

掺过渡金属钴的非晶硅薄膜的 ESR 和光电特性的研究

陈光华 张津燕 甘润今 张仿清

(兰州大学物理系, 兰州, 730001)

1990年7月7日收到, 11月6日修改定稿

本文对用电子束蒸发法制备的 a-Si:Co 薄膜的 ESR 和光学特性进行了研究。对样品的 ESR 信号、光学带隙和室温电导率随杂质浓度的变化关系进行了测量。结果表明, Co 原子在 a-Si:Co 薄膜中形成受主中心, 并伴随着对悬挂键的补偿; 当杂质浓度小于 3% 时, 光学带隙、自旋密度和峰宽基本不变, 当杂质浓度大于 3% 时, 随着 Co 含量的增加, 光学带隙、自旋密度减小, 室温电导率和峰宽增大。本文对上述结果进行了分析和讨论。

一、引言

在 1977 年举行的非晶态和液态半导体会议上, Ovshinsky 等人^[1]报道了用共溅射法把百分之几的过渡金属掺入到非晶硫系半导体中, 其电导率提高了几个数量级。此后, 对掺过渡金属的非晶态半导体的研究引起了广泛的注意。T. Shimizu 等人^[2,3]用共溅射法对掺 Mn、Fe、Ni 的 a-Si 薄膜的 ESR、电学特性和光学特性进行了广泛地研究。Dvurechenskii 等人^[4-7]用离子注入法对掺 Mn、Cr、Fe、Ni 等过渡金属的 a-Si 薄膜的 ESR 和电导率进行了研究。研究结果表明, 过渡金属对非晶硅网络中的悬挂键具有饱和作用, Mn 原子具有较高的掺杂效率, 第四周期中的过渡金属在 a-Si 薄膜中形成受主杂质中心, 具有 P 型导电性。

本文将报道用电子束蒸发法制备的 a-Si:Co 薄膜的 ESR 和光学特性。

二、样品制备和实验结果

a-Si:Co 薄膜是用电子束共蒸发法制备的, 薄膜可沉积在玻璃、石英、铝箔及高阻 Si 片上, 并分别用于测量电导率、ESR、红外吸收谱和紫外吸收谱。制备过程中衬底温度为 300°C, 真空度为 1.33×10^{-3} 帕, 沉积速率为 0.4~0.5 nm/s。薄膜厚度为 1 μm 左右。ESR 谱是在 BRUKER ER 200D-SRC 系统上完成的, 自旋密度 N_s 和 g-值是通过与标样 LiF:Li ($g = 2.00229 \pm 0.00001$) 的比例而获得的。

1. ESR 测量结果

通过 ESR 谱可以计算出 a-Si:Co 薄膜的自旋密度 N_s , 郎德因子 g 和信号的峰宽 ΔH_{pp} 。图 1 表示 N_s 、 g 值和 ΔH_{pp} 与杂质浓度的关系曲线。从图中可以看出, 郎

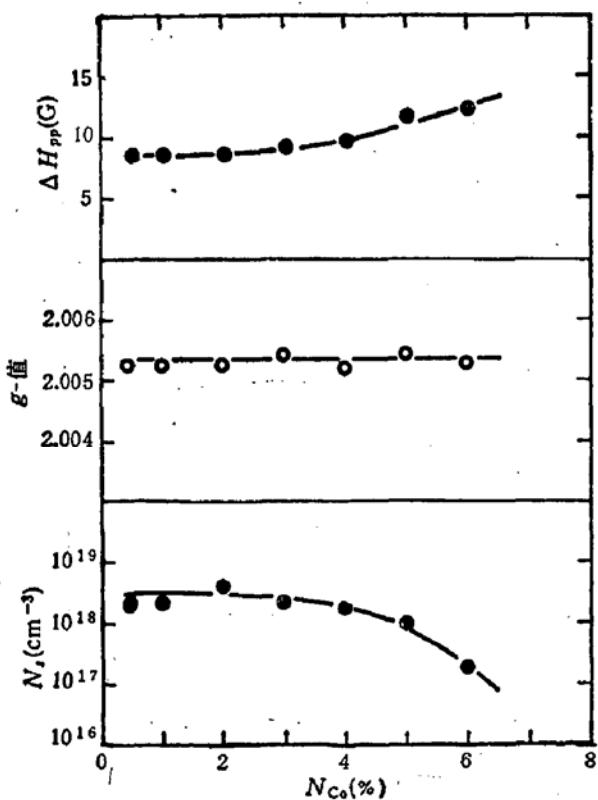


图 1 a-Si:Co 薄膜 ESR 信号的 ΔH_{pp} , g -值, N , 与杂质浓度 N_{Co} 的关系曲线

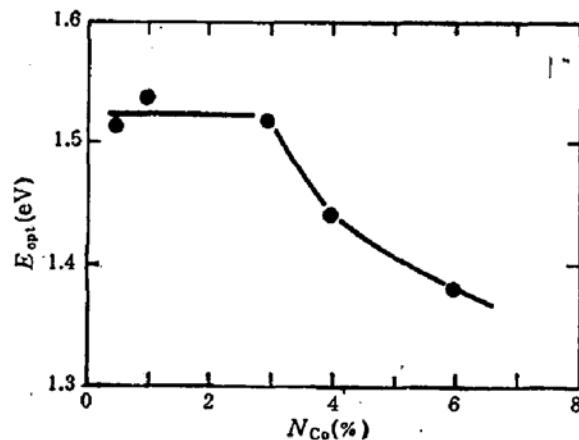


图 2 a-Si:Co 薄膜光学带隙 E_{opt} 与杂质浓度 N_{Co} 的关系曲线

德因子 $g = 2.0053$, 基本上不随 Co 含量的改变而改变。当掺杂浓度小于 3% 时, N 和 ΔH_{pp} 基本上不变, 当 Co 含量大于 3% 时, N 随 N_{Co} 的增大而减小, ΔH_{pp} 明显增大。

2. 光学性质

我们根据 a-Si:Co 薄膜的光吸收谱, 求出不同杂质含量下的吸收系数 α 和光子能量的关系。结果表明这些实验结果满足 Tauc 公式

$$[\alpha(\omega)\hbar\omega]^{1/2} = B(\hbar\omega - E_{\text{opt}}) \quad (1)$$

(1) 式中 $\hbar\omega$ 为光子能量, E_{opt} 为光学带隙, B 为与材料有关的常数。由(1)式求出不同 Co 含量下薄膜的光学带隙和 B 值, 其关系曲线分别见图 2 和图 3。这两条曲线都表明, 当 $N_{\text{Co}} < 3\%$ 时, E_{opt} 和 B 值都不随 N_{Co} 改变, 当 $N_{\text{Co}} > 3\%$ 时, E_{opt} 和 B 值随 N_{Co} 的增加而减小。

3. 电导率

图 4 表示薄膜室温电导率与 Co 含量的关系曲线。可以看出, Co 含量小于 3% 的范围内, 电导先上升, 然后略有下降, 再增大。这与掺 Fe、Ni 过渡金属的 a-Si, 在低掺杂浓度时的变化趋势相同^[6]。由热电势测量表明: a-Si:Co 薄膜是 p-型半导体, 当杂质浓度从 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (0.1%) 增大到 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (20%) 时, 电导率从 $5 \times 10^{-7} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 增大到 $4.3 \times 10^{-2} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 。

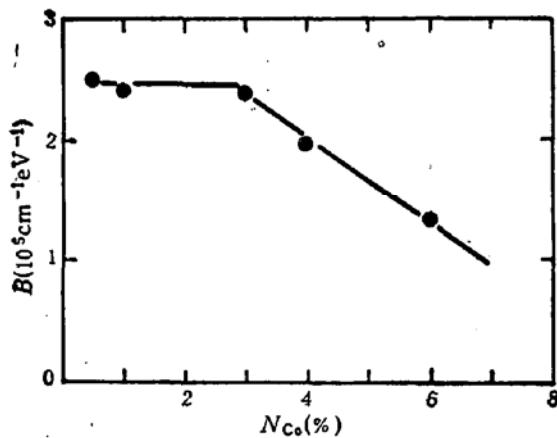


图3 a-Si:Co 薄膜 B 值与杂质浓度 N_{Co} 的关系曲线

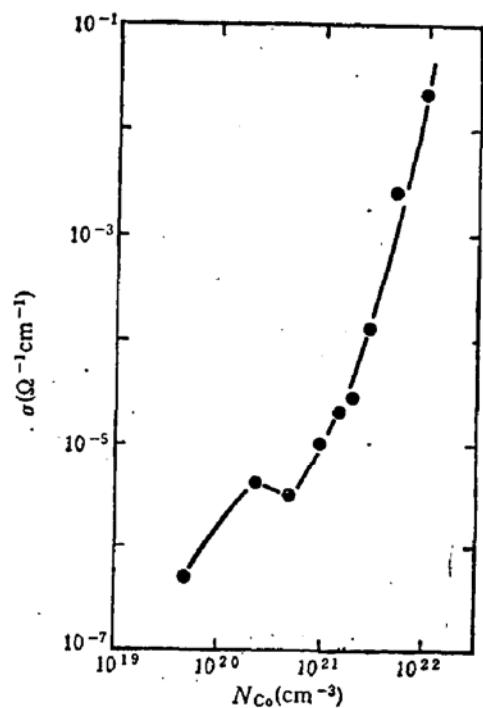


图4 a-Si:Co 薄膜室温电导率 σ 与杂质浓度 N_{Co} 的关系曲线

三、结果讨论

关于 ESR 信号的起因,一般认为 $g = 2.0055$ 的信号是 a-Si:H 或非晶 Si-基合金中 Si 悬挂键 (Si_3^0) 的 ESR 信号。在我们的实验中(见图 1), a-Si:Co 薄膜的 ESR 信

号的 g -值等于 2.0053,且基本上不随 N_{Co} 的变化而改变。我们认为此信号也起源于薄膜中 Si 悬挂键 Si_3^0 , g 值不等于 2.0055 的原因可能是与样品的制备条件有关^[8]。

Co 原子对悬挂键的补偿作用可以用一个结构模型来解释^[9]。Co 原子的最外层电子结构为 $3d^74s^2$ 。对于 $3d^7$ 电子结构来说,由于它容易形成低自旋组合,因此有利于杂化轨道的形成。Co 原子经过 $d_z^2, p_x, p_y, p_z, s (dsp^3)$ 轨道杂化后形成一个五配位的 Co(V) 原子。Co(V)



图5 Co 在非晶网络中与 Si 的结构模型
1 表示具有悬挂键的 Si 原子, 2 表示经 dsp^3 杂化后的 Co 原子

原子在非晶网络中与 Si 原子的结构模型见图 5。当一个经 dsp^3 杂化后的 Co 原子以替位原子的形式与带有悬挂键的 Si 相邻时,它的第五个杂化轨道与这个悬挂键成键,因此起到了补偿悬挂键的作用。

综合考虑实验结果,我们会发现 N_{Co} 在 3% 附近是各项物理量随 Co 含量变化关系的转变点。在这里可采用 Beeler 等人提出的掺杂机理来说明我们的实验结果^[9]。他们假定:当 Co 含量较小时,Co 原子主要以间隙原子的形式存在于 a-Si 的网络中。当 Co

含量较大时,它们主要是以替位原子的形式同 Si 结合,形成 Si-Co 共价键。故当 $N_{Co} < 3\%$ 时,由于 Co 原子主要是间隙原子,而且含量较少,基本上不与 Si 原子直接键合,从而对悬挂键密度 N_s , 光学带隙 E_{opt} 、 B 值和 ΔH_{pp} 影响不大,使它们的值保持不变。当 $N_{Co} > 3\%$ 时,由于 Co 原子主要是以替位式原子的形式出现在非晶 Si 网络中,与 Si 原子直接键合,因此使 N_s 减小。与此同时,由于 Si-Co 键的形成, Si 原子周围环境发生了变化,使得 E_{opt} 和 B 值减小,使 ΔH_{pp} 增大。电导率的急剧增大也是由于 Co 原子的掺入使 E_{opt} 下降之故。

公式(1)中的 B 值是与材料有关的系数,它与导带和价带边尾态的大小 ΔE 成反比^[10]

$$B = \frac{4\pi}{c} \frac{\sigma_{min}}{n_0 \Delta E} \quad (2)$$

其中 n_0 是折射指数, σ_{min} 是最小金属电导率。假定, σ_{min} 和 n_0 是常数。从图 3 中可以得知, $N_{Co} > 3\%$ 时,随着薄膜中 Co 含量的增大 B 值变小。这意味着 ΔE 随 Co 含量的增加而增大。由于 $E_{opt} = E_c - E_v - 2\Delta E$, 由此可知随 Co 含量的增加, ΔE 的增大,而使得 E_{opt} 减小。因此从带尾态与组分的变化关系的角度也可以说明替位式杂质对 E_{opt} 的影响。

参 考 文 献

- [1] S. R. Ovshinsky, Proc. 7th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors (University of Edinburgh, 1977), p. 519. R. Flasch, Mizu, K. Sapru, T. Anderson, S. R. Ovshinsky and H. Fritzsch, p. 524.
- [2] M. Kumeda, Y. Jinno, I. Watanabe and T. Shimizu, Solid State Commun., 23, 833(1977).
- [3] T. Shimizu, M. Kumeda, I. Watanabe and Y. Ncnmi, J. Non-Cryst. Solid, 35&36, 645(1980).
- [4] A. V. Dvurechenskii, Phys. State Sol. (a), 56, 647(1979).
- [5] A. V. Dvurechenskii, Phys. State Sol. (a), 71, K133(1982).
- [6] A. V. Dvurechenskii, Phys. State Sol. (a), 95, 635(1986).
- [7] A. V. Dvurechenskii, Phys. State Sol. (a), 113, 519(1989).
- [8] Y. Wu and A. Stesmans, Phys. Rev., B-38, 2779(1988).
- [9] F. Beeler, O. K. Anderson, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 55, 1498(1985).
- [10] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Cryst. Materials (Clarendon Press, Oxford, 1979), p. 290, 279, 269, 273.

Studies on ESR and Photoelectrical Properties of Amorphous Silicon Films Doped with Transition Metal Co

Chen Guanghua, Zhang Jinyan, Gan Runjin and Zhang Fangqing

(Department of Physics, Lanzhou University)

Abstract

The ESR and optical properties of a-Si films doped with transition metal Co prepared by electron beam evaporation are studied. The ESR signals, optical gap and conductivity at room temperature as functions of Co content were measured. The results show that a Co atom can form an acceptor type centre in the film, accompanied by dangling bond passivation. When Co content is less than 3 at. %, the optical gap E_{opt} , spin density N_s and peak-peak width ΔH_{pp} do not change with the increasing of Co content. When Co content is more than 3 at. %, with the increasing of Co content, E_{opt} , N_s decrease, while conductivity σ , ΔH_{pp} increase. The results are discussed.