

# 射频溅射a-Si:H薄膜的光诱导Si—H键

章佩娴 朱琼瑞

(物理学系)

## 摘 要

本文报告射频溅射非掺杂a-Si:H薄膜的一个新效应——光诱导Si—H键变化。在长时间强光照后,样品的红外振动光谱中Si—H键三个振动模( $600\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{cm}^{-1}$ ,  $2000\text{cm}^{-1}$ )的积分强度同时按相同的比例显著增强,变化达34%。光诱导Si—H键变化可以通过热退火得到恢复。

样品的光诱导电导率和自旋信号的变化也进行了测量,发现Si—H键积分强度随光照时间的变化规律与光诱导电导率的变化规律相似。

本文提出一个简单的模型对此现象作出定性的解释。

## 一、引 言

Staebler和Wronski前几年发现非掺杂a-Si:H样品在长时间强光照以后会引起光、暗电导率降低,而在 $150^\circ\text{C}$ 以上的温度下退火能得到恢复,这种现象称为Staebler-Wronski效应<sup>(1)(2)</sup>。以后Paukove和Berkeyheiser<sup>(3)</sup>又发现强光照会诱导a-Si:H样品的光致发光光谱改变—1.2eV的主峰减少10%,0.8eV的峰值增加约100%。接着Dersch等<sup>(4)</sup>又发现光照同样引起样品自旋共振信号大小改变(光诱导悬挂键)。所有这些光诱导变化都可通过退火而恢复。

由于a-Si:H材料存在这样一种亚稳状态,致使材料的测量及应用受到很大限制。有关光诱导效应的机理,目前各个作者的看法还很不相同,基本上仍然是一个尚待解决的难题,因此对该效应继续作研究是很有必要的。

本文报告了我们最近对射频溅射非掺杂a-Si:H薄膜的光诱导红外振动光谱的实验,发现光照也诱导Si—H键,关于这方面还未见有人报导过,它的发现对于了解光诱导效应的机理和非晶态硅本身的结构都有一定的帮助。

## 二、实 验

样品是在氢和氩混合气体的气氛中作反应溅射制备的,  $P_{\text{H}}/(P_{\text{H}} + P_{\text{Ar}}) \sim 33\%$  (其中 $P_{\text{H}}$ 为氢气的分压强,  $P_{\text{Ar}}$ 为氩气的分压强), 样品厚度为 $2.1\mu\text{m}$ , 淀积时衬底温度为

本文1982年11月收到。

250℃, 衬底是P型高阻(几百欧姆·厘米)双面抛光单晶硅片(作红外测量)、石英片(作电导率测量)及铝箔(作电子自旋共振测量)。电导率测量在低真空中进行。

实验所采用的光源是卤钨灯, 样品表面接受的功率为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 。实验证明, 用波长在 $6000\text{Å}$ — $9000\text{Å}$ 范围的光源照射, 所得实验结果与采用白光时差别不大, 因此本实验采用白光照射。

### 三、结果与讨论

图1(a)、(b)、(c)是第I组样品光照前及光照三小时后的红外振动光谱的三个振动模( $600\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{cm}^{-1}$ ,  $2000\text{cm}^{-1}$ ), 三个图中的曲线a都是光照前的, 曲线b为光照三小时后的, 曲线c则是光照三个小时后在真空中 $190^\circ\text{C}$ 下退火30分钟后得到的。为了便于比较, 三个图的垂直坐标都已归一化。仿照M.H.Brodsky等<sup>[6]</sup>提出的方法(把透射光谱换算成为吸收光谱后再进行积分, 但没有乘上他们提出的常数), 计算得出图中三个振动模式的积分强度都改变34%。(第I组样品包括红外测量、电导率测量、电子自旋共振测量等三种样品作为一组同时制备, 下面称该组样品为“样品I”。同样, “样品II”是属于第II组的样品。)

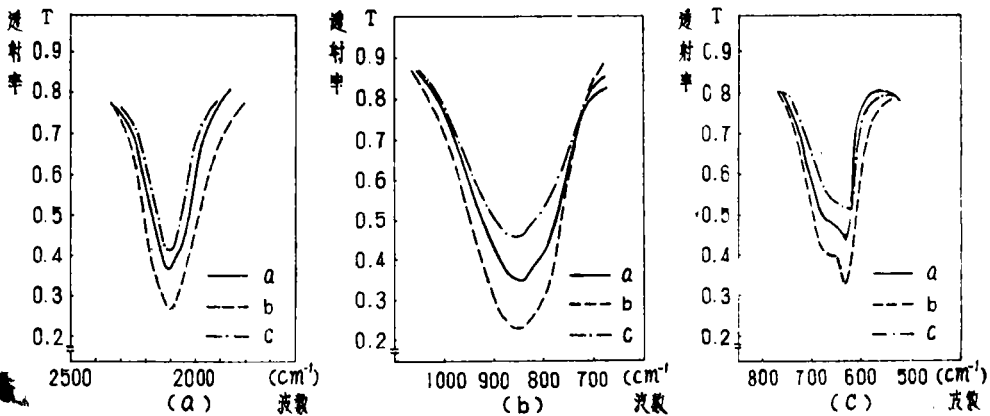


图1 样品I红外光谱的三个模式

图2是样品I的Si—H键振动积分强度( $2000\text{cm}^{-1}$ )随光照时间的变化关系。图3是样品I、II的光电导率(图中曲线I'及II')和暗电导率(图中曲线I、II)随光照时间的变化。从图2、3可看出, a-Si:H样品Si—H键振动积分强度随光照时间变化规律与暗电导率随时间变化规律相似, 例如有的样品(如样品II)在光照一段时间后, 暗电导率不会继续下降, 反而有所恢复(图2的暗电导率曲线II向上弯曲部分); 相应地, 该样品的Si—H键积分强度在光照一段时间以后也不再继续增大且略有下降(图2中曲线的后半段)。而另外一些样品则两者都没有这种现象。

对样品I作了电子自旋共振的测量, 样品的光照时间也为三小时(即电导率变化达到最大值的时间)。从光照前后样品的电子自旋共振信号大小计算得出自旋密度从光照前的 $0.86 \times 10^{18}\text{Spin}\cdot\text{cm}^{-3}$ 变到光照后的 $0.32 \times 10^{18}\text{Spin}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

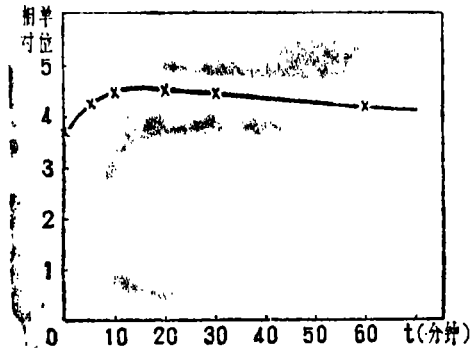


图2 样品I的Si-H键积分强度  
(2000cm<sup>-1</sup>)随光照时间的变化关系

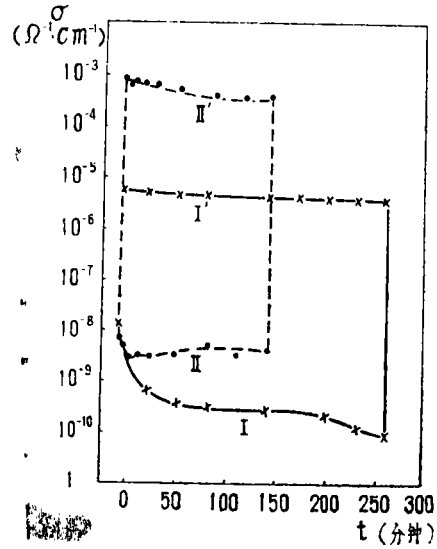


图3 样品I、II的光、暗电导率随光照时间的变化关系

以上光照后的样品在温度190℃下真空及黑暗中退火30分钟，光诱导Si-H键的变化得到恢复。图1示出退火后的红外振动光谱(曲线c)。

从以上实验结果看出，三个振动模式在光照前后强度同时按相同比例变化，而峰的形状并没有明显改变。这说明样品并不明显发生Si-H键结构的转变(例如从SiH<sub>n</sub>转换为SiH等或相反的过程)。因而不能认为光照引起氢原子从一个激活中心向另一个激活中心转移。也不能认为光照引起样品在红外激活的氢中心附近产生新的缺陷，从而造成Si-H振子振动强度的改变<sup>(6)</sup>。因为这种变化应该有选择性，而不是三个振动模式同时按相同比例增加。

可能的机构是光照打断a-Si:H中的Si-Si弱键的结果。由于非晶材料并不是均匀的无序结构，而是一种不均匀的无序状态。它可以是无序网络与“微晶粒”的混合物，因此存在许多晶粒间隙及空洞。这些晶粒间隙、空洞或“微晶粒”的表面存在很多结构缺陷，例如“双空位”——即两个相邻的悬挂键耦合成为一种Si-Si弱键，如图4的A。或当两个悬挂键分开不太远时，也能耦合而成一个“弱键”，如图4的B。这类弱键结构早已由Lee和Corbett<sup>(6)</sup>提出过，虽然他们是针对受辐射损伤的晶态硅提出的，但在非晶态材料中同样也存在这类缺陷结构，这已普遍为人们所接受。这些由悬挂键所形成的弱键不是顺磁的，对电子自旋共振信号并没有贡献；只有当它们失去一个电子(俘获一个空穴)成为带正电的中心或俘获一个电子成为带负电子的中心时，才是顺磁的，对电子自旋共振信号才有贡献。在光的诱导下，弱键被打断，这时晶格发生松弛，晶粒间隙中未成键的氢原子(它们对红外不激活)或其它对红外不激活的弱氢键的氢原子会扩散过来与Si-Si弱键中的悬挂键

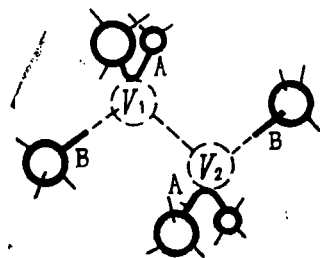


图4 a-Si:H材料中可能存在的弱Si-Si键形式

外不激活)或其它对红外不激活的弱氢键的氢原子会扩散过来与Si-Si弱键中的悬挂键

结合(相当于俘获一个电子),成为对红外激活的Si—H键。由于光诱导一次产生两个悬挂键,这两个悬挂键不一定同时都与氢原子结合。如果一个弱Si—Si键只结合一个氢原子,则这个缺陷中心变成顺磁的,从而对电子自旋共振信号有贡献。这就是光照既使自旋信号加强也使红外振动光谱积分强度增加的一种可能的解释。

### 参 考 文 献

- [1] Staebler, D.L. and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Letter*, 31(1977), 292.
- [2] Staebler, D.L. and C.R. Wronski, *J. Appl. Phys.*, 51(1980), 3262.
- [3] J. I. Pankove and J. E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Letter*, 37(1980), 705.
- [4] H. Dersch, J. Stuke and J. Beicher, *Appl. Phys. Letter*, 38(1981), 456.
- [5] M. H. Brodsky et al., *Phys. Rev. B*, 16 (1977), 5, 3556.
- [6] M. H. Brodsky, *Amorphous Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1979, P. 210.

## The Light-Induced Si—H Bond in rf. Sputtered a-Si:H.

Zhang Peixian      Zhu Qiongrui

### Abstract

In this paper, we report a new effect of prolonged illumination on hydrogenated amorphous silicon—the light-induced Si-H bond changes in rf. sputtered a-Si:H. After long and intensive illumination, the integrated strength of three vibrational modes of Si-H bond in IR absorption spectrum (at 2000, 800 and 600  $\text{cm}^{-1}$ ) were enhanced significantly in a same proportion (about 34%). As in the case of other light-induced effects, these light-induced Si-H bond changes could be reversed by thermal annealing (190°C, 30 min).

The changes of conductivity and SER signal have been also measured after illumination. It was found that the change behavior of Si-H bond integrated strength with illuminative time similar to that of conductivity.

A simple model is suggested to explain these effects.