

退火对 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜带尾态的影响

王富朝¹⁾ 唐文国 李自元 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所)

1988 年 4 月 21 日收到

本文研究了退火后的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的光致发光光谱,采用发光光谱的峰值能量与测量温度之间的关系判别带尾宽度的大小。实验表明,发光峰值能量随退火温度的升高而移向低能。用指数带尾模型计算了带尾宽度。结果表明,随着退火温度的上升带尾变小。文中对这些结果进行了讨论。

一、引 言

由于 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜具有宽而可变的带隙,且各种光电性质可通过控制碳含量而改变等独特的性能,自 1977 年 Anderson 等人首次获得这种材料以来,引起了人们极大的兴趣,已经取得了不少研究成果^[1-4]。特别是最近几年, $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 超晶格已越来越受到重视^[5]。所有这一切均表明, $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜是一种具有应用前景和基础研究价值的非晶态半导体材料。但与 $a\text{-Si:H}$ 相比,至今对这种材料所做的工作是远远不够的,特别是有关它的热稳定性方面的工作做得更少。

密度很高的带尾态和缺陷态的存在是非晶态半导体的能带结构的主要特征,几乎一切物理性质均与它们有关,因此对带尾态的研究构成了非晶态半导体物理研究的一个重要方面。目前已有不少研究带尾态的实验技术,其中光致发光技术是常用手段之一。发光强度和峰值能量是光致发光光谱中的两个主要物理量。以前人们习惯用发光强度与测量温度之间的关系来判别带尾的大小^[6]。本文将采用峰值能量与测量温度之间的关系来判别带尾的大小,并与前一种方法所获得的结果作了比较。在 77—200 K 温度范围内,测量了经不同温度退火的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}(x = 0.70)$ 样品的光致发光光谱。实验结果表明,峰值能量随着测量温度的上升而下降,退火温度愈高的样品,下降的速率愈慢。这些结果说明,带尾随退火温度的上升而变小。

二、样品制备与实验

实验中所使用的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 样品是用射频辉光放电法制得的,气体源为高纯甲烷(99.99%)和硅烷(已用氢气稀释至 10%)混合气体,薄膜的碳含量通过改变混合气体中甲

1) 浙江农业大学基础一部。

烷的比例来控制。制备样品时,衬底温度为 230°C ,射频功率为 30 W ,耦合频率为 13.6 MHz 。薄膜厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。将制得的样品放入一个通有氮气的石英管中进行等时退火,退火时间为半小时。在 $100\text{--}500^\circ\text{C}$ 温度范围,以 50°C 为间隔依次对样品进行退火。

在 $77\text{--}200\text{ K}$ 温度范围内测量了退火后的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的光致发光光谱。样品置于低温光学恒温器 (Oxford CF 1104) 中,样品温度用 CT 3120 温度控制仪控制(精度为 $\pm 0.1\text{ K}$)。用 Ar^+ 激光器的 $5145\text{ }\text{\AA}$ 谱线作为激发光源,照射到样品表面的激光功率密度约为 35 mW/cm^2 。从样品表面发射出来的光经聚焦后进入光栅单色仪 (Jobin-Yvon HRS-2) 分光,然后由冷却的 EMI 9684 光电倍增管检测,再经过电流前置放大器 (PAR 5002) 和锁相放大器 (Ithaco 393) 放大后,进入计算机系统进行数据处理,最后获得的发光光谱已相对于检测系统的光谱响应作了校正。发光光谱测量范围为 $7000\text{--}11000\text{ }\text{\AA}$,分辨率为 $10\text{ }\text{\AA}$ 。

三、结果与讨论

图 1 示出了 77 K 时 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ ($x = 0.70$) 薄膜的发光峰值能量和积分发光强度与退火温度的关系。可以看到,随着退火温度的上升,积分发光强度逐渐增加,而峰值能量则无明显变化。但当退火温度超过 200°C 以后,积分发光强度随着退火温度的上升而迅速下降,同时峰值能量向低能方向移动。

Street 等人^[7]研究了悬键密度与发光强度之间的关系,发现悬键密度越高,则相应样品的发光效率越低,对带尾态发光而言,悬键是一种非辐射复合中心。因此,发光强度的变化反映了样品中悬键密度的变化。我们对本文中的样品进行过红外吸收特性的研究^[8]。结果表明,经过低温退火后, Si-H 键吸收增强。这说明存在于未退火态中的硅悬键在低温退火过程中被氢饱和,因而 Si-H 键数目增加,悬键密度下降,导致了发光强度增大。样品经高温退火后,对应于 Si-H 键和 C-H 键的红外吸收均减弱。这说明 Si-H 键和 C-H 键断裂,悬键密度增加,因而发光强度减弱。另外,由于氢的释放,带隙减小,从而使带尾之间的距离缩短,引起发光峰值能量向低能方向移动。

图 2 和图 3 分别为经过 200°C 和 450°C 退火后的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ ($x = 0.70$) 薄膜在不同测量温度下的光致发光光谱。图 4 为经过不同温度退火后的样品的发光峰值能量与测量温度之间的关系。从这些图中可以看到,所有发光光谱均为一些非对称的单一谱带,它们起源于导带尾和价带尾中的光生载流子之间的辐射复合过程。对同一样品而言,在 $77\text{--}200\text{ K}$ 温度范围内,发光光谱的半宽度无明显变化。随着温度的上升,发光强度下

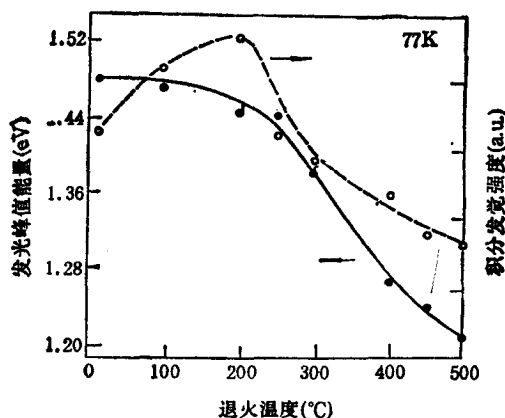


图 1 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的发光峰值能量和积分发光强度与退火温度的关系 ($x = 0.70$)

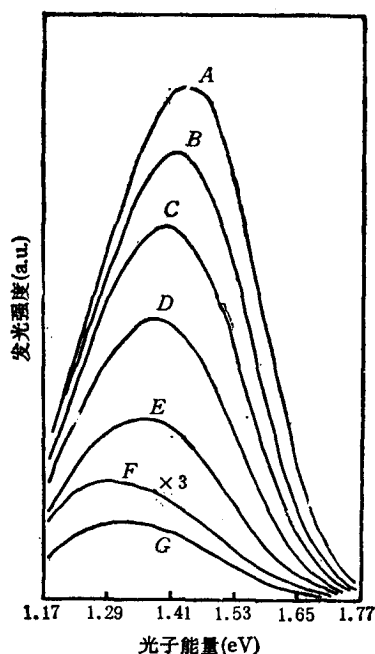


图2 经 200°C 退火的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜的光致发光光谱与温度的关系 ($x = 0.70$)

退火温度为 200°C; 测量温度: A 为 77 K; B 为 100 K; C 为 115 K; D 为 130 K; E 为 150 K; F 为 180 K; G 为 200 K

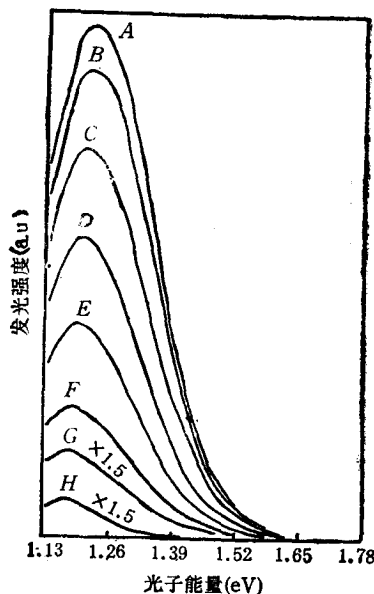


图3 经 450°C 退火的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜的光致发光光谱与温度的关系 ($x = 0.70$)

退火温度为 450°C; 测量温度: A 为 77 K; B 为 85 K; C 为 100 K; D 为 115 K; E 为 130 K; F 为 150 K; G 为 180 K; H 为 200 K

降,其中发光的高能部分的下降速度比低能部分快。这是由于当温度上升时,处于带尾态的一些电子-空穴对通过吸收热能而分解成自由载流子进入扩展态,使带尾态中的电子-空穴对数目减少。由于发光的高能部分来自较浅的带尾局域态中的电子-空穴之间的辐射复合,这部分载流子比处于深带尾态中的载流子更易被热激发,因此随着温度的升高,发光的高能部分的强度比低能部分的强度更迅速地下降。从图4可以看到,光致发光的峰值能量随着温度的上升几乎线性地下降,样品退火温度越高,下降的速度越慢。

被热激发到扩展态中的光生载流子首先通过发射声子过程弛豫到带尾态,然后再通过带尾-带尾辐射复合过程或带尾-缺陷非辐射复合过程回到基态。因此在激发光和其他实验条件稳定的情况下,带尾态中的非平衡载流子的产生和复合之间最终将达到动态平衡,即带尾态中的非平衡载流子分布将处于准稳定状态,可以用准平衡费密分布来表示。根据指数带尾模型,导带尾中的电子浓度和价带尾中的空穴浓度分别为

$$N_e(E_e) = \rho_e(E_e)f_e = \rho_{0e}e^{-(E_g - E_e)/E_{0e}} \cdot \frac{1}{1 + e^{(E_e - E_{fe})/kT}} \quad (1)$$

和

$$N_h(E_h) = \rho_h(E_h)f_h = \rho_{0h}e^{-E_h/E_{0h}} \cdot \frac{1}{1 + e^{(E_{fh} - E_h)/kT}} \quad (2)$$

其中 $\rho_e(E_e)$ 和 $\rho_h(E_h)$ 分别为导带尾和价带尾的态密度; E_e 和 E_h 分别为导带尾中电子和价带尾中空穴的能量, E_{fe} 和 E_{fh} 分别为电子和空穴的准费密能级,它们均以价

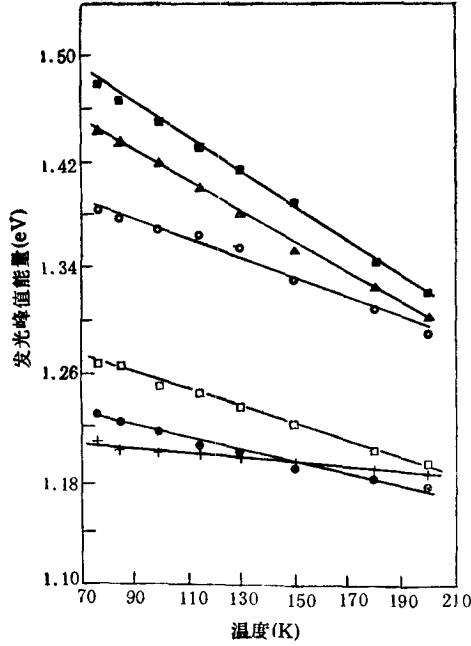


图4 经不同温度退火的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的发光峰值能量与温度的关系 ($x = 0.70$)

T_a 表示退火温度; $\blacksquare$ 为退火前; $\blacktriangle$ 为 $T_a = 200^\circ\text{C}$; $\circ$ 为 $T_a = 300^\circ\text{C}$; $\square$ 为 $T_a = 400^\circ\text{C}$; $\bullet$ 为 $T_a = 450^\circ\text{C}$; $+$ 为 $T_a = 500^\circ\text{C}$

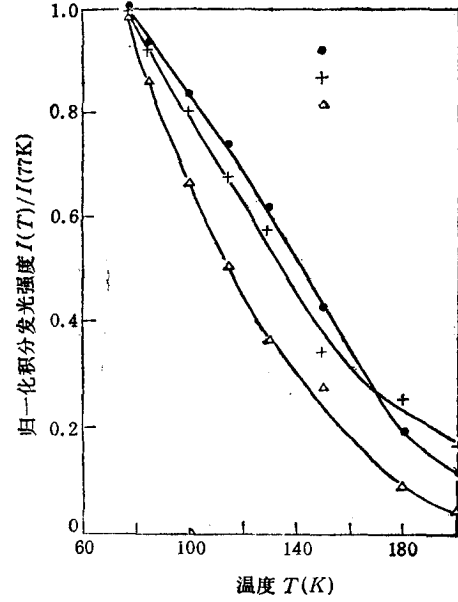


图5 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的积分发光强度与温度的关系 ($x = 0.70$)

T_a 表示退火温度; $\bullet$ 为原态; $+$ 为 $T_a = 300^\circ\text{C}$; Δ 为 $T_a = 500^\circ\text{C}$

带迁移率边为能量起点。 E_{0e} 和 E_{0h} 分别为导带尾和价带尾的指数带尾宽度。由(1)和(2)式, 可以求出导带尾中电子浓度最大值和价带尾中空穴浓度最大值所对应的能量位置 $E_{1\max}$ 和 $E_{2\max}$

$$E_{1\max} = E_{fe} - kT \ln \left(\frac{E_{0e}}{kT} - 1 \right), \quad (3)$$

$$E_{2\max} = E_{fh} + kT \ln \left(\frac{E_{0h}}{kT} - 1 \right). \quad (4)$$

由于带尾态发光来自导带尾和价带尾中的非平衡载流子之间的辐射复合, 因此可以合理地认为, 该发光光谱的峰值来自浓度具有最大值的电子和空穴之间的跃迁, 也就是从 $E_{1\max}$ 到 $E_{2\max}$ 之间的跃迁, 那么发光峰值能量 $E_{\max}$ 为

$$\begin{aligned} E_{\max} &= E_{1\max} - E_{2\max} \\ &= E_{fe} - E_{fh} - kT \left[\ln \left(\frac{E_{0e}}{kT} - 1 \right) + \ln \left(\frac{E_{0h}}{kT} - 1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

在一般情况下, $E_{0e}, E_{0h} \gg kT$, (5) 式可以简化为

$$E_{\max} \approx E_{fe} - E_{fh} - kT \ln \left[\frac{E_{0e} \cdot E_{0h}}{(kT)^2} \right]. \quad (6)$$

在非晶态半导体中, 由于缺陷密度很高, 因此可以认为准平衡费密能级 E_{fe} 和 E_{fh} 被缺陷所钉扎而与温度关系不大, 那么由(6)式可以看到, 发光峰值能量 $E_{\max}$ 随着温度上升

而下降,而且 E_{0c} 和 E_{0h} 越大,下降的速度越快.如果我们进一步假定导带尾和价带尾具有相同的指数带尾宽度,即 $E_{0c} = E_{0h} = E_0$,那么,在实验上测得发光峰值能量与温度之间的关系后,由(6)式可求出指数带尾宽度 E_0 .

在 77—200 K 温度范围, $\ln \left[\frac{1}{(kT)^2} \right]$ 为一缓变函数,因此从(6)式可以预期,发光峰值能量将随着温度上升而近似地线性下降,与图 4 所示的实验结果完全一致.根据实验数据,用(6)式计算了 $E_{0c} \cdot E_{0h}$ 和 E_0 值,结果列于表 1 中.从表 1 可以看到,随着退火温度的升高, E_0 值逐渐变小,这说明退火引起带尾收缩.这是因为带尾态起源于非晶态网络的长程无序,在退火过程中,非晶态网络向有序化弛豫,因此带尾缩小.带尾的收缩使总的带尾态密度下降,导致带尾态之间的辐射复合速率下降,这可能也是退火引起带尾发光减弱的原因之一.另外,从带尾宽度随退火温度上升而单调下降这一结果可以认为,在高温退火过程中, Si—H 键和 C—H 键断裂产生了大量悬键,但并未引起带尾态的增加,说明悬键的能量位置处于带隙中部附近.

表 1 $E_{0c} \cdot E_{0h}$, E_0 和 T_0 值与退火温度 T_a 的关系

$T_a(^{\circ}\text{C})$	原 态	200	300	400	450	500
$E_{0c} \cdot E_{0h} (\text{eV}^2)$	4.64×10^{-1}	1.76×10^{-1}	1.07×10^{-2}	7.27×10^{-3}	2.07×10^{-3}	4.01×10^{-4}
$E_0 (\text{MeV})$	680	432	103	85	45	20
$T_0 (\text{K})$	92	85	82.2	76.5	63.5	56.3

为了进一步证实退火后带尾收缩的结论,我们还测量了经不同温度退火的 $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜 ($x = 0.70$) 的积分发光强度与测量温度之间的关系,结果如图 5 所示.可以看到,随着测量温度的上升,积分发光强度减弱.退火温度越高,积分发光强度随测量温度的上升而下降得越快.

经热化过程后弛豫到带尾态中的非平衡载流子,可以通过带尾-带尾之间的辐射复合过程复合,也可被热激发到迁移率边以上,再扩散到缺陷中心,发生非辐射复合.因此,发光强度 I_L 与温度之间的关系可表示为

$$I_L = I_0 \frac{P_r(T)}{P_r(T) + P_{nr}(T)}, \quad (7)$$

其中 $P_r(T)$ 和 $P_{nr}(T)$ 分别为辐射复合和非辐射复合几率, I_0 为低温饱和发光强度.发光强度随着温度上升而下降,说明非辐射复合几率随温度上升而增大. Street 等人^[9]用非晶态半导体输运过程的多重陷阱模型解释了这种发光强度与温度之间的关系.经过热化过程弛豫到带尾态中的非平衡载流子有可能被热激发而重新进入扩展态,然后通过非辐射复合过程复合,样品温度越高,热激发的几率越大,从而非辐射复合的几率越大.可以用一个分界能量 $E_D(T)$ 来表征这种热激发过程.在稳定光照情况下,比 $E_D(T)$ 浅的带尾态的非平衡载流子有较大可能被热激发进入扩展态,然后通过非辐射复合过程复合;而比 $E_D(T)$ 深的带尾态中的非平衡载流子被热激发的几率较小,因此它们通过辐射复合过程发光.按照上面的分析, $E_D(T)$ 将随着温度的上升向带尾深处移动,从而使带尾态的非平衡载流子被热激发进入扩展态的数目增加,结果使非辐射复合几率增加,发光

强度减弱。按照该模型^[10]

$$E_D(T) \simeq kT \ln(\omega_0 \tau_0), \quad (8)$$

其中 ω_0 为跃迁频率, 一般为 10^{-12} s^{-1} , τ_0 为复合寿命。因此, 相对地讲, 如果带尾宽度越小, 则由温度上升引起的 $E_D(T)$ 下降对处于 $E_D(T)$ 以下的光生载流子数目的影响越大, 即带尾宽度越小, 发光强度对温度的依赖性也越强。所以从图 5, 也可以得出退火引起带尾收缩的结论。

根据我们的实验结果, 积分发光强度与温度之间的关系可以近似地用下式来拟合:

$$I(T)/I_0 = \exp(-T/T_0), \quad (9)$$

其中 T_0 也是一个表征带尾宽度的参量^[11], T_0 越大, 带尾越宽。 T_0 的数值列于表 1 中。可以看到, 随着退火温度的提高, T_0 减小, 说明带尾收缩。

从上面的结果可以看到, 用发光光谱的峰值能量与温度之间的关系判断带尾宽度的大小不仅可行, 而且与按照发光强度与温度之间的关系判别带尾宽度的大小相比, 更为快速和方便。但从定量上看, 与用其他方法获得的结果相比, 存在一些差别, 其原因可能是指数带尾模型过于简单。如果设法改进这一模型, 有可能获得更精确的结果。

四、结 论

经不同温度退火的 $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的光致发光光谱均为单一谱带, 发光峰值能量随温度上升而下降, 退火温度愈高的样品, 其下降速度愈慢。退火温度低于 200°C 时, 发光强度随退火温度上升而增大; 退火温度超过 200°C 时, 发光强度随退火温度上升而下降。

在指数带尾模型基础上, 导出了发光峰值能量与带尾宽度、温度的关系。根据发光峰值能量的温度关系判别带尾的大小。计算表明, $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜经不同温度退火后, 带尾均缩小, 退火温度愈高, 带尾宽度愈小。

作者对兰州大学陈光华教授、张仿清副教授以及张亚非在制备样品过程中提供的热忱帮助致以衷心的感谢。

- [1] D. A. Anderson *et al.*, *Phil. Mag.*, **35**(1977), 1.
- [2] 滨川圭弘, 应用物理, **50**(1981), 342.
- [3] H. Kukimoto, in: *Semicond. and Semimetals*, eds. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic New York, 1984), Vol. 21D, p. 239.
- [4] 陈光华等, 半导体学报, **4**(1983), 149.
- [5] Zhang Zhouyao *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **97 & 98**(1987), 923.
- [6] R. W. Collins *et al.*, *Solid State Commun.*, **34**(1980), 833.
- [7] R. A. Street, *J. Phys. C*, **4**(1981), 283.
- [8] 唐文国等, 红外研究, 待发表.
- [9] R. A. Street *et al.*, in: *Semicond. and Semimetals*, eds. R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic, New York, 1984), Vol. 21B, p. 203.
- [10] Liu Hsiangna *et al.*, *J. Lumin.*, **40 & 41**(1988), 143.
- [11] A. Morimoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(1983), 908.

EFFECT OF ANNEALING ON THE BANDTAIL STATES IN $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ FILMS

WANG FU-CHAO TANG WEN-GUO LI ZHI-YUAN SHEN XUE-CHU

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Photoluminescence (PL) spectra of annealed $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ films were studied. The widths of the exponential bandtails were determined by means of the temperature dependences of PL peak energy positions. The experimental results shows that PL peak energy positions shift towards the lower energy with annealing temperature increasing. The bandtail widths have been calculated according to the exponential bandtail model, the calculation shows that the bandtails contract with increase of annealing temperature. A discussion about the results has been given.