

$a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中的缺陷 以及载流子的非辐射复合*

王志超 滕敏康 张淑仪

(南京大学物理系,声学研究所)

葛 网 大

(南京无线电元件十七厂)

邱 树 业

(汕头大学物理系)

1987 年 9 月 7 日收到

应用红外光谱仪、分光光度计、光声谱仪和正电子湮没寿命谱仪,从不同的角度,研究 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中的成分、缺陷以及光生载流子的非辐射复合。

一、引 言

许多年来,人们应用传统的电学和光学的方法,曾对 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜做了大量的研究工作,并取得了卓越的成就,通过这些研究工作,不但加深了人们对 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的了解,而且促进了它们在电子工业上的应用。随着科学技术的发展,新的仪器、新的测量方法的出现,加快了研究工作的进展。在这里,我们应用红外光谱仪、分光光度计,以及近年来开始普遍应用的光声谱仪和正电子湮没寿命谱仪,对 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜进行了测量,研究其中的成分、缺陷以及光生载流子的非辐射复合等,得到了有意义的结果。

二、样品的制备和测量

以盖玻片和双面抛光的本征 C-Si 片(厚约 0.2mm)为衬底,以 SiH_4 (用 90% 的 H_2 稀释)和 NH_3 为原料,应用等离子体化学汽相沉积(PCVD)装置,制备 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜样品^[1]。在制备 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 时,所用气体的比例 $\text{NH}_3:\text{SiH}_4 \approx 5:1$ 。

以本征 C-Si 片为衬底的薄膜样品,应用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 170SXFT-IR)测量其红外光谱,结果如图 1 所示。

以盖玻片为衬底的薄膜样品,应用紫外-可见分光光度计(Beckman DU-8B)进行

* 国家自然科学基金资助的课题。

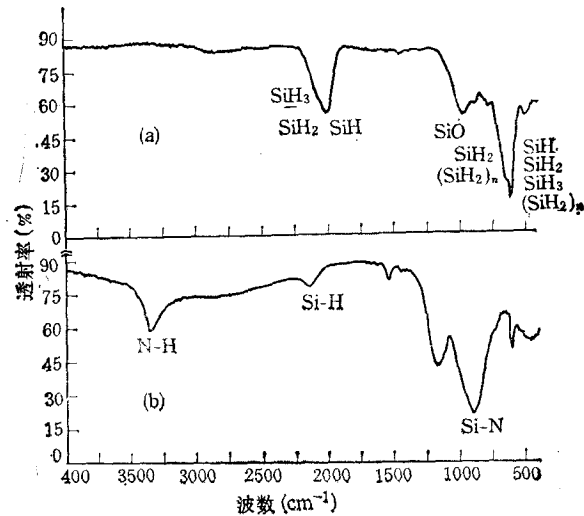


图1 a-Si:H 薄膜的红外光谱(a)和 a-SiN_x:H 薄膜的红外光谱(b)

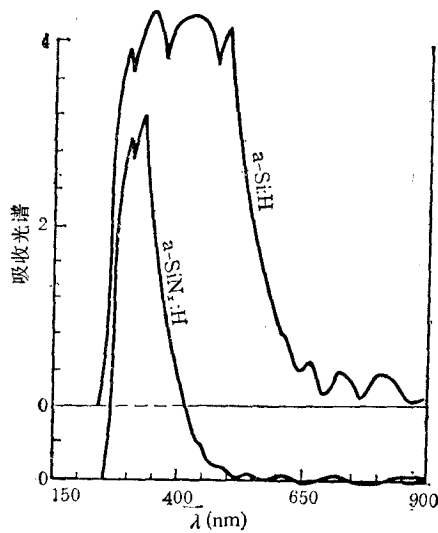


图2 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 薄膜的吸收光谱

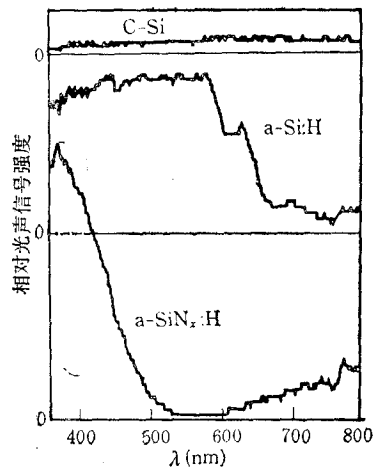


图3 本征 C-Si 片和 a-Si:H, a-SiN_x:H 薄膜的光声谱

测量,结果如图2所示。

以盖玻片为衬底的薄膜样品以及没有生长过薄膜的原本征 C-Si 片样品,应用 PGS-1 型^[2]光声谱仪进行测量,结果如图3所示。再把这些样品应用正电子湮没寿命谱仪进行测量,测量得到的束缚态正电子湮没相对强度 I_2 , 如表1所示。测量所用的放射源为 ^{22}Na 。由于正电子具有较强的穿透能力,加之 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 薄膜样品的膜厚仅 $1\mu\text{m}$,所以在表1中的 I_2 参数,不单纯是薄膜本身的参数,还要考虑到衬底材料的影响。为了能够得到薄膜本身的 I_2 参数,我们对衬底的影响进行了扣除。

表 1 本征 C-Si 片和 a-Si:H, a-SiN_x:H 薄膜中束缚态正电子湮没相对强度

样 品	本征 C-Si	a-Si:H	a-SiN _x :H
$I_2(\%)$	4.82	47.6	38.4

三、讨 论

众所周知,非晶态半导体具有短程有序长程无序的结构,内部存在大量键长和键角的畸变以及各种各样的缺陷,因此非晶态半导体具有大量的能隙态。实验发现,用溅射法生长的 a-Si,悬挂键密度高达 10^{19} — 10^{20} cm⁻³,但用 PCVD 法生长的 a-Si:H,由于有大量的 H 原子填补了结构中的悬挂键,使悬挂键密度下降到 10^{15} — 10^{16} cm⁻³。可见外来的 H 原子在 a-Si 中起了多么大的作用。在 a-Si:H 中, H 原子的浓度和制备工艺有关,但是 H 原子的含量一般在 10—20at% 左右。这些 H 原子,大部分和 Si 原子结合成 SiH, SiH₂, SiH₃ 以及聚合态的 (SiH₂)_n (如图 1(a) 所示),仅极少数的 H 原子以 H₂ 分子的形式存在于 a-Si:H 薄膜的微空隙中^[3]。在 a-SiN_x:H 薄膜中, N 原子等成分的含量和制备时的工艺条件有关^[4]由于 N 原子的共价半径 (0.74 Å) 要比 Si 原子的共价半径 (1.17 Å) 小得多,当 N 原子和 Si 原子构成无序网络时,会引起 a-SiN_x:H 薄膜中的畸变和缺陷,并且在薄膜中 N 元素占的比例越大,这种畸变和缺陷就越多^[3],所以一般都认为 a-SiN_x:H 薄膜的隙态密度要比 a-Si:H 薄膜的大得多。但是我们应用正电子湮没寿命谱仪进行测量时,却意外地发现, a-SiN_x:H 薄膜中束缚态正电子湮没相对强度比 a-Si:H 薄膜中的小(见表 1),说明了 a-SiN_x:H 薄膜中的缺陷密度相对要比 a-Si:H 薄膜中的小。为了进一步证实这一结论,我们以相同的工艺条件制备了另一批薄膜样品(在制备 a-SiN_x:H 薄膜时,所用气体的比例 NH₃:SiH₄ ≈ 10:1),膜厚约为 2.5 μm。把这些样品同样采用正电子湮没寿命谱仪进行测量,其结果如表 2 所示。从表 2 中的数据亦可看到与上述相似的结果。由于在制备过程中所用 NH₃ 的比例较大,所以在所制得的 a-SiN_x:H 薄膜中, N 原子含量较大,缺陷增多,在表 2 中其 I₂ 的数值相应增大。

不仅应用正电子湮没寿命谱仪可以测知 a-SiN_x:H 薄膜中的缺陷密度比 a-Si:H 薄膜中的小,在图 2 和图 3 中,只要仔细地观察和比较 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 薄膜的各个吸收谱线,也会得到同样的结论。虽然 a-SiN_x:H 和 a-Si:H 薄膜的厚度近似相等,但是 a-SiN_x:H 薄膜的吸收光谱和光声谱在弱吸收区的强度,没有 a-Si:H 薄膜强,这正反映了 a-SiN_x:H 薄膜中的缺陷密度较小^[8],没有 a-Si:H 薄膜中的缺陷密度大。从几个方面进行观测,所得到的结果都是一致的,说明了以上结论的可靠性。

表 2 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 薄膜中束缚态正电子湮没相对强度

样 品	a-Si:H	a-SiN _x :H
$I_2(\%)$	47.4	39.7

$a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中缺陷密度较小,和其中存在大量的N原子有关. N原子的电负性比H原子强,N原子和Si原子结合生成的Si-N键,其键能($105\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)比Si-H键的键能($71\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)大,说明N原子更易和Si原子结合,结合后生成的Si-N键更为稳定. 看来在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中,不应只看到Si原子和N原子结合,会引起许多畸变和缺陷,还应看到N原子的积极作用. 在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中,不但有H原子填补悬挂键,而且还有N原子去填补,且N原子和H原子键合,如同它们和Si原子键合一样,会减低 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中的隙态密度,同时由于N原子的存在,增加了网络中的调整原子,在一定程度上缓和了 $a\text{-Si}$ 网络的畸变,也会减低 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中的隙态密度^[9]. 因此,在H原子和N原子的共同参与下,结果造成 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中的隙态密度比 $a\text{-SiH}$ 薄膜中的小.

在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中,除了Si—H键,Si—N键外,还观察到N—H键等,如图1(b)所示.

在图3中可以看出,尽管本征C-Si片厚达0.2mm,约是 $a\text{-Si:H}$ 膜厚的200倍,但和 $a\text{-Si:H}$ 薄膜相比,本征C-Si片的光声信号强度要小多了. 它在图中所示的波段内,正是它本征激发的区域(本征激发长波限 $\lambda = 1120\text{nm}$),图形仍然很平直,且和坐标横轴十分接近. 虽然它们同样是Si材料,但是它们的光声信号强度却相差很大,这显然和它们在结构上的差异有关. 在 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中存在大量的缺陷,在C-Si中则极少,说明光声信号的产生和 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中的缺陷有关,就是说光生载流子的非辐射复合,主要是通过 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中的缺陷进行的.

当 $a\text{-Si:H}$ 薄膜受到光照时,处于基态的载流子被激发跃迁到激发态,如果它们不是从激发态直接跳回到基态,也可通过禁带中间的某些能隙态,把多余的能量放出,在这个过程中,首先是通过缺陷附近Si原子或其他原子把部分或全部光子能量转变成声子能量,即产生光生载流子的非辐射复合.

当然在 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中,有些缺陷是非辐射复合中心,有些则为辐射复合中心. 实验发现,在 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中,当悬挂键密度增大时,发光强度降低. 非辐射复合显著^[5,6],说明光生载流子的非辐射复合和其中的悬挂键有关. 在未掺杂的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中,那些具有悬挂键的缺陷态,是电中性的,用 D^0 表示, D^0 便是载流子的非辐射复合中心,光通过 D^0 的耦合,把光子能量转变成为网络中原子的振动能量. 由于 D^0 俘获电子的几率($2 \times 10^{-9}\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)比俘获空穴的几率($7 \times 10^{-10}\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)大,所以在复合过程中,一般 D^0 先俘获电子成为带负电荷的 D^- 后,再俘获空穴,把多余的能量以声子形式放出^[5]. Adler认为, T_3^0 (即 D^0)在一般的情况下是稳定的,但是有时为了缓和周围网络的畸变,生成 T_3^+ 和 T_3^- :



T_3^+ 和 T_3^- 依靠库仑吸引力结合在一起形成 $T_3^+-T_3^-$ 对, $T_3^+-T_3^-$ 对也是光生载流子的非辐射复合中心^[5]. $T_3^+-T_3^-$ 对是因缓和网络畸变而产生的,当它俘获电子和空穴而复合时,引起网络中Si原子的振动是可以理解的. 由此可见,在 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中由于存在大量的悬挂键($10^{15}\text{--}10^{16}\text{cm}^{-3}$),而在本征C-Si片中则极少,所以在图3中可以看到, $a\text{-Si:H}$ 薄膜的光声信号比本征C-Si的强得多.

a-Si:H 薄膜的能带结构以及光生载流子的复合简图,如图 4^[5]所示。

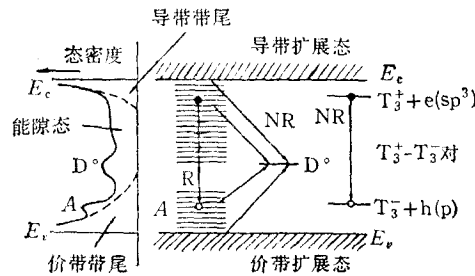


图 4 a-Si:H 薄膜的能带结构和载流子的复合简图

R 为辐射复合; NR 为非辐射复合

必须指出,光生载流子被非辐射复合中心俘获不是任意的、无条件的,而是受着许多因素的制约,从统计的观点来看,即具有一定的几率。在电子和声子为强耦合时,这个几率可用 Engleman-Jartner 公式^[7]表示为

$$P_{NR} = w_0 \left(\frac{\hbar \Omega_0}{kT^*} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{2R}{R_c} - \frac{E_A}{kT^*} \right\}, \quad (2)$$

$T^* = \left(\frac{\hbar \Omega_0}{2k} \right) \coth \left(\frac{\hbar \Omega_0}{2kT} \right)$; $\hbar = h/2\pi$; h 为 Plank 常数; k 为 Boltzmann 常数; Ω_0 为声子频率; R 为电子和非辐射复合中心之间的距离; R_c 为电子波函数的宽度; E_A 为非辐射复合中心俘获电子时需要越过的势垒(即活化能); w_0 为 10^{13}s^{-1} 。

在光声测量过程中,由于 a-Si:H 薄膜中存在大量的能隙态,所以它在弱吸收区和指数吸收区有较强的光声信号。随着入射光能量 $h\nu$ 增大,当 $h\nu \geq E_g$ (a-Si:H 薄膜的禁带宽度)时,则 a-Si:H 薄膜发生本征激发。这时在 a-Si:H 薄膜中虽然产生大量的光生载流子,但是从(2)式可知,它们当中只能有一部分通过能隙中非辐射复合中心复合,放出声子,其他部分的光生载流子,则通过辐射复合放出光子,在光声测量中,这部分光信号是接收不到的,因此 a-Si:H 薄膜在强吸收区的光声信号强度增加并不很大, a-Si:H 薄膜在强吸收区和弱吸收区的光声信号强度相差不大。用分光光度计进行测量时情况就与此不同了。分光光度计接收和测量导致光生载流子吸收跃迁信号,而不论光生载流子的复合过程是辐射的或是非辐射的。在图 2 中可以看到, a-Si:H 薄膜的吸收光谱在强吸收区的吸收度很大,比在弱吸收区的吸收度大多了。如果把 a-Si:H 薄膜的吸收光谱和光声谱仔细地进行比较,则可以看出:光生载流子在带间跃迁区域主要经电辐射复合;而在带尾间跃迁区域,则非辐射复合趋于显著。这个结论和前面的有关论述是相符合的。

光生载流子在 a-SiN_x:H 薄膜中的非辐射复合机制要复杂些。在 a-SiN_x:H 薄膜中,除了存在类似在 a-Si:H 薄膜中产生光声信号的一些因素外,还存在某些形式的 Si-N 键,例如 $D^+-N_2^-$ 对^[5],在光声测量中也会给予光声信号(主要在很低的能区);但是另一方面,如前所述,在 a-SiN_x:H 薄膜中,由于 N 原子的存在,使隙态密度降低,又会导致 a-SiN_x:H 薄膜的光声信号变弱,所以 a-SiN_x:H 薄膜在诸如此类因素的共同作用下,形成了它固有的光声谱,且和 a-Si:H 薄膜的光声谱不一样。在图 3 中可以看到,虽然

$a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 和 $a\text{-Si:H}$ 的膜厚相近,测量条件相同,但是 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜在弱吸收区的光声信号比 $a\text{-Si:H}$ 薄膜弱,而在强吸收区的光声信号却比 $a\text{-Si:H}$ 薄膜强。由于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的隙态密度较低,出现 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜在弱吸收区的光声信号比 $a\text{-Si:H}$ 薄膜弱的现象是可以理解的,按理 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜在强吸收区的光声信号也应当相应比 $a\text{-Si:H}$ 薄膜弱,但事实并非如此, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜在强吸收区的光声信号却比 $a\text{-Si:H}$ 薄膜强多了,出现这个现象我们认为也与 N 原子有关。因 N 原子和 Si 原子构成 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$,能隙变宽,在测量过程中,当入射光子能量增大, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜达到本征激发时,不用说这时由于产生大量光生载流子, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的光声信号会相应增强,同时还需看到,由于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的能隙较宽,当光生载流子——导带中的电子和满带中的空穴,通过非辐射复合中心复合时,会放出更多的能量,所以其光声信号较强。因此, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜尽管缺陷密度小,在弱吸收区的光声信号较弱,但在强吸收区的光声信号却很强,且比 $a\text{-Si:H}$ 薄膜在这一区域的光声信号强得多,这就是图 3 中所看到的情况。

四、结 束 语

1. 长期来,许多报道都认为, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 中的缺陷密度比 $a\text{-Si:H}$ 中的缺陷密度大,但是我们应用分光光度计、光声谱仪和正电子湮没寿命谱仪分别对 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜样品进行了测试,从不同角度对其中的缺陷作了相对估计,所得到的结果都是一致的,即 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中缺陷密度相对要比 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中的小。

2. 引起 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中光生载流子非辐射复合的因素很多^[6],但是根据我们的实验结果,认为:在非晶态半导体材料中,高密度的缺陷是引起光生载流子非辐射复合的主要因素。

由于有关的参考文献不多,对上述现象,只能根据我们现有的知识作定性的解释。

在撰写此文时,曾得到我校化学系戴安邦教授的指教,在此表示衷心感谢。

- 1 王志超、刘湘娜、冯小梅、耿晰昇,物理学报, **37**(1988), 189.
- 2 邱树业、张淑仪、胡春年、魏澜华,应用科学学报, **4**(1986), 207.
- 3 清水立生,固体物理, **20**(1985), 542.
- 4 Vikram J. Kapoor, Herman J. Stein, Proceeding of the Symposium on Silicon Nitride Thin Insulation Films, Dielectrics and Insulation and Electronics Divisions, Proceeding Volume 83-8, (1983), Chap. I.
- 5 森垣和夫,固体物理, **20**(1985), 528.
- 6 R. Street, in Semiconductors and Semimetals, Ed. by J. L. Pankove, Academic Press, Inc. Vol. 21, Part B, (1984), Chap. 7.
- 7 森垣和夫等,アモルファス半導体の基礎,オーム社 1982), Chap. 5.
- 8 J. D. Jannopoulos, G. Lucovsky, The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II Electronic and Vibrational Properties, Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg, New York, Tokyo, (1984), Chap. 3.
- 9 J. M. D. Thomas, in Properties of Amorphous Silicon, An "INSPEC" Publication, (1985), Chap. 3, 3.9.

THE DEFECTS AND THE NONRADIATIVE RECOMBINATION OF PHOTOGENERATED CARRIERS IN a-Si:H AND a-SiN_x:H

WANG ZHI-CHAO TENG MIN-KANG ZHANG SHU-YI

(Department of Physics, Institute of Acoustics, Nanjing University)

GE WANG-DA

(The 17th Radio Components Factory of Nanjing)

QIU SHU-YE

(Department of Physics, Shantou University)

ABSTRACT

The defects and the nonradiative recombination of photogenerated carriers in a-Si:H and a-SiN_x:H films are studied by using infrared spectrometer, spectrophotometer, photoacoustic spectrometer and positron annihilation life-time spectrometer from various respects.