

B 掺杂 a-SiC:H/本征 a-Si:H 异质结中的 B 扩散*

张仿清 贺德衍 宋志忠 柯 宁 陈光华

兰州大学物理系, 兰州, 730001

1990 年 3 月 1 日收到

本文用 $^{11}\text{B}(\text{p}, \alpha)^8\text{Be}$ ($E_p = 163 \text{ keV}$) 核反应分析方法, 研究不同生长温度和退火温度对 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结构中 B 原子浓度剖面分布的影响. 由 B 原子浓度剖面分布的变化, 分别估算了 B 在 a-Si:H 生长和退火过程中的扩散系数. 结合电导率随膜厚度变化的测量, 并依据最新提出的热平衡缺陷观点, 对 B 的扩散过程作了分析.

PACC: 7280N; 7340L; 6630

一、引 言

稳定性问题是制约非晶态半导体器件发展的重要原因之一. 稳定性问题的根源主要是非晶态半导体材料的亚稳性, 无论是热淬火, 电流注入, 还是长时间的强光照, 都可在非晶态半导体中产生亚稳缺陷态. 除此之外, 掺杂剂杂质在器件结区的扩散也是影响器件稳定性的一个原因. 例如, 对于 p-i-n 型 a-Si:H 太阳电池, 由于 P 层的 B 或 n 层的 P 向 i 层扩散, 会造成电池各层厚度偏离最佳设计值, 使能量转换效率降低. 当 P 层厚度增加到最佳值的 1.5 倍时, p-i-n 型 a-Si:H 太阳电池的能量转换效率线性降低约 10%^[1]. 由此可见, 对于 a-Si:H 中 B 扩散的研究具有重要的实际应用背景. 另一方面, 已报道的实验结果表明, a-Si:H 中的 B 扩散与其中的 H 原子扩散以及 B 的掺杂行为有一定的联系^[2-5]. 目前的研究还发现, H 原子扩散运动又会对 a-Si:H 的亚稳特性产生重要的影响^[6,7], 所以说 B 的扩散也是非晶态半导体一个重要的物理问题.

已报道的有关实验主要集中在对 a-Si:H(B)/a-Si:H 异质结中 B 扩散的研究. Matsumura 等人^[2,3]用 $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 核反应方法, 通过测量掺杂 a-Si:H/本征 a-Si:H 结构在退火前后掺杂剂杂质浓度剖面的变化, 研究了 B 和 Sb 在 a-Si:H 中的扩散特性. Bilger 等人^[4]主要用二次离子质谱 (SIMS) 技术分别分析了 B 在用直流辉光放电、射频溅射以及化学气相沉积方法制备的 a-Si:H 中的扩散行为. 但由于非晶态半导体器件的发展, 尤其是对于 a-Si:H 太阳电池, 为了获得相对高的转换效率, 绝大多数都是采用 B 掺杂 a-SiC:H 作为 P 层窗口材料, 而目前尚未见到有关在 a-SiC:H(B)/a-Si:H 这样

* 国家自然科学基金资助的课题.

一个有实际应用价值的异质结,特别是在其制备过程中 B 扩散特性的研究报道。为此,本文用核共振反应分析(NRA)方法研究不同生长温度和退火温度下 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结构中 B 浓度的剖面分布。由 B 浓度剖面分布的变化,分别计算了 B 在样品制备过程和退火过程中的扩散系数,并结合退火前后电导率随膜厚度变化的测量,对 B 扩散机理从热平衡缺陷的观点作了分析。

二、样品制备与测试分析

在 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结中,本征的 a-Si:H 层(i 层)和掺 B 的 a-SiC:H 层(p 层)分别是用 $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ 和 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 混合气体的辉光放电分解生长的。在 p 层的生长过程中,反应气体 B_2H_6 与 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ 的克分子比定为 0.8%, CH_4 与 SiH_4 克分子比为 20%。除衬底温度变化外, p 层以及 i 层的其它制备条件均选择实际制备 a-Si:H 太阳能电池时所采用的最佳值。考虑到 NRA 技术本身的测量局限性, i 层厚度限制在 500 Å 左右。为了克服 B_2H_6 掺杂气体对 i 层可能造成的污染,除了在反应室外及进气管道外加热并在进气管路的设计上采取措施防止交叉污染外,在 p 层制成后,还用高纯 H_2 反复清洗管道及反应室,以尽可能使残余掺杂气体的污染减小。

B 在样品中的浓度是用核共振反应 $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}$ 测量得到的^[8,9]。实验用质子束是由一台 $2 \times 1.7 \text{ MV}$ 串联加速器提供。在共振能量 $E_r = 163 \text{ keV}$ 附近,逐渐改变入射质子的能量,并在每一能量下测量 α 粒子产额与入射质子能量的关系(即激发曲线)。由于每一入射能量下的 α 粒子产额正比于 B 原子浓度,因此激发曲线形状就是 B 原子浓度随入射能量分布曲线的反映。再根据入射质子能量和它穿入样品中的深度之间的对应关系,进而可以给出 B 原子的深度分布。但由于在核反应过程中存在有能损歧离、核反应截面以及束流固有分散等因素的影响,激发曲线形状与浓度分布曲线形状不完全相同。实际测量得到的 α 粒子产额与 B 原子浓度之间有一十分复杂的关系。从实验产额曲线得到浓度-深度分布,需要在数学上进行多重退卷积运算,这是相当复杂的。因此,人们提出了各种简化处理方法。在这里,引入了一等效高斯函数代替能损歧离,束流分散及截面分布的双重积分,从而简化了数学处理过程。用这种方法通过对标准样品的测试分析,得到了非常满意的结果,反过来也检验了这一近似的合理程度。数学处理是用自编的 Fortran 程序在计算机上进行的。拟合时使用已设浓度分布函数,将计算出的产额分布与实验测得的产额分布进行比较,逐步改变 B 含量分布形式,直至两者较好地符合。

三、实验结果

1. 样品制备过程中的 B 扩散

图 1 是用 NRA 方法测得的一个 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结样品中 B 原子浓度的剖面分布,同时也给出样品的结构示意图。样品是在 250°C 的衬底温度下制备的。从图 1 中可以看出, p 层中的 B 含量大约为 $3.55 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$,而在 p/i 界面逐渐减小到 $2.24 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$ 。在 i 层明显地存在着一个 B 的浓度分布。考虑了在样品制备过程中

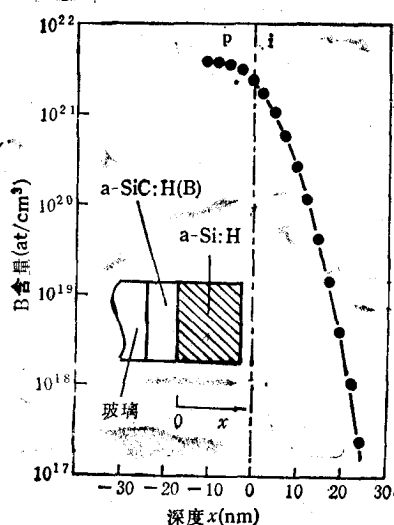


图1 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结中的 B 浓度剖面,样品是在 250℃ 下制备的

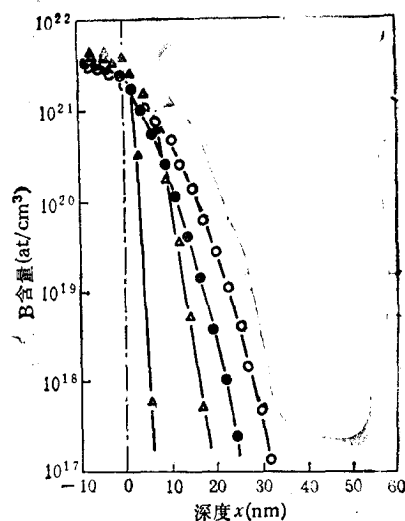


图2 不同衬底温度下制备的 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结中 B 浓度剖面分布
▲ 为 150℃; △ 为 200℃; ● 为 250℃;
○ 为 300℃

掺杂气体污染和 NRA 测量的误差^[8]我们认为 i 层中的 B 浓度分布主要是由于在 i 层的制备过程中, P 层中的 B 向 i 层扩散的结果。实验发现^[10],在 a-Si:H 中,当 B 含量超过 10^{18} at/cm³ 时,将呈现 P 型 a-Si:H 的特性。根据图 1, i 层中 10^{18} at/cm³ 的 B 含量位于距 p/i 界面约 220 Å 处。可见,由于 B 的扩散,造成了 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结掺杂区的显著变宽。

图 2 给出在不同衬底温度下制备的 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结样品中 B 浓度的剖面分布。从图 2 中明显可以看出,样品 i 层中的 B 浓度分布依赖于制备样品时的温度。对于在 150℃ 下制备的样品,距 p/i 界面 50 Å 左右的 i 层中 B 含量为 10^{18} at/cm³,而对在 300℃ 下制备的样品,其 i 层中同样浓度的 B 含量位于距 p/i 界面约 280 Å。这一结果意味着,虽然生长着的 i 层处于外加射频电磁场中,而且在生长表面与等离子体之间也发生着复杂的物理化学过程,但从 P 层向生长着的 i 层的 B 扩散过程仍主要是由温度决定的。因此,求解扩散方程得到^[11]

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} C(x') \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx', \quad (1)$$

式中 D 为扩散系数, t 为扩散时间, $C(x')$ 为 $t = 0$ 时的 B 浓度分布, x 为扩散深度。通过比较不同 D 值下的 $C(x, t)$ 与实验测得的 B 含量剖面分布,就可从计算机上数字求解得到扩散系数 D 。在不同衬底温度的制备过程中, B 在生长着的 a-Si:H 中的扩散系数如图 3 所示。可见,随着衬底温度的升高, B 扩散系数增大。与单晶硅(c-Si)中的 B 在退火过程中的扩散系数(在 300℃ 下,比 a-Si:H 中的扩散系数小约 12 个数量级)相比较, B 在生长着的 a-Si:H 中的扩散系数是非常大的。

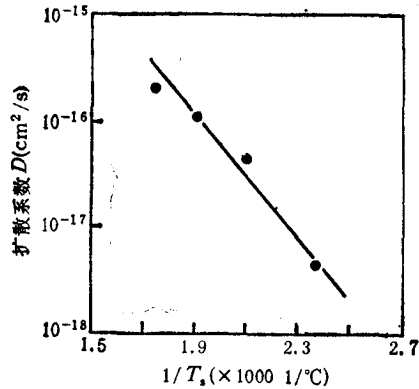


图3 B在生长着的 a-Si:H 中的扩散系数随衬底温度 T_s 的变化

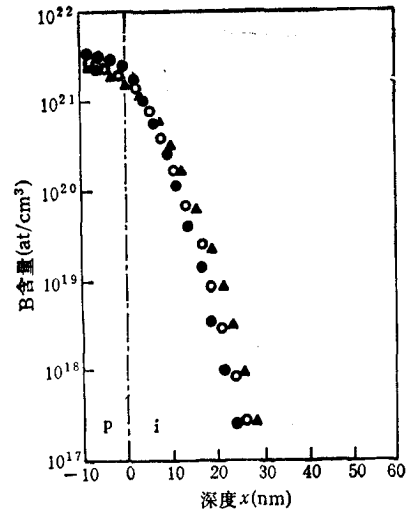


图4 不同温度退火处理前后 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结中的 B 浓度剖面分布 ● 为未退火; ○ 为 $T_s = 200^\circ\text{C}$; △ 为 $T_s = 300^\circ\text{C}$

2. 退火过程中的 B 扩散

作为与在生长过程中 B 扩散的比较, 还对 B 在 a-Si:H 退火过程中的扩散行为作了分析。图 4 给出用 NRA 测得的退火处理前后 a-SiC:H(B)/a-Si:H 异质结样品中 B 浓度的分布变化。样品是在 250°C 下制备的, 退火温度分别为 200°C 和 300°C , 退火时间均为 0.5h。可见, 即使在 200°C 下退火 0.5h, 样品中的 B 含量分布情况已有所改变。当退火温度升高到 300°C , a-Si:H 中的 B 含量更大。与上述同样的计算方法, 也估算了这些温度下的扩散系数。在 300°C 下, 扩散系数约为 $3.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。还发现, 与 B 在 a-Si:H 生长过程中的扩散相比较, 退火过程中扩散系数相对较小。

图 5 为一个 a-Si:H/a-SiC:H(B)/a-Si:H 结构的样品 B 浓度剖面分布的测量结果。样品是在 250°C 衬底温度下制备的。图 5 给出 B 在 a-Si:H 生长过程与退火过程中扩散情况的比较。在开始生长的一层 a-Si:H 中 B 含量分布与最后生长的一层 a-Si:H 中的 B 含量分布有一定的差别。前者可以认为是在退火过程中 B 扩散的结果, 退火温度就是样品生长时的衬底温度, 退火时间相当于制备后两层膜所需的时间。最后生长的一层 a-Si:H 中的 B 含

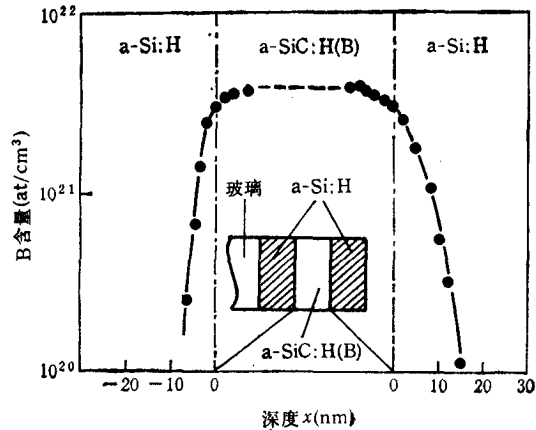


图5 用 NRA 测量得到的 a-Si:H/a-SiC:H(B)/a-Si:H 结构中的 B 浓度剖面分布

量分布,考虑了掺杂气体的污染后,相信主要是由于在生长过程中 $a\text{-SiC:H(B)}$ 中的 B 向其中扩散的结果,尽管扩散时间不同,但仍可看出在 $a\text{-Si:H}$ 生长过程中 B 的扩散行为更显著。

3. 电活性 B_i 的扩散

在 $c\text{-Si}$ 中掺入 B 原子后,由于受晶体原子严格规则排列的限制, B 原子被迫与周围 Si 原子四配位成键而起掺杂作用。与 $c\text{-Si}$ 的情况不同,当 B 原子掺入 $a\text{-Si:H}$ 后,由于

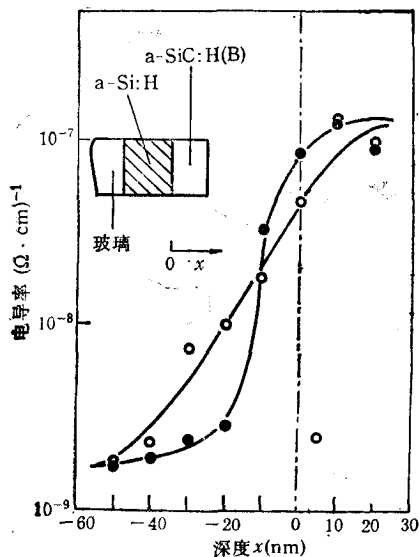


图6 $a\text{-Si:H/a-SiC:H(B)}$ 异质结退火前后电导率的变化

● 为未退火; ○ 为 $200^\circ\text{C}/1\text{h}$

一个很好证据。由于 B_i 的扩散,退火后在 $a\text{-Si:H/a-SiC:H(B)}$ 界面附近造成表面电导率减小,而在 $a\text{-Si:H}$ 膜中,电导率却明显增大。由此估算得到的 B_i 的扩散系数与由 NRA 测量结果计算得到的有同样的数量级。

$a\text{-Si:H}$ 自身结构的无规则特性,不但存在有起掺杂作用的电活性 B_i ,而且还存在有电学上不起作用的 B_i^0 。NRA 测量是不能区分 B_i 和 B_i^0 。为进一步研究电活性的 B_i 在 $a\text{-Si:H}$ 退火过程中的扩散行为,测量了 $a\text{-Si:H/a-SiC:H(B)}$ 异质结表面暗电导率随膜厚度的变化关系。在用浓度很低的 KOH 溶液一步步刻蚀样品的同时,测量其电导率的变化。样品是在 200°C 衬底温度下制备的,退火处理是在 200°C 下保持 1h。实验结果如图 6 所示。由于在测量过程中,不能在样品表面制作有良好欧姆接触的电极,因此,图 6 中所给电导率数值与实际值有一定的系统偏差,但该结果仍是 B_i 在 $a\text{-Si:H}$ 退火过程中扩散的

四、实验结果讨论

与 $c\text{-Si}$ 中的扩散相比较,由上述实验结果得到的 B 在 $a\text{-Si:H}$ 中的扩散系数是相当大的。而且,Matsumura 等人还发现^[2,3], B 在 $a\text{-Si:H}$ 中的扩散与其中 H 原子的扩散有一定的联系。我们知道 B 在 $c\text{-Si}$ 中的扩散通常是通过 B 原子跳至晶格中的 Si 空位(缺陷)而进行的。也就是说, B 的扩散过程就是 $c\text{-Si}$ 中缺陷的形成和缺陷的迁移过程。因此,在一定的温度下,扩散的进行密切地依赖于材料中的平衡缺陷浓度。当缺陷浓度非常低时,这种扩散只能缓慢地进行。为了形成空位缺陷,必须打断 Si-Si 价键,这需要相对高的能量。所以在一定的温度之下, $c\text{-Si}$ 中有相对低的缺陷浓度, B 的扩散也只能缓慢地进行。对于 $a\text{-Si:H}$,一方面从结构上讲,它有与 $c\text{-Si}$ 相似的短程序,所以可以认为 B 在其中的扩散也主要是替位式扩散。另一方面,与 $c\text{-Si}$ 的情况不同,在 $a\text{-Si:H}$ 中不但

有大量的本征缺陷态^[12]和H原子,而且也存在着弱 Si—Si 键。最近的研究表明^[6],a-Si:H 中的缺陷态密度在温度高于某一特征温度(定义为热平衡温度,对于 B 掺杂 a-Si:H 大约为 80℃)之下达到了热平衡状态,缺陷态密度随温度的增高而增大。这些热生的缺陷态主要是由于H原子的扩散,打断了弱的 Si—Si 键而形成。基于上述分析,当 a-Si:H 中有不均匀的 B 原子浓度存在时,无论是以 B₂⁰或 B₂⁺哪种形态,都将以很大的扩散系数在 a-Si:H 中扩散,而且随温度的升高,扩散系数增大, B 的扩散过程将与H的扩散过程相关。对生长着的 a-Si:H 薄膜,其生长表面也处于热平衡态^[6,13],因此,随温度升高,扩散系数将增大(图 3)。由于在生长过程中,等离子体中的粒子与生长表面的互作用,造成其实际温度更高,缺陷态密度更大,所以与退火过程相比较, B 在其中的扩散过程进行的更快(图 5)。当然,外加射频电磁场也可能对扩散过程有一定的影响。

与 B 在 a-Si:H(B)/a-Si:H 异质结中的扩散相比较,从对 a-SiC:H(B)/a-Si:H 结构的研究中得到了相对高的 B 扩散系数。一个可能的原因是由于在 a-SiC:H 中有比 a-Si:H 更高的H含量^[14]。所以,在相对高的温度下也应有从 a-SiC:H 向 a-Si:H 中的 H 扩散。根据上面的分析,它有助于 B 向 a-Si:H 中的扩散。

五、结 语

与 c-Si 情况相比较, B 在 a-Si:H 中的扩散系数是相当大的,特别是在样品制备过程中。而对于大多数 a-Si:H 器件, P 层是非常薄的,所以,一方面在器件制造过程中,由于 B 扩散造成的 P 层增大是非常显著的,这在器件的设计,尤其是有关器件参数的理论分析中是值得注意的。另一方面,在考虑器件的稳定性和寿命问题时,尽管 a-Si:H 材料本身的亚稳性可能掩盖了杂质扩散的影响,但杂质扩散的因素还是应给予一定的重视。

NRA 测量是在本校核物理研究所的串联加速器上进行的,在此表示衷心感谢。

- [1] Y. Kuwano, Proc. of 1st Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Jpn., (1979), p. 137.
- [2] H. Matsumura, M. Maeda and S. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(1983), 771.
- [3] H. Matsumura, M. Maeda and S. Furukawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**(1983), 517.
- [4] G. Bilger, C. E. Nebel, G. H. Bauer and H. -D. Mohring, *J. Non-Cryst. Solids*, **77&78**(1985), 503.
- [5] R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios and W. B. Jackson, *Phil. Mag.*, **B56**(1987), 305.
- [6] R. A. Street, J. Kakalios, C. C. Tsai and T. M. Hayes, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 1316.
- [7] 秦国刚,孔光临,半导体学报,**10**(1989),702.
- [8] 郑志豪,汪永强,廖常庚,项金钟,马志辉,核技术,**11**,(5)(1988),32.
- [9] F. Q. Zhang, G. H. Chen and D. Y. He, *Appl Phys. Lett.*, **54**(1989), 1995.
- [10] W. E. Spear, *Phil. Mag.*, **33**(1976), 935.
- [11] D. Shaw, in "Atomic Diffusion in Semiconductors", ed. by D. Shaw Plenum Press, London, (1973), p. 1.
- [12] Z. E. Smith and S. Wagner, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 5510.
- [13] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1187.
- [14] A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda and T. Shimizu, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 299.

BORON DIFFUSION IN B-DOPED a-SiC:H/UNDOPED a-Si:H HETEROJUNCTIONS

ZHANG FANG-QING HE DE-YAN SONG ZHI-ZHONG KE NING CHEN GUANG-HUA

Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730001

(Received 1 March 1990)

ABSTRACT

The B depth profiles in B-doped a-SiC:H/undoped a-Si:H heterojunctions have been measured by utilizing the nuclear reaction $^{11}\text{B}(\text{p}, \alpha)^8\text{Be}$. From the change of B depth profiles, we estimate the coefficients of B diffusion in a-Si:H during preparation and post-deposition annealing. The behaviors of electrically activated B diffusion have also been investigated by conductivity measurements. Based on the recent studies of thermal equilibrium defects in a-Si:H, a simple discussion on the mechanism of B diffusion in a-Si:H is presented in this paper as well.

PACC: 7280N; 7340L; 6630