

LPCVD a-Si 薄膜的缺陷补偿和掺杂¹⁾

章佩娴 姚 杰 彭少麒

(中山大学物理系)

1986年12月19日收到

提 要

本文通过 ESR, σ_D , σ_{ph} , SIMS 和 E_a 等测量, 对 LPCVD 方法生长的 a-Si 材料的掺杂、缺陷补偿和氢化作了研究, 发现在这种材料中, 虽然不存在可检测得出的氢含量, 却仍然能够进行掺杂, 特别是在重掺杂区, 缺陷得到有效的补偿, E_F 向带边移动。文中基于 Street 最近提出的关于 a-Si 掺杂的新观点, 用缺陷补偿和化学配位等观点解释了没有氢情况下的掺杂机理。

一、引 言

在 1975 年以前, 非晶硅研究的早期阶段不能解决掺杂问题。1975 年, Spear^[1] 发现在 GD 方法生长的 a-Si 的过程中, 能通过向 SiH_4 中加入 PH_3 或 B_2H_6 而达到掺杂目的。随后的研究表明这是基于其中的氢原子饱和了材料中的悬挂键。以后, Madan 等人^[2] 又发现进一步减少缺陷态密度能使 a-Si 的掺杂效率明显地提高。可见 a-Si 的掺杂是与局域态的补偿紧密相联系的。自从 GD a-Si:H 掺杂实现以后, 十几年来人们一直认为只有掺了氢的 a-Si:H 才能实现掺杂, 然而, 本文研究的 LPCVD a-Si 材料却与 GD a-Si 材料不同, 其中不存在可检测得出的键合氢^[3], ESR 测量得到非掺杂的 LPCVD 材料的 ESR 中心密度高达 $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 因此是一种新的、可说是无氢的 a-Si 材料。具有特别重要意义的是这种新的、可以说是无氢的 a-Si 能够有效地进行掺杂, 而不象人们原来所想象的只有存在饱和悬挂键的原子氢时才能达到掺杂 (如 GD a-Si:H 材料中的氢含量高达 10—30%)。随着掺杂浓度增加, LPCVD a-Si 材料的 ESR 中心密度减少; σ_D , σ_{ph} 明显提高, 这显然是一种有别于 GD a-Si:H 掺杂机理的另一种缺陷补偿和掺杂的机理。

本文通过电子自旋共振谱 (ESR)、暗电导 (σ_D)、光电导 (σ_{ph})、二次离子质谱 (SIMS) 和激活能 (E_a) 等的测量和样品氢化, 对大范围的掺杂气体比 (R) 及磷 (P) 和硼 (B) 两种类型的杂质对缺陷的补偿进行了研究, 并着重于轻掺杂范围和重掺杂范围的不甚相同的掺杂机理, 探讨在这种可以说是无氢的 a-Si 材料中的掺杂机理。

¹⁾ 本文实验是在加拿大西安大略大学 (Univ. of Western Ontario, Canada) 做的。得到 B. Y. Tong, S. K. Wang 等教授的指导。

二、实验方法和结果

1. 实验方法

样品采用 LPCVD 方法淀积, SiH_4 用氢气稀释; B_2H_6 和 PH_3 作为杂质源; 衬底采用 7059 康宁玻璃板; 淀积时反应室中气压为 3 Torr; 气体流量为 80 scc/min; 衬底温度为 520°C 。样品用喇曼谱、X 射线衍射和 TEM 电子衍射等实验证实上述条件下生长的薄膜是非晶态硅^[3]。用红外光谱实验检测不出有成键氢存在^[3], 对同样实验条件下淀积的非掺杂样品作 ESR 测量, 得出含有 $2.4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 的 ESR 中心密度。后氢处理是采用直流等离子体, 衬底温度为 300°C 。光电导测量采用单色的 He-Ne 激光, 光强为 $2 \times 10^{16} \text{ photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。光电导讯号测量采用锁相放大器。

2. 实验结果

图 1 至图 6 分别表示 P 和 B 掺杂材料的 ESR 中心密度 N_s 、暗电导 σ_D 和光电导 σ_{ph} 随掺杂浓度的变化关系, 图中“○”和“△”表示氢化前样品的实验结果; “●”和“▲”表示相应同一样品经过后氢处理的实验结果。从图中可看出轻掺杂区和重掺杂区的结果是不相同的。

1) 轻掺杂区

当 P 掺杂气体比 $R(N(\text{PH}_3)/N(\text{SiH}_4))$ 为 4×10^{-4} 或 B 掺杂气体比 $R(N(\text{B}_2\text{H}_6)/N(\text{SiH}_4))$ 为 1×10^{-4} 以下时, 对于刚淀积样品:

(1) ESR 中心密度 ($g = 2.0055$) 及 σ_D 、 σ_{ph} 都接近非掺杂薄膜的数值^[4]。

(2) 通过激活能测量表明 E_F 相对于非掺杂材料移动不明显 (非掺杂薄膜的 E_s 为 0.69eV ^[4]), 而 P 掺杂薄膜的 E_s 为 0.63eV (掺杂气体比 R 为 1×10^{-4}); B 掺杂薄膜的 E_s 为 0.65eV (掺杂气体比 R 为 1×10^{-4})。

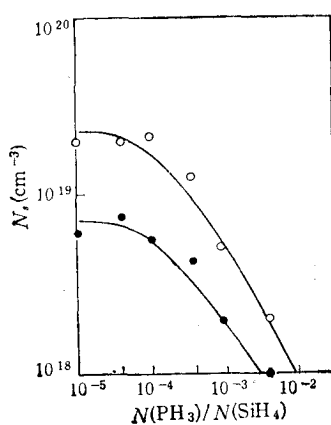


图 1 掺 P 薄膜在氢化前后的 ESR 中心密度随掺杂气体比的变化关系

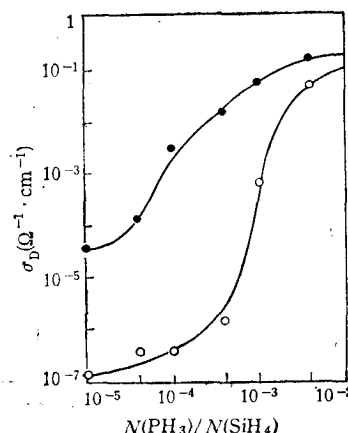


图 2 掺 P 薄膜在氢化前后的暗电导 σ_D 随掺杂气体比的变化关系

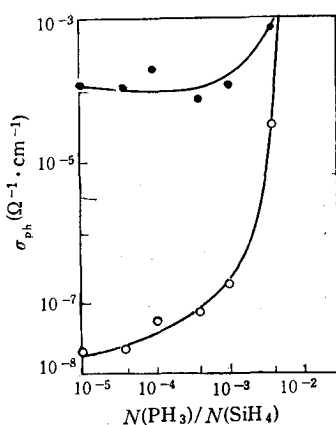


图3 掺P薄膜在氢化前后的光电导 σ_{ph} 随掺杂气体比的变化关系

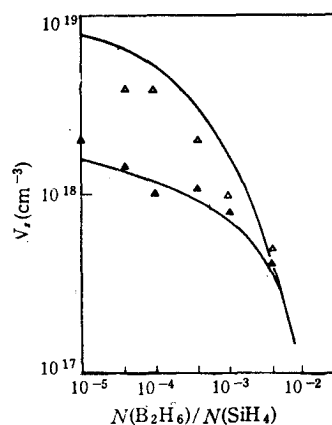


图4 掺B薄膜氢化前后的ESR中心密度随掺杂气体比的变化关系

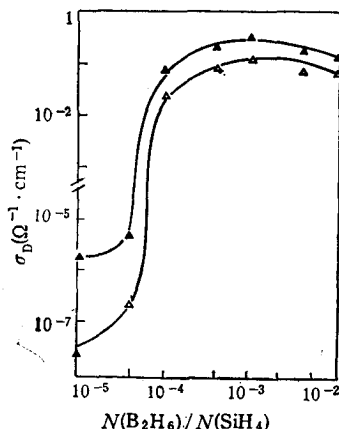


图5 掺B薄膜氢化前后的暗电导 σ_D 随掺杂气体比的变化关系

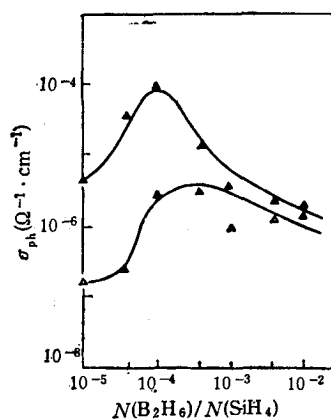


图6 掺B薄膜氢化前后的光电导 σ_{ph} 随掺杂气体比的变化关系

(3) 氢化有明显的效果,从图1至图6可看出,ESR中心密度明显减少, σ_D 和 σ_{ph} 各提高了几个数量级,而且 E_a 随氢化时间的增加而减少,如图8所示,该图是掺P薄膜的 E_a 随氢化时间的变化关系,掺杂气体比 R 为 1×10^{-4} ,可看到氢化前 E_a 为0.63eV;氢化后(最佳氢化时间)减少到0.14eV,说明氢化后 E_F 已移至很靠近导带迁移率边处。图7为同一样品的ESR中心密度随氢化时间的变化关系。

2) 重掺杂区

值得注意的是当P掺杂气体比 R 大于 4×10^{-4} 和B掺杂气体比 R 大于 1×10^{-4} 时,实验结果的规律明显与轻掺杂区不同:

(1) ESR中心密度 N_s 明显下降, σ_D 和 σ_{ph} 明显增加。当P掺杂样品的 R 在 1×10^{-4} 至 1×10^{-3} 之间,或B掺杂样品的 R 在 4×10^{-5} 至 1×10^{-4} 之间时,明显看到存在一个临界区域。在这个临界区, σ_D 和 σ_{ph} 急剧上升,并与ESR中心密度的急剧减少相对应。

(2) 激活能 E_a 的测量结果表明在临界浓度开始时(P掺杂气体比 R 为 1×10^{-4})为0.63eV;到了P掺杂气体比 R 为 1×10^{-3} 时,测量得到 E_a 为0.13eV,即由于掺杂浓度

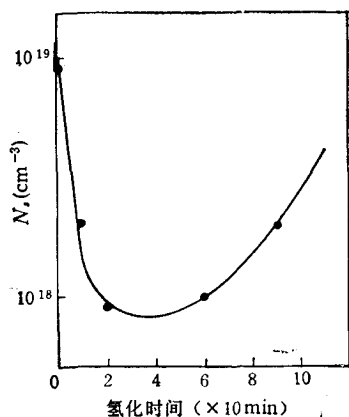


图7 P 掺杂薄膜(掺杂气体比为 1×10^{-4}) 的 ESR 中心密度随氢化时间的变化关系

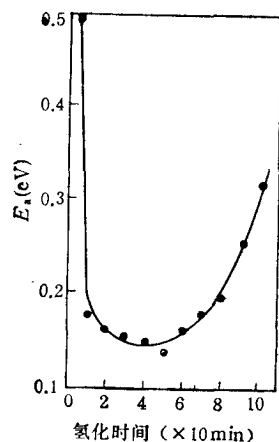


图8 P 掺杂薄膜(掺杂气体比为 1×10^{-4}) 的电导率激活能 E_a 随氢化时间的变化关系

增加, E_F 向导带迁移率边移动了 0.5eV 。

(3) 氢化对 N_s , σ_D , σ_{ph} 的作用远小于轻掺杂区样品。

本文还对各个样品作了二次离子质谱 (SIMS) 实验, 得到样品中的杂质浓度百分比: 对掺 P 样品, 例如当 R 为 1×10^{-4} 时为 0.5% , 随着 R 增加, 杂质浓度百分比也增加, 如图 9 所示。对于掺 B 样品, 当 R 为 1×10^{-4} 时为 0.1% 。随着 R 增加, 杂质浓度百分比增加很快, 当 R 为 1×10^{-2} 时为 45% 。

三、讨 论

本文研究的 LPCVD 材料是在较高温度下 (520°C) 制成的, 从生长机理和实验结果都可知道这种材料的平衡缺陷密度较高。从以往人们的研究可知, 对于高缺陷密度材料, 缺陷并不是以单个悬挂键形式存在, 而是聚杂起来以多空位的形式出现, Spear^[5] 早就认为 CVD 材料的缺陷是多空位或双空位。在四重配位的硅材料中, 空位也具有多重配位, 例如三重配位空位 (是顺磁的) 或四重配位空位 (是非顺磁的), 其中也可能存在一些弱键。对于这种缺陷形式的补偿和样品的掺杂, 从实验结果可看出杂质本身能起到很有效的补偿作用, 而并不一定要有氢存在, 下面按实验结果分两种情况进行讨论:

1) 轻掺杂区

由于掺杂浓度低, 例如从 SIMS 测量结果可知, 结合进薄膜的 P 原子只有 0.5% (对于 P 掺杂气体比 R 为 1×10^{-4}); B 原子只有 0.1% (R 为 1×10^{-4}), 从 ESR 测量结果可知, 这么少的杂质浓度对 ESR 中心密度的补偿作用不明显。不论 P 掺杂或 B 掺杂, 薄膜的

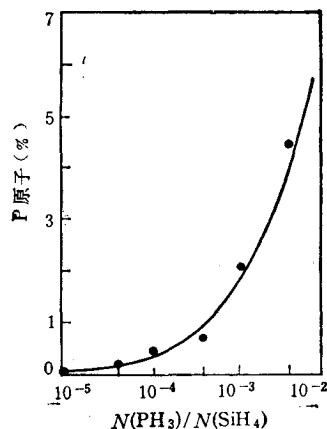


图9 由 SIMS 测量得出的掺 P 薄膜中所结合的 P 原子百分比随掺杂气体比的变化关系

N_i 仍然高达 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, σ_D 和 σ_{ph} 都接近非掺杂薄膜的水平 (分别为 $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[4]. 但是在这掺杂浓度范围, 氢化作用是明显的, 氢化使 N_i 明显减少 (图 1, 图 4), 而 σ_D 和 σ_{ph} 各增加了几个数量级 (图 2, 图 3 和图 5, 图 6), 尤其是 P 掺杂样品, σ_D 和 σ_{ph} 各增加了四个数量级之多. 而且激活能随氢化时间增加而不断减少 (图 8), 可知随氢化时间增加 E_F 不断向导带迁移率边移动. 从图 7 还可看到, N_i 随着氢化时间增加相应地不断减少, E_a 和 N_i 是同步变化的. (图 7, 图 8 中 N_i 和 E_a 随着氢化时间增加减少至最小值后又再增大, 这是由于氢化时间太长而造成损伤的缘故.) 可见氢的掺入起到减少缺陷中心密度 N_i , 从而增加掺杂效率 η 的作用. 因此在轻掺杂区, 掺杂较大地依赖于氢原子的加入, Hirose 早已对该掺杂机理作了阐述^[6], 在此不再赘述, 而仅从 SIMS 测得的掺杂浓度和 ESR 中心密度 N_i 估算出掺杂效率 η . 例如当 P 掺杂气体比 R 为 1×10^{-4} 时, 由 SIMS 测出掺杂杂质浓度为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 掺杂后 N_i 减少了 $0.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 假定这部分全由杂质所补偿, 由此可估算出掺杂效率 η 最高为 4%. 氢化后, 由于 E_a 和 ESR 中心密度 N_i 随氢化时间的变化关系是同步的, 故可认为掺氢后 ESR 中心密度

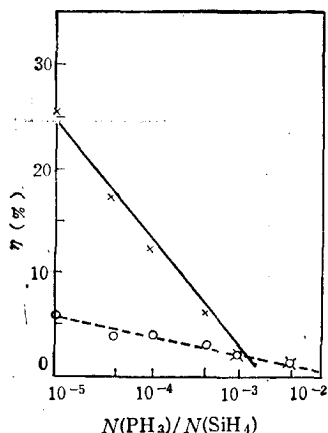


图10 从 SIMS 和 ESR 测量结果估计得出的掺 P 薄膜在氢化前后的掺杂效率 η 随掺杂气体比的变化关系

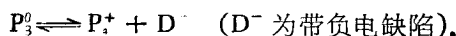
N_i 的减少数与施主电子补偿的缺陷数相对应, 也可以说 N_i 的减少数就是激活的施主杂质数, 这样同样可以估算出掺氢后的掺杂效率 η 为 12%. 由这样所估算得出的氢化前后掺杂效率 η 随掺杂气体比 R 的变化关系曲线如图 10 所示. 可看出随着掺杂浓度增加, η 不断下降. 还可看到在轻掺杂区, 氢化后 η 明显增加, η - R 变化规律类似于 Street 用类似方法估算的 GD a-Si:H 的结果.

2) 重掺杂区

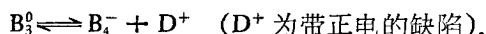
在 P 掺杂气体比 $R \sim 4 \times 10^{-4}$, B 掺杂气体比 $R \sim 1 \times 10^{-4}$ 以上, 随着掺杂浓度增加, ESR 中心密度从非掺杂薄膜的 $2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 逐渐减少到小于 10^{18} cm^{-3} (P 掺杂样品) 或接近 10^{17} cm^{-3} (B 掺杂样品), 在这里 N_i 的减少完全是由于杂质补偿的结果.

从实验结果看到, 掺杂已使 E_F 大幅度移动, 例如 P 掺杂气体比 R 为 1×10^{-4} 时, E_a 为 0.63 eV; 当 R 增加到 1×10^{-3} 时, E_a 减少到 0.13 eV. 从图 1 至图 3 还看到, 这个掺杂范围是一个临界区, 在这里 N_i 急剧减少, σ_D 和 σ_{ph} 急剧增大 (从图 4 至图 6 同样可看到, 对于 B 掺杂, 样品也同样存在这样一个临界掺杂区), 表明掺杂机构在这里有明显的变化. 这是由于从这个浓度开始, 在没有氢参与的情况下, 杂质能有效地补偿缺陷态并达到移动 E_F 位置的目的, 这是一种与 GD a-Si:H 的掺杂机构不同的另一种掺杂机构. Street 近两年来提出另一种能解释 a-Si 掺杂的新观点——正因为 a-Si 中有局域态存在, 才能完成替位式掺杂而使系统既不违反 8-N 定则又能通过俘获一个施主电子使缺陷得到补偿, 同时系统能量保持在最低状态及 E_F 移动至最佳位置并维持住电离施主能级^[7]. 虽然 Street 并没有对无氢 a-Si 的掺杂作出解释, 但是本文的实验结果显然是他的新观点的另一个例证. 按照 Street 的新观点, 可认为在薄膜淀积时, 杂质 (例如 P) 在 a-Si 中可以以

中性的不激活的状态 P_3^0 出现,也可以以电离的、激活的 P_3^+ 出现, P_3^0 与 P_3^+ 之间有如下关系:



对于 B 掺杂情况应有



上式说明掺杂必须要有缺陷存在才能实现。那么,在 LPCVD 材料中,由于许多悬挂键聚杂而形成多空位或双空位形式,可以设想一个 P_3^0 占据一个三重配位的空位而形成杂质-空位混合体,再加上多空位常会伴随着弱相互作用的 Si-Si 键存在,使得在四重配位网络的 a-Si 中,在 P_3^0 附近必然会出现局部能量改变的情况,这要通过局部的化学调整使能量恢复至最低状态。在这里一个最好的办法就是通过 P_3^0 放出一个额外的电子给附近一个弱相互作用的 Si 原子的 s 轨道,使这个 Si 原子成为具有三个 p 轨道电子和两个 s 轨道电子,即成为 D^- ,而另一个弱相互作用 Si 原子则与 P_3^0 成键而把 P_3^0 激活成为 P_3^+ ,这个过程既不违反 8-N 定则又能使系统处于最低能量状态。在 a-Si 淀积时, P_3^0 和 P_3^+ 就这样作自动调制而达到一定的比例关系,使缺陷态得到最好的补偿、 E_F 移至最佳位置。当然,这种掺杂方式会使键角有所畸变,但考虑到在 a-Si 网络中,键角原来就有很大的起伏,因而掺杂引起的畸变是允许的。

氢化对重掺杂区作用不明显,从图 10 可看出,当 P 掺杂浓度达到 1×10^{-3} 以上,氢化前后的掺杂效率没有多大变化,以 P 掺杂气体比为 4×10^{-4} 为例,从 SIMS 测量得出有 $3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ P 原子结合进薄膜中,由于掺杂后 N_i 减少到 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,即因掺杂而减少了 $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,可见有足够的 P 原子可以补偿这些缺陷,因此氢化不起明显作用。由此估算得出掺杂效率 η 为 1%,大于 Street 对 GD a-Si:H 的 η 估算结果。

从上面的分析可以得出一个结论:通过对 LPCVD a-Si 薄膜掺 P 或掺 B,杂质对缺陷的补偿可以使 E_F 向带边移动而获得 a-Si 的掺杂效果,说明在没有氢存在的情况下掺杂同样不违反 8-N 定则。掺杂效率 η 随浓度变化关系与 GD a-Si:H 掺杂相似,但在轻掺杂区,不氢化的掺杂效率 η 小于 GD a-Si:H 的 η ,而在重掺杂区,掺杂效率 η 则大于 GD a-Si:H 的 η 。

参 考 文 献

- [1] W. E. Spear and P. G. LeComber, *Solid State Commun.*, **17**(1975), 1193.
- [2] A. Madan, S. R. Obshinsky, and E. Beau, *Phil. Mag.*, **B40**(4)(1979), 259.
- [3] K. P. Chick, B. Y. Tong, S. K. Wang and J. Yao *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **77—78**(1985), 961.
- [4] P. X. Zhang, X. W. Wu, J. Yao *et al.*, *Three Canadian Semicond. Technology Conference*, (1986), 46.
- [5] W. E. Spear, *Amorphous and Liquid Semicond.*, eds. J. Stuke and W. Brenig, Taylor and Francis, London, (1974), P. 1.
- [6] M. Hirose, *Journal De Physique*, **42**(10) (1981), C4—705.
- [7] R. A. Street, *Journal of Non-Crystalline*, **77—78**(1985), 1—16.

THE COMPENSATION OF DEFECTS AND DOPING IN LPCVD a-Si FILMS

ZHANG PEI-XIAN YAO JIE PENG SHAO-QI

(*Department of Physics, Zhngshan University, Guangzhou*)

ABSTRACT

The studies for detects compensation and doping of LPCVD grown a-Si materials have been made by ESR, σ_D , σ_{ph} , SIMS and E_g measurements. It is found that these materials can still be doped, although with no detectable hydrogen content. In partacular, the films can be doped effectually, and the Fermi level can be moved obviously toward the band edge in the heavily doped zone. In this paper, based on the new point of view about a-Si doping presented by Streer recently, the mechanism for a-Si doping without hydrogen is explained in terms of defect compensation and chemical coordination.