

a-Si:H 中第二类亚稳缺陷的观察 *

孙国胜 夏传钺 郑义霞 孔光临
(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 我们用光电导谱技术和光电流相移分析技术研究了氢化非晶硅(a-Si:H)带隙态密度及其分布的亚稳变化效应。实验发现光致亚稳缺陷分布在在整个光学带隙中,它们的退火行为与它们在带隙中的位置相联系。首次从实验上直接观察到第二类亚稳缺陷在带隙中的能量位置,这类缺陷具有易产生和难退火的特点。定性地确定出了亚稳缺陷的退火激活能与其在带隙中能量位置的关系。

PACC: 7280N; EEACC: 2520F

1 引言

多年来,氢化非晶硅(a-Si:H)中可逆光致亚稳变化效应一直受到广泛关注。已经知道这一效应是与隙态密度的变化或电子占据高度的变化相联系^[1],即光照后在a-Si:H带隙中产生了大量的中性Si悬挂键缺陷中心^[2]。关于这些新生的亚稳缺陷特性及其能量位置,目前尚没有一致的观点。一般认为亚稳缺陷位于带隙中央附近,并起复合中心的作用^[3]。但采用不同的测试技术,得到了不同的能量位置,如基于空间电荷限制电流,瞬态光电导以及稳态光电导测试,发现新生的亚稳缺陷位于带隙上半部^[4];而次带隙光吸收测试表明新生的缺陷态则位于带隙的下半部^[5]。另外,Han 和 Fritzsche^[6]提出a-Si:H经光照射后在带隙中至少产生两种亚稳缺陷,一种对次带吸收有贡献,另一种则影响光生载流子的复合寿命。关于光照后在a-Si:H中产生两种亚稳缺陷已有许多实验证据^[7-10],但第二类亚稳缺陷(影响光生载流子复合寿命)在带隙中的能量位置至今没有实验报道。最近,Gunes 和 Wronski^[11]基于产生与复合细致平衡的数字模型,通过引入带隙中部以上缺陷,用迭代方法对光照态等光电导(CPM)和双光束光电导(DBP)测试数据进行了拟合,计算结果表明引入的这些缺陷态与退火态的缺陷态性质不同,它们的密度以及电子捕获截面都比本征悬挂键缺陷态大,但它们不能用CPM技术来探测。

在光致亚稳缺陷的退火方面,人们也进行了多方面的报道。研究表明光致亚稳缺陷的退火遵守单分子衰减过程^[12],且其激活能有一个分布^[13,14],并不是单一值^[15]。虽然许多作者预期带隙态的激活能存在一个分布,但他们并没有讨论激活能与缺陷态能量位置的关系。

本工作利用光电导谱(PCS)技术和光电流相移分析(MPC)技术相结合的方法研究了a-Si:H整个带隙中缺陷态密度及其分布的亚稳变化效应。实验发现光致亚稳缺陷

* 国家自然科学基金资助课题
1993年3月4日收到

分布在整个光学带隙中,且其退火激活能(或能量势垒)有一个分布。我们从实验上直接观察到了第二类亚稳缺陷的能量位置,它们主要分布在费米能级 E_F 至导带尾的能量区域内,讨论了第二类亚稳缺陷的性质,定性地确定出了亚稳缺陷的退火激活能与其能量位置的联系。

2 实验

实验中所采用的两个本征 a-Si:H 样品是用传统的射频 (13.56MHz) 辉光放电法分解 20% 的 H₂ 稀释硅烷 (SiH₄) 制备的,衬底温度分别为 200°C (A 样品) 和 300°C (B 样品)。为了减小光电导测量时出现的界面干涉现象,衬底采用毛面的石英片,我们测试了这两个样品的各种参量及其基本性质,测试结果列于表 1,其中给出了样品的厚度 d 、暗电导率 σ_d 和 100mW/cm² 光电导率 σ_{ph} 、光学带隙 E_{opt} 和暗电导激活能 E_a 、Urbach 参数 E_0 和费米能级 E_F 以下占据隙态密度 N_s ,以及膜中的 H 含量。其中电导测试采用了共面铝 (Al) 电极结构,电极间距和长度分别为 0.4mm 和 8mm; 膜中氢含量是根据红外吸收谱中 640cm⁻¹ 摆动吸收带的积分强度得到的。

表 1 衬底温度为 200°C(A) 和 300°C(B) 的两个本征 a-Si:H 样品的基本特性参数

参量	A	B	单位
d	2.25	2.35	μm
σ_d	3.8×10^{-10}	1.9×10^{-10}	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
σ_{ph}	1.6×10^{-5}	1.4×10^{-5}	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
E_{opt}	1.76	1.75	eV
E_a	0.78	0.79	eV
E_0	46	45	meV
N_s	4.4×10^{16}	3.7×10^{16}	cm ⁻³
H %	12	8—9	

光电导谱技术 (PCS) 已成功地用于测量 a-Si:H 膜的光学吸收谱^[16~18]。在该技术中,我们用钨带灯或卤钨灯作为光源,经单色仪分光之后作为激发源照射在样品上,单色光的光强很小,满足弱光条件。激发光的调制频率固定在 23Hz,实验发现在该频率附近光电导值与调制频率没有明显的依赖关系。测试工作是在室温下进行的。我们得到光子能量 E 在 2.0—0.77eV 范围内的吸收光谱。由于吸收系数 $\alpha(E)$ 是与隙态密度的分布 $N(E)$ 相联系的,这里我们利用 Pierz 等人^[19]提出的偏微分方法从光吸收谱得到了占据隙态(费米能级 E_F 以下)和价带尾态的能量分布。

在光电流相移分析技术中,我们采用的调制光源为电调制发光二极管,其调制频率范围比机械斩波调制展宽许多,而且有较强的稳定性。调制频率为 10~10⁵Hz。有关光电流相移分析技术的讨论见参考文献[20]。态密度计算过程所采取的几个物理参量为: 电子捕获截面 10^{-16} cm², 电子热速率为 10⁷cm/s, 电子复合寿命 10⁻⁶s。为了得到较宽的能量范围,我们分别在室温和 90°C 下对光电流相移进行了测量,由此可得到能量在导带

以下 0.3—0.66eV 范围内的态密度分布。

3 结果与讨论

3.1 a-Si:H 的隙态分布

图 1 给出了用光电导谱技术和光电流相移分析技术确定出的典型 a-Si:H 隙态密度分布 $N(E)$ 。图中箭头所指的是费米能级 E_F 的位置，这一能量是根据暗电导的热激活能 $E_a = E_c - E_F$ 确定出来的。这里我们没有考虑 E_F 随温度的统计移动问题。

费米能级 E_F 以上的隙态密度分布是用光电流相移分析技术得到的， E_F 以下的隙态密度分布是用光电导谱技术得到的，后者是占据隙态分布。我们假设了两个带尾(价带尾和导带尾)的分布是指数形式(如图中虚线所示)，价带尾态分布的特征宽度 E_{ov} 值是从实测的光吸收谱的指数部分得到的，其值为 45—46meV，导带尾态分布的特征宽度 E_{oc} 采用惯用值 25meV^[21]。我们用光电导谱技术和光电流相移分析技术得到的 a-Si:H 隙态密度分布与其它作者采用不同测试技术得到的隙态密度分布相一致。

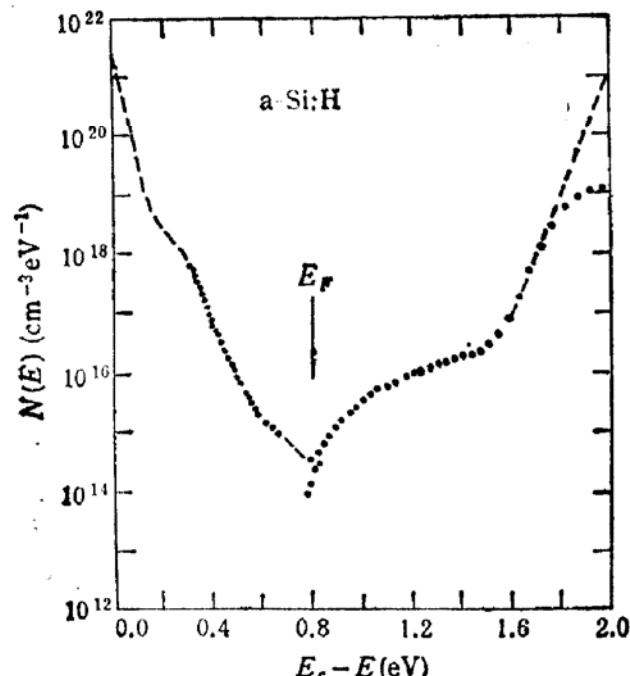


图 1 典型的 a-Si:H 隙态密度分布 $N(E)$
箭头所指的能量为费米能级 E_F 的位置

3.2 光诱导亚稳变化效应

我们用光电导谱技术和光电流相移分析技术测量了两个 a-Si:H 样品在初态、光照态及退火态下的隙态密度分布。光照以前我们将样品在 200°C 下真空退火 1 小时，此时样品处于初态；光照态是指样品在室温下曝光一段时间后所处的状态，光强为 200mW/cm²；退火态是指光照后的 a-Si:H 样品在 200°C 下真空退火 1 小时所处的状态。光照前由两个样品的暗电导温度关系确定出的费米能级位置分别为 $E_{FA} = E_c - 0.78\text{eV}$, $E_{FB} = E_c - 0.79\text{eV}$ ，经过 20 分钟的光照射后，费米能级 E_F 向下移动了 0.05—0.1eV。

图 2(a) 是衬底温度为 200°C a-Si:H 样品的隙态密度的光致亚稳变化结果。可以看出光照 20 分钟后，在整个带隙中隙态密度都有增加，但是增加的幅度是不一样的，用光电导谱技术观察到的隙态变化不大，而用光电流相移分析技术得到的隙态在光照后增加了许多。在 200°C 下退火 1 小时后整个带隙中的亚稳缺陷分布基本上恢复到光照前的状态，我们称之为亚稳缺陷的恢复。

图 2(b) 是衬底温度为 300°C a-Si:H 样品 (B) 的隙态变化结果，从分布的角度来看，这与图 2(a) 所示 (A 样品) 的结果相类似。但所不同的是 B 样品的光致亚稳缺陷在相同的光照时间内要小一些，经过 20 分钟的光照后，观察到 E_F 以下占据隙态没有明显

变化,而 E_F 以上则有所增加(如图 2(b) 圆圈所示);当光照时间延长至 1 小时时,才观察到 E_F 以下占据隙态增加(如图 2(b) ● 数据所示). B 样品光致亚稳变化小的原因可能是其本身的 H 含量小(见表 1). 同样退火后亚稳缺陷分布基本上恢复到初始状态.

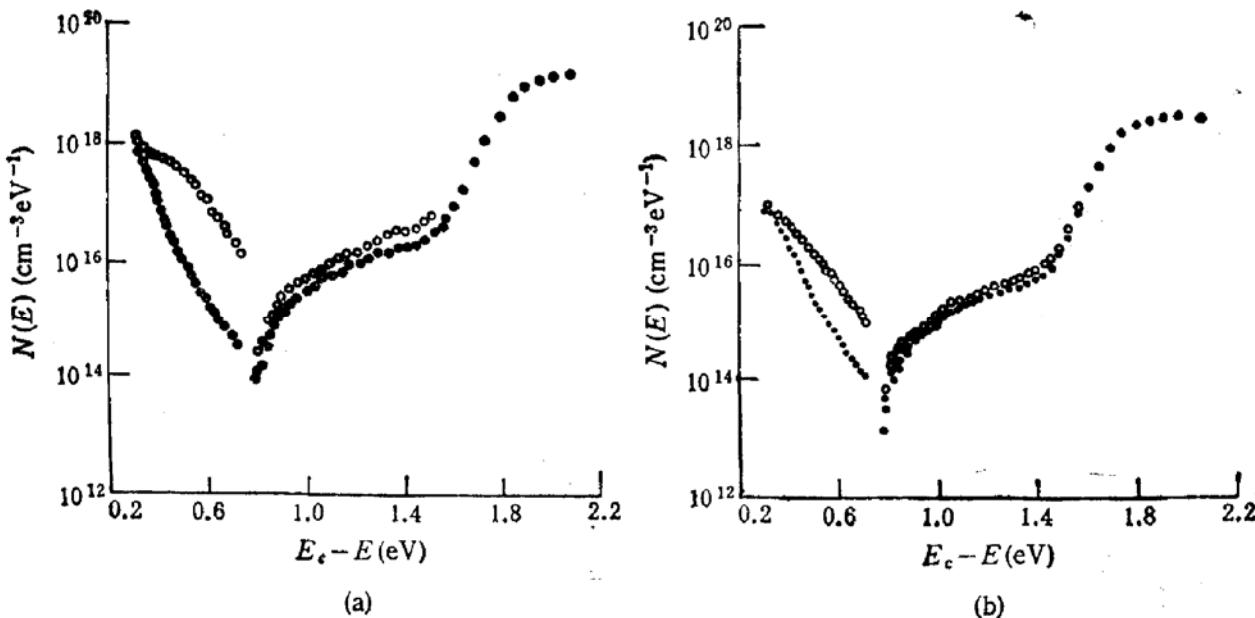


图 2 a-Si:H 隙态密度分布的光致变化.

(a) 衬底温度为 200°C (● 初态, ○ 光照 20 分钟, 退火
态与初态相同) (b) 衬底温度为 300°C (● 初态, ○ 光照 20 分钟,
● 光照 1 小时, 退火态与初态相同)

3.3 高势垒亚稳缺陷与第二类亚稳缺陷的观察

我们曾对本征 a-Si:H 样品进行了多次光照退火循环实验^[22], 发现退火态的光电导值随循环数的增加而减小, 而光照态的光电导值随循环数增加而增加, 我们用双势阱模型对实验结果进行了解释. 分析表明经过多次循环后, 退火态和光照态的亚稳缺陷的势垒分布都向高能方向移动, 且退火态的亚稳缺陷数愈来愈多, 而光照态的亚稳缺陷数愈来愈少; 同时, 我们从光吸收谱中发现每次光照退火循环后, 次带吸收没有明显的增加, 即费米能级 E_F 以下占据隙态密度及分布没有明显变化. 我们知道光电导的光致衰退是由于光致亚稳缺陷对光生载流子起复合中心的作用, 亚稳缺陷越多, 光生载流子的复合寿命时间就越小, 因而光电导就越小. 我们实验中发现, 经过多次光照/退火循环后, 退火态的光电导值明显减小(减小半个量级), 这就表明亚稳缺陷数应有相应的增加, 可是次带吸收却没有可观察到的变化, 把这两方面的实验结果结合起来, 使人想到以下几点:

- (1) 经过多次光照/退火循环后仍存留于退火态中的亚稳缺陷是高势垒缺陷, 因它是不易被退火掉的缺陷;
- (2) 这些高势垒缺陷对次带吸收没有贡献, 用次带吸收的方法探测不到, 因而很可能它们位于带隙中 E_F 以上的能量范围内.

为了从实验上观察到这部分亚稳缺陷, 我们采用了逐步延长光照时间, 并在退火态下用光电导谱技术和光电流相移分析技术观察整个带隙中隙态密度分布变化的方法, 即对 a-Si:H 样品进行光照/退火循环, 每进行一个循环, 对隙态密度测量一次, 且每次测量均是在退火态下进行, 在循环过程中, 退火条件保持不变, 退火温度和时间分别为 200°C 和

1 小时,但光照时间是逐次增加的,分别为 20、60、240、390 和 600 分钟。图 3(a) 是衬底温度为 200°C a-Si:H 样品的实验结果。可以看出随着光照时间的增加,在退火态下得到的隙态分布与其能量位置有很大关系。 E_F 以下的隙态密度没有明显变化,表明每次退火都能使这部分亚稳缺陷基本恢复;而 E_F 以上的隙态密度增加,这意味着位于 E_F 以上的亚稳缺陷的势垒高,难以退火。图 3(b) 是衬底为 300°C 的 a-Si:H 样品的实验结果,它与图 3(a) 极其相似,这表明对于衬底温度不同的 a-Si:H 样品,光照后产生的高势垒亚稳缺陷都位于大致相同的能量区域内。由此我们看到,势垒较高的亚稳缺陷位于费米能级 E_F 以上至导带尾的能量范围内,也就是说, E_F 以上亚稳缺陷的退火激活能高, E_F 以下亚稳缺陷的退火激活能低。

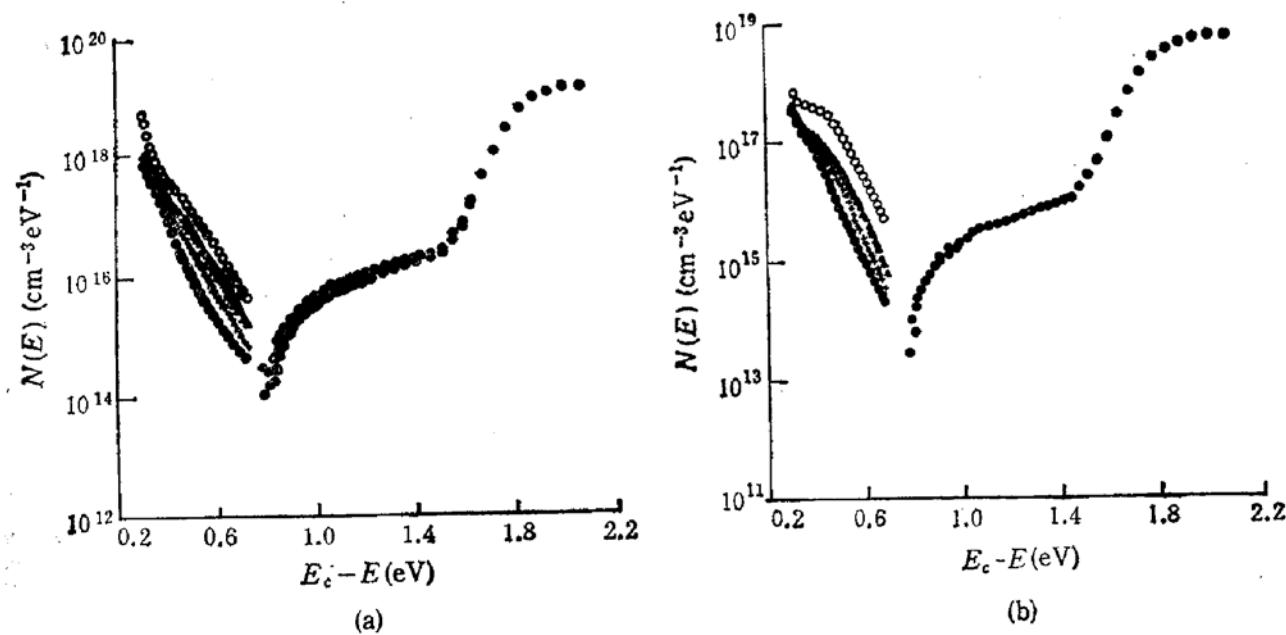


图 3 退火态下 a-Si:H 隙态密度分布随不同光照时间的变化结果

(a) 样品衬底温度为 200°C, 光照时间分别为 (●) 20、
(+) 60、(+) 240、(▲) 390、和 (○) 600 min. 双实圆点代
表测试该样品的误差范围

(b) 样品衬底温度为 300°C, 光照时间同 (a)

根据 Han 等人^⑦的提议,第二类亚稳缺陷是指影响光生载流子复合寿命的那类缺陷。由图 3 所示的实验结果可知,位于 E_F 以下的亚稳缺陷经过上述实验条件的循环之后无明显变化,而位于 E_F 以上的亚稳缺陷则随循环数而增加,这与光电导随循环数的增加而减小是一致的,因此,这部分缺陷(高势垒缺陷)与 Han 等人提出的第二类亚稳缺陷从性质上是等同的。同时,由图 2 给出的结果可知, E_F 以上亚稳缺陷的产生速率比 E_F 以下亚稳缺陷的产生速率大,这与光电导在光照初始阶段快速下降的变化行为相一致。因此我们确认第二类亚稳缺陷位于 E_F 以上至导带尾部能量区域内。不难看出第二类亚稳缺陷有两个特点,即易产生和难退火。

根据上述实验结果,我们还不能确切地给出第二类亚稳缺陷的微观模型,但我们认为有两种可能性:一种是这类缺陷确属另一类缺陷,如荷电悬挂键 (D^+ 或 D^-) 或其它构型的缺陷,从性质上看它不同于中性悬挂键 (D^0) 缺陷;另一种可能性是这类缺陷也是中性悬挂键 (D^0) 缺陷,但由于它在带隙中所处的能量位置不同,而具有不同的产生速率和

退火速率, 以及不同的电子捕获截面。Gunes 和 Wronski 指出在带隙中位于较高能量位置的 D^0 态, 具有较大的电子捕获截面^[11]。关于第二类亚稳缺陷微观结构的确定, 目前尚在进行之中。

3.4 亚稳缺陷的退火激活能与能量位置的联系

前面我们给出了 E_F 以上和 E_F 以下能量区亚稳缺陷退火激活能的相对大小。下面我们采用逐步升温退火的办法来考察 E_F 以下能量区亚稳缺陷的退火激活能分布。

a-Si:H 样品经过长时间光照后, 在该能量区产生大量的亚稳缺陷, 如果这些亚稳缺陷的退火激活能有一个分布, 即亚稳缺陷恢复所要克服的势垒有一个分布, 则预期有下述结果: 将样品首先在低温下退火, 低温退火应当恢复势垒(或激活能)小的亚稳缺陷, 而对高势垒亚稳缺陷影响不大; 随着退火温度的升高, 势垒较高的亚稳缺陷才得以恢复。图 4 给出了 a-Si:H 样品分别经过 160°C、180°C 和 200°C 真空下退火 1 小时后的次带隙吸收谱, 为比较起见, 图中还给出了光照前(初态)和光照 550 分钟后的次带隙吸收谱。可以看出, 对曝光态进行逐步升温退火时, 次带吸收的逐步减小并不是均匀发生的。当退火温度为 160°C 时, 靠近价带尾附近的吸收首先下降, 随着退火温度的升高, 吸收的下降逐渐延伸到光谱的低能方向, 最后趋近原来的初态吸收曲线。这一结果证实了光致亚稳缺陷的势垒确有一个能量分布, 且靠近价带尾的缺陷, 其势垒较低, 而靠近带隙中部的缺陷, 其势垒较高。

综上所述, 亚稳缺陷的退火激活能与其在带隙中能量位置的联系是: 在 E_F 以上能量区的亚稳缺陷有较大的退火激活能, 带隙中部亚稳缺陷的激活能次之, 随着能量位置的降低, 激活能减小, 到达价带尾态顶部, 激活能最小。

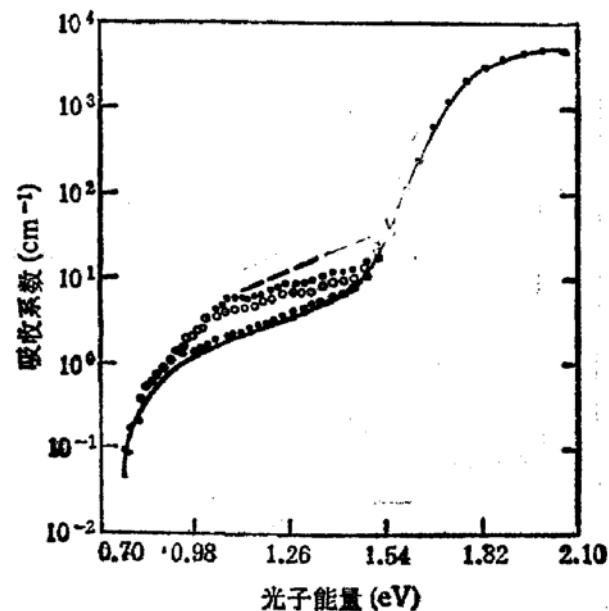


图 4 a-Si:H 样品在光照 550min (----) 后分别经过 160°C (◆), 180°C (○) 和 200°C (●) 退火 1h 后的次带隙吸收谱, 实线代表 a-Si:H 样品在初态下的次带吸收谱

4 结论

我们用光电导谱技术和光电流相移分析技术研究了本征 a-Si:H 样品带隙态密度及其分布的亚稳变化效应, 光致亚稳缺陷分布在整个光学带隙中, 其退火行为与它们在带隙中的能量位置相联系, 从实验上直接观察到第二类亚稳缺陷及其在带隙中的能量位置, 它们主要分布在费米能级 E_F 至导带尾的能量范围内, 且具有易产生和难退火的特点, 我们定性地确定出了亚稳缺陷的激活能与其在带隙中能量位置的关系。

致谢 廖显伯研究员及郑怀德高工对本工作给予了有益的讨论, 余倩萍在实验中协助进

行了部分工作，潘广勤和刁宏伟对本工作给予了有益的帮助，本文作者对此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] D. L. Staebler and C. R. Wronski, J. Appl. Phys., 1980, **51**:3262.
- [2] H. Dersch, J. Stuke, and J. Beichler, Appl. Phys. Lett., 1981, **38**:456.
- [3] D. L. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 1977, **31**:292.
- [4] S. Guha, C. -Y. Huang, and S. J. Hudgens, Phys. Rev., 1984, **B29**:5995.
- [5] S. Guha, C. -Y. Huang, S. J. Hudgens and J. S. Payson, J. Non-Cryst. Solids, 1984, **66**:65.
- [6] D. Han and H. Fritzsche, J. Non-Cryst. Solids, 1983, **59/60**: 397.
- [7] C. Qiu, W. Li, D. Han and J. I. Pankove, J. Appl. Phys., 1988, **64**: 713.
- [8] G. Ganguly, A. Suzuki, S. Yamasaki, K. Nomoto and A. Matsuda, J. Appl. Phys., 1990, **63**: 3738.
- [9] S. Guha and M. Hack, J. Appl. Phys., 1985, **58**: 1683.
- [10] A. Glade, J. Beichler and H. Mell, J. Non-Cryst. Solids, 1985, **77/78**: 397.
- [11] M. Gunes and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 678.
- [12] W. B. Jackson and N. M. Amer, Phys. Rev. 1982, **B25**: 5559.
- [13] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai, Phys. Rev., 1986, **B34**: 63.
- [14] Z. E. Smith and S. Wagner, Phys. Rev., 1985, **B32**: 5510.
- [15] C. Lee, W. D. Ohlsen, P. C. Taylor, H. S. Ullal and G. P. Ceasar, Phys. Rev., 1985, **B31**: 700.
- [16] G. Moddel, D. A. Anderson and W. Paul, Phys. Rev., 1980, **B22**: 1918.
- [17] M. Venecek, A. Arraham, O. Stika, J. Stuchlik and J. Kocka, Phys. State Solid (a), 1984, **83**: 617.
- [18] C. R. Wronski, B. Abeles, T. Tiedje, and G. D. Cody, Solid State Commun., 1982, **44**: 1423.
- [19] K. Pierz, H. Mell and J. Terukov, J. Non-Cryst. Solids, 1985, **77&78**: 547.
- [20] H. Oheda, J. Appl. Phys., 1981, **52**:6693.
- [21] C. Main, J. Berkin, R. Russell, A. Merazga and J. M. Mashall, J. Non-Cryst. Solids, 1987, **97&98**: 779.
- [22] Kong Guanglin and Sun Guosheng, The Proc. of the Third Inter. Conf. on "Solid State and Integrated Circuit Technology", 524(1992).

Observation of Second Kind of Light-Induced Metastable Defects in Intrinsic Hydrogenated Amorphous Silicon

Sun Guosheng, Hsia Chuanyue, Zheng Yixia and Kong Guanglin

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

Abstract The metastable changes in density and energetic distribution of gap states in intrinsic hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) have been investigated by using photoconductivity spectroscopy (PCS) and modulated photocurrent (MPC) techniques. It has been found that the light-induced metastable defects (MSD's) are distributed in the optical gap, and their annealing processes are different in magnitude. The energy position (or range) of the second kind of metastable defects affecting the recombination lifetime of photocarriers has been experimentally observed for the first time. These defects are created easily upon illumination and annealed slowly. The relationship between the annealing activation energy of MSD's and energy position/range in the optical gap has been determined qualitatively.

PACC: 7280N; **EEACC:** 2520F