

氢化非晶锗碳薄膜中的自旋缺陷态

陈光华 于 工 张仿清 吴天喜

兰州大学物理系, 兰州 730001

1991 年 10 月 17 日收到

本文应用原位电子自旋共振 (ESR) 技术研究了射频反应溅射法制备的氢化非晶锗碳 ($a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) 薄膜中自旋缺陷态的种类、密度、温度依赖关系和热力学动态行为。在分解 ESR 谱的过程中, 发现了它的不对称成分, 并对此进行了定量分析和微观机理的探讨。

PACC: 7630; 7280N; 7360

一、引 言

非晶硅基合金薄膜以它优异的光电特性在许多光电器件中得到了重要应用, 并展示出广阔的应用前景, 因而受到人们的极大关注。为了提高非晶硅太阳电池的光电转换效率, 人们希望对整个太阳光辐射谱(全谱)都能有效地吸收, 为此, 必须获得光学带隙 (E_{opt}) 可调的非晶薄膜材料。既需要 E_{opt} 比非晶硅氢 ($a\text{-Si:H}$) 的 E_{opt} 大的宽带隙材料, 也需要 E_{opt} 比 $a\text{-Si:H}$ 小的窄带隙材料, 制成一种叠层太阳电池, 才能有效地吸收太阳光谱中的长波和短波部分。

研制高效叠层太阳电池的关键之一是获得具有高光敏性且 $E_{\text{opt}} < 1.5\text{eV}$ 的窄带隙底部电池材料。目前有人把锗或锡掺入 $a\text{-Si:H}$ 膜中, 获得了窄带隙材料 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}^{[1]}$ 和 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{:H}^{[2]}$ 膜。他们开展了不少研究工作, 并且已制成高效率的 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiGe:H}$ 叠层太阳电池, 其光电转换效率 $\eta > 13\%$ ^[3]。但是 $a\text{-SiGe:H}$ 膜的带隙下限约为 1.4eV , 进一步提高效率受到了限制。而 $a\text{-SiSn:H}$ 膜不易制作, 容易合金化, 使性能难以稳定。最近 Shinar 等人 ^[4] 报道了一种新的非晶合金 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜, 该膜的带隙 E_{opt} 可以做得更小, 此特性将会在光伏的应用中起到十分重要的作用。目前对 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜的研究还很少。

我们初步研究了 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜的制备工艺和光电性质, 其详细资料另文发表。本文报道应用原位 ESR 技术研究退火全过程中该膜内自旋缺陷态的种类、密度和热稳定性。

二、样品制备及测试

实验所用的 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 薄膜样品, 是在 JS-450 型溅射系统中应用射频 (13.56MHz) 反应溅射法制作的。溅射靶为高纯多晶锗片, 直径为 80mm , 靶与衬底间的距离为 4cm 。反应气体为 $\text{Ar} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$, 反应室预真空度为 $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$ (1.33Pa), 射频

功率为 150—200W, 衬底温度为室温, 溅射速率约为 $2-3 \text{ \AA/s}$ 。用于 ESR 测量的样品, 是将 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜沉积在很薄的铝箔上, 然后用 10% 的稀盐酸溶去铝箔, 经清洗后低温烘干备用。 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜的化学组份是由 SIMZ 确定的。

原位 ESR 测量不同于通常的高温退火测量(先将样品在高温下退火, 然后在室温下进行 ESR 测量)。所谓原位 ESR 技术, 是在退火过程中, 随着温度的变化, 就在那个温度下, 逐点瞬态测得 ESR 谱。实验是在 ER-200D-SRC 系统的高温谐振腔中完成的。这种专用谐振腔配有高精度自动控温和测温设备, 在随温度变化的整个测量过程中, 样品是不取出来的。对每个温度测量点, 样品保持恒温。 ESR 测量是在 X 波段, 调制频率为 100kC, 微波功率小于 1mW。

三、结果分析与讨论

用原位 ESR 测得的不同温度下 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x = 0.15$) 样品的电子自旋共振谱见图 1 所示, 谱线随温度呈现明显的规律性。

为了定量研究样品中缺陷态的种类和密度, 我们在微机上用经验拟合法^[5]将 ESR 谱逐条加以分解。按惯例, 对于含两种组分材料, 一般将谱线分解成两种基本成分的迭加。这里一种为锗成份, g 值约为 2.015, 另一种为碳成份, g 值约为 2.003; 然而对图 1 所示的 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 样品的 ESR 谱, 在分解过程中却发现了新的特点, 引起我们的兴趣, 因而进行了较为深入的分析研究。

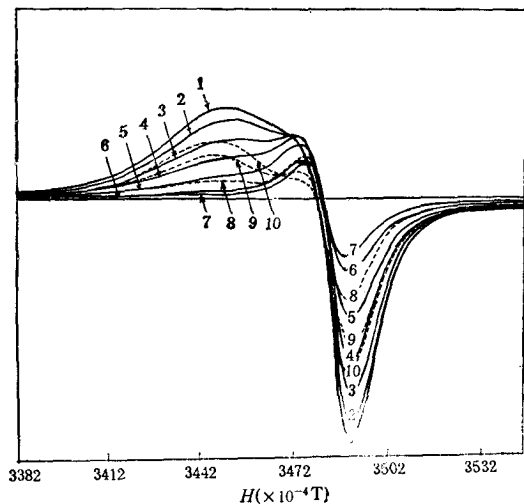


图 1 不同温度下测得的 ESR 谱 升温(实线): 1 为 20℃; 2 为 50℃; 3 为 100℃; 4 为 150℃; 5 为 200℃; 6 为 250℃; 7 为 270℃。降温(虚线): 8 为 200℃; 9 为 100℃; 10 为 20℃

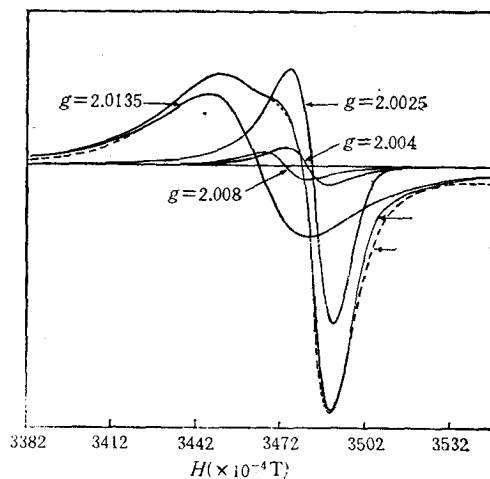


图 2 室温 ESR 谱分解得到的四个分量以及它们的拟合谱线 实线为拟合谱线; 虚线为实测谱线

1. 关于多组态分解的讨论

我们发现, 使用锗、碳两种基本成分, 无法满意地拟合全部谱线。我们用了四种基本

成分,即除了 $g = 2.0135$ 的锺信号和 $g = 2.0025$ 的碳信号以外,还用了 $g = 2.008$ 和 $g = 2.004$ 的两个分量,才得到理想的分解。图 2 为用四种成分分解的室温 ESR 谱。

从物理上讲,多种成分分解要比两种成分分解更合理。因为每种成分相应于样品微观结构中的一种未配对电子组态。对于非晶锺碳样品,锺悬挂键和碳悬挂键都不是单纯一种组态。锺悬挂键的近邻原子可以是三个锺,也可以是二锺一碳或其它组态,碳悬挂键亦如此。 g 值的大小(即吸收峰的中心值)主要取决于悬挂键电子所在的原子和周围环境,最近邻原子的排布对悬挂键电子轨道有极大影响。

根据文献[6]的计算方法,我们对中心原子(悬挂键所在的原子)分别为锺和碳,而最近邻原子逐个被异类原子取代的八种组态,分别作了计算,结果见表 1。

表 1 八种电子组态 g 值的计算结果

近邻原子 \ 中心原子	锺	碳
三个锺	2.0142	2.0028
二锺一碳	2.0091	2.0027
一锺二碳	2.0045	2.0026
三个碳	2.0040	2.0025

理论上较为完备的拟合,至少应包含这八种组态的贡献。由于碳悬挂键的四种组态 g 值相差甚少,吸收峰融合在一起,成为 $g = 2.0025$ 的一种成分;而锺悬挂键的后两组态(最近邻为两碳一锺和三个碳),也融合为一,致使分解结果为四个分量。

2. 关于非对称吸收峰的讨论

分解过程中发现, $g = 2.0025$ 的碳的成分,具有上、下不对称的 ESR 微分谱线型,将其积分,得到的 ESR 吸收峰也必然是左、右不对称的。因此,无论使用对称分布的 Gauss 型还是对称分布的 Lorentz 型,都无法使谱线拟合。

我们采用了左边为 Lorentz 型、右边为 Gauss 型的不对称吸收曲线:

$$Y(H) = \begin{cases} Y_0 \frac{W_1^2}{W_1^2 + (H - H_r)^2} & \text{当 } H \leq H_r, \\ Y_0 \exp \left[-\frac{\ln 2 (H - H_r)^2}{W_1^2} \right] & \text{当 } H > H_r, \end{cases}$$

式中 H 为磁场强度, H_r 为中心 g 值对应的共振磁场强度, W_1 和 W_2 分别为吸收峰半高处左右两侧的宽度。为了确定 W_1 和 W_2 的比值,我们根据多条谱线的典型特征,要求微商 dY/dH 曲线的上、下峰位 H_1 和 H_2 距 H_r 等距离,即

$$H_r - H_1 = H_2 - H_r.$$

由二次微商 $d^2Y/dH^2 = 0$, 可求出

$$H_r - H_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} W_1, \quad H_2 - H_r = \frac{1}{\sqrt{2 \ln 2}} W_2.$$

由此可知 $W_2 = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{3}} W_1 \approx 0.68 W_1$.

将 H_1 和 H_2 代回一次微商式,求得不对称 ESR 的上、下峰高分别为

$$A_1 = \frac{9}{8\sqrt{3}} \cdot \frac{Y_0}{W_1}, \quad A_2 = \sqrt{\frac{2\ln 2}{e}} \frac{Y_0}{W_2}.$$

由此得到 $A_2 = \frac{8}{3\sqrt{e}} A_1 \approx 1.62 A_1$.

图 3 示出我们采用的这种左 Lorentz 右 Gauss 的不对称吸收峰和 ESR 微商曲线. 为解释产生不对称吸收峰的成因,我们利用 Watkins^[7] 的三能级模型[图 4(a)]作

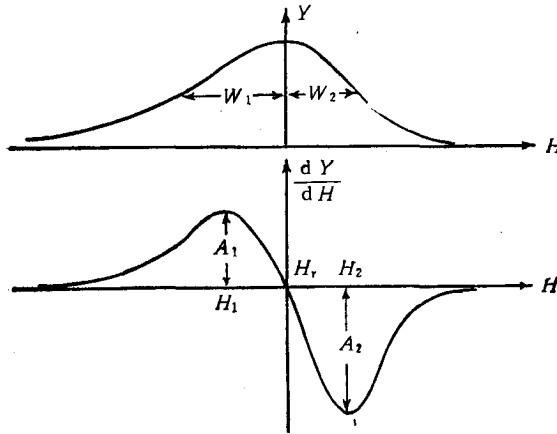


图 3 不对称 ESR 吸收峰(上)和微商曲线(下)

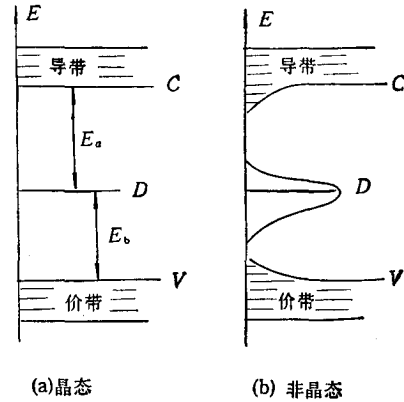


图 4 Watkins 的三能级模型 (a) 和非晶态能隙 (b)

定性讨论. E_b 和 E_a 分别表示由最高价带能级 V 跃迁到悬挂键电子能级 D 和由悬挂键电子能级 D 跃迁到最低导带能级 C 的能量,则 g 值为

$$g = g_0 + \frac{1}{3} (\Delta g_{\parallel} + 2\Delta g_{\perp}),$$

式中 $g_0 = 2.0023$, 为自由电子 g 值;

$$\Delta g_{\parallel} = 0; \quad \Delta g_{\perp} = \lambda \beta^2 \left(\frac{1+\gamma}{E_b} - \frac{1-\gamma}{E_a} \right),$$

式中 λ 为自旋轨道耦合常数, β 为 p 电子的分子轨道系数, γ 为考虑到电子的相关效应而作的修正. 公式表明, g 值来自两种跃迁的贡献,并且前者为正,后者为负.

对非晶态而言,即使同样的电子组态,由于局域环境相对于晶态的无序偏离,能隙中悬挂键电子能级将弥散在具有某种态密度分布的能量范围内,而价带和导带边也将呈现具有一定宽度的带尾态. 其结果, g 值呈现为一定范围的分布, ESR 信号则由晶态的吸收线展宽为非晶态的吸收峰[图 4(b)].

当隙态密度呈现不对称分布,比如低能侧宽、高能侧窄时, g 值向大于中心 g 值一方弥散的倾向增大,致使 ESR 吸收峰左边变宽,右边变窄. 另外,带尾态的不对称,比如价带尾宽于导带尾,也会导致 ESR 吸收峰左宽右窄,其微商曲线就是上峰宽而低,下峰窄而高的形状.

至于唯独 $g = 2.0025$ 的成分具有十分明显的不对称性,是由于这个分量来自碳悬

挂键,碳悬挂键的四种不同的近邻原子组态,其能级靠得很近,而它们出现在 $a\text{-Ge}_{0.85}\text{C}_{0.15}$ 中的几率又很不相同,迭加的结果,造成了能隙中不对称的隙态密度。

3. 关于膜中热平衡缺陷态的讨论

在原位 ESR 测试设备的高温谐振腔中,将 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜从室温 (20°C) 逐渐升温至 270°C ,随后又逐渐降至室温。在温度变化的全过程中,我们在 20°C , 50°C , 100°C , 150°C , 200°C , 250°C 和 270°C 分别测得瞬态 ESR 谱,再根据标准样品定标,求得各温度下样品内的自旋缺陷态浓度 n ,发现再次回到室温后,总的自旋缺陷态浓度由原先的 $8.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 降低到 $7.1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$,这是符合一般退火规律的。

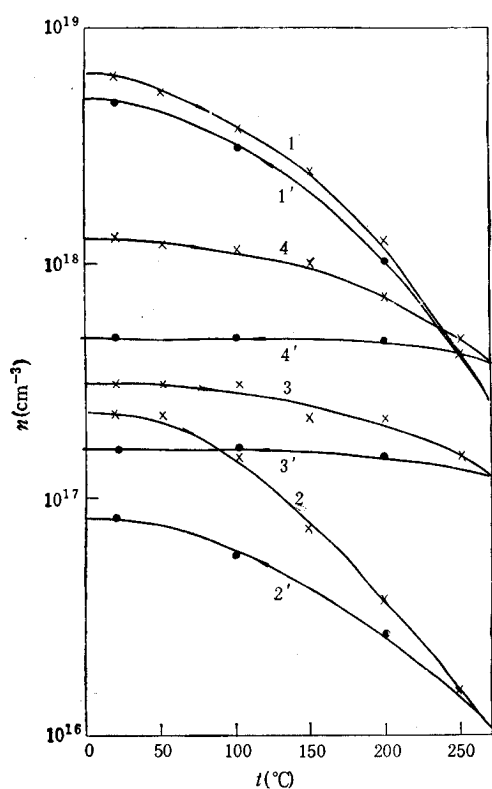


图5 解谱得到的四个分量 (1 为 $g = 2.0135$; 2 为 $g = 2.008$; 3 为 $g = 2.004$; 4 为 $g = 2.0025$) 的自旋缺陷态浓度随温度的变化 升温与降温见箭头所示; $\times$ 为升温; $\bullet$ 为降温

为分析不同自旋缺陷态的温度特性,我们将分解谱线所得的四个分量的缺陷态浓度随温度的变化示于图5。明显看到,随着温度升高,各组态的缺陷态浓度减小。这显然是由于热运动松动了晶格的应力,悬挂键电子部分地得到配对,缺陷态转化为其它非 ESR 激活的亚稳态,比如 Jackson 最近提出悬挂键与 H_2^* 亚稳态的互相转化^[8],从而减少了样品中的自旋缺陷态。值得注意的是,升温过程中,锗悬挂键缺陷态浓度急剧减小,变化十多倍,而碳悬挂键缺陷态浓度却变化不大;降温过程中,锗缺陷态浓度迅速回升,几乎恢复原来的水平,而碳缺陷态浓度却变化甚微,仍然维持在高温的水平。温度复原而状态不能复原的现象称为热滞。热滞对不同分量的明显差异,反映了锗悬挂键组态和碳悬挂键组态的不同性质。Ge—Ge 键比 C—C 键弱得多,容易被打断,也容易愈合,容易随温度发生组态变化。

此外,这里还涉及缺陷态的热平衡过程和热稳定性问题。按通常关于缺陷态热力学动态研究的办法,总是把样品从高温炉中迅速拿出来淬火,以图把高温的状态冻结下来,然后进行 ESR 测试分析。这样做的无法证明淬火样品的微观结构与高温炉中给定温度下样品的微观结构完全相同,何况淬火的方式和速度也难保证每次不变。原位 ESR 正好解决了这个问题,它测得的就是给定高温下样品微观结构的信息。

把样品视为一个热力学系统,系统平衡态是给定温度下各微观组态竞争的统计结果。不同组态热滞过程的差异表明,在不同温度下,系统偏爱不同的微观态。若将分解谱的

一、四两个分量缺陷态浓度的相对百分比作比较, 就可以发现, 当温度从 20℃ 变到 270℃ 时, 第一分量 (锗悬挂键组态) 由 77% 逐渐下降到 43%, 而第四分量 (碳悬挂键组态) 则由 16% 逐渐上升到 49%。这充分说明, 室温下的平衡态, 锗悬挂键组态为能量较低的亚稳态, 而高温 (270℃) 下, 碳悬挂键则变为能量较低的亚稳态。另外, 还要指出, 这种变化是不可逆的。由于非晶结构弛豫过程中有无穷多局域亚稳组态, 这些亚稳点的势谷深浅也各不相同, 比如锗悬挂键的局域亚稳缺陷态的势谷就比碳的势谷浅一些, 就造成了升温再降温后, 热滞的程度各不相同。对此问题的理论研究, 应属量子统计的课题, 不在此赘述。

作为结论, 我们指出, 原位 ESR 技术是研究非晶半导体材料中自旋缺陷态及其热力学动态行为的有效手段。研究表明, $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 膜中碳的自旋缺陷态具有较好的热稳定性。

- [1] R. Carius, F. Finger and W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids*, **97 & 98**(1987), 1067.
- [2] Chen Guanhuua, Zhang Fangqing, Zang Nanping and He Deyan, *Solar Energy Materials*, **12**(1985), 471.
- [3] J. Yang, R. Ross, R. Mohr and J. Fournier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **70**(1986), 475.
- [4] J. Shinar, H. S. Wu, R. Shinar and H. R. Shanks, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 808.
- [5] A. Morimoto, T. Kataoka and Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(1984), L812.
- [6] 于工、陈光华、苏玉成、张仿清, 物理学报, **39**(1990), 1441.
- [7] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **134**(1964), A1359.
- [8] W. B. Jackson, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 10257.

SPIN DEFECT STATES IN HYDROGENATED AMORPHOUS GERMANIUM-CARBON FILMS

CHEN GUANG-HUA YU GONG

ZHANG FANG-QING WU TIAN-XI

Department of Physics, Lanzhou University Lanzhou, 730001

(Received 17 October 1991)

ABSTRACT

Using in situ electron spin resonance (ESR) technique, we have studied the type, the density, the temperature dependence and the thermal dynamic behavior of defects in rf-reactively sputtered $a\text{-Ge}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ films. In the decomposition process of the ESR spectra, we found that the spectra have an asymmetrical component. Quantitative analysis of the component and the explanation of its origin are given.

PACC: 7630; 7280N; 7360