

# a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 的光致发光和光电导 低温光诱导效应

王富朝\* 唐文国 李自元 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海)

**摘要**——报道在相同曝光条件下, a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 薄膜的光致发光 (PL) 和光电导 (PC) 的低温光诱导效应。实验结果表明: PL 和 PC 在曝光初期迅速下降, 然后各自趋于稳定; PL 光谱的形状及其峰值能量位置在曝光后没有变化; 低温光诱导效应经室温退火即可消除。还讨论了光诱导效应机理, 导出了与实验结果符合很好的光诱导效应动力学方程。

**关键词**——非晶半导体, 光致发光, 光电导, 光诱导效应。

## 1. 引 言

Staebler-Wronski 效应<sup>[1]</sup>直接影响着非晶硅光电器件的性能, 受到人们密切的关注, 用多种实验手段对这种现象进行了研究<sup>[2]</sup>。电子自旋共振 (ESR) 实验证实<sup>[3]</sup>, 经过光辐照以后, 悬键密度增加; PL 实验发现<sup>[4]</sup>, 曝光后带尾发光强度减弱, 而与带隙中部缺陷态有关的低能发光强度增加<sup>[5]</sup>; 深能级瞬态谱 (DLTS) 实验表明<sup>[6]</sup>, 光辐照以后, 带隙内的缺陷态密度增加。a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 具有很宽的可变光学带隙等独特的物理性能, 是一种具有应用前景的非晶半导体材料, 近年来人们对它进行了多方面的研究<sup>[7]</sup>。但与 a-Si:H 相比, 有关 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 的工作还是比较少的, 尤其是有关 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 的 S-W 效应的研究工作更少。

有关 a-Si:H 的 S-W 效应的实验工作已做了很多, 定性地说, 这种光诱导效应可归因于曝光后在带隙中产生了新的亚稳态缺陷能级, 但至今对于这种亚稳态缺陷的产生机理及其本质仍然不明确。最近几年, 有关 S-W 效应动力学过程的定量研究已有不少报道<sup>[8~16]</sup>, 但这些动力学方程有很大的差别, 其原因可能是 S-W 效应与材料的制备参数及实验条件有直接关系。另一方面, 到目前为止, 有关 S-W 效应的绝大部分工作集中于室温光电导的光诱导行为, 而对于低温下 S-W 效应的行为知之甚少。因此, 无论从应用还是从理论研究的需要出发, 均有必要研究它们的低温光诱导行为。

本文研究了在相同曝光条件下, 非晶氢化硅碳合金 (a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H) 的光致发光和光电导

本文 1987 年 11 月 2 日收到, 修改稿 1988 年 3 月 19 日收到。

\* 现在地址: 浙江农业大学。

的低温(77K)光诱导行为, 推导了光诱导效应的动力学方程, 理论计算结果与实验结果符合得很好。曝光后, 在带隙中部产生了新的亚稳态缺陷能级, 但不引起带尾态的变化, 实验条件不变时, 退火样品中通过曝光转变为亚稳态缺陷的弱键数目是有限的。

## 2. 实 验

与制备 a-Si:H 样品类似, 本文使用的 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 样品是用射频辉光放电装置通过分解 SiH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> 混合气体得到的。CH<sub>4</sub> 的纯度为 99.99%, SiH<sub>4</sub> 预先用氢气稀释到 10% 浓度。制备时, 石英衬底温度为 230°C, 射频功率为 30W, 耦合频率为 13.6 MHz。样品组分通过控制混合气体中 SiH<sub>4</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的比例实现, 薄膜厚度为 0.6 ~ 1.3 μm。用真空镀膜的方法, 在薄膜表面淀积间距为 1 mm 的平行的金电极, 其所有样品在测量之前都在 200°C 流动氮气退火半小时。

样品置于低温光学杜瓦瓶(CF1104)的样品架上, 进行 PL 和 PC 测量以及曝光。测量 PL 时, 用 Ar<sup>+</sup> 激光器的 514.5 nm 谱线作激发光源, 样品表面接受的功率密度约为 35 mW/cm<sup>2</sup>, 该功率密度在 PL 测量时没有发现明显的光诱导效应。由光栅单色仪(HRS-2)、致冷的光电倍增管(EMI9684), 电流前置放大器(PAR5002)以及锁相放大器(Ithaco393)组成的系统对样品发光进行检测, 获得的 PL 光谱由计算机系统根据测量系统的光谱响应进行修正。用一个 500 W 卤钨灯作为 PC 测量和曝光光源。用超高阻计(ZO-43)进行 PC 测量。实验时先测量样品的 PL 光谱, 然后移去激光束, 用卤钨灯照射样品, 与此同时测量 PC, 经过时间  $t$  以后, 停止曝光, 再测量 PL 光谱, 重复以上过程直至 PL 和 PC 均趋于稳定。整个实验过程均在 77K 下完成。

## 3. 结果与讨论

图 1 示出 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H ( $x=0.7$ ) 薄膜相对于原始值归一化后的 PL 积分强度和 PC 与曝光时间的关系, 图中表明, 低温下 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H 样品的 PL 和 PC 具有相似的光诱导效应, 在曝光的初始阶段, 两者都随曝光迅速下降, 约 2h 以后, 它们趋于各自的稳定值。

根据对 a-Si:H 材料的 S-W 效应研究结果, 一般认为, 光诱导效应是曝光后在带隙中部产生新的亚稳态缺陷能级的结果, 而这些亚稳态缺陷是通过光生载流子的非辐射复合产生的。Stutzmann 等人研究了 S-W 效应与辐照光子能量的关系<sup>[8]</sup>, 发现辐照光子能量必须超过某一阈值后才能诱发这种效应, 即在光生载流子之间的非辐射复合过程中所释放的能量必须超过一定值才能产生新的亚稳态缺陷, 显然, 处于深的带尾局域态之间的跃迁不可能产生

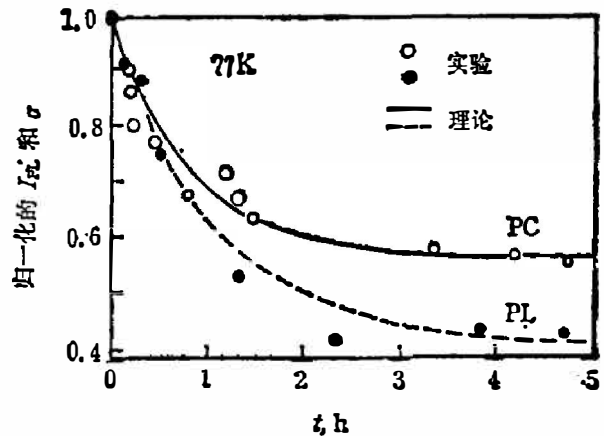


图 1 a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H ( $x=0.7$ ) 的归一化 PL 积分强度和 PC 与曝光时间  $t$  的关系  
Fig. 1 Normalized PL and PC vs the exposure time  $t$  for a-Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>:H ( $x=0.7$ ).

新的缺陷,因为这种跃迁释放的能量较小。因此,这种非辐射复合过程要么是光生载流子带-带之间的跃迁,要么是处于浅的带尾局域态中的载流子隧道跃迁过程。在非晶半导体中,激发到扩展态中的载流子很快热化弛豫到带尾态,因此,带-带跃迁非辐射复合过程产生缺陷的可能性很小。

ESR 实验发现,曝光后的 ESR 信号增强,与 DLTS 实验发现带隙缺陷态密度增加相对应,因此,有理由认为这些新生缺陷是一些悬键,是通过弱的 Si:Si 键断裂而形成的<sup>[3,4]</sup>。在  $\alpha\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$  网络中,有可能存在着其他形式的弱键,它们在曝光后也会断裂。

能够产生亚稳态缺陷的浅带尾局域态之间的非辐射复合速率可以表示为

$$P = An_c(t)n_v(t), \quad (1)$$

其中  $A$  为非辐射复合系数,  $n_c(t)$  和  $n_v(t)$  分别为导带尾和价带尾的浅局域态中的非平衡电子浓度和空穴浓度,它们与这些态的态密度、对载流子的俘获能力以及曝光强度等有关。正如我们在后文中证实的,曝光仅在带隙中部诱发了新的缺陷态,而不改变带尾态。因此,在实验条件保持不变的情况下,  $n_c(t)$  和  $n_v(t)$  均不变,非辐射复合速率  $P$  为一常数。

产生亚稳态的反应式可表示为



其中 WB 和 DB 分别表示弱键和悬键, NR 为产生缺陷的非辐射复合过程。实验结果表明,经过长时间曝光后, PL 强度和 PC 均趋于稳定。这说明在一定的条件下,光诱导缺陷的数目是有限的。因此,产生缺陷的速率方程用一级反应动力学可以表示为

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = C_{sw}(N_{i\infty} - N_i(t))P, \quad (3)$$

其中  $N_{i\infty}$  和  $N_i(t)$  分别为饱和的光诱导缺陷密度和曝光时间为  $t$  的亚稳态缺陷密度。 $C_{sw}$  是表示非辐射复合过程产生亚稳态缺陷效率的系数,它与温度有关,通常表示成热激活形式<sup>[16]</sup>,若以  $\varepsilon$  表示激活能,则有

$$C_{sw} = C_{sw}(0)e^{-\varepsilon/kT}. \quad (4)$$

从式(3)可知,在曝光条件不变的情况下,光生缺陷的密度与曝光时间的关系可表示为

$$N_i(t) = N_{i\infty}(1 - e^{-rt}), \quad (5)$$

其中  $r = C_{sw}P$ 。由此得出样品中总的缺陷密度为

$$N_{tot}(t) = N_0 + N_{i\infty}(1 - e^{-rt}), \quad (6)$$

其中  $N_0$  是退火态样品中的原始缺陷密度。

根据光电导与缺陷密度之间的关系式  $\sigma = \beta/N_{tot}$ , 光电导与曝光时间的关系可表示为

$$\sigma(t) = \frac{\beta}{N_0 + N_{i\infty}(1 - e^{-rt})}, \quad (7)$$

其中  $\beta$  是与曝光光强、样品温度有关的系数。因此,  $\sigma(t)$  对于初始值  $\sigma(0)$  的变化为

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma(0)} = \frac{A}{1 - Be^{-rt}}. \quad (8)$$

在比较深的带尾态中,光生载流子主要有两种复合方式:一种是带尾-带尾之间的辐射复合,产生带尾态发光;另一种是带尾-带隙缺陷态之间的复合。尽管我们不能排除这种缺陷作为深辐射复合中心的可能性,但对于带尾态发光来说,这种缺陷使其发光强度下降,在

讨论带尾态发光与缺陷的关系时,仍然可以看作是一种非辐射复合中心。带尾态发光强度可表示为

$$I_{PL} = CR_r = O(g - R_{nr}), \quad (9)$$

其中  $O$  为比例系数,  $R_r$ ,  $R_{nr}$  和  $g$  分别为带尾态中光生载流子的带尾-带尾辐射复合率、带尾-缺陷非辐射复合率和光生载流子产生率。 $g$  与激发光强及带尾态密度有关,因此,在激发条件不变时,  $g$  是一个常数。在低温辐照条件下,由于 S-W 效应较弱,并且退火态中的原始缺陷密度很低,因此  $N_{tot}$  不高,有

$$R_{nr} = DN_{tot}, \quad (10)$$

即非辐射复合率正比于总的缺陷密度,  $D$  为比例系数。由式(6)、(9)和(10)可求得带尾态发光强度  $I_{PL}$  与原始数值的比值为

$$I_{PL}(t)/I_{PL}(0) = E + F e^{-rt}. \quad (11)$$

式(11)和(8)即为低温曝光时 PL 强度和 PC 与曝光时间的关系。用这两式对实验结果进行拟合,在图(1)中分别用虚线和实线表示,拟合参数  $A=0.57$ ,  $B=0.43$ ,  $E=0.4$ ,  $F=0.6$ ,  $r=0.96h^{-1}$ 。图 1 表明,理论计算结果与实验结果符合得很好。

经过较长时间曝光后,PL 积分强度和 PC 均趋于稳定。由于在低温下,亚稳态缺陷的热退火效应是很小的。因此 PL 积分强度和 PC 趋于稳定不可能是亚稳态缺陷的光诱导和低温退火恢复之间达到平衡所造成的。这说明在原始的退火态样品中,在实验条件不变时,能够通过曝光而转变为亚稳态缺陷的弱键数目是有限的。式(11)很好地描述了带尾态光发的光诱导行为,并反过来说明这些新生缺陷与退火态中的原始缺陷同样是一些非辐射复合中心,它们与带尾-带尾之间的辐射复合过程竞争,导致发光效率下降。

$a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  薄膜 ( $x=0.7$ ) 经不同时间曝光的 PL 光谱示于图 2。可以看到,随着曝光时间的延长,峰值强度和积分强度均下降,但峰值能量位置与光谱的形状均未改变。这说明曝光仅在带隙中部产生了新的缺陷态,而不改变带尾的形状和状态分布,这个结论与 Chen 等人用 MOSEFT 测量室温曝光的光诱导效应结果一致。<sup>17]</sup>

我们还观察到,随着  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  薄膜中碳含量的增加, S-W 效应减弱,原因可能有两个:一是含碳量增加使  $E_{g, opt}$  增大、光生载流子密度减小,从而使产生缺陷的非辐射复合速率下降;二是随着碳含量的增加、退火态中的原始缺陷密度  $N_0$  增加,使新生缺陷对 PL 和 PC 的影响相对减小。

实验证实,在 77K 温度下经较长时间曝光, PL 和 PC 已达到稳定值的  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  样品,当温度回升到室温并维持 15h 以后,再降温到 77K,测量其 PL 和 PC,两者均恢复到曝光前的原始值。这说明低温下的光生缺陷比室温光生缺陷更不稳定,很容易通过室温退火消除。

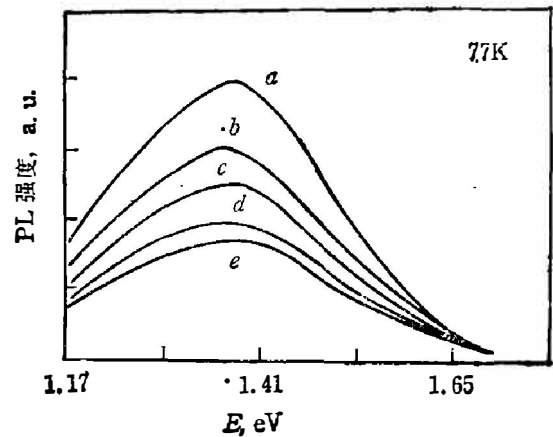


图 2  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  经不同时间曝光后的 PL 光谱

Fig. 2 PL spectra with different exposure time for  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  ( $x=0.7$ ).

(曝光时间: a—0; b—20 min; c—50 min; d—80 min; e—230 min)

## 4. 结 论

研究了低温下的  $a\text{-Si}_x\text{O}_{1-x}:\text{H}$  薄膜的 PL 和 PC 的低温光诱导效应, 实验表明, 曝光后 PL 和 PC 两者均下降, 并最后趋于稳定, 但 PL 光谱的峰值能量位置和光谱形状均未发生变化。曝光以后, 通过浅带尾局域态之间光生载流子的非辐射复合过程, 使弱键断裂, 从而在带隙中部产生新的亚稳态缺陷能级, 它们作为非辐射复合中心使 PL 强度下降。曝光不改变带尾形状和状态分布, 在实验条件不变时, 通过曝光转变为亚稳态缺陷的弱键数目是有限的。获得了与实验结果相符合的 PL 和 PC 的光诱导动力学方程。

致谢——作者对兰州大学物理系陈光华教授和张亚非同志在制备样品过程中提供的帮助致以衷心感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Staebler D. L. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 292.
- [2] Wronski C. R. *Semicond. and Semimet.*, **21C**(1984), 347.
- [3] Dersh H. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 456.
- [4] Morigahi R. et al., *Solid State Commun.*, **33**(1980), 851.
- [5] Pankove J. I. et al., *Appl. Phys Lett.*, **37** (1980), 705.
- [6] Tanielian M. et al., *J. Phys.*, **C4**(1981), 375.
- [7] Sussmann R. S. et al., *Phil. Mag.*, **B44**(1981), 137.
- [8] Stutzmann M. et al., *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 23.
- [9] Hack M. *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 2572.
- [10] Stutzmann M. et al., *J. Non-cryst. Solids*, **77/78**(1985), 363.
- [11] Eser E. *J. Appl. Phys.*, **56**(1986), 3508.
- [12] Shirafuji J. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(1986), L634.
- [13] Kameda M. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(1986), L654.
- [14] Ganguly G. et al., *Phil. Mag.*, **B54**(1986), 301.
- [15] Müller G. et al., *Phil. Mag.*, **B53**(1986), 407.
- [16] Lee C. et al., *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 100.
- [17] Chen G. H. et al., *AIP. Conf. Proc.*, **120**(1984), 266.

# LIGHT-INDUCED EFFECTS OF PL AND PC IN $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ AT LOW TEMPERATURE

WANG FUCHAO\*, TANG WENGUO, LI ZHIYUAN, SHEN XUECHU  
(*Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Academia Sinica, Shanghai P. R. C*)

## ABSTRACT

The results on the light-induced effects of photoluminescence(PL) and photoconductivity(PC) for  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$  under the same exposure condition at low temperature are presented. It is found that both the integrated PL and PC intensities decrease rapidly with exposure time at the early stage and then tend to be steady after prolonged exposure. However, the peak energy position and the shape of PL spectra remain unvariable after the exposure. The Light-induced effects at low temperature can be eliminated through annealing at room temperature. The mechanism of the light-induced effects has been discussed and the kinetic equations for the light-induced effects of PL and PC have been derived, which agree with the experimental data quite well.

---

\* Present Address: Zhejiang Agriculture University, Hangzhou, Zhejiang, P. R. C.