

制备条件对 SnO₂/Si 性质的影响*

沈颀华 朱文章** 王余姜 蔡玉霜

(厦门大学物理系, 361005)

(** 厦门集美航海学院, 361021)

1994-10-05 收稿, 1995-01-23 收改稿

提要 研究了沉积温度、SnCl₄ 溶液的浓度、掺 Pd 等对 SnO₂/Si 光电电压的影响, 测量了 SnO₂/Si 的光电压谱, 得出最佳的制备条件, 进行了有关计算和分析。

关键词: 沉积条件 SnO₂/Si 化学气相沉积 光伏特性

中图分类号: TN304.120.54

The Effect of Preparation Conditions on the Properties of SnO₂/Si

Shen Qihua Zhu Wenzhang** Wang Yujiang Cai Yushuang

(Physics Dept. of Xiamen Univ., 361005)

(** Jimei Navigation Institute, Xiamen, 361021)

Abstract: Some tin oxide films are deposited by CVD method on single crystal silicon. The effect of different deposition conditions, such as different substrate temperatures, SnCl₄ solutions and Pd doping, on photovoltaic properties of the films are studied. The best preparation conditions are obtained. Relative parameters is calculated from the photovoltaic spectra.

Key Words: Deposition Conditions SnO₂/Si Chemical Vapor Deposition Photovoltaic Character

1 引 言

SnO₂ 晶体结构是金红石结构, 具有正方晶系对称, 它在化学计量配比时是绝缘体, 但在化学计量失配及存在晶格缺陷时, 在可见光范围具有高度透明性和导电性; SnO₂ 对半导体材料有很好的粘附性, 良好的化学和机械稳定性, 不易被酸碱所腐蚀^[1]; SnO₂ 对气体有高的敏感性, 因此不仅被做为透明电极, 而且被用于制作气敏器件^[2]。当 SnO₂ 被沉积在硅片上时, 形成异质结构, 具有内光电效应, 因此也被用于制作太阳电池, 并得到广泛研究^[3,4]。用 SnO₂ 制作的气敏器, 其工作温度大都在 100℃ 以上, 且寿命较短, 用其制作大面积太阳电池, 还需增强其

* 国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助课题

稳定性。笔者通过CVD法,在硅片上沉积SnO₂,研究了制备条件对其光电压的影响,计算了有关参数,为其相应器件制备提供有用信息。

2 原 理

由CVD方法在硅片上沉积SnO₂薄膜,它存在化学计量失配和晶格缺陷,因此是透明导电薄膜。SnO₂的禁带宽度 $E_{g1}=3.59\text{ eV}$,硅的禁带宽度 $E_{g2}=1.12\text{ eV}$,因此形成异质结构如图1。

当入射光的能量小于 E_{g1} 而大于 E_{g2} 时,则在硅单晶一侧激发产生电子-空穴对,由于SnO₂薄层具有良好的导电性,可以认为是一种类金属,其异质结的势垒区主要在硅单晶一侧,因此光生载流子的扩散漂移和复合主要发生在硅一侧,所以光生载流子的浓度分布可近似考虑在硅单晶一侧的分布,而SnO₂和硅的界面的影响,可用界面复合速度 S 描述。对于通常单面抛光的n型硅衬底,当光强 I_0 的光垂直照射SnO₂/Si表面,且样品厚度 t 远小于样品的长宽时,可近似用一维描述少子运动,其连续性方程为:

$$\frac{d^2\Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{L_p^2} = -\frac{1}{D_p}G(x) \quad (1)$$

产生率 $G(x)$

$$G(x) = \frac{\beta I_0(1-R_1)(1-R_2)}{l} e^{-x/l} \quad (2)$$

式(2)中的 R_1 为SnO₂的反射系数, R_2 为硅单晶和SnO₂界面的反射系数,设刚进入硅单晶的光强为 I ,对半导体, β 一般可近似为1,则

$$I = I_0(1-R_1)(1-R_2) \quad (3)$$

$$G(x) = \frac{I}{l} e^{-x/l} \quad (4)$$

由边界条件

$$X=W_f \quad D_p \frac{d\Delta p}{dx} = S\Delta p \quad (5)$$

$$X=t \quad S_b \rightarrow \infty \quad \Delta p \approx 0 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{解得} \quad \Delta p = & -\frac{1}{\Delta} \left[\text{Sh} \frac{t-W_f}{L_p} C_0(1+b)e^{-W_f/l} \right. \\ & \left. + \left(\text{Sh} \frac{x-W_f}{L_p} + \text{ach} \frac{x-W_f}{L_p} \right) e^{-x/l} \right] + C_0 e^{-x/l} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\Delta = \text{Sh} \frac{t-W_f}{L_p} + \text{ach} \frac{t-W_f}{L_p} \quad (8)$$

$$C_0 = I / (l D_p) (1/L_p^2 - 1/l^2)^{-1}$$

$$a = D_p / S L_p \quad b = D_p / S \cdot l$$

上式中 W_f 为SnO₂与硅异质结势垒的界面在硅一侧的位置, S_b 为样品 t 处的背面复合速度。

SnO₂/Si的光电压计算:

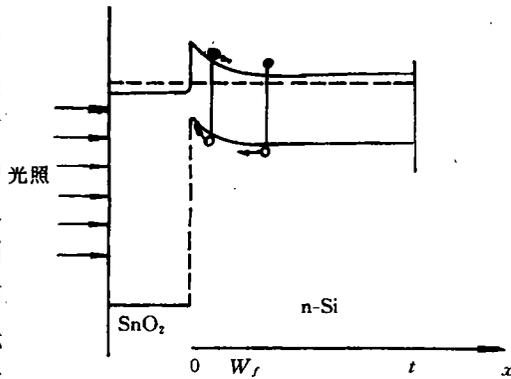


图1 n型硅上沉积SnO₂后的SnO₂/Si能带简图

由于势垒区主要在硅一侧,因此其光电压 ΔV 可近似为^[5]:

$$\Delta V = kT/q \ln(1+j/C) \quad (9)$$

对 n 型硅衬底

$$C = qn_0(kT/2\pi m_e^*)^{1/2} \exp[-q(V_s)_0/kT] \quad (10)$$

对 p 型硅衬底

$$C = qp_0(kT/2\pi m_h^*)^{1/2} \exp[-q(V_s)_0/kT] \quad (11)$$

j 为通过势垒界面的电流密度,它等于势垒区产生电流密度 j_{w_i} 与通过势垒边界的扩散电流密度 j'_{w_i} 之和

$$j = j_{w_i} + j'_{w_i} \quad (12)$$

$$j_{w_i} = q \int_0^{w_i} G(x) dx = qI(1 - e^{-w_i/l}) \quad (13)$$

$$j'_{w_i} = qS\Delta p(W_i) \quad (14)$$

3 实验与计算结果

3.1 SnO₂ 薄膜制备

采用化学气相沉积方法,在硅单晶片衬底上沉积 SnO₂。制备时,把 SnCl₄ 溶液置于 100 ℃ 的沸水中,以高纯氮气通过 SnCl₄ 溶液而带走 SnCl₄ 蒸气和蒸气进入反应室,其化学反应为



硅单晶经浓硫酸和王水煮洗后,用氢氟酸(HF:H₂O=1:1)腐蚀表面的 SiO₂,经清洗后,再用浓硫酸煮洗烘干备用。

制备时的主要步骤为

- (1) 用流量为 1 840 ml/min 的高纯 N₂ 气进行预赶气 15 min。
- (2) 赶气后,用流量 1 300 ml/min 的高纯 N₂ 气通过 SnCl₄ 溶液进行预饱和 30 min。
- (3) 预饱和后,即进片进行沉积,沉积时间均为 40 min。

衬底和反应室都控制为同一温度,本处的沉积温度为 200~550 ℃,每隔 50 ℃ 为一个温度点;在 350 ℃ 下,SnCl₄ 饱和溶液与去离子水的体积比分别为:1:0,3:1,2:1,3:2,1:1,2:3,1:2,1:3。

由 SnCl₄ 溶液中掺进 PdCl₂ 进行掺 Pd 实验,本掺杂的 Pd 为 2.5%。

采用的硅单晶衬底为:

No. 1 n-Si(111), $t=307 \mu\text{m}$, $\rho=5.4 \Omega \cdot \text{cm}$

No. 2 p-Si(111), $t=560 \mu\text{m}$, $\rho=2.9 \Omega \cdot \text{cm}$

3.2 光电压测量

采用文献[5]的实验装置,对以上制备的样品测量其光电压如图 2,3 和表 1,2。

采用多面体调优和阻尼线性化法(其拟合精度 $\leq \pm 5\%$)^[5,6],对 No. 1 样品在不同温度沉积 SnO₂ 的 SnO₂/Si 的光电压进行拟合计算,得出其异质结势垒宽度 W_i 、高度 V_s , 少数扩散长度 L_p , 进入单晶内的光强 I 和势垒在硅一侧的界面复合速度 S (W_i 和 V_s 、 L_p 、 I 、 S 等的拟合相对误差分别为 $\pm 1\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\leq \pm 10\%$), 如表 3。

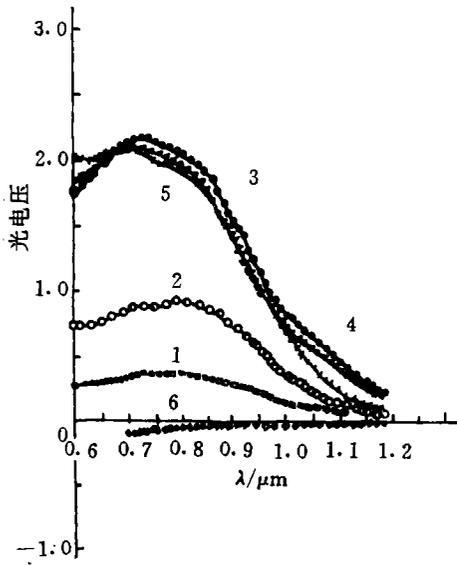


图 2 不同沉积温度制备 SnO₂/Si 的光电压谱。
 □——1 为 SnO₂/n-Si, 沉积温度 200℃,
 ○——2 为 300℃, ·——3 为 350℃,
 △——4 为 400℃, ×——5 为 500℃, 曲
 线 6 为 SnO₂/p-Si, 沉积温度为 350℃

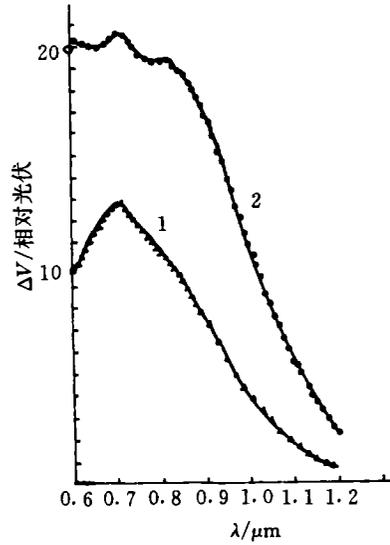


图 3 掺 Pd 的 SnO₂/Si 和 SnO₂/Si 的光电压谱。沉积温度为 350℃, SnCl₄ 饱和溶液与去离子水体积之比为 3:2, 曲线 1 为不掺 Pd, 2 为掺 Pd

表 1 No. 1 样品 350℃ 下, 不同 SnCl₄ 饱和溶液与去离子水体积比时, 制备 SnO₂/Si 的光电压比较

浓度比		1:0	3:1	2:1	3:2	1:1	2:3	1:2	1:3
比重/g · ml ⁻¹		1.724	1.520	1.484	1.424	1.370	1.288	1.244	1.174
入射光波长 (λ)/μm	0.60	0.077	0.147	0.295	0.377	0.405	0.240	0.057	
	0.70	0.257	0.450	1.047	1.297	1.445	0.757	0.257	
	0.80	0.467	0.642	1.960	2.715	2.240	1.317	0.517	无
	0.90	0.530	0.420	2.325	3.520	2.465	1.560	0.625	
	1.00	0.397	0.152	1.740	2.840	1.960	1.170	0.475	
	1.10	0.292	0.090	1.120	2.075	1.387	0.825	0.320	
	1.20	0.152	0.052	0.520	1.040	0.662	0.407	0.165	

说明: 表中的测量, 在相同光波长下, 光强相同; 不同波长的光, 其光强不同

表 2 No. 1 样品不同衬底温度下沉积 SnO₂ 的 SnO₂/Si 光电压比较

温度(T)/℃		200	250	300	350	400	450	500	550
入射光波长 (λ)/μm	0.60	0	0.977	1.15	6.06	1.57	0.105	0.031	0
	0.70	0	1.077	1.15	5.88	1.59	0.112	0.032	0
	0.80	0	0.385	1.05	5.24	1.55	0.110	0.028	0
	0.90	0	0.600	0.700	3.64	1.20	0.087	0.028	0
	1.00	0	0.365	0.410	2.05	0.750	0.064	0.020	0
	1.10	0	0.282	0.260	1.18	0.510	0.082	0.028	0

说明: 表中的光电压, 测量时, 不同光波长的 I₀ 都相等

表 3 No. 1 样品不同温度下沉积 SnO₂ 的 SnO₂/Si 的参数

沉积温度 (T)/C	势垒高度 /eV	势垒宽度 /×10 ⁻⁴ cm	少子扩散长度 /10 ⁻⁴ cm	S /10 ⁵ cm·s ⁻¹	I /10 ¹² cm ⁻² s ⁻¹
250	0.813 9	0.465 0	27.7	1.99	4.22
300	0.814 2	0.465 4	38.6	7.29	4.23
350	0.853 4	0.511 3	35.2	3.18	4.13
400	0.820 8	0.472 9	72.6	6.27	4.20
450	0.759 6	0.405 0	78.8	1.42	4.19

说明:表中测量光电电压时,不同波长的 I₀ 都相等

4 讨 论

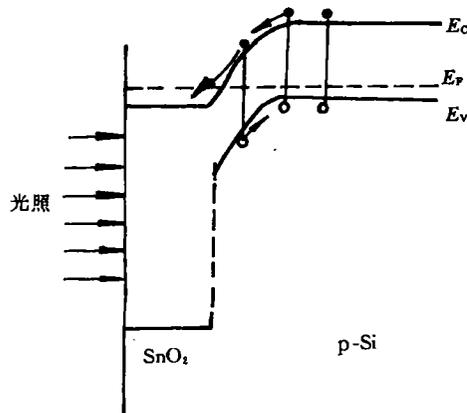
(1)由图 2 可看出,n 型硅衬底沉积 SnO₂ 后形成的 SnO₂/n-Si 的光电压远大于 p 型硅衬底的 SnO₂/p-Si。这是因为 SnO₂/n-Si 的异质结势垒对光生空穴起阻挡作用,大大减少它通过表面复合中心而复合(如图 1);而 SnO₂/p-Si 的异质结如图 4,对光生电子不起阻挡作用,因此光生电子扩散漂移进入 SnO₂ 层后,很快通过表面复合中心而复合,产生光电压很小。

(2)由图 2 可得出,在 SnCl₄ 饱和溶液与去离子水的体积比为 3 : 2 时,n 型 Si(111)晶片上,350℃ 沉积 SnO₂ 的 SnO₂/n-Si 的光电压最大,这是因为温度低于 350℃ 时,SnCl₄ 的分解不够充分,而且不利 SnO₂ 晶粒的生长,形成的异质结不完整;温度高于 400℃,沉积的 SnO₂ 晶粒较大,表面较粗糙,在界面上的应力较大而产生较多的缺陷,因而使表面势垒降低,这从表 2 计算得出的势垒高度可以得到证实。

(3)从表 1 可得出,当 SnCl₄ 饱和溶液与去离子水体积比为 3 : 2 时,在 350℃ 下沉积 SnO₂ 的 SnO₂/n-Si 的光电压比其它体积比的大,这是因为当 SnCl₄ 饱和溶液比例增大时,由 N₂ 带进反应室中的 SnCl₄ 蒸气虽较多,但水蒸气却较少,因此不能充分反应;当去离子水比例增大时,虽然进入反应室的水蒸气多,SnCl₄ 蒸气却较少,虽能充分反应,但生成的 SnO₂ 少,这些可以从化学反应式(15)看出。

(4)表 3 中,拟合计算得出的 L_p 是衬底 Si 单晶片的少子扩散长度,它相差较大,这是因为衬底虽是从同一大的单晶片切割得到,但因晶片的少子扩散长度分布不均匀,因此不同部分切割的小晶片其少子扩散长度不同,拟合得出的 L_p 也就不同。

(5)从图 3 看出,当 SnCl₄ 溶液中掺进 PdCl₂ 后(Pd 为 2.5%),沉积 SnO₂ 的 (SnO₂ : Pd)/n-Si 比不掺 Pd 的 SnO₂/n-Si 的光电压大,这方面的进一步研究正进行中。

图 4 SnO₂/p-Si 能带简图

参 考 文 献

- 1 Geeta Sanon, Raj Rup, Abhai Mansingh. *Thin Solid Films*, 1990; **190**(2):287
- 2 张锡富编. *传感器*, 第二版, 北京: 机械工业出版社, 1994; 263
- 3 Feng Tom. *Appl Phys Lett*, 1979; **35**(3):266
- 4 Margues F. Chambouleyron L. *Sol Cells (Switzerland)* 1986; **17**(2-3):167-181
- 5 沈颐华. *固体电子学研究进展*, 1985; **5**(4):273
- 6 刘中平, 沈颐华. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1984; **23**(3):339



沈颐华(Shen Qihua) 男, 1939年生, 1962年毕业于厦门大学物理系半导体专业, 现在厦大物理系工作, 副教授。长期从事半导体物理与器件物理的教学和科研, 现主要从事半导体光电性质和敏感特性方面的教学与科研; 曾参加和负责

完成多项国家和福建省自然科学基金资助研究课题; 在国际、国内刊物和国内外学术会议上发表论文五十余篇, 主编出版“半导体光电性质”一书。



朱文章(Zhu Wenzhang) 男, 1962年生, 1986年厦门大学物理系毕业, 并获硕士学位, 1993年1月在厦门大学获理学博士学位。现在集美航海学院工作, 副教授。主要从事半导体单晶、异质结、超晶格和量子阱光电性质的研究, 在国

内外学术刊物上发表论文 20 多篇, 参加编写《半导体光电性质》一书。



蔡玉霜(Cai Yushuang) 女, 1966年厦门大学物理系半导体专业毕业, 1970~1972年在福建省广播器材厂工作, 1972年至今在厦门大学物理系半导体教研室从事教学和科研工作。曾发表论文多篇。

世界固体电子新闻

多媒体与 RISC

《日经エレクトロニクス》1994年第8-22期报道了最新 RISC 芯片的开发情况。

美国 MT, SGI, Weitek 公司以及日本东芝公司共同开发了 64 bit RISC 处理机(R8000)。这是一种超标量方式的 MIPS 结构处理机。该机可同时进行 4 命令的六项演算。SGI 公司将其搭载于 POWER Challenge 测量的结果如下: 工作钟频为 75 MHz 时, 整数演算性能为 108 SPEC int 92/浮点演算性能为 310 SPEC fp92。双倍精度 100×100 矩阵性能为 101 MFLOP, 双倍精度 1000×1000 矩阵性能为 260 MFLOP。接近于 Cray 公司超大型计算机 Y-MP 一个单元的性能(300 MIPS, 300 MFLOPS), 这时的工作电压为 3.3 V, 该芯片尺寸为 $17.2 \text{ mm} \times 17.3 \text{ mm}$ 。

(孙再吉)