

反应溅射制备 a-SiGe:H 薄膜中亚稳态 热缺陷的研究

王印月 张仿清 陈光华

兰州大学物理系, 兰州, 730001

1989 年 12 月 21 日收到

本文通过电导率 $\sigma(T)$ 和异质结电容-电压关系 ($C-V$) 的测量, 研究了反应溅射制备的 a-SiGe:H 薄膜中亚稳态热缺陷.

PACC: 7155J; 7280N; 7360

一、引 言

人们已经用多种方法研究了氢化硅基非晶膜 (a-Si:H) 中的亚稳态热缺陷. 当温度高于转变温度 T_c 时, 样品达到一种热平衡状态, 热缺陷与温度有关. 当样品以不同速率冷却时, 热缺陷的情况不同. 特别当样品被快速冷却时, 会将高温时的缺陷“冷冻”下来, 使热缺陷处于亚稳态, 这时样品中的热缺陷与热历史有关^[1,2].

a-SiGe_x:H 的带隙宽度随 x 值不同, 用它制作叠层太阳能电池的低能隙层, 可以提高电池效率^[3], 因此 a-SiGe_x:H 是一种很有应用前景的非晶材料. 研究它的缺陷态可以进一步开发它的应用价值. 由于 GeH₄ 价格昂贵又难以购买, 我们采用反应溅射法制备 a-SiGe:H 膜. 利用退火降温速率的不同, 测量出 $\sigma(T)$ 和 $C-V$ 关系, 研究样品中亚稳态热缺陷.

二、实 验

反应溅射法是将溅射法和辉光放电法相结合, 它既能发挥辉光放电法降低缺陷态的优点, 又能有效地利用固体靶材, 可以制备出性能优良的新材料.

我们的 a-SiGe_x:H 薄膜是在 JS-450 型溅射系统中应用射频 (13.56MHz) 反应溅射法制作的. 溅射靶为多晶锗片, 直径为 80cm, 靶与衬底间距离为 4cm, 反应气体为 90% H₂+10% SiH₄ 混合气体, 通入固定流量的氩气作溅射离子用. 将混合气体通入系统, 在 200°C 的衬底温度下, 控制反应气体流量, 在玻璃衬底上制成不同含量 x 的 a-SiGe_x:H 膜, 膜厚约为 5000 Å, 然后蒸铝作共面电极, 作为测量电导率的样品; 将 a-SiGe:H 生长在已处理好的 p-c-Si 上, 两面镀上合乎要求的铝电极, 就成为 a-SiGe:H/p-c-Si 异质结, 供测量 $C-V$ 用.

将样品在 200°C 温度下恒温 30min, 然后分别在冰水中淬火和炉内自然降温, 以获得两种冷却速率 (1—5°C/s, ~0.05°C/s), 将退火处理后的样品及时进行测量。

电导率是在光、电屏蔽情况下, 在慢升温过程中测量, 得到 $\sigma(T)$ 。

C-V 测量是在室温下进行。其测量原理为: 显弱 n 型的 a-SiGe:H 与 p-c-Si 形成异质结, 在高频下 (1MHz) 测量异质结的 C-V 关系, 可以把 a-SiGe:H 的电容看作长介电弛豫时间的介质电容, 即 $C_2 = \epsilon_{s2}/L$ 为固定电容, c-Si 的电容与 c-Si 中的耗尽层宽度有关, 异质结系统的总电容是两个分电容串联的结果^[4,5]。从 C-V 关系中根据耗尽层近似可以分析出缺陷态密度的信息, 它适宜于测量高阻非晶膜 E_g 以下的带隙缺陷态。在进行测量时电压的改变应该慢些。

三、结果与分析

1. 转变温度 T_c 。

对于 SiH₄ 流量为 10.5sccm 的样品, 先后在 100°C, 150°C, 200°C 的温度下恒温 30min, 然后快速降温, 测量得到的电导率与温度的关系 $\sigma(T)$ 如图 1 所示。由图 1 可以看出转变温度在 140°C 附近。

不同 SiH₄ 流量的样品在 200°C 恒温并快速降温, 测量电导率 $\sigma(T)$, 得到转变温度 T_c 与 SiH₄ 流量的关系, 见图 2。可以看出随着样品中 Si 含量的增大, T_c 增大, 这是由于 Si 含量增大使样品热平衡不易达到, 从而使 T_c 升高。

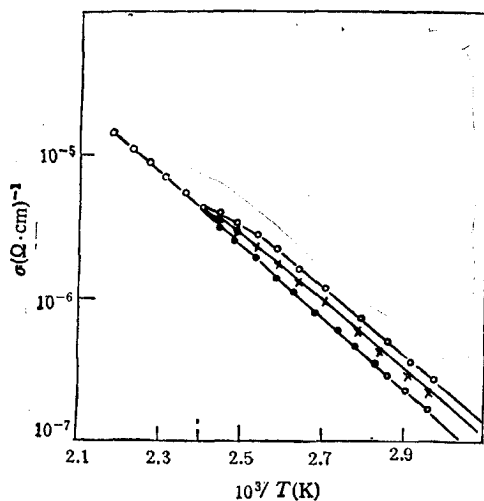


图 1 SiH₄ 流量为 10.5sccm 的样品在不同温度退火后的 σ - T 关系
●—100°C; ×—150°C; ○—200°C

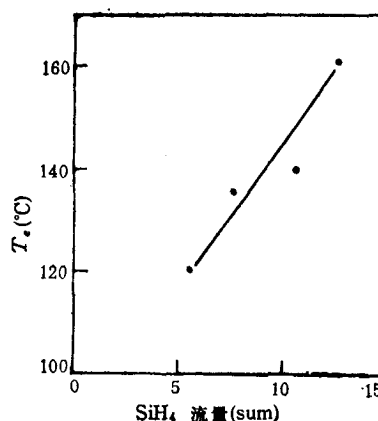


图 2 转变温度 T_c 与 SiH₄ 流量的关系

2. 不同 Si 含量样品的电导率

SiH₄ 流量的大小反映着样品中 Si 含量的大小, 样品室温电导率与 SiH₄ 流量的关系

表 1 室温电导率与 SiH₄ 流量的关系

SiH ₄ 流量 (sccm)	0	5.5	7.5	10.5	12.5
$\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$\sim 10^{-10}$	1.3×10^{-9}	2.5×10^{-9}	7×10^{-9}	1.7×10^{-8}

如表 1 所示。

不同含量的样品 200°C 退火处理后的 σ - T 关系示于图 3。由图 3 看出: 它们都存在一个转变温度 T_c 。当 $T < T_c$ 时, 电导与样品的热力学过程有关, 恒温后快速降温处理使电导变大, $\sigma(T)$ 的斜率变小。当 $T > T_c$ 时, 两种降温速率处理对电导没有影响, 样品电导收敛在一起, 表现出样品电导率与热历史无关。另外还可以看出当 Si 含量较小时, 电导受热过程的影响较大, 不仅表现在电导的改变量较大, 而且 $\sigma(T)$ 斜率的变化量也较大, 即 a-SiGe_xH 随着 Si 含量的增大, 快速冷却使 $T < T_c$ 时电导的变化变弱, 而转变温度 T_c 升高。

对于反应溅射的 a-SiGe_xH, 它是由溅射法和辉光放电法联合制成的, 其中引入了 Si-Ge, Ge-H 和 Si-H 键。随着 Si 含量的增加, 辉光放电成膜的比重增加。由于 Ge-H 键合力较弱, H 将择优与 Si 形成较强的 Si-H 键, 使 Ge 悬空成为缺陷态, 同时 Ge 的含量在减小, Ge 的悬挂键数也减少。还应考虑到辉光放电成膜的质量比溅射的要好, 这些因素的共同作用, 总的效果会使缺陷态变少。因此随着 Si 含量的增大, 室温电导率增大, 快速降温引起的电导变化量变小。由于 Si-H 键较强, 缺陷需要在较高温度下才能达到热平衡, 因而 T_c 变大。

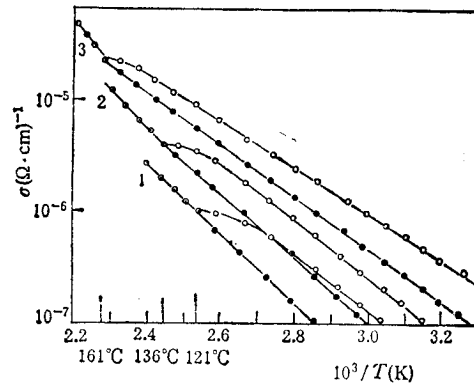


图 3 不同 SiH₄ 流量样品的 σ - T 关系
○——快速降温; ●——慢速降温;
1——5.5sccm; 2——7.5sccm; 3——12.5sccm

3. 异质结电容-电压测量

对异质结加反向偏压 V_R , 根据耗尽层近似, 有如下关系:

$$qN_A W_1 = qN_i W_2.$$

N_A , W_1 为 p-c-Si 的受主浓度和耗尽层宽度, N_i , W_2 为 a-SiGe:H 中的类施主浓度(主要是缺陷态)和耗尽层宽度, 如果异质结的接触电势差为 V_D , ϵ_{s1} , ϵ_{s2} 分别为单晶和非晶的介电常数, 可以得到

$$W_1^2 = \epsilon_{s1}^2 \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_2} \right) = 2\epsilon_{s1}\epsilon_{s2}N_i(V_D - V_R)/qN_A(N_A\epsilon_{s1} + N_iq\epsilon_{s2}).$$

C 为异质结系统电容, C_2 为非晶的固定电容。由 C - V 关系可以得到 W_1^2 - V 关系, V 轴上的截距就是 V_D 。由斜率 dW_1^2/dV 可以得到缺陷态密度 N_i 。对于 SiH₄ 流量为 7.5sccm 的样品, 得到的 W_1^2 - V 关系如图 4 所示。得到慢速降温时, $N_i \sim 1.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $V_D \sim 0.45\text{V}$ 。快速降温时 $N_i \sim 5.1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $V_D \sim 0.5\text{V}$ 。说明快速降温冻结缺陷, 使室温时

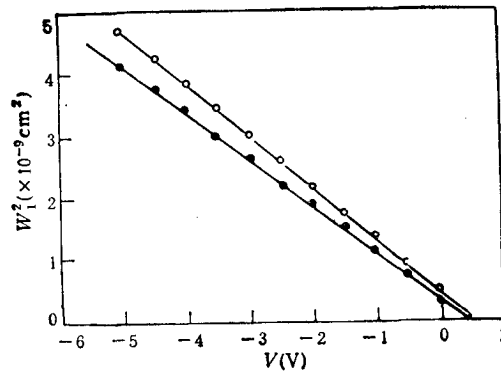


图4 W_1^2-V 关系
○——快速降温；●——慢速降温

样品中热缺陷处于亚稳态,这是材料中亚稳态热缺陷的直接证据。

四、结 论

在200℃将反应溅射法制备的 a-SiGe_x:H 样品恒温 30min,快速冷却可以冻结热缺陷,使缺陷处于亚稳态。当 Si 含量增大时,电导受热过程的影响变小, T_c 升高。C-V 测量直接证实了室温时样品中亚稳态热缺陷的存在。

徐进章同志为本实验提供了样品,赵小侠、姚江宏同志参加了部分测试工作,在此一并致谢。

- [1] M. Hack, R. A. Street and M. Shur, *J. Non-Cryst. Solids*, **97-99**(1987), 803.
- [2] Z. E. Smith and S. Wagner, *Phys. Rev.* **B32**(1985), 5510.
- [3] J. Yang, R. Ross, R. Mohr and J. Fournier, *Mas. Res. Symp. Proc.* **70**(1986), 475.
- [4] G. Sasaki *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 1012.
- [5] 王印月等,兰州大学学报(自然科学版), **25**(4)(1989), 46.

A STUDY ON THE METASTABLE THERMAL DEFECTS IN REACTIVELY SPUTTERED a-SiGe:H FILMS

Wang Yin-yue Zhang Fang-qing Chen Guang-hua
(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730001)
(Received 21 December 1989)

ABSTRACT

Thermally induced metastable defects in reactive sputtered a-SiGe:H films are studied by conductivity $\sigma(T)$ and heterojunction capacitance-voltage (C-V) measurements.

PACC: 7155J; 7280N; 7360