

研究简报

非晶硅中的硅氢键与光致亚稳缺陷

秦国刚

(凝聚态和辐射物理中心, 中国高等科学技术中心(世界实验室)与北京大学物理系)

孔光临

(中国科学院, 半导体研究所)

1988年8月8日收到

我们曾经提出: 在 $a\text{-Si:H}$ 中光致亚稳缺陷的产生是由于 Si-H 键断裂, 本文将进一步论述这种缺陷产生的可能微观机构, 着重讨论微空洞在亚稳缺陷产生中的作用, 并提出: 光照不仅使悬键增多, 同时也使 Si-Si 弱键增多的机构。

主题词: 非晶硅, 硅氢键, 亚稳缺陷, 微空洞

我们认为: $a\text{-Si:H}$ 中亚稳缺陷的产生是由于 Si-H 键的断裂, 一般认为 Si-H 键的键能至少约有 3eV 之多, 但是, 由于 $a\text{-Si:H}$ 的无序结构及不均匀性, Si-H 键可能由于各种原因而变弱, 这一点我们在前一篇文章中^[1]已经提到。此外, 一个 Si-H 断裂所需的能量也可以由于断裂前的键构型不同或电子状态不同以及断裂后所形成的悬键及氢所处的状态不同而有很大差异: 比如下列几种情况都会使 Si-H 键断裂所需的能量明显减少:

1. 两个相邻的 Si-H 键同时断裂后形成氢分子 H_2 和两个 Si 悬键则总共只需约 2eV 的能量^[2], 实验表明^[3]: 有 $3\text{--}4\text{at}\%$ 的氢是分散存在的; 而 $5\text{--}10\text{at}\%$ 的氢则是以集团 (cluster) 形式存在, 联系于 $(\text{SiH})_n$ 和 $(\text{SiH}_2)_n$ ^[4]。这种集团氢常存在于微空洞的内表面或岛状结构的 Tissue 相中 (Tissue 相也可以看作是微空洞的一种, 或连通的微空洞)。显然, 在集团氢处容易发生伴随氢分子产生的 Si-H 键的断裂过程, 换言之, 这种过程容易发生在微空洞的内表面, 有关在微空洞内表面发生的过程还将在下面讨论。

2. 如果 Si-H 键的反键态上有一个电子, 则整个 Si-H 键的总能量就会升高, 从而使 Si-H 键断裂所需的能量减小。这种情况的一个重要例子就是 Si-H 键的荷电态, 与 stutzmann 对 Si-Si 弱键作的讨论^[5]类似, 荷电的 Si-H 键比中性的 Si-H 键更易断裂。如果认为弱 Si-H 键的反键态靠近导带边, 如我们前一篇文章中所讨论过的^[1], 则带一个负电荷的 Si-H 键断裂后, 其反键态上的电子将降到能级位于带隙中的悬键态上, 而赢得约 0.7eV 的能量, 从而使 Si-H 键断裂所需的能量减少 0.7eV ; 带正电荷的情况也类似, 都可使 Si-H 键断裂所需的能量减小。

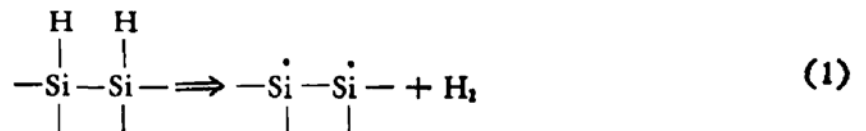
3. 氢原子在扩散路径上如果遇到 Si-H 键, 则倾向于变成氢分子 H_2 与一个 Si 悬键而不需外界能量来源。

由以上讨论可以看到, 在 $a\text{-Si:H}$ 中一个处于有利位置的 Si-H 键断裂所需的能量不超过 2eV ; 而如果它还荷电, 则只需约 1.3eV (而不是 SiH_4 中的 Si-H 键能 3eV), 这个能量完全可以由电子-空穴对的无辐射复合提供。

在进一步讨论亚稳缺陷形成的微观机构之前, 我们还想提到一个问题: 即 Si-H 键断裂还与氢的扩散有密切关系。近来, 人们对氢的扩散在形成亚稳缺陷中的作用给予很大重视, Street 等分析了三种可能的扩散模型^[3], 我们注意到, 不管氢的扩散通过哪种途径, 氢原子扩散的每一个阶段都是以 Si-H 键的断裂开始, 而以氢饱和一个悬键, 即 Si-H 键的恢复结束, 所以任何促使 Si-H 键断裂的因素也会使氢的扩散加剧, 比如, 光照能使 Si-H 键断裂, 因而就会加剧氢的扩散运动, 还可以认为是“光助氢扩散”。关于光助氢扩散过程的存在还可以从另一方面来得到佐证, 作者之一在别处^[6]曾讨论了光致亚稳缺陷的光恢复过程, 并有实验证据, 光致亚稳缺陷的恢复过程或称退火过程是与氢的扩散紧密相联系的, 因而光恢复过程的存在表明光助氢扩散过程的存在。

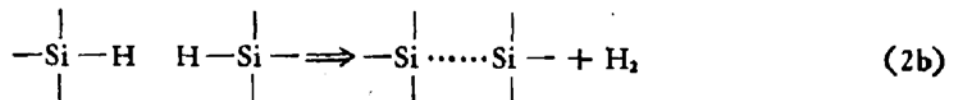
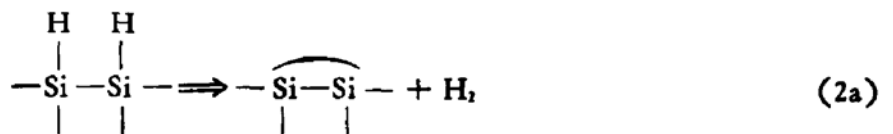
现在, 我们进一步讨论微空洞在形成光致亚稳缺陷中的作用, 在 $a\text{-Si:H}$ 中的微空洞内表面, 亦即存在有集团氢的地方, 在光照下将发生如下反应:

1. 两个相邻的 Si-H 键断裂变成两个 Si 悬键和一个氢分子:



这反应一般需 2.1eV 的能量^[9], 如果两个 Si-H 键中有一个反键态上有一个电子, 只需约 1.4eV 能量, 如果两个 Si-H 键反键态上都有一个电子, 则只需 0.7eV 的能量, 这能量可以由光生电子-空穴对的无辐射复合提供。

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(2a)或拉伸键(2b)(这都是弱 Si-Si 键):



这反应几乎不需能量或只需少许能量, 因而易于发生。

反应(1)中产生的悬键和氢分子如果都不离去, 就会发生逆反应^[9]而使悬键消失, 因此必须有一种过程使悬键和氢分子分开, 才能使它们稳定化, 这就是下面讨论的氢扩散过程所起的作用, 室温下, 氢在 $a\text{-Si:H}$ 中的扩散系数很小^[3], 在光照条件下, 氢的扩散加剧, 如果有氢原子扩散到微空洞内表面集团氢存在之处, 将发生以下过程:

1. 与产生的 Si 悬键结合成 Si-H 键 (3)

2. 嵌入一个 Si-Si 弯曲键或拉伸键中而形成一个 Si 悬键和一个 Si-H 键 (4)

这过程与 Street^[3] 在分析氢扩散时提到的氢嵌入 Si-Si 弱键的过程相类似。

3. 与一个 Si-H 键结合变成一个 Si 悬键和一个氢分子 (5)

这个过程在前面已经提到过。

以上三个反应都是放热反应,所以只要有氢原子扩散过来就会发生,其中反应(4), (5)直接产生悬键;而反应(3), (4)将使反应(1), (2)中断裂的 Si-H 键部分恢复,产生的悬键及弱 Si-Si 键部分消失,但在光照下, (1), (2)将会继续进行,氢也将不断地扩散过来,每一个扩散过来的氢将在体内留下一个悬键,也就相当于悬键不断地向体内扩散。总的效果是:光照在微空洞内表面不断地产生 Si 悬键(反应(1), (4), (5))和弱 Si-Si 键(反应(2)),产生的悬键不断地通过光助氢扩散过程扩散到体内,氢则不断地向微空洞聚集,这就是光致亚稳缺陷的产生过程。

当光照停止以后,在微空洞内表面的一对悬键会打断氢分子而形成两个 Si-H 键,即发生(1)式的逆反应^[9],因而在微空洞处的 Si-H 键会自动恢复,如果不升高温度,氢的扩散系数很小,产生在体内的悬键和聚集到微空洞的氢将保持下来,当退火到 150℃ 以上时,氢的热扩散运动足够强^[3],微空洞内 Si-H 键上的氢将会热扩散到体内并饱和扩散路径上的悬键,使体内的 Si-H 键得以恢复,而微空洞内留下来的悬键又会与 H₂ 氢分子反应形成 Si-H 键,氢再向体内扩散……,其后果相当于:光照时在体内产生的悬键通过氢的热扩散过程又不断地扩散回到微空洞处并与氢分子反应((1)式的逆反应)恢复 Si-H 键,这就使整个过程是可逆的。

值得注意的是:在上述模型中,伴随光致悬键产生(反应(1))的有两个过程,即:

1. 氢向微空洞或原来集团氢存在的地方聚集;
2. 同时,弱 Si-Si 键增加(反应(2))。

这两个过程已经都在实验中观察到。小角度中子衍射 (SANS) 实验[10]表明,光照后集团氢的密度增加 25%,退火后又恢复,是氢的聚集过程的实验证据。我们自己的实验结果表明:(关于这一实验的细节我们将在别处介绍)光照以后不仅悬键增加,而且导带和价带尾态都增加,即弱 Si-Si 键增加,这就是反应(2)所描述的过程的实验证据。同时,这两个实验结果也恰恰是用别的模型所难以解释的。

此外,根据上述模型,在光致亚稳缺陷产生的过程中,由于氢的扩散和聚集,不必有很多原子氢存在,也不要求悬键成对存在,因而与没有观察到原子氢^[11]以及没有观察到光致悬键 ESR 线型交换变窄^[12]的实验结果也没有矛盾。

参 考 文 献

- [1] 秦国刚,孔光临,半导体学报,9,103,(1988)。
- [2] N. M. Johnson, C. Herring, and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 769(1986)。
- [3] R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios, and W. B. Jackson, *Phil. Mag.*, **B56**, 305(1987)。
- [4] D. C. Allan *et al.*, in *Topics in Applied Physics*, **56** Hydrogenated Amorphous Silicon II, p. 52(1984)。
- [5] J. A. Reimer, R. W. Vaughn, and J. C. Knights, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 195(1980)。
- [6] G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and J. C. Knights, *Phys. Rev.*, **B19**, 2064, (1979)。
- [7] M. Stutzmann, *AIP Conf. Proc. No. 157*, (AIP, Palo Alto, 1987), p. 235。
- [8] 毛自力,孔光临,10,(1989)。
- [9] R. Tsu, D. Martin, J. Gonzalez-Hernandez, and S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev.*, **B35**, 2385, (1987)。
- [10] A. Chenevise-Paule, R. Bellissent, M. Roth, and J. I. Pankove, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78**, 373, (1985)。
- [11] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai, *Phys. Rev.*, **B32**, 23,(1985)。

- [12] H. Dersch, J. Stuke, and J. Beichler, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 456, (1980).

Si-H Bond and Photo-Induced Metastable Defects in a-Si:H

Qin Guogang

(Center of Condensed Matter and Radiation Physics CCAST (World Laboratory)
and Department of Physics, Peking University)

Kong Guanglin

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Earlier, the authors proposed that in a-Si: H, the creation of photo-induced metastable defects is due to the breaking of Si-H bonds. In this paper, the authors further discuss the possible microscopic mechanism of the defect creation emphasizing the role of microvoids in such process, and give an interpretation for the increase of weak Si-Si bonds after light soaking.

KEY WORDS: Amorphous silicon, Si-H bond, metastable defects, microvoids