

厚度、中温热处理和电场对 $a\text{-Si:H}$ 的电导率激活能及其转折点的影 响

严 诚

(峨嵋半导体材料研究所, 峨嵋, 四川)

1982年4月15日收到

提 要

本实验测量了一系列不同厚度的掺杂的 n 型非晶硅样品。每个样品的电导率-温度曲线在室温以上都出现三个激活能和两个转折点。180—250°C 的热处理能引起转折点的位置向高温移动。样品越薄移动的距离越大。而在极薄的样品中, 此种移动甚至在室温下自发产生。

改变测量电压 V , 会引起中温和高温激活能的变化。电场的这种影响在厚样品中显得很 强, 随着样品的减薄而转弱。

本文还讨论了解释这些现象的模型。并用计算机描图等方法进行了比较成功的验证。

引 言

近年来非晶硅中室温以上电导率激活能的转折点引起了人们的重视。Spear 等在本征非晶硅中发现了一个位于 420—435K 的激活能转折点, 他们认为迁移边界和费米能级随温度的移动能够解释这个转折点的出现^[1]。Anderson 和 Paul 在本征样品中也发现了类似的转折点, 而他们却用双相柱状微结构加以解释^[2]。

看来室温以上电导率激活能的转折点既可能与能带结构有关, 也可能与样品微观结构有关, 是一个值得进一步研究的问题。在本实验中我们发现了一些前人未曾报道过的结果。参照 Brodsky 等用来解释室温电阻率和室温激活能随厚度变化的双层模型, 以及 Spear 的有关迁移边界随温度移动的理论, 建立了我们自己的双层带结的模型。也讨论了用柱状微结构解释我们实验结果的可能性。

实 验

我们的样品是用辉光放电法制备的, 分属 607 和 605 系列。前者掺磷, 后者掺砷。掺杂水平相同, (pH_3 比 SiH_4) 和 (AsH_3 比 SiH_4) 都是 0.05% (体积比)。两系列的制备功率和气压也相同, 分别为 1W 和 0.1 torr。未发现两个系列的电学性质有何差别。

每一系列有六个样品, 在同样的条件下, 同时沉积于同一个圆形的玻璃衬底上。通过

转动掩模控制各样品的沉积时间,以得到不同的厚度.样品的钼电极为良好的欧姆接触.电极布置采取共平面形式.电极距为 1mm.

热处理和电导率随温度变化的测量都在优于 1×10^{-4} torr 的真空下进行.样品厚度用透射的红外干涉条纹测量.电导率的温度曲线从低温测向高温和从高温测向低温的结果是完全一样的.按典型的方法^[4]在两个系列中各抽查过一个样品,未发现有 Staebler-Wronski 效应的迹象.

实 验 结 果

1. 电导率-温度 T 曲线的一般性状

我们得到的 $\ln \sigma - 10^3/T$ 曲线绝大多数具有三个激活能和两个转折点,如图 1 所示.

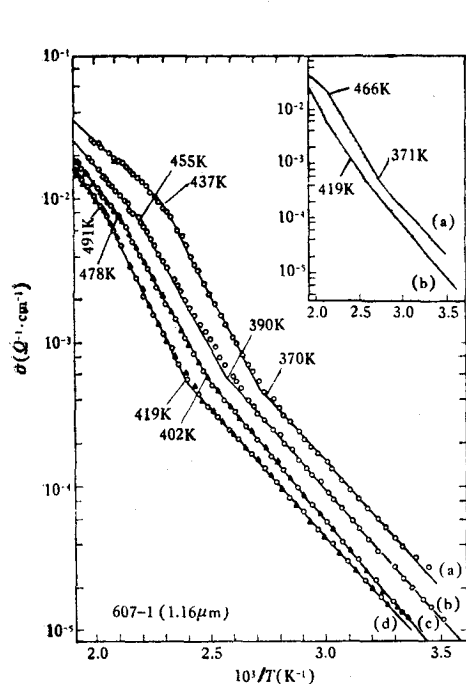


图 1

主图中曲线(a)测于热处理前,曲线(b),(c),(d)分别测于第一、二、三次热处理以后.热处理的条件分别为: 180°C, 15.5hr; 250°C, 15.5hr; 250°C, 37hr

插图中曲线(a)测于热处理前,曲线(b)测于热处理后,处理条件为 250°C, 19.5hr

主图、插图各曲线的测量电压均为 140V.主图曲线(c),(d)中交互出现的▲和●代表不同电流方向下测得的数据(以后各图中出现同样符号时,如不注明,都代表同样的意思)

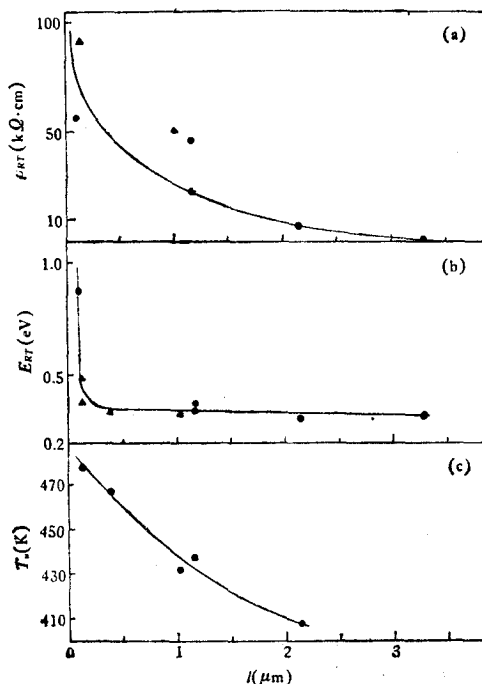


图 2

(a), (b), (c) 分别显示室温电阻率 ρ_{RT} 、室温激活能 E_{RT} 和上转折点位置 T_+ 对样品厚度的依赖关系

全部数据都是热处理前测的, (a), (b) 中的●和▲分别代表从 607 系列和 605 系列测得的数据

虽也有极少数曲线具有四个激活能、三个转折点,但只在最厚的样品中偶尔出现,图 5 的插图就是个例子.上转折点的位置随样品的减薄而移向高温方向,这在图 2(c) 中表现得

非常清楚. 中温激活能 E_m 和高温激活能 E_h 的差值为 $0.29-0.46\text{eV}$.

室温电阻率 ρ_R 和室温电导率 σ_R 激活能随厚度 l 变化的情况和 Brodsky 的结果相同^[2], 见图 2(a) 与 (b).

2. 中温热处理效应

180 至 250°C , 15 至 40hr 的热处理会引起上下两个转折点同时向高温方向移动. 比如如图 1 中的 607-1 样品, 每次热处理都引起了相当大幅度的移动. 在移动的过程中各个激活能的数值基本上保持不变. $l \geq 1\mu\text{m}$ 的样品, 在移动的过程中两个转折点的高度也基本上保持不变, 看上去很像整条曲线在形状不变的情况下水平地向左移动.

较薄的样品热处理后, 下转折点向左移的同时, 还明显地向上升一些, 上转折点却不见了, 如图 1 的插图所示. 上转折点又像是在和下转折点一起左移并上升的过程中, 移到高温限以左去了.

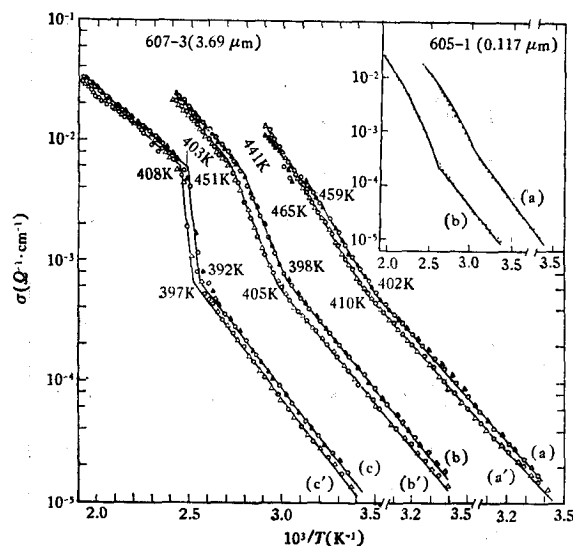


图 3

主图中曲线 (a), (b), (c) 测于第三次热处理之前, 曲线 (a'), (b'), (c') 测于第三次热处理之后. 热处理的条件为 250°C , 37hr (a), (a'); (b), (b'); (c), (c') 三对曲线分别在 $V_s = 5\text{V}$, 100V , 140V 下测得. 插图中的两条曲线均测于热处理前, 分别用 5V 和 140V 测量.

即使不作热处理, 电导率的温度曲线也会自发向高温移动. 移动的情况和图 1 的插图几乎一模一样. 下转折点移动距离达 37K 之多. 接着在 250°C 下处理 18hr, 曲线再次大幅度左移, 下转折点又有所上升, 上转折点仍未再现.

3. 外电场对高、中温激活能的影响

由图 3 可以清楚地看出, 外加的测量电压 V_s 对厚样品的中温激活能 E_m 和高温激活能 E_h 有严重影响. V_s 增加时 E_m 随之而增加, 同时 E_h 却跟着减小. 只有室温激活能 E_l 不受外电场的影响.

热处理效应在厚、薄样品上的不同表现还反映为移动转折点的难易不一样. 图 1 插图中的薄样品 605-2 ($0.38\mu\text{m}$) 只经过一次热处理, 下转折点即移动了 48K . 而主图中的厚样品 607-1 ($1.16\mu\text{m}$) 虽经过三次热处理, 也只移动了 49K . 同时在同样的条件下热处理两个厚薄不同的样品, 也给出同样的结论. 607-3 ($3.69\mu\text{m}$) 经过 250°C , 37hr 热处理后, 不同 V_s 下测得三条曲线的六个转折点移动的平均距离为 6.8K , 如图 3 的主图所示. 而 607-1 经过同一热处理后, 相应的六个距离的平均值却为 12.8K , 约比前者大一倍, 再次证明了薄样品的激活能转折点更容易被热处理所移动.

最薄的样品 605-1 ($0.117\mu\text{m}$) 在室温下放置五个月后再次测量发现即

图 3 的主、插图相比较,可以看出另外一个规律,即外电场对高、中温激活能的影响随样品的减薄而变弱。此种情况由表 1 也可以看出。

表 1 显示电场效应及其随厚度的变化

样品 编号	厚度 l (μm)	不同的 V_s 测得的 $E_m(\text{eV})$						不同的 V_s 测得的 $E_h(\text{eV})$					
		$\sim 140\text{V}$	$\sim 120\text{V}$	$\sim 100\text{V}$	$\sim 75\text{V}$	$\sim 40\text{V}$	$\sim 5\text{V}$	$\sim 140\text{V}$	$\sim 120\text{V}$	$\sim 100\text{V}$	$\sim 75\text{V}$	$\sim 40\text{V}$	$\sim 5\text{V}$
607-3	3.69	2.14	1.00	0.869	—	0.512	0.514	0.243	0.263	0.306	—	—	0.393
607-2	2.14	1.45	0.765	0.644	0.590	0.511	0.493	0.255	0.299	0.378	0.394	0.407	0.400
607-1	1.16	0.621	—	0.579	—	0.544	—	0.401	—	0.463	—	0.453	—
605-3	1.02	0.697	—	—	—	—	0.439	0.404	—	—	—	—	—
605-1	0.117	0.605	—	—	—	—	0.544	0.460	—	—	—	—	0.453

由图 3 还可以看出,热处理效应和电场效应是各自独立的,互不影响。

试探性模型

1. 模型的引出

Mailhot 和他的合作者^[5]根据 Brodsky 等人^[6]发现的氢浓度断面分布和他们自己的实验结果指出,辉光放电法制备的样品可能都具有像图 4(a) 那样的氢浓度分布。我们猜想,在掺杂的样品中,此图所示的自由表面附近,和衬底样品交界面附近两个少氢区域,由于氢化程度差,所以掺杂效果也差,很可能会变成高电阻率区。靠近衬底那个少氢区,因为缺氢程度不很严重,而且氢浓度的变化率也不很陡峻,不一定会成为一个真正独立的层,只有体层和靠近自由表面的表面层作为两个真正的层在起作用。

根据上边的分析,我们设想了一个如图 4(b) 所示的双层模型。表面层的室温电阻率和导带导电激活能都比体层的大。因为两层的电导率不同,电极附近的界面处有两个结形成。我们称之为“高电导率-低电导率结”,简称“高低结”。这样的结是 Brodsky 模型^[3]未曾加以考虑的。由于这样结的存在,从下边的分析可以看出,体层的导带导电激活能 E_b 是和实验曲线中的室温激活能 E_i 相当的。而实验结果中的 E_h , E_m 则是表面层导带导电激活能 E_s 和两个结的产物。

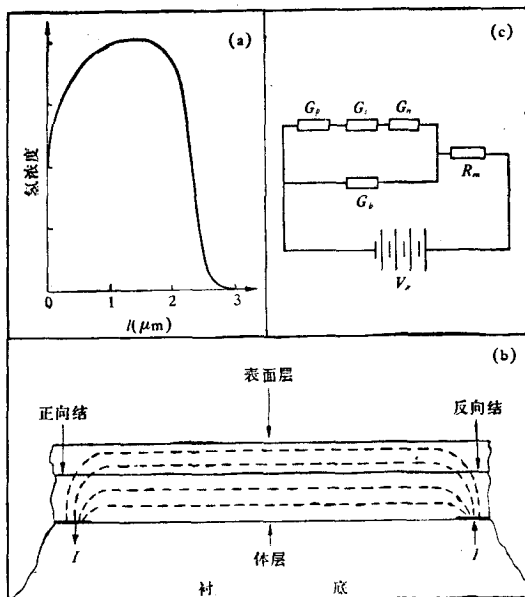


图 4

(a) 引自文献[5],横坐标等于零处为衬底和样品的交界面;

(b) 和 (c) 分别为我们的实验性模型及其等效线路

2. 等效线路和相应公式的推导

由图 4(a) 可以看出,体层和表面层之间的过渡区是相当宽的。所谓过渡区,也就是个氢含量渐变的区域。氢含量的渐变

引起能带的弯曲,于是阻挡层便形成了.但是氢含量的变化和能带的弯曲,二者之间的关系是很复杂的,图4(a)中氢含量的变化又属缓变结之类,所以描述此种结的严格公式无法推导.现在我们所做的是,先推导突变式“高低结”的两种极端的情况^[7],然后根据其结果推测实际存在于样品中的结的性质.

第一种极端情况是 $L \gg D$ 此处 L 是电子的扩散长度, D 是阻挡层的宽度. 此种情况下,突变式“高低结”的结电导为

$$G_i = \frac{S_e \mu}{L} N_{cs} \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) = \frac{S_e \mu}{L} N_{cs} \exp\left[-\frac{(E_s - eV)}{kT}\right]. \quad (1)$$

第二种极端情况是 $L < D$ 结电导为

$$\begin{aligned} G_i &= S \left(\frac{e^2}{kT}\right) \mu \left(\frac{dV}{dx}\right) N_{cs} \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \\ &= S \left(\frac{e^2}{kT}\right) \mu \left(\frac{dV}{dx}\right) N_{cs} \exp\left[-\frac{(E_s - eV)}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (2)$$

(1),(2)两式中的 N_{cs} 是表面层迁移边缘处的态密度; e 是电子电荷; V 是结上的外加压降; S 是结面积; μ 是电子迁移率. 推导中只考虑电子电流. 在第二种情况中,假设阻挡层中导带底和满带顶都是直线. 其斜率即为 $\left(\frac{dV}{dx}\right)$,它在阻挡层中,当 V 固定时等于常量. 我们可以把(1),(2)式中的 $(E_s - eV)$ 看作有效激活能,记作 E_{eff} . 由(1),(2)两式可以看出,对于一个突变“高低结”说来,结上的压降 V 是完全牵涉到 E_{eff} 中去的.

如果把整个宽结看作由许许多多非常窄的突变结串联成功的,那么每一个很窄的突变结都符合 $L \gg D$ 的条件,所以(1)式都能成立. 于是每个窄结都有自己的有效激活能和自己的跨结压降. 显然每一个窄结上的压降都远远小于整个宽结的总压降 V_s . 如果我们假设全部窄结有一个平均有效激活能 $\bar{E}_{eff}$ 和一个平均跨结压降 $\bar{V}$, 那么可以想像 $\bar{E}_{eff} = (E_s - \bar{V}) = (E_s \mp AV_s)$, $A \ll 1$. 而这样的 $\bar{E}_{eff}$ 可以近似地用来描绘样品中实际存在的宽而缓变的“高低结”. 反向偏压下, A 之前用“+”号,正向偏压下用“-”号. 而且两种偏压下的 A 也可能不一样. 于是可以设想实际的反向结的电导具有这样的形式:

$$G_n = G_{n0} \exp\left[-\frac{(E_s + A_n V_n)}{kT}\right]. \quad (3)$$

而正向结电导的形式为

$$G_p = G_{p0} \exp\left[-\frac{(E_s - A_p V_p)}{kT}\right]. \quad (4)$$

此处的 V_n, V_p 分别为反、正向结上的压降. 至于体层和表面层的电导的形式显然是

$$G_b = G_{b0} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right), \quad (5)$$

$$G_s = G_{s0} \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right). \quad (6)$$

到此为止,根据图4(c),可以得到对应于等效线路的公式为

$$G_t = G_b + \frac{1}{\frac{1}{G_p} + \frac{1}{G_s} + \frac{1}{G_n}}. \quad (7)$$

G_t 是样品的总电导, 而 G_n , G_p , G_b , G_i 的详细表达式如(3)–(6)各式所示。

模型的校验

1. 用简化算法校验

由(7)式可以看出, 实验曲线中出现的激活能最多不会超过四个。事实确实如此, 我们测得的最复杂的电导率温度曲线, 也只呈现四段直线, 其例之一见图 5 的插图。延长插图中每一直线段, 使之贯穿整个温度范围, 如主图中四个斜虚直线所示。因为在半对数坐标系中, 就纵坐标上两个点代表的数值而论, 位置稍高者所代表的数即远远大于位置稍低者所代表的数; 如果二者直接相加, 后者往往可以忽略不计; 二者取倒数相加时, 前者往往可以忽略不计, 所以图解式的简化算法就有可能进行了。

根据(3)–(6)式, 不难证明, 图 5 中最陡的斜虚直线是 G_n , 次陡者为 G_i 。因为一般说来正向结的电导大于体电导, 所以在 G_n , G_i 以外的两条斜虚直线中, 位于较高位置者为 G_p , 较低者为 G_b 。

确定了四条直线和四个电导的对应关系后, 再通过这四条斜虚直线的每一个交点画一条铅直的虚线, 将整个温度范围分为六个区域。在每一个区域中, 根据(7)式, 在 G_p , G_i , G_n 中选留最低的一个斜虚直线段, 将它和该区中的 G_b 线段相比较而选留二者中的较高一个, 并将这个最后选留下来的斜虚直线段描成实线。它将近似地等于严格计算得到的 G_t 在该区中的实际结果。应用这种方法于六个区域后, 可以得到图 5 中如实线所示的, 由四个直线段组成的图形。其形状和插图中的实验曲线极为相似。

通常在我们的实验曲线中只出现三个激活能。这意味着 G_i 在 E_i 不变的情况下, 由于 G_{s0} 较大, 上移到了断直线 G'_i 的位置。在此情况下, 重复上述的简化算法, 立即得到一个和最常见的实验曲线一样的, 具有三个直线段的图形。

这种简化算法直接地解释了为什么改变测量电压 V , 只影响中、高温范围的激活能。原因就是两个结电导都位于中、高温区域缘故。这种方法用来定性判别所用模型是否正确, 是非常灵敏的。比如在图 4(b) 中, 如果假设激活能较大的表面层在下边, 接近衬底, 体层在上, 而且两层间的结仍然起作用; 或者假设层间的结不起作用了, 而两个结换成非欧姆性的钼电极, 那么等效线路和对应的公式都将变样。不难证明, 在这两种情况下, 使用上述简化算法于六个区域后, 得到的复制 G_t 曲线和插图大不相同。这说

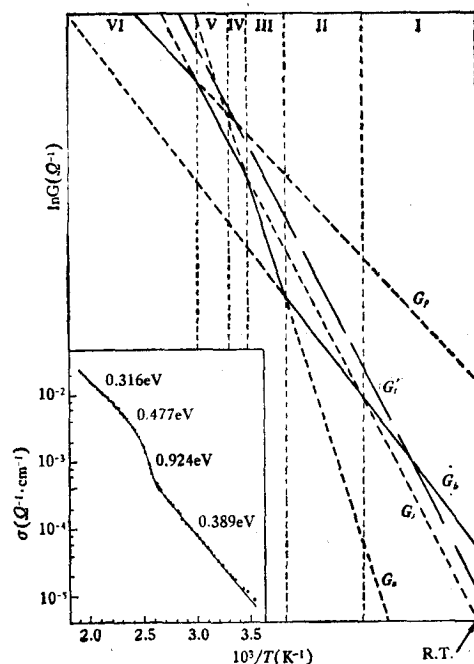


图 5

此图作为简化算法校验模型用, 插图中的曲线是最厚的样品中得到的, 测量电压为 $V_s = 140V$

明了双层模型的结构不是任意的. 同时也为铂电极的欧姆性提供了又一个证据.

2. 用计算机描图校验

我们通过把

$$V_p = V_s \times \frac{(1/G_i)}{R_m + (1/G_i)} \times \frac{R_p}{R_p + R_s + R_n} \quad (8)$$

和

$$V_n = V_s \times \frac{(1/G_i)}{R_m + (1/G_i)} \times \frac{R_n}{R_p + R_s + R_n} \quad (9)$$

两个式子加入运算, 使 $E_p = (E_s - A_p V_p)$ 和 $E_n = (E_s + A_n V_n)$ 随温度的变化得到充分的反映, 以增加计算的准确性, 并改变 V_s 值, 描出一系列不同 V_s 对应的 G_i 曲线, 和实验曲线相比较, 以进一步检验图 4 所定模型的可靠程度. 此处 R_p, R_s, R_n 分别等于 $1/G_p, 1/G_s, 1/G_n$.

在用计算机描图之前, 我们根据实验曲线, 估算了一下(3), (4)两式中的 A_n 和 A_p 的数量级. 发现在最薄的样品 ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) 中, A_n 是 10^{-4} 的数量级; 在最厚的样品 ($\sim 4 \mu\text{m}$) 中, 是 10^{-2} 的数量级; 在中等厚度样品 ($1-2 \mu\text{m}$) 中, 是 10^{-3} 的数量级. A_p 随厚度 l 变化的趋势和 A_n 是一样的. 其数量级可能也差不多. 尽管 A_n 随厚度 l 的变化极大, 但 (A_n/d) 却几乎为一常数. 此处 d 是样品的厚度.

对于样品中宽而缓变的结说来, 显然 $L < D$ 成立, 符合(2)式的条件. 所以我们推测, 存在于(2)式中的 $\left(\frac{dV}{dx}\right)$ 可能也存在于缓变宽结的 G_p 和 G_n 中. $\left(\frac{dV}{dx}\right)$ 在突变结中的行为是: 在反向结中, 它随 V_s 的增加而单调地变大; 反之, 在正向结中, 随 V_s 的增加它却单调地变小. 我们把 $\left(\frac{dV}{dx}\right)$ 以如下的形式引入 G_n 和 G_p 之中:

$$G_n = (B_{n0} \times V_s) \exp \left[-\frac{(E_s + A_n V_n)}{kT} \right], \quad (3')$$

$$G_p = (B_{p0}/V_s) \exp \left[-\frac{(E_s - A_p V_p)}{kT} \right]. \quad (4')$$

此二式中的 V_s 即作为 $\left(\frac{dV}{dx}\right)$ 的反映而出现. (3'), (4')和(5)–(9)各式一起, 用计算机计算并描图, 这作为一种方案.

另外一种方案是其他一切不变, 仅把(3'), (4')换为(3), (4)二式.

A_n, A_p 在 10^{-3} 范围中选择, 而且两方案采用同样的数值. 其他各参数参照一个 $\sim 2 \mu\text{m}$ 厚的样品的实验数据来选取, 两方案也采用同样的数值.

描图结果表明考虑 $\left(\frac{dV}{dx}\right)$ 影响的第一个方案更为合理. 图 6 表明随着 V_s 的上升, E_m 大幅度变大, E_h 小幅度地变小. 和图 3 所示的实验结果极为相像.

在第二个方案的结果中, 相应的 5 条曲线的 E_i 和 E_m 与图 6 几乎没有差别. 和实验不符之处只是 E_h 不随 V_s 变化.

计算机计算的结果表明, 从突变结的两个极端情况的结果出发, 对样品中存在的缓变宽结所作的一些推测定性符合实际情况. 从而也证明了图 4 的模型的可靠性并不差.

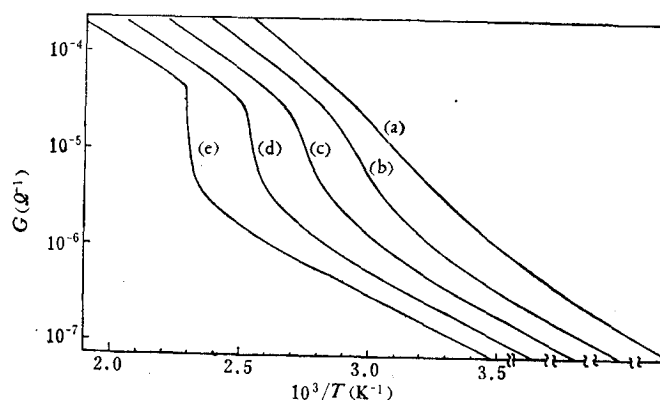


图 6

(a), (b), (c), (d), (e) 各曲线分别用 $V_s = 40\text{V}, 75\text{V}, 90\text{V}, 110\text{V}$ 和 140V 进行运算. 其他公式和参数各曲线都一样, 所用公式为 (3'), (4'), (5), (6), (7), (8), (9). 图中纵坐标对 5 条曲线均通用; 横坐标只对曲线 (e) 适用. 曲线 (a), (b), (c), (d) 均人为地向右移了不同距离, 以便比较. 曲线 (a), (b), (c), (d), (e) 的高温激活能分别为: $0.422\text{eV}, 0.387\text{eV}, 0.364\text{eV}, 0.341\text{eV}$ 和 0.309eV

讨 论

1. 对电场效应在厚样品中显得更强的原因的探讨

对 A_n 的估算表明, 所谓电场效应在厚样品中较强, 随样品的减薄而转弱, 这个实验结果实际上就是 A_n 和 A_p 的数值随厚度减薄而变小的反映. 因为前边引出 A_n 和 A_p 的详细讨论已经显示出, 这两个参数就是“高低结”陡峻程度的标志, 所以 A_n 随厚度的变化等于告诉我们, 样品越厚, “高低结”就越陡峻, 而且这就是电场效应在厚样品中显得更强的根源所在.

这个“根源”的本质可以从氢含量的断面分布找到答案. 自由表面附近的少氢层的厚度如果不随样品厚度改变, 随着样品的减薄, 靠近衬底处氢含量的变化足以促成体层和表面层之间阻挡区的变缓. 在样品极薄时, “高低结”因此变得极为平缓, 而且体层的激活能和室温电阻率也大大增高. 这是因为此时整个样品几乎为高激活能的两个少氢区所占满的缘故. 这些定性说明不但能解释为什么样品越厚“高低结”越陡峻和由此造成的 A_n 和 A_p 随厚度 l 的变化, 而且也能解释图 2(a), (b) 的结果.

另外值得指出的是, 电场效应随样品增厚而加强, 进一步证明了电场效应不是钼电极的整流性质引起的, 因为没有理由说样品厚了钼电极的欧姆性就变差了.

2. 钼电极欧姆性的进一步验证

我们在几个地方已经论证了钼电极不可能是整流性的. 实际上本文所用样品和文献 [3] 所用的样品, 是以同一方法, 在同一实验室制造的. 该文作者根据他们的检验, 特别指此种钼电极是欧姆性的. 但是由于这个问题对于我们模型的建立至关重要, 所以我们仍采取交替变换电流方向的方法, 在每一个样品上, 测了许多曲线.

因为非欧姆接触是偶然形成的,两个电极的整流特性几乎不可能是一样的,所以如果它们是可观的整流接触,在相反的电流方向下,它们所产生的叠加电阻之间的差别一定也是可观的;因此交替变换电流方向测量,必使不同电流方向下测得的数据分裂为可以分辨的两条曲线.但我们在所有样品上的实测结果,绝无此种情况出现.这也有有力地证明了钼电极的欧姆性非常好.从而为把对电场效应的解释引向样品内部,提供了进一步的依据.

3. 对中温热处理效应起因的探讨

通过简单的理论分析便可看出,对类似于图 1 的由三段电导率直线构成的曲线说来,只需两个条件:一是三个激活能都保持不变;二是三个电导率的指数前因子都减小,而且上、下两个减小得差不多快,中间那个减小得最快.那么整个曲线就会在保持形状不变的情况下向左移动.这就是热处理效应的起因,不需牵涉到更多的物理过程.

在我们的热处理实验数据里,上述两个条件确实是成立的.三个激活能基本上保持不变的情况,由图 1 就可以看得很清楚.每次热处理后各个指数前因子下降的情况列于表 2:

表 2

电 导 率	$\sigma_{500K}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	每次热处理 后 σ_{h0} 的衰 减率 F_h	$\sigma_{430K}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	每次热处理 后 σ_{m0} 的衰 减率 F_m	$\sigma_{300K}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	每次热处理 后 σ_{l0} 的衰 减率 F_l
热处理前	2.53×10^{-2}		6.91×10^{-3}		3.92×10^{-5}	
第一次热处理后	1.80×10^{-2}	0.711	2.76×10^{-3}	0.399	2.43×10^{-5}	0.620
第二次热处理后	1.23×10^{-2}	0.683	1.59×10^{-3}	0.576	1.38×10^{-5}	0.568
第三次热处理后	1.03×10^{-2}	0.837	8.50×10^{-4}	0.535	1.19×10^{-5}	0.862
σ_0 的平均衰减率		$\bar{F}_h = 0.744$		$\bar{F}_m = 0.503$		$\bar{F}_l = 0.683$

此表数据是从图 1 得到的, σ_{500K} , σ_{430K} 和 σ_{300K} 是从图 1 的高、中、低三段直线取来的, σ_{500K} 代表四条曲线的 σ_h 在 500K 时的数值. 同样, σ_{430K} 和 σ_{300K} 则是四条曲线的 σ_m 和 σ_l 在 430K 和 300K 时的数值. 表中的 F_h , F_m , F_l 是 σ_{500K} , σ_{430K} , σ_{300K} 的衰减率. 它们可以用来代表三个指数前因子 σ_{h0} , σ_{m0} , σ_{l0} 的衰减率. 因为由电导率公式 $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ 可以看出, 在 E 不变的情况下, 于确定的温度点, σ 的衰减率等于 σ_0 的衰减率.

表 2 所示结果显然是符合上述第二个条件的.

依据上述的简单理论分析,对于上、下两个转折点还可以分别推出两个判别式:

$$\frac{E_h}{E_m} \geq \frac{|\ln F_h|}{|\ln F_m|}, \quad (10)$$

$$\frac{E_l}{E_m} \geq \frac{|\ln F_l|}{|\ln F_m|}. \quad (11)$$

如果(10), (11)式中等号成立,转折点的高度将保持不变. 而“>”号成立,则表示图形左移的同时,对应的转折点的高度有所上升. “>”号成立显然是 F_m 的数值特别小引起的.

由图 1 我们可以得出 E_h , E_m , E_l 的平均值,由此算得: $(\bar{E}_h/\bar{E}_m) = 0.61$, $(\bar{E}_l/\bar{E}_m) = 0.58$. 而从表 2 可算出 $(|\ln \bar{F}_h|/|\ln \bar{F}_m|) = 0.43$, $(|\ln \bar{F}_l|/|\ln \bar{F}_m|) = 0.56$. 事实

上图 1 中的转折点高度也确实像这些数据代入两个判别式所预期的那样: 上转折点的高度变化不大, 而下转折点的高度则几乎完全不变. 这是热处理效应起因的又一有力旁证.

4. 对结电导和层电导之间的关系以及热处理效应更深刻起因的探讨

由(1),(2)式可以看出, 在突变“高低结”里, 于两种极端情况下, 不论结上的压降是正还是负, 都是激活能较大的一侧对结电导起主导作用.

我们推测, 在宽而缓变的“高低结”中, 不论是处在正偏压还是反偏压, 基本上也都是激活能最高处的电导率决定着结电导. 显然在反向结中, 由于阻挡层的增厚, 激活能最高的一点向外移向非常接近自由表面的地方. 而在正向结中, 由于阻挡层的减薄, 此点向内移向接近体层的地方. 由这些分析我们预期, 在热处理过程中, 反向结电导指数前因子的衰减率和表面层电导率指数前因子的衰减率相近. 而正向结的则和体层的相近. 最常出现的电导-温度曲线具有三个直线段. 前边对图 5 的分析表明, 高温区直线段实际上代表正向结电导 G_p , 而中、低温区二直线段分别代表反向结电导 G_n 和体层电导 G_b . 于是讨论 3 中所揭示的 σ_{m0} 下降最快的事实, 实际上可归结为表面层电导率指数前因子在热处理中比体层电导率指数前因子衰减得更快这样一个简明的结论. 它也是对热处理效应起因的更为深刻的解释. 这个新结论同样得到了计算机运算的证实, 其结果见图 7. 图

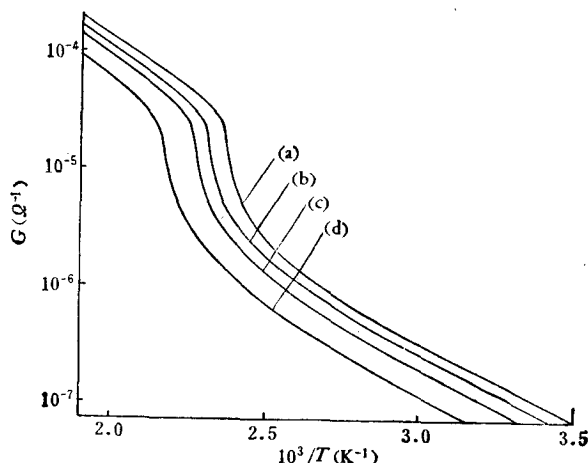


图 7

计算曲线 (b) 时, 只是把曲线 (a) 的 G_{p0} 和 G_{b0} 乘上同样的衰减率 F_b , 而 G_{n0} , G_{r0} 乘上同样的衰减率 F_s , $F_s < F_b$, 而且 $(F_s/F_b) \approx$ 表 2 中的 $(\bar{F}_m/\bar{F}_l)$, 其他一概和计算曲线 (a) 时相同. 曲线 (c) 的算法和曲线 (b) 的算法之间的关系, 与曲线 (b), (a) 的关系相同. 但计算曲线 (d) 时所用 F_s 比 F_b 小得更多, $(F_s/F_b) \approx \frac{1}{2} (\bar{F}_m/\bar{F}_l)$. 除 F_s 和 F_b 外, 各条曲线的其他计算条件和公式与图 6 的曲线 (d) 一样

7 显示, 如果反向结电导和表面层电导的衰减率一样, 正向结电导和体层电导的衰减率相同, 而且前者的数值小于后者, 二者的比例又比较合理, 则电导 G -温度 T 曲线便会在形状不变的情况下向左移动. 这既是上述热处理效应更深刻起因的有力证据, 同时再次证明

了用突变“高低结”的结果来推测实际结的特性,能够取得相当成功的结果.

5. 对中温热处理效应的机理的推测

前面对热处理效应的起因已经阐述得很清楚,下面进一步研究其机理. 200℃ 附近的热处理一般不会引起样品性能的剧烈变化,因此即使时间很长仍不会导致激活能的明显变化,这是容易理解的. 要点在于解释中温热处理为什么能引起电导率指数前因子 σ_0 单调地减小,而且表面层的减小得更快.

近年来 Spear 等人提出了这样一个理论^[1]: 样品的无序度的下降(或上升)能引起带尾宽度变窄(或变宽). 而迁移边界的温度系数 δ_0 和带尾宽度接近于成正比. 我们认为可能是长时间的中温热处理引起样品无序度的下降,使得带尾宽度变窄,从而导致 σ_0 指数式地下降. 根据 Spear 的有关数据,对我们的样品进行估算的结果表明,带尾宽从 0.25 eV 下降到 0.16 eV 时 σ_0 可能下降一个数量级. 这和我们实验中接连三次的热处理所引起的电导率的最大幅度下降是相近的. 看来我们的设想可能有一定的道理.

我们样品中的表面层由于氢化程度差,其质量必然没有体层的好,所以表面层的无序度本来就比体层高. 无序度高的区域经过中温热处理,无序度下降得更快这是很自然的. 这样来解释表面层的 σ_0 比体层的 σ_0 减小得更快,也是合理的.

Oguz 和 Paul 等人曾报道了^[8] 265℃ 下两小时的热处理,会引起很大比例的氢逸出,但不影响样品的红外谱线. 我们猜想这样逸出的很可能是未成键的间隙氢. 它的逸出可能会影响无序度,却不影响激活能. 当然表面区的氢更容易逸出,致使表面层无序度下降得更快. 我们的热处理温度虽低些,但时间很长,所以类似的可观的氢逸出不是不可能的. 这又为我们提供了一个线索.

我们的实验结果和 Spear 的实验结果有某些不同之处. 这可能和他使用的是本征样品有关. 在本征样品中两个氢含量不同的层仍然存在,但两层之间电学性能的差别没有掺杂样品那么明显,因此由两个电学层的层间结导致的现象随之而泯灭. 值得指出的是,在我们的极薄的样品中, V_t 减小到 5V, 电场对上转折点的干扰很小时,高温转折点仍依稀可见,如图 3 插图中曲线 (a) 所示. 这可能就是我们样品中真正的 Spear 式的上转折点.

我们接受了 Spear 的无序度易变的观点,更进一步认为无序度的下降在室温下也自发地进行过. Chittick 等作者^[9]很早以前就曾发现,辉光放电的样品在沉积后几天内,室温电导率明显地下降. 此种随时间而渐弱的单调下降能持续十多天之久. 作者称之为“老化”(aging)效应,但对其机理并未作出解释. 我们猜想这种所谓“老化”效应的机理,可能就是无序度在室温下的自发下降. 在极薄的样品中,这种无序度自发下降可能持续极长的时间. 这就是我们对最薄的样品的电导率-温度曲线会自发向高温区移动所作的解释.

我们的电导率-温度曲线向高温移动时,都伴随着有室温电导率单调下降的过程. 所以我们的样品在刚沉积后不久的一段时间里,如果也曾经历过 Chittick 等人所发现的过程,则很可能在这段时间内,曲线向左移动的过程同时也进行着. 在较薄的样品里,这样的过程持续得长些,因此转折点左移得远些. 如果刚沉积完的时候转折点的位置很集中,

那么就会产生稳定后较薄样品的转折点位置更为偏左的结果。这就是我们对图 2(c) 的结果所作的解释。

看来我们关于无序度下降的进一步设想, 在解释本文的结果时能够自圆其说。但其可靠程度还有待于进一步的工作来加以证实。

6. 关于双相模型和双层模型等效性的探讨

Anderson 和 Paul 于文献[2]中, 在 Knights 等^[10]人提出的双相柱状微结构的基础上, 推测电导率-温度曲线出现室温以上的转折点, 可能是岛状区作为一相, 连接组织为另一相形成的。Thomas 等早已在他们的工作中^[11]在类似的两相之间引进了结的概念。我们认为这样的两个相的等效线路显然是串、并联式的。在考虑到结的存在的情况下, 我们设计一个不同于图 4(c) 的等效线路; 也能较好地解释我们的电导率-温度曲线。并发现在解释我们实验结果的很多方面, 双相模型和双层模型有等效性。

很有趣的一点是 Biegelsen 和 Knights 等人^[12]发现, 在具有很强的双相柱状微结构的样品中, 当厚度增到 $1\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 以上时, 会出现样品龟裂的现象。我们也发现 605 系列中, 有三个样品龟裂了, 其厚度正好是 $1\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 以上。这样的样品具有奇特的热处理效应。对龟裂样品热处理效应的解释, 双相模型似比双层模型更为合理。区分这两个模型的异同, 还有待于进一步的工作。

结 论

我们在轻掺杂的 a-Si:H 样品中发现了两个规律性极强的新现象。即电场效应和中温热处理效应。电场效应表明, 只有室温附近的电导率激活能是样品体内性质的反映, 而中、高温范围的激活能随外加电场作很有规律的变化。中温热处理效应则表现为整条曲线在保持形状不变的情况下向高温方向移动。这两个效应都受样品厚度的影响, 而且这种影响本身的规律性又是非常强的。

电场效应能用双层带结模型比较圆满地加以解释。双层是由氢含量不同引起的。表面层的电导率激活能较高, 位于自由表面附近。对中温热处理效应的起因也能较好地加以解释, 但对其机理的阐述, 有待于进一步的实验来加以证实。

我们发现双层模型和双相柱状微结构模型之间, 在很大程度上有其等效性。这项工作值得进一步做下去。这一方面由于激活能及其有关现象是了解非晶硅性能的十分重要的手段。另一方面由目前牵涉到的两个模型看, 搞清我们发现的两个新现象的确切的全部原因, 很有可能揭示出一些有用的知识。

本实验是作者在意大利国罗马大学马可尼研究所进修期间所做。承导师 A. Frova 教授的支持, 承 F. Evangelisti 教授提供样品, 帮助编制计算机程序, 并一起进行有益的讨论, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. E. Spear, D. Allan, P. Le Comber and A. Ghaith, *J. Non-Crystalline Solids*, **35 & 36**(1980),

- 357.
- [2] D. A. Anderson and William Paul, *J. Phys. Soc. Japan*, 49(1980), *Suppl. A*, 1197.
 - [3] D. G. Ast and M. H. Brodsky, *Phil. Mag. B*, (3)(1980), 273.
 - [4] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Applied Physics Letters*, 31(4)(1977), 292.
 - [5] C. Mailhot, J. F. Currie, S. Sapieha, M. R. Wertheimer and A. Yelon, *J. Non-Crystalline Solids*, 35 & 36(1980), 207.
 - [6] M. H. Brodsky, M. A. Frisch and J. F. Ziegler, W. A. Lanford, *Applied Physics Letters*, 30(11)(1977), 561.
 - [7] 黄昆、谢希德, 半导体物理学, 科学出版社, (1958).
 - [8] S. Oguz, R. W. Collins, M. A. Paesler and William Paul, *J. Non-Crystalline Solids*, 35 & 36(1980), 231.
 - [9] R. C. Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling, *J. Electrochem. Soc. Solid State Science*, 116(1)(1969), 77.
 - [10] J. C. Knights and R. A. Lujan, *Appl. Phys. Letters*, 35(3)(1979), 244.
 - [11] P. Thomas, A. Barna, P. B. Barna and G. Radnoezi, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 30(1975), 637.
 - [12] D. K. Biegelsen, R. A. Street, C. C. Tsai and J. C. Knights, *Physical Review B*, 20(1979), 4839.

THE INFLUENCE OF THICKNESS, APPLIED ELECTRIC FIELD AND MEDIUM TEMPERATURE ANNEALING ON THE ACTIVATION ENERGIES FOR CONDUCTIVITY OF a-Si:H*

YAN CHENG

(Emei Semiconductors Material Research Institute, Emei, Sichuan)

ABSTRACT

Measuring the temperature dependence of conductivity of a series doped samples of different thickness, we find three activation energies in the range of 300—500 K. After prolonged annealing in 180—250°C, the positions of two kinks formed by these activation energies shift to high temperature side. In thinner samples the shifting rate is larger than that in thicker samples. In a very thin sample the positions of the kinks even shift spontaneously after being kept at room temperature for a long period.

Changing the voltage drop across the sample during measuring significantly influences the values of high and medium temperature activation energies. In thicker samples this kind of influence is stronger than that in thinner ones.

Most of these results are interpreted by a tentative model which has been checked by computer graphics rather successfully.

* This work was finished during the visiting of the author in Rome University, Italy.