

用改进的调制光电流相移分析技术 研究氢化非晶硅的隙态分布

盛殊然 孔光临 廖显伯 夏传钱 郑怀德

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文提出了一种严格校准调制光电流相移的方法,在此基础上,采用调制光电流相移分析技术研究了不掺杂氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜费米能级以上隙态密度及其分布的光致变化效应。实验发现,光电流相移的校准对确定隙态密度及其分布是至关重要的。除了校准测试系统的相移频率特性外,还需考虑样品本身电阻、电容等参数的影响,否则会使隙态密度偏低1~2个数量级;经严格校准的光电流相移测试,a-Si:H的隙态分布在导带边以下约0.43eV处观察到一个峰,可能是双占据悬挂键D⁻中心引起的。光照引起浅态减少,深态增加,引起了隙态重新分布。

PACC: 6140, 7120, 7125M, 7155

1 引言

由于氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜的电学和光学性质在很大程度上取决于带隙定域态及其分布,因此,研究这些定域态的密度及其分布具有重要的意义。与研究费米能级以上隙态密度及其分布的其他实验方法(如场效应^[1,2],瞬态电容及相关结的测量^[3],瞬态光电流测量^[4]等)相比,调制光电流相移分析技术具有:依赖频率的测量比依赖时间的测量容易,而且频率范围可以选得很宽以及信噪比较大等优点。然而要得到准确可靠的测试结果,调制光电流相移的校准方法是至关重要的。Schumann等人^[5]用一个在测量范围内平坦响应但无相移的快速硅光电二极管来标定测试系统的相移频率特性,但是没有考虑样品本身电阻、电容等参数对调制光电流相移的影响。对于如何严格地校准被测样品调制光电流相移,特别是如何正确地消除样品电阻、电容等参数的影响,至今未见有报道。本文在光电流相移的校准中,不仅考虑了测试系统所引起的相移,而且也考虑了样品本身电阻、电容等参数引起的相移,从而提高了检测精度和可靠性。在此基础上,采用调制光电流相移分析技术研究了不掺杂a-Si:H薄膜费米能级以上隙态密度及其分布的光致变化效应。

盛殊然 男,1969年生,博士生,从事非晶态半导体材料及器件方面的研究
1996年6月28日收到初稿,1996年11月18日收到修改稿

2 测量原理

1981 年 Oheda 提出一种调制光电流相移分析技术确定非晶态材料的隙态密度^[6]. 这种技术通过测量光电流在不同频率下与激发光之间的相移, 从而导出隙态密度. Oheda 假设光电流是由陷落限制传导的电子在靠近导带边的优势输运路径中传导所引起的, 如果以频率 ω 、光强 $I = I_0 + I_1 e^{i\omega t}$ 光子能量大于带隙的单色光照在 a-Si : H 样品上, 则有以下四个过程要考虑: (a) 激发光产生光电子; (b) 光电子陷落在定域态中; (c) 被陷光电子重新热发射到优势输运路径; (d) 光电子与被陷空穴的复合. 通过分析以上四个过程得到:

$$\tau_{R0} \nu \sigma_n M(E_j) = \frac{1}{\pi k T} \left[1 + kT \sum_{s=2}^j \ln \frac{\omega_s}{\omega_{s-1}} \tau_{R0} \nu \sigma_n M(E_{s-1}) \right] \tan \varphi_j \quad (j = 2, 3, \dots, N) \quad (1)$$

$$\tau_{R0} \nu \sigma_n M(E_1) = \frac{1}{\pi k T} \tan \varphi_1 \quad (2)$$

$$E_j = kT \ln \left(\frac{N_c \nu \sigma_n}{\omega_j} \right) \quad (3)$$

其中 N_c 为导带有效态密度, 取 10^{21} cm^{-3} ; σ_n 为电子捕获截面, 取 10^{-16} cm^2 ; ν 为电子的热运动平均速率, 取 10^7 cm/s ; τ_{R0} 为电子复合寿命, 可由定态光电导的测量确定. 这样就可以通过测量在调制频率 ω_j 下的光电流与激发光之间的相移 φ_j , 利用(1)~(3)式导出 E_j 处的隙态密度 $M(E_j)$.

3 实验方法

不掺杂 a-Si : H 薄膜样品是采用 PECVD 技术沉积在毛面石英衬底上的, 衬底温度为 350°C , 厚度约 $1 \mu\text{m}$, 室温暗电导率为 $4.86 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$, 光电导率为 $1.40 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 暗电导激活能为 0.84 eV . 在样品表面蒸发共面铝电极(电极间距为 0.5 mm), 供调制光电流测量用.

图 1 给出了调制光电流的测试装置示意图, 实验中采用由函数发生器调制, 并加直流偏压的快速发光二极管(LED)作激发光源, 波长约 630 nm (2.0 eV), 它比机械斩波光的频率范围宽很多 ($10 \sim 10^5 \text{ Hz}$), 且具有很高的稳定性, 加直流偏压的目的是使 LED 始终处于导通

发光状态. 样品(SAMPLE)的调制光电流的幅度和相移由美国 EG&G 公司生产的 5209 型锁相放大器来记录.

如前节所述, 为了确定隙态密度及其分布, 我们所要检测的是由于光生载流子在带隙态中的陷落而引起的相对于激发光的相移. 但是在实验中, 按图 1 的线路所检测的样品光电流相对于参考信号(REF)的相移, 除了我们所需要的相移外, 还包含了以下两个来源:

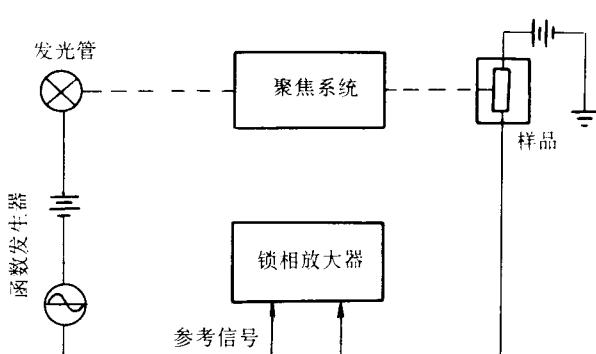


图 1 调制光电流的测试装置示意图

(1) 测试系统所引起的相移,(2) 被测样品本身电阻、电容等参数引起的相移.因此,必须设法消除这些附加的相移.图2给出了调制光电流相移校准的装置示意图,其中图2(a)和Schumann等人^[5]所用的方法一样,也用一个在测量范围内平坦响应但无相移的快速硅光电二极管来标定测试系统的相移频率特性.和图1不同的只是样品换成了快速硅光电二极管,因此测得的相移为测试系统所引起的相移.图2(b)和(c)为标定样品本身电阻、电容等参数对相移影响的装置示意图.为了尽可能模拟样品光电流相移测试时的情形,我们将函数发生器接入样品测试回路(图2(b)),并只给激发光源加直流偏压,即对样品进行恒定光照,因为样品的电阻应取光电流相移测试过程中的平均电阻.这样我们就得到了样品电阻、电容等参数引起的相移,但是却多了一个函数发生器引起的相移,所以我们再利用图2(c)确定函数发生器引起的相移.图2(b)和(c)分别测得的相移之差为样品电阻、电容等参数引起的相移值,再加上图2(a)测得的测试系统引起的相移值,才是调制光电流真正的相移修正值.所有测量均在室温下进行.

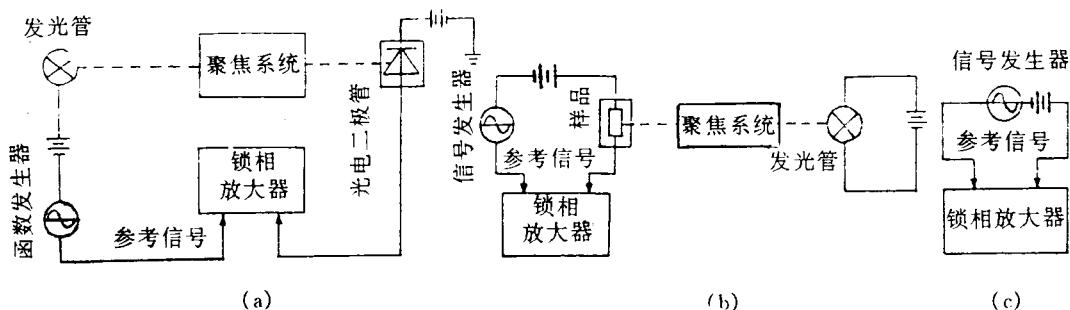


图2 调制光电流相移校准的装置示意图

4 结果与讨论

图3给出不掺杂a-Si:H样品退火态(200℃真空退火1小时)的调制光电流与激发光之间的相移随频率的变化关系.曲线Ⅰ是采用新的相移校准方法得到的结果,而曲线Ⅱ是未考虑样品电阻、电容等参数的影响,只对测试系统的相移频率特性校准以后得到的结果.可以明显地看到,后者比前者的相移值普遍偏底,在 $f < 10^3 \text{ Hz}$ 的低频区,两者差别最为显著,其次是 $f > 10^4 \text{ Hz}$ 的高频区,在 $10^3 \text{ Hz} < f < 10^4 \text{ Hz}$ 的区域两者差别不大.在低频区,曲线Ⅱ甚至出现了负的相移值,这显然是不合理的.图4给出了从图3中相移数据求出的导带边以下约0.35~0.6eV范围的隙态密度及其分布.从图中可以看出,在校准调制光电流相移的时候,如果不考虑样品电阻、电容等参数的影响,会使隙态密度普遍偏低1~2个数量级,可见其影响之大.此外,我们以前的实验结果表明^[7],用这种严格的相移校准方法得到的费米能级以上隙态分布与用光电导谱技术得到的费米能级以下隙态分布衔接得更理想,这也说明了其合理性(因为隙态分布不可能是突变的).

图5给出了采用严格的光电流相移校准方法得到的不掺杂a-Si:H样品导带边以下约0.35~0.6eV范围的隙态密度及其分布的光致亚稳变化的结果.State A表示退火态,State B₁~B₃表示光照不同时间的曝光态(采用美国APPLIED LASER SYSTEMS生产的

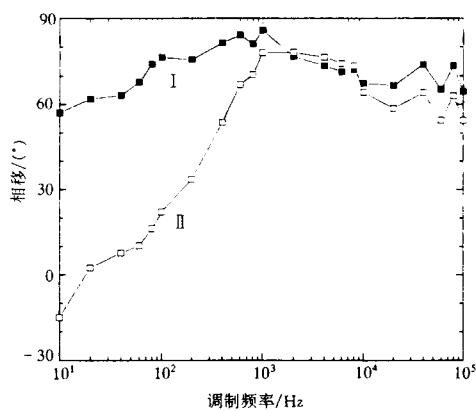


图 3 调制光电流与激发光之间的相移随频率的变化关系

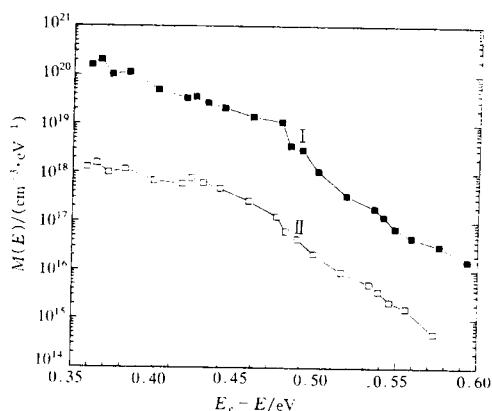


图 4 从图 3 中相移数据求出的隙态密度及其分布

AlGaInP 激光器光照, 波长为 670nm, 功率密度为 70mW/cm^2). 可以看出, 光照不是使整个能量范围的隙态密度都增加, 而是使大于约 0.4eV 的深隙态增加, 使小于约 0.4eV 的浅隙态减小. 这与孙国胜等人^[8]的结果不一致, 却与 Schumann 等人^[5]的结果相似. 我们也在导带

边以下约 0.43eV 处观察到一个峰, 而且光照加强了峰, 即增大了深隙态密度, 而减小了浅隙态密度. 此外, 200°C 下退火 1 小时可使其基本恢复, 表明此效应是可逆的.

众所周知, a-Si : H 薄膜中深隙态是由硅悬挂键引起的. Abe 等人^[9]的研究表明, 与双占据悬挂键 D⁻ 中心相联系的隙态具有近高斯分布, 其峰值位于导带边以下约 0.5eV 处. 所以我们认为在约 0.43eV 处观察到的隙态密度分布的峰可能就是双占据悬挂键 D⁻ 中心引起的, 他们的研究还揭示存在另一电子态, 它位于比 D⁻ 中心浅约 0.2eV 的地方, 认为可能是 D⁻ 中心的激发态. Stutzmann 等人^[10, 11]认为弱的 Si—Si 键可能形成浅的带尾态. 而 Adler^[12]认为在 a-Si : H 薄膜中可能存在负的电子有效相关能, 从而形成抗磁性的荷电缺陷对 D₃⁺(SP³)—D₃⁻(P), 导致了浅的隙态. 看来光照引起减少的那一部分浅态有上述几种可能的来源, 只靠这一个实验结果还难以下结论, 但是这个实验结果却表明, 有可能浅态在光照后转变成深态. 总之, 光照并不是使隙态都增加, 还引起了隙态的重新分布, 其微观机制是复杂的.

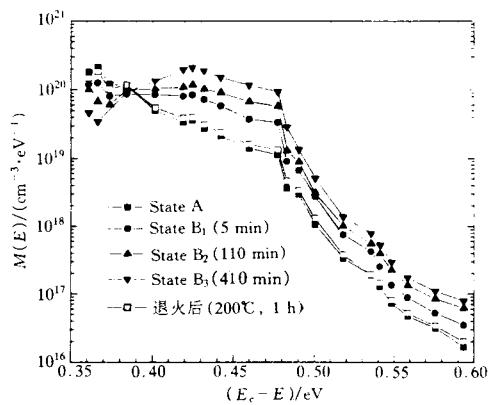


图 5 不掺杂 a-Si : H 样品的隙态密度及其分布的光致亚稳变化

Si 键可能形成浅的带尾态. 而 Adler^[12]认为在 a-Si : H 薄膜中可能存在负的电子有效相关能, 从而形成抗磁性的荷电缺陷对 D₃⁺(SP³)—D₃⁻(P), 导致了浅的隙态. 看来光照引起减少的那一部分浅态有上述几种可能的来源, 只靠这一个实验结果还难以下结论, 但是这个实验结果却表明, 有可能浅态在光照后转变成深态. 总之, 光照并不是使隙态都增加, 还引起了隙态的重新分布, 其微观机制是复杂的.

5 结论

我们的结果表明, 调制光电流相移分析技术作为分析 a-Si : H 薄膜费米能级以上隙态密度及其分布的一种工具, 并且具有很高的灵敏性.

调制光电流相移的校准对于确定隙态密度及其分布是至关重要的. 样品本身电阻, 电容

等参数对光电流相移影响很大,在校准光电流相移时若不考虑其影响,会使隙态密度普遍偏低1~2个数量级。

实验上观察到在导带边以下约0.43eV处a-Si:H的隙态密度分布有一个峰,认为可能是双占据硅悬挂键D⁻中心引起的,光照引起浅隙态减少,深隙态增加。这表明光照并不是使隙态都增加,它还引起了隙态的重新分布。

参 考 文 献

- [1] W. E. Spear and P. G. Lecomber, J. Non-Cryst. Solid., 1972, **8~10**: 727.
- [2] A. Madan, J. Non-Cryst. Solid., 1976, **20**: 239.
- [3] J. D. Cohen, Semiconductors and Semimetals, 1984, **21**: C-9.
- [4] A. Rose, RCA Rev., 1951, **12**: 362; Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, New York, 1963.
- [5] G. Schumann, K. Nitsch and G. H. Bauer, Phil. Mag. B, 1988, **58**: 411.
- [6] H. Oheda, J. Appl. Phys., 1981, **52**: 6693.
- [7] Sheng Shuran, Kong Guanglin and Liao Xianbo, J. Appl. Phys., 1996, **80**: 3607.
- [8] 孙国胜,孔光临,半导体学报,1994, **15**: 223.
- [9] K. Abe, H. Okamoto, Y. Nitta *et al.*, Phil. Mag. B, 1988, **58**: 171.
- [10] H. Dersch, J. Stuke and J. Beichler, Appl. Phys. Lett., 1980, **38**: 456.
- [11] M. Stutzmann, W. B. Jackson and C. C. Tsai, Phys. Rev., 1985, **B32**: 23.
- [12] D. Adler, J. de Phys., 1981, **42**: C4-3; Solar Cells, 1983, **9**: 133.

Gap State Distribution in a-Si : H Studied by Improved Phase-Shift Analysis of Modulated Photocurrent

Sheng Shuran, Kong Guanglin, Liao Xianbo, Xia Chuanyue and Zheng Huade

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 28 June 1996, revised manuscript received 18 November 1996

Abstract A rigorous method of calibrating the phase-shift of modulated photocurrent has been presented. Based on this, the photoinduced change of the density of gap states above the Fermi level in undoped a-Si : H has been investigated by phase-shift analysis of modulated photocurrent. The experimental results show that the phase-shift calibration is very important to the determination of the density of gap states. Apart from the phase-shift frequency-response characteristics of the measuring system, those of the resistance and capacitance of the sample also need considering, or else the density of gap states can be underestimated by 1~2 orders of magnitude; The exactly calibrated measurements of gap states show a peak at about 0.43eV below the conduction band edge, which may be associated with doubly occupied dangling bonds. After light soaking, the deep states increase, while the shallow states decrease, indicating that illumination does not increase all the gap states, but induces the redistribution of gap states.