\text{cm}^{-1}$  附近, 其中 510  $\text{cm}^{-1}$  处的峰位则主要是由晶粒边界处的 Si—Si 键以及尺寸较小的纳米硅颗粒引起的<sup>[15]</sup>.

根据 Raman 图谱的 Gaussian 拟合结果, 我们对纳米晶粒的平均尺寸进行计算, 其公式为<sup>[16]</sup>

$$d = 2\pi\sqrt{\frac{C}{\Delta\omega}}, \quad (1)$$

其中  $C$  为一常数, 取其为 2.24  $\text{nm}^2\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\omega$  为散射频移 (对于纳米硅薄膜,  $\Delta\omega$  为相对于单晶硅散射带的频移). 通过计算我们得到, 随着退火温度的增加, 晶化薄膜中纳米晶粒的平均尺寸从 5 nm 增加到 15 nm.

由以上样品的 Gaussian 拟合结果, 可以推导出

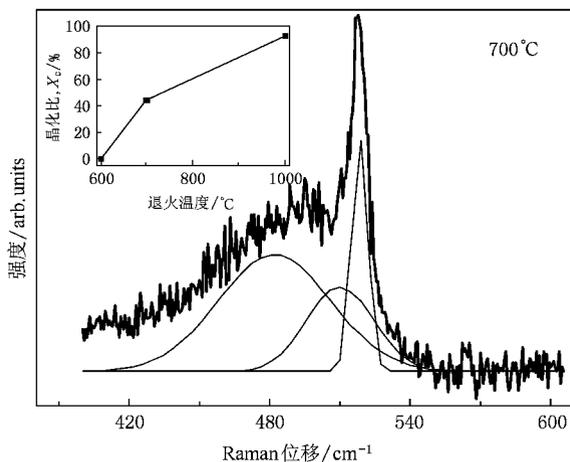


图 2 700 °C 退火所得样品的拉曼谱 Gaussian 分峰拟合 (插图中给出薄膜晶化比  $X_c$  随退火温度变化的关系曲线)

纳米晶硅薄膜的晶化比  $X_c$ <sup>[17]</sup>,

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + 0.88I_a}, \quad (2)$$

其中  $I_a$  和  $I_c$  分别为拉曼光谱经过 Gaussian 分峰拟合后非晶峰 (480  $\text{cm}^{-1}$  附近) 和晶化峰 (510  $\text{cm}^{-1}$  和 520  $\text{cm}^{-1}$  附近) 的积分强度. 根据以上计算可求出不同退火温度下薄膜的晶化比的变化情况. 在图 2 的插图中我们给出  $X_c$  随退火温度变化的关系曲线. 从中我们看出, 在 700 °C 退火时, 薄膜的晶化比在 40% 左右, 随着退火温度的增加薄膜的晶化比  $X_c$  变大, 在 1000 °C 时样品的晶化比可达到 90% 以上.

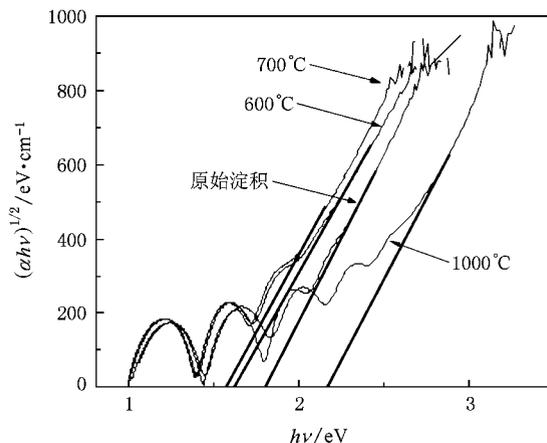


图 3 不同样品的 Tauc 曲线

为了估算样品在退火前后的光学带隙的变化, 我们测试了不同样品的光吸收谱. 一般而言, 半导体薄膜的吸收会受到带尾态和缺陷态等的影响<sup>[18, 19]</sup>,

但在高吸收区(吸收系数  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ,其对应的是本征吸收区域,该区域的吸收主要是由扩展态间的跃迁决定.因此,Tauc等人利用如下公式计算出所对应的薄膜的光学带隙  $E_g^{[20-22]}$  :

$$(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g), \quad (3)$$

其中  $h\nu$  是光子能量,  $B$  为常数.在图3中我们利用吸收谱数据,给出了不同样品的 Tauc 曲线,可以看到在高吸收区其基本呈现公式所预期的直线关系,对吸收系数大于  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  的区域进行直线拟合,我们得到了薄膜的光学带隙  $E_g$ .

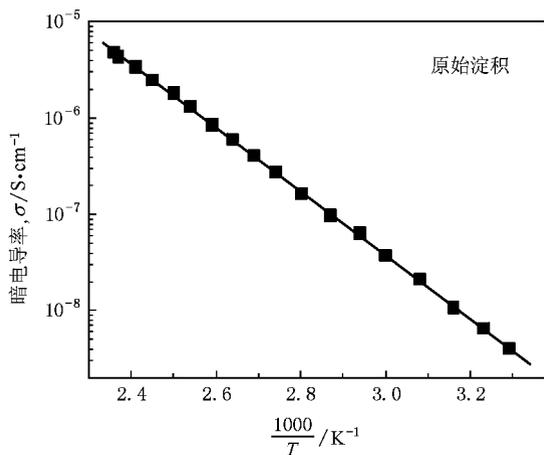


图4 原始淀积样品的电导率-温度 Arrhenius 曲线

由于在许多时候,纳米硅薄膜的电学性能决定了所制得的器件的性能,因此研究其输运性质具有相当重要的意义.实验中,我们对原始淀积样品以及在不同退火温度下处理的样品进行了电导率-温度谱测试.图4给出原始淀积样品的测试结果.对于原始淀积的非晶硅薄膜,其室温暗电导率为  $3.9 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .随着测试温度的上升,样品的暗电导率也随之增加,其电导率( $\sigma$ )随温度( $T$ )的变化可用 Arrhenius 关系式  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$  表示,式中,  $\sigma_0$  是电导率的前常数因子,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $E_a$  是样品的电导激活能.由图中  $\sigma$ - $1000/T$  的直线关系可推出此时电导激活能  $E_a$  约为  $0.67 \text{ eV}$ .图6给出了原始淀积和热退火处理之后的薄膜的光学带隙宽度和相应的电导激活能结果.可以看出,对于原始淀积的样品,其禁带宽度在  $1.7 \text{ eV}$  附近,电导激活能略小于禁带宽度的一半,这与先前非晶硅电学性质的研究是一致的<sup>[22]</sup>.因此,在此温度范围内,薄膜的传导机理主要由非晶硅的扩展态电导过程所决定,即载流子主要是被激发到迁移率边以上的扩展态

中,在扩展态中的传导,因而电导激活能大致反应了迁移率边与费米能级的能级差.

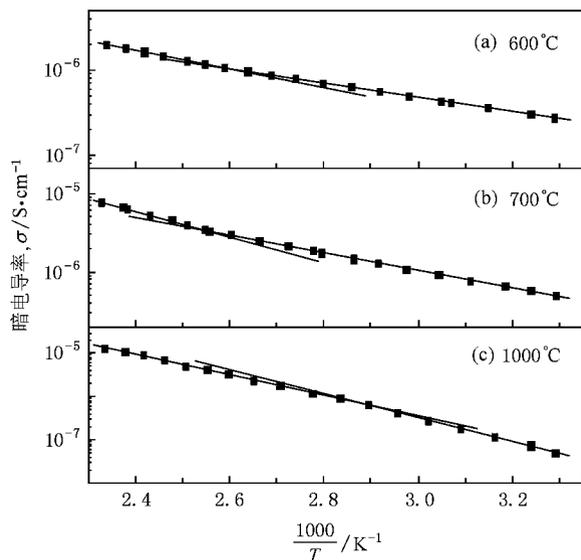


图5 不同温度下退火处理后样品的电导率-温度 Arrhenius 曲线

对于  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  退火得到的非晶硅薄膜,相对于原始淀积的样品,薄膜的室温暗电导有明显的增加,如图5(a)所示,其值达到了  $2.7 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .由电导率-温度的 Arrhenius 关系可以看到,在测试温度范围内出现了两段直线,从  $390 \text{ K}$  到  $423 \text{ K}$  的一段,其电导激活能  $\Delta E_H$  (较高温度的激活能)为  $0.22 \text{ eV}$ ,在较低温度范围的一段(室温到  $390 \text{ K}$ ),电导激活能  $\Delta E_L = 0.17 \text{ eV}$ .如图6所示,它们的值都远远小于原始淀积薄膜的电导激活能,反映了此时载流子的输运机理发生了改变.我们知道,对于原始淀积的非晶硅薄膜,其含有一定量的氢钝化了的非晶硅悬挂键,

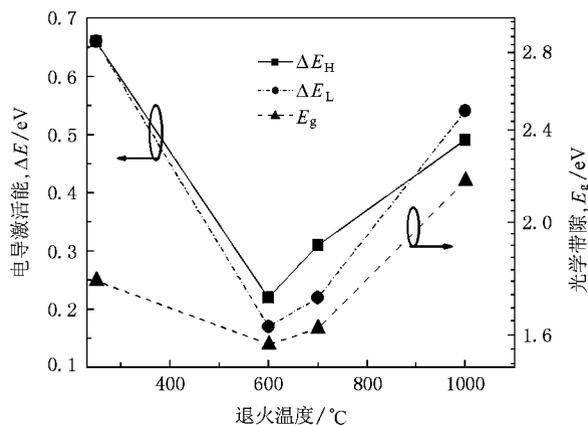


图6 不同样品的电导激活能和光学带隙随退火温度变化的关系曲线

降低了薄膜中的缺陷态密度.但在600 °C退火过程中大量的氢会逸出薄膜,薄膜中存在大量的缺陷态,薄膜的禁带宽度也随之下降<sup>[21]</sup>,因而此时,薄膜带尾定域态的跳跃传导过程成为可能,其电导率-温度关系仍可用 Arrhenius 直线描述,但相应的电导激活能则明显变小<sup>[22]</sup>.

当样品在700 °C进行退火处理时,薄膜中开始有少量的纳米硅形成,相对于600 °C退火得到的非晶硅薄膜,薄膜的室温暗电导进一步增加,其值达到了  $4.8 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,如图 5(b)所示.这可以归结为热退火导致晶化成份的出现,载流子迁移率增加,使薄膜电导率有了很大的增加<sup>[23]</sup>.此时,由电导率-温度的 Arrhenius 关系可以看到,在测试温度范围内同样出现了两段直线,从 385 K 到 423 K 的一段,其电导激活能  $\Delta E_H$  为 0.31 eV,在较低温度范围的一段(室温到 385 K)  $\Delta E_L = 0.22$  eV,如图 6 所示.图 5(c)给出 1000 °C 退火后纳米硅薄膜的电导率-温度关系.可以看出,随着晶化比的增加,室温电导率也随之增加到  $5 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .并且,此时电导率-温度结果同样存在两个温度区域,其电导激活能如图 6 所示,分别为  $\Delta E_H = 0.49$  eV 和  $\Delta E_L = 0.54$  eV.

对于纳米硅薄膜的导电机理,按照异质结量子点隧穿模型(HQD)<sup>[24]</sup>,由于能带的弯曲,纳米硅薄膜具有比非晶硅薄膜小得多的电导激活能.但在以上的分析中,纳米硅薄膜中的电导激活能都小于原始淀积薄膜的电导激活能,但要比600 °C退火时非晶硅薄膜的大.所以我们认为,此时纳米硅薄膜中的导电机理不适用于以上模型结构.我们知道,在退火过程中,氢原子的逸出将形成大量与硅悬挂键有关的缺陷态,当薄膜中出现晶化时,有序晶粒的存在又会使薄膜中的缺陷态降低.所以我们认为,此时,纳米硅薄膜中的缺陷态将影响其导电情况.在700 °C

退火过程中,由于薄膜的晶化比较低,薄膜中仍含有大量的缺陷态,又由于此时样品的电导激活能远远小于原始淀积薄膜的电导激活能,所以,此时薄膜中的导电过程仍为带尾定域态的跳跃传导,但由于纳米硅的出现,薄膜的缺陷态要比600 °C退火时非晶硅薄膜的少,薄膜的禁带宽度也随之增加,薄膜的带尾态减少,跳跃传导的跳跃中心减少,跳跃间距增大<sup>[25]</sup>,从而使薄膜的激活能变大.在1000 °C退火时,薄膜的晶化程度较高,晶粒变大,晶体完整性较好,其结构也得到了充分的弛豫,导致薄膜中的缺陷态密度的降低,同时又由于纳米硅晶粒含量的增加,材料的光学带隙展宽.对于晶化度较高的纳米硅薄膜, Das 等人<sup>[26]</sup>认为,薄膜的电导传输机理主要包括热激活的扩展态电导和量子隧穿过程.所以,此时薄膜中晶化硅的扩展态电导决定了其导电机理,从而使薄膜的激活能进一步增加.由于隧穿过程受到温度的影响,其在高温区变得更加明显,因此,导致了在高温区和低温区有不同的电导激活能,且  $\Delta E_H < \Delta E_L$ .我们的实验结果也证实了这一点.

## 4. 结 论

通过对氢化非晶硅薄膜(a-Si:H)在不同温度下的热退火处理,我们得到了不同晶化比的纳米晶薄膜.在由非晶向晶化的转变过程中,我们对薄膜的结构和电学特性进行了研究.当退火温度为700 °C时,样品中开始有少量的纳米晶形成,载流子的传输特性主要表现为带尾定域态的跳跃电导.随着退火温度的增加,样品的晶化比增大,在1000 °C时薄膜的晶化比达到90%以上,此时薄膜的电输运过程主要为晶体硅的扩展态电导,同时量子隧穿电导也有一定的作用.

[1] Prezioso S, Anopchenko A, Gaburro Z, Pavese L, Pucker G, Vanzetti L, Bellutti P 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 063103  
 [2] Bodapati A, Schelling P K, Phillpot S R, Koblinski P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 245207  
 [3] Wang J X, Qin Y L, Yan H Q, Gao P Q, Li J S, Yin M, He D Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 773  
 [4] Sato K, Hirakuri K 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114303  
 [5] Huang W Q, Xu L, Wang H X, Jin F, Wu K Y, Liu S R, Qin C J, Qin S J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1817

[6] Ma Z Y, Guo S H, Chen D Y, Wei D Y, Yao Y, Zhou J, Huang R, Li W, Xu Jun, Xu L, Huang X F, Chen K J, Feng D 2008 *Chin. Phys. B* **17** 303  
 [7] Cen Z H, Xu J, Liu Y S, Li W, Xu L, Ma Z Y, Huang X F, Chen K J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 163107  
 [8] Xia Z Y, Han P G, Wei D Y, Chen D Y, Xu J, Ma Z Y, Huang X F, Chen K J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6691 (in Chinese)[夏正月, 韩培高, 韦德远, 陈德媛, 徐 骏, 马忠元, 黄信凡, 陈坤基 2007 物理学报 **56** 6691]

- [ 9 ] Ding H L , Liu K , Wang X , Fang Z H , Huang J , Yu L W , Li W , Huang X F , Chen K J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4482 ( in Chinese ) [ 丁宏林、刘 奎、王 祥、方忠慧、黄 健、余林蔚、李 伟、黄信凡、陈坤基 2008 物理学报 **57** 4482 ]
- [ 10 ] Nayfeh O M , Antoniadis D A , Mantey K , Nayfeh M H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 153105
- [ 11 ] Liu K , Ding H L , Zhang X G , Yu L W , Huang X F , Chen K J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7052 ( in Chinese ) [ 刘 奎、丁宏林、张贤高、余林蔚、黄信凡、陈坤基 2008 物理学报 **57** 7052 ]
- [ 12 ] Fritzsche H , Chen K J 1983 *Phys. Rev. B* **28** 4900
- [ 13 ] Huang S Y , Wang L , Ganguly G , Xu J , Huang X F , Matsuda A , Chen K J 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** 347
- [ 14 ] Song C , Chen G R , Xu J , Wang T , Sun H C , Liu Y , Li W , Ma Z Y , Xu L , Huang X F , Chen K J 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 054901
- [ 15 ] Luo P Q , Zhou Z B , Chan K Y , Tang D Y , Cui R Q , Dou X M 2008 *Applied Surface Science* **255** 2910
- [ 16 ] Edelberg E , Bergh S , Naone R , Hall M , Aydi E S 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 2410
- [ 17 ] Qiao F , Huang X F , Zhu D , Ma Z Y , Zou H C , Sui Y P , Li W , Zhou X H , Chen K J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4303 ( in Chinese ) [ 乔 峰、黄信凡、朱 达、马忠元、邹和成、隋妍萍、李 伟、周晓辉、陈坤基 2004 物理学报 **53** 4303 ]
- [ 18 ] Zhou H P , Xu M , Shen W Z 2008 *Physic B* **403** 3585
- [ 19 ] Tauc J , Mentha A , Wood D L 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 749
- [ 20 ] Tauc J , Grigorovici R , Vancu A 1966 *Phys. Stat. Sol.* **15** 627
- [ 21 ] Yu W , Zhang L , Wang B Z , Lu W B , Wang L W , Fu G S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1936 ( in Chinese ) [ 于 威、张 立、王保柱、路万兵、王利伟、傅广生 2006 物理学报 **55** 1936 ]
- [ 22 ] Chen K J 1987 *Introduction on Physics of Amorphous Semiconductors* ( Beijing : China Academic Publication ) ( in Chinese ) [ 陈坤基 1987 非晶态半导体物理导论 ( 北京 : 中国学术出版社 ) ]
- [ 23 ] Shimakawa K 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** 223
- [ 24 ] Xu G Y , Wang T M , He Y L , Ma Z X , Zheng G Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1798 ( in Chinese ) [ 徐刚毅、王天民、何宇亮、马智训、郑国珍 2000 物理学报 **49** 1798 ]
- [ 25 ] Orwa J O , Shannon J. M , Gateru R G , Silva S R P 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 023519
- [ 26 ] Das D , Bhattacharya K 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 103701

# Properties of electric transport in crystallized silicon films under different annealing temperatures<sup>\*</sup>

Song Chao Chen Gu-Ran Xu Jun<sup>†</sup> Wang Tao Sun Hong-Cheng Liu Yu Li Wei Chen Kun-Ji

( *National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China* )

( Received 27 February 2009 ; revised manuscript received 13 March 2009 )

## Abstract

Hydrogenated amorphous Si thin films were prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. As-deposited samples were annealed at different temperatures to obtain nano-crystalline Si. During the transition process from amorphous to nano-crystalline structure, Raman scattering spectroscopy was used to characterize the changes of microstructures. The temperature-dependent conductivity was measured in order to understand the electric transport processes in the films. It was found that the crystallization occurs at around 700 °C. The crystal volume fraction ( $X_c$ ) increases with the increase of annealing temperature, and in the case of the Si film annealed at 1000 °C, the  $X_c$  is beyond 90%. The carrier transport characteristics in the films annealed at the different temperatures are different from the as-deposited film. For the sample annealed at 700 °C, the carrier transport is strongly influenced by the defect states resulting from the effusion of hydrogen, and it is controlled by the hopping conduction of the localized states in the difference measurement temperature regions causing the dual activation energies. For the highly crystallized Si film annealed at 1000 °C, the transport process is strongly influenced by the transport of the extended states in the crystalline silicon, while in the high temperature region, the quantum tunneling process plays an important role in the carrier transport property.

**Keywords** : a-Si:H films, annealing, nc-silicon, electric transport

**PACC** : 7280C, 7360F, 8140G

<sup>\*</sup>Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2007CB613401 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10874070 ) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China ( Grant No. 20070284020 ).

<sup>†</sup> Corresponding author, E-mail : junxu@nju.edu.cn