

非晶硅基合金半导体的研究进展

徐温元

(南开大学电子科学系)

[摘要] 非晶硅基合金半导体材料是近些年开发研究的新型光电功能材料。由于它在光电技术方面具有广泛应用背景,特别是在薄膜太阳能电池和大面积薄膜场效应管(TFT)矩阵以及各类敏感器件方面的成功应用,国际科技界对这类新材料的研究给予了高度的重视。尤其是对这类材料的基本物理问题的研究更有其深刻的学术价值和对应用的重要指导意义。我国自70年代末即有较多部门研究非晶态半导体,经过“六五”、“七五”期间的工作,不少方面处于国际水平。1989年国家自然科学基金委员会批准将“非晶半导体中若干物理问题的研究”列为重大项目,旨在加强这一领域的基础物理的研究,推动应用开发。本重大项目包括五个子课题,由中国科学院和国家教委的10个单位承担。本文扼要介绍本项目的研究意义,目前的进展情况和今后的计划和设想。

一、非晶硅基合金的应用背景和本项目的研究意义

非晶硅基合金材料之所以得到广泛的应用,并将成为大面积微电子学中的主要材料,是因为其具有独特的性质。首先,它的制备方法与晶态半导体不同,主要是由气相沉积来制备。例如有辉光放电等离子体化学气相沉积(CVD),光CVD,微波CVD和电子迴旋共振CVD等。可以在金属,玻璃,有机材料等衬底上制成大面积、均匀、薄膜型器件。其次,这类材料的沉积温度比生长晶体所需的温度低得多。一般在200℃至300℃就可以得到高质量的非晶硅基合金材料。由于这一特点,决定了用这类材料可以制成比较陡变掺杂层,掺杂的分布也易于控制,从而有利于制成各种结构的器件。而且制备材料所需的功耗低,有效地降低了生产成本。非晶硅基合金材料另一个重要特点是具有良好的光电响应,光谱响应集中在可见光波段,并且光谱响应可通过调节材料的组分而得到有效地控制。因而这类材料在大面积光电子技术及大面积微电子领域得到广泛地应用。例如非晶硅太阳能电池的开发利用,目前小面积电池的转换效率已达到13.7%⁽¹⁾,可作为能源应用的大面积非晶硅电池的转换效率已达到10%的水平⁽²⁾;利用非晶硅场效应管矩阵作为光阀的液晶显示器和电视显象屏,国际上已进入商品生产阶段。另外,在复印机,摄像机,图像处理系统中非晶硅基材料都有广泛的应用。据学术界分析,非晶硅基合金材料的研究和应用将开辟一门大面积微电子科学和技术的新领域。

为了更好地利用非晶硅基合金材料,必须对其基本物理问题有深入地认识。就国际范围来看,虽对其内在的物理规律进行了大量的研究,但仍落后于应用研究,对许多基础物理方面问题的认识还不清楚。如材料沉积反应中的分子动力学过程、亚稳态缺陷的产生机理、载流子的输运过程等方面有许多问题有待澄清,使这类材料在器件中的应用受到限制。因此,深入地

研究非晶硅基合金材料中的物理问题具有重要的应用意义和学术价值。

我国在“六五”、“七五”期间都曾组织研究非晶硅基合金材料和器件,并且取得了一批具有国际水平的成果。如非晶硅基太阳能电池的研究已经达到了80年代末期世界先进水平^(3,4),但对基础物理问题的研究,距世界先进水平还有一定的差距。1989年国家自然科学基金委员会把“非晶半导体中若干物理问题的研究”列为重大项目,其目的就在于加强基础物理问题的研究,推动我国大面积微电子科学与技术的发展。

二、项目内容简介

本重大项目从学科前沿和应用背景考虑共选择了五个子课题:

1.非晶硅氢合金材料沉积机理的研究

这一课题由中科院上海硅酸盐研究所,北京大学、汕头大学共同承担。主要研究辉光放电等离子体沉积过程中等离子体的物理性质;基本参量在沉积反应中的变化;以及成膜机理等。研究目标是为辉光放电等离子体中基本物理参数提供可行的测量技术,弄清辉光放电等离子体空间及表面反应过程,阐明等离子体物理化学参量对膜结构与性质的关系,从而指导大面积均匀、高速沉积的成膜工艺。

2.非晶硅中缺陷态的研究

这一课题由中科院半导体所、北京大学、中山大学共同承担。主要研究非晶硅中的亚稳态缺陷产生机理以及缺陷与杂质的相互作用。这些研究将能深化非晶硅中与亚稳态相关物理过程的认识,以期提出自己的见解和模型;揭示杂质与缺陷相互作用以及掺杂机理,为改进现有器件的性能和开发新的应用提供科学依据。

3.非晶硅基合金中电子输运过程的研究

这一课题由南开大学和中科院研究生院共同承担。对非晶硅基合金材料中有关载流子输运的一些问题,至今尚无统一的认识。为此,比较不同的测试方法所测得的载流子迁移率、寿命等参数的内在物理关系,研究输运参量与材料内部微观结构、局域态密度分布、界面态、样品几何形状以及温度等之间的关系,其成果将为非晶硅场效应管和太阳能电池等器件的开发研究奠定基础。

4.新型硅基合金材料的研究

这一课题由兰州大学承担。主要研究 $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ 和 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{H}$ 等合金膜的缺陷态类型、密度、电子状态分布及组份关系。探讨 C, Ge, B 及 H 的结构变化和微观机制。从实验和理论两方面对上述材料的缺陷起源、浓度分布、以及 B, H 作用的机理提出我们的见解。

5.非晶硅薄膜微结构和微晶化问题的研究

本课题由南京大学承担。主要研究微晶硅材料的微观结构对物理性质的关系,通过改变不同的生长条件来改变材料的结构,以制备高电导的微晶化材料。将短程有序扩展到中程有序,探索纳米微晶硅的制备工艺和微观结构以及光电特性的关系,为新器件的应用开发出新型材料。

这一重大项目从1989年秋开始到1993年秋结束。在这期间预期发表论文70篇以上,其

中三分之一将发表在国际学术刊物上。通过对非晶硅材料基本物理问题的研究带动大面积微电子科学和技术的发展。

三、研究进展情况

自1989年10月到1990年10月为本项目的第一个执行年度。在学术领导小组的领导和各参加单位的共同努力下,大部分工作都按计划进行。在1990年10月举行的年度工作总结会上,各课题组还交流了学术论文20余篇,现将几个突出的进展情况介绍如下。

1.非晶硅基合金材料沉积机理的研究进展

利用双探针技术对辉光放电等离子体中电子温度进行了深入研究。分析了测试过程中探针污染的产生机理,在国际上首次提出用热探针测试方案。并用此技术完成了硅烷等离子体中电子状态对沉积条件的依赖关系的研究。提出气体更新率对活动等离子体的重要意义。通过调节沉积条件,提高沉积速度。目前沉积速率已经达到 $22.5\text{\AA}/\text{s}$ 的水平。并能保证在这样高的沉积速率下所制备的a-Si:H薄膜的光敏性(σ_{ph}/σ_d)大于 3×10^5 水平。这些指标都达到了国际水平。

2.非晶硅基合金材料中亚稳态缺陷的研究进展

利用光电流相移法、光电压及光电导检测磁共振等手段,成功地对各种辐照(白光、高压汞灯、X光、 γ 射线等)所引起的材料隙态密度的变化进行了测量。实验结果支持了我们的理论模型,并提出俄歇复合可能在产生光致亚稳缺陷中起重要作用。为进一步弄清楚H的作用,还探索了一种电解加氢法来进行上述过程的分析。这项工作正延着一条新的思路在进行。今后除继续研究亚稳缺陷的产生机理外,为了结合实际,将探索改进非晶硅太阳能电池的光致衰退的途径。

3.非晶硅中载流子输运方面的研究进展

对非晶硅中载流子输运问题存在着两种有争议的论点。其中以英国丹帝大学的Spear研究组为代表的学派认为,a-Si:H中电子扩迁态迁移率为 $1-10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,而美国北卡罗琳那大学的Silver研究组为代表的另一学派则认为a-Si:H中电子扩展态迁移率为 $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。两种观点都有部分实验证据。我们通过优化实验条件,观察到了正向注入下在a-Si:H Pin器件中的电荷存储效应,并研究了电荷存储与注入条件的关系。这一实验证据动摇了高迁移率观点的基础,澄清了一些在输运问题方面令人困惑的问题。首次观察到在 $10^{-8}-10^{-7}$ 秒时间范围内空间电荷限制电流的明显效应,并在 $10^{-6}-10^{-3}$ 秒时间范围内,电流随时间的明显增加。从理论上阐明了在不同时间范围内电子的输运过程。这一研究目前处于国际水平。

在微晶化高掺杂材料的电子输运方面,传统的方法都不适用,我们首次利用抽取电荷方法对这类材料的电子浓度、电子迁移率等进行了研究,得到了许多有指导意义的结果,如电子迁移率在 $0.1-1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,其电子浓度可达到 $10^{20}-10^{21}/\text{cm}^2$ 等。

4.非晶硅基合金新材料方面的进展

在国内首次利用 GeH_4 分解制备出a-SiGe:H薄膜。并通过优化工艺条件研究了a-SiC:H,a-SiGe:H材料的光电特性。从理论上计算了a-Si:H,a-SiC:H,a-SiGe:

H, a-Si N : H 等一系列新材料中 ESR 信号中的 g 因子。对新材料的缺陷态进行了深入地研究,在新材料的热平衡分析方面取得了有国际水平的成果。为探索新型材料,将进一步用电子束法研究微量稀土元素(Nd, Gd, La, Y 等)对 a-Si : H 薄膜物性的影响。

5.非晶硅薄膜的微结构与微晶化研究进展

从热力学角度来看,由非晶向微晶的转变过程可属于一级相变过程。其转变的细微过程是:硅原子无序排列→形成短程链状无序排列→形成涡旋状硅原子团(晶核)→晶面不整齐的雏晶→晶面排列整齐的(111)小晶粒(约 3nm)→晶粒长大,这一系列细微过程构成了晶化的总过程。与之相应伴随着结构和物性的变化。

在微晶硅研究的基础上研究了由超细微粒构成的纳米硅材料。超细微粒纳米硅材料是目前国际上令人瞩目的新课题。在这方面我们已经取得了一些有意义的成果,制备出高质量的纳米硅材料,其晶粒大小在 2—10nm 之间,晶相比高达 60—80%。这种新材料具有良好的掺杂特性和光电稳定性。这些成果受到国际同行的重视。

四、今后工作的计划和设想

1.充分发挥学术领导小组的作用,组织好各课题和各单位间的相互配合,取长补短。学术领导小组要明确每一年度所要解决的关键问题,把握本重大项目的进展情况,注意总结积累组织管理经验,争取高质量完成项目任务。

2.根据研究的进展情况和国际上最新动态,在原有任务书的基础上,适时调整每一年度的研究任务,适当吸收那些学术价值高,应用背景强的新课题,使各子课题的研究内容不断更新。如已结合应用情况,对原任务书中没有的纳米硅材料,非晶硅材料的再晶化等确有价值的內容做了适当的补充。

3.积极鼓励提高研究论文水平,争取多在国际有影响的刊物上发表,以扩大我们的影响。积极开展国际合作与交流,加强与国际研究机构的联系,了解国际最新的研究动态,派出适当人选参加有关国际会议,支持双边合作项目,扩大学术交流。

4.特别要注重对年轻后备力量的培养。

参 考 文 献

- [1] J. Yang, R. Ross, T. Glatfelter, et al., Proc. of 20th IEEE photovoltaic specialists conference 241 (1988 Nevada U.S.A.).
- [2] S. Tsuda, Technical Digest of the Int. PVSEC-5, 21 (1990, Koyto, Japan).
- [3] Jack. L. Stone, Technical Digest of the Int. PVSEC-5 227 (1990 Koyto, Japan).
- [4] X. Geng, J. Liu, D. Li, Z. Mong, L. Shi, Z. Sun, W. Xu, Technical Digest of the Int. PVSEC-5 785 (Koyto, Japan, 1990).

ADVANCE IN AMORPHOUS SEMICONDUCTORS

Xu Wenyuan

(Dept. of Electron Science, Nankai University)

Abstract

Amorphous silicon based semiconductor alloy is one kind of new photovoltaic materials which has been developed very quickly and has been got extremely attention by the scientific world for its variety of applications in photovoltaic technique, especially in the thin film solar cells, large area TFT (field effect transistor) matrix and sensors. The studies of the foundational physics problems have not only profound academic value but also great help in directing the application of these materials. Many institute in China have studied amorphous semiconductors since late 1970s. After the research of national 6th and 7th five year plan, research in many fields of the amorphous semiconductors has gone into the front area of the studies of the materials in the world. The National Natural Science Foundation Committee approved "The study of some physics problem in amorphous semiconductors" to be one of the vital project in order to strengthen of the fundamental physics in this area and promote their application and development. This vital program includes five subjects which were taken by ten institute of Chinese Academy of Sciences and Education Committee. This article introduces briefly the significance, the recant development and the future plan of this project.

启 事

本刊自 1992 年开始,交北京报刊发行局向全国发行。邮发代号为 82-413。定价不变。欢迎全国各科研单位、高等院校、有关部门及广大高级科研人员到当地邮局订阅。

逾期漏订的读者和查询《中国科学基金》创刊以来各期杂志的读者,可与本刊编辑部联系。

《中国科学基金》编辑部新地址:北京市海淀区花园北路 35 号东门(邮政编码:100083)。电话:201.6655-415。

本刊编辑部