

高电导 a-Si:H:Y 合金的电输运特性

程兴奎 赵文瑾 戴国才

(山东大学物理系)

1987年5月4日收到

提 要

本文报道由 rf 溅射技术将稀土元素 Y 掺入非晶硅,当掺 Y 浓度为 20% 左右时,获得了室温直流电导率为 $2 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 a-Si:H:Y 合金膜. 测量表明该合金膜是 n 型. 变温电导测量指出,在测量温度范围内 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 的关系可拟合于两条直线. 对于衬底温度为 260°C, 290°C 和 330°C 溅射的合金膜,其转折点分别出现在 $\sim 70^\circ\text{C}$, $\sim 75^\circ\text{C}$ 和 $\sim 90^\circ\text{C}$. 这表明 a-Si:H:Y 合金膜存在两种电传导机制: 在室温附近电子在 Y 施主杂质带内跳跃传导,在高温情况下电子在导带延展态内传导. 并且得到 Y 施主杂质带中心处于导带 E_c 以下 0.06—0.07 eV.

一、引 言

自 1975 年 Spear^[1] 由辉光放电法将 P, B 掺入非晶硅,获得电阻率可控的 n 型、p 型非晶硅以来,非晶硅掺杂问题的研究取得了很大进展. 就制备 n 型非晶硅而言,迄今人们不仅可以由辉光放电法,而且也可以由溅射^[2]或离子注入^[3]技术将 P, As, Sb 掺入非晶硅,从而获得 n 型非晶硅.

1986 年我们报道了由 rf 溅射将稀土元素 Y 掺入非晶硅,获得了室温直流电导率为 $\sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 n 型非晶硅^[4],较同样方法制备的掺 P, Sb n 型非晶硅的室温直流电导率高两个数量级. 进一步提高掺 Y 浓度获得的 a-Si:H:Y 合金膜,其室温直流电导率达到 $\sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,但实验发现该合金膜的电传导特性较掺 Y 浓度低的 n 型非晶硅有明显不同,本文报道有关结果.

二、样品制备与测试结果

在含有 H_2 气的 Ar 气中由 rf 溅射技术在玻璃或石英衬底上制备 a-Si:H:Y 合金膜,溅射过程中衬底温度保持在 250—330°C,气压为 $\sim 10^{-2}$ Torr,溅射速率为 $1.5 \text{ \AA/s}$,膜厚为 $1 \mu\text{m}$ 左右.

1. 测量表明 a-Si:H:Y 合金膜是 n 型半导体,当合金膜中 Y 的浓度为 20% 左右时,其室温直流电导率为 $2 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

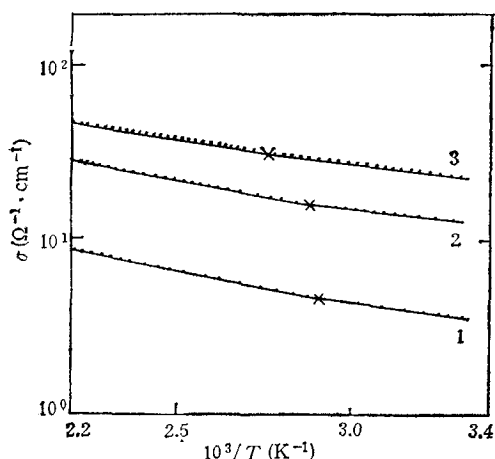


图1 a-Si:H:Y 合金电导率与温度的关系
曲线1为 $T_s = 260^\circ\text{C}$; 曲线2为
 $T_s = 290^\circ\text{C}$; 曲线3为 $T_s = 330^\circ\text{C}$

2. 对三种不同的衬底温度 (即 $T_s = 260^\circ\text{C}$, 290°C 和 330°C), 制备的 a-Si:H:Y 合金膜, 分别测量室温直流电导率发现: 随衬底温度升高, 所得合金膜的电导率增大.

3. 变温电导测量表明: 从室温到 180°C 范围内 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 的关系可拟合于两条直线. 如图1所示, 对衬底温度为 260°C , 290°C , 330°C 沉积的 a-Si:H:Y 合金膜, 其转折点温度分别为 $\sim 70^\circ\text{C}$, $\sim 75^\circ\text{C}$, $\sim 90^\circ\text{C}$. 令 T_c 表示转折点温度, $T > T_c$ 范围内的激活能为 E_{σ_1} , $T < T_c$ 范围内的激活能为 E_{σ_2} , 则对三种不同衬底温度下制备的 a-Si:H:Y 合金膜, 测量得到的

E_{σ_1} , E_{σ_2} 列于表1.

表1 a-Si:H:Y 合金 E_{σ_1} , E_{σ_2} 的实验值

$T_s(^{\circ}\text{C})$	$E_{\sigma_1}(\text{eV})$	$E_{\sigma_2}(\text{eV})$
260	0.078	0.056
290	0.063	0.053
330	0.060	0.049

三、分析讨论

1. 为了解释 a-Si:H:Y 合金的 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 的实验关系曲线, 我们认为由于掺 Y 浓度的增大, 使得杂质原子间的距离变小, 结果杂质 Y 原子的电子波函数发生相互交迭而形成杂质带. 因此在 a-Si:H:Y 合金中存在两种电子传导途径: 一种是室温附近电子在杂质带内跳跃传导, 另一种是在高温情况下, 即在转折点温度以上电子在导带延展态中传导. $\ln \sigma - 1/T$ 关系曲线中的转折点是电子由一种传导机制为主向另一种传导机制为主的过渡. 因此总的电导率为

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_C.$$

设 E_D 是杂质带中心的能量, W 是平均跳跃激活能, 则在杂质带中的跳跃电导率^[5]为

$$\sigma_D = \sigma_{0D} \exp\{-[(E_D - E_F)_0 + W]/kT\}. \quad (1)$$

而电子在导带延展态中传导的电导率为

$$\sigma_C = q\mu(E_c)g(E_c) \cdot kT \exp\{-[E_c - E_F(T)]/kT\}. \quad (2)$$

式中 $\mu(E_c)$ 是电子在 E_c 附近的迁移率, $g(E_c)$ 是 E_c 附近的电子态密度. 设 $E_F(T)$ 随温度的变化是线性的, 则

$$E_F(T) = E_F(0) + \delta T,$$

$$E_c - E_F(T) = (E_c - E_F)_0 - \delta T,$$

故

$$\sigma_c = \sigma_{0c} \exp[-(E_c - E_F)_0/kT],$$

$$\sigma_{0c} = q\mu(E_c)g(E_c) \cdot kT \exp(\delta/k).$$

将实验结果拟合于理论模型,可得到

$$(E_c - E_F)_0 = E_{\sigma_1}, \quad (3)$$

$$(E_D - E_F)_0 + W = E_{\sigma_2}. \quad (4)$$

由 (3) 和 (4) 式得

$$E_c - E_D = E_{\sigma_1} - E_{\sigma_2} + W.$$

若取 $W = 0.05\text{eV}^{[6]}$, 则得到 $E_c - E_D$ 和 $(E_D - E_F)_0$ 的值列于表 2.

由此看出, Y 在 a-Si:H 中的杂质带中心在 E_c 以下 $0.06\text{--}0.07\text{eV}$ 和报道的 P 在 a-Si:H 中的杂质带中心在 E_c 以下 $0.1\text{eV}^{[6]}$ 的结果相接近. 也可以看出 Fermi 能级 $E_F(0)$ 处于杂质带中心 E_D 附近, 随着衬底温度的升高, 所得 a-Si:H:Y 合金的 $E_F(0)$ 相对于 E_D 稍向上移动.

表 2 a-Si:H:Y 合金 $E_c - E_D$, $(E_D - E_F)_0$ 的实验值

$T_s(^{\circ}\text{C})$	$E_c - E_D(\text{eV})$	$(E_D - E_F)_0(\text{eV})$
260	0.072	0.006
290	0.060	0.003
330	0.061	-0.001

2. 现将 a-Si:H:Y 合金和迄今所见文献报道的由不同方法制备的 n 型非晶硅的室温电导率及其他参数列于表 3.

表 3

样 品	$N_D(\text{cm}^{-3})$	$\sigma_{\text{r.t.}}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$E_a(\text{eV})$	掺杂方法
a-Si:H:Y	$\sim 10^{21}$	$\sim 10^1$		溅射
a-Si:H(Y)	$\sim 10^{20}$	$\sim 10^{-1}$	0.12	溅射 ^[1]
a-Si:H(P)	3×10^{19}	$\sim 10^{-2}$	0.19	辉光放电 ^[7]
a-Si:H(P)	$\sim 10^{20}$	$\sim 10^{-3}$	0.25	溅射 ^[8]
a-Si:H(P)	$\sim 10^{22}$	$\sim 10^{-2}$	0.25	离子注入 ^[3]
a-Si:H(As)	$\sim 10^{19}$	$\sim 10^{-4}$	0.38	辉光放电 ^[9]
a-Si:H(As)	$\sim 10^{21}$	$\sim 10^{-4}$		离子注入 ^[3]
a-Si:H(Sb)	$\sim 10^{19}$	$\sim 10^{-3}$	0.17	溅射 ^[10]
a-Si:H(Sb)	$\sim 10^{19}$	$\sim 10^{-4}$		离子注入 ^[3]

由表 3 中列举的数据可明显看出, Y 在 a-Si:H 中掺杂效率较 P, As, Sb 在 a-Si:H 中的掺杂效率显著提高.

此外, 据报道由 rf 溅射制备的掺 P 的 a-Si:H 膜, 当掺杂浓度为 $1\text{at}\%$ ($\sim 10^{20}/\text{cm}^3$) 时, 电导率达到最大值 $\sim 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 掺 P 浓度进一步增加, 电导率反而下降. 掺 P 浓度达 $40\text{at}\%$ 时, 电导率下降约 5 个数量级^[8]. 对于由辉光放电法制备的掺 As 的 a-Si:H, 当掺 As 浓度为 $0.1\text{at}\%$ ($\sim 10^{19}/\text{cm}^3$) 时, 室温直流电导率达最大值, $\sim 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

同样, 掺 As 浓度进一步增大时, 电导率下降^[1]. 而掺 Y 浓度为 $\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 时的 a-Si:H 膜, 室温电导率达到 $\sim 10^{-1}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 掺 Y 浓度进一步增大到 $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$, 电导率没有下降, 而是获得了电导率为 $\sim 10^1\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高电导 n 型 a-Si:H:Y 半导体. 因此, 就上述情况而言, Y 是一种较 P, As 更好的 n 型掺杂剂, 关于在 a-Si:H 中 Y 掺杂在机理上和 P, As 掺杂有什么不同, 有待进一步研究.

综上所述, 可以得到如下初步结论:

1. 重掺 Y 的 a-Si:H 获得了 a-Si:H:Y 合金, 它是一种 n 型半导体, 其室温直流电导率最高值达 $\sim 10^1\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
2. a-Si:H:Y 合金在带隙中存在与 Y 有关的施主杂质带. 其电子输运存在两种传导途径: 在室温附近电子在杂质带内跳跃传导; 在高温情况下(严格讲转折点温度以上), 电子在导带延展态间传导.
3. 与 Y 有关的施主杂质带中心 E_D 处在导带 E_c 以下 0.06—0.07eV.

参 考 文 献

- [1] W. E. Spear and P. G. Lecomber, *Solid State Commun.*, **17**(1975), 1193.
- [2] W. Paul *et al.*, *Solid State Commun.*, **20**(1976), 969.
- [3] S. Kalbitzer *et al.*, *Phil. Mag.*, **B41**(1980), 439.
- [4] 程兴奎、余亦舜, 第一届中国材料研究讨论会论文集, 1986 年 11 月, 材料科学进展, 待发表.
- [5] P. G. Le Comber *et al.*, *Phil. Mag.*, **35**(1977), 1173.
- [6] D. Allan *et al.*, *Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by W. E. Spear, Edinburgh: Centre for Industrial Consultancy and Liaison, University of Edinburgh, p. 323.
- [7] W. E. Spear, *Phil. Mag.*, **33**(1976), 935.
- [8] D. A. Anderson, *Phil. Mag.*, **B45**(1982), 1.
- [9] J. C. Knights, *Phil. Mag.*, **34**(1976), 663.
- [10] N. Van Dong *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, **35 & 36**(1980), 351.
- [11] S. Jan. Zimmer, *J. Electronic Materials*, **8**(1979), 47.

ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTIES OF HIGH CONDUCTIVITY a-Si:H:Y ALLOY

CHENG XING-KUI ZHAO WEN-JIN DAI GUO-CAI

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

The high conductivity a-Si:H:Y alloy films prepared by rf sputtering have been obtained. The room temperature d.c. conductivity is about $2 \times 10^1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ as Y doping concentration reaches 20 at %. Measurements showed that the alloy films are of n-type. The plots of $\ln \sigma$ versus $1/T$ over temperature range investigated can be fitted by two straight lines with a kink occurring at a temperature which is $\sim 70^\circ\text{C}$, $\sim 75^\circ\text{C}$ and $\sim 90^\circ\text{C}$, respectively, for samples deposited at substrate temperature $T_s = 260^\circ\text{C}$, 290°C and 330°C . Present results may be explained on the assumption that there are two parallel transport paths, one above kink temperature takes place in the conduction band and another below kink temperature in the Y-related donor impurity band. Moreover, we estimated that the center of the impurity band lies about 0.06—0.07 eV below the conduction band E_c .