

氢化的无定形 GaAs 的光吸收及其退火研究

汪兆平

(中国科学院半导体研究所)

1983年12月27日收到

本文报道氢化的无定形 GaAs ($a\text{-GaAs:H}$) 的光吸收边谱的详细测量结果。样品是在 Ar 和 H_2 的混合气体中用射频溅射方法淀积在石英衬底上的。研究了真空热退火对光吸收的影响。在大约 300°C 的退火温度之上, 在低能区观察到一个光吸收尾, 它向上延伸到 $\sim 1.2\text{eV}$, 与指数吸收区重叠, 向下延伸到 0.6eV 的能量范围。我们认为它与价带边的缺陷态和能隙中的缺陷态之间的光跃迁有关。

一、引言

关于无定形硅的光吸收边谱近年来已被广泛地研究了。一般而言, 光吸收边谱可以粗略地分成三部分: 幂级数吸收区, 指数吸收区和低能吸收尾^[1]。在吸收边之上的高光子能量区, 吸收系数 α 随光子能量 $h\nu$ 的变化关系可以表达为幂级数形式。它起源于带间跃迁, 如果两带边都是抛物线型的, 则 α 可以被表达为:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_0). \quad (1)$$

式中 E_0 代表光隙。在吸收边之下, α 指数地随光子能量变化:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_c). \quad (2)$$

这一段吸收曲线就是所谓的 Urbach 尾。一般认为它和带边的尾态有关。但尾态的起源仍然是一个有待进一步研究的问题。在更低的光子能量范围, 还有一段弱吸收尾。在氢化的无定形硅 ($a\text{-Si:H}$) 中, 低能吸收尾的 α 值在 $10^0\text{--}10^3\text{cm}^{-1}$ 的范围, 依赖于膜的淀积条件和退火温度^[2-7]。对于制备良好的 $a\text{-Si:H}$ 膜, 指数吸收区一直延伸到 1cm^{-1} , 未观察到低能吸收尾^[9]。它的起源还是一个有争议的问题。我们将在后面进一步说明。

关于 $a\text{-GaAs:H}$ 的研究工作还很少。最近 Paul 等^[8]和 Alimoussa 等^[9]报道了 $a\text{-GaAs:H}$ 膜的光吸收边谱的测量结果。他们表明, $a\text{-GaAs:H}$ 膜的光吸收行为类似于 $a\text{-Si:H}$ 膜的情况, 氢的加入导致光吸收边向高能方向位移。但没有观察到低能吸收尾。本文报道关于 $a\text{-GaAs:H}$ 膜光吸收边谱的详细测量结果。研究了真空热退火对光吸收的影响。观察到了低能吸收尾。并且指出, 低能吸收尾可能与价带中的缺陷态和能隙中的缺陷态之间的光跃迁有关。

二、样品制备和特性

$a\text{-GaAs:H}$ 样品是在 Ar 和 H_2 的混合气体中用射频溅射方法制备的。靶用直径 2 英

时的多晶 GaAs。衬底是熔融石英。靶和衬底间的距离约为 5cm。射频 (13.56MHz) 功率为 40—80W。系统的基本真空度为 2×10^{-6} Torr。Ar 气压维持在 1×10^{-2} Torr 不变。 H_2 气压 (P_H) 在 $0-1 \times 10^{-2}$ Torr 之间变化。淀积速率约为 $0.2-0.6 \mu\text{m/h}$ 。为了得到无定形的膜, 衬底用循环水冷却, 保持衬底温度在 $15-25^\circ\text{C}$ 之间。X 射线衍射和拉曼谱的测量结果表明, 在此条件下淀积的膜确实是无定形膜^[10]。

几个不同 P_H 条件下制备的样品中的氢含量 C_H 用核反应方法^[11] 测量了, 结果如图 1 所示。从图 1 可见, 随着 P_H 增高, C_H 增大, 在 $P_H=4 \times 10^{-3}$ Torr 附近, C_H 达到 $\sim 40\text{at.}\%$ 的极大值。由于仅仅测量了几块样品, 而且 C_H 除了依赖于 P_H 外, 还依赖于其它淀积条件, 特别是衬底温度和射频功率。图 1 的曲线仅作参考, 在下文中仍以 P_H 作参数。

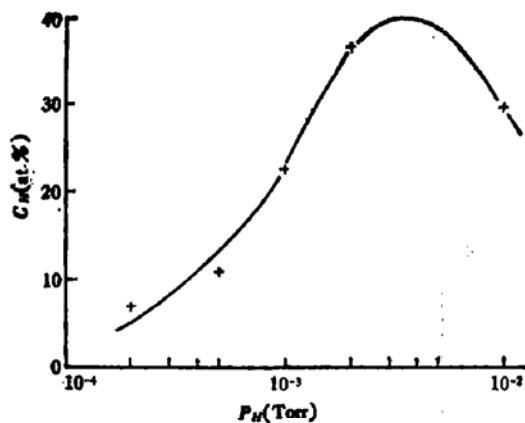


图 1 a-GaAs:H 膜的氢含量 C_H 与氢气压 P_H 的关系

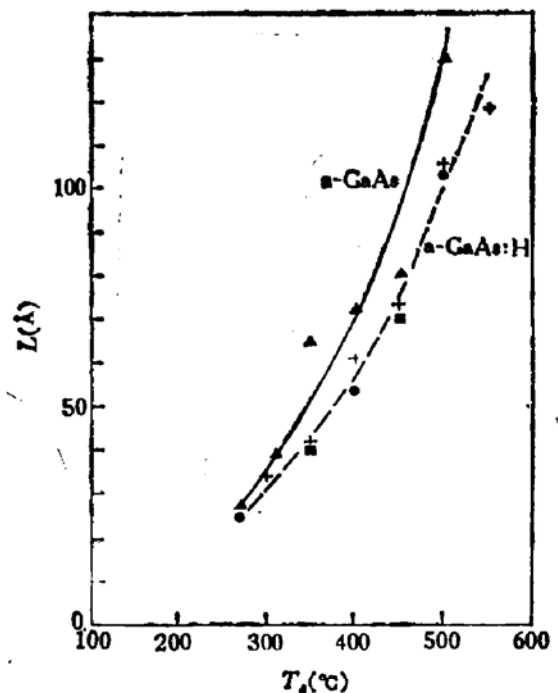


图 2 GaAs 膜中微晶粒的尺寸 L 与退火温度 T_a 的关系

样品在 2×10^{-6} Torr 的真空中, 从室温到 550°C 间的几个不同退火温度 T_a 下, 退火一小时。从 X 射线衍射和拉曼谱的测量结果估计, 在 $T_a \sim 270^\circ\text{C}$ 左右无定形膜开始晶化^[10]。微晶尺寸 L 可以从 X 射线衍射谱的 (111) 峰的半高点的角宽度, 利用 Sherrer 公式计算^[12], 结果如图 2 所示。图中各种记号代表含氢量不同的样品。从图 2 可以粗略地看出, 未氢化的样品 ($\blacktriangle$) 比氢化的样品 ($\times \bullet \blacksquare$) 晶化得更快些。

三、实验和结果

样品的光吸收边谱是用 Cary 17 型分光光度计测量的。测量时在参比光束的光路中放入一片未淀积 a-GaAs 膜的石英衬底片, 以消除衬底吸收的影响。吸收系数 α 从测量得到的透射率 T 按下列公式计算^[13]:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{1}{B} \{A + [A^2 + 2BT(1 - R_2R_3)]^{1/2}\}, \quad (3)$$

式中

$$A = -(1 - R_1)(1 - R_2)(1 + R_3),$$

$$B = 2T(R_1R_2 + R_1R_3 - 2R_1R_2R_3).$$

其中 t 是无定形膜的厚度, 是用台阶测厚仪测量的, 部分样品的膜厚用红外干涉法测量。 R_1 , R_2 和 R_3 分别是空气-膜, 膜-衬底和衬底-空气界面的反射率。

图 3 表示一组在不同 P_H 下制备的 a-GaAs:H 膜的光吸收曲线, 其中每条曲线是由 2-3 块在相同制备条件但不同淀积时间, 因而不同厚度的样品的测量结果合成的。为了比较, 晶体 GaAs (c-GaAs) 的吸收曲线^[4]也画在图中。从图 3 可见, 随着 P_H 增大, α 降低, 吸收边向高能方向移动。吸收曲线可以分成两部分: 在吸收边以下, 吸收曲线近似是指数形的; 在吸收边之上的一段能量范围内, 吸收曲线可以用方程 (1) 描述, 如图 4 所示。从图 4 中的直线关系外插到横轴上, 可以得到光隙 E_0 的值。对无定形材料, 习惯上也用 E_{04} 作为表征光隙的参数, 它是吸收系数 $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 时所对应的光子能量值。图 5 表示光隙 E_0 和 E_{04} 随 P_H 的变化行为。随着 P_H 增大, E_0 和 E_{04} 开始都迅速增大, 最后分别趋近于 1.2 和 1.4 eV 的饱和值。

图 6 和 7 分别表示 a-GaAs 和 a-GaAs:H ($P_H = 1 \times 10^{-3}$ Torr) 样品的吸收曲线

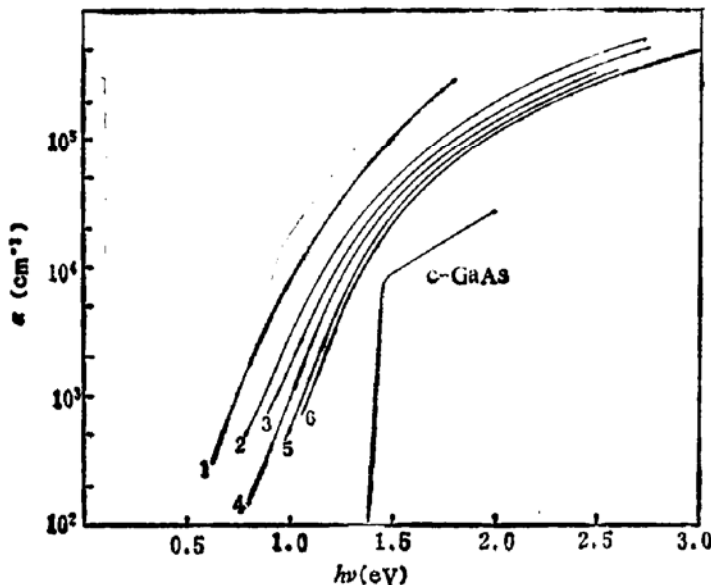


图 3 在不同 P_H 下制备的 a-GaAs:H 膜的光吸收边谱

1 $P_H = 0$ Torr 2 $P_H = 2 \times 10^{-4}$ 3 $P_H = 5 \times 10^{-4}$
4 $P_H = 1 \times 10^{-3}$ 5 $P_H = 2 \times 10^{-3}$ 6 $P_H = 5 \times 10^{-3}$

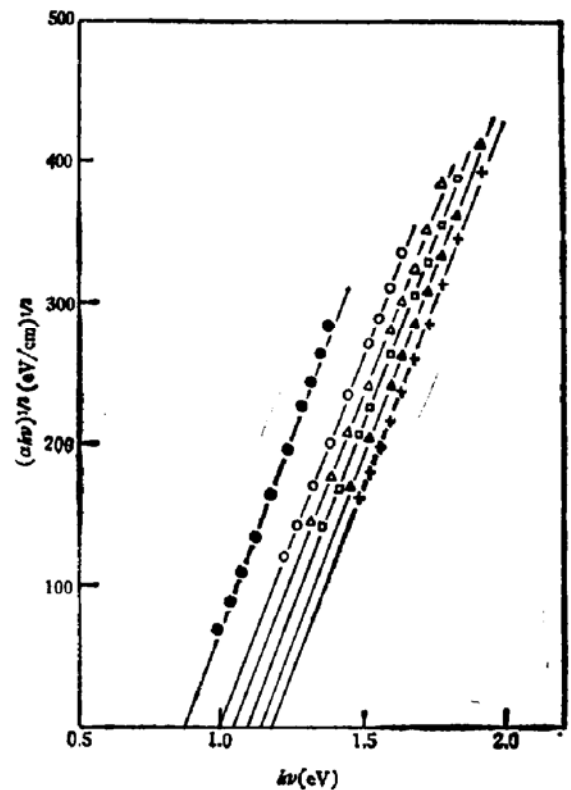


图 4 在吸收边之上的高吸收区, a-GaAs:H 膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系

● $P_H = 0$ Torr ○ $P_H = 2 \times 10^{-4}$
△ $P_H = 5 \times 10^{-4}$ □ $P_H = 1 \times 10^{-3}$
▲ $P_H = 2 \times 10^{-3}$ + $P_H = 5 \times 10^{-3}$

随退火温度 T_a 的变化行为。在吸收边之上, 一般而言, 吸收系数 α 单调地随着 T_a 升高而减小。这是和 a-Si 样品中观察到的情况类似的。它是由于热退火引起非晶材料重构, 逐步晶化所引起的^[1]。仅仅在 a-GaAs:H 中 (见图 7), $T_a = 310^\circ\text{C}$ 所对应的吸收系数比未退火之前增大。从 a-GaAs:H 膜的红外谱随退火温度 T_a 的变化行为估计, 氢在 $T_a \sim$

300°C 时已基本逸出^[10], 因而我们认为, 这是由于氢的逸出所造成的。这和图 1 中光吸收曲线随 P_H 的变化行为是一致的。在吸收边以下, 吸收曲线的变化行为比较复杂。但当 $T_a \geq 310^\circ\text{C}$ 时, 明显地出现一个低能吸收尾。它向上延伸到 $\sim 1.2\text{eV}$, 与指数吸收区重叠, 向下一直延伸到 0.6eV 的能量范围。特别是在 a-GaAs 中 (见图 6), 由于低能吸收尾和指数吸收区的交叠, 几乎掩盖了指数吸收区。为了更清楚地显示低能吸收尾随

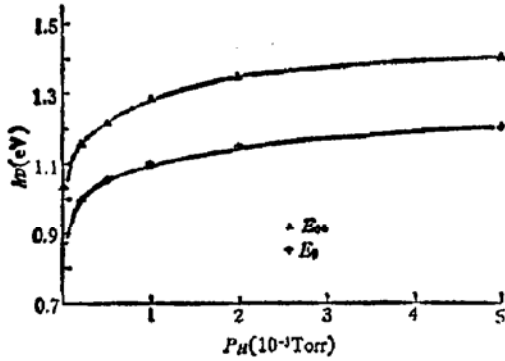


图 5 a-GaAs:H 膜的光隙 E_g 和 E_{g0} 随 P_H 的变化行为

T_a 的变化行为。我们在图 8 中画出了在三个固定的光子能量 ($h\nu = 0.8, 0.9$ 和 1.0eV) 下, α 随 T_a 的变化行为。从图 8 看到, 对于 a-GaAs 和 a-GaAs:H 膜, 低能吸收尾有类似的变化规律。 α 开始随着 T_a 升高而减小, 在大约 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ 的退火温度下达到极小值, 然后, 随着 T_a 继续升高而迅速增大, 在大约 $400\text{--}450^\circ\text{C}$ 的退火温度下达到极大值, 然后再一次降低。在 a-GaAs 中, 低能吸收尾的出现及其随退火温度的变化行为是前人所未有观察到的, 我们将进一步讨论。

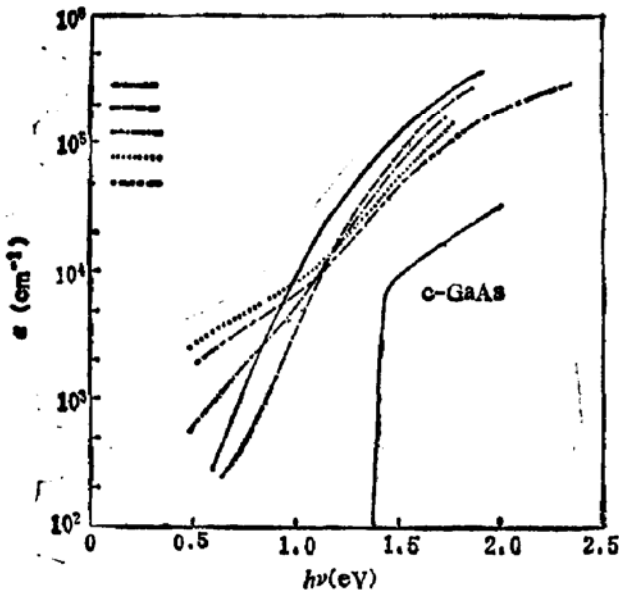


图 6 热退火对 a-GaAs 光吸收边谱的影响

a-GaAs

— $T_a = 25^\circ\text{C}$ --- $T_a = 250^\circ\text{C}$ - · - $T_a = 310^\circ\text{C}$
 $T_a = 400^\circ\text{C}$ --- $T_a = 500^\circ\text{C}$

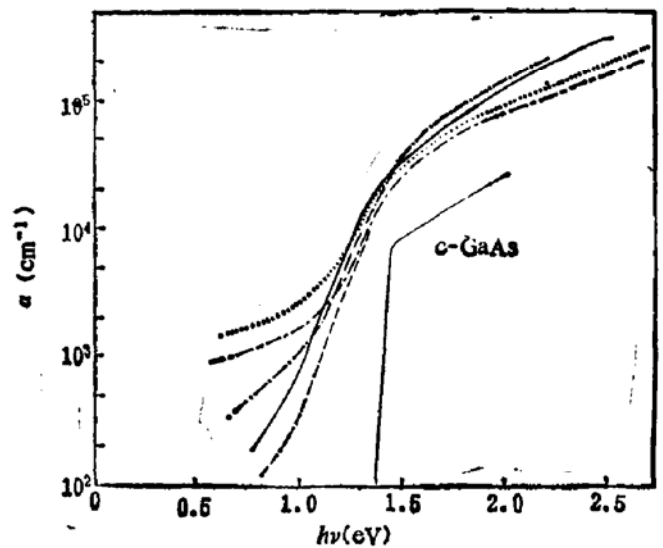


图 7 热退火对 a-GaAs:H 光吸收边谱的影响

a-GaAs:H ($P_H = 1 \times 10^{-3}\text{Torr}$)

— $T_a = 25^\circ\text{C}$ --- $T_a = 170^\circ\text{C}$ - · - $T_a = 310^\circ\text{C}$
 $T_a = 400^\circ\text{C}$ --- $T_a = 500^\circ\text{C}$

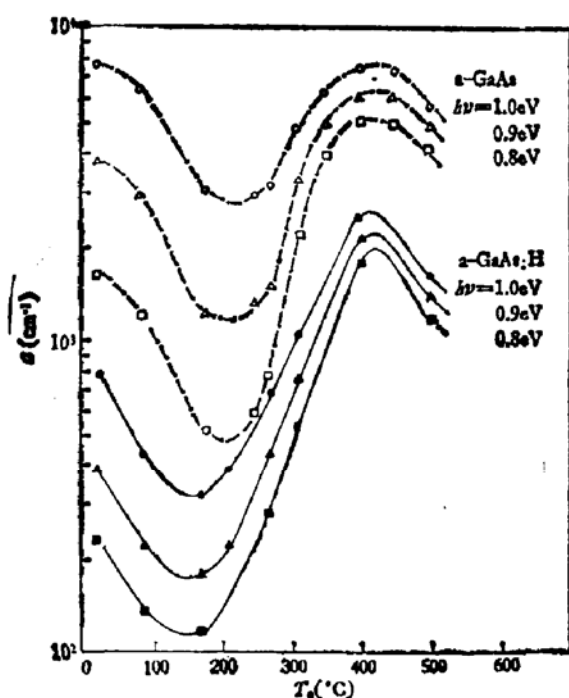


图8 在一定光子能量下 a-GaAs 和 a-GaAs:H 的吸收系数与退火温度的关系

四、讨 论

在 a-Si:H 膜的光吸收边谱的研究中,低能吸收尾的出现及其对淀积条件和退火温度的依赖关系已经被人们注意到了^[2-7]。但对于它的起源却众说不同。归纳起来有三种不同的看法:认为它是由于用透射光谱测量光吸收的方法在低吸收系数范围内不够准确所引起的测量误差^[2,3];认为它是嵌在 a-Si 网络中的微小粒子,例如微晶粒子所产生的光散射损耗^[3,4];但是倾向性的意见似乎还是把它归结为与处于能隙中的缺陷态,例如悬键态有关的光跃迁^[5-7]。

为了探索在 a-GaAs 光吸收曲线中低能吸收尾的起源,我们作了一些进一步的测量。首先,我们用量热法^[13]和透射光谱两种方法测量其退火后的光吸收曲线。两种方法的测量结果在误差范围内很好地一致。量热法对于测量弱吸收是一种灵敏的方法,说明低能吸收尾的出现不是由于透射光谱法测量不准确所引起的。其次,我们用类似于 Wood 等^[16]所使用的方法,直接测量透射光的角分布。测量结果表明,在相应的光子能量范围内,散射光是微不足道的。因此,尽管随着 T_a 升高,微晶粒的尺寸不断增大,但并未产生可观测到的散射损失。

对于 a-GaAs 膜,光隙 E_0 只有 0.87 eV。随着退火温度 T_a 升高, E_0 略有增大,但直到 $T_a = 550^\circ\text{C}$, E_0 也只有 1.02 eV。低能吸收尾分布在大约 0.6—1.2 eV 的能量范围。因此,产生低能吸收尾的光跃迁的有关能态之一必然会与价带边或导带边重叠。最近, Kärcher 等^[17]测量了 a-GaAs 的光发射谱随退火温度的变化行为,得到了退火后和退火前的价带边光发射谱的差谱。发现一个中心在价带极大以下 0.5 eV 的缺陷态的带。这个带

的态密度随着 T_a 升高, 最初减小, 然后增加, 在 $T_a = 250^\circ\text{C}$ 已经超过退火前的值, 而在 $T_a = 450^\circ\text{C}$ 左右达到极大, 然后再一次减小. 这样的退火行为和图 8 所示的低能吸收尾的退火行为非常类似. 我们推断低能吸收尾的出现与这一缺陷态带有关, 指数吸收区被掩盖与缺陷态带的加宽, 延伸到价带尾态有关. 这一缺陷态带的中心在价带极大以下 0.5eV , 因而, 与低能吸收尾有关的光跃迁的终态应该在能隙中.

Derieuville 等^[7]提出, 缺陷态是由于非晶材料的结构无序所引起的, 缺陷态的密度主要依赖于淀积温度和退火温度. 在 a-GaAs 的情况下, 为了得到无定形态的材料, 淀积温度保持在室温左右, 因而退火温度成为唯一的主要因素. 低温热退火有利于无定形网络的结构有序化, 从而降低缺陷态的密度. 但当 $T_a \geq 270^\circ\text{C}$ 时, a-GaAs 开始晶化, 将引起非晶结构的重新排列, 可能产生新的缺陷态. 直到 $T_a \sim 450^\circ\text{C}$ 左右, 微晶粒子的尺寸已经较大. 随着 T_a 进一步升高, 结晶将越来越好, 缺陷态密度从其极大值又开始下降. 这些还有待于进一步研究工作的验证.

本实验工作是 1982 年在西德马普协会固体所完成的. 作者感谢 Prof. Cardona 对本工作的支持, Dr. Ley 的有益的讨论, 方容川和赵世富同志的帮助.

参 考 文 献

- [1] G. A. N. Conell, *Amorphous Semiconductors* (M. Brodsky, Berlin, Springer-Verlag, 1979), chap. 4.
- [2] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, T. D. Moustakas, B. Brooks and Y. Goldstein, *J. Physique*, **42**, C4-301 (1981).
- [3] C. C. Tasi and H. Fritsche, *Solar Energy Materials*, **1**, 29(1979).
- [4] P. J. Zanzuchi, C. R. Wronski and D. E. Calson, *J. Appl. Phys.*, **48**, 5227(1977).
- [5] S. Yamasaki, N. Hata, T. Yoshida, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi and K. Tanaka, *J. Physique*, **42**, C4-297(1981).
- [6] W. B. Jackson and N. M. Amer, *Physique*, **42**, C4-293(1981).
- [7] A. Deneuville, A. Mini and J. C. Bruyere, *J. Phys. C*, **14**, 4531(1981).
- [8] W. Paul, T. D. Moustakas, D. A. Anderson and E. Freeman, *Proc. 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh, 1977, p. 467.
- [9] L. Alimoussa, H. Carchano and J. P. Thomas, *J. Physique*, **42**, C4-683(1981).
- [10] Z. P. Wang, L. Ley and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B26**, 3249(1982).
- [11] H. R. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol.*, **B** 100, 43(1980).
- [12] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, (New York, Wiley, 1974) Chap. 9.
- [13] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev.*, **B20**, 716(1979).
- [14] T. S. Moss and T. D. F. Hawkins, *Infrared Phys.*, **1**, 111(1962).
- [15] S. F. Zhao and S. Hunklinger, *Solar Energy Materials*, **6**, 233(1982).
- [16] D. L. Wood and J. Tauc, *Phys. Rev.*, **B5**, 3144(1972).
- [17] R. Kärcher, Z. P. Wang and L. Ley, 10th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Tokyo, Aug. 22-26, 1983.

Optical Absorption and Its Annealing Studies in Hydrogenated Amorphous Semiconductors

Wang Zhaoping

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The optical absorption edge spectra of a-GaAs:H have been measured and studied. The samples were deposited on quartz substrates in an Ar and H₂ mixture by rf sputtering. The effect of thermal annealing in vacuum on the optical absorption has been studied. A low energy absorption tail was observed at $h\nu \leq 1.2$ eV and about $T_a \geq 300^\circ\text{C}$. It is attributed to the optical transitions between the defect states in the valence band and the defect states in the gap.