

# 活性反应蒸发制备氢化非晶硅的 稳态光电导和复合过程

郭 亨 群

(应用物理系)

## 摘 要

本文报告了用未掺杂和轻度磷掺杂的活性反应蒸发,制备氢化非晶硅的稳态光电导与温度及光强的依赖特性.在研究的样品中复合率由复合中心的陷获空穴对自由电子的俘获过程所限制.掺杂改变了定域态分布的形状,因而改变了光电导与光强关系的指数 $n$ .掺杂也改变了费米能级的定域态密度.轻度的磷掺杂可以使光电导增大.当磷掺杂使费米能级与导带扩展态距离小于0.52eV时光电导反而变小.

## 一、引 言

氢化非晶硅( $a\text{-Si:H}$ )作为一种廉价的高光敏材料,在太阳能电池、静电复印感光体等方面有着重要的应用.近年来,人们对辉光放电制备的 $a\text{-Si:H}$ <sup>[1-3]</sup>和溅射方法制备的 $a\text{-Si:H}$ <sup>[4,5]</sup>的光电导进行了研究,以探讨输运和复合的机制,但还没有对活性反应蒸发制备 $a\text{-Si:H}$ 的光电导作过报道.对非平衡载流子的复合过程至今仍然存在着分歧. Spear等人提出的模型<sup>[1]</sup>中有三组定域态是与复合相联系的,复合途径包括了电子在这三组定域态之间的跃迁;而Rose提出的模型<sup>[6]</sup>忽略了定域态之间的跃迁,并在连续分布的定域态中引入“分界能级”以区分浅陷阱和深复合中心.

本文研究了未掺杂的和轻度磷掺杂的活性反应蒸发 $a\text{-Si:H}$ 的光电导与光强的关系及光电导与温度的关系,应用Taylor等人在Rose模型基础上提出的光电导理论<sup>[7]</sup>解释实验结果,讨论了活性反应蒸发 $a\text{-Si:H}$ 的主要复合机制,并得到掺杂浓度变化时定域态分布形状及费米能级的定域态密度变化的信息.

## 二、实验方法和结果

活性反应蒸发制备 $a\text{-Si:H}$ 的具体过程已另文介绍<sup>[8]</sup>.实验中采用高纯的本征单晶硅锭作蒸发材料,用7059玻璃作基底,制得薄膜厚度为0.7 $\mu\text{m}$ .在制备未掺杂的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜时,

本文1987年7月8日收到.

采用了纯净的干燥的氢气。为了制备磷掺杂的 $a-Si:H$ 薄膜,用自动比率控制器来调整磷烷和氢气的比率。光电导测量用的共面型铝电极是通过不锈钢的掩模蒸镀到 $a-Si:H$ 薄膜上的,电极宽为1 cm,间距为1 mm。

测量系统如图1所示,实验样品装在一个可以改变温度(200–500K)的真空系统内。在开始测量前所有的样品都在200℃退火3h,然后冷却到室温,接着再在200℃退火1h,这样热处理有利于稳定薄膜的特性。暗电流及光电流与温度的关系是用Keithley619型数字电流计在Commodore微型机的控制下进行自动测量和记录的。测试场强为 $4 \times 10^2 V \cdot cm^{-1}$ 。光源采用波长为546nm的单色光,光强由光源内的调压器进行调整。在活性反应蒸发 $a-Si:H$ 中,没有观察到Stabler-Wronski效应,即没有曝光引起的光电导和暗电导的下降<sup>[8]</sup>。

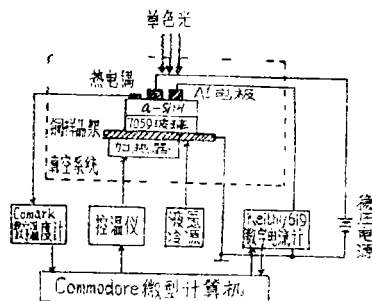


图1 样品与测量系统

图2表示未掺杂的 $a-Si:H$ 样品(a)在两种不同的入射光子通量条件下稳态光电导与温度的关系,图中标有 $\sigma_d$ 的直线表示暗电导与温度的关系。在高温区光电导曲线上出现一个峰,与光电导最大值相对应的温度为 $T_{max}$ 。在 $T > T_{max}$ 的区域光电导随着温度的降低而增大,反之在 $T < T_{max}$ 的区域光电导随着温度的降低而变小。光电导的这个总的特征与辉光放电 $a-Si:H$ <sup>[1]</sup>和硫属玻璃<sup>[9]</sup>的实验结果很相似。

为了研究光电导随掺杂浓度的变化,通过改变制备样品时混合气体中磷烷和氢气的比率得到掺杂浓度不同的样品(b)、(c)、(d)和(e)。样品(b)是在磷烷与氢气比率为0.1%的混合气体中制备的,其稳态光电导及暗电导随温度的变化如图3所示。

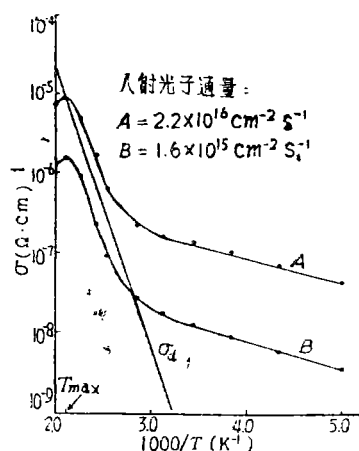


图2 未掺杂样品(a)稳态光电导和暗电导与温度的关系

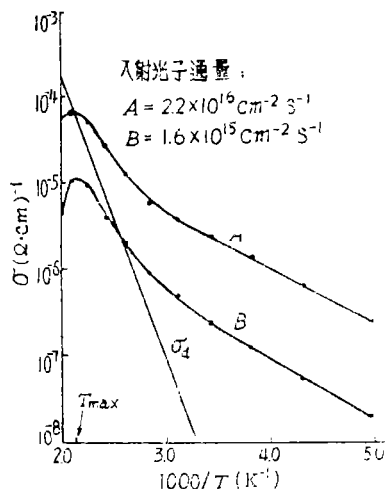


图3 轻掺杂样品(b)稳态光电导和暗电导与温度的关系

掺杂浓度变化时,样品的无光照时费米能级在带隙中的位置随之变化.实验中通过测量暗电导随温度的变化确定电导激活能,得到导带扩展态和定域态分界能量 $E_c$ 与费米能级 $E_f$ 之间的距离 $E_c - E_f$ 的近似值<sup>[10]</sup>.图4给出光电导与 $E_c - E_f$ 的关系,可以看出轻度的磷掺杂使光电导很快提高一至二个数量级,当磷掺杂使得 $E_c - E_f$ 小于0.52eV时,光电导反而变小.

实验结果表明光电导 $\sigma_{ph}$ 与入射光子通量 $F$ 的关系为 $\sigma_{ph} \propto F^\gamma$ ,式中 $\gamma$ 是光电导与光强关系的指数.图5给出 $\gamma$ 与 $E_c - E_f$ 的关系,未掺杂的样品(a)的 $\gamma$ 为0.85,随着掺杂浓度的增加, $\gamma$ 逐渐减少到0.73.图6表示样品(a)中 $\gamma$ 与温度的关系, $\gamma$ 随温度的降低而增大,在低温时 $\gamma$ 趋向于0.95.

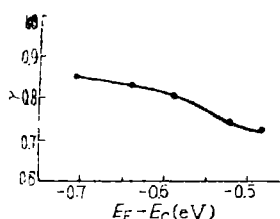


图5 温度为300K时光电导与光强关系的指数 $\gamma$ 与平衡费米能级位置的关系

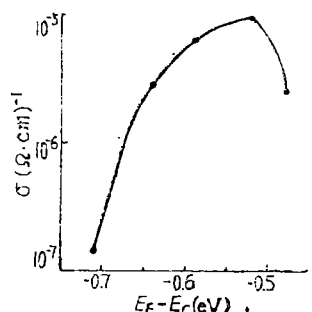


图4 温度为300K、入射光子通量为 $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 条件下光电导与平衡费米能级位置的关系

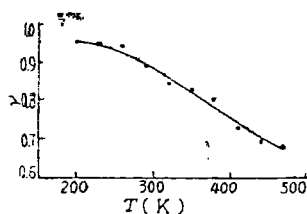


图6 样品(a)光电导与光强关系的指数 $\gamma$ 与温度的关系

### 三、讨 论

Anderson和Spear最早研究了磷掺杂的 $a\text{-Si:H}$ 的光电导<sup>[2]</sup>,他们把由于掺杂 $\gamma$ 从1.0很快减少到0.5的现象解释为从单分子复合过程转变为双分子复合过程,并假设掺杂不改变带隙定域态密度,但是他们的模型不能解释在本实验中和其它光电导实验中经常得到的介于1.0和0.5之间的 $\gamma$ 值<sup>[3, 5, 10]</sup>.Rose提出的光电导模型<sup>[6]</sup>中假设带隙定域态成指数函数分布,他认为复合机制是自由电子和陷获空穴的复合,并通过半定量分析解释 $\gamma$ 值介于1.0和0.5之间的情况.

Taylor等人在Rose模型基础上提出描述包含任意带隙定域态分布的非晶态材料的光电导的一般方程式<sup>[7]</sup>.对于带隙中所有定域态对电子的俘获截面 $\sigma_n$ 和对空穴的俘获截面 $\sigma_p$ ,分别为常数的情况,Taylor等人得到在稳态条件下复合产生方程式为

$$U = G = V\sigma_n\sigma_p \frac{np}{\sigma_n n + \sigma_p p} \int_{E_t}^{E_{tn}} N(E) dE. \quad (1)$$

稳态条件下的电荷中性条件为

$$\sigma_n n \int_{E_f}^{E_{tn}} N(E) dE = \sigma_p p \int_{E_{tp}}^{E_f} N(E) dE, \quad (2)$$

式中 $V$ 为电子平均热运动速度, $U$ 为电子空穴对净复合率, $G$ 为电子空穴对的产生率,而 $N(E)$ 为能量 $E$ 处定域态密度,电子陷阱准费米能级 $E_{tn}$ 和空穴陷阱准费米能级 $E_{tp}$ 分别由下面两式定义

$$E_{tn} = E_f + KT \ln \left( \frac{\sigma_p p + \sigma_n n}{\sigma_n n_0} \right), \quad (3)$$

$$E_{tp} = E_f - KT \ln \left( \frac{\sigma_n n + \sigma_p p}{\sigma_p p_0} \right), \quad (4)$$

式中 $n_0$ 和 $p_0$ 是无光照时自由电子和自由空穴的密度,而 $n$ 和 $p$ 分别为光照条件下自由电子和自由空穴的密度.图7表示电子陷阱准费米能级 $E_{tn}$ 和空穴陷阱准费米能级 $E_{tp}$ 在带隙中的位置.图7中 $E_f$ 是费米能级, $E_c$ 是导带扩展态的底部, $E_v$ 是价带扩展态的顶部, $E_g$ 表示由光吸收实验得到的带隙宽度.

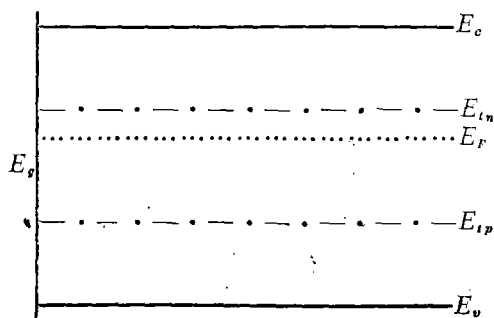


图7 电子陷阱准费米能级 $E_{tn}$ 和空穴陷阱准费米能级 $E_{tp}$ 在带隙中位置示意图

将式(2)代入式(1)可得到如下表达式

$$U = G = V \sigma_n n \int_{E_f}^{E_{tn}} N(E) dE = V \sigma_p p \int_{E_{tp}}^{E_f} N(E) dE, \quad (5)$$

而 $G$ 正比于单位体积吸收的光子通量<sup>[3]</sup>,

$$G = \eta F (1 - R) (1 - \exp(-\alpha d)) / d, \quad (6)$$

式中 $\alpha$ 是光吸收系数, $R$ 是薄膜的反射率, $d$ 是薄膜的厚度, $\eta$ 是量子效率,对 $a\text{-Si:H}$ 可取 $\eta = 100\%$ <sup>[3]</sup>, $G$ 通过式(6)由实验数据确定.

下面用Taylor等人的光电导理论对实验结果进行讨论.

**1. 光生载流子的复合机制** 对于未掺杂的 $a\text{-Si:H}$ 样品(a),  $E_c - E_f$ 为0.71eV,由光吸收实验得到带隙宽度为1.56eV,所以样品的平衡费米能级 $E_f$ 位于带隙中心偏上的位置,该样品的电导是 $n$ 型的.活性反应蒸发 $a\text{-Si:H}$ 的场效应迁移率的实验<sup>[8]</sup>证明了自由电子的迁移率 $\mu_n$ 远大于自由空穴的迁移率 $\mu_p$ ,对实验中未掺杂的和磷掺杂的样品,光电流主要由自由电子载运,光电导可表示为

$$\sigma_{ph} = q \mu_n (n - n_0), \quad (7)$$

$q$ 为电子电量, $\mu_n$ 可取为 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[3]</sup>.根据Street的研究<sup>[11]</sup>, $a\text{-Si:H}$ 的对空穴的俘获截面 $\sigma_p$ 约为对电子的俘获截面 $\sigma_n$ 的3倍,可以合理地假设 $\sigma_p p \ll \sigma_n n$ ,式(3)可以写成

$$E_{tn} = E_f + KT \ln \frac{n}{n_0}, \quad (8)$$

同时式(2)可以写成

$$\int_{E_f}^{E_{tn}} N(E) dE = - \frac{\sigma_p p}{\sigma_n n + \sigma_p p} \int_{E_{tp}}^{E_f} N(E) dE. \quad (9)$$

根据Taylor等人的理论<sup>[7]</sup>, 上式右边积分前面的因子表示 $E_{in}$ 与 $E_F$ 间能级的空穴占有率, 所以 $\int_{E_F}^{E_{in}} N(E)dE$ 等于 $E_{in}$ 与 $E_F$ 之间陷获的空穴密度. 式(5)表明复合率和自由电子密度成正比, 也和 $E_{in}$ 与 $E_F$ 之间陷获的空穴密度成正比, 因此复合率由复合中心的陷获空穴对自由电子的俘获过程所限制, 与Rose提出的复合机制<sup>[6]</sup>是一致的. 式(5)、(7)还表明光电导和定域态分布的形状、费米能级的定域态密度以及 $E_{in}$ 与 $E_F$ 之间的相对距离有密切的关系, 通过对光电导的研究, 可以得到 $E_{in}$ 与 $E_F$ 之间定域态分布的信息.

**2. 光电导和光强的关系.** 活性反应蒸发 $\alpha$ -Si:H的空间电荷限制电流(SCLC)实验<sup>[8]</sup>表明, 对实验中的样品, 费米能级附近的定域态分布满足指数函数关系

$$N(E) = N(E_F) \exp\left(-\frac{E - E_F}{KT_c}\right), \quad (10)$$

式中 $T_c$ 是描写定域态分布形状的特征温度, 而 $N(E_F)$ 为费米能级的定域态密度, 当 $n \gg n_0$ 时, 由式(5)、(8)、(10)可得

$$n = n_0 \frac{T}{T_c + T} \left( -\frac{G}{KT_c V \sigma_n N(E_F)} \right)^{\frac{T_c}{T_c + T}} \quad (11)$$

与关系式 $\sigma_{ph} = q \mu_n (n - n_0) \propto F^\gamma$ 比较可以看出, 当 $n \gg n_0$ 时

$$\gamma = \frac{T_c}{T_c + T}, \quad (12)$$

式(12)与实验中 $\gamma$ 随着 $T$ 的减少而增大的结果相一致. 当光强增大时,  $E_{in}$ 向导带移动, 使连续分布的定域态中的一些浅陷阱转化为复合中心, 增加了复合中心的数目, 因而光电导随光强的变化是亚线性的, 光电导与光强关系的指数 $\gamma$ 取决于 $E_{in}$ 与 $E_F$ 间定域态分布形状. 根据Furukawa等人对未掺杂和磷掺杂的 $\alpha$ -Si:H的特征温度 $T_c$ 的研究<sup>[10]</sup>, 掺杂改变了定域态分布的形状, 因而改变了 $T_c$ , 随着掺杂浓度的增加 $T_c$ 变小, 所以 $\gamma$ 逐渐变小, 而复合机制并没有改变. 根据式(12)可以由 $\gamma$ 的实验值求出相应的 $T_c$ 值, 得到各样品定域态分布形状的信息. 对未掺杂的样品(a),  $T_c = 1700\text{K}$ ; 对轻掺杂样品(b), 有 $T_c = 1460\text{K}$ , 对相同样品的SCLC实验得到的实验结果 $T_c = 1500\text{K}$ <sup>[8]</sup>与之一致.

**3. 光电导和温度的关系** 从式(5)可以看出, 光电导主要由准费米能级 $E_{in}$ 的位置控制. 根据式(8), 降低温度和增大光强都同样使 $n/n_0$ 增大, 因而使 $E_{in}$ 向导带移动, 增大了复合中心的数目. 在一定的光强下, 降低温度使 $\int_{E_F}^{E_{in}} N(E)dE$ 增大, 光电导变小, 这就是稳态光电导与温度关系曲线上 $T < T_{\max}$ 区域的特征. 在 $T > T_{\max}$ 区域, 光电导小于暗电导, 光生载流子的数目少于平衡载流子的数目, 这个区域复合的机制是自由电子和热激发空穴的复合<sup>[8]</sup>, 而热激发空穴的数量随着温度的升高而增加, 并与光强无关, 所以光电导随着温度的升高而变小, 光电导与光强的关系为线性关系.

**4. 光电导和掺杂浓度的关系** 由光电导与 $E_{in} - E_F$ 的关系曲线, 可看出随着掺杂浓度的增加, 光电导增大, 并在 $E_{in} - E_F = 0.52\text{eV}$ 处达到最大值, 进一步掺杂使光电导减少. 由入射光子通量 $F$ , 室温下的光电导 $\sigma_{ph}$ 、暗电导 $\sigma_d$ 及 $\gamma$ 的实验值, 通过式(6)、(11)可以得到 $V \sigma_n N(E_F)$ 的乘积. 对于未掺杂的样品(a),  $V \sigma_n N(E_F) = 5 \times 10^8 \text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$ ,  $V \sigma_n N(E_F)$ 先随着掺杂浓度的增加而逐渐减少, 对样品(d),  $E_{in} - E_F = 0.52\text{eV}$ ,  $V \sigma_n N(E_F) = 1.35 \times 10^7 \text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$ .

但对于进一步掺杂得到的样品(c),  $E_c - E_f = 0.48\text{eV}$ ,  $V\sigma_n N(E_f) = 7.5 \times 10^7 \text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$ , 而相应于  $E = E_c - 0.48\text{eV}$ , 样品(d)的  $V\sigma_n N(E)$  的值为  $2.25 \times 10^7 \text{s}^{-1} \text{eV}^{-1}$ , 如果假设对电子的俘获截面  $\sigma_n$  不因掺杂而改变, 显然进一步掺杂增加了定域态密度, 因而  $\int_{E_f}^{E_{in}} N(E) dE$  值增大, 使得光电导反而减少. 与Anderson等人的掺杂不改变带隙定域态密度的假设<sup>[2]</sup>相反, 随着掺杂浓度的增加, 不仅费米能级逐渐移向导带, 而且费米能级的定域态密度先减少而后增加, 在  $E_c - E_f = 0.52\text{eV}$  处  $N(E_f)$  有最小值, 这时光电导相应地达到最大值. Arene等人对溅射方法制备  $\alpha\text{-Si:H}$  的研究<sup>[5]</sup> 也发现  $V\sigma_n N(E_f)$  值随着掺杂而先减少后增加. Fritzsche指出<sup>[12]</sup>, 光吸收阈的实验和光子能量  $h\nu \sim 0.5\text{eV}$  的光电导实验证明了  $n$  型  $\alpha\text{-Si:H}$  样品的定域态密度  $N(E)$  在距离  $E_c$  为  $0.9 - 0.5\text{eV}$  之间是减少的, 与上面的分析结果一致.

#### 四、结 论

未掺杂的和轻度磷掺杂的活性反应蒸发制备  $\alpha\text{-Si:H}$  的主要复合机制是自由电子和陷获空穴的复合. 降低温度和增大光强都使准费米能级  $E_{fn}$  和  $E_{fp}$  分别向导带和价带移动, 增加了复合中心的数目. 掺杂改变了定域态分布的形状, 因而改变了光电导与光强关系的指数  $\gamma$ . 掺杂也明显改变了费米能级的定域态密度, 轻度的磷掺杂可以使光电导增大, 当磷掺杂使  $E_c - E_f$  小于  $0.52\text{eV}$  时光电导减少.

本实验是作者在伦敦大学帝国理工学院电材料研究室进行的, 感谢 J. C. Anderson 教授的指导.

#### 参 考 文 献

- [1] Spear, W.E., Loveland, R.J. and Al-Sharbaty, A., J. Non-Crystalline Solids, 15, (1974), 410.
- [2] Anderson, D.A., Spear, W.E., Phil. Mag., 36, (1977), 695.
- [3] Wronski, C.R. and Daniel, R.E., Phys. Rev., B23, (1981), 794.
- [4] Paul, W. and Anderson, D.A., Solar Energy Materials, 5, (1981), 229.
- [5] Arene E. and Baixeras, J., Phys. Rev., B 30, (1984), 2016.
- [6] Rose, A., Concepts in Photoconductivity and Allied problems, Interscience, New York, (1963).
- [7] Taylor, G.W. and Simmons, J.G., J. Non-Crystalline Solids, 8~10, (1972), 940.
- [8] Anderson, J.C., Biswas, S. and Guo, H., J. Appl. Phys., 61, (1987), 604.
- [9] Mott, N.F. and Davis, E.A., Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford, (1979), 259.
- [10] Furukawa, S. and Matsumoto, N., Phys. Rev., B27, (1983), 4955.
- [11] Street, R.A., Phil. Mag., B49, (1984), L15.
- [12] Fritzsche, H., J. Non-Crystalline Solids, 77~78, (1985), 273.

## Steady-state Photoconductivity and Recombination of

## Amorphous Si:H Prepared by Reactive Evaporation

Guo Hengqun

## Abstract

For an undoped and slight phosphorus doped hydrogenated amorphous silicon ( $a$ -Si:H) film prepared by activated reactive evaporation, this paper points out the dependence of its photoconductivity on temperature and light intensity.

In all of the investigated samples, the recombination rate is limited by the free-electron capturing of trapping holes in recombination centers.

Phosphorus doping alters the profile of localized-state distribution and thus alters the dependence factor  $\gamma$  of photoconductivity on light intensity.

Doping also alters significantly the localized states density at Fermi level. Photoconductivity increases as a result of slight phosphorus doping, and it decreases as soon as phosphorus is heavily doped to make  $E_c - E_f$  smaller than 0.52 eV.