

光照和偏压对微晶硅薄膜室温电导的影响^{*}

余云鹏[†] 林璇英 林舜辉 黄 锐

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2005 年 6 月 21 日收到, 2005 年 11 月 7 日收到修改稿)

报道了 SiCl_4/H_2 等离子体化学气相沉积方法制备的未掺杂微晶硅薄膜, 在短时间光照或加上直流偏压后其室温暗电导随时间缓慢变化的行为. Raman 散射谱结果表明, 薄膜的晶态体积比大于 70%. 暗电阻的实验结果显示: 材料具有弱的持久光电导效应, 薄膜的暗电导在外加直流电场的作用下缓慢上升, 电场反向后出现暗电导的恢复过程, 而且暗电导变化速度与偏压大小和温度有关. 根据异质结势垒模型, 指出外加条件下载流子的空间分离和重新分布以及材料非均匀性造成的势垒是引起电导缓慢变化的主要原因.

关键词: 微晶硅, 电导率, 薄膜

PACC: 7360J, 7280C, 7290

1. 引 言

微晶硅薄膜不仅具有高的光吸收系数的优点, 而且有低的光致衰减特性, 在制作工艺上也容易实现低成本的大面积低温生长, 能满足器件对稳定和低价的要求. 因此, 它是薄膜光伏电池和显示器件领域中一种重要的半导体材料^[1-3]. 这类非晶相和晶相两相共存的硅材料, 其微观传导机制有别于非晶硅和单晶硅. 随着膜内晶粒大小和结晶度的改变, 它的导电和稳定特性有很大变化. 多晶硅一般具有几十纳米以上的晶粒和相当小的晶界, 电导率比较高, 其电输运机制可由晶界势垒 (GBT) 模型进行描述^[4,5]. 纳米晶硅的晶粒虽然很小, 但量子效应显著, 也有较高的电导率, 异质结量子点模型对此做了解释^[6,7]. 对于微晶硅, 它是一种介于多晶硅和纳米晶硅的共相材料, 电导率明显低于上述所提的两种晶化硅材料. 由于材料的非均匀性和内部亚稳非晶相的存在, 使它的输运特性和稳定性问题比较复杂, 至今仍是人们研究的重要问题^[3,8-10]. 在对 SiCl_4/H_2 等离子体化学气相沉积 (PECVD) 方法制备的微晶硅薄膜的稳定性和电导进行研究的实验中, 我们已经观测到了一些有特点的现象^[11]. 在恒温 (50 °C) 条件下, 电导随着光照时间延长而增大, 与

a-Si:H 中著名的 S-W 效应规律相反. 最近, 我们还观察到在恒定的直流偏压下薄膜暗电导随时间而缓慢变化, 变化速度与偏压及测量温度有关. 对微晶硅薄膜这种电导变化行为的分析至今鲜见报道. 本文将采用两相结构的势垒模型对这一问题及短暂光照后电导的衰减现象做一些探讨, 这对于微晶硅薄膜电导的实验研究是有一定意义的.

2. 实验方法

采用频率 13.56 MHz 的 PECVD 方法制备微晶硅薄膜样品^[12]. 制备工艺如下: 源气体是 SiCl_4/H_2 , 反应室气压为 100 Pa, 玻璃衬底温度为 250 °C, 射频功率为 60 W, 气体总流量保持 40 cm^3/min , 通过改变氢稀释比 R_{H} 获得不同结晶度的薄膜. 我们样品的 R_{H} 值分别是 90% (1 # 样品), 62.5% (2 # 样品) 和 35% (3 # 样品), 薄膜厚度都在 250 nm 左右. Raman 散射谱是在厦门大学测试中心完成的. 测量电导率时, 样品放置在低于 10 Pa 的真空室中, 由 Keithley 617 型电表进行读数. 测试系统具有计算机控制的恒温和数据采集功能. 测试之前先用 $4.7 \times 10^{11} \Omega$ 的标准电阻对系统进行校准, 从加上直流偏压到读数稳定的时间间隔小于 2 s, 这说明仪器及线路的分布电容对测量的影响不大. 样品电极采用银

^{*} 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G2000028208) 资助的课题.

[†] E-mail: ypyu@stu.edu.cn

胶共面平行电极,电极间狭缝尺寸为 $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$. 利用伏安法测量电阻时,采用的直流偏压值处于伏安曲线的线性区. 光照时采用卤钨灯作为光源.

3. 实验结果

3.1. 样品 Raman 散射谱

不同 R_{H} 条件下制备样品的 Raman 散射谱如图 1 所示. 随着 R_{H} 的变化,对应于晶相硅类横光学模的峰位分别出现在 510 cm^{-1} (1# 样品), 518 cm^{-1} (2# 样品) 和 519 cm^{-1} (3# 样品) 处,表明薄膜中含有晶相硅颗粒. 把 Raman 谱分解为 520 cm^{-1} 的晶相峰和 480 cm^{-1} 附近的非晶相峰,通过高斯函数拟合,由这两部分的积分强度可估算出 1# 样品、2# 样品和 3# 样品的晶态体积比 X_c 分别为 73%, 79% 和 84%. 图 1 中所示的谱与文献[2]报道的微晶硅 Raman 谱是相似的. 根据键极化模型^[13],可以进一步估算出样品的平均晶粒尺寸分别是 1.6 nm (1# 样品), 4.8 nm (2# 样品) 和 7.5 nm (3# 样品). 随着 X_c 升高,晶粒尺寸增大. 这三个估算值应该都低于实际值,因为没有考虑膜中应力的存在.

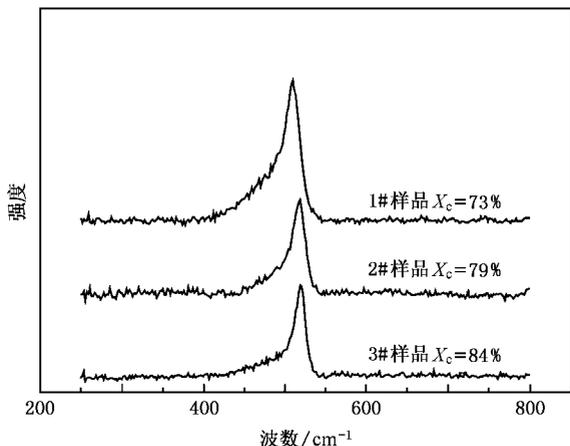


图 1 样品的 Raman 散射谱

3.2. 光照后暗电导的衰减

图 2 是样品经 20 s 光照后室温暗电阻随时间的变化关系图. 图 2 中 A 态是指样品经历 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min 退火后回到室温时的状态,退火时不对样品施加偏压; R_p 代表光照(光强为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$)时样品的光电阻. 在这样的光照条件下,样品的温度和微结

构的改变是可以忽略的. 关闭光源后每隔 1 min 记录一次暗电阻,数据采集时间 2 s,其他时间不对样品施加直流偏压. 从图 2 可见,光照停止后三个薄膜的暗电阻都先有一个快速的上升过程,然后才随时间缓慢增大. 经过 1 h 后仍未完全恢复至 A 态水平,各自回到 A 态暗电阻的 58% (1# 样品), 89% (2# 样品) 和 96% (3# 样品). 这说明材料具有弱的持久光电导(PPC)效应,而且随着薄膜结晶程度的提高,电导率衰减增快,PPC 效应变弱. 从图 2 还可发现,虽然 1# 样品的 X_c 最小,但可能是由于小晶粒量子效应或沉积过程中微量氧污染而使电导反而增大^[7,10].

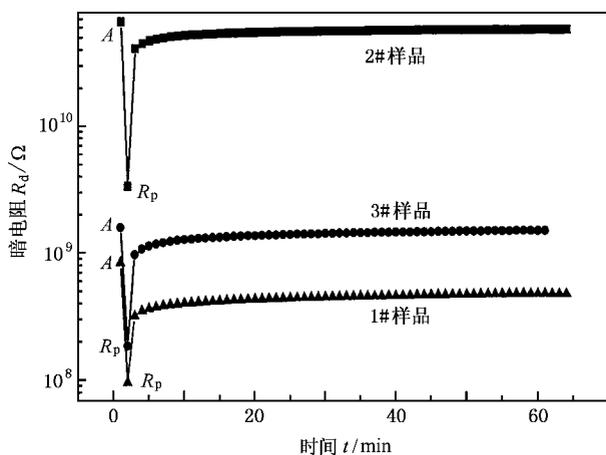


图 2 20 s 光照后样品暗电阻随时间的变化关系

3.3. 直流偏压下暗电阻的变化

图 3 是不同直流偏压下薄膜暗电阻 R_d 随时间 t 的变化 (R_d-t) 关系图. 测量过程中样品上直流偏压的极性、大小和施加方式以及测量温度都标在图 3 中的每条 R_d-t 曲线上,曲线上每个偏压的测量时段为 50—60 min,相邻时段之间时间间隔小于 5 min,“s”表示整个时段偏压一直加上;“c”则表示断续加偏压,即每分钟只加 2 s 偏压来测量电阻. 在测量每条曲线之前,样品都经过 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min 无偏压退火处理. 从图 3 我们发现,在恒定的直流偏压下,样品的暗电导随时间缓慢变化,随着所加电压升高,变化幅度增大,变化越加明显. 在“+40 V(s)”室温条件下,1# 样品、2# 样品和 3# 样品的 R_d 在 1 h 内的相对变化量 $\Delta R_d/R_{d0}$ (ΔR_d 表示 1 h 内暗电阻的变化量, R_{d0} 表示刚加上偏压时的暗电阻) 分别达到 26%, 12% 和 18%, 电阻值大的样品变化量相对较

小. 对于同一样品, 在相同偏压下, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对应的 R_d 变化幅度大于室温结果. 在图 3 中我们也看到, 外加偏压反向后, R_d 几乎都有一个与前一时段方向相反的变化过程. 特别是在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温时, 反向偏压下 1# 样品和 3# 样品的 R_d 在经过一段时间的增大

后, 紧接着又是一个下降过程, 而且 R_d 恢复至最高点所需时间比室温短, 即恢复速度较室温快. 从图 3 我们还可以看出, 断续施加偏压的方式下, 由于偏压的影响时间少, R_d 的变化幅度比连续加压要小得多.

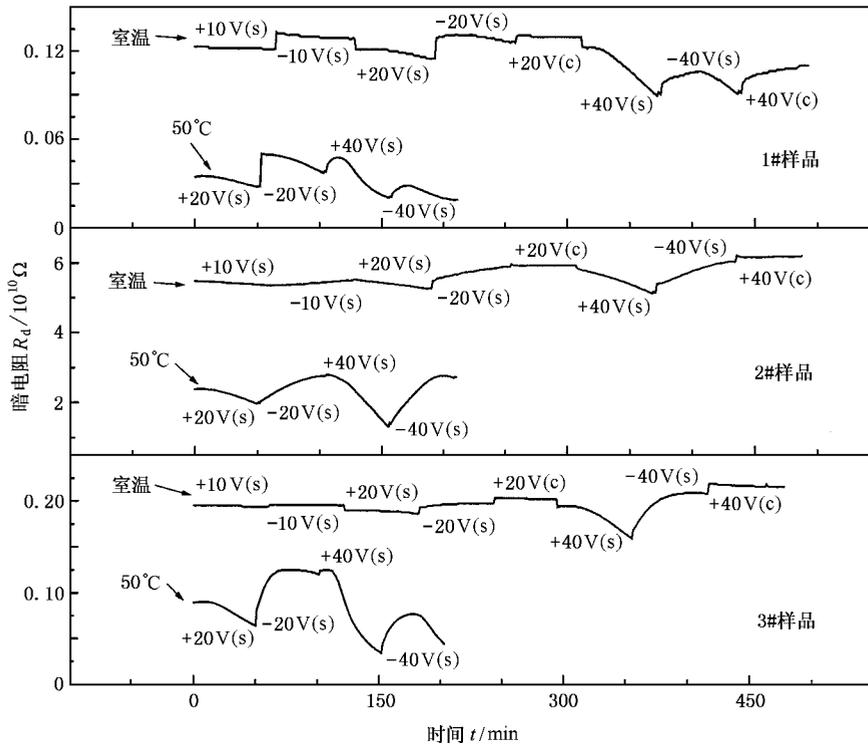


图 3 直流偏压下样品暗电阻随时间的变化关系

4. 分析与讨论

图 1 表明薄膜是一种非晶硅和硅晶粒两种结构相共存的材料. 根据反应源气体的成分看, 晶界中的主要成分是 $a\text{-Si}:\text{C}(\text{H})$. 两相界面和晶界内存在大量缺陷, 这些缺陷态能起复合中心和陷阱的作用, 是载流子的主要陷阱区. 随着结晶程度的降低和晶粒尺寸的减小, 存在于界面和晶粒之间的势垒数密度增大, 这会导致载流子迁移率的降低. 另一方面, 晶粒尺寸的减小也伴随着量子效应趋于明显, 可出现小晶粒大电导的量子现象. 在平均晶粒尺寸小于 5 nm 的纳米硅薄膜中, 该现象比较明显^[6,7]. 未掺杂微晶硅一般为弱 n 型, 能带不连续量主要落在价带上^[14,15]. 载流子在通过大量随机分布、起伏不平的势垒时主要有三种微观机制: 热发射、量子隧穿和通过非晶硅带尾定域态的跳跃传导, 它们与温度和 X_c

密切相关. 由于我们样品的晶界并非 $a\text{-Si}:\text{H}$, 而且相应势垒的高度和宽度并未确定, 因此难以像 $\mu\text{c-Si}:\text{H}$ 一样可凭 X_c 判断传导电流是否主要由隧穿电流组成^[10]. 我们认为在室温和 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下, 隧穿和热发射两种传导机制是并存的.

PPC 效应常见于掺杂单晶硅、调制掺杂多层膜或超晶格等材料中. 人们已经提出多种模型来解释他们的实验结果^[16-18]. 虽然具体情况各有差异, 但有一点似乎是可以肯定的, 即该效应总是存在于微结构不均匀的材料中. 因此, 可以根据基于不均匀性提出的内电场载流子分离模型来解释我们的实验结果. 平衡时两相界面附近存在内建电场, 当晶粒足够小时, 该电场可以耗尽整个晶粒. 光生电子和空穴在该电场的作用下将产生空间分离, 分别进入晶界和晶粒, 这将增加载流子浓度并降低势垒高度, 引起电导增大. 光照停止后, 系统将从准平衡态向平衡态弛豫, 一部分过剩载流子在晶粒内进行复

合,这是一个快过程,而被空间分离的另一部分载流子的复合受到势垒阻碍,是一个慢过程.复合速率降低意味着载流子寿命延长,所以暗电导将随时间缓慢恢复至 A 态水平. Juska 等^[19]的研究结果也表明,光照停止后低温沉积微晶硅的载流子浓度和迁移率都往小弛豫.在此恢复过程中,势垒的数量和高度对弛豫的快慢有决定性作用,因此 X_c 和晶粒都较小的 1# 样品由于较大的势垒密度,恢复速度较慢,PPC 效应比较明显.

为了解在偏压下材料暗电阻随时间的变化关系,首先必须排除仪器和电极电容效应的影响.上述实验方法中已经提到,通过标准电阻的校准,可以忽略仪器和线路电容的影响.对于加上电极的样品,其等效电路是 RC 并联,加上偏压后不应有长时间的充放电过程,而且电流也将随时间衰减,这显然与我们的实验结果相反.再者,电极下耗尽层或积累层的形成时间很短,即使是 a-Si:H 这样的高阻材料,它的介电弛豫时间 τ ($\tau = \epsilon/\sigma$, 其中 ϵ , σ 分别为介电常数和电导率)一般也只是微秒量级.因此,可以肯定图 3 的 R_d-t 关系来源于薄膜本身的变化.

在利用 GBT 模型研究小角度晶界多晶硅的一维输运问题时,已经表明在外加偏压下电子对晶界缺陷的填充增高了势垒^[20].这会引发电导减小,并且它也难以说明偏压反向后电导反方向变化以及重新升高的恢复过程.而对有些 a-Si:H 电导增加的现象^[21],可以通过陷阱俘获截面减小进行解释,但这也不能说明上述的恢复过程.所以,这两种说法都无法清楚地解释图 3 的 R_d-t 关系.其实,外加电场下由于材料不均匀造成等位面并不垂直于外电场的方向,存在垂直于外场方向的横向电场.在此电场驱动下,电子或空穴跨越势垒而发生空间分离,引起电荷在晶界和晶粒间的重新分布和空间电荷积累,使等位面逐步趋于与外电场垂直,缩短电流传导途径并减小横向散射.同时,载流子的空间分离和积累也提高了载流子寿命和空间电荷浓度,电导得到增大.在 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜中也有类似的报道^[22].由于电荷的迁移受到势垒、距离、陷阱和电场强度的限制,电导升高过程缓慢进行.撤去偏压后,空间分离的载流子将复合而使电导降低,但这也受到上述势垒等因素的限制,也是一个缓慢的变化过程.加上反向偏压时,反方向的横向电场加快了电导的恢复.若观察时间足够长,应能看到电导在下降过程之后又是缓慢的上升过程(如图 3 所示),因

为在反向电场的情况下,上述电导增加机制同样也是存在的.温度升高、偏压较大或材料电阻较小时,电荷迁移较为容易,电导的时间变化率增大,电导随时间的变化现象更为明显.

以上观点也能说明我们以前的一些实验结果.图 4 是在 50 °C, 10 V/s 和低于 10 Pa 的真空环境下,我们观察到的两个微晶硅薄膜样品在 480 min 的光照过程中光电导和暗电导的变化结果^[11].光强为 100 mW/cm²,每隔 30 min 测量一次电导率.从图 4 可以看出,两种电导都随光照时间延长而升高,最后趋于稳定.利用公式 $\sigma = \mu_n n e$ (σ 为电导率, μ_n 和 n 分别为电子迁移率和浓度, e 为电子电量)对图中数据进行分析,可以知道电导上升是载流子浓度和迁移率共同增大的结果.对于 a-Si:H,长时间光照往往会产生新的缺陷而使电导减小,但对于我们这些由 SiCl₄/H₂ 制备的微晶硅薄膜,可能是由于较高的 X_c 和 Cl 的参与,这个现象并没表现出来.在光照的同时加上偏压,由于以上提到的 PPC 和 R_d-t 变化机制,可以使电导反而提高.

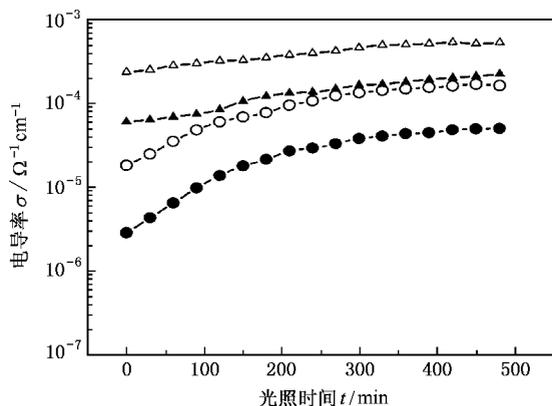


图 4 光照下微晶硅薄膜电导率随时间的变化关系 \triangle 和 \blacktriangle 分别代表 $R_H = 75\%$ 制备的微晶硅薄膜的光电导率和暗电导率, \circ 和 \bullet 分别代表 $R_H = 62.5\%$ 制备的微晶硅薄膜的光电导率和暗电导率

5. 结 论

由 SiCl₄/H₂ PECVD 方法制备的晶态体积比大于 70% 的微晶硅薄膜,经过短时间光照后,其暗电导随时间变化的规律显示了弱持久光电导效应.这些薄膜在加上直流偏压期间,暗电导随时间缓慢上升,偏压反向后,可出现暗电导先下降然后又重新上升的恢复过程.升高偏压和温度时变化更加明显.两相结

构的异质结势垒模型能较好地解释这些现象. 我们认为, 光照或外加电场作用下载流子的空间分离和重新分布以及势垒对载流子运动的阻碍是造成电导

缓慢变化的重要原因. 这些电导的变化现象有别于微结构改变引起的电导衰减行为.

- [1] Reppmann T , Sehrbrock B , Zahren C *et al* 2004 *Technical Digest of the International PVSEC-14* (Vol. 2) (Bangkok : Program Committee PVSEC-14) p1013
- [2] Niikura C , Kondo M , Matsuda A 2004 *Technical Digest of the International PVSEC-14* (Vol. 2) (Bangkok : Program Committee PVSEC-14) p1017
- [3] Xu Y Y , Kong G L , Zhang S B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1465 (in Chinese) [徐艳月、孔光临、张世斌等 2003 物理学报 **52** 1465]
- [4] John Y , Seto W 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 5247
- [5] Baccarani G , Ricco B 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 5565
- [6] Hu G Y , O 'Connell R F , He Y L *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 3945
- [7] He Y L , Yu M B , Hu G Y *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1636 (in Chinese) [何宇亮、余明斌、胡根友等 1997 物理学报 **46** 1636]
- [8] Overhof H , Otte M , Schmidtke M *et al* 1998 *J. Non-cryst. Solids* **227—230** 992
- [9] Ruff D , Mell H , Toth L *et al* 1998 *J. Non-cryst. Solids* **227—230** 1011
- [10] Liu F , Zhu M , Feng Y *et al* 2001 *Thin Solid Films* **395** 97
- [11] Zhu Z S , Lin X Y , Yu Y P *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3805 (in Chinese) [祝祖颂、林璇英、余云鹏等 2005 物理学报 **54** 3805]
- [12] Huang R , Lin X Y , Yu Y P *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1168
- [13] Zhang S B , Liao X B , An L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 (in Chinese) [张世斌、廖显伯、安 龙等 2002 物理学报 **51** 1811]
- [14] Sebastiani M , Digaspere L , Bittencourt C *et al* 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **377** 209
- [15] Mimura H , Hatanaka Y 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 326
- [16] Yu L S 1990 *Physics of Semiconductor Heterojunction* (Beijing : Science Press) (in Chinese) p276 [虞丽生 1990 半导体异质结物理(北京 : 科学出版社) 第 276 页]
- [17] Liu J , Feng L H 1993 *Thin Solid Films* **235** 76
- [18] Everitt B , Kakalios J 1991 *Phys. Rev. B* **43** 6820
- [19] Juska G , Nekrasas N , Genevicius K *et al* 2004 *Thin Solid Films* **451—452** 290
- [20] Matera H F 1987 *Defect Electronics in Semiconductors* (Beijing : Science Press) (in Chinese) p323 [马特瑞 H F 1987 半导体缺陷电子学(中译本) (北京 : 科学出版社) 第 323 页]
- [21] Han D X , Baugh J , Yue G Z *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7169
- [22] Ugur H 1986 *Phys. Rev. B* **34** 2576

Influence of light exposure and applied bias on the conductivity of microcrystalline silicon films at room temperature^{*}

Yu Yun-Peng[†] Lin Xuan-Ying Lin Shun-Hui Huang Rui

(Department of Physics ,Shantou University ,Shantou 515063 ,China)

(Received 21 June 2005 ; revised manuscript received 7 November 2005)

Abstract

Microcrystalline silicon films were deposited using the plasma enhanced chemical vapor phase deposition system and SiCl_4/H_2 gas source. We investigate the evolution of the dark conductivity of the fabricated films after a brief exposure to light or under DC bias. Raman spectra measurements indicate that the volume fractions of crystalline phase for all samples are over 70%. The measurement of dark resistance reveals the existence of weak persistent photoconductivity in our samples. Under DC electric field, it is found that the dark conductivity increases slowly with time and a restoration process occurs once the field is reversed. This behavior depends on the DC bias level and the measurement temperature and can be explained by a heterojunction barrier model. It is suggested that the spatial separation and redistribution of charge carriers under applied conditions and the potential barrier associated with inhomogeneity are responsible for the observed phenomena.

Keywords : microcrystalline silicon , conductivity , film

PACC : 7360J , 7280C , 7290

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028208).

[†] E-mail : ypyu@stu.edu.cn