

a-Si:H 中光致亚稳缺陷产生的弛豫过程： HCR 和 DCR 模型的实验检验

孙国胜 孔光临

中国科学院半导体研究所, 北京 100083
(1992年9月2日收到)

我们报道 a-Si:H 中光电导在不同光照/退火循环中和不同光照强度下随光照时间的衰减行为。利用光致亚稳缺陷产生的扩展指数规律, 我们对光电导数据进行了拟合, 根据拟合参数, 光电导衰减的时间参数 τ 和弥散因子 β , 仔细地比较和讨论了 HCR 模型和 DCR 模型, 结果表明 HCR 模型能够较好地解释我们的实验结果。

PACC: 7280N; EEACC: 2520F

1. 引 言

氢化非晶硅(a-Si:H)的光致亚稳变化效应^[1]近年来引起了很大的关注, 因为它不但联系着 a-Si:H 器件的稳定性, 而且还涉及到了很多的物理问题。为了揭示 a-Si:H 中光致亚稳变化的物理机制, 人们对光致亚稳缺陷的产生与退火动力学进行了广泛的理论与实验研究。Stutzmann 等人^[2]首先用 $t^{1/3}$ 规律来描述光致亚稳缺陷密度随光照时间的变化关系。虽然 $t^{1/3}$ 规律能描述一些实验结果, 但它只能拟合实验曲线的一小部分, 而且还存在有其它局限性^[3]。最近, 人们发现扩展指数(SE)规律能很好地拟合光致亚稳缺陷产生与退火的弛豫过程^[4-6]。

目前有两个模型能给出光致亚稳缺陷的 SE 规律。一个是 Xerox 小组^[5]首先提出的 H 扩散控制弛豫(HCR)模型; 另一个是 Crandall^[6]最近提出的缺陷控制弛豫(DCR)模型。在 HCR 模型中, H 原子在指数分布的弱键位置上的弥散性扩散主宰亚稳缺陷产生与退火的弛豫过程。在 DCR 模型中, 缺陷本身支配了缺陷的弛豫, 光致亚稳缺陷消除所需的退火时间随光照时间的增加而增加。根据 DCR 模型, 高能势垒缺陷的产生需要较长的光照时间, 这些高能势垒缺陷在短光照时间内是观察不到的。HCR 模型和 DCR 模型有一个重要区别: 即在 HCR 模型中, 大量的低能势垒决定了所观察的缺陷的弛豫行为; 而在 DCR 模型中, 大量的高能势垒决定了缺陷的弛豫行为^[7]。

最近, 我们的实验证实在强光照射下光致亚稳缺陷的产生在 6 个数量级的时间范围内遵守 SE 规律^[8], 详细的理论分析表明: 只有通过悬挂键的非直接复合引起的亚稳缺陷才能给出 SE 规律。为了从原子或结构弛豫的角度弄清产生 SE 规律的物理机制, 我们进行了在不同光照/退火循环中和不同光照强度下光电导随光照时间的衰减实验, 基于 SE 规

律拟合参数 τ 和 β 的数据, 对现有的 HCR 模型和 DCR 模型进行了仔细的比较和讨论.

2. 实验

在多次循环实验中, 我们测量了辉光放电沉积的未掺杂 a-Si:H 样品经过反复光照/退火后光电导 σ_{ph} 和暗电导 σ_d 的变化情况. 光照强度为 100mW/cm^2 , 光照时间为 6 小时, 退火温度为 200°C , 退火时间为 1 小时. 对每一个样品都用一个与之对照的参考样品(即在光照/退火循环实验中仅进行退火而不光照的样品), 来考察光照/退火循环与单纯退火对 a-Si:H 的不同作用. 其它条件参见文献[9].

在不同光强照射实验中, 我们共采用了三个光强, 它们分别为 280mW/cm^2 , 70mW/cm^2 和 24mW/cm^2 . 光照在室温下进行. 在光照过程中, 用热电偶检测温度的变化, 实验发现没有明显的因光强不同而导致的温度差异. 由于 a-Si:H 样品的光电特性强烈地依赖于它的热历史和曝光经历(光历史), 所以我们不采用同一个样品进行不同光强的反复曝光和退火来比较不同光强照射的光电导衰减行为, 而将同一块样品分割成几个部分, 然后蒸上几何形状完全相同的共面铝电极. 在样品的整个处理过程中, 保证它们具有相同的热历史和/或光历史. 多次实验表明, 这些样品在同一光强下照射, 其光电导的衰减行为完全一样, 仅有不同的退火态(A 态)光电导和暗电导有微小差别(如表 1 所示), 这一差别可能是由于 a-Si:H 样品的不均匀性或电极几何尺寸的不完全等同性所致.

表 1 G222(a) 组和 G222(b) 组样品的 A 态光电导 σ_{ph} 和暗电导 σ_d 数据

G222(a)			G222(b)	
	$\sigma_d(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{ph}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_d(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{ph}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
1	3.00×10^{-10}	1.12×10^{-6}	5.10×10^{-10}	1.51×10^{-6}
2	2.80×10^{-10}	1.03×10^{-6}	4.70×10^{-10}	1.47×10^{-6}
3	2.89×10^{-10}	9.70×10^{-7}	5.10×10^{-10}	1.40×10^{-6}

注: 测光电导 σ_{ph} 用的光强为 2.4mW/cm^2 .

3. 结果与讨论

图 1 给出了不同光照/退火循环后典型的光电导随光照时间的衰减数据. 对于衬底温度不同的 a-Si:H 样品, 其光电导衰减行为相类似. 从图 1 给出的实验结果可以看出, 第一次光照后, a-Si:H 的光电导从 $4.4 \times 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 下降到 $1.1 \times 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 下降了 40 倍. 但是经过 15 个循环之后, a-Si:H 的光电导则从 $1.9 \times 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 下降到 $2.2 \times 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 只下降了近 9 倍. 与第一次光照后光电导变化相比, 多次循环后 a-Si:H 的光电导的光致变化减小了近半个数量级. 同时还可以看出, A 态(退火态)的光电导随循环数增加而减小, 而 B 态(光照态)的光电导则随循环数增加而增大.

A 态光电导随循环数的增加而下降表明每次退火后都有一部分光致亚稳缺陷不能消除, 而保留了下来; 与此同时, B 态光电导却随循环数的增加而增大说明光照所能产生的亚稳缺陷数越来越少, 其结果是 a-Si:H 膜经过多次光照/退火循环后光稳定性增强. 需要指出的是, 单纯的退火不能改善 a-Si:H 膜的光稳定性, 大量的测试结果表明退火仅能增加 A 态的光电导和暗电导值. 这一结果表明光照/退火循环过程伴随着某些化学键结构的变化, 这一变化是单纯的退火所不能达到的.

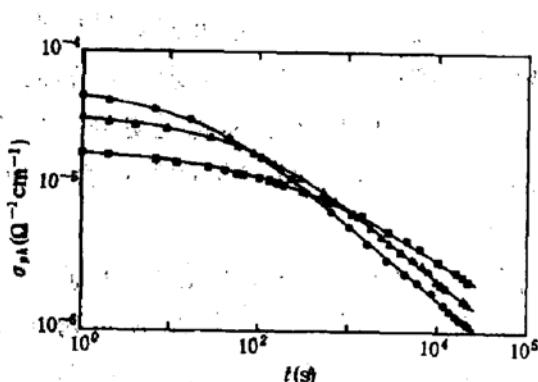


图1 a-Si:H 的光电导 σ_{ph} 在第一(·), 第三(▲), 和第十五次(■)光照/退火循环中随光照时间 t 的变化数据 其中实线代表 SE 规律的拟合结果

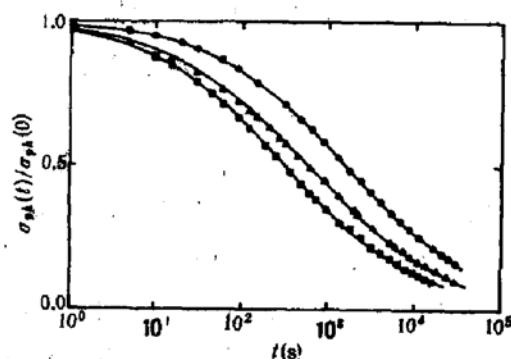


图2 归一化光电导 $\sigma_{ph}(t)/\sigma_{ph}(0)$ 在光照强度 280 mW/cm^2 (■), 70 mW/cm^2 (▲), 和 24 mW/cm^2 (●) 下随光照时间 t 的变化数据 其中实线是 SE 规律的拟合结果

图2给出了不同光照强度下光电导的衰减行为,为了比较方便起见,我们对光电导数据进行了归一化。从图2所示的结果可以清楚地看出,随着光照强度的增加,光电导的衰减速率增大。这一结果意味着光致亚稳缺陷的产生速率增大。这与其它作者^[2]得到的在等同的光照时间内光致亚稳缺陷密度随光照强度的增加而增大的结果相一致。

我们用光致亚稳缺陷产生的 SE 规律对所有的光电导数据进行了拟合,SE 规律^[8]的形式如下所示:

$$M(t) = M_s(1 - \exp[-(t/\tau)^\beta]), \quad (1)$$

其中 $M(t) = N(t)/N_0$, $M_s = N_s/N_0$, $N(t)$ 是 t 时刻 a-Si:H 样品中总的亚稳缺陷密度, N_s 是 $N(t)$ 的饱和值, N_0 是光照前平衡缺陷态密度, τ 是时间常数, β 是弥散因子, 它是温度的函数。我们利用 $\sigma_{ph} \propto \frac{1}{N}^{[10]}$ 关系将光电导 σ_{ph} 与缺陷态密度 N 联系起来。拟合曲线见图1和图2中的实线。表2列出了 SE 规律的拟合参数 τ 和 β 的值, 表中还给出了拟合的均方根误差值。在拟合过程中, 我们假设经过不同的循环后和在不同的光照强度下, 对于同一样品, 其最后的饱和值 M_s 相同, 在此我们取 $M_s = 100$ 。不同的 M_s 值, 仅影响 τ 值, 而不影响 β 值。

表2 a-Si:H 样品在不同光照/退火循环中和不同光强照射下光电导数据的 SE 规律拟合参数。

循环数	1	3	8	12	15	
τ	5.0×10^4	2.4×10^5	6.3×10^5	1.9×10^6	3.9×10^6	
β	0.63	0.60	0.56	0.52	0.49	
误差	0.028	0.023	0.02	0.024	0.037	
光强 (mW/cm²)	G222(a)			G222(b)		
280	1.2×10^6	0.56	0.029	1.4×10^6	0.55	0.042
70	2.4×10^6	0.55	0.028	2.3×10^6	0.55	0.027
24	5.9×10^6	0.56	0.020	6.0×10^6	0.55	0.019

HCR 模型认为: 在 a-Si:H 中, 电子空穴对复合并放出能量引起一个氢原子激发到可动态, H 原子将扩散, 当它到达一个弱 Si-Si 键(可视为缺陷源)附近而被弱键陷阱时产生

缺陷。根据这个模型，限制亚稳缺陷产生速率的因素是 H 原子在指数分布的陷阱格点上的弥散性扩散。在光照/退火循环中，那些具有低势垒的缺陷源易于首先转变成缺陷，而剩下那些具有较高势垒的缺陷源，因此，随着循环次数的增加，H 原子必需越过更高势垒才能产生缺陷，这一方面导致产生弛豫时间 τ 的增加，另一方面造成 H 扩散的弥散性增强，即 β 减小。可见，HCR 模型能很好地解释我们的实验结果。

在 DCR 模型中，亚稳缺陷的产生速率是由缺陷两种状态（A 态和 B 态）之间的激活势垒来决定的。光照时势垒较低的缺陷源将首先转变为缺陷，退火时也类似。所以每次光照/退火循环总是将势垒高的那部分缺陷源或缺陷保留下，随着循环数的增加，势垒高的缺陷源就会越来越多^[6]，这就会使缺陷产生的弛豫时间加长，确是与我们实验上得到的 τ 值随循环数的增加而增大的结果相一致。但是，用 DCR 模型却难于解释 β 值随循环数的变化。由于 DCR 模型预期有大量的高能势垒缺陷，而且一旦产生这些高能势垒缺陷，它们便支配缺陷的产生（或弛豫）过程。随着循环数的增加，由于高能势垒缺陷数增多，而低势垒缺陷数减少，因此缺陷的分布逐渐向高能方向移动。因而相对循环前缺陷的分布而言，循环后缺陷的分布变窄，即 T^* 减小， β 值增大。这意味着缺陷弛豫过程向简单指数过渡。显然这与我们得到的 β 值随循环数增加而减小的结果相反。

在推导光致亚稳缺陷产生动力学方程时，Crandall 提出了两点假设^[6]，以便采用热激活过程中缺陷转变速率代替非热过程的缺陷转变速率，非热过程是指缺陷源转变为亚稳缺陷所需的能量是由电子空穴对的复合提供的过程。第一点假设是吸收的光子将其大部分能量转移给缺陷局域模；第二点假设是这一能量转移过程可用局部温度的增加（到 T_L ）来表征。光致亚稳缺陷的转变速率为^[6]：

$$W = K_L \exp(-E/kT_L), \quad (2)$$

其中 K_L 是转变速率常数， E 是越过的势垒高度。 β 应等于 T_L/T^* ，此处 T^* 代表缺陷指数分布的特征温度。由于这一表达式贯穿整个 DCR 模型的推导过程，因此 T_L 与亚稳缺陷的产生过程有直接联系。

根据上述两点假设，预期随着光照强度的增加，电子空穴对的复合率增大，局部温度 T_L 将明显升高， β 值应增大。为了验证上述假设的正确性，我们用三个不同的光照强度测量了两组样品的光电导随光照时间的衰减过程，SE 规律的拟合结果（见表 2）表明 β 值不随光照强度而发生变化，即上述假设预期的结果与实验结果不符。由此可见，非热过程的缺陷转变速率是不能等效于热过程缺陷转变速率。

对于 HCR 模型来说，则不存在这个问题。由于在三个不同的光强下没有发现明显的温度差异，即测试温度一致，所以 β 不应随光照强度发生变化。

4. 结 论

本文报道了 a-Si:H 中光电导在不同光照/退火循环中和不同光照强度下随光照时间的衰减行为，利用光致亚稳缺陷产生的扩展指数规律（SE），对光电导数据进行了拟合，发现光电导衰减的时间常数 τ 随循环数的增加而增大，而弥散因子 β 则随循环数的增加而减小；随着光照强度的增加， β 值保持不变，而 τ 值减小。根据拟合参数 τ 及 β 的数据，对 HCR 模型和 DCR 模型进行了仔细的比较和讨论。结果表明 HCR 模型能够较好地解释我们的实验结果，而 DCR 模型对 β 值变化的预期与实验结果相反，同时 DCR 模型用局域温

度升高来等效光致亚稳缺陷的产生过程是与实验结果不符的。

参 考 文 献

- [1] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292 (1977).
- [2] M. Stutzmann, W. B. Jackson and C. C. Tsai, *Phys. Rev.*, **B32**, 23 (1985).
- [3] D. Redfield, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 398 (1989).
- [4] D. Redfield and R. H. Bube, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1037 (1989). *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 621 (1989).
- [5] J. Kakalios, R. A. Street and W. B. Jackson, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1037 (1987).
- [6] R. S. Crandall, *Phys. Rev.*, **B43**, 4057 (1991).
- [7] R. S. Crandall, *J. Non-cryst. Solids*, **114**, 597 (1989).
- [8] Kong Guanglin, Sun Guosheng and Qin GuoGang, ICPS'91, August 10-14, Beijing, (1992).
- [9] Kong Guanglin and Sun Guosheng, *Mat. Res. Soc.*, Spring'92, (1992).
- [10] R. A. Street, *Philos. Mag.*, **B46**, 273 (1982).

Relaxation Process of Light-Induced Metastable Defects in *a-Si: H*: Experimental Verification of HCR and DCR Models

Sun Guosheng and Kong Guanglin

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

(Received 2 September 1992)

Abstract

We report the degradation of photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon (*a-Si:H*) in illumination/annealing cycles and under different illumination intensity. The data of photoconductivity decay with illumination time were fitted by the stretched exponential (SE) rule. Based on the data of the fitted parameters, the time constant τ and the dispersive parameter β of photoconductivity decay, we have compared and discussed the HCR and DCR models, and found that the HCR model can explain our experimental results better.

PACC: 7280N; EEACC: 2520F