

# a-Si:H 中的原生对复合

孙钟林 熊绍珍 徐温元

(南开大学物理系)

1982年9月30日收到

## 提 要

本文报道了有关在 a-Si:H 中能产生明显原生对复合效应的生长条件。在具有这一效应的材料上所测得的光量子效率随外场强变化的关系曲线与由 Onsager 理论计算曲线是吻合的，仅在高场区有所偏离。由热化距离  $r_0$  和热化弛豫时间  $\tau$ ，按关系式  $r_0 = (D\tau)^{1/2}$  所估算的电子迁移率值与由“渡越时间”法的测量值是很接近的。文章最后对实验结果作了分析和讨论。

## 一、引 言

非平衡载流子的产生、复合和收集是器件物理中的重要研究内容，对于光电器件，光生载流子的复合特性将直接关系到器件性能。太阳电池的转换效率受复合特性的影响就是其中的一例。对于晶体材料，电子与空穴的复合主要是通过深能级的间接复合或带间的直接复合。但是在低迁移率的 a-Si:H 材料中，情况就有明显的不同，这不仅是其隙态分布在复合过程中起着支配的作用，而且还由于无序引起的强散射使载流子的自由程变得很短（其典型值约在 1—2 Å），这就远远小于带电复合中心的库仑作用半径，因此在复合过程中，非平衡载流子必然是一个朝向复合中心扩散的过程，其复合率为  $b = c\mu_L/\epsilon$ ，其中  $\mu_L = \mu_e + \mu_h$ ，该复合过程称为扩散限制复合过程。与此并行的，在低迁移率材料中还可能有另外一种复合机制，即所谓的原生对复合（Geminate Recombination），记作 GR，在这方面已有很多人做过研究<sup>[1-4]</sup>。所谓 GR 效应，是指被光激发的电子空穴对在完成其带间跃迁后仍有剩余能量存在，并将其全部以动能的形式转给相应的电子，随后该电子开始一个热化过程，在该过程中多次与无序网络交换能量，与此同时产生扩散运动，当动能全部耗尽后仍处在原空穴的库仑势阱内，也就是说其热化距离  $r_0$  小于库仑半径  $r_c$ （对 a-Si:H 其值  $r_c = e^2/\epsilon kT \approx 50 \text{ \AA}$ ）时，那么该电子受库仑引力的作用与空穴复合或形成激子态。在热化过程中所释放出的能量则以声子的形式转交给网络。显然，GR 效应是限制光产生效率的一个重要因素。在零场条件下，由于  $r_0$  的不同，其光量子效率可有数量级的变化，这对光电池效率的提高将起决定性的影响。

由于制备方法和生长条件的不同，并不是所有的 a-Si:H 材料都表现有明显的 GR 效应，因此很有必要研究一下它与制备条件之间的关系，对此即使能得到某些趋势性的结论，对获取优质材料也是有借鉴的，这也是本文的目的之一。

在文章的最后一部分，借助 Onsager 理论<sup>[7]</sup>，并结合 Frenkel-Poole 模型估算了材料的电

子迁移率。

## 二、实 验

用于 GR 和“渡越时间”法测量的样品，实际上是一典型的 Ni/a-Si:H/n<sup>+</sup>a-Si/Ti/SS 结构的 Schottky 势垒太阳电池。图 1 给出了它的结构和各层的厚度，被测面积约为 10mm<sup>2</sup>。所用 a-Si:H 材料是由氩稀释 10% 的硅烷，以 rf 辉光放电方法制备的。欲获得具有明显 GR 效应的材料，从我们大量的实验事实证明，关键在于材料要有足够低的迁移率，一般说来，过量的氢或者 a-Si:H 膜层以空间生成物为主时，材料表现为高阻。归纳起来，能同时满足以下四个生长条件即可实现：1. 衬底温度  $T_s$  低于 150℃；2. 反应器内氩稀硅烷的分压大于 0.8 托；3. 有足够高的 rf 功率（具体视生长设备的结构而定）；4. 高抽气速率。在这四项当中，前两项是关键。在 70℃—150℃ 和 0.8 托—2 托之间均有明显效果。

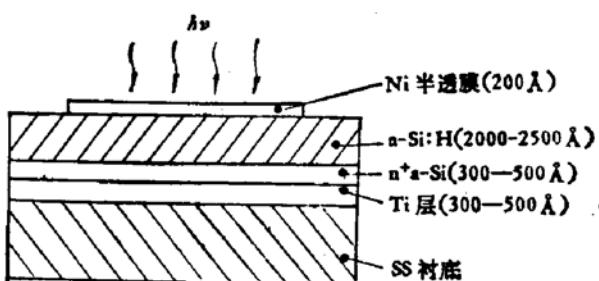


图 1 样品的结构和尺寸

图 2 是测量原理图，关于“渡越时间”法在另文<sup>[8]</sup>中介绍，在此仅引用它的测量结果。

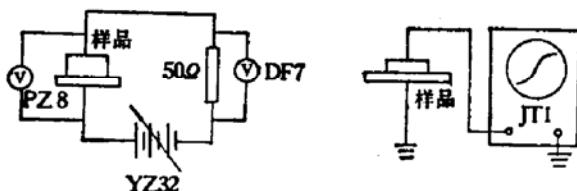


图 2(a) 直流法测量原理

图 2(b) 交流扫描法原理

## 三、实验结果

Onsager 的初始复合 (Initiation Recombination) 理论是用来处理大量带电粒子，在具有各自库仑势和外加漂移场时的复合问题，处理方法是解该条件下的布朗运动方程<sup>[9]</sup>

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{kT}{e} \mu_L \operatorname{div}(e^{-U/kT} \operatorname{grad} f e^{U/kT}), \quad (1)$$

$U$  代表被场调制后的带电离子的库仑势。如果取与 GR 相应的边界条件，即无穷远为源，原点为漏，并用  $g(r, \theta) = \left(\frac{1}{4\pi r_0^2}\right) \delta(r - r_0)$  表示初始各离子对之间的空间分布，

而以

$$\rho(r, \theta, E) = e^{-A} e^{-B} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \frac{B^{m+n}}{(m+n)!}$$

表示可逃脱的几率, 其中

$$A = e^2 / 4\pi\epsilon k T r; B = (eEr / 2kT)(1 + \cos\theta);$$

$E$  为外加电场强度;  $\theta$  为与外场方向夹角。

则总的产生率为

$$n(E) = n_0 \int \rho(r, \theta, E) g(r, \theta) d^3r. \quad (2)$$

$n_0$  为每个光子产生热化离子对的效率, 如果激发光全部被吸收, 它就是热化离子对的光量子效率, 上述积分的解析表达式为

$$n(r_0, E) = n_0 e^{-r_c/r_0} \left[ 1 + \left( \frac{e}{2kT} \right) r_c E + \dots \right],$$

因此,

$$\eta = n/n_0 = e^{-r_c/r_0} \left[ 1 + \frac{e}{2kT} r_c E \right]. \quad (3)$$

我们实验的  $\eta$  值是由高场区饱和光电流对不同外场强下的光电流值取归一化而获得的。图 3 中的各条实线对应不同  $r_0$  值的 Onsager 理论曲线。以直流法测得的数据也标记在同一图中, 从中可以清楚地看出, 实验数据点与  $r_0 = 18 \text{ \AA}$  的理论曲线有较好的吻合, 这意味着该材料的热化距离近似为  $18 \text{ \AA}$ 。图 4 是一组同类结构样品的  $I-V$  特性扫描照片, 图 4(a) 与图 4(b) 比较可以看出有无 GR 效应反向收集光生载流子的差别, 前者只有在一定的场强下才开始有光电流, 而后者从光正偏就有收集光电流。图 4(a) 与图 4(c) 比较表明, 该结构在暗场下是没有能与收集光电流相比拟的反向漏电流, 从而证明图 4(a) 中的反向电流确实来自于光激发载流子的贡献。

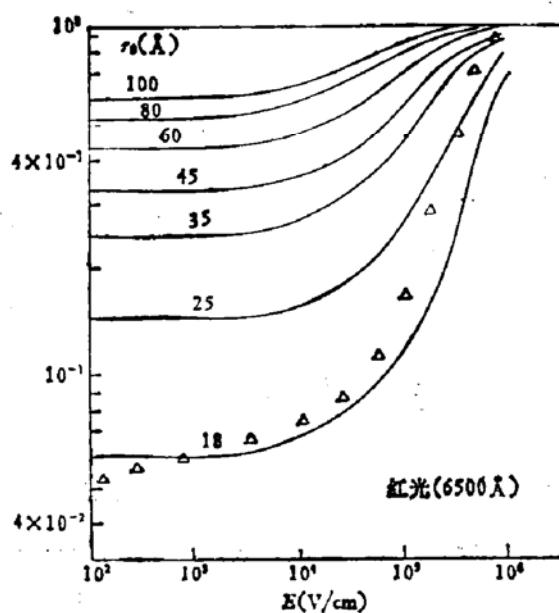


图 3  $\eta \sim E$  的理论和实验曲线

为了判断光电流是否由 GR 效应限定, 我们测量了饱和光电流值与激发光强的关系, 图 5 是一族不同激发光强所对应的光电流随外加电场变化曲线, 如取任意光强作为基准,

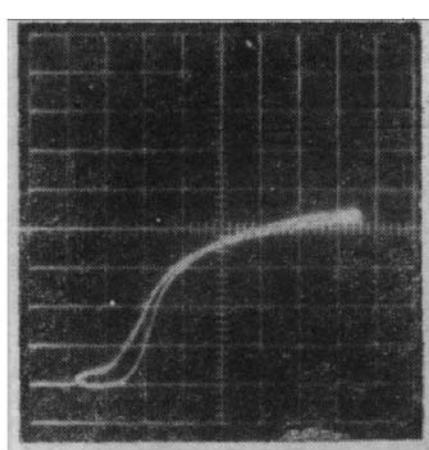


图 4(a) 有 GR 效应材料的亮场下反向  $I$ - $V$  曲线  
Y(0.02mA/度) X(0.5V/度)

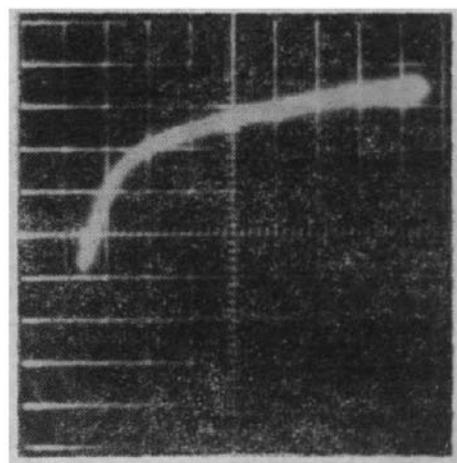


图 4(b) 无 GR 效应材料的亮场下反向  $I$ - $V$  曲线  
Y(0.02mA/度) X(0.2V/度)

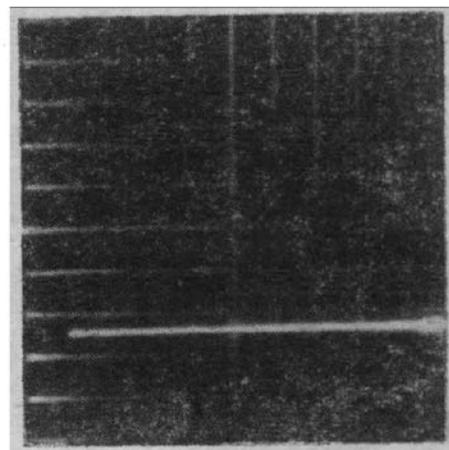


图 4(c) 有 GR 效应材料的暗场反向  $I$ - $V$  曲线  
Y(0.01mA/度) X(0.5V/度)

逐次施加不同透过率的中性减光板，可以发现每一条曲线的饱和光电流值均与各减光板的透过率相对应，彼此呈线性关系。在高场区尽管已达到  $\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^4$ ，即已满足大注入条件，但光电流与光强的线性关系表明此时并不受双分子复合限定，如果不考虑陷阱效应，那么这一事实从反面证明光生载流子是由 GR 来限定的。

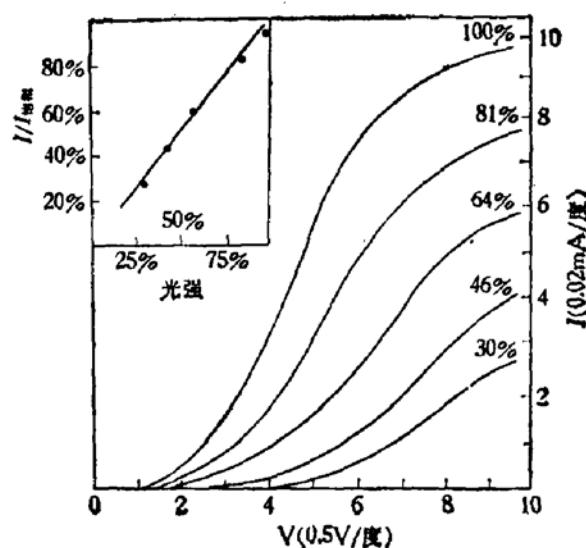


图 5 不同光强下光电流与外场关系

#### 四、迁移率的测量与估算

对具有明显 GR 效应的 a-Si:H 材料，其迁移率的值是我们所关心的。从上一节分析中已经得知，该材料对应的  $r_0 \approx 18 \text{ \AA}$ ，而  $r_c \approx 50 \text{ \AA}$ ，显然 GR 是不可避免的。从图 6 可以看出，外场可使库仑势阱倾斜。在有电场存在时，电子的总势能为

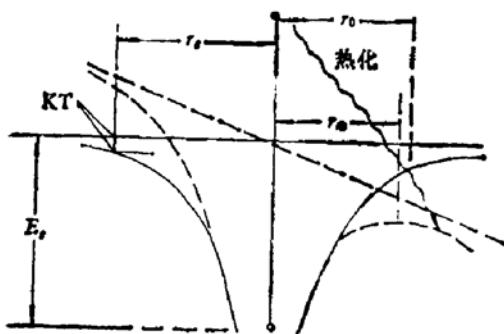


图 6

$$V = \frac{e^2}{er} + eEr,$$

由其微商可确定在电场方向上势能极大值所对应的距离  $r_m = \left(\frac{e}{eE}\right)^{1/2}$ , 当  $r_0 > r_m$ , 则可逃脱库仑引力, 随着电场强度  $E$  的增加,  $r_m$  变小, 从而有利于电子的逃逸, 该作用称之为场助热离化, 这与 Onsager 公式有着相同的变化趋势。

当受能量为  $h\nu$  的光子激发的电子空穴对将其全部剩余能量转化为电子的动能时, 则有

$$T = h\nu - E_g + (e^2/er) \approx h\nu - E_g. \quad (4)$$

若电子在热化过程中主要是以发射声子来损失所具有的动能, 假定声子频率为  $\nu_p$ , 那么整个热化弛豫时间  $\tau^{[10]}$  为

$$\tau = (h\nu - E_g)/h\nu_p \cdot \nu_p. \quad (5)$$

又因电子在热化过程中是一扩散过程, 应有  $r_0 = \sqrt{D\tau}$  关系存在。由(4)、(5)和爱因斯坦关系式可有

$$\mu_e = \frac{e}{kT^*} \frac{r_0^2 h \nu_p^2}{h\nu - E_g}. \quad (6)$$

如果取  $T^*$  为电子在能量损失过程中的平均温度<sup>[11]</sup>, 则  $kT^* \approx 0.15\text{eV}$ 。我们实验所用的激发光光子能量  $h\nu \approx 2\text{eV}$ ,  $a\text{-Si:H}$  的光学带隙  $E_g \approx 1.7\text{eV}$ , 若取平均声子频率  $\nu_p = 10^{12}\text{Hz}^{[10]}$ ,  $r_0 = 18\text{\AA}$ , 代入(6)得出该材料的电子迁移率为

$$\mu_e \approx 0.003\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}.$$

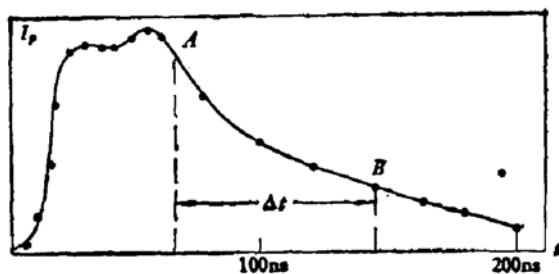


图 7

图 7 是同一样品结构, 用“渡越时间”法测量的瞬态光电流衰减曲线, 其  $\mu_e$  值由下式确定:

$$\mu_c = d^2 / V(\Delta t).$$

其中:  $\Delta t$  对应于图中 A-B 时间间隔, 约 80ns;

$d$  为样品的厚度, 约在 2000—2400 Å;

$$V = 1V.$$

由此所得的迁移率值约在  $0.005 < \mu_c < 0.008 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  范围。如果比较一下由“渡越时间”法所获得的测量值与由 Onsager 曲线确定  $r_0$  而获得的估算值, 两者是很相近的, 相互间得到了印证。在估算中, 尽管在一些参量的选择上(如  $h\nu$ ,  $\nu_p$ ) 带有一定的人为因素, 但是这些选择并非不合理, 所以从两种方法所获结果的吻合也表明两种方法都是可行的。

## 五、讨 论

在实验数据处理中, 外场强  $E$  的确定可能存在一定的误差, 原因来自于 Ni/a-Si/n<sup>+</sup>a-Si 结构中存在内建势, 从而造成“本征” a-Si 层内电场并非仅由外场决定。通过 p-i-n 结构与 Ni/a-Si/n<sup>+</sup>a-Si 结构开路电压的比较, 可以证明后者的势垒区主要在 a-Si/n<sup>+</sup>a-Si 之间, 如果参考 A. Madan 的数据<sup>[12]</sup>, 当  $E_c - E_F$  处于 0.5—0.6eV 之间, 其耗尽层宽度约 1000 Å 左右。但是在该势垒区内电场分布是不均匀的, 高场集中在界面处, 因而在 a-Si 层的其他大部分区域仍可认为内建场远远小于外场强。另外, 从 Onsager 的  $\eta \sim E$  的关系曲线可以看出, 仅当电场  $E$  超过  $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$  时,  $\eta$  才有明显的上升。而在此以前  $\eta$  近乎于常数。因此, 由 Onsager 曲线在低场区( $< 10^4 \text{ V/cm}$ )与实验点进行比较来确定  $r_0$ , 受内建场影响是不大的。至于在低场区, 实验点与理论曲线的偏离, 有可能是靠近表层光生载流子由于受界面态复合而未被收集的结果<sup>[13]</sup>。显然场强越低, 表现越明显。在高场区与理论曲线的偏离, 目前我们还给不出恰当的解释。不过, 应该指出的是, 在整个分析中, 始终没有涉及 a-Si:H 材料中的陷阱问题, 这是不符合实际的, 不可避免地会给结果带来相应的偏差。除此而外, 在我们实验室所制备的 a-Si:H 材料中的场致电导漂移效应也可能对结果产生一定的影响<sup>[14,15]</sup>。

## 六、结 论

根据实验的结果和相应的分析, 应该承认, 原生对复合在 a-Si:H 材料中是可以程度不同的存在着, 是与材料制备条件密切相关的。但是在一般生长条件下, 例如制作非晶电池的典型条件, 这种效应并不明显。因此, 注意提高载流子迁移率是 a-Si:H 材料制备的一个重要内容。

## 参 考 文 献

- [1] J. Mort, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 277 (1981).
- [2] D. Adler, *J. Appl. Phys.*, **51**, 6429 (1980).
- [3] J. Knight, *Nature*, **290**, 659 (1981).
- [4] I. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 952 (1980).
- [5] D. M. Pai, *Phys. Rev.* **173**, 729 (1968).
- [6] R. Crandall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 607 (1980).
- [7] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **54**, 554 (1938).
- [8] 徐温元等,电子学报,(即将发表)
- [9] D. M. Pai, *Phys. Rev. (B)*, **11**, 5163 (1975).
- [10] J. C. Knight and E. A. Davis, *J. Phys. Chem. Solid.*, **35**, 543 (1974).
- [11] R. Williams, *RCA Rev.*, **40**, 371 (1979).
- [12] A. Madan, *Phil. Mag. (B)*, **42**, 257 (1980).
- [13] J. Mort, *Journal de Physique*, **C4**, 433 (1981).
- [14] 徐温元等,天津半导体技术, p1 (1980).
- [15] D. V. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 421 (1982).

**Geminate Recombination in a-Si:H**

Sun Zhonglin, Xiong Shaozhen and Xu Wenyuan

(Department of Physics, Nankai University)

**Abstract**

Some preparation parameters associated with an obvious geminate recombination effect in a-Si:H are reported. Except high field region, the experimental data are in good agreement with the curves given by Onsager's theory about the dependence of  $\eta$  on  $E$ . The electron mobility estimated with thermolization distance  $r_0$  and thermolization time  $\tau$  agrees with the value measured by the method of flight time. Finally, the experimental results are discussed.