

稀释气体对 GD 淀积 a-Si:H 膜的光电性质的影响

马洪磊 曹宝成 李淑英 陆大荣

(山东大学物理系)

1983年10月4日收到

本文研究了用氦和氢作为硅烷的稀释气体对 GD 淀积的 a-Si:H 膜的光电性质的影响。测量了用两种稀释气体 GD 淀积的 a-Si:H 膜的光电导、光学带隙、红外吸收和光致发光。实验结果表明用氦稀释硅烷 GD 淀积的 a-Si:H 膜有更低的缺陷态密度,是一种廉价薄膜太阳能电池可供选择的基本材料。

一、引 言

1975年 Spear 等人用辉光放电 (GD) 分解硅烷技术首先实现了非晶硅的掺杂效应, a-Si:H 作为低成本薄膜太阳能电池的基本材料而引起人们的注意,由此开始的以太阳能利用为背景的非晶态半导体的研究热潮至今方兴未艾。为了提高 a-Si:H 太阳能电池的转换效率,使材料的性能参数最佳化已成为当前一个重要的研究课题。不同作者的各类实验结果表明,从电学观点看,最佳材料都是在低放电功率密度下由等离子体分解纯硅烷制备的。但是分解纯硅烷淀积速率太慢,不可能获得实际应用。一般说来,增加放电功率可以获得较高的淀积速率,但对于纯硅烷却能导致迅速的气相反应,结果形成 SiH_4 粉末,使薄膜性质变坏。为了获得较高的淀积速率而又避免这种有害的反应,通常在辉光放电等离子体系统中用氦或氢稀释硅烷^[1,2]。

Knights 等人^[3]系统地研究了惰性气体稀释硅烷对 GD 淀积 a-Si:H 薄膜性质的影响。他们通过电子自旋共振、光吸收系数、光致发光和红外吸收测量确定,在惰性气体中氦对 a-Si:H 膜的有害影响最小,用 He/SiH_4 混合气体 GD 淀积的 a-Si:H 膜电子自旋密度最小,光致发光强度最强,光吸收系数最大。而用 Ar/SiH_4 混合气体 GD 淀积的 a-Si:H 膜产生较高的与膜中的微结构相联系的缺陷密度。本文主要研究用氦和氢作为硅烷稀释气体对 GD 淀积 a-Si:H 膜光电性质的影响。为此,我们给出在相同条件下制备的两种样品的光电性质的测量结果。为便于叙述起见,我们用 a-Si:H (He) 和 a-Si:H 分别表示用氦和氢作稀释气体 GD 淀积的 a-Si:H 膜。

二、实验与结果

1. 样品的制备

制备样品所用的设备是频率为 11MHz 的电容耦合系统^[4],反应室用 $\phi = 85\text{mm}$ 的

石英管做成, 上下电极 $\phi = 60\text{mm}$ 的不锈钢板, 加热器可使整个衬底温度基本均匀. 反应气体分别为 $\text{He}/\text{SiH}_4 + \text{He} = 1/10$ 和 $\text{H}_2/\text{SiH}_4 + \text{H}_2 = 1/10$ 的混合气体. 衬底为 $2 \times 2\text{cm}^2$ 的石英片. 反应室预抽真空到 $\sim 10^{-2}$ 托, 同时加热衬底到 $T_s = 280^\circ\text{C}$. 然后通入反应气体, 其流量为 $1800\text{ml}/\text{min}$, 反应室气体压强保持在 2 托左右.

2. 光电导

a-Si:H(He) 膜的暗电导 σ_D 和光电导 σ_{ph} 随衬底温度 T_s 的变化示于图 1. 可以看到, 在 230°C 到 320°C 范围内样品有显著的光电导响应, 在模拟 AM1 条件下测得的光

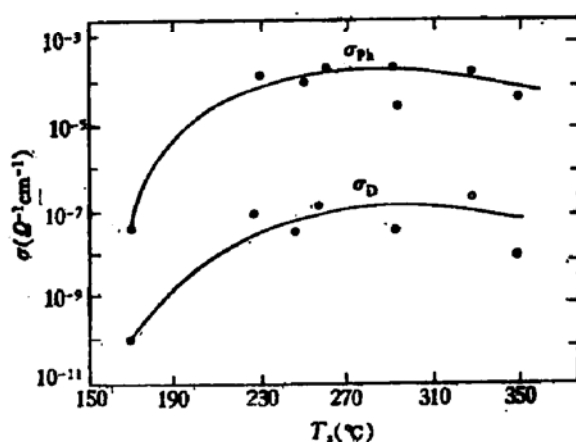


图 1 a-Si:H(He) 膜的 σ_{ph} 和 σ_D 与 T_s 的关系

电导 $\sigma_{ph} \approx 4 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sigma_{ph}/\sigma_D \geq 10^3$, σ_{ph} 和 σ_D 随 T_s 几乎没有变化而达到一个饱和值. 大量的研究工作表明 a-Si:H 膜的 σ_{ph} 和 σ_D 对衬底温度有明显的依赖关系, 在 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 左右, σ_{ph} 和 σ_D 达到一个极大值^[4,5]. 我们制备的 a-Si:H 膜一般在 AM1 条件下测得 $\sigma_{ph} \approx (2-3) \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sigma_{ph}/\sigma_p > 10^3$.

3. 光学带隙

用分光光度计测量了 a-Si:H (He) 和 a-Si:H 膜的光吸收系数, 结果表示在图 2. 通常定义光吸收系数达到 10^4cm^{-1} 时对应的光子能量为 E_{04} ^[3]. 由图 2 得到 a-Si:H (He) 和 a-Si:H 膜的 E_{04} 分别等于 1.79eV 和 1.98eV . 在低功率密度下, 用纯硅烷 GD 淀积的 a-Si:H 膜的 E_{04} 为 1.89eV ^[3]. 由此可见, a-Si:H(He) 膜的 E_{04} 低得多, 在该波长附近光吸收系数比已报导的 a-Si:H 膜的光吸收系数高得多^[2,6]. 引起光吸收系数增大的原因尚不清楚.

对于非晶态半导体的带间跃迁, 假定两带边附近的态密度分布为抛物线型和光子跃迁矩阵元与能量无关, 则光吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 之间有下列关系^[7]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{opt}) \quad (1)$$

将吸收系数 α 代入上式作图, 其线性部分延长至横坐标轴上的截距即为光学带隙 E_{opt} . 如图 3 所示, a-Si:H(He) 和 a-Si:H 膜的光学带隙分别为 1.74eV 和 1.62eV .

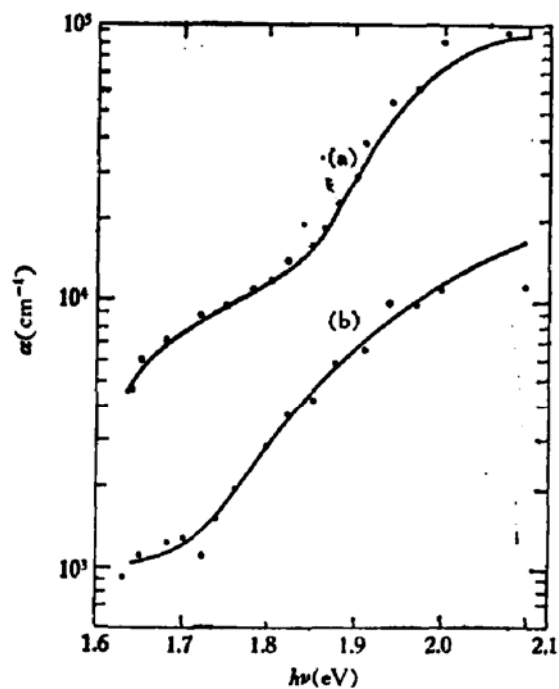


图2 a-Si:H(He) (a) 和 a-Si:H(b) 膜的光吸收系数

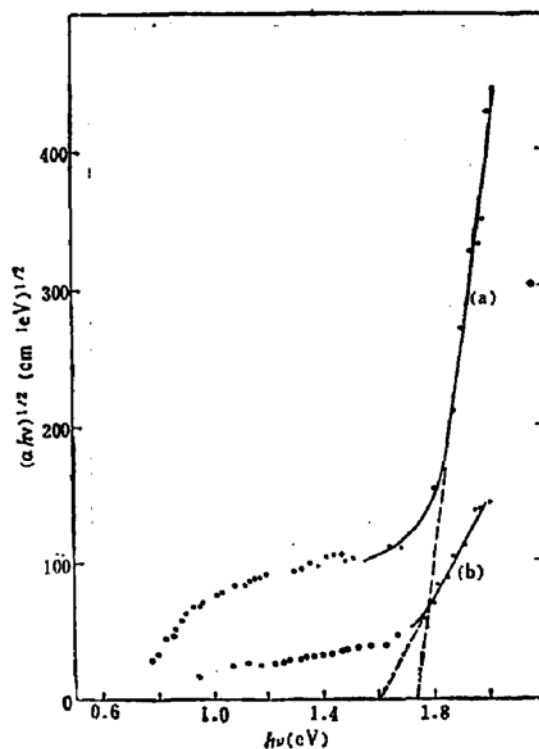
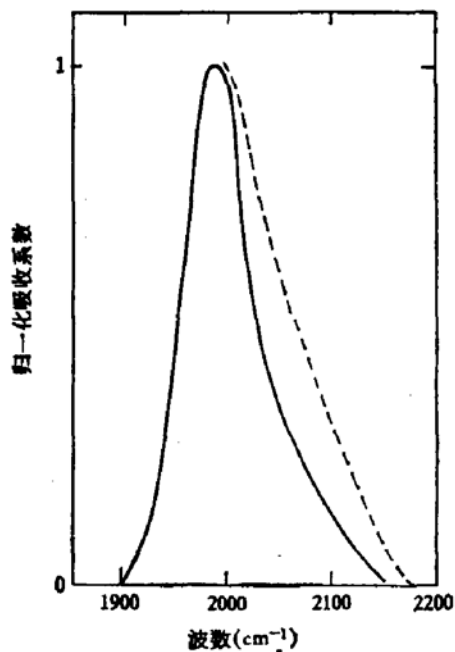


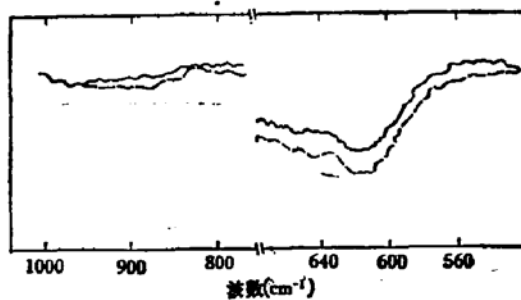
图3 a-Si:H(He) (a) 和 a-Si:H(b) 的光学带隙 E_{opt}

4. 红外吸收谱

两样品的红外吸收谱示于图4中。由图4(a)可以看出,用氦和氢稀释硅烷 GD 淀积的样品都有一个峰值位于 2000cm^{-1} 处非对称的单一吸收带,该带对应于 SiH 组态的



(a)



(b)

图4 a-Si:H(He) (实线)和 a-Si:H (虚线)膜的红外吸收谱

Si-H 伸缩模^[8]. 两带相比, a-Si:H 膜的吸收带向高波数方向扩展而变宽. 由图 4(b) 看到, 在 620cm^{-1} 和 880cm^{-1} 处两样品的吸收谱都出现一个弱吸收带, 不同点在于 a-Si:H(He) 膜的吸收带更微弱. 如果把 620cm^{-1} 判定为 SiH 组态和 SiH₂ 组态的 Si-H 摇摆模, 把 880cm^{-1} 判定为 SiH₂ 组态的 Si-H 剪式弯曲模^[8,9], 则表明在 a-Si:H(He) 和 a-Si:H 膜中都存在少部分 SiH₂ 组态, SiH 组态则处于主导地位. 两者相比, a-Si:H(He) 膜中 SiH₂ 组态更少.

5. 光致发光

用功率为 1.5W 的氦离子激光器作激发光源, 在 77K 温度下测量了两样品的光致发光谱, 如图 5 所示. 由图 5 可以看到, 在大于 1.1eV 的能量范围内, 两样品的发光谱都呈现双峰结构. a-Si:H(He) 和 a-Si:H 膜的强而宽的主发光带的峰值能量分别为 1.37eV 和 1.32eV, 主发光带的半宽度分别为 0.20eV 和 0.21eV, 与 Tsang 等人^[10]和陈治明等人^[11]对 GD a-Si:H 膜测量的结果一致. 两样品都有一个较弱较窄的次发光带, 其峰值能量都为 1.25eV. 由此可见, 两样品有完全相同的次发光带的峰值能量和相近的主发光带半宽度. 但两样品主发光带的峰值强度不同, a-Si:H(He) 膜主发光带的峰值强度约为 a-Si:H 膜的 1.7 倍, 这表明与 a-Si:H 膜相比 a-Si:H(He) 膜具有更高的发光效率. a-Si:H(He) 和 a-Si:H 膜分别在 0.85eV 和 0.92eV 处出现一个极其微弱的吸收带.

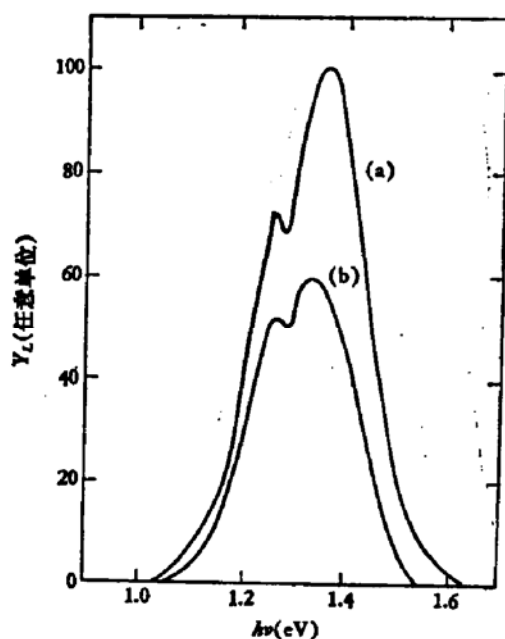


图 5 a-Si:H(He)(a) 和 a-Si:H(b) 膜的光致发光谱

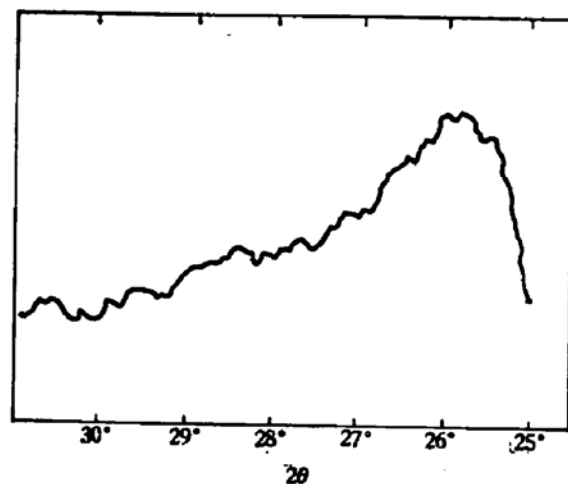


图 6 a-Si:H(He) 膜的 X 射线衍射谱

6. X 射线衍射谱

对淀积在石英衬底上厚度为 $1\mu\text{m}$ 的 a-Si:H(He) 膜作了 X 射线衍射谱, 如图 6 所示. 由图可以看到, 在 2θ 角 25° — 29° 范围内出现一个很强的非晶衍射谷包, 而在 $28^\circ 44'$ 处没观察到硅四面体结构的 $\langle 111 \rangle$ 晶面的衍射峰. 这说明在 X 射线衍射仪精度范

国内没观察到微晶粒存在,这和通常理解的 a-Si 材料的结构是一致的。

三、分析与讨论

1. 由上述实验结果可知,在其他淀积条件完全相同的条件下, a-Si:H(He) 和 a-Si:H 膜的光学带隙 E_{opt} 和主发光带峰值能量 E_{mp} 是不同的,两者之差 ($E_{opt} - E_{mp}$) 分别为 0.37eV 和 0.30eV。对于 a-Si:H 膜的光致发光,尽管在发光机构方面的认识尚未完全一致^[12],但主发光峰属于两定域态带尾之间的辐射复合这一机构却是公认的。陈治明等人^[11]认为主发光峰对应两带尾之间的零声子跃迁,主峰能量 E_{mp} 即为带隙宽度。

对于带隙中的施主态 E_y 和受主态 E_x 的起源至今仍有不同看法, Spear 在其早期文章中认为是类似于晶体硅中双空位的一类缺陷。后来 Mott^[13] 指出,双空位这类缺陷对 a-Si:H 并不重要,重要的恰是 Spear 所排除的悬挂键。悬挂键有两类可能的带电状态:释放未成对电子成为正电中心,在带隙中产生深施主态 E_y , 或接受第二个电子成为负电中心,产生深受主态 E_x 。无规网络中键长的涨落可能更有利于 E_y 态的产生^[13]。定域化的 E_y 态作为空穴陷阱为导带尾上的束缚电子提供了复合中心,作为施主的 E_y 态应与导带保持相对固定的位置。按照 Joannopoulos 的预言^[14],将带展宽归结为价带的下移,导带不因带展宽而移动, E_y 态也应在带隙中固定不动。如果我们将次发光峰判定为导带尾与 E_y 态之间的跃迁,则带隙或光学带隙不同的样品应有完全相同的次发光峰。上述判定就很好地解释了我们与陈治明等人^[11]的实验结果。而 Tsang 和 Street^[10] 则认为 E_x 态是由双空位和悬挂键这类缺陷产生的, E_y 是由价带尾分裂出来的空穴自陷带,裂距等于晶格畸变能 W_p 。按照上述观点, E_y 态相对于导带尾的距离应随带隙变化,亦即带隙不同的样品次发光峰值能量亦应不同。这与我们的实验结果不符。我们的实验结果支持了 E_y 态起源于悬挂键的观点。

2. 许多实验证明 a-Si:H 膜的量子发光效率由于掺杂或在淀积过程中引进缺陷而显著降低。Tsang 和 Street^[15] 假定在低温下一种竞争的复合机构是一种载流子向附近的一个缺陷中心的隧道贯穿。基于上述假设他们提出了一个把发光强度与缺陷中心密度联系起来的隧穿模型。

对于无序分布的复合中心,他们证明稳态量子发光效率为

$$Y_L = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} R_c^2 N_D\right) \quad (2)$$

式中 N_D 为缺陷密度。Street^[16] 根据实验结果判定这些缺陷主要是悬挂键。由 (2) 式可以确定我们制备的 a-Si:H(He) 膜的悬挂键密度比 a-Si:H 的为低。

在 0.85eV 和 0.92eV 处出现的极弱发光峰是一个与缺陷有关的,并与主发光峰竞争的发光峰^[16]。一般认为该发光峰为 E_x 态和价带尾之间的跃迁。由此可见, 0.85eV 和 0.92eV 处的发光峰与悬挂键有关。a-Si:H 膜的 0.85eV 峰值强度为 a-Si:H(He) 膜 0.92eV 峰值强度的 2.8 倍,则表明在两种样品中 a-Si:H(He) 膜的悬挂键密度较低。

3. a-Si:H 膜的光电导在决定 a-Si 太阳能电池的性能方面是很重要的。光电导 σ_{ph} 可以近似地由下式决定^[17]

$$\sigma_{ph} = e(\eta\tau\mu_c)N_0(1-R)[1 - \exp(-\alpha d)]/d \quad (3)$$

式中 N_0 为入射光通量, R 为材料的反射系数, α 为材料的光吸收系数, η 为量子产额, τ 为非平衡载流子寿命, μ_c 为有效迁移率, d 为薄膜厚度. 假定在稳定光照条件下其他参数不变, 则

$$\sigma_{ph} \propto \mu_c \tau \quad (4)$$

如果以上假定正确, 光电导 σ_{ph} 的变化直接反映了 $\mu_c \tau$ 的变化. 而 $\mu_c \tau$ 又反映了隙隙中央附近缺陷密度的性质. a-Si:H 膜中最重要的缺陷是悬挂键, 该缺陷形成的隙态影响着 $\mu_c \tau$. 在低衬底温度下 a-Si:H 膜中形成的 $(SiH_2)_n$ 短聚合链也在隙隙中央形成复合中心^[18]. 由此可见, 在低衬底温度下淀积的 a-Si:H 膜中含有大量的 $(SiH_2)_n$ 和悬挂键, 导致高的隙态密度, 从而使 σ_{ph} 变小. 随着衬底温度升高, $(SiH_2)_n$ 逐渐分解, 悬挂键也逐渐减少, 直到 $T_s > 230^\circ\text{C}$, SiH 组态占优势, 隙隙中态密度达到最小值, σ_{ph} 达到最大值. 在 $230-300^\circ\text{C}$ 范围内 σ_{ph} 达到一个最大饱和值, 反映了用氢稀释硅烷 GD 淀积的 a-Si:H(He) 膜在一个相当宽的温度范围内具有较低的缺陷态密度. 而用氢稀释硅烷 GD 淀积的 a-Si:H 膜则存在一个最佳衬底温度 T_s , 约为 300°C , 在该温度下缺陷态密度达到极小值. 该情况亦反映在掺杂样品中, a-Si:H(He) 的 n 型和 p 型掺杂样品, 在 $T_s - 230^\circ\text{C}$ 以上室温暗电导 $\sigma_D \approx 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 随着衬底温度的升高 σ_D 没有明显变化; 而 a-Si:H 膜的掺杂样品室温暗电导 σ_D 却随着衬底温度升高而增大^[19].

四、结 论

光电导、光学带隙、红外吸收谱和光致发光谱的测量表明, 用氢稀释比用氢稀释硅烷 GD 淀积的 a-Si:H 膜有更好的光电导、更高的长波可见光吸收系数和更低的缺陷态密度. a-Si:H(He) 膜是一种可供选择的廉价薄膜太阳电池的基本材料.

本工作得到戴国才副教授的指导和帮助, 在测量工作中得到中国科学院上海硅酸盐研究所叶雅谷同志的帮助, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] R. A. Street, J. C. Knights and D. K. Biegelsen, *Phys. Rev.*, B18, 1880 (1978).
- [2] J. C. Knights and R. A. Lujan, *Appl. Phys. Lett.*, 35, 244 (1979).
- [3] J. C. Knights, R. A. Lujan, M. P. Rosenblum, R. A. Street and D. K. Biegelsen, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 331 (1981).
- [4] 李大中、宋学文、戴国才, 物理, 12, 98(1983).
- [5] Y. Kowano, M. Ohnishi, S. Tsuda, Y. Nakashima and N. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 413 (1982).
- [6] T. Imura, K. Mogi and A. Hiraki, *Solid State Commun.*, 40, 461 (1981).
- [7] N. F. Mott and F. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed, 289 (1979).
- [8] G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights, *Phys. Rev.* B19, 2064 (1979).
- [9] C. C. Tsai and H. Fritzche, *Solar Energy Materials*, 1, 20 (1979).
- [10] C. Tsang and R. A. Street, *Phys. Rev.* B19, 3027 (1979).

- [11] 陈治明、陈廷杰、孔光临、林兰英, 半导体学报, **3**, 297(1982).
- [12] T. D. Moustakas, *J. Electronic Materials*, **8**, 391 (1979).
- [13] N. F. Mott, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **13**, 5433 (1980).
- [14] J. D. Joannopoulos, *J. Non-Cryst. Solid*, **32**, 241 (1979).
- [15] C. Tsang and R. A. Street, *Phil. Mag.* **B37**, 601 (1978).
- [16] R. A. Street, *Advances in Physics*, **30**, 593 (1981).
- [17] R. Wronski, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B20**, 794 (1981).
- [18] J. C. Knights, G. Lucovsky and R. J. Nemanich, *J. Non-Cryst. Solid.*, **32**, 393 (1979).
- [19] D. E. Carlson, R. W. Smith, C. W. Magee and P. J. Zanzucchi, *Phil. Mag.*, **B45**, 51 (1982).

Effects of Hydrogen and Helium Dilution of Silane on the Optical and Electrical Properties of GD Deposited a-Si: H Films

Ma Honglei, Cao Baocheng, Li Shuying and Lu Darong
(Department of Physics, Shandong University)

Abstract

The effect of hydrogen and helium dilution of silane on the optical and electrical properties of GD deposited a-Si:H films was investigated by photo-conductivity, optical absorption, infrared absorption and photoluminescence measurements. The experimental results show that in comparison with a-Si:H prepared from a mixture of silane and hydrogen, a-Si:H prepared from a mixture of silane and helium possesses a lower density of defect states, and is a kind of basic material of low cost for solar cells.