

InP 单晶特性的低温光伏研究*

颜 永 美

(厦门大学物理系)

1988年12月19日收到

本文应用等光强方法,在 $0.75\mu\text{m}$ 至带边的波段内对无掺杂的n型InP单晶($n_0 = 2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$)分别测量了298K、77.4K、50K、20K、13.7K下的光伏谱。在微机上完成拟合计算,确定了各有关参数在上述各温度下的各自不同数值,得出它们各自随温度变化的大体规律。进而提出了双施主-深陷阱模型,计算了双施主的能级位置和密度,说明了 $n_0 \sim T$ 的依从关系,并应用此模型,半定量地讨论了材料的寿命行为,从而探讨了复合机理。对 $S_p \sim T$ 关系也作了定性讨论。

主题词 InP 单晶, 低温光伏谱, 特性机理, 双施主-深陷阱模型

一、前 言

InP材料是一种性能优越的化合物半导体材料。但对材料性质的系统研究,相对于其他材料,起步较晚。多数工作又是侧重于应用各种方法测定它的各种基本参数上,而系统地对材料性质的机理展开研究尚不多见。

本文试图通过测定材料在不同温度下的光伏谱,拟合确定各有关参数随温度变化的规律,进而探讨有关机理。

二、原 理

对于厚度远小于长度和宽度的单面抛光(背面为粗糙面)的半导体单晶(图1),如果入射光为小信号,垂直地稳定照射在抛光面上,便可应用一维近似,得到光生载流子稳态下的运动方程:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} + g(x) = 0 \quad (1)$$

其中, Δp 为光生非平衡少子空穴的浓度, τ_p 、 D_p 分别为它的寿命和扩散系数。 $g(x)$ 为光生载流子的产生率,亦即

$$g(x) = \frac{1}{l} (1 - R) \cdot I \cdot e^{-x/l} \quad (2)$$

* 本工作得到国家科学基金的资助。

其中, R 为表面反射系数, l 为光吸收长度, $I = \beta I_0$, I_0 为人射光强, β 为量子产额, 接近 1. 结合边界条件

$$x = W \quad D_p \cdot \frac{d\Delta p}{dx} = S_p \cdot \Delta p \quad (3)$$

$$x = t \quad S'_p \rightarrow \infty, \quad \Delta p = 0 \quad (4)$$

并考虑样品厚度 t 远大于少子扩散长度 L_p 、表面势垒宽度 W 以及 l , 可以解得势垒边界处的少子浓度

$$\begin{aligned} \Delta p(W) &= \frac{q(1-R) \cdot l \cdot I \cdot L_p^2}{kT(l^2 - L_p^2) \cdot \mu_p} \\ &\times \left[1 - \frac{\left(1 + \frac{kT}{q} \frac{\mu_p}{S_p \cdot l} \right)}{\left(1 + \frac{kT}{q} \frac{\mu_p}{S_p \cdot L_p} \right)} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

式中, S_p , S'_p 分别为样品抛光面与背光面势垒边界的界面复合速度, W 为位于抛光面的势垒宽度, μ_p 为少子空穴的迁移率。

忽略很小的 Dember 电压^[1]后, 表面光伏为^[2]

$$\Delta V = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{j_w}{c} \right) \quad (6)$$

此处,

$$c = n_0 \cdot q \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \cdot e^{-q(V_s)_0/kT} \quad (7)$$

其中, n_0 为电子浓度, $(V_s)_0$ 为未光照时的表面势, j_w 为通过势垒区的光生电流密度, 有

$$\begin{aligned} j_w &= q \int_0^W g(x) dx + q \cdot S_p \cdot \Delta p(W) = q \cdot I \cdot (1 - R) (1 - e^{-W/l}) \\ &+ q \cdot S_p \cdot \Delta p(W) \end{aligned} \quad (8)$$

$$W = \left[\frac{2e\epsilon_0}{q^2 \cdot N_D} (E_F - gE_G) \right]^{1/2} \quad (9)$$

室温下, 本样品的施主浓度 $N_D = n_0$, 而 g 为表面能级 E_F 占禁带宽度 E_G 的比值, 因而 $(V_s)_0 = (E_F - gE_G)/q$, 此处可按非简并情况处理, 计算 Fermi 能级

$$E_F = E_G - kT \cdot \ln \frac{N_C}{n_0} \quad (10)$$

导带底态密度^[3]

$$N_C = 4.831 \times 10^{15} \times (m^* T)^{3/2} \quad (11)$$

且 InP 单晶不同温度下的导带底电子有效质量 m^* 和低频介电常数 ϵ 的数值引自文献 [4], [5]。

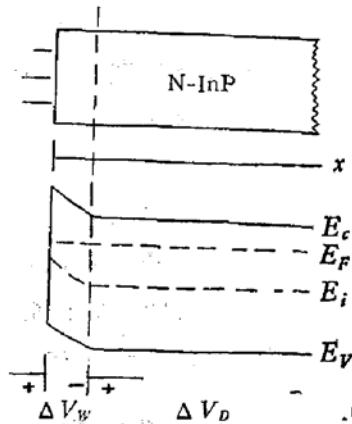


图 1 光照下样品的能带简图

三、测量与计算

本文应用等光强方法^[6]在 CRYOGENIC REFRIGERATION SYSTEMS 中配合 5206 TWO Phase Lock-in Analyzer 测量了样品处于 298K、77.4K、50K、20K、13.7K 下从 0.75μm 至带边的光伏谱。根据能带结构，确认这些谱均属直接跃迁。所用的光强数值经热电堆校对^[7]，保持为

$$I_0 = 7.795 \times 10^{12} (\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

根据文献[8]，在微机上完成多项式拟合或插值计算，得到上述五个温度下所用波段内适用的吸收谱计算公式

$$298\text{K}: \alpha(\lambda) = 3.60177 + 1.28504\lambda + 0.44625\lambda^2 - 6.30918\lambda^3 + 1.13043\lambda^4 (\mu\text{m}^{-1}) \quad (12)$$

$$77.4\text{K}: \alpha(\lambda) = 6.55775 - 4.39852\lambda + 1.75336\lambda^2 - 2.70397\lambda^3 - 7.18971\lambda^4 + 5.80064\lambda^5 (\mu\text{m}^{-1}) \quad (13)$$

$$50\text{K}: \alpha(\lambda) = 4.19096 + 6.75838\lambda - 10.9429\lambda^2 - 8.00476\lambda^3 + 7.92857\lambda^4 (\mu\text{m}^{-1}) \quad (14)$$

$$20\text{K}, 13.7\text{K}: \alpha(\lambda) = 0.254036 + 14.5281\lambda - 15\lambda^2 (\mu\text{m}^{-1}) \quad (15)$$

此处光吸收系数 $\alpha(\lambda) = \frac{1}{I(\lambda)}$ ， λ 取值单位为 μm ，且不考虑激子对于表面光伏谱 (SPVS) 的影响。

根据文献[9]、[10]，拟合了 298K 至 2K 温区内，0.7μm 至带边波段内近似成立的表面仅有轻微氧化的 InP 抛光面光学反射公式

$$R(\lambda) = 0.3034 - 0.0637 \times (\lambda - 0.7524) \quad (\lambda: \mu\text{m}) \quad (16)$$

对上述各温度下所测 SPVS 进行线性拟合，分别得到各温度下对应的 L_p 值^[11]。对各个温度下的 SPVS 进行曲线拟合，可分别确定出各温度下的各组参数（包括 μ_p 、 n_0 、 S_p 、 g ），曲线拟合中 μ_p 的初值选取参考了文献[12]。绝对的曲线拟合中测量数据个数均不少于 5 倍的拟合量个数，并用满足一定的标准偏差绝对值

$$\Omega = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - \bar{y}_i}{y_i} \right)^2 / N} \quad (17)$$

来控制出口，以保证计算的精度和可靠性。其中 y_i 、 \bar{y}_i 分别为第 i 次测量值与拟合值。

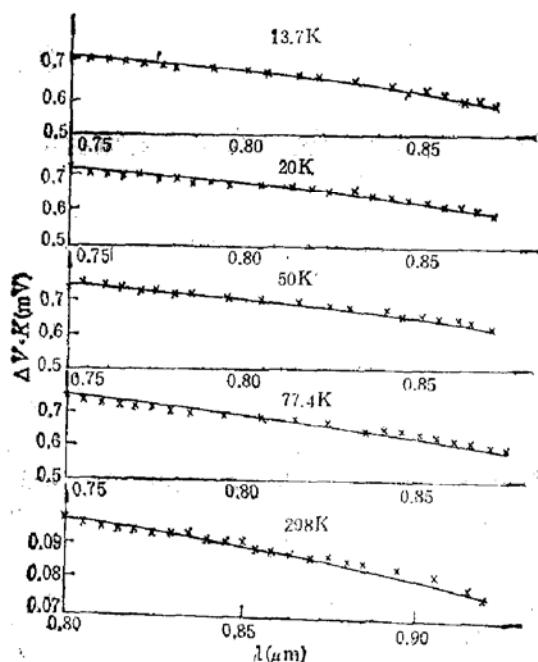


图 2 本样品不同温度下的等光强光伏谱，其中“ $\Delta V \cdot K$ ”为静电计输出数值，放大系数 $K = 0.6326$
 ——：拟合曲线
 ×××：光伏测量值

四、结 果

对应于上述各温度的 SPV 测量值及相

应的 SPVS 拟合曲线表示在(图 2)中。根据拟合计算确定出不同温度下的各有关参数值, 连同 $D_p = \frac{kT}{q} \mu_p$, $\tau_p = \frac{L_p^2}{D_p}$ 的计算值一起列于表 1。

表 1

T (K)	L_p ($\times 10^{-4}$ cm)	n_0 (cm^{-3})	S_p (cm^2/s)	μ_p ($\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$)	g	E_G (eV)	$(E_S - E_V)$ (eV)	$(E_F - E_V)$ (eV)	W ($\times 10^{-6}$ cm)	D_p (cm^2/s)	τ_p ($\times 10^{-8}$ s)	Q (%)
298	1.92	2.06×10^{15}	1.88×10^4	139	0.56205	1.3511	0.7588	1.2671	16.34	3.572	1.032	2
77.4	2.76	5.8×10^{13}	1.49×10^4	1246	0.88582	1.4135	1.2521	1.3962	8.66	8.316	0.916	3
50	2.54	1.8×10^{13}	1.20×10^4	1845	0.92712	1.418	1.3147	1.4047	5.89	7.952	0.811	2
20	2.40	5.9×10^{13}	4.22×10^3	2023	0.97147	1.4205	1.3806	1.4117	4.09	3.480	1.655	2
13.7	2.12	6.1×10^{12}	1.90×10^3	1307	0.98071	1.4205	1.3931	1.4127	3.21	1.542	2.915	1
参数 值由 直线拟合 来	直线拟合	曲 线 拟 合	[8]									计算 控制 结果

根据表 1 作图表示各有关参数随温度变化的关系, 得到图 3、图 4、图 5 及图 8 的关系曲线。

五、讨 论

由图 3 看到, 298K 下的 S_p 值与文献[13]、[14] 报道的结果相吻合。90K 以上, S_p 随温度的减低而轻微下降。这是因为温度下降时, 表面电场

$$E(T) = \frac{\phi_s(T)}{W_s(T)} = \frac{\phi_s(T)}{[A \cdot \phi_s(T)]^{1/2}} \\ = \frac{\phi_s^{1/2}(T)}{A^{1/2}} \propto [E_F(T) - E_S(T)]^{1/2} \quad (18)$$

减小, 使得光生少子空穴与表面复合中心的相对运动速度 v 减小, 使 S_p 有减小的倾向。另一方面, 由 $g(T)$ 值可见, 随着温度的降低, 表面复合能级的电子填充程度增高, 对空穴的俘获几率(复合速率)增大, 又使 S_p 有增大的倾向。两者共同作用的结果, 使 S_p 随温度下降

而缓慢减小。而当温度降至 100K, 特别是 77K 以后, 低温真空系统中氧氮气体成分相继液化(固化), 使环境气体向样品表面复合中心传递电子的作用显著减弱。这使复合作用明显变差, 而且随着温度的下降, D_p 显著减小, 亦即空穴的热运动动能显著减小, 因而 S_p 急剧下降。当温度趋于 0K 时, 则不再存在任何环境气体的电子传递现象, 同时载流子无动能, 导致 $S_p \rightarrow 0$ 。

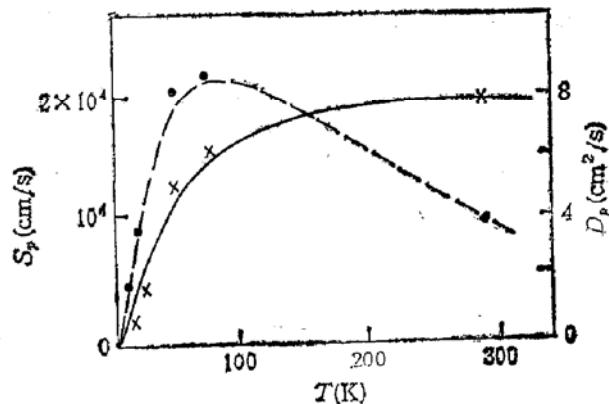


图 3 S_p -T, D_p -T 关系曲线
实线 S_p -T, 虚线 D_p -T

图 4 描述了 μ_p-T 的关系，与文献[12]、[15]所报道的结果相一致。

图 5 实线表示由 SPVS 曲线拟合得到的 n_0 值随温度变化的规律。298 K 下的拟合值 $n_0 = 2.06 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，与测量值相符。但须用图 6 所示的双施主-深陷阱模型，方可近似解释 n_0-T 关系以及图 8 所示的 τ_p-T 关系。

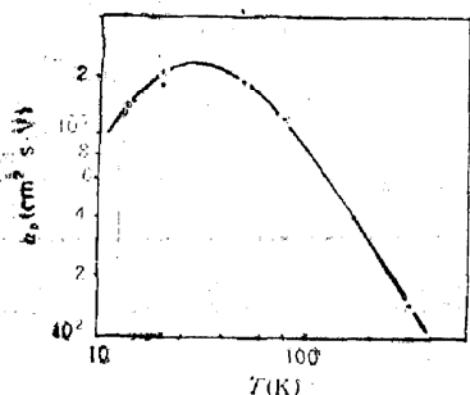


图 4 $\ln \mu_p-\ln T$ 关系曲线

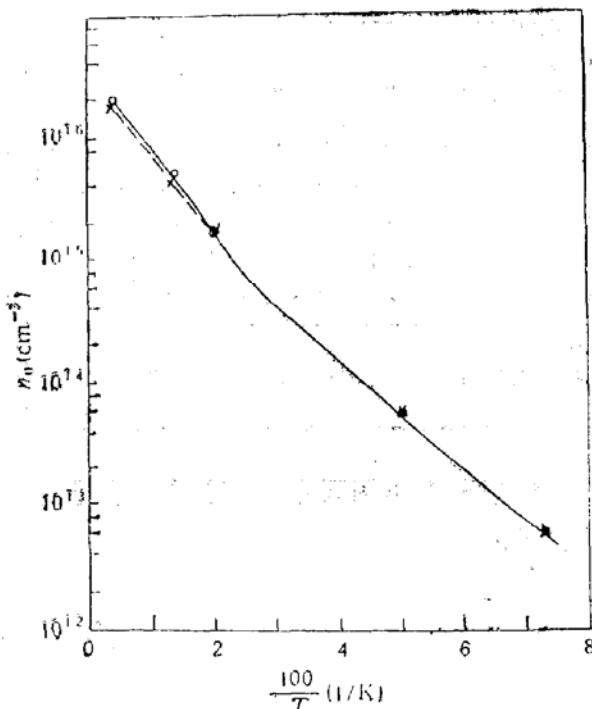
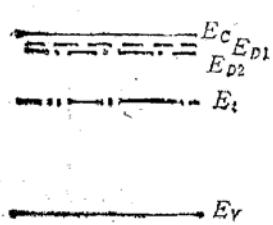


图 5 热平衡多子浓度 n_0 随温度变化的关系曲线

— SPVS 拟合值曲线 - - 双施主模型计算值曲线
● SPVS拟合值 × 双施主模型计算值

假设在导带底 E_c 之下存在着两个施主能级 E_{D1} 和 E_{D2} ，并且在更深的位置上存在着一个深陷阱能级 E_t ，且设 E_t 的密度远小于 E_{D1} 和 E_{D2} 的密度 N_{D1} 和 N_{D2} 而可被忽略。于是，根据电中性条件以及 $n_0 \gg p_0$ 的情况，可以写出式



$$n_0 = N_c \cdot e^{-(E_c-E_F)/kT} = \frac{N_{D1}}{e^{(E_F-E_{D1})/kT} + 1} + \frac{N_{D2}}{e^{(E_F-E_{D2})/kT} + 1} \quad (19)$$

结合已得到的五个温度下的 n_0 、 E_F 值，可以解得：

图 6 双施主-深陷阱模型能级示意图

$$E_{D1} \doteq E_c - 0.0143(\text{eV}) \quad N_{D1} \doteq 1.5 \times 10^{15} (\text{cm}^{-3})$$

$$E_{D2} \doteq E_c - 0.025(\text{eV}) \quad N_{D2} \doteq 1.94 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})$$

从而，根据式(19)，可以计算五个温度下的 n'_0 值，作图得到根据双施主模型所确定的 n'_0-T 关系曲线（如图 5 中的虚线所示）。它与根据拟合计算得到的 n_0-T 关系曲线相当吻合。

进而，也在 298 K 下，将 SPVS 测过带边 ($\lambda_0 = 0.919 \mu\text{m}$) 至 $\lambda_2 = 0.935 \mu\text{m}$ ，如(图 7) 所示。发现自波长 $\lambda_1 = 0.928 \mu\text{m}$ (对应激活能为 0.0134 eV) 开始，SPVS 由带边的

急剧下降转折为缓慢的下降, 直至最后一个实验点 λ_1 (对应的激活能为 0.0234 eV), 显然, 这段缓慢下降的 SPVS 表明了样品中存在着一个施主激发带。它与计算得到的双施主能级基本相符。

图 8 描述了少子空穴的寿命行为。其中室温至 78K 温区内的行为与文献[16]所报道的 N 型无掺杂 GaAs ($n_0 = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) 的寿命行为完全一致 (但对更低温区的情况, 该文未报道)。这是因为复合过程主要由 E_i 能级决定, E_D 能级只起捕捉中心(capture center)的作用。假设 E_i 能级对电子和空穴的俘获系数分别为 γ'_n 和 γ'_p , 电子被 E_i 能级俘获时, 它的热激发几率^[17]为

$$\gamma'_n \cdot N'_{ci} = \gamma'_n \cdot N_c \cdot e^{-(E_C - E_i)/kT} = \gamma'_n \cdot N_c \cdot e^{-\Delta E_i/kT} \quad (20)$$

随着温度的下降, $\gamma'_n \cdot N'_{ci}$ 减小, 亦即 E_i 能级由起着陷阱的作用越来越向着复合中心的

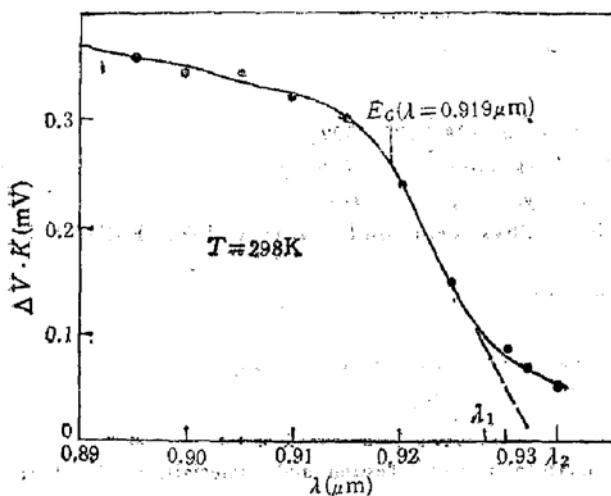


图 7 室温下, 本样品测量过带边的 SPVS

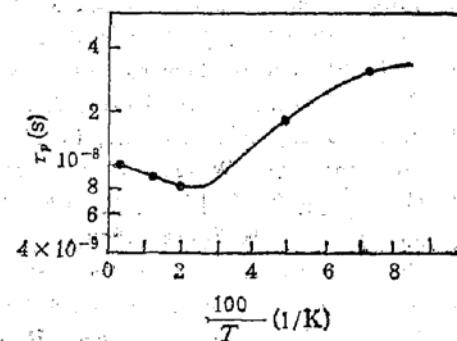


图 8 $\ln \tau_p \cdot 1/T$ 关系曲线

作用转变。这使少子空穴的寿命减小。而另一方面, 根据式(19), 随着温度的下降, n_0 减小。这又使 E_i 能级对导带电子的俘获速率 $\gamma'_n \cdot n_0 \cdot (N_i - n_t)$ (n_t 为 N_i 中被电子占据的那部分密度) 减小, 因而影响到对空穴的俘获(复合)。这又有利于空穴寿命的增加。当温度不是足够低时, 前一倾向是主要的, 因而出现了前述的寿命行为。而当温度足够低时, 被 E_i 能级俘获的电子 n_t 基本上没有足够的动能再热跃迁回导带, 亦即复合中心可增大到一个稳定的极值。这时后一倾向起着决定作用, 使空穴寿命可随温度的继续下降而增加。

特别当温度低至 50K 时, E_F 刚好越过 E_{D1} 能级, 使 n_0 随温度的下降而快速减小。由于 n_t 已基本不变, 因而 E_i 能级俘获电子的速率 $\gamma'_n \cdot n_0 \cdot (N_i - n_t)$ 将快速减小。而在稳定光照下, 应有

$$\frac{dn'_t}{dt} = \gamma'_n \cdot n \cdot (N_t - n'_t) - \gamma'_p \cdot p \cdot n'_t = 0 \quad (21)$$

亦即有

$$\gamma'_n (n_0 + \Delta n) [N_t - (n_t + \Delta n_t)] = \gamma'_p \cdot (P_0 + \Delta P) (n_t + \Delta n_t) \quad (22)$$

由于小信号下, $\Delta n + \sum \Delta m_i = \Delta P$, 其中 Δm_i 为第 i 个能级由于光照引起的电子密

度的增量,而且有 $n_0 \gg \Delta p \gg p_0$, $n_t \gg \Delta n_t$,因而式(22)可简化为

$$\gamma'_n \cdot n_0 \cdot (N_t - n_t) = \gamma'_p \cdot \Delta p \cdot n_t \quad (23)$$

由于光照强度是不随温度变化的,因而光激发引起的 Δp 基本不变,故唯有 $\gamma'_p \cdot n_t$ 快速减小,使得少子寿命

$$\tau_p = \frac{1}{\gamma'_p \cdot n_t} \quad (24)$$

快速上升。这便是低于 50K 以后的温区中所出现的情况。显然,温度更低时,上升趋缓。

本工作得到国家科学基金的资助,并受到刘士毅教授、周必忠副教授的关心,作者谨此衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 沈颤华,固体电子学研究与进展,5, 273(1985).
- [2] 黄昆、谢希德,半导体物理学,科学出版社,北京,1958, p. 204—207, 309.
- [3] J. B. Blakemore, Semiconductor Statistics, 82, Pergamon Press, (1962).
- [4] B. R. Nag and G. M. Dutta, *J. Phys. C: Solid Phys.*, 11, 119 (1978).
- [5] J. M. Chamberlain, et al., Proc. 11th Int. Conf. Phys. Semicond., Warsaw 1972, Polish Scientific Publishers, Warsaw 1972, p. 1016.
- [6] 陈朝、沈颤华,厦门大学学报(自然科学版),22,20(1983).
- [7] 郑健生,物理学报,29,286(1980).
- [8] W. J. Turner, et al., *Phys. Rev.*, 136(1964) Second Series, Number 5A, P. A 1467.
- [9] M. Cardone, *J. Appl. Phys.*, 32, 958 (1961).
- [10] F. Evangelisti, et al., *Phys. Rev.*, B, 9, 1516 (1974).
- [11] Annual Book of ASTM Standards Electronics, American Society Testing and Materials, (1976) Part 43, F391—73T, 774.
- [12] V. V. Galavanov, et al., *Sov. Phys. Semicond.*, (English Transl.) 3(1969) 94; *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 3 (1969) 120.
- [13] C. A. Hoffman, et al., *J. Appl. Phys.*, 51(3), 1603 (1980).
- [14] A. D. Korinskii, A. L. Musatov, *Phys. Chem. & Mech. Surf.* 2, 2455(1985).
- [15] L. Jastebski, J. Lagowski, and H. C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 2232 (1979).
- [16] D. I. Kladis, et al., *J. Appl. Phys.*, 45, 2775(1974).
- [17] S. M. Ryvkin, Photoelectric Effects in Semiconductors, 95—96, Translated from Russian by A. Tybulewicz, Editor, Soviet Physics-Semiconductors, Consultants Bureau, New York, 1964.

Photovoltaic Study of InP Single Crystal at Low Temperatures

YAN Yongmei

(Xiamen University)

Abstract

The photovoltaic spectra of undoped n type InP single crystal ($n=2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) are measured by equi-photon number method in the wavelength ranging from $0.75\mu\text{m}$ to band edge at temperatures of 298K, 77.4K, 50K, 20K, 13.7K. The values of the material parameters at different temperatures are determined by fitting calculations using a microcomputer. The temperature dependence of the parameters are obtained. A double donor-deep trap model is presented. The position and density of levels of the double donor are calculated, then the temperature dependence of n is explained. Furthermore, the lifetime of minority carriers thereby the recombination mechanism is discussed using this model. In addition, the relationship $S \sim T$ is also discussed.

KEY WORDS InP single crystal, Photovoltaic spectra at Low temperatures, Mechanism of characters, Double donor-deep trap model