

稳定、优质 nc-Si/a-Si:H 薄膜的研制和特性分析*

徐艳月 孔光临 张世斌 胡志华 曾湘波 刁宏伟 廖显伯

(中国科学院半导体研究所, 表面物理国家重点实验室, 凝聚态物理中心, 北京 100083)

(2002 年 7 月 17 日收到, 2002 年 9 月 28 日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积技术研制出了优质稳定的氢化非晶-纳米晶两相结构硅薄膜. 薄膜的光电导率相对于器件质量的非晶硅有两个数量级的提高, 光敏性也较好, 光、暗电导比可以达到 10^4 , 此外薄膜的光电导谱具有更宽的长波光谱响应. 更为重要的是薄膜的光致退化效应远小于典型的非晶硅薄膜, 在光强为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的卤钨灯光照 24h 后, 光电导的衰退小于 10%. 这种薄膜优良的光电性能源于薄膜中的非晶母体的存在使其在光学跃迁中的动量选择定则发生松弛, 因而具有大的光学吸收系数和较高的光敏性. 相对于典型非晶硅而言, 薄膜的中程有序度得到了较大的改善, 并具有小的深隙态密度. 薄膜中存在的纳米尺寸的微晶颗粒, 提供了光生载流子的复合通道, 在非晶母体中的电子空穴对可以转移到微晶颗粒中进行复合, 这样抑制了非晶母体中的非辐射复合, 从而降低了光致亚稳缺陷产生的概率.

关键词: 非晶硅, 微结构, 光致变化

PACC: 6143, 6470K, 4250

1. 引言

氢化非晶硅薄膜在能源和信息显示等高新技术领域起着日益重要的作用. 但光致退化效应一直是制约其发展的一个瓶颈. 越来越多的实验事实和理论分析表明, 光致退化过程很有可能伴随着整个硅网络的结构变化. 非晶硅薄膜的光致亚稳特性来源于其结构的亚稳性, 要消除光致退化必须从改善薄膜的微结构入手. 众所周知, 在微晶硅薄膜中还存在光致退化效应, 但薄膜的光敏性和非晶硅相比要差很多. 因此, 近年来人们的目光逐渐集中到非晶-微晶相变区附近, 以期望在这一区域同时获得非晶硅的高光敏性和微晶硅的高稳定性^[1-8]. 我们通过调节等离子体的参数, 适当增加氢等离子体和薄膜生长表面的反应, 在非晶-微晶相变区域研制出了具有高光电导率、高光敏性和高稳定性的优质的硅薄膜样品, 并利用微区拉曼谱、原子力显微镜和光电导谱及其光致变化测量对薄膜的微结构和光电性能进行了表征.

2. 两相硅薄膜中晶相比的选择

要想同时获得高的光敏性和高的稳定性, 必须在非晶-微晶相变区域寻找合适的微结构. 其中, 薄膜中晶态比的选择是一个非常重要的问题. 利用有效介质理论对两相结构的硅薄膜的电导率和光吸收随薄膜中的晶态体积比的变化关系进行了计算. 计算过程中假定非晶、微晶两相完全随机混合, 薄膜的电导率 σ 对薄膜中微晶体积百分比 f 的依赖关系可以表示为

$$\frac{f}{2\sigma + \sigma_c} + \frac{1-f}{2\sigma + \sigma_a} = \frac{1}{3\sigma}$$

式中 σ_a , σ_c 分别代表非晶相和微晶相的电导率, 分别取为 1×10^{-9} 和 $1 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. 计算结果如图 1 所示, 可以看出当薄膜中的微晶成分为 30% 左右时, 薄膜的电导率突然增加, 对应着薄膜的电导机理由非晶相占主导地位向微晶相占主导地位的转变. 类似的表达式同样适用于薄膜的复介电常数. 从复介电常数可以推导出薄膜的吸收系数随薄膜的晶态体积比的变化关系. 然而, 对于具有两种吸收中心的材料, 其总吸收系数可以简单地考虑为两种吸收中

* 国家重点基础研究发展项目(批准号: G2000028201)资助的课题.

心贡献之和.因此,薄膜的吸收系数 α 随其中的晶态体积比 f 的变化关系为

$$\alpha = \alpha_c f + \alpha_a (1 - f),$$

式中 α_a, α_c 分别代表非晶相和微晶相本征吸收区的吸收系数,分别取为 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.对于非晶硅薄膜太阳能电池而言,有多少光被本征层吸收是一个非常关键的问题.忽略薄膜的反射和干涉效应,太阳能电池本征层吸收的光 I 可以写成

$$I = I_0(1 - e^{-\alpha d}),$$

d 为本征层的薄膜厚度,在此取为 500 nm .我们得到了 I/I_0 随薄膜中的晶态体积比 f 的变化关系,也表示在图 1 中.可以看出,当薄膜中的微晶成分小于 30% 时,厚度为 500 nm 的薄膜可以吸收 90% 以上的入射光能量^[9].因此,我们提出薄膜中的微晶成分应该控制在 0%—30%.

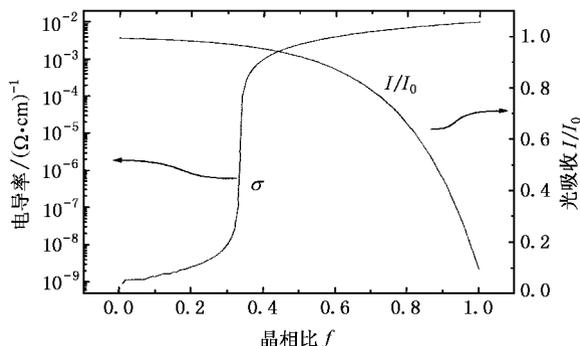


图 1 硅薄膜的电导和光吸收随晶相比的变化关系

3. 实验过程

利用“不间断生长-退火”薄膜沉积技术^[10],通过调节等离子体参数,适当增加氢等离子体和薄膜生长表面的反应,沉积了一系列的 nc-Si/a-Si:H 薄膜样品.用微区拉曼、原子力显微镜研究了薄膜的微结构特征和表面形貌.沉积在石英片上的样品在真空中蒸镀了共面铝电极.室温下测量了样品的光、暗电导率,测量光电导时照到样品上的光强为 50 mW/cm^2 .在弱光条件下,测量了 nc-Si/a-Si:H 薄膜样品的光电导谱及其光致变化情况,为比较,对典型的非晶硅薄膜样品也作了同样的测量.光致变化情况是用光强为 50 mW/cm^2 白光对样品进行不同时间的曝光而得到.每次曝光结束后在室温下保持 2h,等样品的温度降到室温后再进行测量.

4. 结果与讨论

图 2 给出了 nc-Si/a-Si:H 薄膜样品的光、暗电导率随氢稀释条件的变化关系.从图中可以看出:在氢稀释比 $R < 33$ 之前,样品的光、暗电导率的变化较小.当氢稀释比为 50 和 100 时,样品的光、暗电导率均有较大的增加.微区拉曼谱的结果表明,高氢稀释条件下制备的样品表现为两相结构,由 2—3nm 的微晶颗粒分布于非晶母体中组成,且薄膜的中程有序度与典型的非晶硅薄膜相比,有较大程度的增加^[11].原子力显微镜的结果表明,这种两相结构的硅薄膜的表面方均根粗糙度相对于典型的非晶硅薄膜也有所增加,这可能与薄膜中微晶成分的出现有关.值得注意的是,这种两相结构的硅薄膜的光电导率比非晶硅薄膜高两个数量级,且仍然具有较高的光敏性,光、暗电导比可以达到 10^4 ,这对于薄膜的电输运特性和光伏应用有着重要的意义.

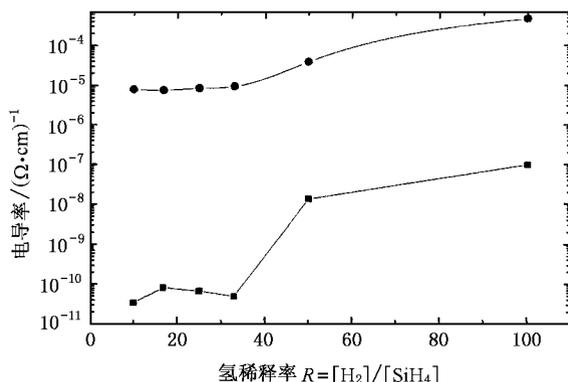


图 2 薄膜的光、暗电导率随氢稀释比的变化关系

图 3 给出了两相结构硅薄膜样品和典型非晶硅薄膜样品的室温光电导谱的测量结果.可以看出,nc-Si/a-Si:H 薄膜样品的光电导率比典型的非晶硅薄膜有数量级的上升,且具有更宽的长波光谱响应.在弱光条件下,从薄膜的光电导谱可以计算出薄膜的吸收系数随光子能量的变化关系,结果表明两相结构硅薄膜在弱吸收区具有更低的吸收系数.弱吸收区的吸收与带隙态到导带扩展态之间的跃迁有关,因此两相结构的硅薄膜的隙态密度要小于典型非晶硅薄膜的隙态密度.图 4、图 5 给出了两种薄膜光电导谱的光致变化情况.两相结构硅薄膜的光电导率在光强为 50 mW/cm^2 的卤钨灯曝光 24h 后下降的幅度小于 10%.而典型的非晶硅薄膜曝光 17h 后,

样品的光电导已下降了两个数量级, 并且还没有饱和. 因此, 相对于典型的非晶硅薄膜而言, 两相结构的(非晶/纳米晶)硅薄膜的稳定性有明显的改善.

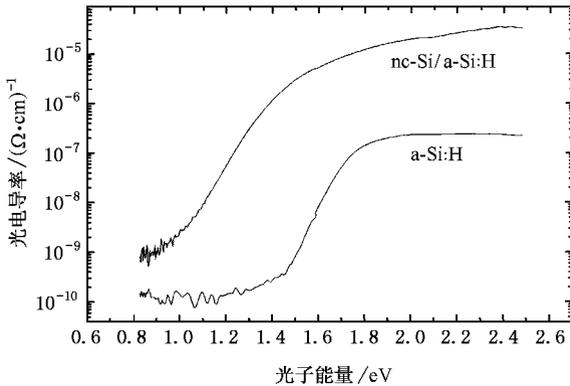


图3 nc-Si/a-Si:H 薄膜和典型 a-Si:H 薄膜的光电导谱

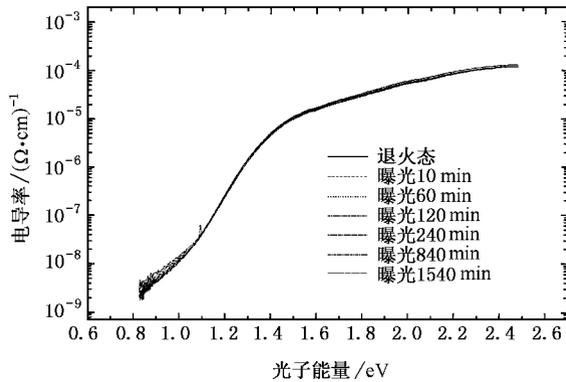


图4 氢稀释比为 100 的两相结构硅薄膜的光电导光致变化过程

两相结构硅薄膜具有优良的光电性能的原因在于: 首先, 薄膜中非晶母体的无序度的存在使光学跃迁动量选择定则部分或全部放松, 薄膜具有大的光吸收系数和高的光敏性. 其次, 薄膜具有比非晶硅薄

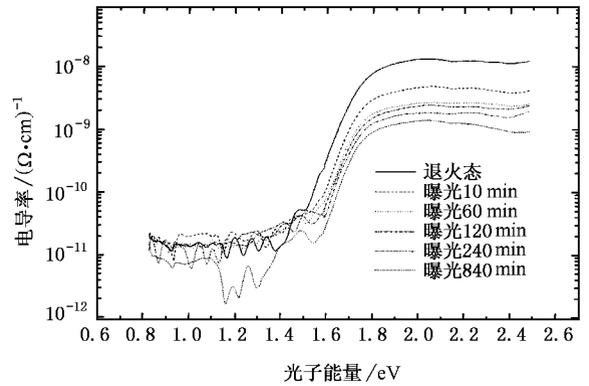


图5 氢稀释比为 10 的非晶硅薄膜样品的光电导的光致变化情况

膜更好的中程有序度和小的隙态密度^[12-15]. 此外, 薄膜中存在的纳米尺寸的微晶颗粒提供了光生载流子的复合通道, 在非晶母体中产生的电子空穴对转移到微晶颗粒处进行复合, 这样就抑制了非晶母体中光生载流子的非辐射复合, 从而降低了光致亚稳缺陷产生的概率, 改善了薄膜的稳定性^[16].

5. 结 论

通过控制等离子体的参数, 适当增加氢等离子体和薄膜生长表面的反应, 成功地制备出了优质的 nc-Si/a-Si:H 薄膜. 与典型的非晶硅薄膜相比, 这种薄膜的光电导率有两个数量级的增加, 有更好的长波光谱响应, 同时光敏性也较好, 光暗电导比可以达到 10^4 , 更重要的是薄膜的稳定性有相当大的提高. 薄膜微结构的改善是薄膜光电性能提高的主要原因. 这种两相结构的硅薄膜是一种优质的光伏材料, 必将得到越来越多的关注和发展.

[1] Staebler D L and Wronski C R 1977 *Appl. Phys. Lett.* **31** 292
 [2] Daewon Kwon, Chih-Chiang Chen and J David Cohen 1999 *Phys. Rev. B* **60** 4442
 [3] Easwar Srinivasan and Parsons G N 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 2847
 [4] Birkholz M, Selle B and Fuhs W 2001 *Phys. Rev. B* **64** 85402
 [5] Monica Katiyar, Abelson J R 2001 *Materials Science and Engineering A* **304-306** 349
 [6] Martins R, Mac Arico A, Ferreira I, Nunes R, Bicho A, Fortunato E 1998 *Thin Solid Films* **317** 144
 [7] Mahan A H 2000 *Phys. Rev. B*, **61** 1677
 [8] Shuran Sheng, Xianbo Liao and Guanglin Kong 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2509

[9] Shibin Zhang, Guanglin Kong, Yongqian Wang, Shuran Sheng and Xianbo Liao 2002 *Solid State Commn.* **122** 283
 [10] Shuran Sheng, Guanglin Kong and Xianbo Liao 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 3607
 [11] Zhang Shibin, Liao Xianbo, An Long, Yang Fu-Hua, Kong Guanglin, Wang Yongqian, Xu Yanyue, Cheng Changyong and Diao Hongwei 2002 *Chin. Phys. Soc.* **51** 1811
 [12] Yoram Lubianiker and J. David Cohen 1999 *Phys. Rev. B* **60** 4434
 [13] Tsu D V, Chao B S and Ovshinsky S R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1317
 [14] Meaudre, Meaudre R, Butte R and Vignoli S 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 946

- [15] Kleider J P , Longeaud C and Gauthier M 1999 *Appl. Phys. Lett.* , **75** 3351
- [16] Toshihiro Kamei , Paul Stradins and Akihisa Matsuda 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1707

Preparation and characterization of the stable nc-Si/a-Si :H films^{*}

Xu Yan-Yue Kong Guang-Lin Zhang Shi-Bin Hu Zhi-Hua Zeng Xiang-Bo Diao Hong-Wei Liao Xian-Bo

(*State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Semiconductors & Centre for Condensed Matter Physics ,*

Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 ,China)

(Received 17 July 2002 ; revised manuscript received 28 September 2002)

Abstract

High-quality nc-Si/a-Si :H diphasic films with improved stability were prepared by using the plasma-enhanced chemical vapor deposition technology. In comparison with typical amorphous silicon , the diphasic silicon films possess higher photoconductivity (two orders larger than that of the amorphous silicon film) and fairly good photosensitivity (the ratio of the photo-to dark-conductivity is about 10^4) and higher stability (the degradation of the photoconductivity is less than 10% after 24h long light soaking with 50 mW/cm^2 intensity at room temperature). In addition , the diphasic silicon film has a better light spectra response in the longer wavelength range. The improvement in photoelectronic properties may be attributed to : the existence of the disorder within the amorphous matrix , which breaks the momentum selection rule in the optical transition and , consequently , results in the large light absorption coefficient and high photosensitivity ; the improved medium range order and low gap states density. Excess carriers generated in the amorphous matrix tend to recombine in the embedded crystallites , which suppresses nonradiative recombination within the amorphous matrix and reduces the subsequent defect creation.

Keywords : amorphous silicon , microstructure , light-induced changes

PACC : 6143 , 6470K , 4250

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028201).