第4卷 第6期 半 导 体 学 报 Vol. 4, No. 6
1983年11月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Nov., 1983

射频溅射 a–Si:H 样品的光诱导光学吸收的变化

章佩娴 谭翠玲 朱琼瑞 彭少麒
(中山大学物理系)

1983年6月6日收到

Staebler 和 Wronsiki 于1977年[1,2]发现 a-Si:H 样品在长时间强光照射以后会引起光、暗电导率降低，而在150℃以上的温度下退火能得到恢复．以后人们又发现强光曝照还会诱导 a-Si:H 的其它一些性质的改变：光致发光光谱[3]、电子自旋密度[4]、能隙的态密度变化[5]、扩散长度[6]、太阳电池性能[7]等的变化．这种光致特性变化在硫属玻璃中早有发现[8]，并曾被归因于不同的局部性质，如孤对非键合轨道[9]．但是，这些机理显然不适用于非晶态硅这类四面体键合材料．加之这种亚稳态对器件的性能影响极大，因此，近年来受到广泛的重视，进行了大量的研究工作，对此现象的来源和作用机理提出种种的模型，但至今尚未得到公认的合理结论．

本文报道了我们最近发现的一种新的光诱导效应——光诱导红外光学吸收的变化．关于这方面目前还未见有人报道过，这种现象对于光诱导效应的了解及对非晶态硅结构本身的进一步研究等都有一定的帮助．

实 验 和 结 果

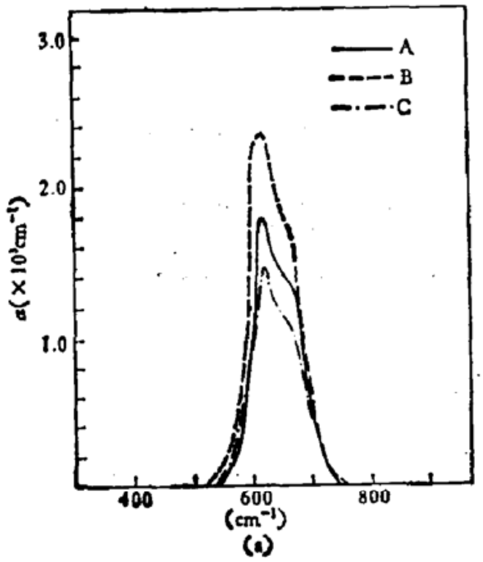
样品是在氢和氩混合气体的气氛中作反应溅射制备的，$P_H/P_H + P_{Ar} \simeq 33\%$（其中 P_H 为氢气的分压强，P_{Ar} 为氩气的分压强），样品厚度为 2.1 μm，淀积时衬底温度为250℃．实验所用的光源是卤钨灯，样品表面接受的光功率为 200mW/cm^2．

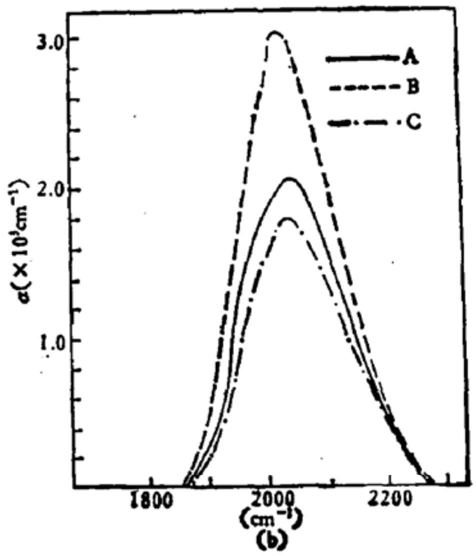
图1 a、b、c 是样品光照前、光照三小时后及退火后的红外吸收光谱三个振动模（2000cm^{-1}，850cm^{-1}，600cm^{-1}）的吸收系数变化关系．三个图中曲线A都是光照前的，

表 1

c \ b \ a	2000cm^{-1}	850 cm^{-1}	600 cm^{-1}
I	34%	34%	34%
II	27%	37%	27%

注：a——对应的振动模；b——光照前后三个振动模积分强度的变化；c——样品编号．





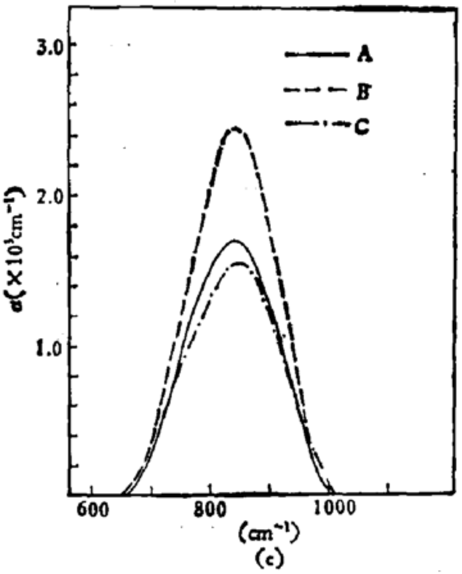


图 1　(a)、(b)、(c)　光照前、光照后及退火后样品的红外吸收变化.

曲线 B 为光照后的，曲线 C 为退火后的．为了便于比较，三个图的垂直坐标都已归一化．从图中可看出，光照前后红外吸收光谱峰的形状基本不改变．根据图 1(a)、(b)、(c)，按照 Brodsky[10] 的计算方法对各个峰的积分强度 $\left(\int \alpha\Delta(\omega)/\omega\right)$ 进行计算，得出光照前后对应三个振动模的积分强度变化基本相同 (～34%)．以上实验对另一样品也得到同样趋势的结果 (见表 1)．

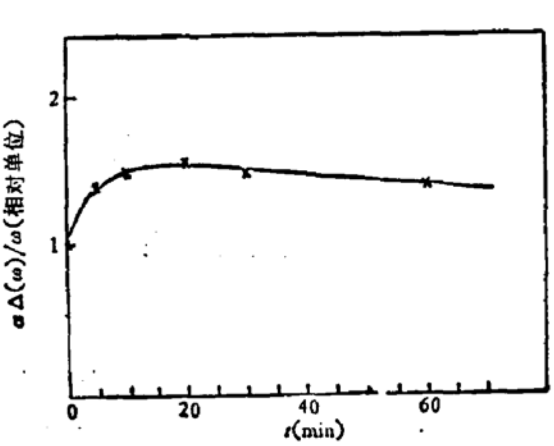


图 2　a-Si: H 样品的红外伸张模积分强度随光照时间变化关系.

我们还测量了 a-Si:H 样品的红外吸收光谱随光照时间变化情况，计算了其中的红外伸张模积分强度随光照时间变化关系 (图 2)．同时也测量了样品电导率随光照时间的

变化，发现 a-Si:H 样品红外积分强度随光照时间变化规律与其电导率随光照时间变化规律相似，并且都在光照的初始阶段效应最灵敏——变化特别显著，以后慢慢趋于饱和.

对样品作自旋共振测量得到光照前后的自旋密度从 $0.86\times10^{18}/cm^3$ 变为 $0.32\times10^{19}/cm^3$.

上述的光诱导红外吸收变化在 190℃ 的黑暗的真空里退火 30 分钟得到恢复，退火恢复后的红外光谱吸收系数变化情况如图 1 (a)、(b)、(c) 中曲线 C 所示.

讨 论

从图 1 看出，光照引起的光学吸收变化是三个模同时变化而峰的形状基本不变，这说明样品并不明显发生 Si-H 键基团的转换(如 SiH_n 转换为 SiH 等或相反的过程)，因此不能认为光照引起氢原子从一个激活中心向另一个激活中心转移，因为这样会引起光谱形状的变化. 红外吸收峰的这种变化情况也与 Suha Oguz 等[11]用 He^+ 离子轰击 a-Si:H 样品所引起的变化不同，他们的实验结果是在 He^+ 离子轰击后红外吸收光谱三个振动模形状变化显著，按照他们的观点，这是由于在激活的氢中心附近产生新缺陷，使 Si-H 振子各种振动模的强度改变，而并不是 Si-H 键增加. 然而，我们的实验结果则是三个模近乎同比例增强而形状不变，显然，两种情况是不相同的. 这种光诱导红外光学吸收增加的原因只能是材料中 Si-H 键增加的缘故. 与此同时，材料中的悬键密度也有所增加(表现为电子自旋密度增大和电导减少). 为了解释本实验结果，下面提出一个简单的空洞表面弱键断裂模型加以定性分析:

首先，众所周知，在薄膜材料中，由于制备条件的不同(起重要作用的是衬底温度)，存在一定比例的空洞，非晶态硅也不例外. 在这些空洞表面，悬键、SiH_n 基团很集中，当两个悬键很靠近时，它们可能耦合形成一种弱 Si-Si 键，这种弱 Si-Si 键对自旋信号并没有贡献，只有当它们被打断(键重新取向或硅原子松弛而位移)时，就形成两个悬键，这时对自旋信号才有贡献. 其次，关于氢在 a-Si:H 中的分布，很多作者认为存在一种结构上和组分上的非均匀性，即除了与硅形成 Si-H 键之外，还有大量的氢以集团形式存在于间隙、空洞之间，曾有作者观察到大量释出氢而不改变样品的红外吸收[12]. 因此，可以认为这些存在于空隙中的氢原子集团对红外是不激活的.

基于上述两点，我们可以设想，在光的作用下，弱 Si-Si 键首先被打断，使邻近格子发生松弛而形成两个悬键，这时材料中原来对红外不激活的氢原子就有可能与这些新产生的悬键中的一部分键合成为对红外激活的氢中心. 结果是 Si-H 键密度增加，同时悬键密度也有所增加，其反应如下:

$$\mathrm{Si}\cdots\mathrm{Si}\xrightarrow{\text{光激活}}\cdot\mathrm{Si}+\cdot\mathrm{Si}$$

$$\cdot\mathrm{Si}+\cdot\mathrm{Si}+\mathrm{H}\longrightarrow\mathrm{Si\text{-}H}+\cdot\mathrm{Si}$$

(上式中 ·Si 表示硅的悬键; Si····Si 表示弱 Si-Si 键.) 这就是光诱导不但使 Si-H 键增加(从而红外吸收也增加)，而且电子自旋共振信号也增大的原因.

另一方面，这些新形成的 Si-H 键，由于原来的局部键结构环境造成它们只能处于一

种亚稳状态，虽然它们对红外是激活的，但却不象一般的 Si-H 键那么稳定．当退火时，它们极容易恢复原来的稳定状态，重新形成 Si-Si 弱键，而氢则重新还原到原子集团中．其反应如下：

$$\text{Si-H}+\cdot\text{Si}\xrightarrow{\text{热激活}}\text{Si}\cdot\cdot\cdot\cdot\text{Si}+\text{H}$$

我们假定，上述过程主要发生在材料的空洞表面处，因为只有在这些地方才具备上述的两个条件——存在弱 Si-Si 键及红外不激活的氢原子．同时也可能存在某种能形成亚稳态的局部环境．

参 考 文 献

[1] D. L. Staebler and C. R. Wronsiki, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292(1977).
[2] D. L. Staebler and C. R. Wronsiki, *J. Appl. Phys.* **51**, 3262(1980).
[3] J. I. Pankove and J. E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 705(1980).
[4] H. Dersch, J. Stuke and J. Beicher, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 456(1981).
[5] M. H. Tanielian, N. B. Goodman and H. Fritzsche, *J. Phys.* (France), **42**, Suppl. 10, C4-375 (1981).
[6] J. Dresner, B. Goldstein and D. Szostok, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 998(1980).
[7] D. L. Staebler, R. S. Crandall and R. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 733(1981).
[8] F. Mollot, J. Cernogora and C. Benoit, *Phys. State Solidi* (*a*), **21**, 281(1974).
S. G. Bishop, U. Storm and P. C. Taylor, *Phys. Rev.*, **B15**, 2278(1977).
[9] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 1469(1976).
[10] M. H. Brodsky, Manuel Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev.*, **B16**, 3556(1977).
[11] Suha Oguz, D. A. Anderson, William Paul and H. J. Stein, *Phys. Rev.*, **B22**, 880(1980).
[12] S. Oguz, R. W. Collins, M. A. Paesler and W. Paul, *J. Non-Crystalline Solids*, **35—36**, 231(1980).

Light-Induced Optical Absorption Changes in Sputtered Hydrogenated Amorphous Silicon

Zhang Peixian, Tan Cuiling, Zhu Qiongrui and Peng Shaoqi

(*Department of Physics, Zhongshan University*)

Abstract

A new effect of prolonged illumination on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)——the light-induced optical absorption changes in rf sputtered a-Si:H is reported. After long and intensive illumination, a significant increase of optical absorption in the infrared spectrum has been observed and the integrated strength of three vibrational modes of Si-H bond in IR absorption spectrum (at 2000, 850 and 600 cm^{-1}) is enhanced significantly in a same proportion (about 34%). As in the case of other light-induced effects, these light-induced optical absorption changes can be reversed by thermal annealing (190°C, 30 min).

The change of conductivity and SER signal have also been measured after illumination. It is found that the change of Si-H bond integrated strength with illuminative time is similar to that of conductivity.

A simple model is suggested to explain these effects.