

a-Si:H 材料中的场致电导漂移

熊 绍 珍 孙 钟 林

(南开大学物理系)

1982年11月22日收到

提 要

本文对某些 a-Si:H 材料,在外电场作用下,电导随时间漂移的现象进行了测量和分析。实验发现,该效应与所施加的电场强度有明显关系。场致电导漂移还与场致热激电流峰的出现相联系,按 $E_t = 23KT_g$ 计算,在较高电场 ($\sim 2 \times 10^3 \text{ V/cm}$) 作用下可出现两个能级,分别为 $E_c - E_{t_1} \approx 0.55 \text{ eV}$ 与 $E_c - E_{t_2} \approx 0.62 \text{ eV}$ 。文章最后对产生场致电导漂移的机理及它与 Staebler-Wronski 效应之间的关系进行了讨论。

一、引言

非晶硅作为廉价太阳能电池材料,早已被人们所重视。围绕它的应用也开展了广泛的研究,并已取得一定的进展,但是应该承认,对非晶硅的基本性质的认识还是远远不够的,尤其是它的稳定性问题。该问题的研究不仅可以开拓其实用前景,还将有助于对其结构缺陷,电子态的形成及变化机制进行深入研究。

关于 a-Si 材料的稳定性,目前有以下四个方面的问题:

- (1) Staebler-Wronski 效应^[1],该效应是一种由光感生结构变化而导致的光电导及暗电导变化,故又常称为光致结构变化效应。该效应一般在室温下不能自动恢复,须在热激活条件下才能恢复原状。
- (2) Fritzsch 等发现^[2],表面吸附(水气,有机溶剂等),将明显改变 a-Si 材料的表观电导。
- (3) 由 a-Si:H 材料热退火、晶化等反映的热稳定性问题。
- (4) 早在 1979 年就被我们注意到的一种与外加电场相关的电导漂移现象——场致电导漂移^[3],该效应无疑会对结型器件势垒区内特性产生影响。本文拟就此现象进行测量与讨论。

二、实验与结果

样品是由氩稀释硅烷辉光放电法制备的。图 1 示出测量样品的共面电极结构及电极具体尺寸。为了避免表面吸附效应的影响,测量是在 10^{-3} 托真空条件下进行的。图 2 示出测量的原理图。

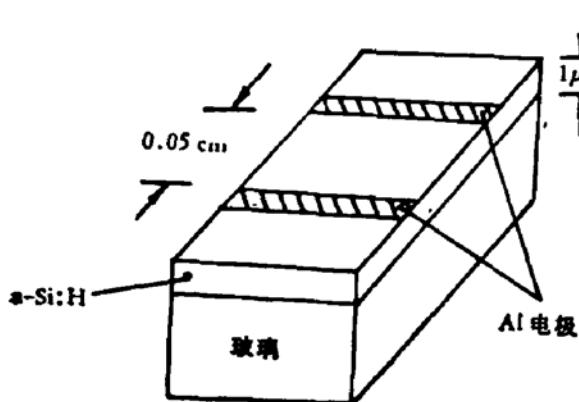


图 1

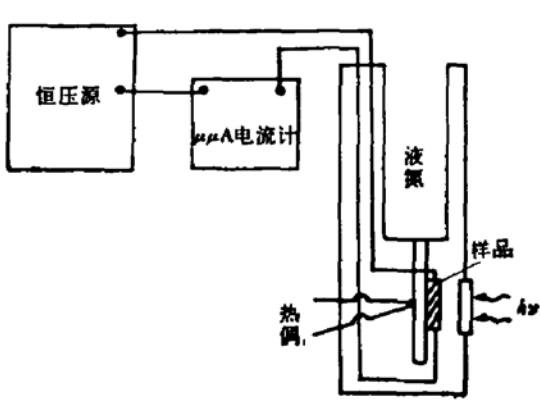


图 2

实验发现,在一定外加电场下,电导先随时间逐渐增大,最后趋于一饱和值,其饱和值与外加电压有关。当低压(1V)时,电导几乎不随时间变化。图3给出在不同电场下,暗电导随时间的变化规律。

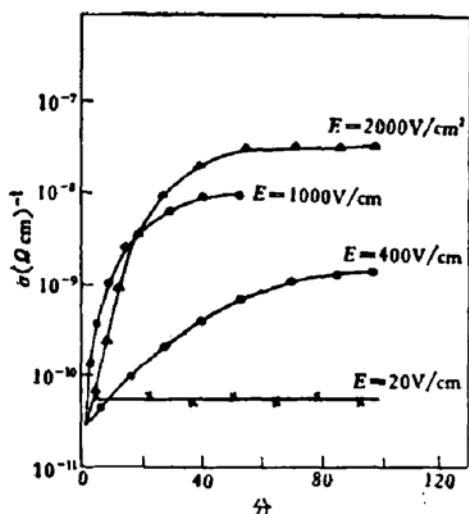


图 3

为了判断该效应是否受表面影响,我们还做了夹层结构($M/a\text{-Si}/SS$),并用了不同金属(Al, Ni, NiCr, Pt)等作为电极材料。从其电导随外场强与场作用时间的变化趋势看与共面电极是相似的。由于考虑到夹层结构存在内建电场的不均匀性,故我们仍以共面电极数据为依据。同时我们对图3所用样品的光电导弛豫与外加电压和光强的关系也进行了测量,低光强指40瓦萤光,照射距离约2米;高光强系指300瓦碘钨灯,照射距离30厘米,光通过水过滤器达样品表面。图4给出测量结果的趋势图,在100伏电压时,高光强下光电导曲线呈现出有一个上升前沿,上升时间约3分,而低光强和在1伏电压

时两种光强条件下,其上升前沿都很陡(约在秒的数量级)。由图可见,随光照时间增长,光电导普遍要逐渐有些下降。撤去光照之后的弛豫过程与外加电压有关,正如图4所示,在低电压($V_s=1$ 伏)下,光衰退是正常衰退过程,与光强无关,都不呈现出去光后暗电导低于原始值的现象。但是在较高的外电场下,即($V_s=100$ V, 相应场强为 2×10^3 V/cm)即使是在低光强下、去光后也会出现暗电导低于原始值的现象,这一现象与 Staebler-Wronski 效应很相似,所不同的是它能在室温下自动恢复,恢复时间与光强及光照时间有关,光越强、光照时间越长则恢复时间越长。

我们还测量了上述样品经不同外加电压作用过后的暗电流随温度的变化关系。为了避免测量中出现附加的场致效应,测量电压选在1V,因为由图3和图4已经证明,我们的样品在1V电压下不会产生附加的场致效应。测量温度范围在210K至375K,升温速率保持在1.5°C/min,图5给出暗电流与温度倒数的关系曲线。实验发现场致电导漂移与场致热激电流峰的出现相联系。

图5中曲线①②分别是样品经50V和100V作用两小时之后立即测量的结果,由曲

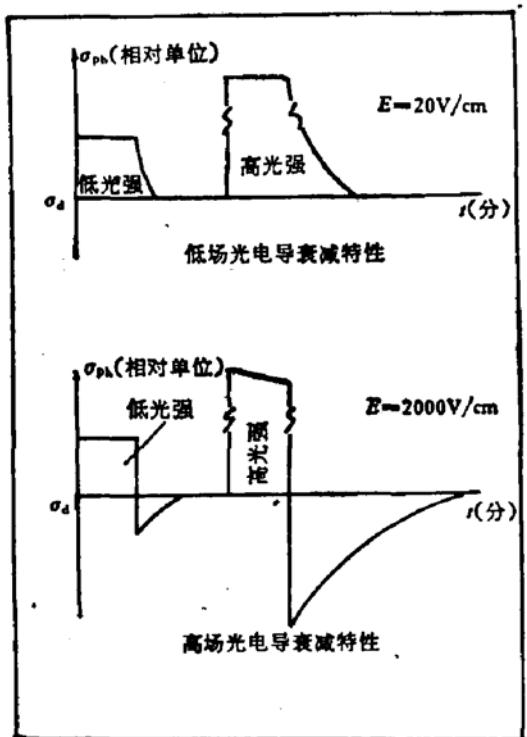


图 4

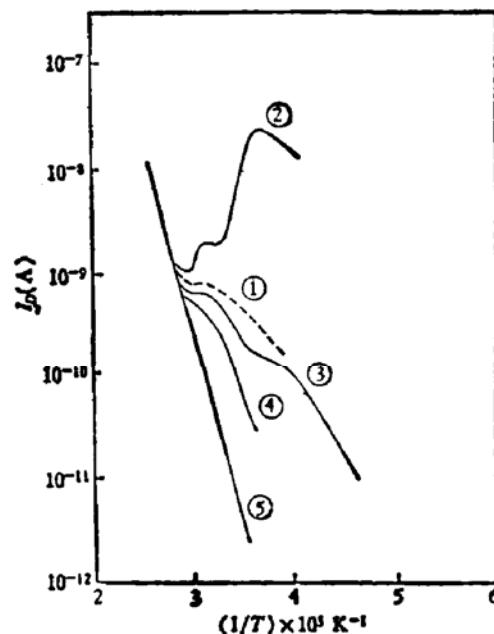


图 5

线可见有热激电流峰出现, 较低电压下(50V)出现一个峰, 100V时则出现两个峰, 而且其中的一个是与50V下出现的峰正好相对应, 根据热激电流峰值对应的温度 T_m 与缺陷态能级位置的关系^{[4][5]}:

$$E_i = 23KT_m$$

计算, 50V下与场作用相关缺陷能级位置对应于 $E_c - E_{t_1} \approx 0.62\text{eV}$, 而在100V作用下 T_m 分别在323K和278K, 对应的缺陷能级则分别为 $E_c - E_{t_1} \approx 0.62\text{eV}$ 和 $E_c - E_{t_2} \approx 0.55\text{eV}$. 从缺陷态密度上看, 粗略的有 $N(t_2) > N(t_1)$.

曲线③④是经100V电压作用1.5小时至两小时后分别延迟20分钟和1.5小时再进行测量的结果. 实验表明, 随场作用撤去后的时间推移, 热激电流峰是逐渐下降的, 此现象说明, 与场致相关缺陷态是可以在室温下自动消失的. 曲线⑤是样品经上一次场作用之后, 又经约12小时无场条件下“休息”后再次测量的结果. 它基本是一条直线, 而且多次作用和相应的休息后, 其实验点几乎完全落于同一直线上, 该结果能多次得到重复. 由曲线⑤得出该样品的电导激活能为0.69 eV, 曲线①—④当温度超过334K后, 四条曲线几乎与曲线⑤完全重合, 表现有统一的斜率, 即电导激活能为0.69 eV.

三、讨 论

场致电导漂移产生的机制是我们所感兴趣的. 而且此效应与光致结构变化之间有明显异同性, 我们将两者联系起来讨论.

光致结构变化现象如文献[6][7]所述表现为:

- (1) 长时间强光照射下光电导要逐渐下降, 伴随着暗电导也随之下降(但下降速率远

远快于光电导的下降速率)。

(2) 撤去光照后,暗电导不能自动地恢复原始值,而是比原始值要低三,四个数量级,暗电导变化的大小或方向依材料原始费米能级位置决定^[4]。

(3) 光照前后暗电导激活能发生变化,其变化依暗电导变低或变高而定。

(4) 光结构变化经过热退火(200℃, 15')暗电导才能恢复其原始值。

目前关于光致结构变化的解释尚未定论,其中有一种提法认为,光使 a-Si:H 中弱 Si-Si 键断裂^[5],激发电子到导带,随之使其附近网络得以松弛^[6]并由附近 Si-H 键中的 H 扩散至断键位置,从而使由弱 Si-Si 键断裂而产生的悬键得以分离,并产生一亚稳态,光致结构变化产生的悬键是由光结构变化与氢逃逸产生悬键在 ESR 上的相似性而推测出来的^[7]。悬键的产生必然在带隙内引入新的缺陷能级,如 Tanielin 等人提出的等量的施主态与受主态模型^[7]。

由我们的场致热激电流实验表明,一定强度的外场($\sim 10^3 \text{ V/cm}$)也会在带隙内引入新的缺陷能级,与光结构变化引起的能态相似,也是处于较深的位置上。正是这些新的能级出现,牵动 E_F 的移动,从而表现出场引起的电导变化。从这一设想出发场致电导漂移大小应与原始 E_F 位置有关。我们的其他实验也发现,由不同生长条件(对外电容耦合,不同辉光放电区的位置)制备的样品,有些场致电导变化就不明显,另外一些还会出现相反方向的电导漂移,这一事实可能反映原始 E_F 位置相对场致缺陷能级位置不同的结果。

场致电导漂移与光致结构变化之间在恢复过程上的差异,反映在是否有氢参与该过程。我们认为,在非均质的 a-Si:H 材料中,外加电场也是非均匀分布的,局部区域场强变得很高^[10],我们是否可以设想,局部高场强也可以使某些弱的 Si-Si 键断裂。但它还不足以引起氢的移动使悬键产生分离,故这类由场引起的缺陷态仍限制在原来的相对位置上,一旦外场撤去,它们可再度结合,还原成弱键,因此表现为室温下即可自动恢复。

在光致结构变化中所涉及的分离悬键的氢的来源问题,我们觉得除 Dersch 等人^[9]提出的由打破附近 Si-H 键而得来的氢以外,还应计入未成键的过量氢,因为它们更容易被获得,它们的扩散过程所涉及到的能量也近似对应于 1.5 eV^[6, 11]。中山大学最近报道^[12],光致结构变化使 ESR 信号与 Si-H 红外吸收峰同时增加,说明光能使过量 H 参与同硅的键合,从而使 Si:H 键增多。

参 考 文 献

- [1] D. L. Staebler and Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 292(1977).
- [2] H. Fritzsche et al., *Non-Crys. Solids*, 35/36, 575(1980).
- [3] 徐温元等,天津半导体技术, 1(1980).
- [4] H. Schade, *J. Appl. Phys.*, 40, 2613(1969).
- [5] A. Chanevas-pauts, 9th International Conf. on A-L-S Gronoble, France, 1981.
- [6] D. L. Staebler, *J. Appl. Phys.*, 51, 3262(1980).
- [7] M. H. Tanielian et al., *J. De Physique*, C4-375(1981).
- [8] J. I. Pankove and J. E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett.*, 37, 705(1980).
- [9] H. Dersch, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 456(1981).
- [10] J. Tauc, *Mater. Res. Bull.*, 5, 721(1970).
- [11] M. Toulemonde, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 152(1981).
- [12] 章佩娟等,半导体学报, 4, 587 (1983).

Conduction-Drift Induced by Electrical Field in a-Si:H Films

Xiong Shaozhen and Sun Zhonglin

(Department of Physics, Nankai University)

Abstract

The effect of conduction change in a-Si:H with applied field is measured and analysed. It is found that the effect depends strongly on the magnitude of the applied field, and that the conduction change correlates to peaks of thermal stimulated current. In a high-field condition, if $E_t = 23KT_m$, two states occur in the energy gap. Finally, the correlation between the light-induced structure change and the conduction change effect is discussed.