

수소기처리에 의한 수소화된 비정질규소의 안정성에 관한 연구

이재희 · 이원식

경북산업대학교 표면물리연구실
(1995년 12월 20일 접수)

The Stability of Hydrogenated Amorphous Silicon by Hydrogen Radical Annealing

Jae-Hee Lee and Weon-Sik Lee

Surface Physics Laboratory, Kyungpook Sanup University, Kyungsan, Kyungpook, 712-701, Korea
(Received December 20, 1995)

요 약 - 수소기처리를 통하여 초격자구조를 가지는 a-Si:H박막을 최초로 제작하였다. 수소기처리를 하면서 a-Si:H박막을 제작하고 그 전기적 광학적 특성을 연구하였다. 수소기처리시간이 길어질수록 광학적 밴드갭이 감소하고 박막내 수소량이 감소한다. 50 Å 증착과 수소기처리를 반복하여 제작된 a-Si:H박막은 초격자구조를 가지고 있음을 TEM으로 확인하였다. a-Si:H박막의 이러한 초격자구조가 광안정성이 매우 뛰어나다는 성질을 갖게됨을 전기전도도결과로 알 수 있었다. 이러한 결과들을 장거리 구조적 완화모델과 Fritzsche의 light-induced defects(LID) 성질들과 연관지어 설명하였다.

Abstract - We have prepared hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) films with superlattice structure by hydrogen radical annealing(HRA) technique. We have studied the preparation of a-Si:H films by HRA and the optical & electronic characteristics. Optical band gap and the hydrogen contents in the a-Si:H film is decreased as HRA time increased. We first report a-Si:H film prepared by periodic deposition of a-Si:H layer and HRA have the superlattice structure using TEM. After 1 hour light soaking on the a-Si:H film prepared by HRA, there are no difference in the temperature dependence of dark conductivity and the conductivity activation energy. An excellent stability for light in a-Si:H films by HRA can be explained using the long-range structural relaxation of the amorphous network and the properties of light-induced defects(LID) proposed by Fritzsche.

1. 서 론

수소화된 비정질 실리콘재료는 태양전지, TFT, Photosensor 등에 많이 응용되어 왔다. 그러나 특히 태양전지의 경우, a-Si:H재료의 빛에 의한 열화현상이 효율감소의 원인이 되므로 가장 심각하다. a-Si:H재료의 빛에 의한 열화현상은 Staebler-Wronski 효과(S-W효과)로 알려져 있으며 아직도 이에 관한 많은 연구가 수행중에 있다[1, 2, 3]. 연구의 방향은 크게 두가지인데 a-Si:H재료의 광안정성 향상에 관한 연구와 a-Si:H 태양전지의 적절한 구조에 의한 태양전지효율의 광안정성 향상에

관한 연구이다[4, 5]. 최근 F 나 Cl을 첨가하여 a-Si:H의 전기적 광학적 특성에 관한 연구가 보고되었다[6]. 본 연구에서는 수소기처리(Hydrogen Radical Annealing, HRA)에 의하여 광안정성이 향상된 a-Si:H재료를 제작하고 TEM결과와 연관지어서 광열화현상에 관하여 연구하고자 한다.

2. 실험방법

a-Si:H 박막의 증착은 PECVD방법을 사용하였으며 수소기처리를 하기 위하여 가스공급부를 특별히 설계 제작하였다. 30% SiH₄ 가스와 H₂ 가스

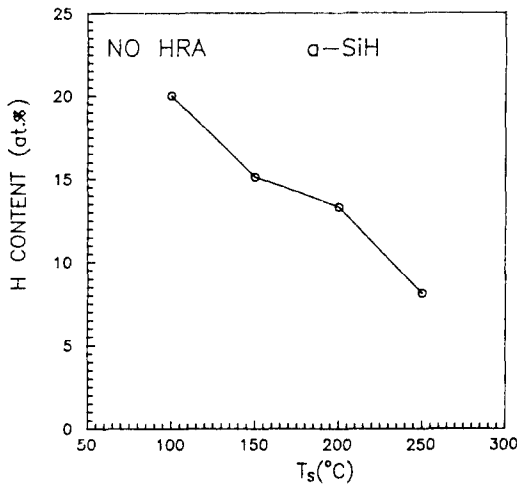


그림 1. Hydrogen contents, CH plotted against substrate temperature for continuously deposited a-Si:H films.

가 동시에 반응챔버로 들어와서 a-Si:H 층이 증착되고, 수소기처리하는 동안은 H_2 가스만 반응챔버로 유입되며 30% SiH_4 가스는 밖으로 직접 빼낸다. 즉, 항상 가스들은 일정하게 흐르도록 하였다. Timer 2개를 설치하여 a-Si:H 증착과 수소기처리가 주기적이며 자동으로 되게 하였다. 전체압력은 350 mTorr, 전력은 $5W(64 \text{ mW/cm}^2)$ 이며 SiH_4 가스 유속은 5 sccm, H_2 가스유속은 16 sccm이었다. Deposition rate는 0.4 \AA/s 이었다. 수소기처리를 하는 경우 증착시간은 2분으로 고정하였으며 수소기처리시간을 바꾸며 시료를 제작하였다. 증착된 a-Si:H 박막의 두께측정은 Ellipsometry와 α -step을 사용하였다. 광학적 투과도를 측정하여 광학적 밴드 갭을 구하였다. FT-IR을 사용하여 a-Si:H 박막내의 수소량을 구하였으며 온도를 일정하게 변화시키며 전기전도도를 측정하고 전기전도도 활성화 에너지를 구하였다. 광열화 실험을 위한 광원으로는 100 mW/cm^2 W-Hg lamp를 사용하였다.

3. 실험결과 및 논의

본 PECVD 장비로 연속증착된 a-Si:H 박막을 Constant Photocurrent Method(CPM)로 측정된 결과 결합밀도는 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 으로 매우 좋은 품질의 a-Si:H 박막임을 확인하였다. 그림 1은 수소기처리를 하지 않고 연속증착한 a-Si:H 박막내의 수소량

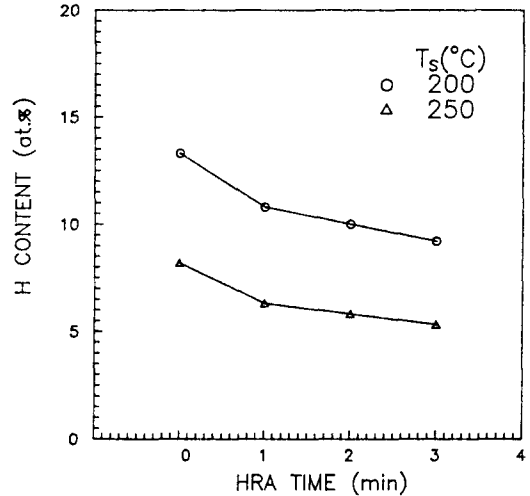


그림 2. Changes in hydrogen content plotted as a function of HRA time for HRA a-Si:H films deposited at 200°C and 250°C.

대 기판온도를 나타내고 있다. a-Si:H 박막내의 수소량은 FT-IR 투과도를 측정하여 흡수계수의 파수의존성 실험데이터에서 구하였다[7]. 일반적으로 기판온도가 올라가면 a-Si:H 박막내의 수소량이 감소하는데 그림 1은 그것을 잘 보여주고 있다. 그림 2는 각각 기판온도가 200°C, 250°C 인 경우에 수소기처리시간을 1분, 2분, 3분으로 증가시키며 증착한 a-Si:H 박막의 수소량을 나타낸 것이다. 수소기처리시간이 길어질수록 박막내의 수소량이 감소함을 보여주고 있다. 수소기처리를 하는 동안 바로전에 증착된 a-Si:H 층의 표면근처에 있는 Si와 약하게 결합된 수소들이 박막에서 떨어져 나감을 알 수 있다. 기판온도가 100°C, 150°C 인 경우에도 같은 경향을 보이고 있었다.

그림 3은 기판온도가 250°C 인 경우에 수소기처리시간대 광학적 밴드갭을 나타내고 있다. 광학적 밴드갭은 시료의 투과도를 측정된 후 Tauc's plots를 이용하여 구하였다[8]. 수소기처리시간이 길어질수록 광학적 밴드갭은 1.62 eV에서 1.4 eV까지 감소하고 있다. 연속증착된 일반적인 a-Si:H 박막에서 기판온도가 증가하면 수소량이 감소하면서 광학적 밴드갭이 감소한다. 그림 4는 기판온도 100°C 에서 연속증착된 a-Si:H 박막의 암전기전도도의 온도의존성을 나타낸 것이다. Annealed상태

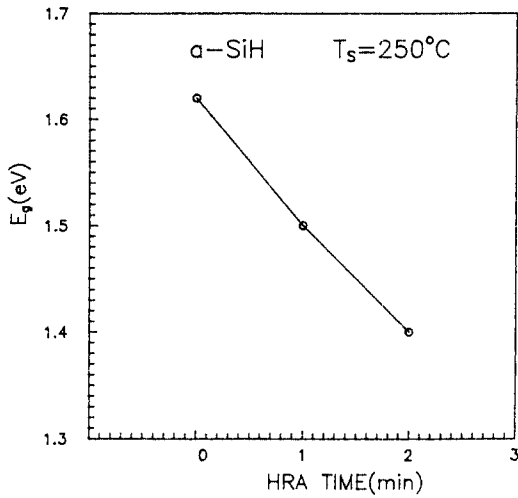


그림 3. Changes of optical band gap plotted against HRA time for a-Si:H films deposited at 250°C.

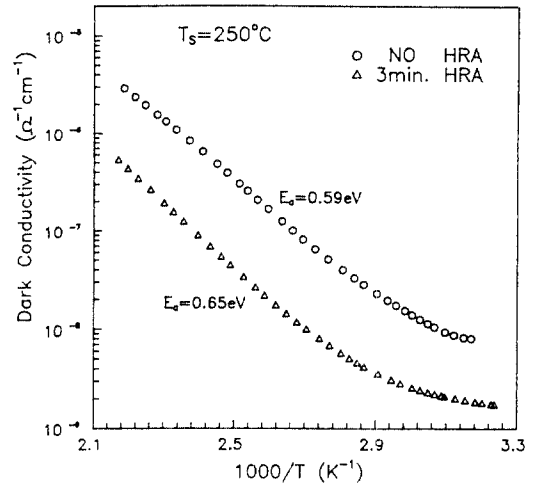


그림 5. Temperature dependence of the dark conductivity for a-Si:H film. The data of light soaked state(1 hour light soaking) are the same as the data of annealed state for 3 min. HRA a-Si:H film.

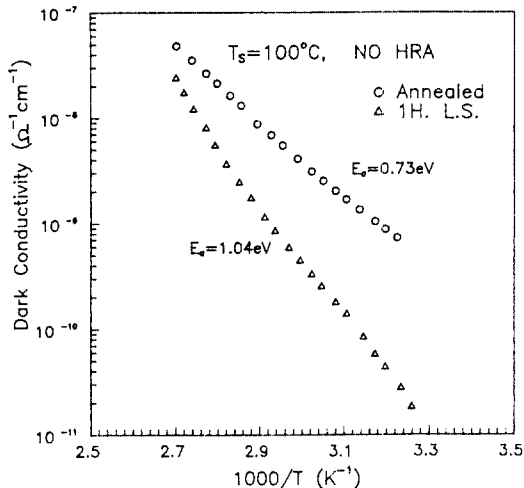


그림 4. Effects of light soaking on the dark conductivity for undoped a-Si:H film deposited at 100°C.

의 활성화 에너지는 0.73 eV이다. 1시간 빛조사후의 light soaked 상태의 전기전도도는 전체적으로 감소하였으며 활성화 에너지는 1.04 eV로 증가하였다. 상온에서 전기전도도는 2 order 감소하였다.

그림 5는 기판온도가 250°C인 a-Si:H 박막의 전기전도도를 보여주고 있다. 연속증착한 시료는 활성화 에너지가 0.59 eV이다. 3분 수소기처리를 하면서 만든 a-Si:H 박막의 전기전도도는 연속증착

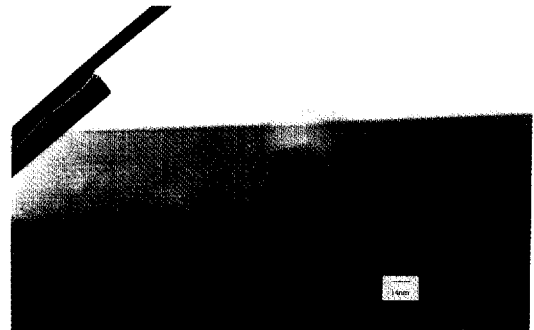


그림 6. TEM photograph for a-Si:H film with the same deposition conditions of 3 min. HRA in Fig. 5.

한 a-Si:H 박막보다 감소하였으며 활성화 에너지는 0.65 eV이다. 수소기처리를 한 a-Si:H 박막의 광학적 밴드 갭이 더 작지만 활성화 에너지는 0.06 eV 더 크다. 수소기처리에 의하여 박막내 수소가 줄어들면서 결과적으로는 수소와 연관되어있는 결함을 감소시키며 무질서도를 감소시키므로 가전도 대의 tail상태도 줄어든다. 그 결과 페르미 준위가 내려가는 것으로 생각할 수 있다. 수소기처리를 한 a-Si:H 박막에 1시간 빛조사후의 light soaked 상태의 전기전도도는 annealed상태의 전기전도도와 차이가 없었다. 즉, 수소기처리를 함

으로서 a-Si:H 박막의 고유성질인 광열화 현상이 거의 없음을 관찰하였다.

그림 6은 증착조건이 그림 5와 같은 a-Si:H 박막의 TEM사진이다. 수소기처리를 하여 초격자구조의 a-Si:H 박막을 처음으로 만들었다. 진한 부분과 연한 부분이 초격자구조처럼 반복되어 증착되어 있으며 증착조건과 잘 일치하고 있다. 그러나 어느 부분이 a-Si:H의 증착인지 수소기처리에 의한 것인지는 앞으로 더 연구가 필요하다. a-Si:H 증착층은 빛에 의한 광열화현상이 클 것이며, 수소기처리층은 수소기처리에 의하여 약한 결합들이 깨어지며 더 단단해 질 것이므로 광열화현상이 적을 것으로 여겨진다. 최근 Masson 등은 a-Si:H 박막의 광열화현상을 장거리(long-range) 구조적인 완화로 설명하였다[9]. 이 이론과 본 실험결과(그림 5와 그림 6)를 연관시켜보면 수소기처리층이 초격자처럼 존재하므로 빛조사에 의해 일어나야되는 장거리 구조적인 완화가 방해를 받게된다. 그 결과 전기전도도에서 S-W 효과가 일어나지 않게되었다고 설명할 수 있다. 또, Fritzsche는 광전도도 측정과 electron-spin-echo-envelope modulation 연구[10]를 통하여 light-induced defects(LID)는 수소가 없는 지역에서 형성되며 100Å 이상 서로 떨어져 있다고 주장하였다[11]. 본 연구에 사용된 a-Si:H 초격자박막의 a-Si:H 층과 수소기처리층 1쌍의 두께는 50Å 정도이다. 그러므로, 본 a-Si:H 박막은 LID가 생기기 어려운 구조를 가지고 있다고 생각된다. 그 결과 전기전도도에서 S-W 효과가 일어나지 않았다고 설명될 수 있다. 수소기처리를 통하여 초격자구조 가지는 a-Si:H 박막을 최초로 제작하였으며 광열화현상이 일어나지 않는, 빛에 대한 안정성이 뛰어난 a-Si:H 박막의 제작이 가능하였다. 광안정성이 좋은 이유를 TEM에 의한 a-Si:H 박막의 구조분석과 장거리 구조적 완화모델과 Fritzsche의 LID의 성질과 연관지어 잘 설명할 수 있었다. 앞으로 a-Si:H 박막의 제작법의 개선, 수소기처리에 의한 초격자구조를 가지는 a-Si:H 태

양전지나 다른 광소자에의 응용이 기대된다.

4. 결 론

수소기처리를 이용하여 광안정성이 매우 뛰어난 a-Si:H 박막을 제작할 수 있었다. 그 a-Si:H 박막은 초격자구조를 가지고 있었으며 a-Si:H 증착층과 수소기처리층이 교대로 쌓여 있다. 본 a-Si:H 박막의 광안정성이 뛰어난 이유를 장거리 구조적 완화 모델과 Fritzsche의 LID의 성질과 연관지어 잘 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 일부 1995년도 경북산업대학교 교내 학술연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292(1977).
2. H. Gleskova and S. Wagner, *J. Non-Crystall. Solids* **190**, 157(1995).
3. J. H. Shin and H. A. Atwater, *Phil. Mag.* **B72**, 1(1995).
4. A. Asano, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 533(1990).
5. M. S. Bennett and K. Rajan, *J. Appl. Phys.* **67**, 4161(1990).
6. C. O. Kim et al., *Ungyoung Mulli* **8**, 32(1995).
7. M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev.* **B16**, 3556(1977).
8. G. D. Cody, C. R. Wronski, B. Abeles, R. B. Stephens and B. Brooks, *Solar Cells* **2**, 227(1980).
9. D. P. Masson, A. Ouhlal and A. Yelon, *J. Non-Crystall. Solids* **190**, 151(1995).
10. J. Isoya, S. Yamasaki, H. Okushi, A. Matsuda and K. Tanaka, *Phys. Rev.* **B47**, 7013(1993).
11. H. Fritzsche, *J. Non-Crystall. Solids* **190**, 180(1995).