

# 氢对氢化无定形硅能隙的影响

陈治明 陈廷杰 孔光临 林兰英

(中国科学院 半导体研究所)

1981年7月23日收到

## 提 要

测量了多种沉积条件下的 a-Si:H 样品的吸收边和光致发光光谱及其在退火过程中的变化;结合这些样品的红外吸收测量,证明这种材料两带尾间的能隙宽度随氢化程度的加剧而与迁移率一致展宽,退氢化使之一致变窄,并使无规网络中悬键增生,产生导带尾下 1.20eV 处的深施主态,导致相应的缺陷发光。

## 一、引言

跟晶态半导体一样,能隙是决定非晶半导体电子性质的基础。但是,非晶半导体的能隙跟晶态半导体的能隙在基本特征上存在着明显的差别。实际的非晶材料不可能象晶体材料那样有电子态密度完全为零的禁带。人们通常把这种存在有连续态密度分布的能隙称为能隙。场效应测量表明,无定形硅(a-Si)的隙态密度按能量的分布跟制备方式及沉积条件有关<sup>[1]</sup>。在 a-Si 的无规网络中引入足够的氢,可使能隙中部的态密度极小值低达  $10^{17}/cm^3 \cdot eV$  量级。这时,替位式掺杂可使费米能级在隙中大幅度移动。因此,氢化是 a-Si 走向应用的第一步。虽然最近二、三年间以卤族元素(主要是氟)部分或完全取代网络中氢的研究已受到重视,但以氢化无定形硅(a-Si:H)为对象的研究工作,仍然是 a-Si 研究领域的主流。

目前,人们公认氢在无规网络中补偿悬键<sup>[2]</sup>,且认定这是 a-Si:H 具有低隙态密度的根本原因。但是氢的作用当不止于此。Joannopoulos<sup>[3]</sup>采用 Bethe 晶格模型对 a-Si:H 进行的理论计算表明,随着氢含量的增加(他实际是指一个原子基团中氢原子数的增加,即 Si-H 组态的变化),价带下移,导带不动,因而能隙加宽。Fritzsche 等<sup>[4]</sup>观察到氢化使 a-Si 的能隙  $E_g$  展宽,氢化程度愈烈(氢含量增加或多氢组态代替单氢组态)  $E_g$  的展宽愈大。作为无序的特有标志的定域化带尾在此过程中将如何变化呢? Engemann 等<sup>[5]</sup>的光致发光实验表明两带尾间的能隙宽度无变化,而 Street 等<sup>[6]</sup>的光致发光实验表明能隙宽度随氢含量的减少而增加,与能隙的变化趋势相反。

本文通过对各种属于不同沉积条件的 a-Si:H 样品吸收特性及光致发光特性的研究,结合这些特性在样品退火过程(放氢过程)中的变化,讨论氢对 a-Si:H 能隙宽度及隙态分布的影响,证明能隙与能隙随氢化程度的加剧而一致展宽,同时,带尾态及隙态的密度亦有相应的变化。

## 二、 实 验

**1. 样品制备** 全部实验样品采用射频辉光放电方法制备。图 1 是本实验所采用的两种射频电源耦合方式的示意图。与本文有关的 36 个实验样品按其沉积条件的主要差别分为三组,如表 1 所示。

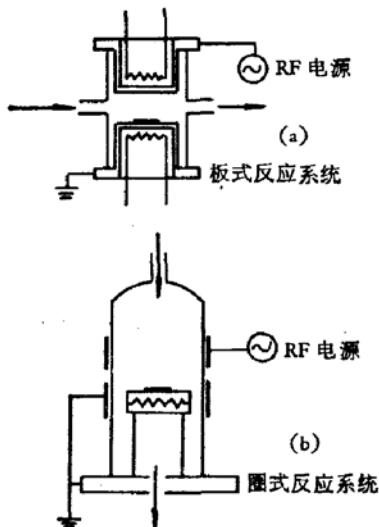


图 1 沉积 a-Si:H 薄膜的两种射频  
辉光放电反应系统

**2. 红外吸收** 三组样品在室温下的典型红外吸收谱如图 2 所示。参照 Lucovsky 等<sup>[7]</sup>对 a-Si:H 振动模的研究结果,图中  $630\text{ cm}^{-1}$  和  $2000\text{ cm}^{-1}$  吸收峰分属 SiH 组态中的 Si-H 摆动模和伸缩模;  $650\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$  和  $880\text{ cm}^{-1}$  吸收峰分属 SiH<sub>2</sub> 组态中的 Si-H 摆动、摆动和剪式摆动模,而  $2090\text{ cm}^{-1}$  吸收峰则属于 SiH<sub>2</sub> 组态中的 Si-H 伸缩模。因此,图 2 表明 C 组样品中的 Si-H 键合以 SiH 组态为主,B 组样品以 SiH<sub>2</sub> 组态为主,而 A 组样品中这两种组态都很重要。图 3 是两组  $T_f$  不同而其他沉积条件相同的 A 组样品的 Si-H 伸缩模吸收曲线,曲线下面积的变化,表明氢含量随  $T_f$  的升高而减少。在沉积过程中,较高的  $T_f$  无疑会促使沉积物中 Si-H 键的断裂而有利于等离子体与沉积物表面之间的异质反应,这种反应使等离子体内的氢原子得以抽取沉积物表面的束缚氢原子而结合成分子,从而削弱沉积物的氢化程度。

表 1 实验样品按沉积条件分组

组 别	耦合方式	衬底温度 $T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	气体组成及 SiH <sub>4</sub> 浓度
A	圈式	127—377	SiH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> (2.5%)
B	板式	260	SiH <sub>4</sub> (100%)
C	板式	260	SiH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> (>2.5%)

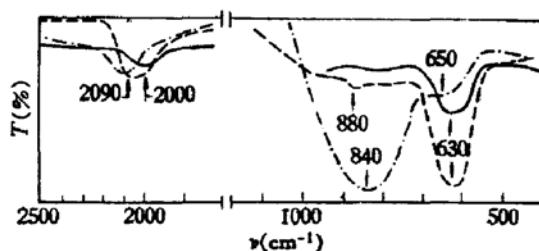


图 2 不同沉积条件下的 a-Si:H 样品的红外吸收谱

—— A 组 —— · —— · —— B 组 —— C 组

图 4 是样品的 Si-H 伸缩模吸收强度在退火过程中的变化。本实验采用分阶段累积

退火方式, 样品逐步在高于  $T_f$  的各指定温度下恒温一小时。曲线表明, 每一次这样的热处理之后, 样品中氢的含量都有所减少, 虽然大量放氢确实在  $400^{\circ}\text{C}$  退火之后。在高温

处理时, 原子的剧烈振动使 Si-H 键断裂, 脱离了网络束缚的氢原子结合成分子自膜中逸出。因此, 退火是一个退氢化过程。

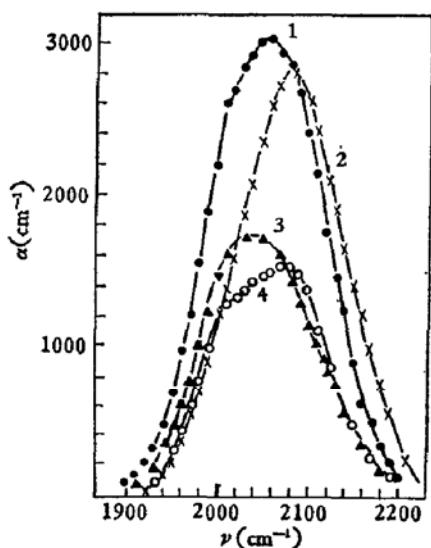


图 3 不同沉积条件下 Si-H 伸缩模的红外吸收

1.  $V_p = 1500\text{V}$   $T_f = 127^{\circ}\text{C}$
2.  $V_p = 1500\text{V}$   $T_f = 327^{\circ}\text{C}$
3.  $V_p = 1000\text{V}$   $T_f = 127^{\circ}\text{C}$
4.  $V_p = 1000\text{V}$   $T_f = 327^{\circ}\text{C}$

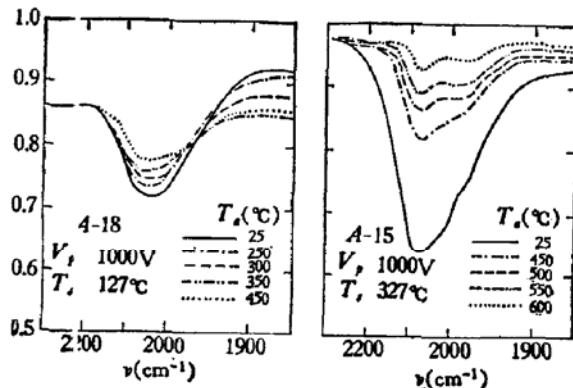


图 4 Si-H 伸缩模吸收强度在退火

过程中的变化  
 $T_a$ —退火温度

**3. 吸收边** 测量各种样品在  $0.2\text{--}2.5\ \mu\text{m}$  波长范围内的透过率曲线, 利用考虑了多级反射效应的双层结构的透过率公式<sup>[8]</sup>

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)e^{-\alpha d}}{1 - R_2R_3 - R_1(R_2 + R_3 - 2R_2R_3)e^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

计算样品的吸收系数  $\alpha$ 。式中  $d$  为薄膜厚度,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  分别是空气-薄膜, 薄膜-衬底, 衬底-空气三界面的反射率。上式是针对空气参比的测量。对于衬底参比, 式中因子  $(1 - R_1)$  应改成  $(1 + R_3)$ <sup>[9]</sup>。

对于无定形半导体的带间跃迁, 假定两带边附近的态密度分布皆为抛物线型, 则吸收系数  $\alpha$  与光子能量  $\hbar\omega$  之间有下列关系<sup>[10]</sup>:

$$\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega} = B(\hbar\omega - E_0). \quad (2)$$

图 5 是几个典型样品的  $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega}$  对  $\hbar\omega$  曲线, 其线性部份延拓至横轴上的截距即是光隙  $E_0$ 。曲线低能部份对(2)式的偏离反映了隙间定域态吸收的影响。图中两个  $T_f$  相等的 B、C 组样品的  $E_0$  之差异, 表明  $\text{SiH}_2$  组态代替  $\text{SiH}$  组态将使  $E_0$  增大; 不同  $T_f$  的 A 组样品之间的  $E_0$  变化, 表明  $E_0$  随氢含量增加而增大。图 6 是  $E_0$  在前述退火过程中的变化, 表明退氢化使 a-Si:H 光隙缩小。因为注

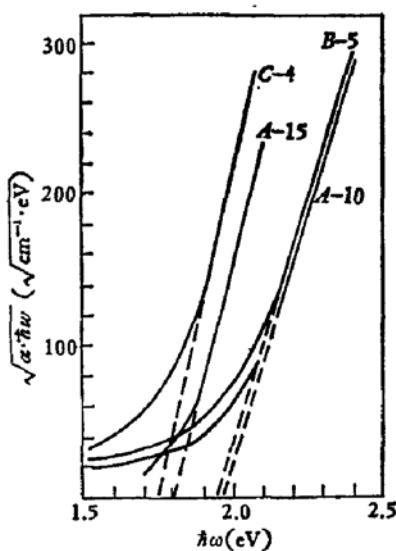


图 5 a-Si:H 的吸收边

A-10  $T_f = 127^{\circ}\text{C}$  A-15  $T_f = 327^{\circ}\text{C}$   
B-5  $T_f = 260^{\circ}\text{C}$  C-4  $T_f = 260^{\circ}\text{C}$

域化状态之间的跃迁只在始末两态之波函数相交迭时才会发生, 其跃迁几率较小, 因而无定形半导体的带间吸收首先发生在跃迁几率较大的一带之带尾定域态与另一带之带边扩展态之间, 光隙  $E_0$  在大小上跟迁移率隙接近<sup>[4]</sup>. 因此, 上述结果也反映了迁移率隙因氢化程度的加深而展宽.

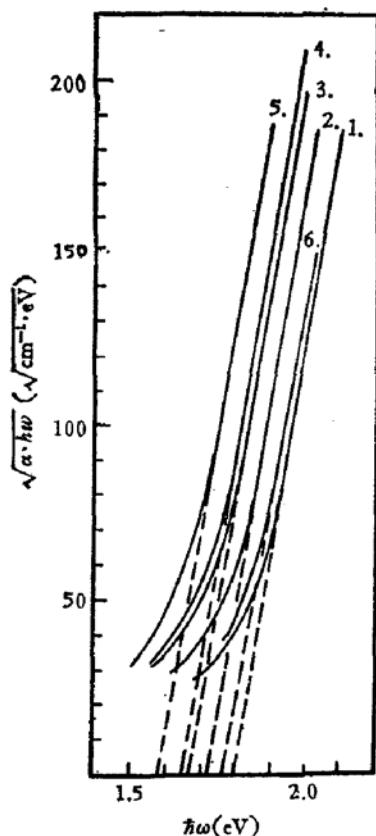


图 6 光隙在退火过程中的变化  
曲线 1.  $T_f = 327^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 25^\circ\text{C}$   
2.  $T_f = 327^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 450^\circ\text{C}$   
3.  $T_f = 327^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 500^\circ\text{C}$   
4.  $T_f = 327^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 550^\circ\text{C}$   
5.  $T_f = 327^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 600^\circ\text{C}$   
6.  $T_f = 127^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 300^\circ\text{C}$

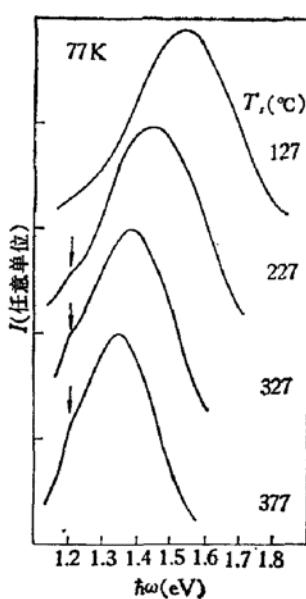


图 7 不同沉积温度下  
a-Si:H 薄膜的光致发光光谱

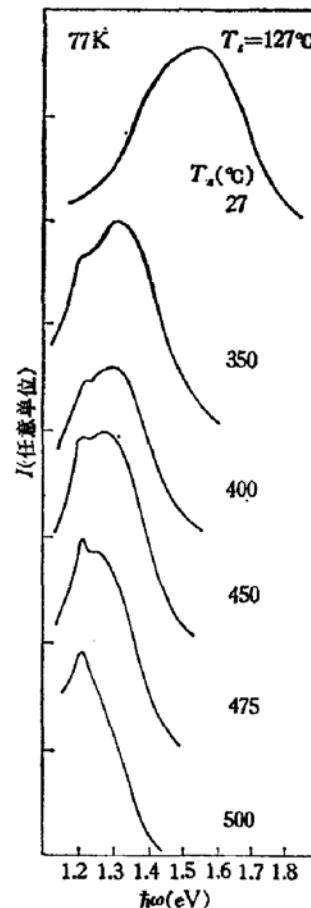


图 8 退火对发光  
谱的影响

**4. 光致发光** 以光电倍增管为探测器测量样品在 77 K 和 4.2 K 下的光致发光光谱, 激发光源为  $4880 \text{ \AA Ar}^+$  激光光束. 四个不同  $T_f$  的 A 组样品的光致发光光谱如图 7 所示. 图中可见, 在大于  $1.1 \text{ eV}$  (探测器长波限) 的能量范围内, 多数样品都呈现出一个强而宽的主发光带和一个弱而窄的次发光带. 次发光带在低  $T_f$  样品中几不可见, 随着  $T_f$  的升高才渐趋明显, 其能量固定为  $1.20 \text{ eV}$ . 主发光带的峰值能量及带宽随着  $T_f$  的升高而明显变小. 图 8 是同一样品在前述退火过程中发光谱的变化. 随着氢含量在退火过程中的减少, 次发光带的相对强度迅速增大, 但能量位置仍固定不变; 主发光带的峰值能量  $E_p$  及带宽却迅速变小, 在  $500^\circ\text{C}$  退火之后, 这两个发光带大致重合. 这时总的发光强度变得很

弱。测量温度对发光信息略有影响。表2列举了一些样品在77K和4.2K下主要发光数据的变化。

表2 主发光带能量 $E_p$ 及半宽度 $\Delta E$ 在4.2K及77K下的变化

样 品	A-10(a)	A-10(b)	A-11	A-12
$E_p(4.2\text{K}) - E_p(77\text{K})$ (eV)	0.03	0.01	0.02	0.02
$\Delta E(4.2\text{K}) - \Delta E(77\text{K})$ (eV)	0.01	0.03	0.005	0.06

### 三、讨 论

a-Si:H作为一种二元无序系统，其性质，首先是能隙大小及隙间态密度分布，自然跟氢化程度有关。根据红外吸收测量所提供的证据，对于其它淀积条件都相同的样品，衬底温度 $T_s$ 可当作氢化程度的一个粗略量度。由于淀积过程中等离子体对淀积物表面氢原子的抽取作用因表面温度的升高而增强，低 $T_s$ 样品具有相对较高的氢含量。表3列举了本实验的一些典型结果。从此表以及前节所列举的其他实验曲线可以看到，虽然各种制备条件下的a-Si:H样品在 $E_0$ 和 $E_p$ 上都有很大差别，但所有这些样品的 $(E_0 - E_p)$ 值都在0.45eV左右。根据场效应测量结果，人们比较一致地认为a-Si:H中导带尾 $E_a$ 在导带迁移率边 $E_c$ 以下约0.20 eV，价带尾 $E_b$ 离价带迁移率边 $E_v$ 约0.25 eV。本实验中 $(E_0 - E_p)$ 值恰与两带尾总宽度相近。对于a-Si:H的光致发光，虽然在复合机构方面存在有根本分歧<sup>[11]</sup>，但有一点是一致的，即缺陷发光峰以外的主发光峰属于两定域态带尾之间的辐射复合。本实验中的主发光峰 $E_p$ 与两带尾间的赝隙宽度近似相等，同时，不同测量温度下的发光数据未提供声子展宽的证据（表2），因此，主发光峰对应于两带尾间的零声子跃迁，主发光峰能量 $E_p$ 即为赝隙宽度。

表3 一些a-Si:H样品的实验结果

样 品	$T_s$ (°C)	$E_p$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$E_0$ (eV)	Si-H组态
C-6	260	1.31	0.18	1.75	SiH
B-10	260	1.48	0.27	1.94	SiH <sub>2</sub>
A-7	260	1.42	0.21		SiH + SiH <sub>2</sub>
A-10	127	1.55	0.24	1.97	SiH + SiH <sub>2</sub>
A-12	327	1.38	0.20	1.80	SiH + SiH <sub>2</sub>

上述实验结果表明，随着氢化程度的加剧，赝隙随迁移率隙一致加宽。因为本实验不能揭示能隙展宽的具体过程究竟是两带同时移动还是仅有一带移动，我们姑且接受Joannopoulos的预言，将展宽归结于价带的下移。 $E_0$ 和 $E_p$ 的一致增加，表明下移过程中迁移率边拖着带尾一起移动。同时，由于发光谱线的展宽归因于隙中定域态的连续分布，发光谱带的形状自然与带尾附近的态密度分布情况，即带尾的形状有关。主发光带的半宽度 $\Delta E$ 随 $E_p$ 的增加而增加，说明价带尾在下移的同时伴随有形状的改变。如果把价带的下移理解为定域化向价带深处推进，同时伴随着新旧定域态的密度改变，那么，带尾

态中显然包含有不受氢化程度影响的状态, 这些状态可能与 a-Si 的本征无序有关。由于这些状态的存在, 随着定域化向价带深处的推移, 带尾的低密度部份越来越宽, 这就导致了主发光带的展宽以及低能侧的不对称隆起。

对于赝隙中部施主态  $E_s$  和受主态  $E_a$  的起源, Spear 在其早期文章中认为同是类似于晶体硅中双空位的一类缺陷。Mott<sup>[2]</sup> 在最近的文章中指出, 这类缺陷对于 a-Si:H 并不重要, 重要的恰好是 Spear 所排除的悬键。由于氢在无规网络中不很稳定, 氢逸出后在原来位置上留下悬键。原则上, 这些悬键可以接受一个电子, 产生赝隙中的深受主态  $E_a$ ; 或放出它唯一的电子, 产生深施主态  $E_s$ 。无规网络中键长的涨落可能更有利于  $E_s$  的产生<sup>[3]</sup>。定域化的  $E_s$  状态作为空穴陷阱, 为导带尾上的束缚电子提供复合中心。作为施主, 它与导带保持相对固定的位置。既然导带不因氢化程度的变化而移动,  $E_s$  亦当在赝隙中有固定的位置。因此, 我们将上述光致发光实验中的 1.20eV 发光峰判定为导带尾与  $E_s$  之间的跃迁。在最早的光致发光实验中, 发现这一跃迁所释放的光子能量为 1.13 eV<sup>[3]</sup>。

与悬键态有关的缺陷发光峰是主发光峰的竞争者, 因而发光实验中观察到二者相对强度在退氢化过程中有明显变化。此外, 悬键的单占据态是无辐射复合中心<sup>[6]</sup>, 依靠这些中心而进行的复合将与辐射复合发生竞争, 因而总的发光强度在退氢化过程中逐渐减弱并最终趋于猝灭。

#### 四、结 论

本工作通过同时进行的一些相关实验证明 a-Si:H 两带尾间的赝隙跟迁移率隙同样随氢化加剧而展宽。在本实验所采用的样品范围, 能隙增量为 0.35eV 左右。氢的释放在无规网络中留下悬键, 这些悬键的零占据态  $E_s$ , 为导带尾上的定域化电子提供辐射复合中心, 产生 1.20eV 缺陷发光峰。

作者衷心感谢廖显伯及韩汝琦的各种帮助和启示, 感谢徐学敏, 吴灵犀, 张大圣, 金才政等在实验工作中的协助。

#### 参 考 文 献

- [1] W. E. Spear and P. G. LeComber, *Phil. Mag.*, **33**, 935 (1976).
- [2] N. F. Mott, *J. Phys., C: Solid State Phys.*, **13**, 5433 (1980).
- [3] J. D. Joannopoulos, *J. Non-Cryst. Solid*, **32**, 241 (1979).
- [4] H. Fritzche, C. C. Tsai and P. Persans, *Solid State Tech.*, **21**, 55 (1978).
- [5] D. Engemann and R. Fischer, Proc. 12th Inter. Conf. on Physics of Semiconductors, ed. by M. H. Pilkuhn (Teubner, Stuttgart), p. 1042 (1974).
- [6] R. A. Street, J. C. Knights and D. K. Biegelson, *Phys. Rev.*, **B18**, 1880 (1978).
- [7] G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights, *Phys. Rev.*, **B19**, 2064 (1979).
- [8] G. A. N. Connell and A. Lewis, *Phys. Status Solidi*, **B60**, 291 (1973).
- [9] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev.*, **B20**, 716 (1979).
- [10] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. p. 289 (1979).
- [11] T. D. Moustakas, *J. Electronic Materials*, **8**, 391 (1979).
- [12] R. A. Street, *Phys. Rev.*, **B21**, 5775, (1980).

## Dependence of the Gap on Hydrogen Content in a-Si:H

Chen Zhiming, Chen Tingjie, Kong Guanglin and Lin Lanying

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

The optical gaps and the photoluminescence spectra of a-Si:H films prepared under different deposition conditions and their changes in annealing are measured. The results, combining the measurements of the infrared absorption spectra, show that both the pseudogap between the two band tails and the mobility gap of a-Si:H broaden as the hydrogen content increases. Dehydrogenation makes the pseudogap and the mobility gap narrow, and increases dangling bonds, in random network, which are responsible for the deep donor state at 1.20 eV below the conduction band tail and the corresponding defect photoluminescence.