

无定形硅锡合金薄膜特性的研究*

李长健 殷永柏 徐温元

(南开大学电子科学系)

1985年9月16日收到

用 SiH_4 和 SnCl_4 作源, 用 GD 工艺制备了无定形硅锡合金。随着锡含量的增加, 合金膜的光学带隙和光电导率均单调下降, 导电类型由 N 型变为 P 型。随着光学带隙的减小, 激活能先增加后减小, 室温暗电导率首先下降然后逐渐上升。

我们在 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 中掺入一定量的磷作为补偿。当磷的浓度达到某适当值时, 合金膜的光电导率可以增加 2—3 个数量级, 同时导电类型由 P 型又变为 N 型。

用恒定光电流法对 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 膜的低吸收系数区进行测量, 对测量结果进行了讨论。

以硅为基础材料的无定形合金薄膜如 $a\text{-SiGe:H}$ 和 $a\text{-SiSn:H}$, 由于其光学带隙小于 $a\text{-Si:H}$ 且可随组分不同而改变, 已成为制备串级无定形太阳电池的重要材料。这些材料的研究近年来颇受人们的重视^[1-3]。本文介绍的 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 薄膜材料是用 SnCl_4 作掺杂源以辉光放电方法制备的。我们测量了这个新材料的光电特性并对实验结果进行了讨论。

一、 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 薄膜的制备

用辉光放电方法制备无定形硅锡合金需要选择气态含锡化合物作为掺杂源。已有人选用了 SnH_4 和 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 作为锡掺杂源。用 SnH_4 可避免引入其他元素, 但它是不稳定化合物, 常温下即可自行分解。选用 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 制备的 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 的性能在一定程度上会受碳元素的影响。碳元素除可能增大局域态密度外, 还能使合金的光学带隙增大。我们是采用无水 SnCl_4 作锡的掺杂源。 SnCl_4 性能稳定、低毒易于保存。同时我们希望 Cl 元素有和 F 元素类似的补偿部分悬挂键的作用。 SnCl_4 在常温下为无色液体, 室温下的饱和蒸汽压为 20 托, 因而可用作实验条件下的气态掺杂源。

我们采用的是卧式平板电容耦合的辉光放电装置。制备 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 时的衬底温度为 50℃ 到 350℃, 射频功率为 5W。随着 SnCl_4 流量的加大, 薄膜中锡含量增加, 光学带隙下降。图 1 是合金光学带隙与锡含量的关系曲线。锡的含量由 X-650 型电子探针确定。从图 1 可以看出, 只需较少量的锡便可达到大幅度调制光学带隙的目的。这说明锡有较强的调制光学带隙的能力。

我们还测量了 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 的 X 射线衍射谱和电子探针微区分析。在光学带隙

* 本工作得到科学院基金资助

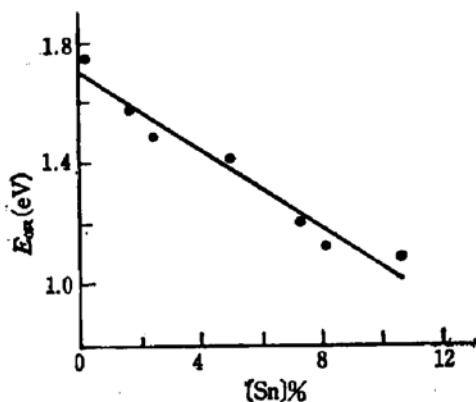


图1 合金膜光学带隙和锡含量的关系

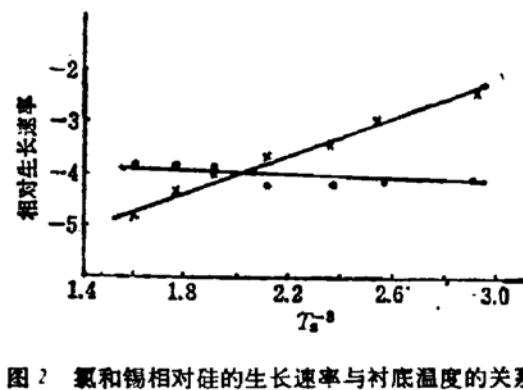


图2 氯和锡相对硅的生长速率与衬底温度的关系

× 氯 ● 锡

大于 1.2eV 的样品中没有找到有 β -Sn 存在的证据。表明锡元素在 a-SiSn(Cl, H) 中主要是和硅成键结合, 从而具有强的调制光学带隙的能力。已知溅射无定形硅锡合金中易有 β -Sn 形成, 且随着 β -Sn 成分的增加, 锡对光学带隙的调制能力减小。此外, 氢气氛可加剧溅射无定形硅锡合金中 β -Sn 的形成,^[3,4] 这种情况在辉光放电方法中受到抑制。

用 SnCl_4 作源不可避免地要引入 Cl 原子。虽然我们希望 Cl 有补偿部分悬挂键的作用, 但过多地掺入 Cl 一定会明显增加材料的无序程度, 增加局域态密度。为此, 我们研究了衬底温度对合金膜中氯和锡含量的影响。图 2 是氯和锡相对硅的含量的自然对数与衬底温度倒数的关系。衬底温度范围是 50°C 到 350°C。假定一种元素的生长激活特性与另一元素无关, 则相对含量正比于生长速率的比值。则图中氯和锡对应曲线的斜率就是氯、锡生长激活能对硅的生长激活能的差值。该曲线表明: 在较大的温度范围内, 氯的含量随温度升高而减小, 锡的含量则基本保持不变。因此, 适当增加衬底温度是抑制氯含量的可行方法。由此可见, 用 SnCl_4 作源制备的 a-SiSn(Cl, H) 可以通过适当的工艺方法改变锡在膜中的含量达到调制光学带隙的目的, 而同时又使膜中氯的含量保持较低浓度使之不影响材料的光电特性。考虑到 SnCl_4 稳定、低毒的特点, 加上我国目前尚无 SnH_4 和 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 的生产, 所以用无水 SnCl_4 作源是制备窄带隙硅锡合金的现实可行的方法。

二、a-SiSn(Cl, H) 的光电特性

图 3 是 a-SiSn(Cl, H) 薄膜的直流暗电导率和激活能随光学带隙而变化的曲线。随着光学带隙的减小暗电导率起初下降然后上升, 激活能先是增加而后减小。这说明, 随着锡含量的增加, a-SiSn(Cl, H) 的导电机制经历了由 N 型向 P 型的转变。我们对光学带隙为 1.2eV 的样品进行了热电动势的测量证明它确实是 P 型的。在 a-SiSn(Cl, H) 中由于硅和锡的键长不同, 由于可能存在锡偏离四配位状态以及结构上的不均匀性等等都会引起局域态。这些局域态很可能主要存在于带隙的下半部分, 从而使材料变为 P 型导电。

图 4 是 a-SiSn(Cl, H) 膜的光电导率与其光学带隙的关系。随着光学带隙的减小(锡含量增加) a-SiSn(Cl, H) 的光电导率起初很快下降然后趋于平缓。这是因为锡的

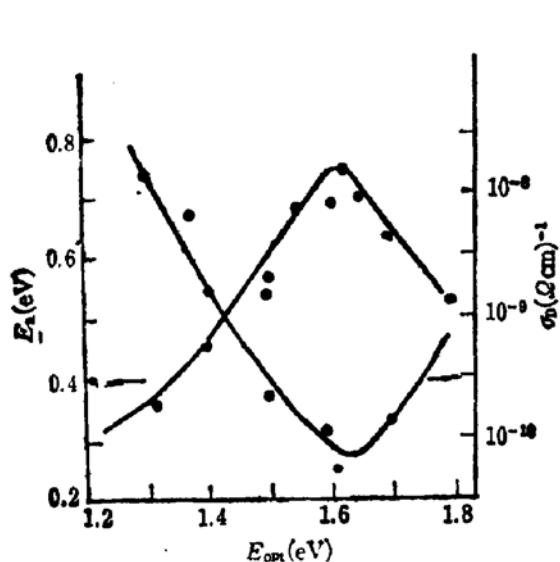


图 3 暗电导率和激活能与合金膜光学带隙的关系

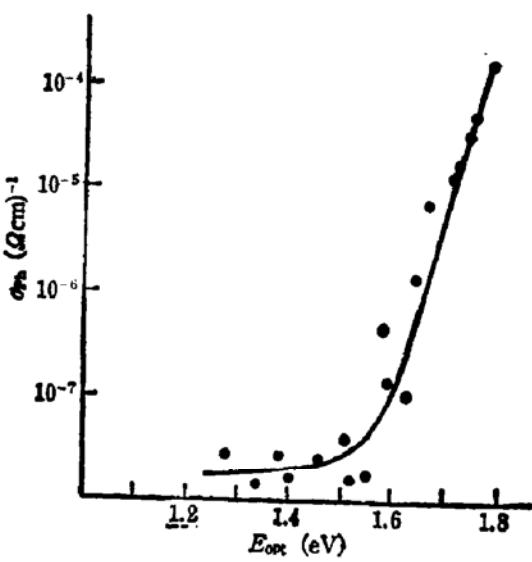


图 4 硅锡合金的光电导率与其光学带隙的关系

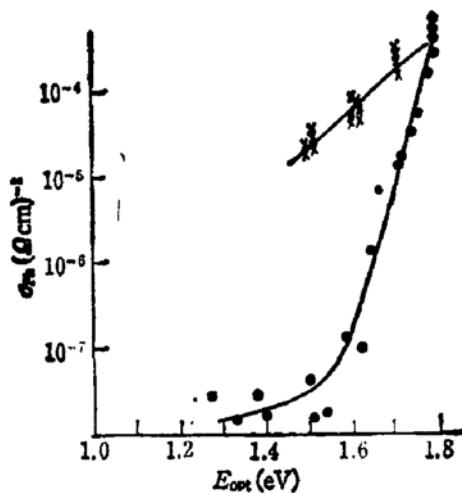


图 5 掺磷前后光电导的变化

× 掺磷样品 ● 未掺磷样品

掺入增大了材料的无序程度而使其光电导率下降。这是四面体配置的二元无定形合金材料的共同问题。锡含量越大无序程度越大，光电导率也就越小。图 4 中光电导率变化平坦区域的出现是由于合金材料的费米能级随锡含量的增加而向价带方向移动，这时空穴成为多数载流子。空穴光电导的增加使材料总的光电导率下降趋势得到缓和。

为了改善 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 的光电导特性，我们对其进行微量掺磷。我们测量了光学带隙为 1.5 eV 的 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 的光电导率、暗电导率和激活能随掺磷量增加而变化的关系。随着掺磷量的增加，光电导率逐渐上升 2—3 个数量级；暗电导率先下降然后上升；激活能则先上升而后下降。这说明掺磷补偿使合金膜的费米能级逐渐上升使电子又成为多数载流子。图 5 是 $a\text{-SiSn(Cl, H)}$ 样品适当掺磷前后的光电导与其光学带隙的关系。此图说明掺磷对恢复硅锡合金的光电导是有效的。

我们知道，半导体材料的光电导率的大小取决于光生载流子的复合过程。根据非平

衡统计理论分析这种复合过程与能隙中的状态被电子的占有情况密切相关^[5]。微量掺杂对光电导的影响就是通过改变能隙中状态的占有情况来实现的。前面曾经提到随着掺入 a-Si:H 中的锡量的增加其费米能级逐渐向价带边移近,使 a-SiSn(Cl, H) 材料逐渐转化为 P 型。本文第三节根据 a-SiSn(Cl, H) 光吸收谱说明掺锡和掺硼一样在 a-Si 中引入受主状态。这些受主状态的引入使能隙中类施主的正电中心密度变大(以保持整体电中性)。由于这些正电中心对光生电子有较大的复合截面使光生载流子的寿命减小使材料的光电导率明显下降。我们掺入微量磷作为施主中心,它将补偿由锡的掺入而引起的受主中心使费米能级向导带边移动,同时使能隙中的正电中心大大减少从而使材料的光电导得以恢复。磷作为施主中心的掺杂效率是较高的,微量磷便可提供足够的施主负电中心使材料的光电导得到可观的改善。与锡相比由磷引入的结构缺陷是很小的。

三、用恒定光电流方法测量硅锡合金的弱吸收系数

恒定光电流法是测量光电材料带隙内局域态光吸收系数的较为方便和直接的方法。Grimmeiss 和 Ledebo 在研究 AsGe 材料的深能级吸收谱时首先提出该方法^[6],后来由 M. Vanček 等人用于 a-Si:H 弱吸收系数的测量^[7]。此法能较好地研究吸收边和吸收边以下的吸收区域。通常认为指数式下降的光吸收边对应于指数式带尾到扩展态的吸收跃迁。图 6 是我们用恒定光电流法测量的 a-Si:H 和 a-SiSn(Cl, H) 材料的吸收系数谱。为避免表面状态的干扰测量样品采用夹心结构。图中吸收系数较高的区域是指数吸收边,其吸收系数与光子能量的关系为

$$\alpha \sim \exp(h\nu/E_t). \quad (1)$$

它对应的指数型带尾态密度为

$$N(E) \sim \exp(h\nu/E_t). \quad (2)$$

式中 E_t 为与带尾结构有关的参量。从图 6 可以看出,随着锡含量的增加(光学带隙减小,费米能级下移)指数吸收边的斜率变小。这和在 a-Si:H 中掺硼的情况是类似的。我们认为,两者的类似表明掺锡和掺硼一样产生受主态。

对指数吸收区以下的弱吸收区的解释存在困难,我们认为这部分吸收对应于带隙内的局域态到扩展态的吸收跃迁。可以认为该区的吸收系数越大,局域态密度越高。W. B. Jackson 认为材料的悬挂键态密度与该区域扣除指数区下延部分后的吸收系数积分面积成正比,并给出悬挂键态密度的积分表达式^[8,9]

$$N_s = 7.9 \times 10^{15} \int [\alpha - \alpha_0 \exp(h\nu/E_t)] d(h\nu). \quad (3)$$

由此我们估计出 a-Si:H 的悬挂键密度是 $1 \times 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$; 光学带隙为 1.5 eV 的 a-

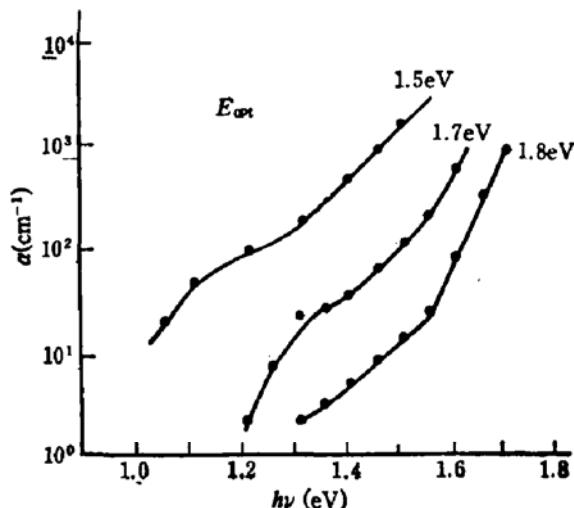


图 6 a-Si:H 和 a-SiSn(Cl, H) 的光吸收系数谱

$\text{SiSn}(\text{Cl}, \text{H})$ 的悬挂键态密度为 $2 \times 10^{17} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

四、结 论

我们的实验和分析表明, 无水 SnCl_4 是制备无定形硅锡合金的有效的气态源。它和 SnH_4 及 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 一样可以由流量的大小控制合金膜中锡的含量从而达到调制合金膜的光学带隙的目的。随着膜中锡含量的增加样品的光学带隙和光电导率都下降。光电导率的下降是由于隙态密度的增加和费米能级向价带的移动使能隙中正电中心密度变大。

为改善无定形硅锡合金的光电导性, 我们进行掺磷实验。结果表明, 适当掺磷可使合金膜的光电导率增加 2—3 个数量级。这是由于磷作为施主中心使能隙中的正电中心大大减小所造成的。

用恒定光电流方法测量了硅锡合金的弱吸收系数谱, 证明掺锡和掺硼一样都使弱吸收系数明显增加, 表明掺锡和掺硼一样会在材料中引入受主状态。

无定形硅锡合金作为窄带隙材料和硅锗合金一起正被广泛深入地研究。随着串级电池的研究工作的进展和成功这些窄带隙合金将有愈来愈重要的实用价值。

参 考 文 献

- [1] B. V. Roederm, D. K. Paul, J. Blake, R. W. Collins, G. Moddel and W. Paul, *Phys. Rev.*, **B25**, 7678 (1982).
- [2] H. Itozaki, N. Fuzita, T. Igarashi and H. Hitotsuyanagi, *J. Non-Cryst. Solids*, **59—60**, 589(1983).
- [3] D. L. Williamson, *J. Appl. Phys.*, **55**, 2816(1984).
- [4] K. M. Jones, D. L. Williamson and B. G. Yacobi, *J. Appl. Phys.*, **56**, 1220(1984).
- [5] 方俊鑫、陆栋, 固体物理学(下册), 432, 上海科学技术出版社 (1981).
- [6] H. G. Grimmeiss and L. A. Lebedev, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2155(1975).
- [7] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík and A. Tříška, *Solid State Commun.*, **39**, 1199(1981).
- [8] W. B. Jackson and N. M. Amer, *Phys. Rev.*, **B25**, 5559(1982).
- [9] W. B. Jackson, D. K. Biegelsen, R. T. Nemanich and J. C. Knight, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 105(1983).

Research on the Characteristics of Amorphous Silicon-Tin Alloy

Li Changjian, Yin Yonbai and Xu Wenyuan

(Department of Electronic Science, Nankai University)

Abstract

A new type of amorphous silicon-tin alloy has been deposited by GD technique using SiH_4 and SnCl_4 mixture. The optical gap and the photoconductivity of the a-SiSn (Cl, H) alloy decrease monotonically with the increase of Sn content in the films and the predominant conduction mechanism changes from N to P type. As the optical gap decreases the activation energy increases at the initial state and then decreases, the room temperature dark conductivity decreases at first and then increases steadily.

We have doped some quantity of phosphor for compensation into a-SiSn(Cl, H) alloy. As the P concentration increases to a suitable quantity, the photoconductivity of the alloy enhances 2—3 orders of magnitude and the conduction mechanism changes from P to N type.

The low absorption coefficient region of the a-SiSn(Cl, H) films have been measured by constant photocurrent method, and the result has been discussed.