

a-Si:H 中磷掺杂机理的探讨

吴宗焱 沈月华 叶雅谷

祁明维 白国仁

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

(中国科学院上海冶金研究所)

1982年12月23日收到

在用磷掺杂 a-Si:H 时,我们发现随掺杂量的增加, a-Si(P):H 的直流暗电导 σ_D 先是增大,在 $P/Si \approx 10^{-3}$ 时达最大值,为 $10^{-2}(\Omega\text{-cm})^{-1}$ 左右. 继续的掺杂反而使 σ_D 下降. 相应地,激活能 E_a 先是减小,在 $P/Si \approx 10^{-3}$ 时呈最小,约 0.2eV, 然后复而增大,如图 1 所示. 这与单晶硅不一样的现象——磷在轻掺杂时有明显的掺杂作用而在“重掺杂”时失却掺杂作用——引起我们探讨非晶硅掺杂机制的兴趣.

为此,用辉光放电法在高纯单晶硅片上制备一系列掺杂程度不一的 a-Si 样品,测红外吸收谱,看其随掺杂程度的变动. 在此须提及,虽同是辉光放电法,但我们没有用 Dundee 大学的 pH_3 为掺杂剂的方法. 我们建立一种新的掺杂方法,即利用升华或汽化

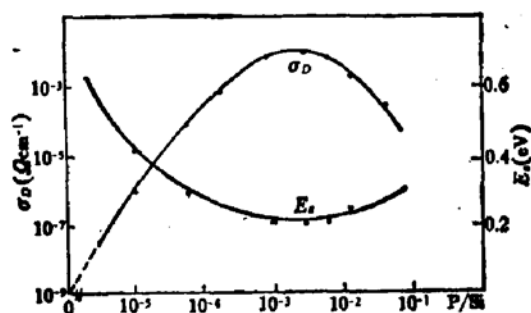


图1 a-Si(p):H 之 σ_D, E_a 与 P/Si 关系

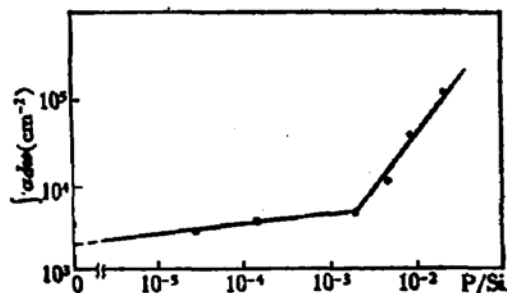


图3 $490-471\text{cm}^{-1}$ 带积分吸收随掺杂量的变化

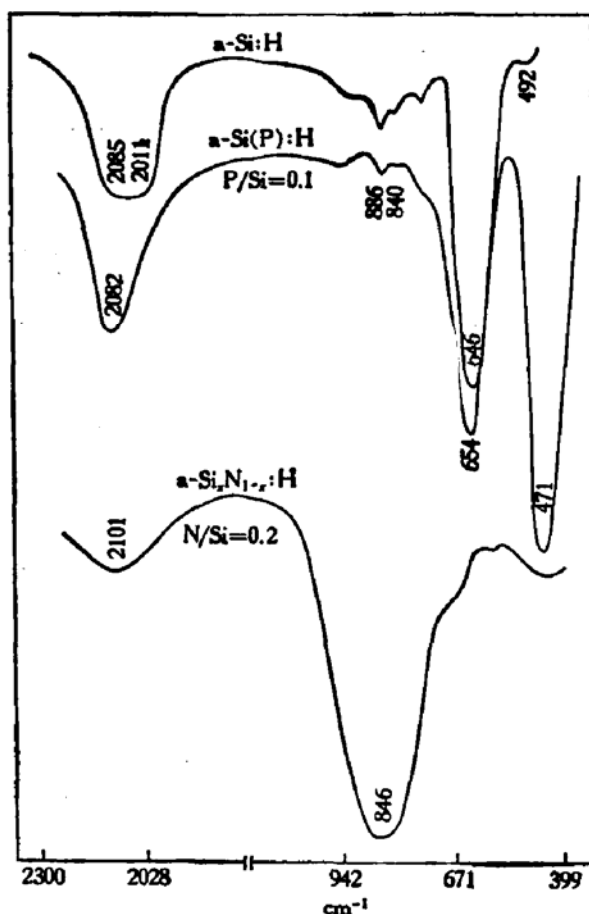


图2 a-Si:H, a-Si(P):H, a-Si_xN_{1-x}:H 红外吸收谱

现象将掺杂元素散布到辉光放电反应室中与 SiH_4 混合、分解、沉积到底材上去。用这新方法,不仅大大减少了实验的毒性,更主要的是 a-Si:H 可用磷和其他各种元素来掺杂。

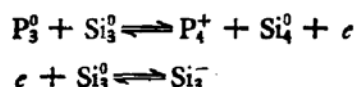
图 2 是未掺杂 a-Si:H 及“重掺杂” a-Si(P):H 的红外吸收谱。未掺杂 a-Si:H 在 492cm^{-1} 有一硅的 TO 带。随着磷的掺入此带逐步向低能方向移动: P/Si 从 10^{-5} 增至 10^{-3} 时,从 492cm^{-1} 移至 488cm^{-1} ; 当 P/Si 大于 10^{-3} 时,峰随掺杂浓度增加而明显移动,当 $\text{P/Si} = 3 \times 10^{-3}$ 时,上述带已移到 471cm^{-1} 。与此同时,带的积分吸收 $\int \alpha(\omega) d\omega$ 在 $\text{P/Si} < 10^{-3}$ 时随掺杂的增加而缓慢增大; 当 $\text{P/Si} > 10^{-3}$, 积分吸收迅速增大。在 $\text{P/Si} = 3 \times 10^{-3}$ 处有一拐点。见图 3。

上述现象难于用杂质诱导加强的 Si 的 TO 带来解释^[1]。为反证之,用氮代替磷掺入 a-Si 中。氮原子半径小,电负性更大,诱导作用理应更强,对应的 TO 带之积分吸收也应更大。但结果如图 2 最下面的红外吸收谱所示,对应的 TO 带大大削弱,与未掺杂相仿。在 846cm^{-1} 处出现一极强的宽吸收带,对应于 NSi_3 组态。

对于上述 $\text{P/Si} > 10^{-3}$ 后出现的带的明显位移,积分吸收的迅速增大等现象,我们认为 是 P-Si 成键的缘故。磷原子量稍大于硅,在硅网络中它形成负质量缺陷,反之,在 无定形磷中如硅替代磷原子则形成正质量缺陷,故 P-Si 振动频率介于 a-Si 之 Si-Si, a-P 之 P-P 频率之间。前者如周知在 490cm^{-1} 处,后者位于 466cm^{-1} ^[2]。参考有机物中 P-Si 振动频率,如 $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ 在 455cm^{-1} 处^[3], 我们认为 471cm^{-1} 强吸收带是 a-Si(P):H 中 PSi_3 组态的 P-Si 振动。该组态在 $\text{P/Si} > 10^{-3}$ 条件下大量生成。此处需强调一下, PSi_3 组态中磷原子处于三配位,外壳有 8 电子,无掺杂效应。

$$\text{根据} \quad \alpha(\omega) = \frac{2\pi^2 D e^2}{nc} |x(0)|^2 g(\omega)$$

此处 D 为三配位磷产生的缺陷态密度(其余符号同[4]),并对照图 3 不难发现轻掺杂时 D 与 $[\text{P/Si}]^r$ ($r < \frac{1}{2}$) 呈正比;“重掺杂”时 D 与 P/Si 呈正比,斜率几乎为 1。这表明“重掺杂”下磷原子绝大多数为三配位无掺杂效应;轻掺杂条件下三配位磷不易存在。我们用下式说明:



合并之, $\text{P}_3^0 + 2\text{Si}_3^0 \rightleftharpoons \text{P}_4^+ + \text{Si}_4^0 + \text{Si}_3^-$

虽然 Si_3^0 中 Si 是电中性,但它外层只有七电子。8-N 规则使之有倾向获得另一电子成为稳定的 8 电子壳层。磷原子补偿 Si_3^0 而进入四配位,其离解的电子又可被另一 Si_3^0 俘获,这样随 Si_3^0 的不断补偿, E_F 被推向上,产生了 a-Si 的掺杂效应。

根据上述反应式可讨论几个问题。一是如果所有悬键都补偿掉了,那么磷原子就要进入三配位状态,于是将有两现象。其一,磷的掺杂效率或者 471cm^{-1} 积分吸收随掺杂程度的变化应有一突变,从某一点起三配位磷将大量生成。这正是图 3 表示的情况。另一现象是 $\text{P/Si} > 10^{-3}$ 后继续掺杂会使 σ_D 下降而不是升高。原因是四配位磷不继续增加而三配位磷却不断生成,随此缺陷态密度的增大 E_F 被拉下。这也被观察到并表示在图 1 中。第二讨论掺杂效率与 P/Si 的关系。由质量作用定律:

$$\frac{[P_1^+][Si_4^0][Si_3^-]}{[P_3^0][Si_3^0]^2} = K$$

其中 $[Si_4^0]$ 不受反应影响, 视为常量 $[Si_3^-] = [P_1^+]$, $[P_3^0]$ 是所有三配位磷:

$$\frac{[P_1^+]^2}{[P_3^0]} = k[Si_3^0]^2.$$

于是掺杂效率 $[P_1^+]/[P_3^0]$ 与 $[Si_3^0]/[P_3^0]^{\frac{1}{2}}$ 呈正比. 根据红外吸收谱中 Si-H 在 640 cm^{-1} 带的积分吸收可知磷的掺入会降低材料中氢含量, 由 ESR 试验可知产生的悬键又随即补偿掉. 这样 $[P_1^+]/[P_3^0]$ 与 $[P_3^0]^{-\gamma}$ ($\gamma < \frac{1}{2}$) 呈正比, 于是 471 cm^{-1} 带积分吸收与 P/Si 关系在对数坐标上体现为一条斜率为 γ 的直线. 这是图 3 中轻掺杂范围内 $\int \alpha d\omega$ 与 P/Si 的关系.

简言之, 通过红外吸收谱的研究证明了三配位磷在 a-Si(P):H 中的存在及其对材料电导的影响, 并讨论了磷的掺杂机制和现象. 本工作承蒙闵嗣桂先生指导谨表谢意.

参 考 文 献

- [1] Shen, *Phys. Rev. B* **24**, 5322 (1980).
- [2] B. V. Shanabrook, *Phys. Rev. B* **24**, 4771 (1981).
- [3] G. Davison, *Spectrochimica Acta*, **22**, 67 (1966).
- [4] R. G. Dawbar, *Proc. Phys. Soc.*, **81**, 453 (1963).

An Investigation of P-Doping Mechanism in a-Si:H

Wu Zongyan, Shen Yuehua, Ye Yagu

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Qi Mingwei and Bai Guoren

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

A GD method to dope a-si with P as well as other elements is mentioned.

Infrared spectra show an obvious shift of 490 cm^{-1} band towards 471 cm^{-1} in heavily P-doped a-Si and show an augment of the band integrated absorption, which could be explained as the generation of PSi_3 . This can be further proved by the infrared spectrum of N-doped a-Si.

A reaction is proposed to explain the mechanism of P-doping in a-Si:H.