

As-Se 非晶态半导体的结构弛豫对光电导光强关系及瞬态过程的影响

陈 玲 莉 闵 嗣 桂

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1986年8月26日收到

本文研究了 As-Se 非晶态半导体光电导与光强的关系, 及光电导瞬态过程。发现瞬态光电导具有前冲、峰值; 并且 σ_{ph} 与 G 的关系有非线性等反常现象。作者用 As-Se 非晶态半导体的结构弛豫与缺陷组态间的关系进行分析, 解释了实验结果。

一、引言

非晶态材料的一个固有特性就是结构的多重亚稳态。它取决于材料制备条件及性能测试条件。反映在非晶态半导体光电材料中, 就会影响光电性能。实质是结构的多重亚稳定性, 导致原子组态的结构弛豫, 从而影响光电参数。这种结构弛豫往往给数据分析带来困难。目前理论分析基于实验结果, 提出的模型仅仅适应各自的实验对象。

研究非晶半导体光电导-光强 (σ_{ph} - G) 关系可获得材料中带隙态的信息, 光电导的瞬态测试也能较为完整地描述光电导中电子的产生、输运过程。本文以硫系非晶态半导体为对象, 研究了材料的 σ_{ph} - G 关系。除服从 $\sigma_{ph} \propto G^r$ 外, 还发现 $\ln \sigma_{ph} - \ln G$ 有非线性现象。瞬态光电导实验中还存在反常的响应曲线。根据理论分析和实验结果, 本文引入材料的结构弛豫及缺陷组态变化这一概念, 说明非晶态硫系半导体的电子输运过程。

二、实 验

样品是用 5 N 纯原料熔成玻璃, 再溅射到预刻有梳状电极的基版上制成。样品室真空度为 10^{-3} 托, 可从 100—200°C 变温, 光强从 10^{10} — 2×10^{19} 光子/ cm^2 可调。三种样品组份是 $\text{As}_{24}\text{Se}_{76}$ 、 $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ 、 $\text{As}_{56}\text{Se}_{44}$ 。实验装置方框图见图 1。测试回路的响应时间小于被测样品的响应时间, 测试范围满足线性要求。三种组分的光电导-光强关系见图 2。由图可见, 随光强 G 变化, $\sigma_{ph} \propto G^r$ 关系在高光强区出现 $\sigma_{ph} \propto G^{r+\Delta r}$ ($\Delta r > 0$)。根据非晶态半导体理论, 光电导服从 $\sigma_{ph} \propto G^r$ 规律^[1], 其中 r 值反映带隙分布形状特性。实验表明 As-Se 系统半导体的光致结构变化使得这种规律出现偏差。由图可见 Δr 随光强增加略有增大, 而且



图 1 σ_{ph} - G 和瞬态测试系统

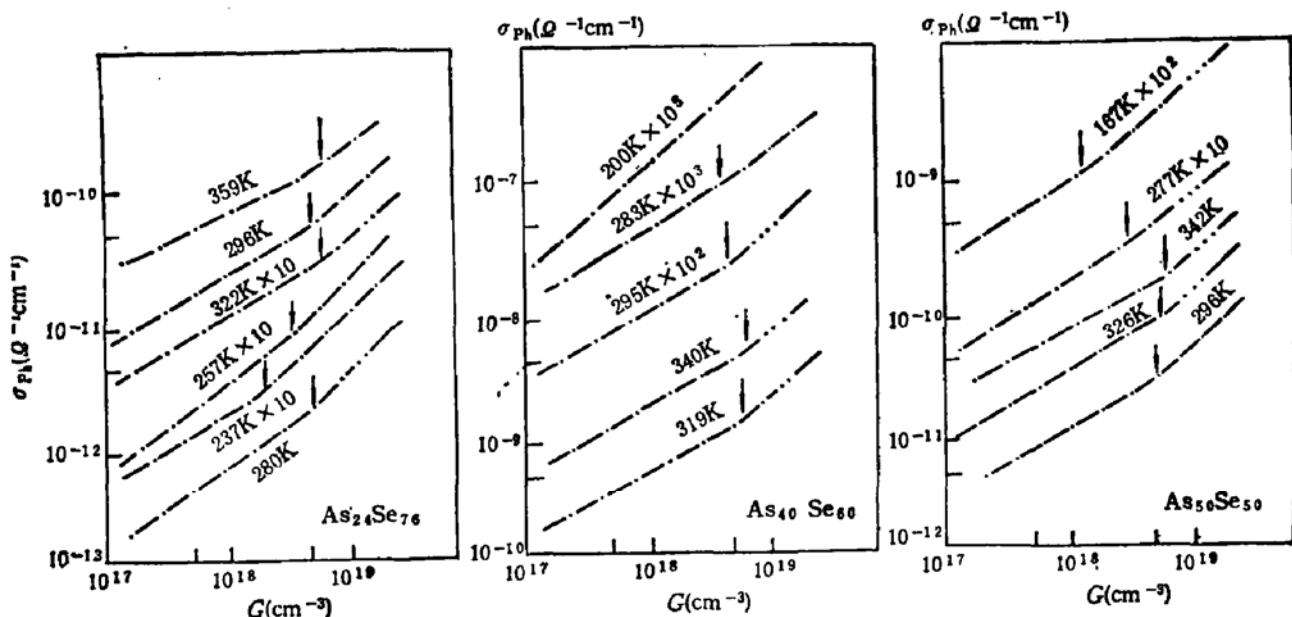
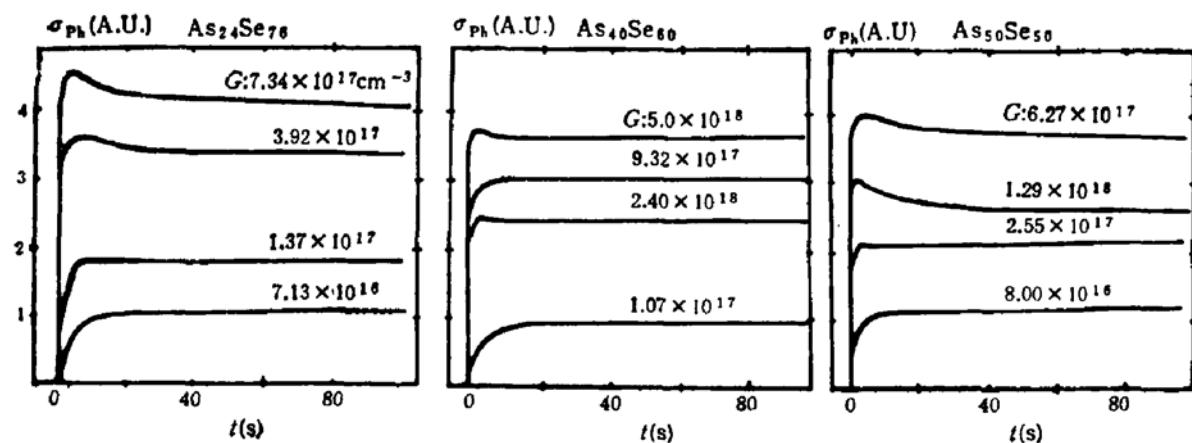
图2 三种组份 $\ln\sigma_{ph}$ - $\ln G$ 实验曲线

图3 三种组份在不同光强下的瞬态响应曲线

两区域变化的拐点, 依赖于组份和温度。

在 σ_{ph} - G 关系中, 随同温度增加, 拐点移向高光强。某些组份在低温时, 拐点逐渐消失(图2)。

图3表明, 光电导瞬态响应随光强增大, 反常光电导峰值 σ_{ph} 增大, 峰值时间 t_p 减小。

三、讨 论

由 σ_{ph} - G 及瞬态光电导实验可知:

1. 负相关能变价时(VAP)模型^[2]指出, 在硫系非晶态半导体中, 存在大量荷电缺陷时。当受到外界影响时(光、电、热), 这些荷电态和中性态的比例将会发生变化。状态比例将会发生变化。状态比例的变化影响材料中载流子受陷、复合的性质, 由此引起光电导性能的变化。

2. VAP 之间的电子转移,伴随着结构弛豫。具体过程反映在双中性中心(c_3^0, c_1^0)的转换上。 c_3^0 的能量要比 c_1^0 低^[3],这将存在由于组态弛豫而出现 $c_1^0 \rightarrow c_3^0$ 的过程。一旦这种转换的时间与空穴复合寿命相比拟时,将出现 σ_{ph} 反常效应。

3. 非晶态半导体光电导的平衡和非平衡取决于载流子产生、受陷和复合过程。 c_3^0 和 c_1^0 之间的转换将使复合中心的密度变化,影响光电特性。我们试将双中性中心转换对光电导的影响用数学处理,引用 Adler 的符号 N_D^0, N_A^0 分别表示 c_3^0, c_1^0 ^[4]。在一般情况下(弱光、室温),中性中心转换 τ 小于复合寿命 τ_r , $N_A^0 = \exp\left(-\frac{\bar{w}}{kT}\right) N_D^0$ 。由于 c_3^0 能量比 c_1^0 能量低, \bar{w} 为正。若光脉冲从断开到照射的观察时间为 t , 转换式为 $N_A^0 \rightarrow N_D^0$, 假设光照对双中性中心远未达到热平衡状态^[4], 当复合开始而且双中性中心开始转换时(τ 相当于 τ_r) (图 4)。

$$\frac{dN_D^0}{dt} \gg \frac{dN_A^+}{dt}; \quad \frac{dN_A^0}{dt} \gg \frac{dN_A^-}{dt}$$

则,

$$\frac{dN_D^0}{dt} = -\frac{dN_A^-}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(N_A^0 - \frac{\alpha_A}{\alpha_D} N_D^0 \right) \quad (1)$$

$$\frac{d^2N_D^0}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \left(N_A^0 - \frac{\alpha_A}{\alpha_D} N_D^0 \right) = 0 \quad (2)$$

由初始及最终条件 $t = 0, N_D^0 = N_A^0; t = \infty, N_D^0 = \frac{\alpha_D}{\alpha_A} N_A^0 = \exp\left(-\frac{\bar{w}}{kT}\right) N_A^0$, 得

$$N_D^0 = \frac{\alpha_D}{\alpha_A} N_A^0 - \left(\frac{\alpha_D}{\alpha_A} - 1 \right) N_A^0 e^{-(1+\frac{\alpha_A}{\alpha_D})\tau} \quad (3)$$

同理

$$N_A^0 = \alpha_A/\alpha_D + \left(1 - \frac{\alpha_A}{\alpha_D} \right) N_D^0 e^{-(1+\frac{\alpha_A}{\alpha_D})\tau} \quad (4)$$

根据电子瞬态平衡方程,当受陷达到平衡时,

$$\frac{dn}{dt} = G - b_r n N_r + \int_{E_f}^{E_e} g(E) dE [f\nu - nb_r(1+f)] \quad (5)$$

上式改写为^[5]: $[1 + \delta(t)] \frac{dn}{dt} = G - b_r n N_r$, $\quad (6)$

由于(6)式不能有解析解,从物理意义理解可认为当观察时间 t 较长时,载流子的变化率很慢,复合和产生达到准平衡,所以 $n = \frac{G}{b_r N_r}$ 。将(3)式代入并以 p 代 n , 则:

$$p = G/b_r \left[\frac{\alpha_D}{\alpha_A} N_A^0 - \left(\frac{\alpha_D}{\alpha_A} - 1 \right) N_A^0 e^{-(1+\frac{\alpha_A}{\alpha_D})\tau} \right] \quad (7)$$

从上式可以看到:

i) 当观察时间 t 很短时,括号中后项较大,故 p 较大。当 t 足够长时,后项小,所以 p 小。由此导致瞬态光电导的上升沿有前冲、峰值。当观察时间 t 长达到准稳态、稳态时,双中性中心转换时间足够长, p 值较大,因而关系式 $\ln \sigma_{ph} - \ln G$ 中出现拐点(图 5)。

ii) 当光强 G 增加时, N_D^0, N_A^0 的密度增大,故光强 G 越大反常光电导效应越强。当温度增加时,由于硫系非晶态半导体的双势阱模型^[6], N_D^0 和 N_A^0 (即 $c_1^0 \rightarrow c_3^0$) 之间,存在势

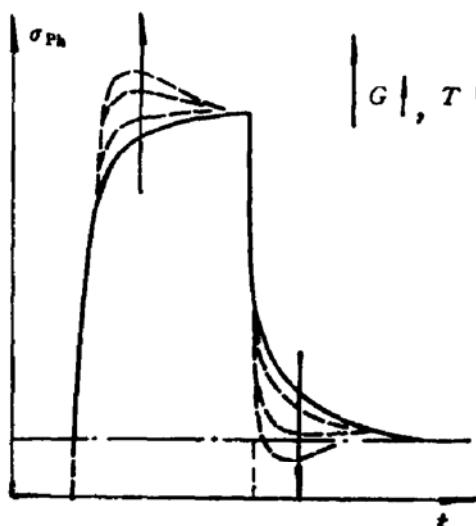
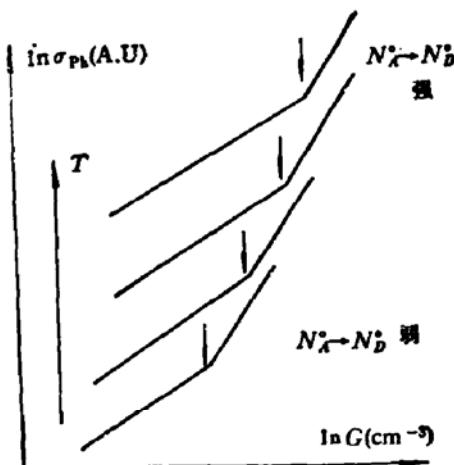


图4 瞬态光电导的反常响应

图5 σ_{ph} -G 变化与双中心转换关系

全。 $\tau = \tau_r \exp\left(-\frac{\bar{w}}{kT}\right)$, 故 T 的增加导致转换加剧, τ 将小于 τ_r 。高温下拐点上移, $\Delta\tau$ 值变小。

iii) 式(7)中 $e^{-(1+\frac{\sigma_A}{\sigma_D})/\tau}$ 值大时反常效应消失。显然, $\frac{\tau_r}{\tau}$ 的比值反映材料结构弛豫的难易程度。三种组份的瞬态光电导反常现象及结构弛豫难易程度的顺序为 $As_{24}Se_{76} > As_{34}Se_{50} > As_{46}Se_{54}$ 。剂量成份 As_2Se_3 最稳定。

四、结 论

1. 硫系非晶态半导体中, VAP 缺陷对光电导反常现象起主导作用。双中性中心 N_D^0 、 N_A^0 的转换是导致这种现象的原因。当转换时间与复合寿命相比拟时, 就会出现这种现象。

2. 瞬态方程的近似解析式表明了 As-Se 非晶态半导体中, 载流子的产生与复合相互平衡过程, 就是结构弛豫过程, 结构弛豫的难易程度依次为 $As_{24}Se_{76}$, $As_{34}Se_{50}$, $As_{46}Se_{54}$ 。

3. 反常现象的光强和温度效应, 同样可用以上模型解释, 为硫系材料在光电导、光致结构变化的实际应用, 提出理论参考。

本文测试工作得到张干城同志帮助, 样品制备得到陆家福同志帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Kastner, *Sol. Energy Mat.*, 8, 41(1982).
- [2] M. Kastner and H. Fritzsche, *Phil. Mag.*, B27, 199(1978).
- [3] D. Adler, *J. Phys.*, C4, 42(1981).
- [4] C. Frye and D. Adler, *Phys. Rev.*, B24, 5485, 5821(1981).
- [5] 陈玲荣, 中国科学院上海硅酸盐所硕士论文(1985).
- [6] M. Kastner, 7th Int. Conf. on Amorphous & Liquid Semicond., 504.

Influence of the Structure Relaxation of As-Se Amorphous Semiconductor on the σ_{ph} vs G and Transient Photoconductivity Response

Chen Lingrong and Min Szukwei

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The relationship between photocurrent and light intensity, and the photoresponse of transient photoconductibility of three chalcogenide semiconductors $As_{24}Se_{76}$, $As_{40}Se_{60}$, $As_{50}Se_{50}$ is investigated. The experimental result shows that photoresponse of transient photoconductivity has a peak before the steady state photoconductivity, the relationship $\sigma_{ph} \propto G^r$ changes to $\sigma_{ph} \propto G^{r+\Delta}$ within higher range of G, and also the break point of the slop of $\ln i_{ph} \propto \ln t$ shifts up a little bit. All these phenomena are interpreted with the VAP model assuming that the mutual transformation of neutral centers could lead to the change of density of recombination centers causing the abnormal photoconductivity. The theoretical analysis coincides with the experimental data very well.