

a-Si:H 带尾态的光致变化

孔 光 临 毛 自 力

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1988年9月20日收到

为阐明 a-Si:H 的光致变化效应的物理机构, 作者用光电流相移法研究了光照前后 a-Si:H 导带尾态的变化情况; 同时用等光电导法测量了光吸收 Urbach 尾, 从而确定了价带尾的光致变化情况。实验结果表明: 光照以后, 导带尾态和价带尾态都增加了。作者认为: 在集团氢存在的地方, 与光照引起的 Si-H 键断裂相伴随的 Si-Si 弱键的增加是带尾态增加的原因。

众所周知, 共价键半导体硅的 SP^3 杂化轨道的键态形成价带, 反键态形成导带, 非晶态硅的情形也类似, 只是由于无序造成非晶硅的定域化能带尾^[1]。如果 Si-Si 间相互作用弱, 则会使键态和反键态分开的小, 因而带尾定域态对应于弱 Si-Si 键的电子态^[2]。有些作者认为^[3,4]: a-Si:H 的光致变化效应或称 Staeblev-Wronski 效应 (SWE) 是由于弱 Si-Si 键的断裂造成的, 那么这效应就应该伴随着带尾态的减少; 另一些作者提出的模型^[5]只涉及 Si 悬键带电状态的变化, 与带尾态没有明显的联系, 因而光照也就不应引起带尾态的变化。为了弄清光照对 a-Si:H 的带尾态究竟有何影响, 并为阐明光致变化效应的物理机构提供新的实验依据, 我们用光电流相移法测定了 a-Si:H 薄膜光照前后导带尾态的变化情况; 同时用光电导法测量了光吸收谱, 从而确定了光照前后价带尾的变化情况。

1. 实验方法和实验条件

H. Oheda 首先提出用光电流相移法确定非晶材料的隙态密度^[6]。当用调制光测量光电流时, 光电流相对于激发光的相移与光生载流子在带隙定域态中的陷落有关, 通过对光生载流子随时间变化的具体分析, 可以把光电流的相移与隙态密度联系起来, 关于光电流相移法确定隙态密度的理论分析可参看^[6], 我们只引用他的结果。如果以频率 ω 调制的光强为 $I = I_0 + I_1 e^{i\omega t}$ 的大于带隙的单色光照在 a-Si:H 样品上, 则有以下过程发生: (a) 光激发载流子, (b) 光生载流子在隙态中的陷落或释放, (c) 光生载流子的复合, 分析这三种过程得到^[6]:

$$\tau \nu \sigma M(E_i) = \frac{1}{\pi K T} \left\{ \left[1 + K T \sum_{i=2}^j \ln \frac{\omega_i}{\omega_{i-1}} \cdot \tau \nu \sigma M(E_{i-1}) \right] \tan \phi_i - \omega_i \tau \right\} \quad (1)$$

其中 σ 是电子捕获截面, 取 10^{-16} cm^2 ; ν 为热速度, 取 10^7 cm s^{-1} , τ 为电子的复合寿命时间, 可以由定态光电导的测量确定。这样, 对于调制频率为 ω_i 的激发光, 光电流相移 ϕ_i 就与在能级 E_i 处的隙态密度 $M(E_i)$ 联系了起来。测量光电流相移与调制频率的关系可以确定隙态密度的分布。改变测量温度和调制频率, 可以得到带隙中不同能量水

平上的态密度，选择合适的测试温度和频率就可以确定带尾态的分布。在我们实验所用的非晶硅薄膜中，光电流主要是激发到导带扩展态中的电子所贡献，所以用这种方法得到的是导带尾态的信息。

在非晶硅的光吸收谱中，靠近本征吸收边附近有一个近似指数的吸收尾^{[7]*}，有时称作 Urbach 尾(边)，这是由于价带尾态电子到导带迁移率边以上的扩展态的跃迁，或者价带扩展态电子到导带尾态的跃迁。用光电导测量来确定 Urbach 尾的吸收可以区分上述两种跃迁，因为只有激发到导带扩展态中的电子才对光电导有贡献(带尾定域态的迁移率太小)，所以通过光电导确定的 Urbach 尾吸收只反映价带尾到导带扩展态的跃迁，也就是只与价带尾的态密度相联系。

实验所用样品是 300℃ 辉光放电分解硅烷方法沉积在石英衬底上的 a-Si:H 薄膜，然后真空蒸发铝共面电极，供光电导测量之用。

2. 实验结果

图 1 是用光电流相移法确定的 a-Si:H 样品的导带尾处态密度的能量分布，曲线 A 是退火态，B 是在 -100℃ 光照后的曝光态，测量是在 -100℃ 下完成的，图中从 $E_i - E = 0.26\text{eV}$ 到 0.31eV 一段对应于导带尾，可以看到，光照以后，导带尾态明显增加。

图 2 是用光电导法确定的 a-Si:H 的光吸收谱，图中纵坐标是吸收系数的对数，所以吸收尾的直线部分可以认为就是 Urbach 尾。曲线 A 是退火态(180°C 真空退火 1 小时)，曲线 B 是 80mW/cm^2 的白光照射后的曝光态的吸收曲线。前面已经说过，用光电导法测得的 Urbach 尾反映价带尾的情况，这实验表明：光照后，价带尾态明显增加。关于光照后 Urbach 带尾态的增加曾经有过报道^[8]实验结果大体相同，但他们没有明确是价带尾态的变化。

3. 讨论

从以上实验结果可以看到，光照使价带尾态和导带尾态都增加，也就是说，使 Si-Si 弱

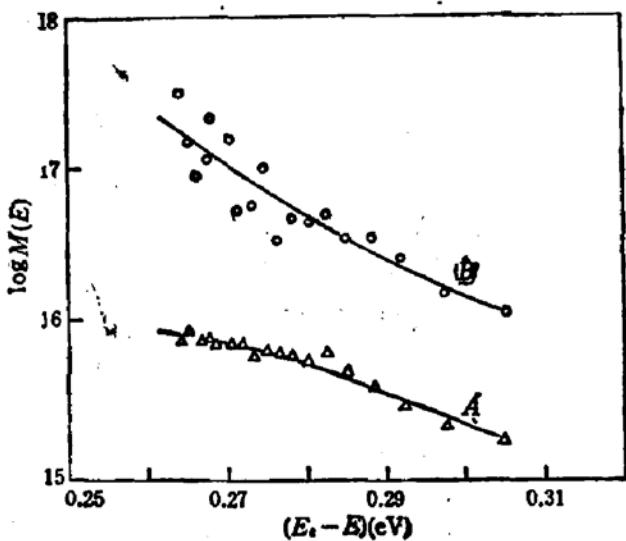


图 1 a-Si:H 光照前后导带尾的态密度分布

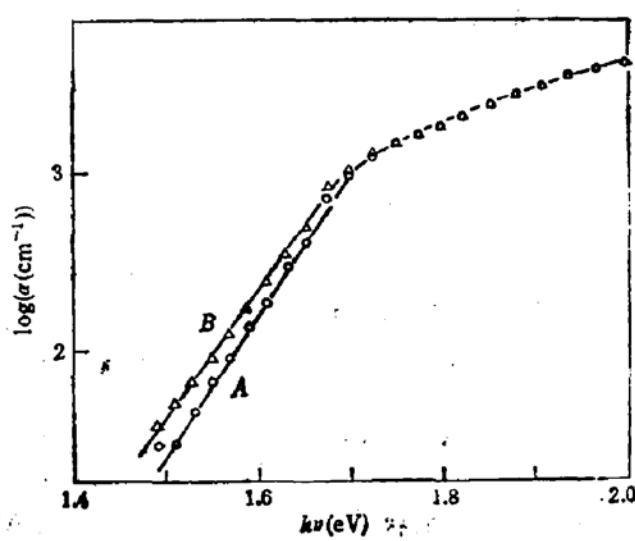


图 2 a-Si:H 光照前后的吸收谱

* 最近发现，带尾并不严格遵守指数规律^[8]，但这并不影响我们的讨论。

键增加。这一实验结果既不与光致变化效应的 Si-Si 弱键模型^[3,4]一致;也不与负相关能模型^[5]相符合,前者预期光照以后 Si-Si 弱键减少;后者则不预期带尾态有什么变化。本文作者之一曾经论述了微空洞或集团氢存在的地方在产生光致亚稳缺陷中的作用^[10],在这些地方光照也会使 Si-Si 弱键增加。我们认为: 在微空洞的内表面或岛状结构的 Tissue 相中常有可能存在下列形式的相互靠得很近的一连串的 Si-H 键(图 3),这些相邻的 Si-H 键在光照下比孤立的 Si-H 键更容易断裂而发生如下反应:

1) 两个相邻的 Si-H 键断裂变成两个 Si 悬键和一个氢分子:(点代表悬键)

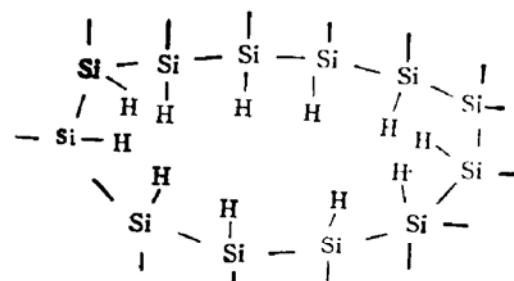
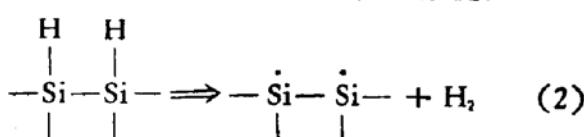
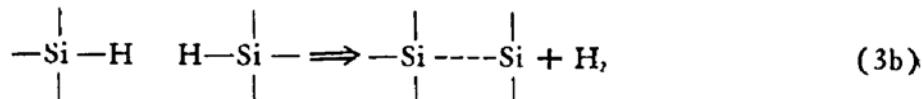
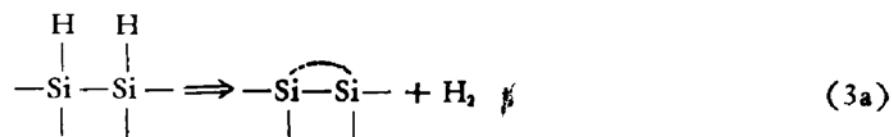


图 3 微空洞中 Si-H 键的情况

这反应一般需 2.1 eV 能量^[11],如果两个 Si-H 键中有一个反键态上有电子;则只需约 1.4 eV 能量,如果两个 Si-H 键反键态上都有电子,则只需 0.7 eV 能量,在光照下容易发生。

2) 两个相邻的 Si-H 键断裂以后,变成一个氢分子和一个 Si-Si 弯曲键(3a)或拉伸键(3b),这都是 Si-Si 弱键:



这反应几乎不需要能量或只需少许能量,因而很易发生。这反应也可以看作是反应(2)以后,两个相邻的 Si 悬键拉上而形成的 Si-Si 弱键,因而常会与反应式(2)相伴随发生。我们认为: 在 a-Si:H 中在微空洞的内表面或岛状结构的缝隙(Tissue)集团氢存在的地方,与光照引起的 Si-H 键断裂相伴随发生的 Si-Si 弯曲键或 Si-Si 拉伸键的增加就是实验所观察到的带尾态增加的原因。

对北京大学秦国刚教授的有益的讨论表示感谢。

参 考 文 献

- [1] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Oxford, 1979.
- [2] H. Fritzsch, in *Optical Effects in Amorphous Semiconductors*, Aug. 1—4, 1984, (Snowbird, Utah, USA).
- [3] Dötsch H, Stuke J. and Beichler J. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 456(1980).
- [4] M. Stutzmann, W. B. Jackson and C. C. Tsai *Phys. Rev.*, **B32**, 23(1985).
- [5] D. Adler, *J. de Phys.*, **42**, C4-3(1981); *Solar Cells* **8**, 133(1983).
- [6] H. Oheda, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6693(1981).
- [7] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. by J. Tauc (Plenum, New York 1974) p. 159.
- [8] J. Tauc, *J. Non-cryst. Solids*, **97 & 98**, 149(1987).
- [9] Dexing Han, Changhua Qui and Wenhao Wu, *Phil. Mag. B*, **54**, L9(1986).

[10] 秦国刚,孔光临,半导体学报,将发表.

[11] R. Tsu, D. Martin, J. Gonzalez-Hernandez, and S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev.*, **B35**, 2385(1987).

The Photoinduced Change of Bond tail States in a-Si:H

Kong Guanglin Mao Zili

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

In order to clarify the physical mechanism of Staebler-Wronski effect (SWE) the photoinduced change in the density of conduction band tail states of a-Si:H before and after light soaking has been investigated by modulated photocurrent phaseshift analysis. The variation of valence band tail states has also been estimated from the change of Urbach edge. The experimental results show an increase of both conduction and valence band tail states. It is believed that the increase of weak Si-Si bonds accompanying the Si-H bond breaking under illumination at the place where exist clustered hydrogen is the reason of increasing band tail states.

KEY WORDS: a-Si:H, Photoinduced chang, Band tail states