

a-Si:H 中光致亚稳变化与载流子复合

孔光临 石知非 毛自力

(中国科学院半导体研究所,北京, 100083)

秦 国 刚

(北京大学物理系,北京, 100871)

(1991年4月11日收到,同年5月23日修改定稿)

本文通过对光致亚稳缺陷产生动力学的唯象分析,及与光致光电导变化的实验结果的比较,讨论对光致亚稳缺陷的产生起主导作用的光生载流子的复合机构。

PACC: 7280N; EEACC:2520F

一、引言

近年来,人们对 a-Si:H 薄膜中的光致亚稳变化做了很多研究工作,已经确认^[1]: 光致亚稳缺陷主要是中性的 Si 悬键,且是由于光生载流子的复合提供能量而产生的。对于光致亚稳缺陷产生的微观机制,虽然已提出了各种模型^[2,3,4],但至今仍没有一致公认的结论,对产生光致亚稳缺陷有贡献的载流子复合机构也众说纷云^[5,6,7]。弄清究竟是哪种复合机构对亚稳缺陷的产生起主要作用,无疑对进一步认识亚稳效应的物理机制有重要意义。本文的目的是通过对光致亚稳缺陷产生动力学的唯象分析,及与光致光电导衰退的实验结果的比较,来讨论对光致亚稳缺陷的产生有贡献的光生载流子的复合机构。

二、光致亚稳缺陷产生的动力学方程

我们将从以下几点基本假设出发来写出亚稳缺陷产生的动力学方程:

1. 光致亚稳缺陷是中性的 Si 悬键。其浓度用 N 表示,如原有悬键浓度为 N_0 ,则总悬键浓度

$$N_t = N_0 + N. \quad (1)$$

2. 光致亚稳缺陷的产生是由某种光生载流子的复合提供能量,所以其产生率正比于这种复合机构的复合率 R ;

3. 存在着某种产生中心,亚稳缺陷是由产生中心转变而成,所以亚稳缺陷的产生率应正比于产生中心浓度 N_g ;

4. 如众所周知,150℃以上退火可使亚稳缺陷消失,亦即使亚稳变化恢复,我们认为:这种热恢复过程在任何不太低的温度下都存在,其速率正比于已产生的亚稳缺陷的浓度

N , 可写成 AN , A 依赖于温度;

5. 光生载流子的复合, 也可以提供能量促使亚稳缺陷恢复为产生中心, 这可称为“光恢复过程”, 光恢复项应正比于 RN .

于是, 动力学方程可以写为:

$$\frac{dN}{dt} = BN_g R - AN - CNR, \quad (2)$$

其中 A 、 B 、 C 为比例系数.

方程(1)与 Redfield^[8]提出的动力学方程很相似, 但有三点不同:

1. 我们的方程的产生项中包含有产生中心, 他的方程中没有. 在以后的讨论中将会看到, 这一点很重要.

2. Redfield 后来^[9]又在他的动力学方程中加进了一个热产生项. 我们认为热产生项是不必要的, 热产生的悬键应包含在热平衡缺陷浓度 N_0 之中.

3. 他在解方程时把复合率 R 看做常数, 实际上 R 很可能与 N 有关. 下面我们将分别不同情况具体讨论.

三、关于光生载流子的复合机构

在产生光致亚稳缺陷的实验中, 通常是用强光($\sim 100\text{mW/cm}^2$)照射样品, 在这样的光照射下, 本征非晶硅的光电导比暗电导大几个数量级, 所以可以认为是大信号情况, 即光激发电子浓度 n 与光激发空穴浓度 P 近似相等 $n \approx P$; 且远大于其平衡浓度, $n \gg n_0$. 在这种情况下, 光生载流子的直接复合率 R_d 为:

$$R_d = r_d n^2. \quad (3)$$

而通过复合中心(浓度为 N_r)的间接复合率 R_i 为:

$$R_i = r_i n N_r, \quad (4)$$

其中 r_d 与 r_i 分别为直接复合和间接复合的复合系数. 可见, 复合率与光生载流子的浓度 n 有关. 在这里, 我们要说明一点, 即对产生亚稳缺陷有贡献的复合机构, 在整个光生载流子的复合当中并不是占优势的复合机构, 也就是说, 并不是所有的复合事件都导致亚稳缺陷的产生, 事实上, 平均 10^8 次复合事件只有一个亚稳缺陷产生^[1]. 我们知道, 在非晶硅中, 主要的复合机构是通过悬键中心的复合, 所以定态光生载流子浓度 n 由下式确定:

$$n = -\frac{G}{r_i N_r} = -\frac{FI}{r_i N_r}. \quad (5)$$

式中 G 为光生载流子的产生率, 正比于光强 I , F 为比例系数, r_i 为复合系数. 把(5)代入到(3)或(4)中可以看到, 复合率又与缺陷浓度 N 及光强 I 有关; 对于通过复合中心的复合, 还与复合中心的性质有密切关系.

四、稳定态的解

当光致变化达到稳定态时, $dN/dt = 0$, 方程(2)变成:

$$BN_g R - AN - CNR = 0. \quad (6)$$

下面就几种可能的对产生亚稳缺陷有贡献的复合机构进行分析:

1. 通过复合中心的复合, 复合中心是悬键

我们认为, 只有通过那些与产生中心邻近的悬键的复合, 才对产生亚稳缺陷有贡献, 因此 R 应该是总复合率的一部分而不是全部, 而达到稳定态时, 总复合率应等于产生率 G , 所以

$$R = fG. \quad (7)$$

其中 f 表示对产生亚稳缺陷有贡献的那部分复合率在总复合率中所占的分数。将(7)式代入(6)式, 并注意: 产生率 $G = FI$; 产生中心 $N_g = N_{g0} - N$, N_{g0} 为产生中心的初始浓度, 得:

$$(B_1 + C_1)fFIN + A_1N - B_1N_{g0}fFI = 0. \quad (8)$$

其中 A_1, B_1, C_1 分别为方程(6)中系数 A, B, C 在此情况下所取的值, 引入无量纲的量:

$M \equiv N/N_0$, $M_{g0} = N_{g0}/N_0$, 得

$$(K_1I + 1)M - H_1I = 0, \quad (9)$$

其中

$$K_1 = \left(\frac{B_1 + C_1}{A_1} \right) fF, \quad (10)$$

$$H_1 = \frac{B_1}{A_1} \cdot M_{g0}fF. \quad (11)$$

方程(9)是 M 的一次方程, 包含光强 I 为参数。

2. 通过复合中心的复合, 复合中心不是悬键, 且复合中心浓度 N_r 与悬键无关

$$R = r_2 n N_r = \frac{r_2}{r_t} \cdot \frac{N_r}{N_t} \cdot FI. \quad (12)$$

其中 r_2 为通过复合中心 N_r 复合的复合系数, 将(12)式代入(6)式得:

$$M^2 + (K_2I + 1)M - H_2I = 0, \quad (13)$$

其中

$$K_2 = \left(\frac{B_2 + C_2}{A_2} \right) \cdot \frac{r_2}{r_t} \cdot \frac{N_r}{N_0} \cdot F, \quad (14)$$

$$H_2 = \frac{B_2}{A_2} \cdot \frac{r_2}{r_t} \cdot \frac{N_r}{N_0} \cdot M_{g0}F. \quad (15)$$

A_2, B_2, C_2 分别为方程(6)中系数 A, B, C 在此情况下所取的值。方程(13)是 M 的二次方程, 也包含光强 I 为参数。

3. 直接复合

$$R = r_d n^2 = \frac{r_d F^2 I^2}{r_t^2 N_t^2}, \quad (16)$$

代入(6)式得:

$$M^3 + 2M^2 + (K_d I^2 + 1)M - H_d I^2 = 0, \quad (17)$$

其中

$$K_d = \left(\frac{B_d + C_d}{A_d} \right) \frac{r_d}{r_t^2} \cdot \frac{F^2}{N_0^2}, \quad (18)$$

$$H_d = \frac{B_d}{A_d} \cdot \frac{r_d}{r_t^2} \cdot \frac{F^2}{N_0^2} \cdot M_{d0}. \quad (19)$$

方程(17)是 M 的三次方程, 同样包含 I 为参数。

总括起来, 我们得到的方程, 如果用 b 表示方程对 M 的最高幂次, 则有:

$$(K_1 I + 1)M - H_1 I = 0, \quad b = 1$$

$$M^2 + (K_2 I + 1)M - H_2 I = 0, \quad b = 2$$

$$M^3 + 2M^2 + (K_3 I^2 + 1)M - H_3 I^2 = 0. \quad b = 3$$

我们对每个方程中的系数 $K_j, H_j (j = 1, 2, d)$ 采用两个实验点 (M_1, I_1) 和 (M_2, I_2) 来确定, 然后将得到的系数代回到方程中解方程, 求出 M 做为光强 I 的函数。

为与实验结果进行比较, 还必须把 M 与实测量, 光电导的光致变化相联系。如果不计迁移率的光致变化(这个变化较小), 则光电导 $P \propto 1/N_t$, 光电导在光照前后的相对变化, 即曝光态光电导 P_B 与退火态光电导 P_A 的比值为:

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{(N_t)_A}{(N_t)_B} = \frac{N_0}{N_0 + N} = \frac{1}{1 + M}. \quad (20)$$

通过(20)式可以由 M 求出相应的 P_B/P_A 值, 而计算出 P_B/P_A 对光强 I 的曲线。对应两组实验数据, 用这种方法计算的曲线示于图 1 和图 2 中, 需要说明一点, 当对 $b = 2$

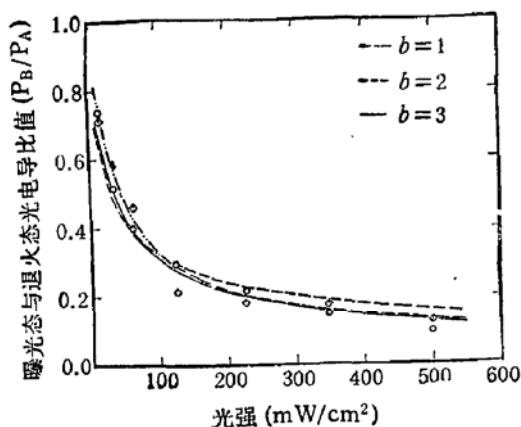


图 1 光电导的光致变化与光强的关系
◎ ◆—300°C沉积样品的实验数据,
曲线——计算结果

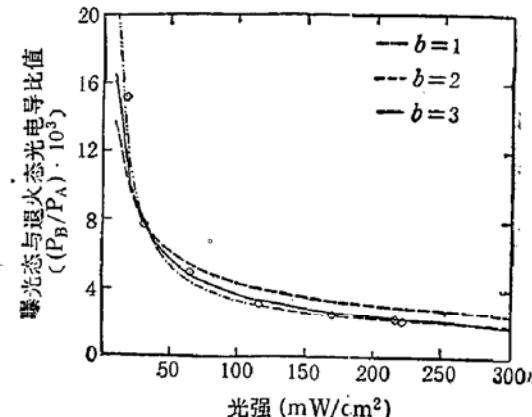


图 2 光电导光致变化与光强的关系
◆—200°C沉积样品的实验数据,
曲线——计算结果

情况进行计算时, 用两个实验点确定的常数 H_2 为正值; 但 K_2 为负值, 这表明系数 C_2 为负, 这是不合理的, C_2 的最小值可以是零, 这意味着在该实验温度下, 光恢复过程很弱, 可以不计, 但不能是负值。因此图中 $b = 2$ 的曲线是对 $C_2 = 0$ 的情况计算的结果。

五、实验结果

实验所用的样品是辉光放电法沉积在石英片上的不掺杂 a-Si:H 薄膜, 再蒸发上铝的共面电极, 供光、暗电导测量之用。样品在 200°C 真空退火 1 小时为退火态(A 态); 采

用放映灯泡做光源通过水滤光器照射后为曝光态(B态),这种照射光的光谱在6000—9000Å范围。为了不改变照射光的光谱分布,在所有实验中,保持光源电流不变,通过改变光栏的孔径的大小来调节光强。同时,还保持样品的温度恒定。检测光电导采用同一光源,但光强远小于曝光光强,约为 0.8mW/cm^2 ,对于曝光态的检测是在光照停止3小时后再进行。

在第四节中,我们讨论的是稳定态的情况($dN/dt = 0$),这就是说,是在足够长时间光照后,亚稳缺陷的浓度以及与其相联系的物理量不再随光照时间的延长而变化的状态,因此,我们考察的不是任意一个曝光态,而必须是光致变化达到饱和后的曝光态(稳定曝光态)。当强光照射到a-Si:H样品上以后,其光电导就会随时间而减小,并趋于一个稳定值,达到稳定态所需的时间与照射光的波长、强度以及样品所处的温度都有密切关系^[10],为保证所测到的确实是稳定曝光态的光电导值,随光照时间的延长跟踪测量,直到光电导值已不再随时间变化后,才取数据。这对不同光强所需的时间不同,大约在几小时到几十小时之间,因此从实验上得到一条光电导稳定值随光强变化的曲线,往往要花几十天的时间。

图1和图2中的点是两个不同样品的光电导相对光致变化 P_B/P_A 的实验数据,曲线是分别对 $b = 1, 2, 3$ 情况计算的结果。

六、讨 论

从图1和图2可见, $b = 1$ 和 $b = 3$ 的计算曲线与实验点符合的较好,而 $b = 2$ 的情况不与实验符合, $b = 2$ 代表通过非悬键复合中心的复合,我们的实验结果排除了这种复合机构对产生亚稳缺陷有贡献的可能性。

$b = 1$ 代表光生载流子通过悬键复合(参看四、1.); $b = 3$ 是直接复合情况(参看四、3)。由于在方程(3)的产生项中包含了产生中心浓度 N_s ,这就意味着,复合后,将能量转移给了产生中心而产生亚稳缺陷。产生中心可能是Si-Si弱键^[2],Si-H弱键^[10],Si与其他杂质原子所成的键,或者是带电悬键^[3]。光生载流子复合后,将能量转移给产生中心的过程有两种可能:

1. 多声子过程

由于Si中光学声子能量仅为 0.06eV ,而Si-H键拉伸模声子能量为 0.25eV ,因此转移给Si-H键能量的复合事件要比转移给别的产生中心的几率大得多,这就很有利于与Si-H键断裂相关的模型;值得注意的是:关于氘同位素的实验^[11]却排除了氢直接参与亚稳缺陷产生过程。

2. 俄歇过程

另一种可能是电子空穴对复合后,将能量转移给产生中心的一个束缚电子(或空穴),使之激发或离化,从而促使亚稳缺陷产生。事实上,不论是Si-Si键也好, Si-H键也好,当有一个电子被激发时,或者失去一个电子而处于带电状态时,都会使断键更易发生^[12,13]。

参 考 文 献

- [1] H. Fritzsche, "Optical Effects in Amorphous Semiconductors", Aug. 1—4, 1984, Snowbird, Utah.
- [2] H. Dersch, J. Stuke and J. Beichler, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 456(1980).
- [3] D. Adler, *J. De Phys.*, 42, C4-3(1981).
- [4] Qin Guo-gang and Kong Guang-lin, *Phil. Mag. Lett.*, 57, 117(1988).
- [5] M. Stutzmann, W. B. Jackson and C. C. Tsai, *Phys. Rev.*, B32, 23(1985).
- [6] D. Redfield, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 846(1986).
- [7] Wen-Jer Tzeng and Si-Chen Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 2044(1988).
- [8] D. Redfield, AIP Conf. Proc. No. 157, (AIP, Palo Alto, 1987), p. 257.
- [9] D. Redfield, *J. Non-cryst. Solids*, 97&98, 783(1987).
- [10] 黄林, 孔光临, 材料科学进展, 1卷 4期, 41(1987).
- [11] M. Stutzmann, W. B. Jackson, A. J. Smith and R. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 63(1986).
- [12] M. Stutzman, AIP Conf. Proc. No. 157, (AIP, Palo Alto, 1987), p. 235.
- [13] G. G. Qin and G. L. Kong, *Solid State Comm.*, 71, 41(1989).

Recombination Responsible for Creation of Metastable Defects in a-Si:H

Kong Guanglin, Shi Zhifei, Mao Zili

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083)

Qin Guogang

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract

The recombination mechanism responsible for the creation of metastable defects in a-Si:H is discussed by means of phenomenological analysis of the defect creation kinetics and its comparison with the experimental results of the photoinduced change in photoconductivity.

PACC: 7280N; **EEACC:** 2520F