

# GD 非晶硅中氧、氮对其光电特性的影响

徐温元 孙钟林 王宗畔 李德林

(南开大学物理系)

1981年6月1日收到

## 提 要

研究了以氧、氮或它们的混合气体作为掺杂材料所制备的 a-Si 薄膜，并分析了掺杂后对其光电特性的影响。在我们的实验室中，不掺杂的样品是高阻和低光电导的，然而在 GD 制备过程中引入适量的氧或氮，可使其暗电导和光电导发生很大变化，在合适的条件下，其典型值可分别增加七个和四个数量级。文中给出了暗电导、光电导与掺杂量的关系；不同掺杂材料的电导激活能；红外吸收谱和隙态密度分布曲线等。文章最后对结果作了推测性的讨论。并认为，在 GD 法制备非晶硅薄膜过程中，微量的氧和氮是导致材料光电特性分散的一个重要因素。

## 一、引言

用 GD 法制备的非晶硅薄膜具有很好的光电特性，因此近年来受到极大关注。这种方法制备的材料隙态密度较低，在带隙中部仅有  $10^{16}$ — $10^{17} \text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$  数量级<sup>[1]</sup>，从而易于实现有效掺杂。这方面的工作已为许多研究集体所报道<sup>[2,3]</sup>。但是对于 GD 法 a-Si 中微量氧<sup>[4]</sup>和氮的影响迄今尚不清楚。

在我们实验中，用 GD 法制备的未掺杂 a-Si 的材料是高阻和低光电导的。但是在制备过程中分别引入适量的氧和氮或它们的混合气体，均可使其暗电导  $\sigma_d$  和光电导  $\sigma_{ph}$  发生很大变化。典型的样品，可使  $\sigma_d$  和  $\sigma_{ph}$  分别改变七个和四个数量级。实验结果表明，含氧 a-Si 材料的电导激活能与未掺样品基本一致，而含氧样品的隙态密度稍低于未掺样品。对非晶硅中的氧，有人认为可改变其电学特性<sup>[5]</sup>。我们的实验结果也进一步表明，非晶硅中的氧不仅能使缺陷态密度有所下降，从而提高了载流子复合寿命，而且也有可能提高载流子迁移率。

## 二、实 验

在材料制备中，为了避免使掺杂气体在未达到反应区之前即与硅烷发生作用，为掺杂气体引入了另外一个气体通路，并严格防止系统漏气，且以精细针阀来控制掺杂气体与硅烷的流量比  $r$ ，此处

$$r = x/\text{SiH}_4 + \text{Ar.}$$

其中  $x$  代表掺杂气体  $O_2$ 、 $N_2$  或  $O_2/N_2$  混合气体。我们粗略地估计引入反应器的掺杂气体约有 25% 能参与反应。一般作电学测量的膜厚约为  $1\mu m$ ，衬底温度选在  $210^\circ C$ — $330^\circ C$  之间。用 Al 和 Au 作成共平面条形电极，间距约为  $1mm$  左右。用以测量红外吸收谱的 a-Si 是生长在双面抛光的高阻单晶硅上，膜厚约为  $5$ — $7\mu m$ 。场效应测量样品是将 a-Si 生长在以石英片或单晶硅片为衬底的  $SiO_2$  薄膜上，氧化层的厚度约在  $0.5$ — $1\mu m$ ，源漏电极间距为  $0.4$ — $0.5mm$ ，源漏电压不超过  $5V$ 。其测量条件将另文讨论。

### 三、结果与讨论

#### 1. 电学特性

以掺杂流量比  $\gamma$  为变量，研究  $\sigma_d$  和  $\sigma_{ph}$  与  $\gamma$  的关系。从图 1 中可以明显地看出，在掺杂的开始阶段  $\sigma_d$  和  $\sigma_{ph}$  首先呈指数增长，当  $\gamma$  处于 A-A' 范围、显示出有最大掺杂效果。而当  $\gamma$  超过 A' 后  $\sigma_d$ 、 $\sigma_{ph}$  急剧下降。这一规律表明，引入掺杂量的多少是一个关键因素。过量的氧和氮有可能在 a-Si 网络中产生局域化的结构变化。

为了检验衬底温度  $T_s$  对  $\sigma_d$  的影响程度，我们以  $T_s$  为变量分别制备了以下三类样品，即未掺杂、掺氧和掺氮样品。图 2 给出的实验结果表明，仅有掺氧的样品其暗电导才随  $T_s$  的升高有明显增加。而其他两类样品基本不随  $T_s$  变化。样品经热电动势测量表明均为 n 型。

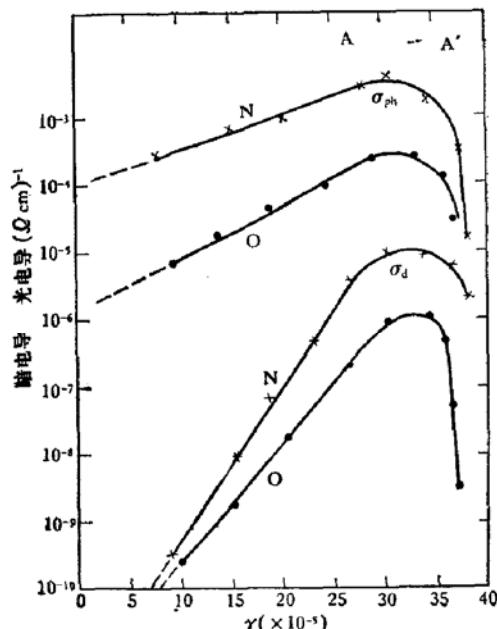


图 1  $\sigma_d$ 、 $\sigma_p$  与  $\gamma$  关系  $T_s = 270^\circ C$   
制备室温下测量

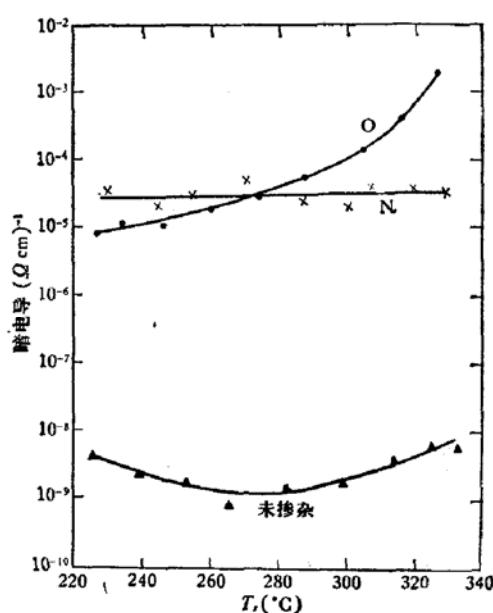


图 2  $\sigma_d$  与  $T_s$  的关系在  $\gamma=30$  制备室  
温下测量

为了表现掺杂效果，我们选择合适的  $\gamma$  和  $T_s$ ，在其他生长条件不变的情况下，又另外获得了四个典型样品，其典型参数列于表 1。

我们对比了三种材料的电导激活能，图 3 分别给出未掺杂样品 B、掺氧样品 C、掺氮样品 D 的  $\sigma_d$  与  $1/T$  关系。从中可以看出，掺氧的与未掺的一样，其电导激活能均为 0.64

eV, 而掺氮样品为 0.32eV, 这说明在 a-Si 中引入适量的氧并没有在带隙中引起新的隙态, 而掺氮则不同, 它引入一新的隙态。

表 1 样品的典型参数

样品 \ 参数	$T_s$ (°C)	$\gamma$	$\sigma_d(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$\sigma_{ph}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
未掺	270	0	$6.2 \times 10^{-11}$	$3.8 \times 10^{-9}$
N <sub>2</sub>	270	$32 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-3}$
O <sub>2</sub>	330	$30 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-9}$	$6.0 \times 10^{-3}$
(O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	300	—	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-3}$

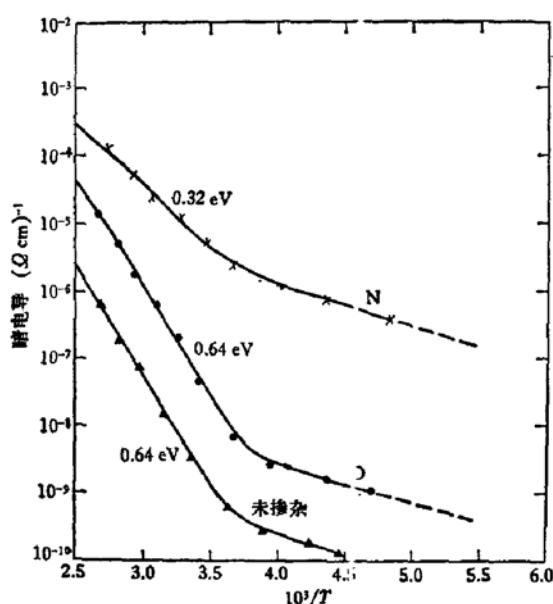


图 3  $\sigma_d$  与  $1/T$  关系在  $\gamma \sim 30$ ,  $T_s = 270^\circ\text{C}$  条件下制备。  
未掺杂样品为 B

## 2. 红外光谱

为了判断是否实现了预期的掺杂, 以及掺杂所引起的键结构变化, 我们测量了有关样

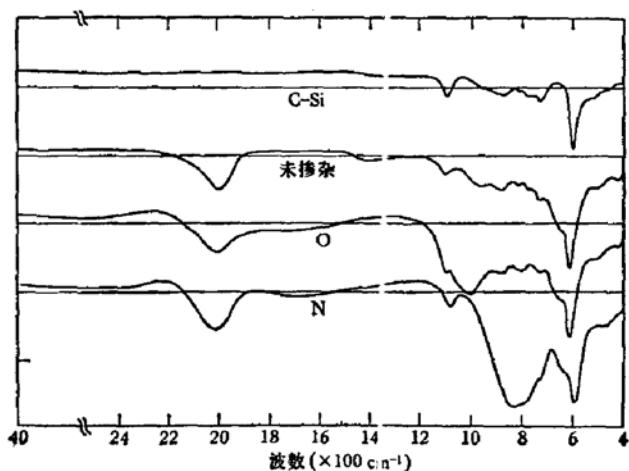


图 4 各种样品红外谱比较

品的红外谱。图4给出了几种样品的对比结果，样品都是在  $T_s = 270^\circ\text{C}$  和有效掺杂条件下  $\gamma = 30$  所获得的。从图4中可以看出，含氧样品在波数  $1100\text{cm}^{-1}$  处有比 c-Si 大的特征峰。通常认为此峰应归属 Si-O 键模的贡献，与 c-Si 相应峰比较，估计 a-Si 中的氧量在 0.001% 范围。掺氮样品在波数  $820-860\text{cm}^{-1}$  处有明显的峰出现，它应归属 Si-N 键模的贡献。而所有三种 a-Si 膜中，在波数  $2000-2100\text{cm}^{-1}$  处的峰均系 SiH 和 SiH<sub>2</sub> 键模的贡献。上述实验结果表明，微量的掺杂气体确实引起了相应的键结构变化。

为了观察  $T_s$  对引入氧量的影响，我们测量了两种不同衬底温度而相同  $\gamma = 30$  的样品。如图5所示，衬底温度  $T_s$  高的样品比  $T_s$  低的有更多的氧存在于膜内，而相应的氢含量则恰好相反。这可由  $T_s = 330^\circ\text{C}$  的样品在  $2000-2100\text{cm}^{-1}$  峰的收缩得以证实。

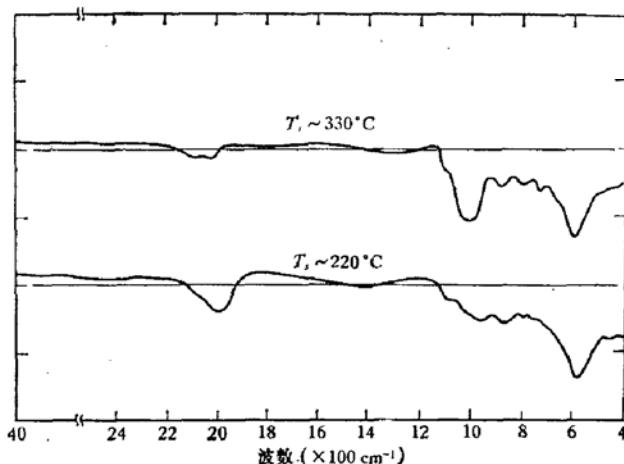


图5 不同  $T_s$  下制备的 a-Si:H:O 红外谱

### 3. 场效应测量

为了进一步了解氧或氮引入 a-Si 网络中对带隙中部隙态的影响，我们还测量了样品

*B*、*C*、*D* 三者的隙态密度分布。从图6中可以看出，掺氧样品与未掺样品相比，在隙态密度上不仅没有增加，而且在带隙中部反而还要低一些。这说明氧可以补偿一些缺陷态。而掺氮样品隙态密度则较高。

根据上述实验结果，我们作如下推测：

(1) 高  $T_s$  生长的掺氧 a-Si 含有较多的氧，这可能是由于膜内氢量减少，悬键增多，从而使氧有更多的机会在网络中形成桥连氧的缘故；

(2) 适量氧或 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体的引入，不仅可以降低缺陷态密度，从而增加载流子的复合寿命，而且也有很大的可

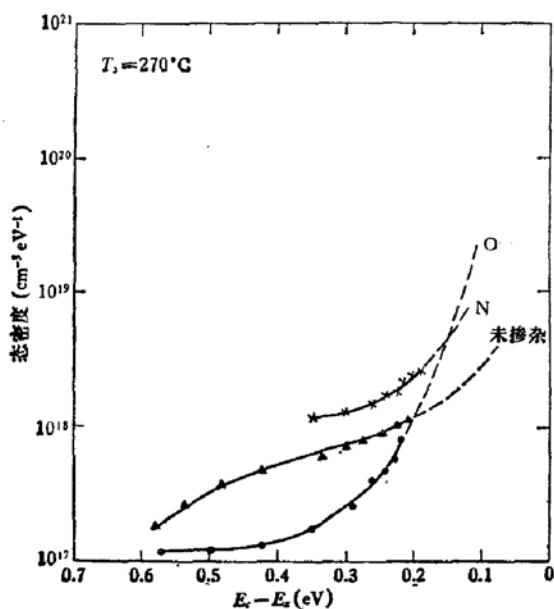


图6 隙态密度分布曲线

能是由于桥连氧的存在而增加了载流子的迁移率。至于迁移率对其暗电导的提高有多大贡献,还有待进一步研究。氮的引入则与氧不同,主要表现引入新的隙态。

(3) 过量氧或氮的引入,可能在 a-Si 网络中产生局部范围内的新结构,诸如出现局部的  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等,因而使材料的  $\sigma_a$  和  $\sigma_{ph}$  产生急剧下降。

综上所述,我们认为,微量的氧或氮掺入 a-Si 网络之中会明显地影响其光电特性,所以在 a-Si 薄膜制备过程中,对此严加控制是具有实际意义的。以往我们用 GD 法制备的 a-Si,其性质重复性较差,估计与无意地引入微量气体有关,对此应给予必要的注意。

### 参 考 文 献

- [1] W. E. Spear and P. G. Lecomber, *Phil. Mag.*, 33, 935 (1976).
- [2] A. Madan, P. G. Lecomber and W. E. Spear, *J. Non-cryst. Solid*, 11, 219 (1976).
- [3] D. E. Carlson and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 671 (1976).
- [4] J. C. Knights, R. A. Street, and G. Lucovsky, *J. Non-cryst. Solid*, 35—36, 279 (1980).
- [5] M. A. Paesier, D. A. Anderson, E. E. Freeman and G. Moddel, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 1492 (1978).

## Influence of Introduced Oxygen or Nitrogen on Dark Conductivity and Photoconductivity of GD a-Si

Xu Wenyuan, Sun Zhonglin, Wang Zongpan and Li Delin

(Department of Physics, Nankai University)

### Abstract

The a-Si films prepared by doping with  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  or their mixed gases are studied and the effect of doping on their photoelectric characteristics is analyzed. The amorphous silicon films prepared by glow discharge in undoping condition in our laboratory generally gave low dark conductivity  $\sigma_a$  and photoconductivity  $\sigma_{ph}$  at room temperature. However a conspicuous enhancements of  $\sigma_a$  and  $\sigma_{ph}$  of a-Si for 7 and 4 orders of magnitude respectively were found by inducing a suitable amount of  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ . The relation of  $\sigma_a$ ,  $\sigma_{ph}$  with the amount of  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  doped and the conductive activation energy of samples doped by different gases were given. The infrared spectra and field effect measurements of these a-Si films were made. According to the above measurement results, we may make the following conjecture: the oxygen atoms in the a-Si films is bridged with silicon, the bridged O not only decreases the number of defects, but also increases the mobility of carriers. Then the microquantities of O, N in the GD a-Si films are the important factors which bring about the dispersed parameters of a-Si films.