

$a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格的掺杂效应*

王 树 林 程 如 光

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1987年10月12日收到

采用带有可转动掩板的沉积系统,合成出一类新的 $a\text{-Si:H}$ /掺杂 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格. 样品中各子层厚度及 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 子层中 N/Si 比固定,仅改变掺杂浓度. 结果发现: 此类超晶格中的费密能级可以通过 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层中的掺杂来控制,即 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格可以从 n 型转变为 p 型,依赖于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 子层中 B 的掺杂比. 然而, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 子层中 P 的掺杂对 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格传输特性影响并不大.

一、引 言

多年来,未掺杂的 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜已被广泛加以研究^[1-5]. 在这类超晶格中,表现出一些类似于晶态超晶格的性质,如载流子限制效应和空间电荷掺杂效应等. 而后一效应强烈地依赖于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层中的 N 含量^[6],即依赖于由 N 含量所决定的 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 结构. 此外,在 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 或 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiC}_x\text{:H}$ 超晶格的 $a\text{-Si:H}$ 子层中加入 B 原子已制备成可应用于 $a\text{-Si}$ 太阳能电池的高带隙,高光电导率的 p 型窗口材料^[7,8]. 在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层中掺杂是否也可以控制超晶格的传输特性,这正是本文所要讨论的问题.

二、实 验

$a\text{-Si:H}$ /掺杂 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜由配有可转动掩板的沉积系统制备而成,如图1所示. 在这种沉积系统中,层之间的交替沉积可以不停止辉光,从而可使界面组份突变. 这类超晶格由20个交替的未掺杂 $a\text{-Si:H}$ 和掺杂的 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层组成. 衬底置于维持在 250°C 的接地阳极板上. 整个系统预真空低于 5×10^{-3} Torr. $a\text{-Si:H}$ 层由频率为 10MHz 的高频发生器分解 $3\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2$ 混合气体沉积而成,气体流量为 40SCCM ,压强为 0.15Torr ,沉积过程中阳极和阴极的自偏压为 22V . $a\text{-Si:H}$ 的沉积速率约为 $1\text{\AA}/\text{s}$. 掺杂 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层是在 $\text{NH}_3 + \text{SiH}_4$ 混合气体中 (NH_3/SiH_4 固定为 0.25) 引入不同量的 B_2H_6 或 PH_3 进行辉光放电分解沉积. $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:B:H}$ 多层膜中, $a\text{-Si:H}$ 及 $a\text{-SiN}_x\text{:B:H}$ 子层厚度分别定为 $250\text{\AA}$ 和 $40\text{\AA}$; 在 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:P:H}$ 多层膜中,其 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:P:H}$ 子层厚度固定为 $220\text{\AA}$ 和 $30\text{\AA}$.

电导测试沿多层膜平面,涂碳墨作为共面电极. 所有数据都取自欧姆区. 测试前,样

* 中国科学院科学基金资助的课题.

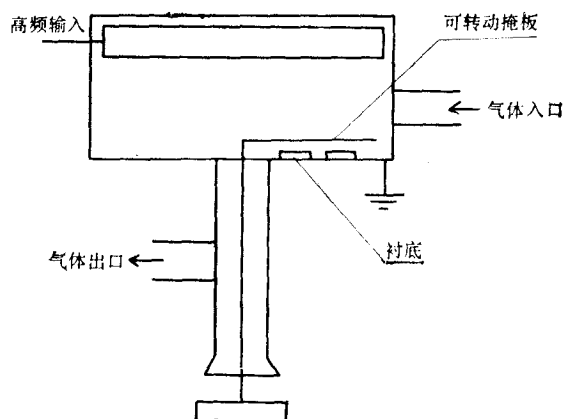


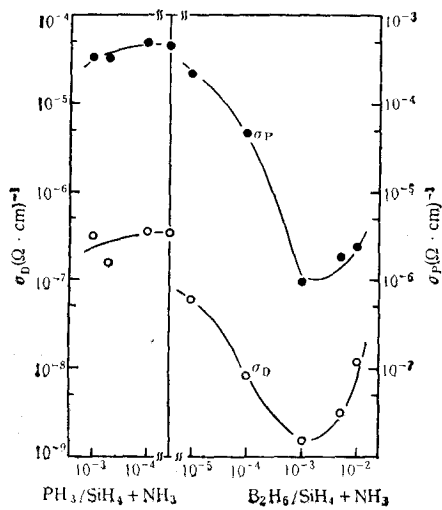
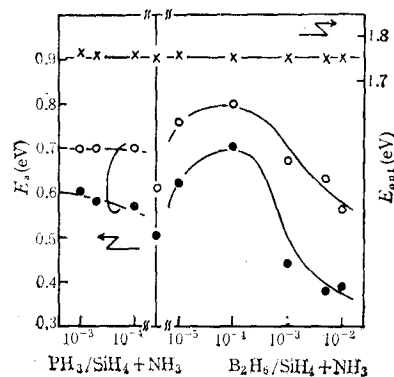
图1 带有可转动掩板的辉光放电沉积系统

品在真空暗场下 180°C 温度退火 30min, 使之成为 A 态。在 a-Si:H 子层总厚度的基础上把多层膜的电阻转换成电导率。光电导由功率约为 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ 光源测试求得。

三、实验结果与讨论

图2 给出 $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ 子层中掺 B 及掺 P 对 $\text{a-Si:H/a-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜室温、真空下 A 态的光、暗电导率影响。随 B 掺杂量增加, 光、暗电导率急剧下降, 并在气体掺杂比 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ 为 10^{-3} 时出现极小值。然而, P 的掺杂对多层膜电导率影响不太敏感。随 P 掺杂增加, 电导率有微弱的下降。电导率与测试温度变化服从 Arrhenius 关系

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT).$$

图2 a-Si:H /掺杂 $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜的室温、真空 A 态的光、暗电导率图3 a-Si:H /掺杂 $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜的高温区 (●)、低温区 (○) 的电导激活能和光隙 E_{opt} 与 $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ 子层中 B 及 P 气体掺杂比关系

所有制备的多层膜以及包括本征 a-Si:H 样品,在 355—385K 温度范围内,电导 Arrhenius 曲线上都出现拐点。多层膜的高温及低温区的电导激活能与 a-SiN_x:H 子层掺杂关系示于图 3。可以看出,随 B 含量增加,多层膜的费密能级 E_F 从位于带隙中部以上,逐渐向价带边移动。而 a-SiN_x:H 中 P 掺杂,并不改变多层膜的费密能级位置。多层膜的光带隙 E_{opt} 不随 a-SiN_x:H 子层的掺杂而改变,如图 3 所示。

由图 2 和图 3 的实验结果,我们可以得出: a-SiN_x:H 子层掺杂可以改变多层膜的传导类型,即微量的 B 掺杂,可以使多层膜从 n 型传导变为 p 型传导。然而, P 的掺杂对多层膜的传导并不太敏感。后一情况可能直接和单体的 a-SiN_x:H 材料对 P 掺杂不太敏感相联系^[9-11]。人们已经知道, a-Si:H 中的掺杂过程是伴随着缺陷的产生,即缺陷补偿掺杂^[12-15]。对 P 型 a-Si:H 材料而言,可以用如下方程来表示:



同样上述方程在 a-SiN_x:H 合金中仍将成立^[16]。因此,掺杂不仅诱导高密度的缺陷态,这种缺陷对少子正好表现为陷阱,而且具有相同数量的离化杂质出现。对于掺 B 的 a-SiN_x:H 子层,由掺杂而诱导的 D^+ 缺陷对电子表现为陷阱,使得电子从 a-SiN_x:H 及其 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面进入 a-Si:H 子层的几率明显下降,在多层膜的电导率上表现为随 B 掺杂的增加,而迅速下降,如图 2 所示。有趣的是,不象单体 a-Si:H 或 a-SiN_x:H 中掺杂^[11,17,18],此类多层膜从 n 型转变为 p 型时,表现在激活能和电导率与掺杂的曲线上并不都对应于同一掺杂比。微量 B 引入到 a-SiN_x:H 子层,就能使多层膜的费密能级移至带隙中央,但此时多层膜仍以电子传输为主。

多层膜的电导贡献可以看成是两部分组成,其一是本征 a-Si:H 层原所具备的 σ_1 ,其二是由于 a-SiN_x:H 中及其 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面的载流子(包括电子和空穴)进入到 a-Si:H 层的贡献 σ_2 。由于空穴的迁移率要比电子迁移率小一个数量级以上^[14],所以只有当 a-Si:H 子层中 $e n_h \mu_h > e n_e \mu_e$ 时,电导率的增加才有可能,此时发生在掺杂比为 10^{-3} 处。因此当 E_F 位于带隙中央以下,电导率出现上升是可能的。当掺杂比大于 10^{-3} , a-Si:H/掺杂 a-SiN_x:H 多层膜的电导激活能缓慢变化,可能是由于掺杂所诱导 a-SiN_x:H 高密度的浅局域态及其使 a-Si:H/掺杂 a-SiN_x:H 多层膜的价带尾态变宽^[13,19]。

为证实改变 a-SiN_x:H 中 B 含量确实可使 a-Si:H/B 掺杂 a-SiN_x:H 多层膜从 n 型转变为 p 型,把 Meyer-Nedel 关系 $\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(A \cdot E_a)$ 示于图 4 中。可以看出,不管是高温还是低温区的电导前指数因子 σ_0 和电导激活能 E_a 都服从 Meyer-Nedel 规则。非常明显的是, a-SiN_x:H 子层中 $B_2H_6/SiH_4 + NH_3 > 10^{-3}$ 和 $< 10^{-3}$ 及 P 掺杂, σ_0 与 E_a 关系不处在同一直线上,对应同一 E_a 的 σ_0 值相差 1—2 数量级。由 a-SiN_x:H 子层中 $B_2H_6/SiH_4 + NH_3 < 10^{-3}$ 和掺 P,多层膜的 σ_0 和 E_a 处于同一直线上这一事实,可以说明 $B_2H_6/SiH_4 + NH_3 < 10^{-3}$ 是以电子传输为主。由于 $\sigma_0 \propto \mu^{[20]}$,且空穴的迁移率远比电子的迁移率小,可知,当 a-SiN_x:H 中 $B_2H_6/SiH_4 + NH_3 > 10^{-3}$,多层膜的传导确实变为 p 型。

为考查掺杂原子 B 在不同子层中及界面处掺杂对多层膜的传输影响,我们设计了编号为 86-45-b; a-Si:B:H(1.25×10^{-3})/a-SiN_x:B:H 和 86-46-b; a-Si:B:H(1.25×10^{-3})/a-SiN_x:B:H(1×10^{-3}) (括号内数字为气体 B 掺杂比)两组超晶格样品。样品的一些特

征参数列于表 1. 电导的 Arrhenius 曲线示于图 5 中. 两样品在室温下都具有微弱的跳跃传导, 且 86-46-b 显得更为严重. 可以看出, a-Si:H 和 a-SiN_x:H 两子层都掺杂将使多层膜引入更多的缺陷态, 使掺杂效应不如单一 a-Si:H 子层中掺杂. 这个结果出乎我们意料之外, 因为样品 86-46-b 中, 掺杂的 a-SiN_x:H 子层有比未掺杂 a-SiN_x:H 子层有更多的空穴流入 a-Si:H, 使费密能级 E_F 更靠近价带边. 是否这种情况和所选掺杂比恰

在 np 转变区不合适有关? 对于其他掺杂情况又如何? 这都有待于进一步考证.

由于我们使用了带掩板的沉积系统, B 及 P 原子在 a-Si:H 子层中的污染可以排除. 上述所观察到的效应, 不可能是由于污染所引起的.

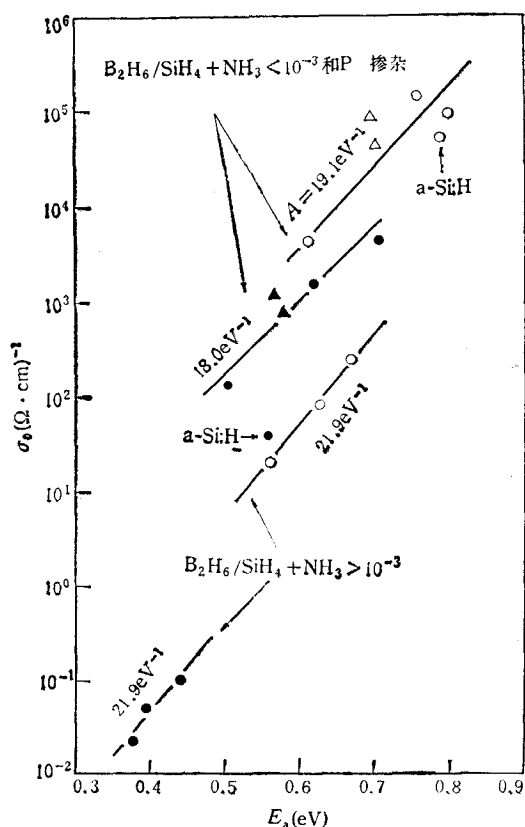


图 4 a-Si:H/掺杂 a-SiN_x:H 多层膜的电导前指数因子 σ_0 与电导激活能 E_a 关系 $\triangle \blacktriangle$ 为 a-SiN_x:H 子层掺 P 的多层膜结果; 实心圆点取自电导与温度曲线的高温区; 空心圆点取自低温区

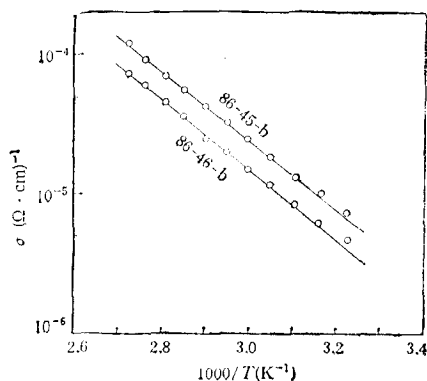


图 5 样品 86-45-b 和 86-46-b 的电导率与温度倒数关系 样品说明在正文中

表 1 样品 86-45-b 和 86-46-b 的电导激活能 E_a , 室温下 A 态的光、暗电导率, 电导前指数因子, 光隙 E_{opt} 及 Tauc 曲线斜率 B

	E_a (eV)	σ_D^A ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	σ_P^A ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	σ_0 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	E_{opt} (eV)	B ($\text{cm}^2 \text{h}\nu$) ^{-1/2}
86-45-b a-Si:B:H/a-SiN _x :H	0.49	7.5×10^{-6}	9.1×10^{-6}	560	1.75	723
86-46-b a-Si:B:H/a-SiN _x :B:H	0.50	4.3×10^{-6}	6×10^{-6}	492	1.73	690

四、结 论

由 a-Si:H/掺杂 a-SiN_x:H 所构成的超晶格,费密能级位置可以通过 a-SiN_x:H 子层中的掺杂来控制,即通过改变 a-SiN_x:H 子层中 B 含量,超晶格可以从 n 型变为 p 型。然而 a-SiN_x:H 子层中 P 的掺杂对超晶格的传输不太敏感。

为进一步了解 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格中势垒层的掺杂对超晶格的传输影响,其他一些光、电方向测试正在进行之中。不同的掺杂原子的影响,也正在研究之中。

- [1] B. Abeles and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2003.
- [2] N. Ibaraki and H. Fritzsche, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 5791.
- [3] M. Hirose and S. Miyazaki, *J. Non-Cryst. Solids*, **66**(1894), 327.
- [4] Cheng Ru-guang, Wan Shu-lin, Feng Jing-wei and H. Fritzsche, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1984), 592.
- [5] M. Hundhausen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 556.
- [6] Wang Shu-lin, Wu Dao-huai and Cheng Ru-guang, *Proc. of International Workshop on Amorphous Semiconductors*, Beijing, China, Oct. (1986), World Science Publisher, Singapore, edited by H. Fritzsche, C. Tsai and DaXing Han. p. 239.
- [7] M. Hirose, N. Murayama, S. Miyazaki and Y. Ihara, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **70**(1986), 405.
- [8] S. Tsuda *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 28.
- [9] H. Watanabe, K. Katoh and M. Yasui, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), L341.
- [10] H. Watanabe, K. Katoh and M. Yasui, *Thin Solid Films*, **106**(1983), 263.
- [11] H. Kurata and H. Miyamoto, *Jap. J. Appl. Phys.*, Suppl. **21**—2(1982), 205.
- [12] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1187.
- [13] R. A. Street, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78** (1985), 1.
- [14] R. A. Street, J. Zesch and M. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 672.
- [15] R. A. Street, D. K. Biegelsen and R. L. Weffeld, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 5861.
- [16] J. Robertson and J. Powell, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **38**(1985), 215.
- [17] R. Meaudre, A. Mezhoudi, M. Meaudre and J. Tardy, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78** (1985), 953.
- [18] W. E. Spear and P. G. Le Comber, *Solid Stat. Comm.*, **17**(1975), 1193.
- [19] J. Robertson, *J. Phys. C.*, **17**(1984), L349.
- [20] P. G. Le Comber, A. Madan and W. E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**(1972), 219.

DOPING EFFECT IN a-Si:H/a-SiN_x:H SUPERLATTICES

WANG SHU-LIN CHENG RU-GUANG

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new class of a-Si:H/doped a-SiN_x:H superlattices with fixed sublayer thicknesses and NH₃/SiH₄ ratio, but varying gaseous doping level in a-SiN_x:H sublayers, has been synthesized by using equipped shutter deposition system. It is shown that the position of the Fermi level in superlattices can be controlled through doping in a-SiN_x:H sublayers, that means that a-Si:H/a-SiN_x:H superlattices can be changed from n-type to p-type depending on the B doping level in a-SiN_x:H sublayer. However, the transport property of a-Si:H/a-SiN_x:H superlattices is not affected very much by the P doping in a-SiN_x:H sublayers.