

带隙态对辉光放电 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 光电导的作用

马 玉 蓉

(中国科学技术大学物理系, 安徽, 合肥, 230026)

李 清 山

(曲阜师范大学物理系, 山东, 曲阜, 273165)

研究了 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 中带隙态和带尾态对光电导的影响。实验结果表明: 退火引起光电导响应增加, 光电流谱中的肩峰在 200°C 退火时消失, 光生载流子的复合随退火温度的变化由双分子型变为单、双分子混合型, 取决于光电导的带隙随退火温度的提高而略有增加。并从光电导测量定量地给出了悬键态密度。

关键词: 光电导, 带隙态, 带尾态, 硅(Si)。

1 引 言

光电导研究对了解非晶态半导体内载流子输运性质提供了一种有效而方便的方法。辉光放电制备的 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 具有可变带隙, 而且比 $a\text{-Si:H}$ 的热稳定性更好, 尤其是用它制备的具有特殊性质的非晶超晶格材料, 引起了广泛的注意。这种晶体也是一种具有潜在应用前景的光电转换材料, 光电器件在制备过程中往往要经过各种温度处理, 因而用退火方法研究这种晶体某些光电性质的变化是很有实用意义的。本文报道了在等温退火过程中 GD- $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 的光电导、光学带隙及吸收系数的变化, 讨论了带内局域态和带尾态对光电导的作用。

2 实 验

样品制备与测量条件见参考文献[1]。为避免污染, 退火在真空中 ($\sim 10^{-3}\text{Pa}$) 进行, 退火时间为 0.5 h。为了证实平面铝电极与 GD- $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 在退火后仍保持欧姆接触, 每次退火后都进行了电流-电压实验, 结果表明在 $1\sim 30\text{V}$ 电压及退火温度 $T_a \leq 250^\circ\text{C}$ 范围内仍为欧姆接触。

3 结果与讨论

我们测试了 $x=0.40, 0.47, 0.57$ 三种样品, 主要以 $x=0.40$ 的样品为例说明我们的结果, 其余两个样品的情况类似。

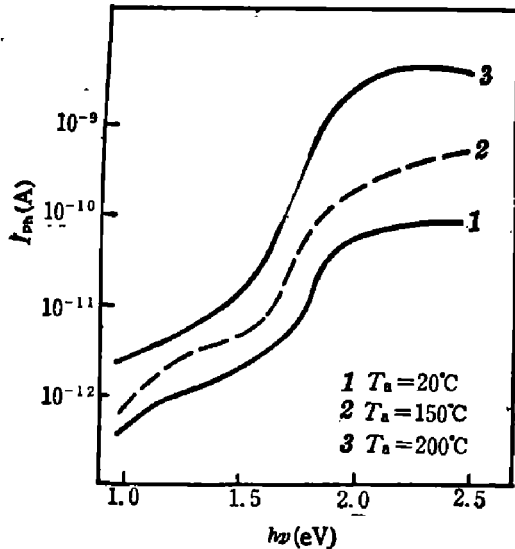


图 1 GD a-SiN_x:H ($x=0.40$) 在不同 T_a 下的光电流谱

Fig. 1 Photocurrent spectra of GD a-SiN_x:H ($x=0.40$) annealed at different temperature T_a .

图 1 是 $x=0.40$ 样品在不同 T_a 下的光电流谱, 由图可知光电流随退火温度的增加而增加, 在光子能量 $h\nu=1.2\sim 1.4\text{eV}$ 处的肩峰随 T_a 增加向高能方向移动, 在 $T_a=200^\circ\text{C}$ 时消失. 该肩峰与带隙内的局域态有关(在 a-Si:H 中也存在类似肩峰^[2]), 它与悬键态的关系可从后文的图 4(a) 中看出, 当 T_a 升高时与悬键态明显有关的吸收强度变弱了。

光学带隙 E_0 是材料的一个重要参数, 对非晶硅, 通常用关系式

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

外推到吸收系数 $\alpha=0$ 求得带隙 E_0 . 式(1)中 $h\nu$ 是光子能量, B 是反映有序程度的常数^[3]. 推导带隙的另一种方法是通过光电导^[2], 用关系式

$$\left[\frac{I_{ph} h\nu}{eN_0(1-R)} \right]^{1/2} = B'(h\nu - E_{opt}), \quad (2)$$

外推到光电流 $I_{ph}=0$, 给出光学隙 E_{opt} , 式(2)中 e 为电子电荷, N_0 为入射光子数, R 为反射系数, B' 为另一个常数。

图 2(a) 是由式(2) 给出的光学隙 E_{opt} 随退火温度 T_a 的变化关系, E_{opt} 随 T_a 增加略有增加, 这是由于材料的有序程度增加而导致局域势降低的缘故. 图 2(b) 表明三个样品 ($x=0.40, 0.47, 0.57$) 的光学隙变化量 $\Delta E_{opt} = E_{opt}(250^\circ\text{C}) - E_{opt0}$ 的变化情况, 我们以 E_{opt}

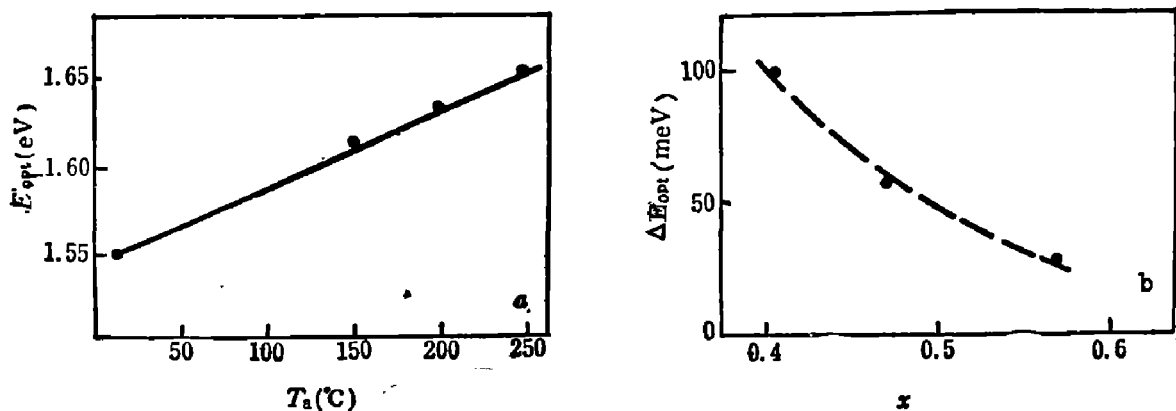


图 2 (a) 光学隙 E_{opt} 随退火温度 T_a 的变化关系, (b) 光学隙变化量与氮含量的关系

Fig. 2. (a) Optical gap (E_{opt}) as a function of T_a , (b) the change of E_{opt} with the content of N_2 for the GD a-SiN_x:H ($x=0.40$) sample

代表未退火时的光学带隙。由图可知 $x=0.57$ 样品的光学带隙随退火温度变化最小。这三个样品在制备时的衬底温度分别为 350°C 、 300°C 和 250°C ，并且 $x=0.57$ 样品的 H/Si 比值最高^[4]，因此这种样品可能存在较多的弱键，在退火时，部分结合不牢的氢原子可能发生键的断裂而形成新的无序态，从而导致 ΔE_{opt} 最小。

通过测量光学吸收可研究带隙及隙态密度，但对于弱吸收 ($\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$)，测得的光学吸收结果可能有较大的相对误差。近年来已发展了几种测量弱吸收的方法，其中尤以归一化光电导方法方便易行。将光电导归一化，有^[5]

$$\alpha = \frac{\alpha_0 F_0}{F} \left(\frac{\sigma_{\text{ph}}}{\sigma_{\text{ph}0}} \right)^{1/\beta}, \quad (3)$$

式中 σ_{ph} 为光电导 ($\sigma_{\text{ph}} \propto I_{\text{ph}}$)， F 为入射光子流， β 为光电导光强指数，脚标 0 表明该物理量位于既可用光学吸收也可用光电导方法的重迭区域内。为了利用式 (3)，我们首先测量了 $\log \sigma_{\text{ph}} - \log F$ 曲线，呈简单的直线，斜率即为 β 。为了确证 β 是 $h\nu$ 的函数，我们分别在 $h\nu = 1.24$ 、 1.96 、 2.48 eV 时测量了 β 值，结果表明在误差范围内 β 不随 $h\nu$ 变化。 β 值的另一个意义是表征光生载流子的复合类型。图 3 给出 $x=0.40$ 样品的 β 随退火温度的变化关系，未退火时 $\beta=0.55$ 对应光生载流子以双分子复合为主；而 $T_a = 250^{\circ}\text{C}$ 时， $\beta=0.77$ 则表明光生载流子是以单、双分子复合的混合型。这种变化是由于 T_a 增加导致带内悬键态减小和带尾态变窄、而使光生载流子自由寿命增加所致。

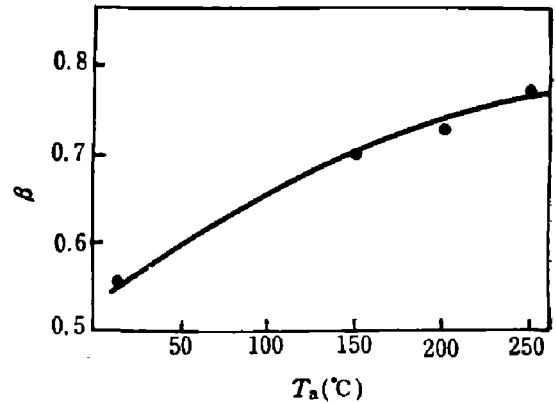


图 3 光电导光强幂指数 β 与退火温度 T_a 的关系

Fig. 3 The variation of the exponent β as a function of T_a .

图 4(a) 是由式 (3) 计算的 $x=0.40$ 样品对不同退火温度的吸收谱，根据吸收的 Urbach 边

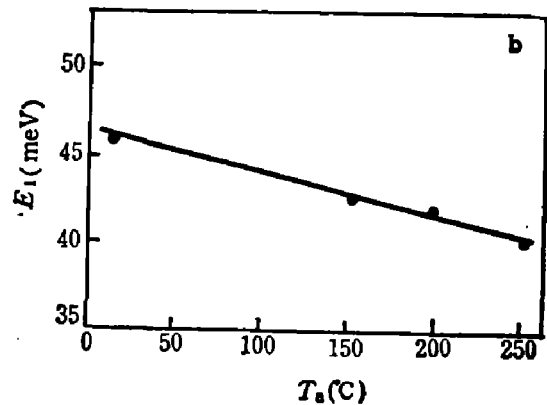
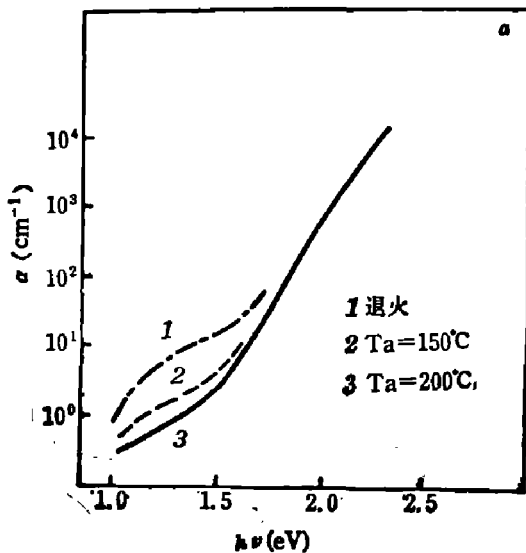


图 4 (a) GD a-SiNx:H 对不同 T_a 的吸收谱, (b) 带尾宽度 E_1 随 T_a 的变化

Fig. 4 (a) Absorption spectra of GD a-SiNx:H annealed at different T_a ,

(b) Band tail width E_1 as a function of T_a .

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_1), \quad (4)$$

可以确定与带尾宽度有关的参数 E_1 。图 4(b) 是该样品的 E_1 随 T_a 的变化关系, 显然, T_a 增加导致带尾变窄, 这是由于退火使无序引起的局域势减小的缘故。从图 4(a) 可见, 随着 T_a 增加, 与悬键态有关的吸收变弱了。我们用 N_s 代表悬键态密度, 则有

$$N_s = A \int \Delta\alpha(h\nu) d\nu, \quad (5)$$

其中 $\Delta\alpha = \alpha(h\nu) - \alpha_0 \exp(h\nu/E_1)$, 常数 A 取自参考文献 [6] 为 $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 。图 5 是 $x = 0.40$ 样品的 N_s 随退火温度的变化关系, 由图可知, N_s 在我们的退火温度范围内减小了差不多 30 倍。

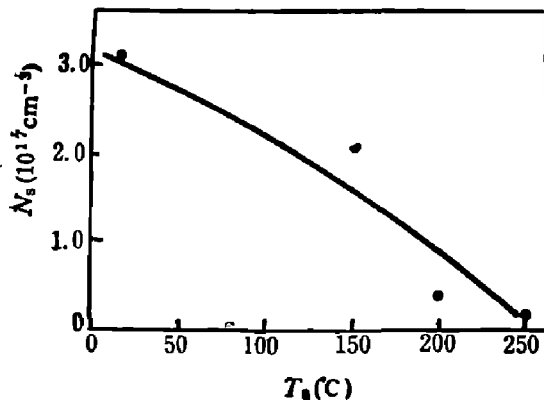


图 5 悬键态密度 N_s 随 T_a 的变化

Fig. 5 The dangling bond density of states as a function of T_a .

光电导是一种非平衡过程, 电子和空穴可分别用准费密能级来描述。随着光强增加或温度降低, 电子和空穴的准费密能级各自向自己的带边移动。一般认为复合中心多的材料的自由载流子寿命较短, 因而光电导较小。根据图 1 光电导响应随 T_a 增加以及图 4(a) 与悬键有关的吸收随 T_a 变弱的事实, 我们可以推断起复合中心作用的主要是悬键态, 这可能是由于未配对的 Si 悬键所致^[7]。

退火作用为膜中的粒子提供了重新选择成键的机会, 我们的结果表明较低的退火温度有利于降低带隙内悬键态密度。

退火可使带尾态变窄, 参看图 4(b), 我们认为是带尾态充当了载流子陷阱作用, 使载流子迁移率降低, 而导致光电导变小。我们的退火实验仅仅使 E_1 减小 6 meV, 而使 N_s 降低 30 倍, 因此, 要考察 H 或 N 原子部分释放或带尾态对光生载流子的作用, 可采用较高的退火温度进行实验。

4 结 论

通过本文的工作, 我们认为 GD a-SiN_x:H 的带隙态和带尾态对其光电导的影响如下:

(1) 带隙态减少和带尾态变窄可以提高光电导响应, 光生载流子由双分子复合变为单、双分子混合型复合。

(2) 通过光电导归一化给出弱吸收区的吸收谱, 定量地给出悬键态密度, 与未经退火的样品比较, 经 250°C 退火的样品的悬键态降低了 30 倍, 带尾态减小 6 meV。

(3) 悬键态主要是由未配对的 Si 悬键引起, 退火有助于消除这种悬挂键。

参 考 文 献

- 1 马玉蓉, 李清山. 硅酸盐学报, 1989; 17: 431
- 2 Spear W E, LeComber P G., in J. Mott, D M Pai eds., *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976: 185
- 3 Mott N F, Davis E A, in *Noncrystalline Materials*. second edition, Oxford: Clarendon Press, 1979: 52
- 4 宋亦周, 姜文娣, 方容川. 红外研究, 1986; 5: 7
- 5 Moddel G, Anderson D. A., Paul W. *Phys. Rev.*, 1980; B22: 1918
- 6 吴宗炎, 沈月华. 无机材料学报, 1986; 1: 283
- 7 Gier L, Scharman A, Schalech D. *Phys. Stat. Sol.*, (a), 1986; 98: 605

EFFECT OF GAP STATES ON PHOTOCONDUCTIVITY OF GLOW DISCHARGED α -SiN_x:H FILMS

MA YURONG

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

LI QINGSHAN

(Department of Physics, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165, China)

The effect of gap states and tail states on the photoconductivity of glow discharged α -SiN_x:H has been studied. The experiment demonstrates that the annealing results in an increase in the photoconductivity response, and the shoulder in photocurrent spectra disappears when annealed at 200°C. The recombination process of photoexcited carriers changes from bimolecular mode to a mixture of monomolecular and bimolecular modes upon annealing. The optical gap deduced from photoconductivity slightly increases as the annealing temperature increases. The dangling bond density of states has been quantitatively calculated from the data of the photoconductivity measurements.

Key words: photoconductivity, band gap states, band tail states, silicon (Si).