

半导体多晶薄膜的瞬态光电导

杨文库¹ 杨宇晶² 杨 韬³ 邓文荣⁴

(1 长春光学精密机械学院电子工程系 长春 130022)

(2 吉林职业师范学院计算机工程系 长春 130052)

(3 吉林电力勘测设计院计算机处 长春 130022)

(4 中国科学院长春光学精密机械研究所 长春 130022)

摘要 在低温下观察到半导体多晶薄膜的瞬态光电导现象. 给出了三维理论模型. 理论研究表明, 陷阱引起光电导, 光生载流子通过隧道效应实现复合, 使光电导逐渐衰减. 我们的实验结果与理论计算结果符合得相当好.

PACC: 7360F, 7865

1 引言

早在 1963 年人们就观察到当时称之为永久性光电导(PPC)现象^[1], 80 年代中期人们对此又发生了极大的兴趣, 这是因为一些重要半导体材料如 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的永久性光电导影响到它们的使用^[2], 例如, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 异质结中的二维电子气输运就受到由 PPC 引起的载流子的影响. 我们在实际测量光电电池的 P-CuInSe₂ 多晶薄膜的光电导过程中, 发现一个月后的测试曲线与原测试曲线不重合, 实验条件完全没有变化, 唯一值得考虑的是该薄膜暴露在实验室内的漫射太阳光照的影响, 从而发现多晶薄膜存在瞬态光电导现象. 本文提出了陷阱捕获的光生载流子通过隧道效应滞后复合的光电导衰减的三维理论模型, 给出了这种瞬态光电导现象的理论解释. 我们的理论和实验结果相当一致.

2 理论

2.1 半导体多晶薄膜的瞬态光电导物理模型^[2~5]

大量的实验证明, 对于半导体多晶薄膜材料来说, 在工艺过程中造成薄膜材料里存在多种缺陷和杂质^[6~8]. 用热激发电流的方法发现有些缺陷能级深度约为 100meV, 其俘获截面约为 $10\sim 26\text{cm}^2$ ^[11]. 我们测量了 P 型 CuInSe₂ 样品的电导率与温度的关系, 发现该样品的缺陷能级为 65meV, 如图 1 所示.

杨文库 男, 1942 年生, 副教授, 主要从事光电子学和光电技术的研究和教学
1996 年 9 月 11 日收到初稿, 1997 年 1 月 3 日收到修改稿

我们认为能级深度 $> 100\text{meV}$ 的缺陷能级俘获截面大, 所以很容易从导带俘获电子, 并把电子束缚在陷阱中, 因此这种缺陷能级可被称之为载流子陷阱 (T). 把材料中的其它缺陷视为复合中心 (RC). 当电子被光激发到导带, 载流子浓度增加; 这些光激发的电子会通过俘获中心复合或被陷阱俘获, 光照时还会再激发. 停止光照时, 会有部分光激发电子被陷阱俘获; 若处于低温下 (78K), 这些被陷阱俘获的光激发电子不但不能通过跃迁与空穴复合, 而且也不能热激发到导带; 这样, 价带存在一定浓度的空穴而导致了光电导现象; 当这些被俘获的电子由于隧道效应被附近的复合中心俘获, 然后从复合中心又直接的与价带中的空穴复合, 从而使价带中空穴浓度降低, 光电导变小, 这个现象就是我们观察到的多晶薄膜半导体材料的瞬态光电导现象, 参见图 2.

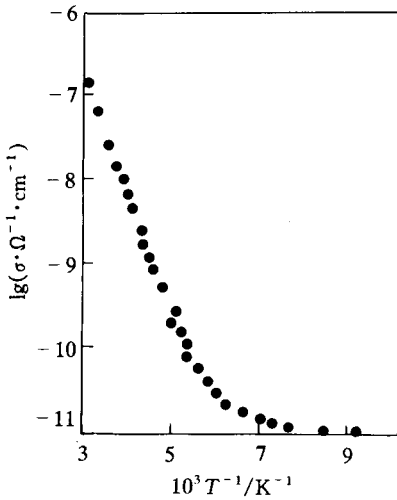


图 1 多晶 P 型 CuInSe₂ 薄膜样品的电导率与温度的关系

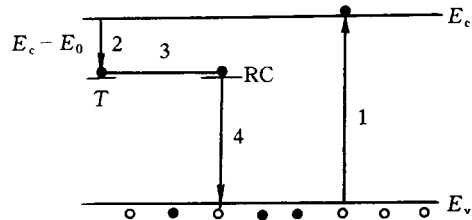


图 2 与隧道效应相关的复合原理

1. 光激发的电子跃迁到导带;
2. 导带中的电子被陷阱俘获;
3. 通过隧道效应陷阱中俘获的电子被复合中心俘获;
4. 复合中心的电子与价带空穴复合.

下面利用我们提出的物理模型计算被陷阱俘获的电子通过隧道效应的复合几率和价带中光生空穴数目, 再与实验结果比较, 就可验证该理论的正确性.

2.2 计算

2.2.1 被俘获电子的波函数

我们把 P 型 CuInSe₂ 薄膜视为三维问题. 由于陷阱的浓度不大, 可忽略陷阱之间的相互作用 (下面将详细讨论这一问题), 这样, 每个陷阱可按完全孤立状态处理; 可认为陷阱是球对称的, 并把坐标原点取在球心, 位阱 $U(r)$ 的形式可以表示为

$$U(r) = \begin{cases} V(r) & r < a \\ E_c & r > a \end{cases} \quad (1)$$

式中 $V(r)$ 是陷阱深度, 它与陷阱本身特性及温度有关; a 为陷阱的半径; E_c 为导带能量, 此处我们忽略了微晶和陷阱之间界面引起的能带弯曲. 如果电子的能量 E_e 小于 E_c , 电子将被俘获, 当 $E_e > E_c$ 时, 电子将处于自由状态. 解如下薛定谔方程可求得俘获电子的波函数,

$$[h^2/(2m)](d^2u/dr^2) + [E - U(r)] = 0 \quad (2)$$

式中 $U(r) = rR(r)$, $R(r)$ 是俘获电子的径向波函数; m 是俘获电子的有效质量; h 是除以

2π 的普朗克常数. 由于在低温下观察瞬态光电导, 忽略了与温度有关的俘获电子与晶格之间的能量交换, 所以式(2)中没有包含两者之间的相互作用. 在 $r > a$ 区域, 可用 WKB 方法计算出陷阱中的电子波函数^[12~14]为

$$U(r) = U_a \exp(-r/r_0) \quad (3)$$

式中 U_a 是 $r=a$ 时的 $U(r)$ 的振幅, 且是常数, 可由边界条件

$$r_0 = [\hbar^2 / [2m(E_c - E_n)]]^{1/2} \quad (4)$$

确定. 式中 E_n 为能量本征值. 而径向波函数为

$$R(r) = u(r)/r = (U_a/r) \exp[-r/r_0] \quad (5)$$

当 $r=r_0$ 时,

$$R(r) = (U_a/r_0) \exp(-1) \quad (6)$$

这说明在陷阱外 $r=r_0$ 处, 波函数已经减少到 U_a/r_0 的 $\exp(-1)$ 数值. 所以 r_0 是一个标度^[15], 它表明在 r_0 的范围内, 陷阱中的电子可以在陷阱外存在, 这是由隧道效应引起的. 当我们取 $E_c - E_n = 78 \text{meV}$, 可算出 r_0 约为 2.1nm .

2.2.2 复合几率

图 2 给出了陷阱中俘获了电子通过隧道效应与复合中心复合的原理, 其复合几率 $C(r)$ 可由俘获电子波函数和复合中心波函数的叠积分求出. 复合中心波函数是严格地局限在某一区域的, 通常可用 δ 函数近似表示为^[2~4]

$$C(r) = C_0 |R(r') \delta(r - r') dr'|^2 \quad (7)$$

式中 C_0 是归一化的复合几率, r 是复合中心的位置坐标. 利用式(5), 解式(7)得

$$C(r) = [(C_0 U_a)/r^2] \exp[-2r/r_0] \quad (8)$$

俘获电子的寿命是指它被俘获后又通过复合中心与价带空穴复合的这段时间, 由下式给出:

$$\tau(r) = 1/C(r) = 1/[(C_0 U_a/r^2) \exp(-2r/r_0)] = \tau_0 x^2 \exp(2x) \quad (9)$$

式中

$$\begin{aligned} \tau_0 &= r_0 / [C_0 U_a] \\ x &= r/r_0 \end{aligned} \quad (10)$$

τ_0 是俘获电子在 $r=a$ 处的平均寿命, 与温度和陷阱 $U(r)$ 的形式有关.

2.2.3 瞬态光电导的光生空穴密度的衰减

因为陷阱中俘获的电子数目是俘获电子和复合中心间距的函数, 且等于价带中光生空穴的数目, 因此光生空穴的密度也是俘获电子和复合中心间距的函数, 且光生空穴的密度决定了瞬态光电导的大小. 由于复合几率随着俘获电子和复合中心间距的增加急剧减少, 可假定俘获电子仅通过其周围最近的复合中心与空穴复合, 如果用 $n(r, t)$ 表示光激发空穴的密度, 用 $C'(r)$ 表示其复合几率, 式中 r 为俘获电子与复合中心的间距, 通常又忽略俘获电子在复合中心的寿命, 所以 $C'(r) = C(r)$, $C(r)$ 已由公式(7)给出. 如果认为薄膜中陷阱的分布是均匀的, 其密度 $N \approx 10^{16} \sim 10^{17} / \text{cm}^3$, 就可估算出两个最近陷阱的间距约为 10nm . 另外, 可利用方程(4)估算 r_0 的大小. 若取 $(E_c - E_n)$ 为 78meV , r_0 约为 2.1nm . r_0 与陷阱间距相比就太小了, 因此不必计算对应不同陷阱的不同 $C(r)$ 之间的叠加.

基于上述讨论, 我们可写出产生瞬态光电导的光生空穴的衰减方程

$$dn(r, t)/dt = -C(r)n(r, t) \quad (11)$$

当 $t=0$ 时, 光生空穴数目 $n(0)$ 是一个依赖于陷阱分布的常数, 利用式(8)和(9), 解方程(11) 得到

$$n(x, t) = n(0) \exp\{[-t'' \exp(-2x)]/x^2\} \quad (12)$$

式中 $x=r/r_0$ 是归一化距离, 它也是复合中心密度和温度的函数; $t''=t/\tau_0$ 是归一化时间. 在归一化的空间坐标系中, 可得到

$$n(t)/n(0) = [1/(x_2 - x_1)] \int_{x_1}^{x_2} \exp\{[-t'' \exp(-2x)]/x^2\} dx \quad (13)$$

式中 $n(t)/n(0)$ 是光生空穴数目的相对衰减; x_1 代表俘获电子与复合中心间距最小时的归一化距离; x_2 代表最大时的归一化距离, 所以在归一化空间坐标系中它们表示出阱中电子通过隧道效应与复合中心复合的空间范围.

我们用数值积分方法和 Simpson 法则求解方程(13), 一些典型理论结果示于图 3(a) 和 (b).

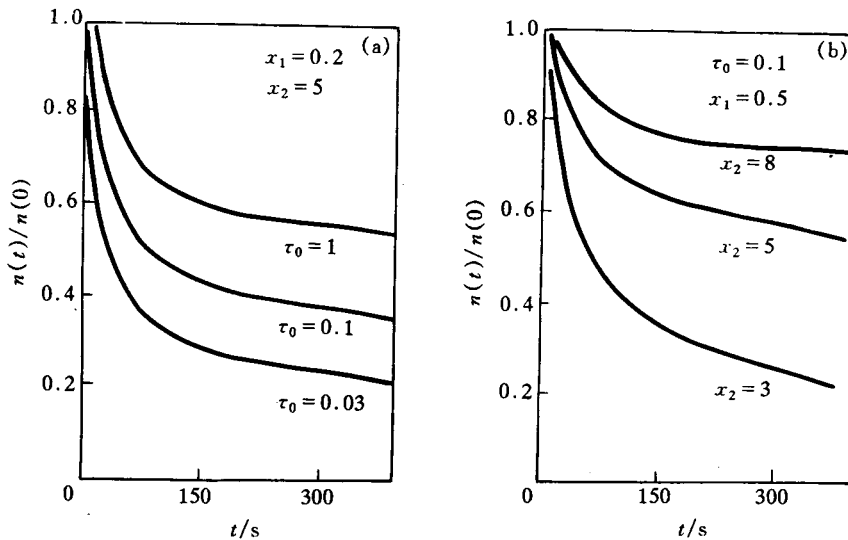


图 3 瞬态光电导现象的理论计算典型结果
时间从停止照明算起

3 实验结果与讨论

我们所研究的 P 型 CuInSe_2 薄膜是在玻璃基底上用蒸镀方法制作的. 室温电阻率 ρ 约为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. 真空蒸镀的欧姆银接触. 用银膏将导线焊接在欧姆接触上. 样品安装在真空系统中, 用微处理机控制温度的液氮闭循环光学低温恒温器维持恒温. 在偏压 40V 下沿薄膜平面测量电流. 用钨丝灯作光源, 样品被光照射约 90s, 然后记录电流. 测量期间温度误差控制在 $\pm 0.5^\circ \text{C}$, 电流约为 10^{-9}A . 停止照明后载流子相对浓度 $n(t)/n(0)$ 的测量结果和计算结果示于图 4.

在不同工艺条件下制作的样品, 所含复合中心的密度和陷阱密度是不同的; 陷阱的形式也不同, 即 τ_0 和 r_0 也不同, 因此对不同工艺制作的样品, 总可以选择适当的 τ_0 和 x_1 及 x_2 的

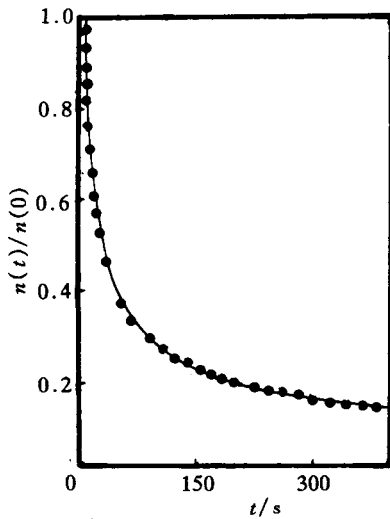


图 4 多晶 P-CuInSe₂ 薄膜样品在 166K 下的载流子密度的相对衰减
实线为理论结果,取 $\tau=0.1, x_1=0.5, x_2=2$

数值使理论计算结果与瞬态光电导的实验结果拟合,另外由 τ_0 和 x_1 及 x_2 , 利用式(13)和实验曲线可估算样品中陷阱的密度 $n(0)$.

4 结 论

从理论上和实验上我们研究了所发现的 P 型 CuInSe₂ 薄膜的瞬态光电导现象. 本质上这种现象是陷阱位垒妨碍所俘获的光生电子与空穴复合而引起的光电导衰减现象. 从隧道效应相关的复合观点很好的解释了这种瞬态光电导现象, 理论计算结果与实验结果符合的相当好.

另外, 瞬态光电导的测量为我们提供了定量测量出样品中所含缺陷和杂质密度的方法. 即利用理论曲线和实验曲线拟合时所选取的 τ_0 和 x_1 及 x_2 值, 借助本文公式(13)可以计算出样品中的陷阱(缺陷和杂质)密度.

参 考 文 献

- [1] A. Rose, Concepts in Photoconductivity and Applied Problems, New York, Wiley, 1963.
- [2] E. F. Schubert *et al.*, Physical Review, 1985, **B31**(12): 7937~7946.
- [3] E. F. Schubert and P. Klaus, Physical Review, 1984, **B29**(8): 4562~4569.
- [4] H. J. Queisser and E. Theodorou, Physical Review, 1986, **B33**(6): 4027~4033.
- [5] D. E. Theodorou and H. J. Queisser, Appl. Phys., 1980, **23**: 121.
- [6] R. E. Hollingsworth and J. R. Sitis, Solar Cells, 1986, **16**: 457~477.
- [7] F. Abuo-Elfotouh *et al.*, Proc. 17th Photovoltaics' Specialists Conf., Orlando, FL, 1984, IEEE, New York, 1984: 1410~1411.
- [8] F. Abou-Elfotouh *et al.*, Proc. 6th Int. Conf. on Multinary Compounds, Venezuela, August 1984, in Prog. Cryst. Growth Charact., 1985, **10**: 365.
- [9] T. Datta *et al.*, J. Appl. Phys., 1986, **59**(5): 1548.
- [10] K. Seeger, Semiconductor Physics, an Introduction, Third Edition, Berlin: Springer Verlag, 1985, 36.
- [11] C. Goradia and M. Challa-Goradia, Solar Cells, 1986, **16**: 611~630.
- [12] V. A. Bailey, Physical Review, 1954, **96**: 865.
- [13] H. A. Kramers, Zeitschrift fur Physik, 1926, **39**: 828.
- [14] E. H. Wichmann, Quantum Physics, 1971, **4**: 326~329.
- [15] R. L. Sproull and W. A. Phyllips, Modern Physics, Third Edition, Berlin: Springer Verlag, 1980, 141~252.

Transient Photoconductivity in Semiconductor Polycrystal Thin Film

Yang Wenku¹, Yang Yujing², Yang Tao³ and Deng Wenrong⁴

(1 *Department of Electronic Engineering, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022*)

(2 *Department of Computer Engineering, Jilin Vocational Teachers' College, Changchun 130052*)

(3 *Jilin Electric Prospect Design Institute, Changchun 130022*)

(4 *Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy Sciences, Changchun 130022*)

Received 11 September 1996, revised manuscript received 3 January 1997

Abstract The transient photoconductivity in a semiconductor polycrystal thin film has been observed at low temperature. A three dimension theory model is given in this paper. The theoretical research demonstrates that trapping and recombination of photoexcited carriers is realized by a tunneling effect, which results in the photoconductivity decay. Our experimental results are in good agreement with the theoretical calculated results.

PACC: 7360F, 7865