

掺杂的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜的 LESR 研究

陈光华 张仿清 徐希翔
(兰州大学物理系)

森本章治 久米田稔 清水立生
(日本金沢大学工学部电子工学科)

1985 年 6 月 4 日收到

提 要

本文系统地研究了 77 K 下掺杂 (B 或 P) 的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜在平衡状态和弱光照下的 ESR 特性。文中报道了该膜价带尾态中定域化空穴的 ESR 吸收谱。实验结果还表明: 虽然 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜中由于 B 掺杂会引起光电导的改善, 但却不能使悬挂键总浓度减小。

一、引 言

氢化的非晶态硅碳 ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) 膜, 是一种十分重要的非晶态半导体光电材料。由于它具有宽的且可变的带隙, 使它可用作 p-i-n 非晶硅太阳电池的窗口材料, 不仅减少了入射光的界面反射和表面吸收, 更重要的是大大地改善了电池 p-层的透光性, 使电池的光-电转换效率得到很大的提高, 使非晶硅太阳电池走向商用阶段, 因而已受到人们极大的关注。据最近日经电子学^[1]报道: 用掺硼 (B) 的 p- $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜作为 p-i-n 型非晶硅太阳电池的 p-层, 以及在电池的 p-i 界面的 i-区内也加入少量的碳 (以改善 p-i 界面处的能隙差) 后, 已使小面积 (1cm^2) 非晶硅太阳电池的效率 η 为 11.63%, 大面积 (69.38cm^2) 的 η 为 9.41%。

过去我们和其他作者^[2-4], 虽然对 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜的光电性能作过一些工作, 但对实际用作太阳电池窗口材料: 即掺 B 的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \sim 0.2$) 膜的光电性能以及物理机理的研究工作还很少, 尤其是对掺杂的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 的 ESR 和 LESR (Light-induced ESR) 的测量结果还很少有人报道过。另外, 更为重要的是光诱导的电子自旋共振 (LESR) 法能够计算出包括荷电缺陷态在内的悬挂键总浓度, 因而它很适合于研究掺杂样品的缺陷态, 因为掺杂可以改变悬挂键状态的填充情况^[5]。我们对这种掺 B 和掺 P 的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \sim 0.2$) 膜, 作了系统的光电性能、平衡的 ESR 和 LESR 研究。本文将给出掺 B 或掺 P 的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \sim 0.2$) 膜中平衡状态和弱光下的 ESR 的实验结果, 其中我们研究了 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 价带尾态中定域化空穴的 ESR 特性。我们的结果还表明: 在 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \sim 0.2$) 中, 虽然由于 B 掺杂会引起光电导率的改善, 但却不能使悬挂键总浓度减少。

二、样品的制备

实验所用的全部样品,是用 R. F. 辉光放电法制备的,通入的气体是 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ 的混合气体. 掺杂是在沉积过程中加入 B_2H_6 或 PH_3 气体实现的,衬底温度为 250°C . 系统的预真空度在 2×10^{-5} Torr 以下,气体流量为 70 sccm,成膜速度为 $2-3 \text{ \AA/s}$,功率密度为 $0.1-0.4 \text{ W/cm}^2$,膜厚在 $2-3 \mu\text{m}$. 衬底是 $3 \times 30 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 的很薄的透明石英片.

掺 B 的样品为 $\text{B}_2\text{H}_6/[\text{SiH}_4 + \text{CH}_4] = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$; 掺 P 的样品为 $\text{PH}_3/[\text{SiH}_4 + \text{CH}_4] = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$. 薄膜的成份是用 XPS, EPMA (电子探针) 和 IR 来确定的,碳的含量约为 20 at%, 个别样品中含有少量的氧.

三、实验结果和讨论

我们的 ESR 测量是在 E-109 EPR 装置中完成的. 作了室温和液氮下 (77 K) 的 ESR 测量,并作了各种微波功率幅度 ($0.001-0.1\text{mW}$) 的测量. LESR 光照是用一个 Xe 灯加上 IR 滤光片,为了避免 Staebler-Wronski 效应,光照的功率是微弱的 ($0.008-0.7 \text{ mW/cm}^2$). 平衡的 ESR 是在 77 K 下测量的,但没有光照. 为了使 ESR 和 LESR 保证在 77 K 下,样品是直接浸泡在高纯的液氮中. 全部测量数据都是由计算机处理的.

图 1 是掺 B 的 $\text{p-a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜的典型的 LESR 波形图. 它显示出一个宽的和二个窄的吸收峰,宽峰 3 的 g 值约为 2.010, 峰宽约为 20 G, 而窄峰 4 的 g 值约为 2.005, 峰宽约为 7 G. 把这些结果同 a-Si:H 膜的结果相比较^[6], 可知宽峰和窄峰分别为价带尾态空穴的共振和硅悬挂键中未成对电子自旋的共振. 据我们所知,这是第一次对 $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜中价带尾态中定域化空穴 ESR 的观察. 图 1 中两边的两个尖峰 (1 和 2), 是 g 值为已知的示标信号, 信号 6 及其曲线是装样品的试管本身在液氮中的 ESR 信号 (称为基线, 是单独进行测量的), 信号 5 就是试料管叠加在样品上的信号.

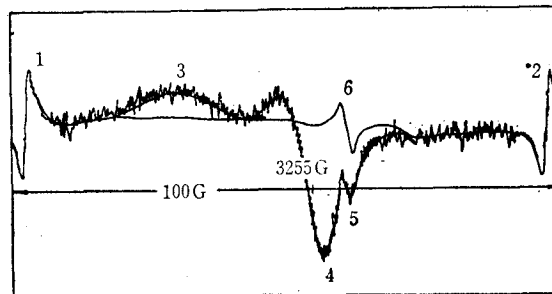


图 1

微波功率: 0.1mW , 100 kHz , 9.1504 GHz ; 光照: 0.7 mW/cm^2 ; 样品: ($\text{B}:10^{-3}$)

对掺 P 的 $\text{n-a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜, 其平衡的 ESR 和 LESR 仅有窄的吸收峰, g 值约为 2.005, 峰宽约为 7 G. 我们很难从悬挂键中区分出导带尾态电子的吸收峰来, 因为它们的 g 值是十分接近的^[5]. 然而, 虽然我们还不能完全排除导带尾态电子对这个窄峰的贡献.

但是我们有理由认为掺 P 膜的窄 ESR 峰主要地是悬挂键的贡献。其理由是: (1) $g=2.005$ 值对导带尾电子来说是太大; (2) 这个共振强度(峰高)随微波功率的增加比掺 B 的 $p\text{-a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 中价带空穴更容易饱和。在 $a\text{-Si:H}$ 中电子的共振强度, 预期是同空穴一样而难以饱和, 同悬挂键相比, 这是由于它有短的自旋-晶格弛豫时间 T_1 ^[6]。图 2 就是掺 P 的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 在微波功率分别为 0.001mW (实线) 和 0.1mW (虚线) 下, 在不同光强 I 下的 LESR 结果 (77K), 可以看出功率为 0.1mW 测量的结果有明显的信号饱和现象存在。

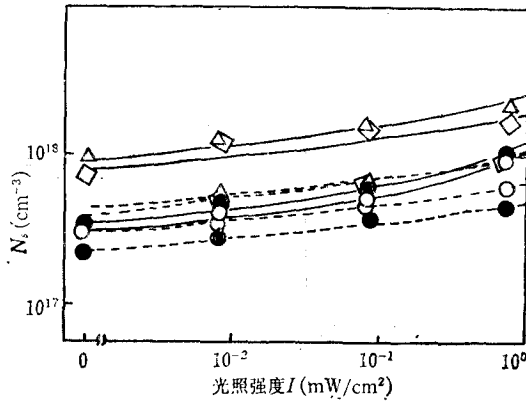


图 2
 $\text{PH}_3/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4) = 0$ 为 \diamond ; 10^{-3} 为 \circ ; 10^{-4} 为 \bullet ; 10^{-2} 为 \triangle

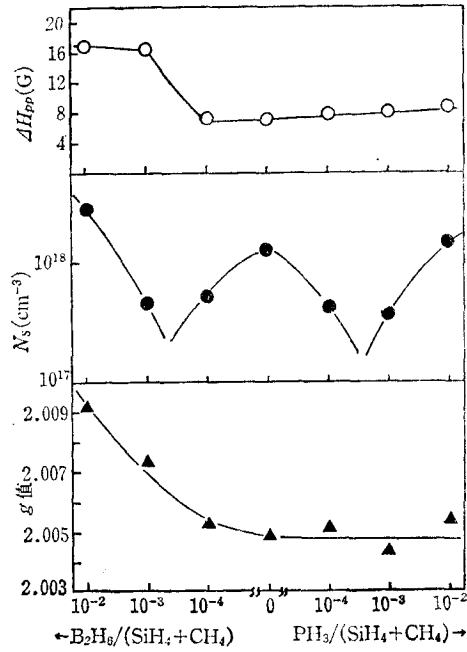


图 3

图 3 是掺 B 和 P 的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜在室温下的平衡 ESR 测量结果, 包括 g 值, 自旋密度 N_s 和吸收峰-峰宽度 ΔH_{pp} 。

图 4 和图 5 分别为掺杂浓度最高(均为 10^{-2}) 的 $p\text{-a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 和 $n\text{-a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜

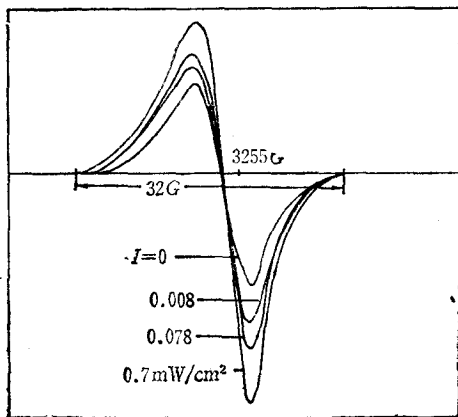


图 4
 n 型 LESR; $\text{PH}_3/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4) = 10^{-2}$;
 功率为 0.001mW

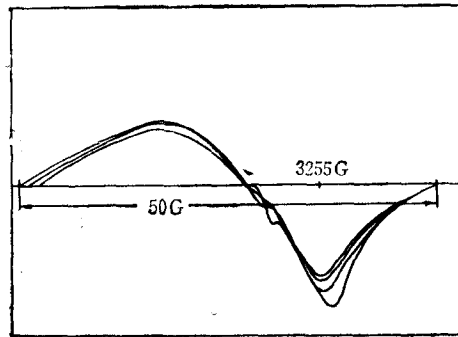


图 5
 p 型 LESR; $\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4) = 10^{-2}$;
 功率为 0.001mW

在各种光照强度 $IC = 0, 0.008, 0.078$ 和 0.7 mW/cm^2) 下的 LESR 吸收峰波形图(温度均为 77 K).

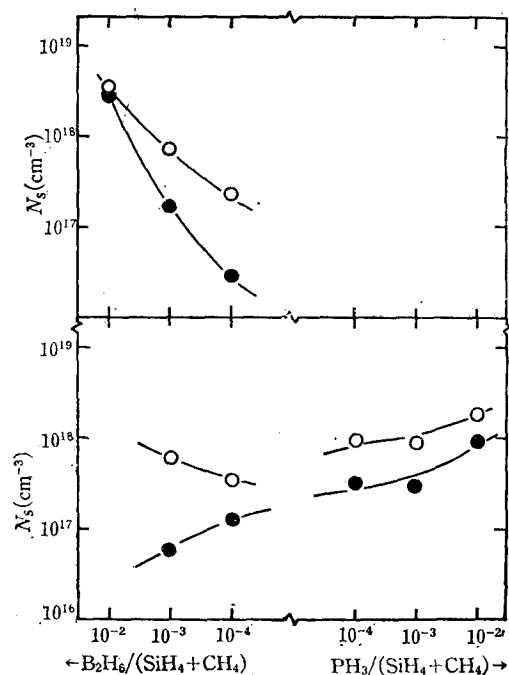


图 6

(a) 空穴; $g \approx 2.010$; $\Delta H_{pp} \approx 20 \text{ G}$ (b) 悬挂键 $g \approx 2.005$ $\Delta H_{pp} \approx 7 \text{ G}$

图 6 是掺杂的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x \sim 0.2$) 膜在 77 K 下平衡的 ESR (\bullet) 和 LESR (\circ) 的实验结果. 图 6 (a) 示出: 价带尾空穴的平衡 ESR 引起的 N_s 随 B_2H_6 的增加而迅速增大, 表明 B 掺杂降低了平衡的费密能级, 这同在 $a\text{-Si:H}$ 中的情况一样. 相反, 在图 6 (b) 中, 由于悬挂键的平衡 ESR 引起的 N_s 值, 随掺 B 量而下降. 这些结果表明: 平衡费密能级的下降, 引起了电荷悬挂键 D^+ 和价带尾态中定域化空穴的形成.

光照引起了掺 B 膜中空穴和悬挂键的 N_s 的增加, 也引起了掺 P 膜中悬挂键 N_s 的增加. 这些结果表明: 光照改变了悬挂键的荷电状态, 从 D^+ 或 D^- 转变到 D^0 , 同时对掺 B 的样品也增大了价带尾态中定域化的空穴. 虽然平衡的 ESR 表明 B 掺杂似乎减少了悬挂键密度 (Tawada 等人已报道过^[7]: B 掺杂使 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜有较好的光电导, 因为悬挂键密度减少了), 但 LESR 结果却表明: B 掺杂不能降低包括 D^+ 和 D^- 在内的悬挂键总浓度.

我们还测量了掺 B 的 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜中带尾态空穴和悬挂键自旋密度 N_s 随光照强度的增减而变化情况(见图 7), 其中有一段时间是把光照后的样品拿到室温退火 1h 后再放入液氮中测量 ESR 的. 从图 7 中可以得到很有趣的结果, 即价带尾态空穴的 N_s , 在经过室温退火 1h 后, 其值比平衡时少, 而悬挂键却恢复到了平衡时的值, 这说明由光照引起的价带尾态中定域化空穴是不太稳定的. 有关这方面的进一步情况, 我们正在研究中.

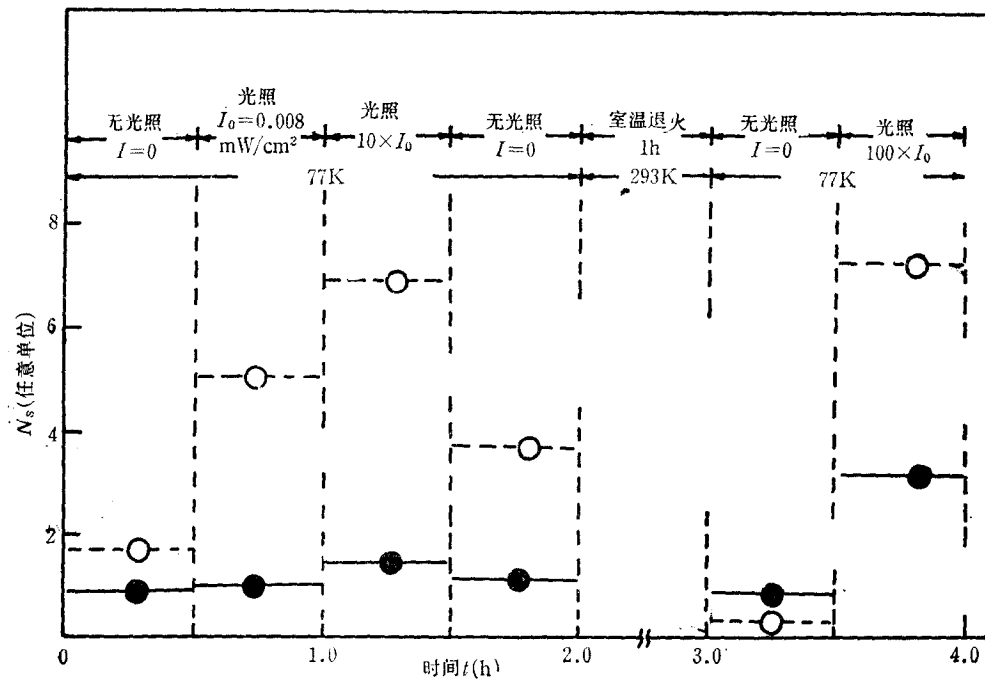


图 7

我们的样品是在兰州大学制作的。ESR 的测量和数据处理是在日本金沢大学进行的。

参 考 文 献

- [1] NIKKEI Electronics, NO-360 (1985), 123.
- [2] 陈光华、张仿清、徐希翔, 物理学报, **32**(1983), 803; *Chinese Physics*, 4(1984), 13.
- [3] 陈光华、张仿清、杜宁、王会生, *Solar Energy Materials*, 7(1983), 413.
- [4] A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, T. Shinizu, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 7299.
- [5] R. A. Street, D. K. Biegelsen, *J. Non-Cryst. Sol.*, **35** and **36** (1980), 651.
- [6] M. Stutzmann, D. K. Biegelsen, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 6256.
- [7] Y. Tawada *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 5273.

LESR STUDIES ON DOPED $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ FILMS

CHEN GUANG-HUA ZHANG FANG-QING XU XI-XIANG

(Department of Physics, Lanzhou University)

A. MORIMOTO M. KUMEDA T. SHIMIZU

*(Department of Electronics, Faculty of Technology, Kanazawa University, Japan)***ABSTRACT**

In this paper, we describe the results of the equilibrium ESR and the LESR measurements in B- or P-doped $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films at 77 K. To our knowledge, this is the first observation of the ESR of holes in the valence band tail for the films. The present LESR result shows that B-doping does not reduce the total density of dangling bonds including D^+ and D^- , although it improves the photoconductivity in $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.