

薄膜物理及其应用讲座

第三讲 非晶半导体薄膜最新进展

陈 光 华

(兰州大学物理系, 兰州 730001)

摘要 介绍了非晶半导体薄膜的结构特点和在光电器件上的独特性能, 给出了薄膜器件的发展水平和制膜技术、制膜设备的研究现状。

关键词 非晶半导体薄膜, 薄膜太阳能电池, 薄膜信息显示技术

Abstract In this article structural features and performances of photo-electrical devices made of amorphous semiconductor thin films are introduced. The developing level of thin-film devices, the technique and equipment for preparation, and current progress of researches in this field are also described.

Key words amorphous semiconductor thin film, thin-film solar cell, thin-film information display technique

非晶半导体是一门发展极为迅速的新兴学科, 是凝聚态物理学中最为活跃的领域之一, 已成为材料学科的一个重要组成部分。随着非晶态半导体在科学和技术上的飞速发展, 它已在技术领域中得到广泛应用, 将形成一类新的产业。例如, 用高效、大面积非晶硅 ($a\text{-Si:H}$) 太阳能电池作的发电站已并网发电; 用 $a\text{-Si}$ 薄膜场效应管作成大屏幕液晶显示器和平面显像电视机已成为商品出售; 非晶硅复印机鼓早已使用; $a\text{-Si}$ 传感器和摄像管、非晶硅电致发光器件和高记录速度大容量光盘等也正向实际应用和商品化方向发展。大量事实说明, 研究非晶态半导体的意义不仅在技术上能够产生新材料、新器件和新工艺, 而且对于认识固体理论中的许多基本问题也会产生深远的影响。本文着重介绍非晶半导体薄膜的结构特性及在光电器件上的独特性能和薄膜器件的目前发展水平。

1 非晶半导体薄膜结构特点

非晶半导体按其特性可分为两大类: 硅系

化合物 (C, Si, Ge 及其合金) 和硫系化合物 (S, Se, Te 及其合金)。从目前研究和应用情况看, 这些材料都以薄膜形式呈现出来, 研究得最多、应用最为广泛的是氢化非晶硅膜 ($a\text{-Si:H}$) 及硅基合金膜 (如 $a\text{-SiC:H}$ 、 $a\text{-SiN:H}$ 、 $a\text{-SiGe:H}$ 等)。这些材料的结构特点是^[1]:

1.1 长程无序, 短程有序

在结构上, 非晶态半导体的组成原子没有长程有序性。但由于原子间的键合力十分类似于晶体, 通常仍保持着几个晶格常数范围内的短程有序。简单地说, 非晶半导体结构上是长程无序、短程有序。

1.2 连续共价键无规网络

对于大多数非晶态半导体而言, 其组成原子都是由共价键结合在一起, 形成一种连续的共价键无规网络, 所有的价电子都束缚在键内, 并满足最大成键数目的 (8-N) 规则, 称此为键的饱和性, N 是原子的价电子数。

1.3 化学组分的无序性

非晶态半导体可以部分实现连续的物性控制。当连续改变组成非晶态半导体的化学组分

时,其比重、相变温度、电导率、禁带宽度等随之连续变化,这为探索新材料提供了广阔的天地。

1.4 在热力学上处于亚稳状态

非晶半导体在热力学上处于亚稳状态,在一定的条件下可以转变为晶态。这是因为非晶态半导体比其相应的晶态材料有更高的晶格位能(自由能)。

1.5 性能重复性差

非晶态半导体的结构、电学和光学性质十分灵敏地依赖于它的制备条件和制备方法,与制成材料的历史情况有关,因此它们的性能重复性差。

1.6 物性的各向同性

非晶半导体的物理性质是各向同性的,这是因为它的结构是一种共价键无规网络结构,不受周期性结构的约束。

2 非晶半导体薄膜材料在光电器件方面的独特性能

(1) 非晶硅及硅基合金材料,对太阳光有很高的吸收系数,并产生最佳的光电导值。例如, a-Si:H 的光吸收系数要比单晶硅(C-Si)高 50—100 倍,它的光电导率与暗电导率之比可达 10^6 以上。

(2) 很容易实现高浓度可控掺杂,并能获得优良的 p-n 结,这是非晶材料在器件应用方面的最重要和最基本的特性。

(3) 可以在很宽的组分范围内控制它的能隙变化,如 a-Si 及其合金的能隙 E_g 可以从 1.0eV 变到 3.6eV (对应于 a-SiGe:H—a-Si:H—a-SiC:H)。

(4) 很容易形成异质结,并有十分低的界面态。

(5) 沉积温度低, $100^\circ\text{C} < T_s < 300^\circ\text{C}$ 。

(6) 薄膜制作的工艺简单,仅通过各种气体源就可一次性连续完成复杂器件的制作,而且可获得大面积均匀薄膜 ($50 \times 100\text{cm}^2$),所以成本低,易实现大生产。

(7) 对衬底材料要求不高,可沉积于玻璃、石英、钢片、陶瓷等类物质上。另外完全与半导体微电子技术中的各种集成化技术相容。

3 非晶半导体薄膜器件最新发展

非晶半导体薄膜器件中,发展最快的是非晶硅太阳能电池和面积液晶显示用的 a-Si 薄膜场效应晶体管。而最能全面反映 a-Si 器件研制水平的是各类非晶硅太阳能电池的光电转换效率 η (包括电池的面积和稳定性),因为转换效率是取决于各层非晶膜的质量、电池结构、掺杂技术、气源的类型和纯度、异质界面匹配、电极等技术。根据最近在英国剑桥召开的第 15 届国际非晶半导体科学与技术会议(1993 年 9 月)^[2] 和在日本名古屋召开的第七届国际光伏科学与工程会议(1993 年 11 月 22 日)^[3] 所发表的 a-Si 太阳能电池最新结果为:

(1) 单晶小面积电池。单结(包括一组 p-i-n 层)小面积 (1cm^2) 非晶硅薄膜太阳能电池的转换效率 $\eta = 13.2\%$ (日本三井公司制作)。

(2) 双结叠层电池。双结叠层大面积 ($30 \times 40\text{cm}^2$) a-Si 太阳能电池的 $\eta = 10\%$ (日本富士公司制作)。

(3) 高效、多结电池。高效、多结叠层 a-Si 太阳能电池,有三家公司做得最好。日本夏普公司, $\eta = 12.4\%$, 结构为: a-SiC/a-SiGe/a-SiGe, 面积为 1cm^2 ; 美国 Solarex 公司, $\eta = 11.35\%$, 面积为 35cm^2 , 开路电压 $V_{oc} = 1.023\text{V}$, 结构为: a-Si/a-Si/a-SiGe (其中两种 a-Si 电池厚度不同,改进了电池的稳定性); 美国 United Solar Systems 公司的 $\eta = 11.4\%$, 面积为 1 平方英尺 ($30.48 \times 30.48\text{cm}^2$), 结构为: a-Si/a-SiGe (或 a-Si)/a-SiGe。

(4) 大面积 (100cm^2) 多晶硅 (poly-Si) 薄膜太阳能电池的 $\eta = 14.2\%$ (日本三菱公司制作)。他们应用区域熔化再结晶新技术,提高了效率,降低了成本。

从以上数据可以看出, a-Si 太阳能电池在经过了一段艰难的历程后,在高效率、大面积和稳

定性方面已获得了明显的进展。在 a-Si 场效应晶体管方面,无论在结构形式方面或在绝缘层的制作以及降低阈值电压等方面都有了长足的进展。

4 非晶半导体薄膜材料质量的研究近况

要想获得稳定的高质量的 a-Si 薄膜器件,就必须有高质量的 a-Si 薄膜。高质量的 a-Si 薄膜的标志,就是要求有最低的缺陷态密度(即载流子的迁移率 μ 和寿命 τ 要大)和稳定的光电导特性(即光照后性能不变)。

4.1 S-W 效应^[4]和 H 在 a-Si 中的作用^[5]

大量实验结果表明,用一般方法制备的 a-Si:H 膜,在经过长时间的强光照射后,它的光电导特性出现明显的衰退现象,称为光诱导效应或 S-W 效应。由于光诱导效应的存在,会使 a-Si 器件性能下降,稳定性变差。针对这个问题,近年来各国科学家都在研究这种效应产生的原因和如何消除或降低 S-W 效应的工艺措施。目前,在理论方面和制膜技术方面已获得了新的进展。普遍认为强光照射会在 a-Si 中产生新的亚稳缺陷态,而且认为这种缺陷态是同 a-Si:H 中 H 的存在有密切关系。

众所周知, H 原子饱和了非晶硅中的悬挂键,使它的缺陷密度大大下降,因而使非晶硅成为一种十分重要的光电材料。然而 H 的存在也带来了不利影响。由于 H 在 a-Si 中不只是以 Si-H 键方式存在,饱和 Si 悬挂键,而且还存在有 $(\text{SiHHSi})_n$ 、分子氢 (H_2) 及双原氢 (H_{BC} 和 H_{Td}) 的复合体等键合方式(见图 1),而不同的氢键合方式又具有不同的结合能 (E) (见图 2),因而它们在 Si 中起着不同的作用。在受到光照后它们会发生不同的作用,如: H-扩散, H-溢出,产生新的复合中心和陷阱中心,这样改变了光照前 Si 中 H 的键合方式, H 的分布状态和 H 的含量,从而使 a-Si:H 的光电特性变差。

4.2 化学退火和分层多次制膜技术^[3]

为了获得高质量和光电性能稳定的 a-Si

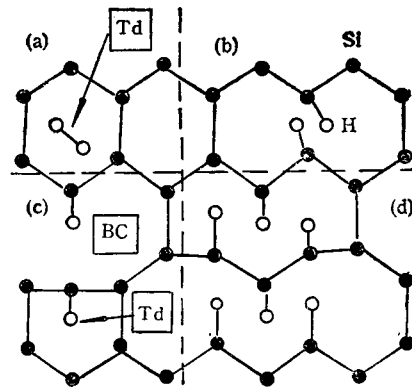


图 1 H 的成键方式^[5]
(a) H_2 分子; (b) SiHHSi ; (c) 双 H 原子 H_{BC} 和 H_{Td} 复合体 H^* ; (d) 几个 H^* 束缚在一起

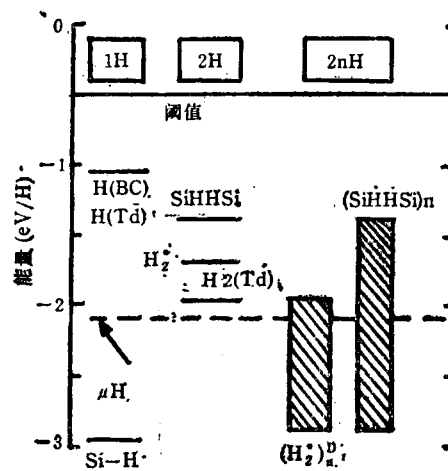


图 2 各种状态下 H 原子能量^[5]
(μ_{H} 为 H 化学势的计算值)

薄膜,以减少或消除 S-W 效应,经过近几年的努力,人们已摸索到了一些新的制膜技术。例如在等离子体化学汽相沉积 (PCVD) 反应中,提高衬底温度(直到 450°C),使 a-Si 中含有少量的 H; 在制备太阳能电池中将 P-a-SiC:H 膜改为 a-Si/a-SiC, 或改为 a-Si/a-C:H 多层薄,或改为 a-SiO:H 膜,也可将 a-Si 的 p-n 结改为 a-SiO:H 的 p-n 结;将射频功率源改为微波功率或 ECR (电子回旋共振)功率源。

在这些技术中,最引人注目的是日本东京工业大学清水勇 (I. Shimizu) 教授提出了一种新的制膜技术,称为化学退火和分层多次

(layer by layer) 制膜技术, 已获得了光电性能稳定的高质量 a-Si 和 poly-Si 薄膜, 并受到各国学者的重视。他们所制备的 a-Si:H 膜的参数为: 缺陷密度 $N_d \sim (1-3) \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 暗电导率为 $10^{-13} \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 有高的光电导 ($\eta\mu\tau \sim 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$), 而且 H 含量约为 2%, 基本上消除了 S-W 效应。

这种化学退火和分层多次制膜技术的基本思想和工艺过程如下。他们使用的气源分别为 SiH_4 , SiF_4 和 SiH_2Cl_2 , 微波源加在 ECR 装置上。他们认为: (1) 由于 H 的特殊化学性能, 使 H 和 Cl 之间(对用 SiH_2Cl_2) 或 H 和 F 之间(用 SiF_4) 会发生强烈的化学反应, 从而有效地增强了生长膜表面上的结构弛豫(重构), 使表面能生成一层硬的 Si-网络(而不是弱的 Si-Si 键)。(2) 在制膜的过程中, 不断地用原子 H 进行处理。即在沉积了一薄层 a-Si 膜后, 立即通入穿过 ECR 系统经过处理后的 H 进行处理, 然后再继续沉积下一层 a-Si 膜, 再进行 H 处理……。此方法中的(1)强调了 H 的化学反应使生长表面重构(称化学退火), 此法中的(2)强调了原子 H 对生长面的处理是要多次的和反复进行。

5 制膜设备和缺陷密度测量的进展

为了获得高质量的薄膜材料和高性能的薄膜器件, 就必须有高水准的制膜技术和设备, 也必须高精度测量薄膜质量的手段。目前在这方面的发展十分迅速, 已不是多年前的单室辉光放电系统了。在制膜方面的进展主要有:

(1) 反应室已由单室改为多室分离连续操作, 对 a-SiC:H, 掺磷、掺硼、未掺杂的 i-a-Si:H, a-SiGe:H 等薄层均分别单开进行, 以免相互污染。另外, 这些工艺是连续进行的, 全

部在密闭高真空条件下操作。

(2) 气源是高纯的。

(3) 制膜系统有很高的真空度, 一般真空度达 10^{-5} — 10^{-6}Pa 。另外采用无油系统, 不用油扩散泵。

(4) 在制备大面积太阳能电池和薄膜晶体管中, 一般采用半导体微电子技术中的集成技术, 用激光刻蚀, 大大提高了成品率。

缺陷态密度的测量是衡量非晶薄膜质量的重要手段之一, 目前已有 10 多种测量方法, 但对同一样品用不同方法测量, 有不同的值, 有时相差还很大, 引起了国际上的关注。最近瑞士的 Wysz 和 Finger、美国的 McMahon 和捷克的 Van ecek 联合提出了如何更精确的测量 a-Si:H 中的缺陷态密度方法^[6]。他们是用光热偏转谱法 (PDS) 和恒定光电流法 (CPM) 测量, 用 ECR 方法来标定缺陷态密度的精确值, 又应用三种不同手段来确定“亚带隙吸收谱”, 即重叠法、积分过剩吸收和在一个单能量处的吸收系数, 最后找出了一个较简单和有足够精确度的定标值。

关于非晶态半导体薄膜在理论方面的研究进展请参看其他有关文献[7]。

参 考 文 献

- [1] 何宇亮、陈光华、张仿清, 非晶态半导体物理学, 高等教育出版社, (1989), 1.
- [2] 15th International Conference on Amorphous Semiconductors (Abstract), Cambridge, UK, Sep. 6—10, 1993.
- [3] 7th International PVSEC Technical Digest, Nagoya, Japan, Nov. 22—26, 1993.
- [4] D. L. Stabeller and Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 292.
- [5] W.B.Jackson, Technical Digest of International PVSEC-5, Kyoto, Japan, (1990), 53.
- [6] N. Wysz, F.Finger and T. J. McMahon et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **137 & 138**(1991), 347.
- [7] 陈光华, 现代物理知识, **5-2**(1993), 15.