

用热激电导谱确定非晶态半导体* 能隙态密度的研究

朱 美 芳

中国科学技术大学研究生院

许 政 一

中国科学院物理研究所

1989 年 2 月 20 日收到

本文用较完整的热激电导理论分析方法,处理非晶态半导体的热激电导谱,获得 a-Si:H 薄膜和 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格中能隙上半部缺陷态密度的分布. 其结果与用 Fritzsche 的理论分析方法获得的态密度分布一致. 进一步比较了两种处理方法的主要特点,讨论了它们的特征参量,最大热发射能级 E_m 与准费密能级 E_0 之间的关系. 结果证明, a-Si:H 热激电导的分析应用弱复合情况处理,热激载流子的再俘获不能忽略. 表明 Gu 等人的理论分析进一步改进了对非晶态半导体热激电导谱的处理.

一、引 言

热激电导谱技术早已成功地用来研究晶态半导体中的缺陷态. 70 年代,热激电导技术也被应用于非晶态半导体缺陷态的研究^[1-3]. 但长期以来,理论与实验的分析往往不能得到满意的结果. 最近 Fritzsche 在多次陷落模型基础上,发展并完善了热激电导理论^[4]. 根据他的理论分析,可获得热激电导 $\sigma_{TSC}(T)$ 的分析表达式. 将 $\sigma_{TSC}(T)$ 与稳态光电导 σ_p 结合可得到非晶态半导体能隙态密度 $g(E)$. 这方法对研究非晶态半导体,特别是对研究多层膜结构(超晶格)的缺陷态有独特的优点. 因为研究非晶态半导体能隙态密度常用的一些实验技术,如场效应方法,电容电压法,深能级瞬态谱技术,空间电荷限制方法等^[5]. 它们对样品有一定结构上的要求,不能直接用于非晶态半导体多层膜结构材料的研究. 而热激电导谱技术,它对样品没有苛刻的要求,因此它是研究多层膜结构材料能隙态密度分布的重要手段.

Fritzsche 的理论分析纠正了认为热激电导峰就是缺陷态密度峰的错误结论,他认为只有在准稳态区热激电导才正比于态密度. 随后, Zhu 和 Fritzsche 对 a-Si:H 等样品的热激电导与充电导的实验分析得到能隙态密度分布^[6]. 其结果与用其它实验技术得到的 $g(E)$ 基本是一致的. 这从实验上证明 Fritzsche 理论分析的可行性. 但在文献[4]的分析中,热发射仅与复合相平衡,忽略了热激载流子的再俘获. 因此实际上文献[6]的计算中,采用了有效逃逸频率 ν_{eff} , 使 ν_{eff} 是与样品有关的参数,以补偿单纯考虑热发射的不

* 国家自然科学基金及中国科学技术大学科研基金资助的课题.

足。

最近 Gu 等人^[7], 考虑了热激电导的全过程, 对热激电导谱作了进一步的理论分析. 本文是根据 Gu 等人的理论分析方法, 处理 a-Si:H 和 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜热激电导与光电导的实验结果, 计算出能隙上半部缺陷态密度的分布, 并与文献[6]得到的结果作了比较和讨论。

二、理论背景

Fritzsche 的理论分析认为: 载流子一旦从缺陷态热激发至导带迁移率边, 就被电场扫出材料, 不被缺陷再俘获. 对于 n 型非晶态半导体材料, 热激载流子动力学方程可表示成

$$\frac{dn}{dt} = \int g(E) e_n(E) f(E, t) dE - n/\tau, \quad (1)$$

式中 n 为热激载流子电子的浓度, τ 为非平衡载流子的寿命, $f(E, t)$ 为载流子的分布函数, $e_n(E)$ 为电子在能级 E 处的发射率, 可表示成

$$e_n(E) = \nu_0 \exp(E/kT), \quad (2)$$

式中 ν_0 为电子在能级 E 处的逃逸频率, 通常为 $10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$. 在恒定升温速率 β 的测量条件下, 热发射引起分布函数的变化为

$$\frac{df(E, t)}{dt} = -e_n(E) f(E, t). \quad (3)$$

在设 ν_0 与能量 E 无关的条件下, 热电子发射最大的能级 E_m 仅为温度 T 的函数. 设 $E_c = 0$, 则

$$E_m(T) = -kT \ln(41\nu_0/\beta) + 0.015. \quad (4)$$

E_m 随温度的升高向能隙中部移动. 最后可得到 $\sigma_{\text{TSC}}(T)$ 与能隙态密度的关系为

$$\sigma_{\text{TSC}}(T) = 1.2 e \mu \tau \beta g(E_m) f_0(E_m) |E_m| / T, \quad (5)$$

式中 $\mu \tau$ 乘积是未知的, 然而在相同条件下的稳态光电导可提供 $\mu \tau$ 乘积.

$$\sigma_p = e \mu \tau G, \quad (6)$$

式中 G 为与吸收系数有关的光生载流子产生率. 当 σ_{TSC} 处于准稳态区, $f(E_m) = 1$. 则在 $\sigma_{\text{TSC}}(T) = \sigma_p(T)$ 条件下, 联合方程(4), (5)与(6)可求出 $g(E_m)$.

Gu 等人的理论分析认为: 热激非平衡载流子的动力学方程应包括热激发、再俘获及复合等过程. 非平衡载流子的变化率为

$$\frac{dn}{dt} = \int_{E_v}^{E_c} \{e_n(E) f(E, t) - b_{in} n [1 - f(E, t)]\} g(E) dE - \frac{n}{\tau}, \quad (7a)$$

$$\frac{df(E, t)}{dt} = b_{in} n [1 - f(E, t)] - e_n(E) f(E, t), \quad (7b)$$

式中 b_{in} 为缺陷能级对电子的俘获系数, 设 b_{in} 与能级无关. b_{in} 与 e_n 对热激载流子的影响是通过它们对分布函数 $f(E, t)$ 的影响来反映的. 当升温速率 β 足够低, 热激发过程可看作是准平衡过程. 引进准费密能级 E_n , 分布函数表示成

$$f(E, t) = 1 / \left(1 + \exp \frac{E - E_q(t)}{kT} \right), \quad (8)$$

$$T = T_0 + \beta t, \quad (9)$$

$$E_q(t) = kT \ln \frac{n(t)}{N_c}, \quad (10)$$

式中 N_c 为导带迁移率边有效态密度。将方程(8),(9),(10)代入(7)式可得

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} = & -n^2/\beta\tau(T)[n + M(E_q)] + n \ln(N_c/n)M(E_q)/T[n + M(E_q)] \\ & - \pi^2 k^2 T n g'(E_q)/3[n + M(E_q)], \end{aligned} \quad (11)$$

式中

$$M(E) = kT[g(E) + \pi^2(kT)^2 g''(E)/6], \quad (12)$$

式中 $g'(E)$ 与 $g''(E)$ 分别为 $g(E)$ 对能量的一阶和二阶导数。可以看出, 要获得 $\sigma_{TSC}(T)$ 与 $g(E)$ 的分析表达式是极为困难的, 可通过数字计算得到它们之间的关系。

三、实验方法

单层 a-Si:H 样品 S_1 是由分解纯硅烷及含 2mol% NH_3 射频辉光放电系统中生长的, 样品厚度为 0.43mm。超晶格 a-Si:H/a-SiN_x:H 样品 S_2 是在同一个辉光放电系统中, 交替的分解纯 SiH₄ 及 SiH₄ + NH_3 混合气体淀积而成。SiH₄ 与 NH_3 之比为 1:4。淀积过程中不停辉光。由于反应腔体小, 配置了高速的机械泵, 可获得陡直的界面。超晶格样品共 7 个周期, a-Si:H 子层厚度为 570 Å, a-SiN_x:H 子层厚度为 30 Å。所有样品制备时衬底温度为 250°C。

关于热激电导的实验方法在文献[6]中已有详述。首先, 样品在 450K 下退火 30min, 然后冷却到 $T_0 \approx 120K$ 。在 T_0 温度下, 将样品曝光 6s, 为了避免光诱导缺陷效应, 曝光光强为 0.1mWcm⁻²。之后, 样品在暗室中等待 1h, 使光电导衰减, 样品达到稳态分布。最后样品以一定的升温速率 β 测量热激电导。对 S_1 , 升温速率 $\beta_1 = 0.04ks^{-1}$ 。对 S_2 , $\beta_2 = 0.052ks^{-1}$ 和 $\beta_3 = 0.049ks^{-1}$ 。样品制成共面电极, 所有测量是在 10^{-4} Torr 真空室中进行。

在稳态光电导的测量中, 用波长为 585nm 的发光二极管作为光源。

四、结果与讨论

图 1 给出样品 S_1 , S_2 及其相应的升温速率 β_1 , β_2 , β_3 下的热激电导谱和它们的暗电导温度特性 $\sigma_d(T)$ 。热激电导可分成三个区。 $T < 150K$, 是热激电导初始上升区, σ_{TSC} 随温度升高而增加。 $150K < T < 210K$, $\sigma_{TSC}(T)$ 变化较平缓。 $T > 210K$, σ_{TSC} 又达一个峰值。我们感兴趣的是 $\sigma_{TSC}(T)$ 变化较平缓的准平衡区。

无论方程(5)或方程(11)都需要 $\mu\tau$ 乘积或 $\tau(T)$ 。为此, 测量了不同光强强度下的光电导温度特性。图 2 给出样品 S_1 的 $\sigma_p(T)$ 的典型结果。

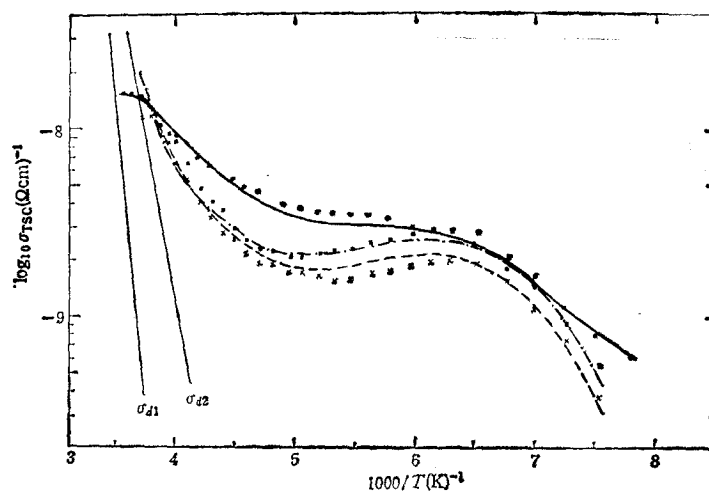


图1 样品 S_1 与 S_2 的热激电导谱 ●, ■, × 为实验结果; 曲线为计算拟合结果, 即—●为 $S_1 \beta_1$; —■为 $S_2 \beta_2$; ---× 为 $S_2 \beta_3$, σ_{d1} , σ_{d2} 为相应的暗电导温度特性

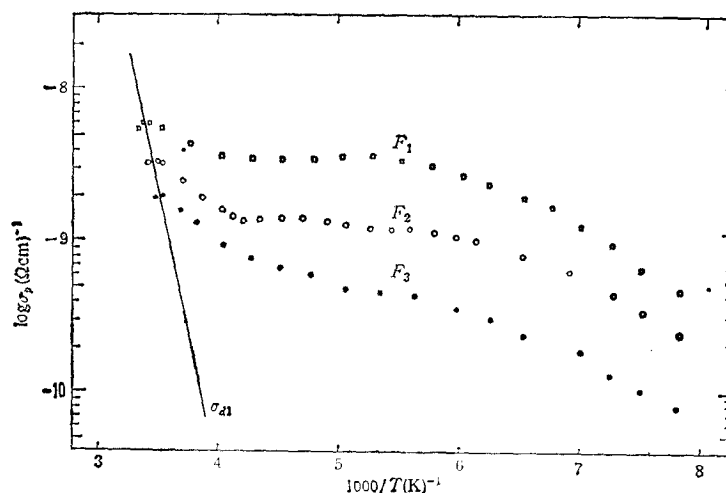


图2 样品 S_1 在不同光强下的光电导温度特性

采用数字拟合的方法求解方程(11). 在该方程中, 除 $g(E)$ 外都是样品本身或实验的直接参量如 N_c , T , β 或间接参量如: E_g , $\tau(T)$, μ 等. 在假设 μ 是与温度无关的情况下, $\tau(T)$ 可从方程(6)获得. 为了计算机拟合方便, 将实验的 $\tau(T)$ 在不同的温区近似地拟合指数函数

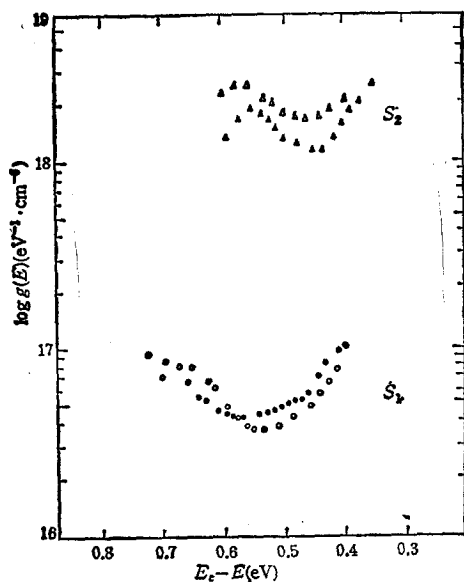
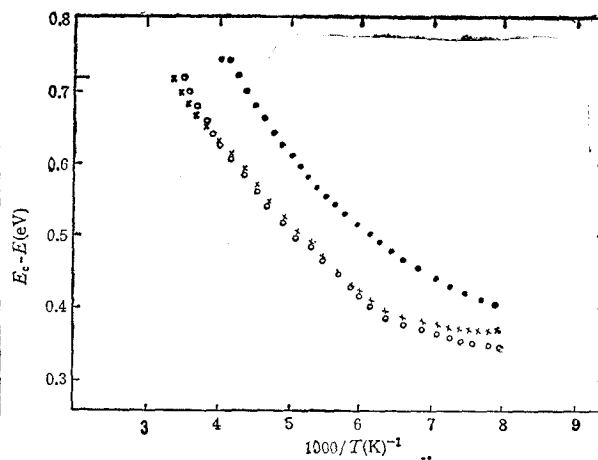
$$\tau(T) = \tau_0 \exp[-E_\tau/kT]. \quad (13)$$

这里 E_τ 和 τ_0 在不同温区的值是不同的, 文献[8]已讨论 $\tau(T)$ 对 $\sigma_{TSC}(T)$ 的影响. 取 Michiel 等人报道的 $\mu = 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1[9]}$, 并设能隙态密度 $g(E)$ 为一个指数带尾与一个位于 E_s 的高斯函数组成,

$$g(E) = g_0 \exp(E/kT_0) + g_1 \exp\left[-\frac{E - E_s}{kT_s}\right]^2. \quad (14)$$

表 1

样 品	g_0 ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	g_1 ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	E_s (eV)	β (Ks^{-1})
S_1	2.4×10^{17}	6.5×10^{16}	-0.67	0.04
S_2	1.7×10^{18}	2.7×10^{18}	-0.58	0.052 0.050

图 3 样品 S_1 和 S_2 的隙态密度分布 空心符号是本文工作; 实心符号是文献[6]的结果图 4 E_m , E_m 和 E_q 随温度变化关系 ● 为 E_m ; ○ 为 E_m ; × 为 E_q

计算中, 扩展态的有效态密度对样品 S_1 与 S_2 分别为 $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 和 $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$. kT_0 分别选取 0.25 eV 和 0.19 eV. 该数据比 Tiedje 等人从 TOF 方法所得到的值要大^[10]. 这是考虑到本工作所涉及的能量范围离迁移率边较远, 带尾变化较平缓. 两个样品 kT_s 都取 0.08 eV. 在上述参数下, 适当调节 g_0 , g_1 和 E_s , 就可拟合出 S_1 , S_2 两样品在不同升温速率下满足方程(11)的 $\sigma_{\text{TSC}}(T)$ 计算结果. 图 1 中实线是如表 1 所列参数下, $\sigma_{\text{TSC}}(T)$ 的拟合曲线. 可以看出计算与实验结果符合得很好. $\sigma_{\text{TSC}}(T)$ 的相对误差 $< 10\%$. 同一组参数对不同升温速率, 也得到一致的结果.

样品 S_1 和 S_2 能隙上半部的态密度如图 3 所示. 为了比较, 图 3 也给出文献[6]的态密度分布的结果. 从图 3 看出, 两种不同的数据处理方法得到了相似的结果. 对于单层膜样品, 隙态密度约 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$, 它与用其它测量技术得到的结果一致. 而 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格样品有高达 $10^{18} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 的隙态密度, 这结果与用光热偏转谱测量得到的结果相符, 并认为高的态密度是与界面态有关^[11].

为什么从两个不同的动力学方程出发处理的结果是类似的呢? 如果认为 Gu 等人的理论分析是更完善, 是否说明材料的热激电导过程事实上正属强复合的情况, 即再俘获的

影响很小,因此两个分析方法得到相似的结果。然而,若在强复合情况下, $\sigma_{\text{TSC}}(T)$ 的初始上升阶段;自由载流子很少。准费密能级 $E_q(T)$ 应远低于分界能级 E_d 。随温度上升,在 E_d 处出现分布函数 $f(E)$ 从小于 1 的数突变为 1。这变化反映在 $\sigma_{\text{TSC}}(T)$ 上也应该有突变。这个现象在实验中没有观察到。另一方面,当根据方程(4)计算 $E_m(T)$ 时, E_m 随温度的上升向能隙中移动过快,即在约 250K 时, E_m 移动到近费密能级 E_F 的位置(计算中用激活能 E_a 来近似 E_F),这显然是不合理的。图 4 给出 $E_m(T)$ 的计算结果。从以上两个方面都表明材料不是处于纯复合的情况。事实上热激载流子的再俘获不能忽略。Zhu 和 Fritzsche 认识这点,他们在克服数据处理 $E_m(T)$ 的困难时,采用有效逃逸频率 ν_{eff} 来修正 E_m 。用 E'_m 表示

$$E'_m(T) = -kT \ln(41\nu_{\text{eff}}/\beta) + 0.015. \quad (15)$$

ν_{eff} 为由方程(4)在下列限制条件下确定:

$$\sigma_{\text{TSC}}(T_1) = \sigma_d(T_1), \quad (16)$$

$$\begin{aligned} E_m(T_1) &= -kT_1 \ln(41\nu_{\text{eff}}/\beta) + 0.015 \\ &= -E_F \approx -E_a, \end{aligned} \quad (17)$$

式中 T_1 通常与室温接近, E_a 为激活能。从方程(17)得样品 S_1, S_2 的 ν_{eff} , 它们分别为 $1.28 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ 与 $3 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ 。它们都小于通常用的 $\nu_0 \approx 10^{11} - 10^{12} \text{s}^{-1}$ 。图 4 也给出由方程(15)计算的 $E'_m(T)$ 。 E'_m 对 E_m 有较大的修正。虽然 ν_{eff} 和 E'_m 的物理意义不甚确切,但可定性地解释为,在非强复合情况下,热激载流子的再俘获,等效地使缺陷能级上逃逸频率 ν_0 下降,使 $E'_m(T)$ 在低温下更靠近导带底,且随温度上升向能隙中央的移动变慢。

Gu 等人的分析,对 n 型材料热激电导的动力学方程是完全的。处理中所作的主要假设是,在 β 很小的情况下,升温过程可认为是准平衡过程。能量标度用准费密能级 E_q 表示。在本实验条件,这是满足的。将 $E_q(T)$ 也表示在图 4。为比较方便,略去方程(15)与(17)等号右端第二项。从方程(17)可得

$$\ln 41\nu_{\text{eff}}/\beta = E_a/kT_1. \quad (18)$$

在热平衡条件下 (T_2) 可近似地认为 $E_F = E_q \approx E_a$,

$$E_q(T_2) = kT_2 \ln \frac{n(T_2)}{N_c} \approx E_a. \quad (19)$$

将(18)和(19)式代入(15)式可得

$$E'_m(T) = kT \frac{T_2 \ln \frac{n(T_2)}{N_c}}{T_1}, \quad (20)$$

$$E_q(T) = kT \ln n(T)/N_c, \quad (21)$$

$$S(T) = E_q(T)/E'_m(T) = \frac{T_2 \ln n(T)}{T_1 \ln n(T_2)}. \quad (22)$$

通常 T_1 与 T_2 十分接近。如对样品 S_1 , $T_1 = 288 \text{K}$, $T_2 \approx 300 \text{K}$ 。将样品 S_1 的有关参数代入(22)式。在 $T = 150 \text{K}$, $n(T) = 3.1 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$, $n(T_2) = 1.4 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ 。可获得 $S(150 \text{K})$ 为 0.97。说明 E_q 比 E'_m 更靠近导带迁移率边。这正是 Monroe 和 Kastner 所指出的弱复合情况^[12]。根据弱复合理论,大多数热激载流子的释放在 E_q 附近,最大热

发射能级 E'_m 应与 E_q 相近。正如图 4 所示。

需要指出,方程(7)是 n 型非晶态半导体材料的热激载流子动力学方程,其中忽略了少数子对 σ_{TSC} 的贡献。在本工作中,样品 S_1 和 S_2 的激活能分别为 0.72eV 及 0.6eV,基本上满足上述条件。显然,对 σ_{TSC} 的一般分析,也应考虑少子的贡献。

综上所述,我们认为:

1. 氢化非晶硅半导体的热激电导谱是属于弱复合的情况。热激非平衡载流子的再俘获不能被忽略。对 n 型非晶半导体材料,方程(7)是更附合实际的动力学方程。数学解方程(7)所得 $\sigma_{TSC}(T)$ 不仅与实验结果一致,而且由此求得的能隙态密度也与用其它测量技术所得结果基本相符。验证了 Gu 等人理论分析的正确性。

2. 方程(5)是在忽略热激载流子再俘获情况下的 $\sigma_{TSC}(T)$ 分析表达式。它不符合材料的实际情况。但是用 ν_{eff} 代替 ν_0 ,一定程度上弥补了方程(5)的欠缺。表明 ν_{eff} 是补偿热激载流子再俘获的等效逃逸频率。由此两个不同的处理方法得到了类似的结果。由于方程(5),(6)和(17)的数据处理直接简便,因此由它们求得 $g(E)$ 也是一个可行的方法。

- [1] J. G. Simmons and G. W. Taylor, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 504.
- [2] J. G. Simmons, G. W. Taylor and M. C. Tam, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 3714.
- [3] M. Yamaguchi, *J. Non-cryst. Solids*, **59/60**(1980), 415.
- [4] H. Fritzsche and N. Ibaraki, *Phil. Mag.*, **B25**(1985), 299.
- [5] J. D. Cohen, *Semiconductors and Semimetals 21C*, edited by J. I. Pankove, Academia Press, New York, (1984), p. 9.
- [6] M. Zhu and H. Fritzsche, *Phil. Mag.*, **B53**(1986), 41.
- [7] B. Gu, Z. Xu and B. Dong *J. Non-Cryst. Solids*, **97/98**(1987), 198.
- [8] Z. Xu., B. Gu, B. Dong and M. Zhu, *Commun. Theor. Phys.*, **10**(1988), 281.
- [9] H. Michiel, G. J. Adriaenssens and E. A. Davis, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 2486.
- [10] T. Tiedje and A. Rose, *Solid Commun.*, **37**(1981), 49.
- [11] 朱美芳,红外研究,**6**(1987),265.
- [12] D. Monroe and M. A. Kastner, *Phil. Mag.*, **B47**(1983), 605.

AN INVESTIGATION OF DENSITY OF GAP STATES IN AMORPHOUS SEMICONDUCTORS BY THERMOSTI- MULATED CONDUCTIVITY SPECTRA

ZHU MEI-FANG

Department of Physics, Graduated School, University of Science and Technology of China

XU ZHENG-YI

Institute of Physics, Academia Sinica

(Received 20 February 1989)

ABSTRACT

Determination of the density of states in the upper half of gap in a-Si:H film and a-Si:H/a-SiN_x:H superlattices were obtained by a more comprehensive theoretical analysis of the thermostimulated conductivity. The results are consistent with that of Fritzsche's analysis. The main features of the two different analytical approaches and the correlation between maximum thermostimulated current emission energy E_m and quasi-Fermi level were discussed. The results show that the thermostimulated conductivity in a-Si:H should be analysed in weak recombination condition. In consequence, retrapping of the thermostimulated carriers can not be neglected. Theory of Gu *et al.* improves the analysis of measurement of thermostimulated conductivity.